

进展评述

超长碳纳米管的结构调控与制备:进展与挑战[#]李 润 石晓飞 姜沁源 詹晨浩 崔一鸣 刘青雄 何姿颖 魏 飞 张如范^{*}

(清华大学化工系 绿色反应工程与工艺北京市重点实验室 北京 100084)

摘 要 碳纳米管由于其优异的性能和广泛的应用,在过去近三十年中引起了研究者广泛的研究兴趣。在众多不同类型的碳纳米管中,超长碳纳米管由于具有厘米级甚至分米级以上的宏观长度和相对完美的结构,展示出了优异的力学、电学、热学等多方面的优异性能,在透明显示、微电子产业、超强纤维、航空航天等领域具有广阔的应用前景。超长碳纳米管的结构控制制备是充分开发其优异性能并实现其实际应用的关键。在过去二十多年间,超长碳纳米管的研究取得了重要的进展。但同时,在结构控制与批量制备方面也面临巨大的挑战,还存在许多尚未解决的科学与技术难题,从而限制了其实际应用。本文对超长碳纳米管的生长机理、结构控制、选择性制备以及优异性能方面的进展及其背后的创新思想进行了系统的回顾;与此同时,讨论了超长碳纳米管近年来的研究进展、目前面临的挑战和未来的重点攻关方向。期望本文能为超长碳纳米管的可控合成、批量制备以及未来应用提供更多的启发和借鉴,为早日实现高质量超长碳纳米管的宏量制备和产业化起到一些推动作用。

关键词 超长碳纳米管 制备 性能 应用

Structure Control and Synthesis of Ultralong Carbon Nanotubes: Progress and Challenges

Li Run, Shi Xiaofei, Jiang Qinyuan, Zhan Chenhao, Cui Yiming, Liu Qingxiong,
He Ziying, Wei Fei, Zhang Rufan^{*}(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of
Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084)

Abstract Carbon nanotubes (CNTs) have drawn intensive research interest in the past near 30 years due to their excellent properties and wide applications. In a large number of different types of CNTs, ultralong CNTs usually have perfect structures and lengths up to centimeters, even decimeters, showing extraordinary mechanical, electrical, and thermal properties. Ultralong CNTs are promising candidates for transparent displays, nanoelectronics, superstrong tethers, aeronautics and aerospace, etc. The controlled synthesis of ultralong CNTs with perfect structures is the key to fully exploit the extraordinary properties of CNTs. Over the past two decades, significant progress has been made in the study of ultralong CNTs, but there are also great challenges in controlled synthesis and mass production of ultralong CNTs, which limits their application. In this review, the progress on the growth mechanism, structure control, selective synthesis and extraordinary properties of ultralong CNTs and the innovative ideas in them is summarized. Meanwhile, the current challenges and future priorities were discussed. We hope that this review will shed light on the controlled synthesis, mass production and future application of ultralong CNTs and play a role in promoting the mass production and industrialization of ultralong CNTs with perfect structures.

Keywords Ultralong carbon nanotubes, Synthesis, Property, Application

伴随着可移动智能设备、云存储和大数据处 理的广泛应用,快速发展的信息、汽车、航空航天

[#] 中国化学会“中国青年化学家元素周期表”活动特约稿件

^{*} 联系人,张如范 E-mail: zhangrufan@tsinghua.edu.cn

国家自然科学基金项目(51872156)资助

2020-02-28 收稿,2020-03-20 接受

等产业对高速半导体材料及超强、超模、超韧材料提出了更高的要求。自 1991 年来,碳纳米管引起了广泛的研究兴趣。碳纳米管是一种狄拉克(Dirac)材料,也就是指在光谱中含有狄拉克节点的材料^[1]。碳纳米管作为一种低维碳材料,具有目前已知最好的载流子迁移率、拉伸强度、韧性及半导体性能。室温下碳纳米管载流子迁移率高达 $100000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,比目前最好的硅基晶体管高出 2 个数量级。耐受电流高达 $10^9\text{A}/\text{cm}^2$,远远超过集成电路中铜线所能承受的 $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 的上限。另外碳管直径仅有 $1\sim 3\text{nm}$,容易被栅极电压非常有效地开启和关断,使其在亚 10nm 高速器件领域具有明显优势。研究表明,碳纳米管作为半导体器件在速度、开关比及载流子迁移率等方面比硅基器件高出 $1\sim 3$ 个数量级,并且具有很低的功耗,有望成为“后摩尔时代”集成电路发展所需求的新一代高性能电子材料^[2]。此外,碳纳米管独特的狄拉克电子色散结构和纳米尺度带来的量子效应、表面效应使其具有优异的光电特性。碳纳米管的小尺寸结构特征及优异的电学性能使其成为新一代阻变存储器(RRAM)导线的理想材料,而后者作为新型存储器,与当前硅基 CMOS 技术具有极好的兼容性,展现了用作下一代高密度存储的巨大潜力。同时,碳纳米管被认为是目前已知力学性能最好的少数几种材料之一,其杨氏模量 $>1\text{TPa}$,拉伸强度 $>100\text{GPa}$,超过 T1000 碳纤维强度 10 倍以上,在超强纤维、防弹衣及航空航天等领域具有巨大应用前景。

虽然在理论上碳纳米管具有优异的力学、电学和热学性能,并在许多领域具有巨大的应用潜力,但是实际获得的碳纳米管的结构缺陷使其性能远低于理论预测值。在所有类型的碳纳米管中,超长碳纳米管是唯一一种具有理论上完美结构和性能的碳纳米管。超长碳纳米管一般是指生长在平整基底上、长度达到 1cm 以上、彼此平行排列且管间距较大的一种水平阵列类型碳纳米管。它们具有更完美的结构、低缺陷密度和优良的性能,长度可达厘米甚至分米级。化学气相沉积(CVD)法是制备超长碳纳米管的主要方法。在过去近三十年中,研究者们对超长碳纳米管开展了广泛的研究,并取得了重要的进展(图 1)。

研究者们已成功制备出了具有宏观尺寸、理想结构、均一手性和优异性能的超长碳纳米管。但与此同时,碳纳米管的精确结构控制以及批量

制备等难题却一直未能得到解决。本文对近年来超长碳纳米管的可控制备及其性质研究方面的重要研究进展进行回顾,并对其面临的挑战和未来的发展方向进行分析和讨论。期望能为超长碳纳米管的可控合成、批量制备以及未来发展提供更多的启发和借鉴。

1 超长碳纳米管的生长机理

目前普遍认为碳纳米管存在两种不同的生长模式:“底端生长”和“顶端生长”(图 2(a)),底端生长模式是指碳纳米管在生长过程中其催化剂固定在基底上保持不动,碳纳米管从其底部的催化剂端不断生长;而顶端生长模式则正好相反,碳纳米管在生长过程中,由于反应气流和基底之间有一定温差,从而在垂直于基底的方向上产生了热浮力,没有催化剂的一端由于某种原因固定在基底上,而带有催化剂的一端却在这种热浮力的作用下离开基底,漂浮在气流中,并不断催化碳纳米管的生长,这个过程恰如放风筝一样,催化剂类似于风筝,而碳纳米管则类似于风筝线。因此,也有研究者用“放风筝机理”来描述碳纳米管的顶端生长模式^[24]。目前认为,在制备具有理想结构的超长碳纳米管时,顶端生长模式比底端生长模式更有利于摆脱基底的影响。一般情况下,底端生长模式下制备出的碳纳米管仅能达到几毫米的长度,而顶端生长可制备出数厘米甚至更长的碳纳米管。然而,在催化剂区,并不是所有的碳纳米管都能连续生长甚至达到厘米级以上的长度^[14,25,26]。例如,对于气相流定向生长的碳纳米管,超长碳纳米管的数量总是沿长度方向减少(图 2(b))。催化剂在超长碳纳米管的生长中起着关键作用。根据碳纳米管的螺旋生长理论^[27],超长碳纳米管可被看作一种线性碳聚合物,其生长服从 Schulz-Flory(SF)分布^[28]。在超长碳纳米管的生长过程中,催化剂能否保持足够的活性,可以看作是一个概率事件。我们定义在增加单位长度时,催化剂颗粒保持足够活性以支持碳纳米管生长的概率为 α (图 2(c))^[18]。根据 SF 分布,从基底上的起始位置到距离 L 处的碳纳米管的数量密度描述为 $d_L = \alpha^{(L-1)}$,长度为 L 的碳纳米管百分比(P_L)描述为 $P_L = \alpha^{(L-1)}(1-\alpha)$ 。理论计算和实验结果均证明,无论是哪种 α ,随着碳纳米管长度的增加,其数量密度都会不可逆地减小,这是一种不可逆的趋势。低 α 值意味着碳纳米管的生长

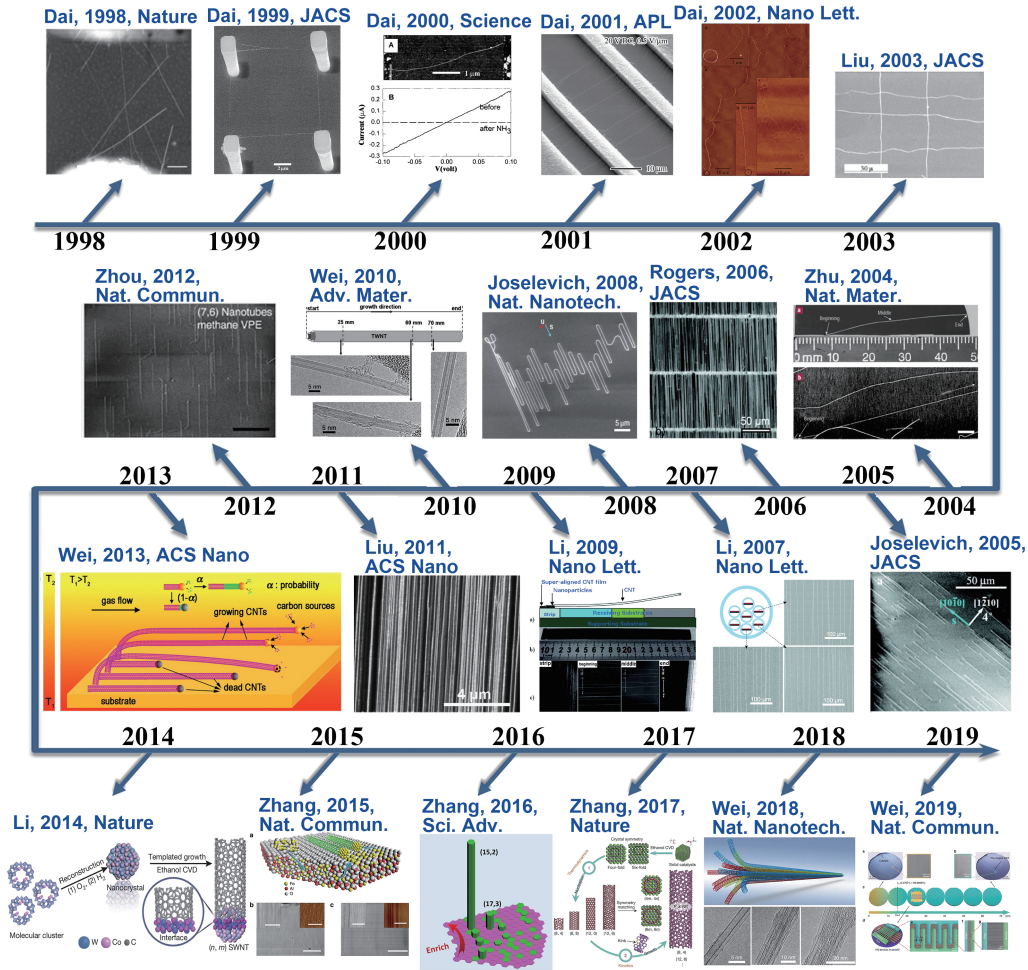


图 1 超长碳纳米管可控制备方面的发展历程^[3~23]

Fig.1 Timeline of major milestones in the controlled synthesis of ultraong CNTs^[3~23]

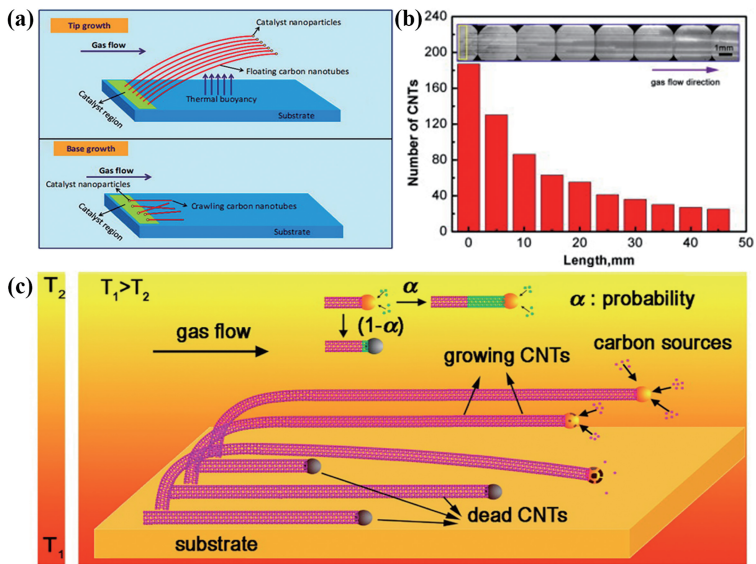


图 2 (a) 碳纳米管顶端生长模式(上)与底端生长模式(下)对比图^[29]; (b) 超长碳纳米管数量沿长度

方向变化统计图^[29]; (c) 基于 Schulz-Flory 分布的超长碳纳米管顶端生长图解^[18]

Fig.2 (a) The scheme of tip-growth mechanism (above) and base-growth mechanism (below) for CNTs^[29];

(b) The number distribution of ultra-long CNTs along their axial direction^[29]; (c) Illustration of tip-growth of ultra-long

CNTs based on Schulz-Flory distribution^[18]

很容易终止,导致长碳纳米管占比较小。为了提高超长碳纳米管的数量密度和长度,尽可能提高 α 值是至关重要的。 SF 分布与大多数实验结果吻合良好,这个理论成功解释了超长碳纳米管阵列的生长机理。催化剂的活性概率也影响碳纳米管结构。如上所述, α 值越小意味着影响碳纳米管生长的不利因素越多,使得制备出结构缺陷碳纳米管的可能性越大。相比之下, α 值越大越有利于制备出缺陷更少的超长碳纳米管。因此,要想改善超长碳纳米管的生长状况,就要努力提高催化剂的活性概率。而催化剂的活性是受到多种生长过程条件影响的,实验发现,每一种过程条件对催化剂活性的影响都存在一个最优窗口,因此,需要对这些因素进行系统的研究,找到适合超长碳纳米管生长的最佳条件。

2 超长碳纳米管的结构控制制备

碳纳米管的结构控制主要是指控制其管径、管壁数、缺陷程度、长度和取向等。首先,碳纳米管的管壁数和管径等结构受温度和催化剂的控制。由于温度直接影响碳纳米管合成过程的热力学行为和动力学行为,因此改变温度即可以调控碳纳米管管壁数和管径。为了制备结构完美的超长碳纳米管,需要满足几个先决条件,例如寿命较长的高活性催化剂、稳定的成核和碳原子生长环境、合适的温度、合适的基底等。此外,要想制备出高质量的碳纳米管,首先要控制其生长过程中产生的结构缺陷,因为这些结构缺陷如空位、掺杂、五边形或七边形等,会严重影响碳纳米管的性能^[30~35]。例如,理论研究和实验结果均证明,少数几对拓扑缺陷的存在就会导致碳纳米管的拉伸强度显著降低^[36];有拓扑缺陷的碳纳米管的断裂应变将大幅降低 50% 以上^[36]。因此,控制碳纳米管生长过程中缺陷的形成非常重要。有效的缺陷修复是获得高质量碳纳米管的关键。研究发现,环重构对修复拓扑缺陷具有重要作用^[37~39]。在金属催化剂的辅助下,碳纳米管催化剂界面上添加碳原子时产生的拓扑缺陷可以得到有效的修复(图 3(a))^[37]。此外,对于在碳纳米管成核过程中未能及时修复的缺陷,通过移动到碳纳米管末端,催化剂仍能有效地修复这些缺陷(图 3(b))^[40]。

研究发现,在各种常用的催化剂中,Fe 是制备高质量超长碳纳米管的最佳催化剂,因为它对缺陷的修复效率最高且碳纳米管在 Fe 基底生长

速率最快(图 3(c))。如前所述,顶端生长因为可以摆脱基底的影响,因此比底端生长更有利于制备超长碳纳米管。温度是影响金属催化剂活性的关键因素(图 3(d)),所以在碳纳米管生长过程中保持温度均一稳定十分重要。另一个影响催化剂活性的重要因素是碳源种类。水平阵列碳纳米管生长中广泛采用的碳源是甲烷和乙醇^[41~43]。在选择这些碳源时,还应考虑原料的纯度。此外,已经证实在原料中加入少量水蒸气可以大大提高超长碳纳米管的生长速度^[25]。原料中水蒸气浓度对催化剂活性有显著影响(图 3(e))。另外, H_2/CH_4 的比例也对催化剂活性有影响(图 3(f))^[18]。研究人员还发现,气速可以改变气体流动的理查森数和雷诺数,因此可以显著影响碳纳米管的漂浮状态(图 3(g))^[44]。为了得到高质量超长碳纳米管,上述所有因素都应该考虑到并且优化。我们选择具有高活性和较长寿命的 Fe 作为高效催化剂,甲烷和氢气混合物作为碳源,加入微量水作为生长促进剂,硅片作为基底,温度范围控制在 1000~1040 °C。通过控制生长环境,可以生长单壁、双壁、三壁碳纳米管。研究表明,在超长碳纳米管的生长过程中,通过将温度精确控制在 1000°C,可以将三壁碳纳米管的选择性提高到 90%。如果将温度稍微提高,如提高 20~40 °C,又可以得到不同结构的碳纳米管,其中单壁碳纳米管(>70%)和双壁碳纳米管(>50%)具有高选择性。碳纳米管的直径从<3nm 提高到 2~6 nm。

如果向 CVD 系统中加入少量水蒸气(约 0.3%~0.5%),可以大幅提高超长碳纳米管的生长效率(图 4(a))。水的主要作用是去除沉积在催化剂上的无定形碳,使催化剂保持活性。在水蒸气的辅助下,碳纳米管的平均生长速度从 20 $\mu\text{m/s}$ 大幅增加到 80~90 $\mu\text{m/s}$ ^[25]。拉曼表征显示这些厘米长的碳纳米管有着几乎完美的结构(图 4(b))。高分辨率透射电镜(HRTEM)表征表明,当加入微量水作为生长促进剂时,这些碳纳米管是 49% 的双壁碳纳米管、40% 的三壁碳纳米管和 11% 的单壁碳纳米管的混合物(图 4(i),(j))。很明显,加入水可以改善催化剂纳米粒子的粒径。如前所述,为了改善碳纳米管的密度和长度,尽可能提高催化剂的活性概率非常重要。几乎所有因素如生长温度、催化剂组成和尺寸、碳源、空速、流场和基底等都会影响催化剂活性概率。通过优化上述因素,采用“移动恒温区”法,

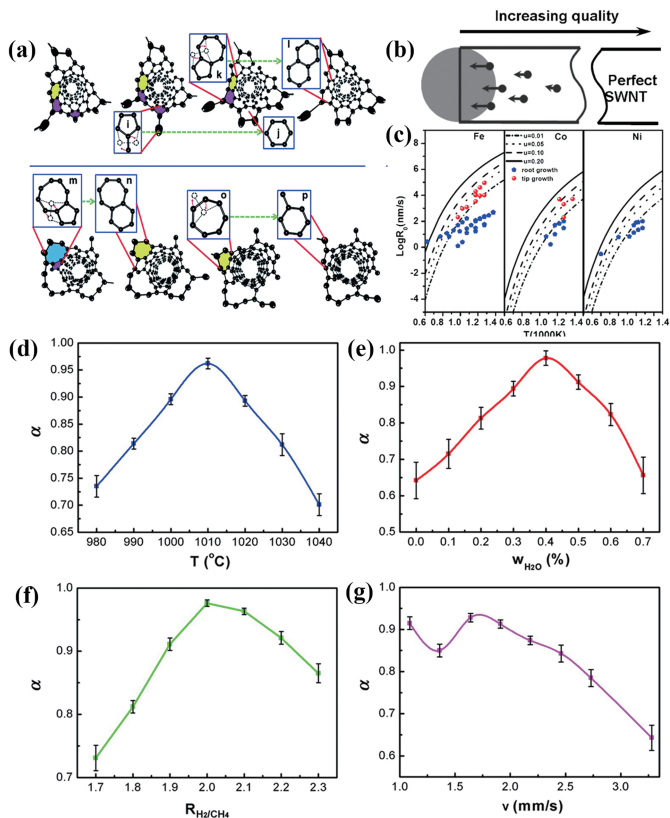


图 3 (a) 缺陷愈合过程中的原子变化^[37]; (b) 生长中的碳纳米管通过移动修复缺陷示意图^[40]; (c) 在 Fe、Co、Ni 基底上碳纳米管生长速度与温度的关系^[36]; (d~g) 催化活性概率 (α) 与不同因素的关系^[18]: (d) α 与温度的关系; (e) α 与水含量的关系; (f) α 与 H_2/CH_4 比例的关系; (g) α 与风速的关系

Fig.3 (a) Atomistic process of the defect healing process^[37]; (b) Illustration of the healing of defects in a growing CNT via diffusion^[40]; (c) CNT growth rate versus growth temperature on Fe, Co, Ni surfaces^[36]; (d-g) Relationship between catalyst activity probability (α) and different factors^[18]; (d) Relationship between α and growth temperature, (e) Relationship between α and water concentration, (f) Relationship between α and H_2/CH_4 ratio, (g) Relationship between α and gas velocity

我们成功制备了 550mm 长的碳纳米管^[18]。在上述碳纳米管生长过程中,催化活性概率高达 0.995,意味着当加入一个碳二聚体时,直径为 1nm 的单壁碳纳米管的催化剂失活率仅为 8.35×10^{-11} ,使这些生长达半米长的碳纳米管有完美的结构。拉曼光谱清楚地显示了在这些生长的碳纳米管中没有可见的 D 带 ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$) (图 4(e)),表明了它们的完美结构。

3 高纯度半导体碳纳米管的可控制备

碳纳米管电子空穴高迁移率与本征半导体结构使其具有优异的电学性能,有望取代硅成为下一代碳基集成电路的核心材料。然而,碳纳米管的结构缺陷、手性结构控制仍然是制约高性能碳基芯片应用的关键问题。因此,制备出具有全同

手性、连续结构碳纳米管具有重要意义。笔者课题组在宏观长度、全同手性、且具有半导体型高选择性碳纳米管的控制制备方面开展了大量探索,取得了积极的进展。我们通过向超长碳纳米管所处稳定的层流生长体系中引入低频声波,实现了单根分米级长度、2nm 直径的超长碳纳米管在涡流的作用下缠绕成平方毫米级面积大小的线团(图 5(a))^[45]。实验发现,线团的尺度可以通过施加声波的频率和风速来控制,并且可以用斯特鲁哈尔数模型来表示,其自发的组装过程满足最小能量耗散机制。通过这种方式得到的碳纳米管线团由于是同一根碳纳米管,显然具有全同手性结构,在超连续激光激发下呈现单一颜色(图 5(b))。利用所制备的半导体性碳纳米管线团制备场效应管器件(图 5(c)),开关比高达 $10^3 \sim 10^6$,输出电流高达 4.4mA,不仅实现了高开关比

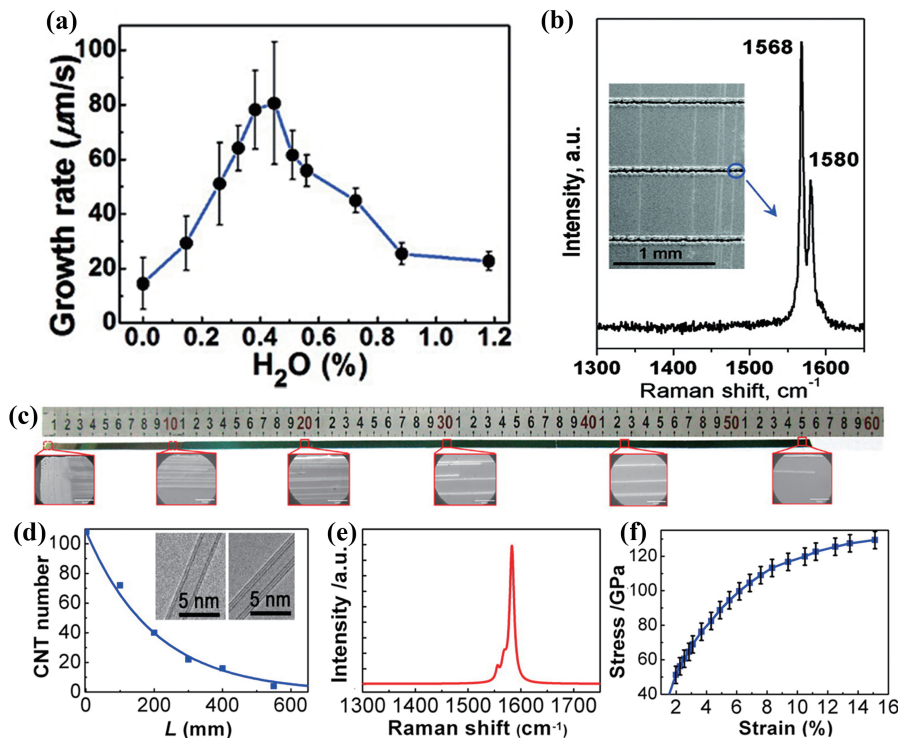


图 4 (a) 含水量对碳纳米管生长速率的影响^[25]; (b) 双壁碳纳米管的拉曼光谱^[25]; (c) 550mm 长的碳纳米管的 SEM 图像^[18]; (d) 基底上不同长度碳纳米管的数量. 插图: 生长的碳纳米管的 TEM 图像^[18];

(e) 生长的碳纳米管的拉曼光谱^[18]; (f) 生长的碳纳米管的机械性能^[18]

Fig.4 (a) Influence of water concentration to the growth-rate of CNTs^[25]; (b) Raman spectra of a DWCNT^[25]; (c) SEM image of 550 mm long CNTs^[18]; (d) Number of CNTs at different length on the substrate. Inset: TEM images of as-grown CNTs^[18]; (e) Raman spectrum of as-grown CNTs^[18]; (f) Mechanical properties of as-grown CNTs^[18]

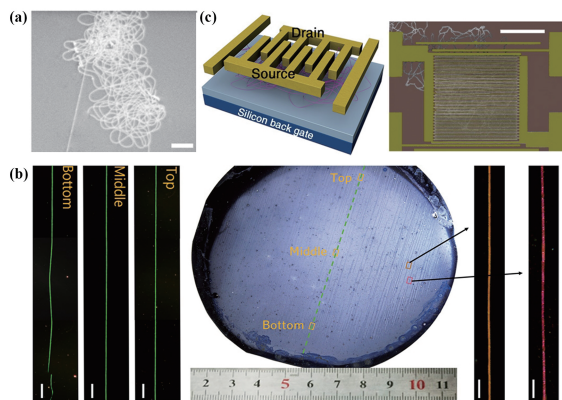


图 5 (a) 碳纳米管线团的 SEM 图像; (b) 在 100mm 直径的硅基底上观察到的 100mm 长的碳纳米管 (虚线部分), 左三图为三个不同位置的图像, 右二图为在同一硅片上观察到具有不同颜色和手性结构的超长碳纳米管; (c) 利用半导体性碳纳米管线团

制作的晶体管器件的示意图 (左) 和 SEM 图像 (右)^[45]

Fig.5 (a) SEM image of CNT tangles; (b) A 100 mm long CNT (dashed lines) was observed on a 100-mm silicon substrate, the left three are images in three different positions, the right two are ultralong CNTs with different colors and chiral structures on the same silicon wafer; (c) Schematic (left) and SEM images (right) of a transistor fabricated on a CNT tangle^[45]

与高输出电流兼备,而且也是目前基于单根碳纳米管制作的晶体管器件最高输出电流记录。这种利用单根宏观长度、结构一致的超长碳纳米管卷绕成微米至毫米级单色线团,可使原来十分难以操纵与分离的碳纳米管,变为一个毫米级颗粒的识别与分检问题,为大量制备单色碳纳米管线团粉体创造了一个可行的技术路线。

此外,进一步研究发现,金属和半导体管的数量均各自满足 Schulz-Flory 分布,但半导体管的半衰期长度是金属管的 10 倍以上,因此,通过调控碳纳米管的长度可以直接调控碳纳米管中半导体型碳管的选择性。我们发现,当碳纳米管水平阵列的长度达到 154mm 后,半导体型碳纳米管的比例可以达到 99.9% 以上^[23]。瑞利散射光学表征、拉曼散射及同位素标记的生长速度测试表明,金属与半导体管的半衰期长度差异源于碳纳米管自身带隙锁定的生长速度。缩小非均相催化中外扩散与毒化过程的活化能差异,从而提高碳纳米管的长度,是实现具有窄带隙分布的半导体管阵列可控制备的关键。据此,我们设计出层流方形反

应器,精准控制气流场和温度场并优化恒温区结构,将催化剂失活几率降至百亿分之一,成功实现了超长水平阵列碳纳米管在 7 片 4 英寸硅晶圆表面的大面积生长(图 6),最长长度 650mm,单位反应位点转化数达到 $1.53 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。用 154mm 处的碳纳米管阵列作为沟道材料制作的晶体管器件,开关比为 10^8 ,迁移率达 $4000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 以上,电流密度 14 A/m ,首次展现了超长碳纳米管在阵列水平的优异电学性能。这种利用带隙锁定生长速度实现高纯半导体管可控制备的方法,为原位自发提纯半导体材料提供了一种全新路线,为发展新一代高性能碳基集成电子器件奠定了坚实的基础。

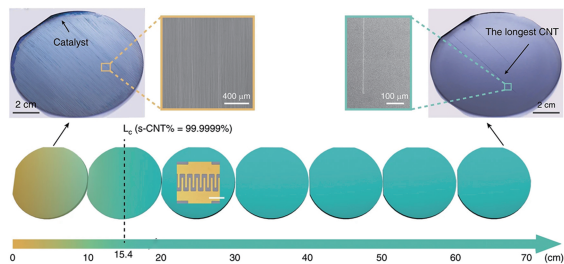


图 6 超长水平阵列碳纳米管在 7 片 4 英寸硅片表面的生长示意图,上图分别为第 1 个与第 7 个硅片的照片及其 SEM 图像^[23]

Fig.6 Schematic image of ultralong CNT arrays growing on seven 4-inch silicon wafer, the above are the photos of the first and seventh silicon wafer and their SEM images^[23]

4 超长碳纳米管管束的制备

前已述及,碳纳米管在制备超强纤维方面具有巨大的潜力。然而,当利用常规短碳纳米管样品制备纤维时,其强度会受到碳纳米管缺陷、杂质、无规则取向以及不连续结构和长度等多种因素的影响。过去报道的碳纳米管纤维的强度通常只有 $0.5 \sim 11.5 \text{ GPa}$,远低于碳纳米管理论强度 ($>100 \text{ GPa}$)。主要原因是形成纤维的碳纳米管均长度较短,单元体之间以范德华力相互搭接,在拉力作用下极易发生相互滑移,无法充分利用碳纳米管的本质高强度。此外,碳纳米管内的结构缺陷和杂乱取向等都会导致纤维强度下降。相比之下,超长碳纳米管由于具有厘米甚至分米长度、完美结构、一致取向和接近理论极限的力学性能,因此在制备超强纤维方面具有巨大的优势。我们通过采用原位气流聚焦方法可控地制备了具有确定组成、结构完美且平行排列的厘米级连续超长碳纳米管管束(图 7(a,b))。通过制备含有不同

数量单元的超长碳纳米管管束,定量分析其组成和结构对超长碳纳米管管束力学性能的影响^[22]。研究发现,碳纳米管管束的整体强度受“丹尼尔效应”控制。通过采用一种“同步张弛(synchronous tightening and relaxing, STR)”策略释放其管束中碳纳米管的初始应力(图 7(c,d)),可以将管束拉伸强度提高到 80 GPa 以上,接近单根碳纳米管的拉伸强度。模型计算结果表明,即使对于含有无限数量的此类超长碳纳米管形成的管束,只要保证其长度连续、结构完美、取向一致以及初始应力分布均匀,其拉伸强度仍可逼近单根强度(图 7(e))。这项工作揭示了超长碳纳米管用于制造超强纤维的光明前景,同时为发展新型超强纤维指明了方向和方法。

5 超长碳纳米管的结构表征与优异性能

无缺陷的超长碳纳米管是纳米电子学和超强纤维的重要候选材料。我们采用了多种方法如拉曼光谱、HRTEM 图像和电子衍射(ED)等对所制备的超长碳纳米管进行结构表征。以 100 mm 长的三壁碳纳米管为例,对于三壁碳纳米管的每层壁,它在任意截面上的手性指数(n, m)都可以被精确测定出来^[15]。经证实,上述 100 mm 长的三壁碳纳米管在 60 mm 长的范围内保持着不变的手性结构(图 8(a,b))。对于三壁碳纳米管的每层壁(由里至外),其直径和手性角分别为 1.44 nm 和 22.2° 、 2.21 nm 和 19.8° 、 2.93 nm 和 24.6° 。虽然它们手性角不同,但其都表现出半导体性质。上述结果证实超长碳纳米管在保持直径和手性角不变的情况下,可以以很高的生长速率连续生长,并在厘米尺度上呈现出均匀的结构。至于三壁碳纳米管在 70 mm 处的结构变化,主要是由于炉子长度有限引起的温度变化所致。尽管结构发生了变化,但在整个生长过程中,三壁碳纳米管仍然保持着半导体特性。此外,实验发现,所有三层管壁都能承载高达 $(2 \sim 4) \times 10^8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度,意味着这些三壁碳纳米管可承载的电流密度比单壁碳纳米管高 6 倍。另外,三壁碳纳米管和双壁碳纳米管的拉曼光谱没有代表缺陷程度的 D 峰,进一步证实了它们完美的结构(图 8(c))。这种具有均匀结构的超长半导体碳纳米管是纳米电子学、场效应晶体管等各种应用的理想候选材料。

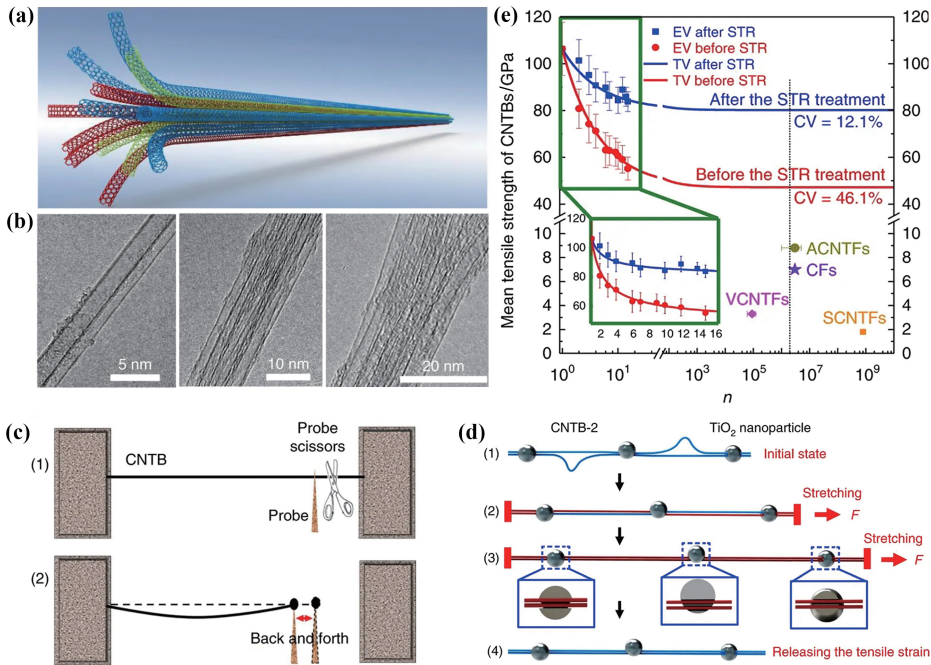


图 7 (a) 超长碳纳米管束示意图; (b) 包含不同碳纳米管数量的碳纳米管束的 TEM 图像, 从左至右依次包含 2 根、5 根、10 根; (c, d) STR 策略处理碳纳米管束图解; (e) 碳纳米管束的平均抗拉强度与“同步弛张法”处理前后组分数的关系^[22]

Fig.7 (a) Schematic illustration of ultralong CNTBs; (b) TEM images of CNTBs with different component numbers, from left to right, there are 2, 5, 10 tubes; (c, d) Illustration of the process for the STR treatment of a CNTB; (e) he relationship between the mean tensile strength of CNTBs and their component number before and after STR treatment^[22]

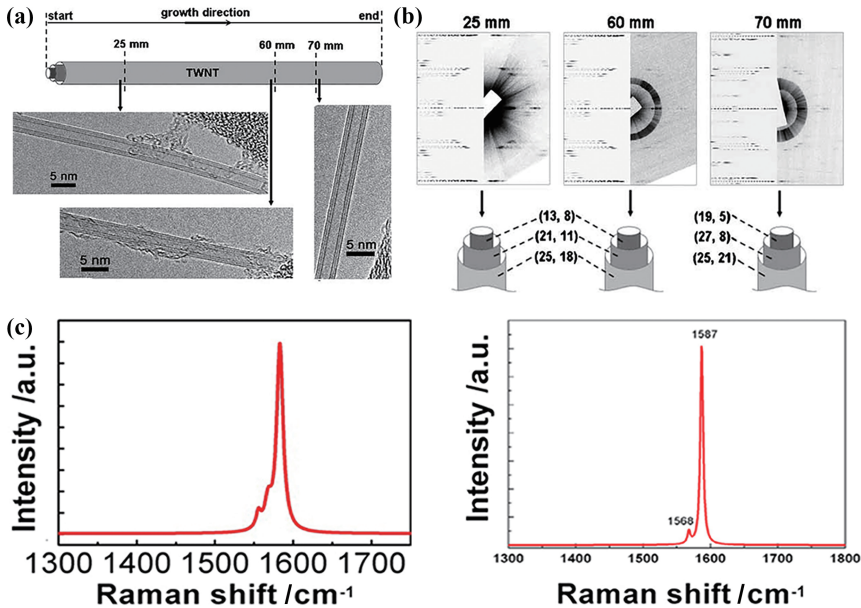


图 8 超长碳纳米管的结构表征: (a) 100mm 长的三壁碳纳米管的图示和距生长起点 25、60 和 70 mm 的三个位置上的 HRTEM 图像^[15]; (b) 在这三个位置记录的电衍射图及每个位置分配给三层的手性指数^[15]; (c) 三壁碳纳米管 (左) 和双壁碳纳米管 (右) 的拉曼光谱^[18, 46]

Fig.8 Structure characterization of ultralong CNTs. (a) Illustration of a 100 mm long TWCNT and HRTEM images on three positions that are 25, 60, 70 mm away from the growth strating point^[15]; (b) Electron diffraction patterns recorded on the TWCNT at these three positions, and the chiral indices assigned to all three shells at each location^[15]; (c) Raman spectra of a TWCNT (left) and DWCNT (right)^[18, 46]

在碳纳米管的众多优异性质中,最突出的是其力学性质。碳纳米管被认为是目前发现的最强的材料。根据理论计算,具有完美结构的单根碳纳米管的拉伸强度高达 100GPa,杨氏模量高达 1TPa,断裂应变高达 18%^[47]。过去二十多年来,研究者们对碳纳米管进行了大量力学测试,但几乎没有测试数据能达到理论值^[48-51]。主要原因是所用碳纳米管存在结构缺陷。我们用所制备的超长碳纳米管进行了力学性能测试。实验结果表明,生长结构良好的厘米长碳纳米管的拉伸强度大于 100GPa (图 9(a))^[52],断裂应变大于 17.5%。它们的应变-应力曲线在 1000 次应变释放循环后保持不变^[53]。在 3% 的应变下,它们甚至能承受 1.8×10^8 次以上的抗疲劳试验,展示出极高的疲劳寿命。这些优异的力学性能使超长碳纳米管具有优异的机械储能能力。这些碳纳米管的机械能存储密度达到 $1125 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,功率密度达到 $144 \text{ MW} \cdot \text{kg}^{-1}$,表现出巨大的机械能储存潜

力(图 9(b))。超长碳纳米管优异的力学性能证实了其无缺陷结构。我们还发现这一类超长碳纳米管的完美结构还赋予其宏观尺度的超润滑性能。超润滑是指当两个固体表面在非公度状态下相互接触时它们之间的摩擦几乎消失的现象^[55-57]。长期以来,人们一直认为由于宏观尺度上存在结构变形,在宏观尺度没有超润滑性^[55]。我们首次在大气和室温环境下观察到厘米长的无缺陷双壁碳纳米管中存在超润滑现象(图 9(c))^[46]。结果表明,层间摩擦系数低至 1nN,且与碳纳米管长度无关。此外,这些双壁碳纳米管的管壁间的剪切强度仅为几帕斯卡,比以往报道的最小值降低了 4 个数量级。这些碳纳米管的完美结构是其存在厘米级尺度超润滑性的关键。理论计算结果表明,当多壁碳纳米管中存在结构缺陷或曲率时,其层间摩擦将大大增加。由于所测得的层间摩擦力在厘米长度内保持极低水平,恰恰证实了所生长的超长碳纳米管的无缺陷特性。

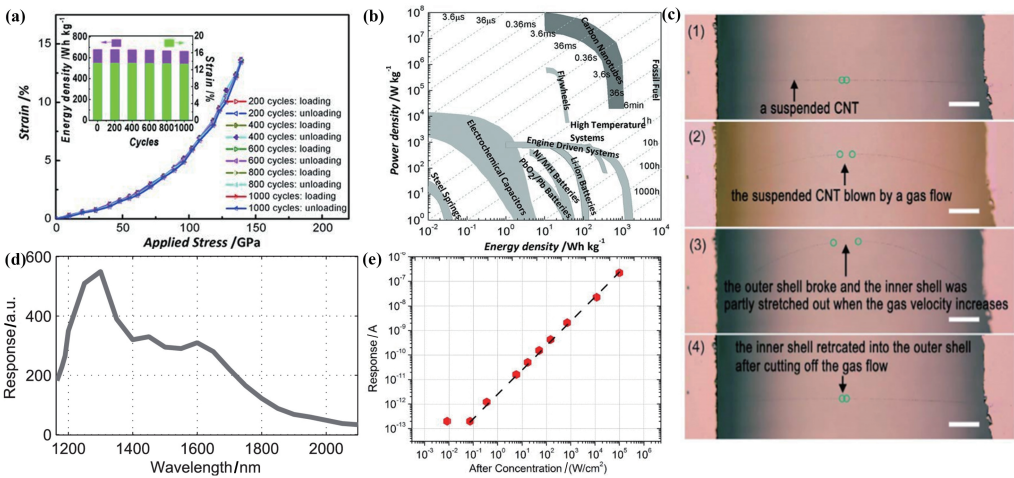


图 9 超长碳纳米管的优异性能: (a) 碳纳米管在 200、400、600、800 和 1000 个应变松弛循环后的应变-应力行为^[53]; (b) 不同储能材料的储能能力对比图^[53]; (c) 环境条件下双壁碳纳米管内壳层的自由滑动的光学显微镜图像^[46]; (d) 1165 到 2100nm 的近红外光电流响应谱^[54]; (e) 碳纳米管二极管对入射光的响应^[54]

Fig.9 Extraordinary properties of ultralong CNTs. (a) Strain-stress behavior of a CNT after 200, 400, 600, 800, and 1000 strain-relaxation cycles^[53]; (b) Comparison of energy storage capacity of different materials^[53]; (c) Free sliding of inner shells in DWCNTs in ambient conditions^[46]; (d) Photocurrent response spectrum from 1165nm to 2100nm in the near infrared^[54]; (e) Response of CNT diode to incident^[54]

根据电子能带结构的不同,碳纳米管可以分为金属型碳纳米管和半导体型碳纳米管^[58]。我们还测试了这些超长碳纳米管的电学性质。结果发现,结构完美的金属型碳纳米管可以承载的电流密度高达 10^9 A/cm^2 ,远高于铜的电流密度^[15]。而半导体型碳纳米管则展示出远高于硅的电子和空穴迁移率^[1],且可以通过改变碳纳米管的直径

来调节其带隙。另外,所制备的超长碳纳米管的半导体选择性高达 92.6%,开关比高达 4.8×10^6 ;并且,三壁碳纳米管每层管壁都可以承载 $(2 \sim 4) \times 10^8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的超高电流密度。此外,在高达 $100 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照强度下,碳纳米管二极管显示出超过 120dB 的动态光电流响应范围,在 1165 ~ 2100 nm 的波长范围内具有连续的响应且无退化

迹象(图 9(d,e))^[54],显示其在稳健和宽频带光传感方面具有潜在的应用前景。采用非接触显微拉曼光谱技术测量此类超长碳纳米管在空气中的导热系数和给热系数发现,随着直径增加,测得的碳纳米管给热系数从 7.5×10^4 增至 $8.9 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$,与理论计算值吻合良好^[59]。

6 超长碳纳米管的应用

如前所述,超长碳纳米管由于具有厘米甚至分米级以上的宏观长度和相对完美的结构,在力学、电学、热学等方面展现出了优异性能,在超强纤维、碳基半导体芯片、透明导电膜、柔性可穿戴设备以及航空航天等许多尖端领域具有巨大的应用潜力。首先,碳纳米管超高的力学强度使其成为制备超强纤维最为理想的材料。目前已知的宏观材料如碳纤维等的比强度都远低于 $7.5 \text{ GPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$,相比之下碳纳米管的理论比强度可以高达 $62.5 \text{ GPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$,远超其他任何材料,因此,超长碳纳米管在超强纤维领域具有广阔的应用前景。除了具备超高的强度,碳纳米管纤维还具有非常好的导电和导热性能,使其在制备可穿戴电子设备等方面具有很大的优势^[60,61]。低缺陷密度和尽可能少的杂质(无定形碳、催化剂残留等)对于碳纳米管的成功溶解和高导电性碳纳米管纤维的合成是必不可少的。除了高结晶度和样品纯度,高长径比是获得高强度纤维的关键,长碳纳米管阵列纺制的纤维比短碳纳米管制得的纤维具有更高的强度和导电性^[62]。

有机电致发光器件(OLED)越来越受到广泛关注,碳纳米管导电性良好和光学透明度高使得碳纳米管透明导电薄膜(CNT-TCFs)具有相对较低的面电阻从而取代相对昂贵和脆弱的铟锡氧化物(ITO)薄膜应用在有机发光器件中,超长碳纳米管相比于短碳纳米管,具有更小的电阻、更高的电导率和机械强度等优异的综合性能,在柔性显示器、触摸屏等方面具有广阔的应用前景。

与传统材料制备的薄膜晶体管(TFTs)相比,碳纳米管薄膜材料具有更高的电导率、机械强度、柔韧性以及能量效率。例如,其电荷运输迁移率比最好的非晶氧化物半导体高 $2.5 \sim 10$ 倍^[63]。碳纳米管阵列在场效应晶体管的逻辑应用方面显示出优于单晶硅和砷化镓的巨大潜力,电流密度是其 5 倍^[64],功耗低 $2 \sim 10$ 倍^[65~67]。对于无线网络、军事通信技术中的低噪声放大器和电路,超长

碳纳米管阵列也有望超过射频场效应晶体管中砷化镓和其他复合半导体的速度、数据吞吐量和频谱效率^[67,68];且与传统的化合物半导体相比,它具有更高的可积性。

7 超长碳纳米管宏量制备面临的挑战

实现碳纳米管在上述尖端领域应用的关键在于实现宏观长度、结构可控、可批量化的碳纳米管的控制制备。然而,目前这依然是一个充满挑战的重大难题。经过近 30 年的发展,虽然碳纳米管研究领域取得了巨大的进展,以及实现了年产千吨级的大批量制备,但是,由于碳纳米管独特的自组装机理和生长条件的限制,在宏观长度、无结构缺陷的高质量碳纳米管的可控制备和批量生产方面依然存在很多挑战和尚未解决的难题。水平阵列碳纳米管难以实现工程化批量制备的困难之一是对其制备的工程科学及过程放大存在认识上的不足和技术瓶颈。对于涉及结构与功能特征的碳纳米管材料,与以往的可以千吨级大量生产的碳纳米管材料有本质的不同,一般电子级的材料要求百万分之一级的纯度与结构的精准控制,而超强、超韧的碳纳米管也要求小于 10^{-10} 的缺陷密度及全同手性的无缺陷结构。国际上许多新型纳米材料从概念提出到应用需要很长的时间以及巨大的投入,对于超长碳纳米管也是如此。如何将科学与工程有机结合,缩小研发所需时间与资金的投入是个重要的问题。今后的超长碳纳米管研究不能仅依赖于物理学、化学和材料学,而更需要工程学科的介入。怎样从机理研究出发通过工程与技术相结合宏量制备出宏观长度、不含缺陷、高纯度、结构一致的碳纳米管材料,以满足未来电子、航空航天等需求,就具有极为重要的战略意义和产业价值,但同时也需要长期的努力。

8 结语

本文综述了具有完美结构和优异性能的超长碳纳米管的可控制备研究进展。催化剂活性概率是决定超长碳纳米管生长的关键因素。讨论了碳纳米管的结构控制与缺陷控制策略。通过优化生长条件,我们制备了超长的无缺陷碳纳米管,还实现了半导体型碳纳米管的高选择性制备。这些超长碳纳米管具有优异的力学性能、超润滑性能以及电学与热学性质。我们还介绍了超强碳纳米管

管束的可控制备及其力学强度。这项工作将有助于对超长碳纳米管的合成、表征和应用的进一步研究。为了进一步发展超长碳纳米管,必须实现结构可控、宏观长度的超长碳纳米管的批量制备,这是目前的一大挑战。发展大规模的碳纳米管合成技术、研究其基本性质、探索超长碳纳米管的新应用等方面还有待于进一步的研究。我国是碳纳米管的生产与研究大国,在碳纳米管的批量生产与应用如碳纳米管的锂离子电池、手机触摸屏等应用领域均走在世界前列,每年发表的学术论文及专利也在世界的前两位。碳纳米管作为力学性能最好的材料之一,在超强纤维制备领域具有巨大的优势。如果能够在宏观长度碳纳米管的宏量生产这个难题上有所突破,将会对实现超长碳纳米管的产业应用、实现超强纤维的批量制备、以及解决国防和航空航天等尖端领域对超强材料的重大需求等方面产生重大的推动作用。

参 考 文 献

- [1] Wehling T O, Black-Schaffer A M, Balatsky A V. *Adv. Phys.*, 2014, 63(1): 1~76.
- [2] Zhang R, Zhang Y, Wei F. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(12): 3661~3715.
- [3] Kong J, Soh H T, Cassell A M, et al. *Nature*, 1998, 395(6705): 878~881.
- [4] Cassell A M, Franklin N R, Tomblor T W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(34): 7975~7976.
- [5] Kong J, Franklin N R, Zhou C W, et al. *Science*, 2000, 287(5453): 622~625.
- [6] Zhang Y, Chang A, Cao J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(19): 3155~3157.
- [7] Kim W, Choi H C, Shim M, et al. *Nano Lett.*, 2002, 2(7): 703~708.
- [8] Huang S, Cai X, Liu J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(19): 5636~5637.
- [9] Zheng L X, O'Connell M J, Doorn S K, et al. *Nat. Mater.*, 2004, 3(10): 673~676.
- [10] Ismach A, Kantorovich D, Joselevich E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(33): 11554~11555.
- [11] Kocabas C, Shim M, Rogers J A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(14): 4540~4541.
- [12] Jin Z, Chu H, Wang J, et al. *Nano Lett.*, 2007, 7(7): 2073~2079.
- [13] Geblinger N, Ismach A, Joselevich E. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3(4): 195~200.
- [14] Wang X S, Li Q, Xie J, et al. *Nano Lett.*, 2009, 9(9): 3137~3141.
- [15] Wen Q, Qian W, Nie J, et al. *Adv. Mater.*, 2010, 22(16): 1867~1871.
- [16] Zhou W, Ding L, Yang S, et al. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3849~3857.
- [17] Liu J, Wang C, Tu X, et al. *Nat. Commun.*, 2012, 3: 1199.
- [18] Zhang R, Zhang Y, Zhang Q, et al. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 6156~6161.
- [19] Yang F, Wang X, Zhang D, et al. *Nature*, 2014, 510(7506): 522~524.
- [20] Hu Y, Kang L, Zhao Q, et al. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6099.
- [21] Zhang S, Kang L, Wang X, et al. *Nature*, 2017, 543(7644): 234~238.
- [22] Bai Y, Zhang R, Ye X, et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2018, 13(7): 589~595.
- [23] Zhu Z, Wei N, Cheng W, et al. *Nat. Commun.*, 2019, 10: 4467.
- [24] Huang S, Woodson M, Smalley R, et al. *Nano Lett.*, 2004, 4(6): 1025~1028.
- [25] Wen Q, Zhang R, Qian W, et al. *Chem. Mater.*, 2010, 22(4): 1294~1296.
- [26] Reina A, Hofmann M, Zhu D, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(20): 7292~7297.
- [27] Ding F, Harutyunyan A R, Yakobson B I. *PNAS*, 2009, 106(8): 2506~2509.
- [28] Flory P J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58: 1877~1885.
- [29] Zhang R, Xie H, Zhang Y, et al. *Carbon*, 2013, 52: 232~238.
- [30] Charlier J C. *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35(12): 1063~1069.
- [31] Choi H J, Ihm J, Louie S G, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84(13): 2917~2920.
- [32] Krashenninnikov A V, Nordlund K, Sirvio M, et al. *Phys. Rev. B*, 2001, 63(24): 245405.
- [33] Sammalkorpi M, Krashenninnikov A, Kuronen A, et al. *Phys. Rev. B*, 2004, 70(24): 245416.
- [34] Chico L, Benedict L X, Louie S G, et al. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, 1996, 54(4): 2600~2606.
- [35] Charlier J, Ebbesen T W, Lambin P. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, 1996, 53: 11108~11113.
- [36] Zhu L, Wang J, Ding F. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6410~6415.
- [37] Xu Z, Yan T, Ding F. *Chem. Sci.*, 2015, 6(8): 4704~4711.
- [38] Page A J, Ohta Y, Okamoto Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(47): 20198~20207.
- [39] Yuan Q, Xu Z, Yakobson B I, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108(19): 245505.
- [40] Ding F. *Phys. Rev. B*, 2005, 72(24): 245409.
- [41] Liu Z, Jiao L, Yao Y, et al. *Adv. Mater.*, 2010, 22(21): 2285~2310.
- [42] Chen Y, Zhang Y, Hu Y, et al. *Adv. Mater.*, 2014, 26(34): 5898~5922.
- [43] Chen Y, Zhang J. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47(8): 2273~2281.

- [44] Peng B, Yao Y, Zhang J. J. Phys. Chem. C, 2010, 114 (30): 12960~12965.
- [45] Zhu Z, Wei N, Xie H, et al. Sci. Adv., 2016, 2 (11): e1601572.
- [46] Zhang R, Ning Z, Zhang Y, et al. Nat. Nanotechnol., 2013, 8(12): 912~916.
- [47] Wei C, Cho K, Srivastava D. Phys. Rev. B, 2003, 67 (11): 115407.
- [48] Qian D, Wagner G J, Liu W K, et al. Appl. Mech. Rev., 2002, 55(6): 495~533.
- [49] Yu M, Lourie O, Dyer M J, et al. Science, 2000, 287 (5453): 637~640.
- [50] Wu Y, Huang M, Wang F, et al. Nano Lett., 2008, 8(12): 4158~4161.
- [51] Chang C C, Hsu I K, Aykol M, et al. ACS Nano, 2010, 4 (9): 5095~5100.
- [52] Peng B, Locascio M, Zapol P, et al. Nat. Nanotechnol., 2008, 3(10): 626~631.
- [53] Zhang R, Wen Q, Qian W, et al. Adv. Mater., 2011, 23 (30): 3387~3391.
- [54] Wei N, Liu Y, Xie H, et al. Appl. Phys. Lett., 2014, 105 (7): 073107.
- [55] Dienwiebel M, Verhoeven G S, Pradeep N, et al. Phys. Rev. Lett., 2004, 92(12): 126101.
- [56] Hirano M, Shinjo K. Phys. Rev. B, Condens. Matter, 1990, 41(17): 11837~11851.
- [57] Hirano M, Shinjo K, Kaneko R, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 67(19): 2642~2645.
- [58] Hong G, Zhou M, Zhang R, et al. Angew. Chem., Int. Ed., 2011, 50(30): 6819~6823.
- [59] Wang H, Liu J, Guo Z, et al. Nanoscale Microscale Thermophys. Eng., 2013, 17(4): 349~365.
- [60] Behabtu N, Young C C, Tsentalovich D E, et al. Science, 2013, 339(6116): 182~186.
- [61] Davis V A, Parra-Vasquez A N G, Green M J, et al. Nat. Nanotechnol., 2009, 4(12): 830~834.
- [62] Li Q, Zhang X, DePaula R F, et al. Adv. Mater., 2006, 18 (23): 3160~3163.
- [63] Miyata Y, Shiozawa K, Asada Y, et al. Nano Res., 2011, 4 (10): 963~970.
- [64] Franklin A D, Luisier M, Han S J, et al. Nano Lett., 2012, 12(2): 758~762.
- [65] Shulaker M M, Hills G, Patil N, et al. Nature, 2013, 501 (7468): 526~530.
- [66] Tulevski G S, Franklin A D, Frank D, et al. ACS Nano, 2014, 8(9): 8730~8745.
- [67] Rutherglen C, Jain D, Burke P. Nat. Nanotechnol., 2009, 4 (12): 811~819.
- [68] Cao Y, Brady G J, Gui H, et al. ACS Nano, 2016, 10(7): 6782~6790.