碳纳米管液相分离方法及其在电子器件领域的应用

刘丽娜, 焦丽颖*

清华大学化学系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: lyjiao@mail.tsinghua.edu.cn

2015-06-03 收稿, 2015-07-15 接受, 2015-08-04 网络版发表

国家自然科学基金(21322303, 51372134)、青年千人计划、清华大学自主科研基金和清华-富士康纳米中心研究基金资助

摘要 独特的结构赋予了单壁碳纳米管(SWNTs)优异的电学特性, 使其在纳电子器件和柔性器件领域具有广阔的应用前景. 现有的合成方法尚无法实现单一导电特性的SWNTs的宏量制备, 制约了其在电子器件领域的应用. 为了获得单一导电性质的SWNTs, 发展了多种分离方法, 其中液相分离方法具有宏量分离的能力和实用化的潜力, 主要包括电泳法、密度梯度离心法、管壁修饰法、凝胶色谱法和萃取法等. 本文从SWNTs的结构出发, 阐述各种液相分离方法的原理及适用范围, 介绍高纯半导体性碳纳米管在电子器件领域的应用, 并对液相分离SWNTs的发展前景及挑战进行了展望.

关键词

单壁碳纳米管
金属性
半导体性
导电性
液相分离
场效应晶体管
器件

碳纳米管是一种由二维石墨烯片层卷曲而形成的无缝管状结构, 于1991年由日本科学家Iijima^[1]发现. 由于其在力学、电学等方面具有诸多优异性质, 碳纳米管引起了科研人员广泛的研究兴趣. 根据管壁层数不同, 碳纳米管可以分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管; 根据导电性的不同又可分为金属性和半导体性碳纳米管. 金属性碳纳米管具有优异的导电性能, 可用于制备导线和导电薄膜; 半导体性碳纳米管则可用于制备场效应晶体管等半导体器件. 目前尚无有效的合成方法宏量制备单一导电性的SWNTs, 极大地限制了碳纳米管在电子领域的应用. 因此, 如何高效地分离金属性和半导体性碳纳米管, 成为碳纳米管在电子器件领域实用化亟待解决的问题.

1 SWNTs的结构

SWNTs的碳原子以 sp^2 杂化的方式结合, 每个碳原子剩余的 p 轨道相互平行, 形成大 π 键. 通常用卷曲矢量 C_h 来描述SWNTs的结构, $C_h = na_1 + ma_2$, n, m 为整数, (n, m) 称为手性系数, a_1, a_2 为基矢, 如图1所示.

当 $n=m$ 时碳纳米管为扶手椅型, $m=0$ 时为锯齿型. 理论计算表明, 当 $n-m=3q$ (q 为整数)时, 碳纳米管为金属性, 其余为半导体性. 由此可知, 所有的扶手椅型碳纳米管都是金属性的. 金属性管约占SWNTs的1/3, 半导体性管占2/3.

碳纳米管的导电性质与其结构密切相关, 因此, 控制结构是其实现实用化的瓶颈. 经过20多年的努力, 碳纳米管的结构控制合成已经取得了一定进展. 例如, Hong等人^[3]在化学气相沉积的生长过程中引入紫外光源, 利用紫外光诱导产生的自由基, 直接制备了纯度高达95%的半导体性碳纳米管阵列. 通过催化剂粒子的设计, 如使用双金属(金/钼)^[4]、带有一定浓度氧原子空位的二氧化钛纳米粒子^[5]或负载在二氧化铈上的铁或钴^[6]作为催化剂, 均可以直接生长出高纯度的半导体性碳纳米管阵列. He等人^[7]在晶格失配的钴纳米颗粒上外延生长SWNTs, 半导体性管的纯度约为90%, 同时(6,5)管的纯度约为53%. Yang等人^[8]使用高熔点的钨基双金属合金作为催化剂, 首次制备了纯度高达92%的单一手性(12,6)的SWNTs. 利

引用格式: 刘丽娜, 焦丽颖. 碳纳米管液相分离方法及其在电子器件领域的应用. 科学通报, 2015, 60: 2862–2871

Liu L N, Jiao L Y. Separation of single-walled carbon nanotubes and their applications on electronic devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2862–2871, doi: 10.1360/N972015-00612

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00612>

图1 SWNTs的结构。(a) 卷曲矢量示意图；(b) 手性系数 (n,m) 与导电性能之间的关系；(c) 扶手椅型、锯齿型、手性碳纳米管的结构^[2]

Figure 1 The structure of single-walled carbon nanotubes (SWNTs). (a) Schematic plot of the chiral vector C_h ; (b) the relationship between integer (n,m) and the metallic or semiconducting nature of nanotubes; (c) the structure of the “zigzag”, “armchair” and “chiral” nanotubes^[2]

用氢气^[9]或水蒸气^[10]作为刻蚀剂，可以在生长时原位刻蚀金属性管，制备得到的半导体性碳纳米管纯度在90%以上。但是，现阶段的研究成果距离真正意义上的结构控制合成还很遥远。在这种研究现状下，碳纳米管分离方法的研究就变得尤为重要。

2 SWNTs的液相分离方法

SWNTs的分离方法主要有2类：液相分离和表面分离。液相分离具有大量分离的能力，具有实用化的前景。基于表面分离的研究进展已有详细的介绍^[11]，本文将重点介绍液相分离。液相分离主要基于金属性和半导体性SWNTs在溶液中自身性质的差异或与其他物种(表面活性剂、修饰试剂、色谱柱填料等)的物理/化学作用的不同。液相分离方法主要包括电泳法、密度梯度离心法、管壁修饰法、凝胶色谱法和萃取法等。下面将分别介绍每种方法的分离原理和最新进展，并对不同方法的适用范围和优缺点进行比较分析。

2.1 电泳法

金属性和半导体性碳纳米管的介电常数具有显著差异，金属性碳纳米管的介电常数远远大于半导体性碳纳米管，在不均匀的交流电场作用下，利用金属性与半导体性碳纳米管所受的电泳力大小的差异可以实现两者的分离。Krupke等人^[12]首次利用该方法分离了金属性和半导体性碳纳米管。在电场的作

用下，分散液中的金属性碳纳米管向微电极阵列迁移，而半导体性碳纳米管则留在溶液中(图2)。Tanaka等人^[13]利用琼脂糖凝胶电泳法实现了金属性和半导体性碳纳米管的分离。在十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)分散的SWNTs悬浮液中，金属性碳纳米管表面吸附了较多的SDS分子，与琼脂糖间的作用力较弱；而半导体性碳纳米管由于表面吸附的SDS分子较少，与琼脂糖间的作用力较强。在电场的作用下，金属性碳纳米管容易发生迁移。实验发现，20 min后，所有的碳纳米管分离为金属性和半导体性2个组分，纯度分别为70%和95%。Mesgari等人^[14]报道了另外一种黏多糖类表面活性剂(硫酸软骨素)分散的碳纳米管在琼脂糖凝胶中的电泳分离，该

图2 电泳法分离 SWNTs(金属性碳纳米管被电极吸引)^[12]

Figure 2 Separation of SWNTs with electrophoresis (the metallic nanotubes are absorbed on the microelectrodes)^[12]

方法分离得到的半导体性碳纳米管纯度高于用 SDS 包覆后分离的半导体性碳纳米管, 该半导体性碳纳米管制备的场效应晶体管的迁移率为 $2\sim 8\text{ cm}^2/(\text{V s})$, 开关比为 $10^2\sim 10^5$, 性能优于 SDS 方法分离的碳纳米管器件. 他们还发现经过氯磺酸洗、碱洗和热退火, 吸附在碳纳米管表面的琼脂糖和有机分子可以被去除, 而且此过程不会对碳纳米管造成损伤^[15]. Shin 等人^[16]让 SWNTs 在 H 型微流体通道中进行介电泳, 通过精细调控流体环境和减小边界处的扩散和对流, 无损、大量地分离出高纯度的金属性碳纳米管.

电泳分离的最大优点是可以同时获得高纯度的金属性和半导体性碳纳米管, 但该方法实验操作繁琐, 而且产量较低.

2.2 密度梯度离心法

密度梯度离心是一种分离细胞的常用方法. 其原理是在离心管中加入惰性密度梯度介质, 再加入样品溶液, 样品在离心力的作用下分配到梯度中的特定位置, 在密度梯度不同的区域形成区带. 金属性和半导体性碳纳米管与表面活性剂的结合能力不同, 在表面活性剂的溶液中, 二者产生密度的差异, 从而可以通过密度梯度离心实现分离. Arnold 等人^[17]利用密度梯度离心, 将胆酸盐及它们的混合物、表面活性剂加入到碘克沙醇中作为梯度介质, 成功分离了不同直径和手性的 SWNTs. 他们还发现, 多次离心可使直径范围在 $7\sim 11\text{ Å}$ 的碳纳米管纯度进一步提高; 调节介质的 pH 或加入竞争性共表面活性剂, 可以得

到单一直径和手性的碳纳米管; 在胆酸钠溶液中加入质量分数为 2% 的 SDS, 可以使直径范围在 $11\sim 16\text{ Å}$ 的碳纳米管分离效果更加明显. Antaris 等人^[18]将具有生物相容性的非离子嵌段共聚物作为分散剂用于密度梯度离心法, 分离金属性和半导体性碳纳米管. 以碘克沙醇为梯度介质, 用线性嵌段共聚物 Pluronic F68 作为分散剂, 可以分离得到纯度为 99% 的半导体性碳纳米管; 用 X 型嵌段共聚物 Tetronic 1107 作为分散剂则可以分离得到纯度为 74% 金属性碳纳米管. Yanagi 等人^[19]用蔗糖取代碘克沙醇作为梯度介质, 分离得到了金属性和半导体性碳纳米管. 降低离心过程的温度、同时调节表面活性剂的浓度, 可以得到纯度分别为 69% 和 95% 的金属性和半导体性碳纳米管(图 3). 该方法解决了碘克沙醇作为梯度介质的残留污染及成本较高的问题. 但是该方法不能在室温下分离, 且温度、表面活性剂的类型及浓度都会对分离效果产生较大影响. Feng 等人^[20]将密度梯度离心法用于大规模分离 SWNTs. 以往的研究中, 合适的线性密度梯度是由碘克沙醇、表面活性剂和水混合形成的, 分离效率较低. 他们利用碘克沙醇在离心过程中自发产生的密度梯度, 预先将碳纳米管、表面活性剂、水和适量的碘克沙醇均匀混合, 然后离心混合液. 这种均匀密度梯度法的分离量约为传统阶梯密度梯度法的 5 倍, 使分离效率提高、产量增加而且不会影响产物纯度.

密度梯度离心法可以达到宏量分离的要求, 但是碳纳米管需要经过超声分散、超速离心、分层抽取等过程, 碳纳米管的损失较多, 并且管壁上吸附的各

图 3 密度梯度离心法分离 SWNTs. (a) 分离后的离心管、紫外可见吸收光谱及吸收峰强度比; (b) 分离前后 SWNTs 的紫外可见吸收光谱
Figure 3 Separation of SWNTs with density gradient centrifugation (DGU). (a) The centrifuge tube, absorption spectrum and ratio of peak intensities after DGU; (b) absorption spectrum of SWNTs before and after separation

类有机分子难以去除,影响最终碳纳米管的结构和性能。

2.3 管壁修饰法

金属性和半导体性碳纳米管的化学反应活性不同。金属性碳纳米管由于在费米能级处的电子态密度高于半导体性碳纳米管,所以通常情况下,金属性碳纳米管的化学活性高于半导体性碳纳米管,可以和修饰分子优先反应。An等人^[21]利用重氮试剂选择性去除金属性碳纳米管。金属性碳纳米管在费米能级处具有一定的电子态密度,这意味着它有可用的电子来稳定由重氮试剂在纳米管表面形成的电子转移复合物,而半导体性碳纳米管在费米能级处缺少电子、不易与重氮试剂反应。重氮试剂的浓度在实验中起到重要的作用,过量的重氮试剂会使反应选择性变差,与2种碳纳米管都发生反应。Kamaras等人^[22]将十八胺(ODA)功能化的碳纳米管溶于有机溶剂后加入二氯卡宾(Cl_2C),管壁与 Cl_2C 发生反应,以C-C键结合,使原来管壁上共轭的部分双键结构变为环丙烷结构(图4),碳纳米管中的碳原子由 sp^2 杂化变成 sp^3 杂化,将金属性碳纳米管转化为半导体性碳纳米管。Chattopadhyay等人^[23]用ODA对碳纳米管进行修饰。ODA容易通过物理吸附缠绕在半导体性碳纳米管的管壁,修饰后的半导体性碳纳米管可以很好地分散在四氢呋喃(THF)溶剂中,通过离心沉降,半导体性碳纳米管留在溶液中,而金属性碳纳米管进入沉淀中。

Maeda等人^[24]发现胺类化合物的溶液可以强烈地吸附金属性碳纳米管,并且通过后处理可以很容易去除胺。他们先用ODA对管壁进行修饰,得到与

Chattopadhyay等人^[23]相同的分离效果。随后,将碳纳米管分散在丙胺的THF溶液中离心,经过二次离心后的溶液中金属性管含量明显增加。当碳纳米管分散在异丙胺的THF和正己烷(4:1)混合溶液中时,离心后的悬浮液中金属性碳纳米管的含量达到87%。Li等人^[25]利用卟啉衍生物(5,10,15,20-十六烷基苯基-21*H*,23*H*-卟啉,THPP)选择性地与半导体性碳纳米管反应,将THPP与碳纳米管在氯仿中离心沉淀。拉曼、近红外光谱和电学性质测试显示,离心后的溶液中主要含有半导体性碳纳米管,沉淀中主要含有金属性碳纳米管。Nepal和Geckeler^[26]发现一些蛋白质分子可以增加碳纳米管的分散度,不同结构的蛋白质分子对分离结果影响很大,最终分离得到含量为62%的金属性碳纳米管。

除了上述修饰物,共轭高分子是分离SWNTs的一类重要修饰分子。由于碳原子 sp^2 杂化成键后剩余的p轨道形成大 π 键,因此金属性和半导体性碳纳米管可以通过与共轭高分子之间 π - π 相互作用强度的差异来实现分离。Tange等人^[27]利用2种茚基聚合物PFD和F8BT成功分离出直径大于1.3 nm的半导体性碳纳米管,且F8BT可分离出手性为(15,4)的管。Li等人^[28]设计合成了一种新型共聚物PFPXX,其分子中的茚基单元可以增强碳纳米管在甲苯中的分散性,共轭平面可以增强聚合物与碳纳米管之间的 π - π 堆积作用,最终实现半导体性碳纳米管的宏量分离。制备的薄膜晶体管开关比达到 10^7 ,迁移率达到 $4\sim 6.1\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。Feng等人^[29]研究了由聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰的SWNTs在二甲基甲酰胺(DMF)中的分离。相对于半导体性管,金属性管在费米能级处具有更多的电子,因此对外界环境的温度波动更加敏感。碳纳米管分散液在室温放置14 d后,金属性碳纳米管沉降析出,半导体性碳纳米管则留在溶液中。共轭高分子修饰的碳纳米管不会产生结构上的改变,因此不会对其性质产生影响,特别是在电子器件领域,共轭体系分离碳纳米管具有很大的应用潜力,合适的修饰分子的选择是实现成功分离的关键。虽然可以达到宏量分离、原理和过程也比较简单,但是修饰分子的寻找以及化学修饰对碳纳米管结构和性质的影响是制约该方法发展的2个重要因素。

图4 Cl_2C 修饰碳纳米管壁示意图^[22]

Figure 4 SWNTs functionalized by Cl_2C ^[22]

2.4 凝胶色谱法

凝胶色谱法基于金属性和半导体性碳纳米管与

凝胶的作用力不同,在碳纳米管溶液通过凝胶色谱柱的过程中,与凝胶作用力强的半导体性碳纳米管留在柱上,作用力弱的金属性碳纳米管留在溶液中,从而实现分离. Tanaka等人^[30]提供了一种低成本、高效率的分离方法. 他们利用琼脂糖凝胶色谱法分离 SWNTs. 将碳纳米管的 SDS 分散液通过琼脂糖凝胶柱,半导体性碳纳米管被凝胶吸附留在凝胶中,金属性碳纳米管则会随溶液流出色谱柱. 碳纳米管溶液完全通过凝胶色谱柱后,用表面活性剂脱氧胆酸钠(DOC)溶液洗涤凝胶,被吸附的半导体性碳纳米管发生脱附,进入到溶液中,从而完成2种碳纳米管的分离. 根据拉曼光谱的峰面积估算,金属性和半导体性碳纳米管的纯度分别为90%和95%. 脱附后的凝胶可以重复利用,紫外可见吸收光谱显示,二次利用的凝胶分离出的金属性和半导体性碳纳米管的峰位和峰强与首次使用的凝胶分离出的2种碳纳米管几乎相同,使用过的凝胶的分离能力没有明显变化. 他们还研究了其他表面活性剂 SC、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB))洗脱半导体性碳纳米管的不同效果. 结果表明,阴离子表面活性

剂(DOC, SC, SDBS)普遍有着较好的洗脱效果,其中以DOC最佳;而阳离子表面活性剂(CTAB)则对半导体性碳纳米管的洗脱没有作用. Liu等人^[31]将碳纳米管的 SDS 分散液高速离心后加入凝胶柱,当加入分散液的量较大时,会使半导体性碳纳米管在凝胶柱上有选择性地吸附,得到特定手性的碳纳米管(图5). 通过采用“单表面活性剂-多柱凝胶色谱法”(表面活性剂为 SDS, 多个凝胶柱垂直相连)的方法,实现了不同手性的半导体性碳纳米管在不同凝胶柱上的选择性吸附,重复操作,可以获得单一手性的碳纳米管. 此外, Miyata等人^[32]通过使用2种表面活性剂的混合物和多步凝胶过滤,得到了纯度较高的半导体性碳纳米管,并且可以继续按长度进行分离.

影响凝胶色谱分离的主要因素有碳纳米管分散液浓度、表面活性剂类型及浓度、凝胶柱类型等. 此方法分离效率高,可以宏量分离,同时分离过程不会对碳纳米管造成损伤.

2.5 萃取法

萃取分离是近年来兴起的一种分离 SWNTs 的新

图5 凝胶色谱法分离 SWNTs. (a) 分离过程示意图; (b) 凝胶柱; (c) 从凝胶柱中收集的溶液; (d) 分离的碳纳米管的光学吸收谱图^[31]

Figure 5 Separation of SWNTs with gel chromatography. (a) Schematic diagram of overloading effect with SWNTs in the gel columns; (b) photograph of the gel columns; (c) photograph of the collected S-SWNT solutions; (d) optical absorption spectra of nanotubes selectively adsorbed in the gel columns^[31]

方法. 它利用金属性和半导体性碳纳米管在两相溶液体系里分布系数的差异来实现二者的分离. Zheng课题组^[33,34]的研究发现, 碳纳米管可以在葡萄糖-聚乙二醇(PEG)体系中实现金属性和半导体性的分离. 对于大管径的碳纳米管, 金属性碳纳米管更容易分布于亲水的葡萄糖相, 而半导体性碳纳米管则更容易分布于相对疏水的PEG相. 葡萄糖-PEG体系不仅可以分离出金属性和半导体性碳纳米管, 而且通过调节表面活性剂SDS的浓度, 还可以实现碳纳米管的手性分离, 分离原理如图6所示. 手性为(6,6)的管在经过3~4步的分离后, 纯度达到85%, 而且还可以分离出其他方法未曾分离出的(7,4)非手性金属管. Subbaiyan等人^[35]研究了不同表面活性剂及它们的混合物分散的碳纳米管在两相溶液中的分离过程. 他们仅用2步分离, 在15 min内就得到了大量(4 mL)单一手性的(6,5)管. Gui等人^[36]研究发现, 在液液两相的萃取过程中, 氧化剂可以引起碳纳米管表面包裹的表面活性剂分子的重排, 从而影响不同碳纳米管在葡萄糖-PEG相中的分布. 不同能带结构的碳纳米管在PEG相中萃取的顺序: 较大能带间隙的半导体性管>小能带间隙的半导体性管>更小能带间隙的非扶手椅型金属管>零能带间隙的扶手椅型金属管.

萃取分离过程操作简单, 用时少且容易实现宏量分离, 这种简单、快捷、低成本的方法为SWNTs的分离提供了新途径.

3 高纯碳纳米管在电子器件领域的应用

由于半导体性碳纳米管具有非常高的载流子迁移率(μ)^[37], 因此有望用于制备高性能的场效应晶体管(FET). 液相分离技术的发展使高纯度半导体性碳纳米管的获得变成可能, 这也进一步促进了SWNTs在电子器件特别是薄膜晶体管领域的应用和发展.

Sundramoorthy等人^[38]用萘基的偶氮化合物作为

分散剂, 成功分离了高纯度、高产率的半导体性碳纳米管, 用其制备的FET展现了高的开关比($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$)和迁移率, 分别为 $10^3 \sim 10^5$ 和 $28.1 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. Mesgari等人^[14]用琼脂糖电泳法分离出了纯度为95%的半导体性碳纳米管, 并将其制备成FET. 经过电学性质测试, μ 为 $2 \sim 8 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 开关比为 $10^2 \sim 10^5$, 较未分离的碳纳米管器件高出2~3个数量级(图7). Xu等人^[39]将聚合物PFO-DBT分离的半导体性碳纳米管直接制备成顶栅和底栅的薄膜晶体管, 在柔性基底PET上, 该器件展现出优异的载流子迁移率和开关比, 用其制备的励磁电路成功地实现了一个单像素有机发光二极管(OLED)的接通, 使低成本、大规模制备柔性OLED显示器成为可能. Wang等人^[40]用聚合物修饰了CoMoCAT碳纳米管, 并将分离的碳纳米管用于制备太阳能电池和薄膜晶体管. 结果显示, 太阳能电池的开路电压为0.44 V, 而HiPco碳纳米管制备的电池开路电压为0.39 V. 他们随机选取了20个薄膜晶体管器件, 其平均 μ 为 $1.18 \pm 0.28 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 开关比为 $(2.36 \pm 4.52) \times 10^4$. Park等人^[41]先用聚合物rr-P3DDT对半导体性碳纳米管进行了选择性修饰, 并将其制备成短沟道的FET进行电学性质测试. 结果显示, 所测试的碳纳米管均为半导体性, 平均开关比为 10^6 , 首次通过对短沟道器件的电学性质测试大量表征了SWNTs的导电属性. Brady等人^[42]利用管壁修饰聚合物分离的超高纯度半导体性碳纳米管制备了沟道长度(L_{ch})不同的FET, 对于沟道长度为240 nm的FET, 其单位宽度的开态电导(G_{on})达到了 $261 \text{ }\mu\text{S}/\mu\text{m}$, 开关比($G_{\text{on}}/G_{\text{off}}$)达到 2×10^5 . 对于沟道长度为1 μm 的FET, 其开态电导为 $116 \text{ }\mu\text{S}/\mu\text{m}$, 开关比为 1×10^6 . 单位宽度开态电导为 $250 \text{ }\mu\text{S}/\mu\text{m}$ 的器件的开关比是其他方法制备的器件的1400倍以上, 而开关比为 $10^5 \sim 10^7$ 的器件的单位宽度开态电导约为其他器件的30~100倍. 沟道长度为160~240 nm, 碳纳米管密度为35 管/ μm 的FET

图6 萃取法分离SWNTs原理示意图^[34]

Figure 6 Schematic of the extraction process^[34]

图7 半导体性碳纳米管的电学性质. (a) 输运特性; (b) 输出特性; (c) 分离前后开关比统计数据; (d) 开关比随器件迁移率的变化^[14]

Figure 7 Electric properties of semiconducting nanotubes. (a) Transfer characteristics; (b) output characteristics; (c) histogram of on/off ratios before and after separation; (d) the trend of on/off ratio with device mobility for the devices^[14]

中, 每根碳纳米管的开态电导达到了 $5.7 \pm 1.4 \text{ } \mu\text{S}$; 而沟道长度为 $3 \text{ } \mu\text{m}$ 的 FET 的 μ 可以达到 $179 \pm 10 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. 不同沟道长度的 FET 的电学性质如表 1 所示. Engel 等人^[43] 利用密度梯度离心法分离得到纯度接近 99%, 直径 $1.3 \sim 1.7 \text{ nm}$ 的半导体性碳纳米管, 自组装制备了 10~20 个沟道长度不同的薄膜晶体管器件. 电学性质测试结果显示, 沟道长度最短 (500 nm) 的晶体管展现了最高的开态电导, 约 $50 \text{ } \mu\text{S}$, 但其开关电流比也是

所有器件中最低的, 仅为 10. 而在沟道长度为 $1.5 \text{ } \mu\text{m}$ 的器件中, 开关比分布最宽, 为 $10 \sim 10^4$ (图 8). Miyata 等人^[32] 用凝胶色谱法分离得到长度为微米级的 SWNTs, 其制备的薄膜晶体管展现了较高的 μ ($164 \text{ cm}^2/(\text{V s})$) 和开关比 (10^6). 他们同时总结了不同材料制备的薄膜晶体管的 μ , 包括无定形硅 (α -Si)、多晶硅 (β -Si)、可溶的有机材料和有机单晶, 其中可溶有机材料的器件 μ 最低, 低于 $1 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 而 α -Si 器件也仅

表 1 不同沟道长度 FET 的电学性质^[42]
Table 1 SWNTs FET-extracted parameters at various L_{ch} ^[42]

L_{ch} (nm)	G_{on} per width ($\mu\text{S}/\mu\text{m}$)	$\text{Log}(G_{\text{on}}/G_{\text{off}})$	G_{on} per tube ($\mu\text{S}/\text{tube}$)	μ ($\text{cm}^2/(\text{V s})$)
160~240	197 ± 38	5.13 ± 0.67	5.7 ± 1.4	
1070	95 ± 10	6.1 ± 0.74	2.4 ± 0.3	183 ± 18
3070	34 ± 3	6.2 ± 1.22	0.94 ± 0.15	179 ± 10
Initial screening ³⁵ (400 nm)	37 ± 9	4.9 ± 0.7	0.74 ± 0.16

图8 半导体性碳纳米管制备的薄膜晶体管及其电学性质。(a) 器件结构示意图; (b) 不同沟道长度器件的开关比^[43]

Figure 8 Thin film transistors fabricated by semiconducting nanotubes and their electric properties. (a) Device schematic; (b) on/off ratio for devices with different channel length^[43]

为 $1 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 左右。有机单晶的器件 μ 约 $20 \text{ cm}^2/(\text{V s})$; 而以空穴为载流子的 β -Si器件 μ 约为 $50 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 以电子为载流子的约为 $300 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 。但是, β -Si器件在制备成膜时需要经过高温处理, 与之相比, 碳纳米管器件的制备过程就要容易许多, 室温下即可完成。此外, 如果碳纳米管的长度更长, 阵列密度更高, 其器件的迁移率还有可能提高。Wu等人^[44]利用凝胶分离的电弧法得到的SWNTs制备了短沟道的FET, 半导体性碳纳米管的纯度约98%, 平均直径为1.4 nm, 沟道长度为200 nm。实验结果显示, 单管器件的电导范围为 $1.38\sim 5.8 \mu\text{S}$, μ 为 $40\sim 150 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 多管器件

的开关比虽然有所降低, 但开态电流已经可以提高到几百 μA , 此项工作为实现较大管径碳纳米管器件的研究提供了依据和参考。

4 结束语

综上所述, 近10年来, 科研工作者在SWNTs液相分离的领域已经做出了很多工作, 各种分离方法之间取长补短, 取得了较为理想的效果。目前, 金属性和半导体性SWNTs分离的主要问题集中在: (1) 高纯高效分离; (2) 宏量分离。液相分离的方法大多可以满足宏量分离的要求, 如密度梯度离心、管壁修饰、凝胶色谱和萃取等, 但是这些方法需要经过超声离心等过程使碳纳米管损失较多, 因此, 未来发展高效率、低成本、宏量分离的方法仍将是研究人员努力的方向。此外, 溶液相分离得到的半导体性碳纳米管在基底表面的有序排列与组装也是获得高性能碳纳米管电子器件的关键。碳纳米管在电子器件中展现的优异电学性质为其赢得了越来越多的关注, 除了晶体管, 碳纳米管还可以应用在超级电容器、锂离子电池、场发射显示器等领域。相信随着分离效率及纯度的提高, 未来人们可以制备出体积更小、运行速度更快、价格更低的碳纳米管电子器件。

参考文献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 2 Zhang H, Wu B, Hu W. Separation and/or selective enrichment of single-walled carbon nanotubes. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1324–1336
- 3 Hong G, Zhang B, Peng B, et al. Direct growth of semiconducting single-walled carbon nanotube array. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14642–14643
- 4 Zhang S, Hu Y, Wu J, et al. Selective scission of C–O and C–C bonds in ethanol using bimetal catalysts for the preferential growth of semiconducting SWNT arrays. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1012–1015
- 5 Kang L, Hu Y, Liu L, et al. Growth of close-packed semiconducting single-walled carbon nanotube arrays using oxygen-deficient TiO_2 nanoparticles as catalysts. *Nano Lett*, 2015, 15: 403–409
- 6 Qin X, Peng F, Yang F, et al. Growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by using ceria as catalyst supports. *Nano Lett*, 2014, 14: 512–517
- 7 He M, Jiang H, Liu B, et al. Chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes on lattice-mismatched epitaxial cobalt nanoparticles. *Sci Rep*, 2013, 3: 1460
- 8 Yang F, Wang X, Zhang D, et al. Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts. *Nature*, 2014, 510: 522–524
- 9 Li W S, Hou P X, Liu C, et al. High-quality, highly concentrated semiconducting single-wall carbon nanotubes for use in field effect transistors and biosensors. *ACS Nano*, 2013, 7: 6831–6839
- 10 Li J, Ke C T, Liu K, et al. Importance of diameter control on selective synthesis of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 2014, 8: 8564–8572
- 11 Liu D, Zhang J. Separation methods of single-walled carbon nanotubes (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2014, 59: 3240–3263 [刘丹, 张锦. 单壁碳纳米管的分离方法. 科学通报, 2014, 59: 3240–3263]

- 12 Krupke R, Hennrich F, Lohneysen H, et al. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2003, 301: 344–347
- 13 Tanaka T, Jin H H, Miyata Y, et al. High-yield separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes by agarose gel electrophoresis. *Appl Phys Express*, 2008, 1: 114001
- 14 Mesgari S, Poon Y F, Yan L Y, et al. High selectivity cum yield gel electrophoresis separation of single-walled carbon nanotubes using a chemically selective polymer dispersant. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 10266–10273
- 15 Mesgari S, Poon Y F, Wang Y L, et al. Polymer removal from electronic grade single-walled carbon nanotubes after gel electrophoresis. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 6813–6823
- 16 Shin D H, Kim J E, Shim H C, et al. Continuous extraction of highly pure metallic single-walled carbon nanotubes in a microfluidic channel. *Nano Lett*, 2008, 8: 4380–4385
- 17 Arnold M S, Green A A, Hulvat J F, et al. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nat Nanotechnol*, 2006, 1: 60–65
- 18 Antaris A L, Seo J W, Green A A, et al. Sorting single-walled carbon nanotubes by electronic type using nonionic, biocompatible block copolymers. *ACS Nano*, 2010, 4: 4725–4732
- 19 Yanagi K, Iitsuka T, Fujii S, et al. Separations of metallic and semiconducting carbon nanotubes by using sucrose as a gradient medium. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18889–18894
- 20 Feng Y, Miyata Y, Matsuishi K, et al. High-efficiency separation of single-wall carbon nanotubes by self-generated density gradient ultracentrifugation. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 1752–1756
- 21 An L, Fu Q, Lu C, et al. A simple chemical route to selectively eliminate metallic carbon nanotubes in nanotube network devices. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 10520–10521
- 22 Kamaras K, Itkis M E, Hu H, et al. Covalent bond formation to a carbon nanotube metal. *Science*, 2003, 301: 1501
- 23 Chattopadhyay D, Galeska I, Papadimitrakopoulos F. A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 3370–3375
- 24 Maeda Y, Kimura S, Kanda M, et al. Large-scale separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10287–10290
- 25 Li H, Zhou B, Lin Y, et al. Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1014–1015
- 26 Nepal D, Geckeler K E. Proteins and carbon nanotubes: Close encounter in water. *Small*, 2007, 3: 1259–1265
- 27 Tange M, Okazaki T, Iijima S. Selective extraction of large-diameter single-wall carbon nanotubes with specific chiral indices by poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole). *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11908–11911
- 28 Li H, Zhang F, Qiu S, et al. Designing large-plane conjugated copolymers for the high-yield sorting of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2013, 49: 10492–10494
- 29 Feng J L, Alam S M, Yan L Y, et al. Sorting of single-walled carbon nanotubes based on metallicity by selective precipitation with polyvinylpyrrolidone. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 5199–5206
- 30 Tanaka T, Urabe Y, Nishide D, et al. Continuous separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes using agarose gel. *Appl Phys Express*, 2009, 2: 125002
- 31 Liu H, Nishide D, Tanaka T, et al. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nat Commun*, 2011, 2: 309
- 32 Miyata Y, Shiozawa K, Asada Y, et al. Length-sorted semiconducting carbon nanotubes for high-mobility thin film transistors. *Nano Res*, 2011, 4: 963–970
- 33 Khripin C Y, Fagan J A, Zheng M. Spontaneous partition of carbon nanotubes in polymer-modified aqueous phases. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6822–6825
- 34 Fagan J A, Khripin C Y, Batista C A S, et al. Isolation of specific small-diameter single-wall carbon nanotube species via aqueous two-phase extraction. *Adv Mater*, 2014, 26: 2800–2804
- 35 Subbaiyan N K, Cambre S, Parra-Vasquez A N, et al. Role of surfactants and salt in aqueous two-phase separation of carbon nanotubes toward simple chirality isolation. *ACS Nano*, 2014, 8: 1619–1628
- 36 Gui H, Streit J K, Fagan J A, et al. Redox sorting of carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2015, 15: 1642–1646
- 37 Durkop T, Getty S A, Cobas E, et al. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2004, 4: 35–39
- 38 Sundramoorthy A K, Mesgari S, Wang J, et al. Scalable and effective enrichment of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a dual selective naphthalene-based azo dispersant. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5569–5581
- 39 Xu W, Zhao J, Qian L, et al. Sorting of large-diameter semiconducting carbon nanotube and printed flexible driving circuit for organic light emitting diode (OLED). *Nanoscale*, 2014, 6: 1589–1595

- 40 Wang H, Koley G I, Liu P, et al. High-yield sorting of small-diameter carbon nanotubes for solar cells and transistors. *ACS Nano*, 2014, 8: 2609–2617
- 41 Park S, Lee H W, Wang H L, et al. Highly effective separation of semiconducting carbon nanotubes verified via short-channel devices fabricated using dip-pen nanolithography. *ACS Nano*, 2012, 6: 2487–2496
- 42 Brady G J, Joo Y, Wu M Y, et al. Polyfluorene-sorted, carbon nanotube array field-effect transistors with increased current density and high on/off ratio. *ACS Nano*, 2014, 8: 11614–11621
- 43 Engel M, Small J P, Steiner M, et al. Thin film nanotube transistors based on self-assembled, aligned, semiconducting carbon nanotube arrays. *ACS Nano*, 2008, 2: 2445–2452
- 44 Wu J, Xie L M, Hong G S, et al. Short channel field-effect transistors from highly enriched semiconducting carbon nanotubes. *Nano Res*, 2012, 5: 388–394

Separation of single-walled carbon nanotubes and their applications on electronic devices

LIU LiNa & JIAO LiYing

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) possess unique electronic properties which make them promising materials for applications in both nano-electronics and flexible devices. Currently, no effective methods could large-scale synthesize SWNTs with single conductive properties. To obtain SWNTs with single conductive properties, a variety of separation methods have been developed. Among them, liquid phase separation approaches hold the promise for large scale production of the pure semiconducting SWNTs and have attracted intense interests. This paper summarized the mechanism and features of several liquid phase separation methods, including electrophoresis, density gradient centrifugation, chemical functionalization, gel chromatography and extraction. We also demonstrated the applications of the purified SWNTs in electronic devices. Finally, we discussed the challenges and opportunities for the separation of SWNTs.

single-walled carbon nanotubes, metallic, semiconducting, conductive properties, liquid phase separation, field effect transistor, device

doi: 10.1360/N972015-00612