

文章编号: 1007-8827(2007)03-0271-12

碳纳米管阵列研究进展

魏 飞, 张 强, 蹇伟中, 徐光辉, 项 荣,
温 倩, 王 垚, 罗国华

(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: 在介绍 CNT 阵列性能的基础上, 对国内外直接合成 CNT 阵列的方法进行了评述, 重点阐述了各种方法的基本特点及 CNT 阵列的生长机理、结构控制和批量制备问题。进而探讨了 CNT 原生阵列、抽丝形成的 CNT 丝、以及 CNT 阵列分散后得到的 CNTs 在复合材料、力学增强、功能器件等方面的初步应用, 展望了 CNT 阵列的发展趋势, 指出低成本、大批量可控制备 CNT 阵列仍然是未来一段时间内国际研究热点。

关键词: 碳纳米管阵列; 制备; 应用

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

1 前言

1991 年 Iijima 首次利用高分辨透射电镜观察到碳纳米管 (Carbon Nanotube CNT) 的清晰结构。CNT 可以看作石墨烯片层卷曲而成的一维管状结构。理想的 CNT 结构中碳原子均为 sp^2 杂化键合方式, 管壁无悬键, 且长径比极大。上述特性决定了其电磁学、力学、热学等方面的优异性能^[1-3]。研究表明, CNT 在 c 轴上的强度约为钢的 100 倍, 而密度却只有钢的六分之一。CNT 的电阻为 $4.2 \text{ k}\Omega/\mu\text{m} \sim 190 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$; 轴向热导率高达 $6600 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比金属的热导率高出 1 个数量级, 与迄今为止导热性最好的材料金刚石相当; CNT 具有丰富电子结构, 是下一代微电子技术最有希望的元器件之一。但是应该看到, 上述特性很大程度上基于单根 CNT 测量的结果。而实际得到的 CNT 宏观体, 上述性能受到其实际长径比以及 CNT 之间的相互作用、空间关系等因素的影响而并未完全体现出如此优异的性能。

制备方法不同, 会使 CNT 宏观体中单根及不同 CNTs 间的相互作用关系不同, 从而对后续的加工处理与应用产生极大的影响。一般而言, 在无序堆积的催化剂上生长的 CNTs 呈现一定团聚结构, 缠绕严重、呈无序排列状态, 使后续的分散及其他加工过程变得困难。而在一定条件下, 可使 CNTs 呈现有显著取向, 实现平行排列, 即形成 CNT 阵列 (以

下简称阵列)。与缠绕状的 CNTs 相比, 在阵列中, 所有 CNTs 具有较一致的长径比、较好的取向、较高的纯度, 从而有利于发挥其优良的性能。

制备阵列是能够获得长度高达毫米级, 乃至厘米级 CNT 的重要途径。目前实验室中已可取得长径比大约为一百万的 CNT, 为今后高性能材料的发展创造了条件。近十年来 Science, Nature 等期刊始终关注及报道阵列制备、性能与应用的进展。比如, 原生的阵列就可以直接作为场发射器件、各向异性导电材料、渗透膜、过滤膜材料、超级弹簧、灯丝、发热体、超强纤维、纳米刷、传感器等诸多功能材料; 部分阵列可以抽丝、抽膜, 获得性能极为优异的 CNT 纤维或薄膜; 另外, 即使破坏阵列中 CNTs 排列, 将其单分散后应用于导电、导热、增强复合材料领域, 仍然表现出比团聚的单壁 CNTs 和多壁 CNTs 具有更优异的性能。

值得指出的是, CNT 阵列用于超强、超韧、导热等方面的进展具有潜在的、极大的工程意义, 但是实现这些应用及其工业化的关键在于可控批量低成本地制备阵列, 并不像聚团 CNTs 那样已经得到有效的解决^[4-8]。CNT 阵列的批量化制备目前正处在初步探索的阶段。本文简要的回顾了 CNT 阵列的各种制备技术以及代表性应用, 在此基础上对其批量制备进行了分析, 期望能引起国内同仁的广泛关注, 促进 CNT 阵列的研究和发展。

收稿日期: 2007-06-15; 修回日期: 2007-08-27

基金项目: 全国优秀博士论文专项基金 (200548), 国家自然科学基金 (20606020), 国家重大科技计划“纳米研究”项目 (2006CB932702), 教育部科学技术研究重点项目资助 (106011)。

作者简介: 魏 飞 (1962-), 男, 湖南陵零人, 教授, 博士生导师, 主要从事 CNT 制备、应用以及多相反应工程的研究。E-mail: weifei@fjtu.org

2 CNT阵列的制备方法

CNT阵列与聚团 CNT的最大差别在于其排列。CNT的弯曲有两种基本原因,一是由于 CNT,尤其是多壁管,本身的缺陷使其在生长过程中形成螺旋管、弯曲管。这种缺陷很难通过一般的牵伸、高温热处理等手段取直。另一原因是因为其极大的长径比在受力的条件下所引起的弯曲。由于 CNT形变能力强,一般这种弯曲的曲率半径在 100 nm ~ 500 nm。这种弯曲一般可以通过某些后处理方法,例如聚合物切片^[9]、拉伸^[10];电场、磁场、化学键合辅助取向^[11,12];用气体或者液体流动剪切^[13-15]等方法对无序的 CNTs进行取向。但这种物理方法并不能使曲率半径较小含本征缺陷的 CNT变直,且后处理方法通常工艺复杂,难于大批量大规模制备;且会引入其他介质辅助,不易得到纯度极高的 CNT阵列。因此,下面主要探讨通过直接生长获得 CNT阵列的制备方法。

根据原子重组所需能量的输入方式, CNTs的制备方法可以分为石墨电弧法、激光蒸发法和化学气相沉积法三大类^[1,4-8]。前两类利用难以精确控

制的高能量输入进行 CNT的自组织,使得在制备过程中实现大规模控制 CNT取向极其困难。化学气相沉积法的优势体现在反应条件温和、成本低、可控性好等方面。尽管目前对于阵列的生长机理还没有统一的认识,但是阵列生长的关键因素主要体现在催化剂的制备和能量的给入方式。因此,下面对目前已报道制备方法的分类也以上述两点为划分原则。

2.1 孔道辅助化学气相沉积

基于对一维 CNT生长深入的认识,解思深等^[16]提出利用孔道限制 CNT取向的方法,首次报道了阵列的制备过程。他们采用溶胶凝胶的方法,将 Fe催化剂颗粒分散到正硅酸乙酯水解形成的凝胶中。然后通过乙炔在 700℃ 的化学气相沉积过程,分散的纳米级铁催化剂颗粒在一合适的温度窗口内通过孔道限位,使 CNTs取向生长,获得长径比很大的阵列。并指出孔道的约束是 CNT阵列生长的重要因素。随着工艺的改进,可以在基板上直接制备凝胶,经过 48 h 的生长,获得了长度高达 2 mm 的 CNT阵列^[17](图 1)。

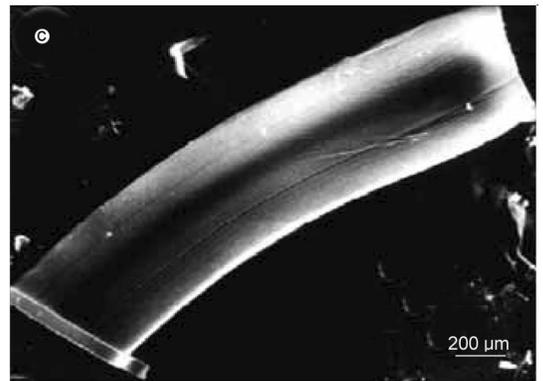
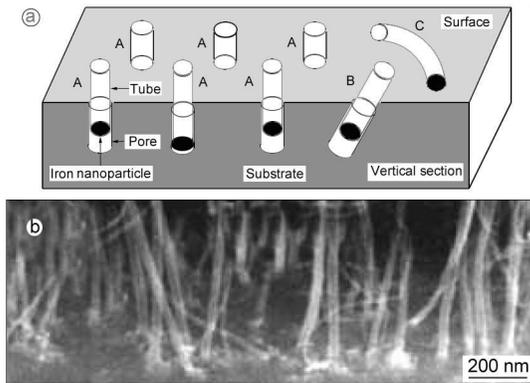


图 1 利用二氧化硅凝胶孔道辅助化学气相沉积实现 CNT阵列的生长 (a)模板定向作用示意图^[16]; (b)生长的 CNT阵列底部^[16]; (c)模板法获得的超长 CNT阵列^[17]

Fig 1 CNT arrays from assistant chemical vapor deposition of the sol-gel silica holes templates (a) Illustration of the template assistant chemical vapor deposition^[16]; (b)The bottom of the as-grown CNT array^[16]; (c)Very long CNT arrays^[17]

利用结构整齐的模板,例如 Che等利用电解阳极氧化铝作为模板,在孔道中生长出取向很好的 CNTs^[18]。国内也有不少研究采用这种方法进一步控制阵列的结构,例如居艳等通过调节阳极氧化参数调控模板的孔结构,进而可控制 CNTs在孔道中生长的形貌^[19]。

模板法生长阵列是使用一维 CNT受到孔道的限制,从而只能在孔道的轴向方向伸长形成阵列。在

这一过程中,由于孔道的限制作用,也会使生长的 CNT的曲率比起负载催化剂法生长的 CNT曲率要小,这说明孔道限制生长本身可使得生长的 CNT较直,其中的线、面缺陷少。在 CNT生长过程中,由于 CNT的直径较小,阵列中 CNT的长径比高;因其生长时沿轴向的相互作用强,所以阵列中 CNTs的长度基本一致。

孔道限制法很大程度上把 CNT聚团结构的控

制转移到模板本身结构的控制。所以,这更倾向于将 CNTs 的排列从某种后处理方法过渡到生长前处理过程,从而使 CNTs 本征结构的控制和阵列取向控制实现了解耦,阵列生长的物理过程更加清晰。但是由于模板的存在以及制备的困难,这种方法的工程化制备则较为困难。随后人们发现,孔道限制并不是生长阵列的必要条件,如果将生长 CNTs 的催化剂沉积在一个平整的基板上,仍然可以制备出阵列。

2.2 薄膜辅助化学气相沉积

自基板法制备出阵列后,人们发现,只要在一个平整的基板表面通过离子溅射、分子束外延及 LB 膜 (Langmuir Blodgett film) 自组装等,均可生长出阵列。薄膜辅助化学气相沉积是指通过在基板表面镀上薄膜,通过退火和刻蚀获得的 CNT 催化剂颗粒,在合适的条件下实现化学气相沉积生长。按照镀膜催化剂成型及生长过程的能量输入可以大致分为如下三类:

2.2.1 激光辅助刻蚀催化剂法

Termone 等^[20]首先在 1 mm 石英基板上沉积 10 nm~100 nm 的钴薄膜,采用 Nd:YAG 266 nm 的激光束聚焦。在真空环境中激光束照射下,石英基板升温到 350°C,然后冷却到室温。在空气中利用另一束激光刻蚀出宽度在 1 μm~20 μm 的氧化刻蚀条纹。将该石英基板置于管式反应器中通入碳源,一段时间后即可在刻蚀的条纹两边生长出阵列。该方法利用激光对基板表面结构进行操纵,利用气氛差别控制催化剂形核和 CNTs 生长的过程,进而实现基板上的阵列生长。但是,该方法对于基板以及加工的精度有较高要求,过程操作繁琐,且生长的阵列长度较短,因此不是阵列放大的较好工艺路线。

2.2.2 等离子体增强法

生长温度若高于 700°C,则限制了原生 CNT 产物直接作为电子器件应用。1998 年, Ren 等人^[21]首先在玻璃基板上溅射上一层 15 nm~60 nm 的镍膜,经过氨气的刻蚀获得催化剂颗粒,然后以乙炔为碳源通过等离子体增强化学气相沉积 (Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 在 660°C 下制备出垂直于玻璃表面的定向多壁 CNT 阵列 (图 2a 2b)。同时,该研究还表明氨气对催化剂颗粒的形成非常重要,等离子体诱导作用促进了 CNT 的定向。随着研究的深入,直流 PECVD、热丝直流 PECVD、射频 PECVD、诱导耦合等离子体 PECVD、微波增强 PECVD、电子回旋共振 PECVD 等过程也

应用于 CNT 阵列的生长^[22,23]。PECVD 的最大优势是在较低的温度下制备出 CNTs。随着催化剂制备与反应工艺的改进,目前该方法已经可以实现定向多壁甚至单壁管的低温合成,同时利用该方法可生长长度小且排列整齐的阵列。但因该工艺需要在一定真空下操作,对反应气氛要求严格,且大面积均匀催化剂薄膜的制备非常困难,使得 PECVD 法不易实现阵列大规模连续生长。

2.2.3 薄膜催化法

1998 年,范守善等^[24]首次利用薄膜催化热化学气相沉积成功制备了多壁 CNT 阵列。该法首先用电化学腐蚀单晶硅片获得多孔硅,然后在多孔硅表面通过电子束蒸镀获得 5 nm 的铁催化剂膜,经空气气氛退火形成催化剂颗粒后,以乙炔为碳源,反应温度为 700°C,在普通热 CVD 炉中生长出了垂直于基板表面的多壁 CNTs。同时利用掩膜遮挡蒸镀区域,实现阵列的图形化生长 (图 2c 2d)。随后,研究者们对这一过程进行优化改进,如利用双金属催化剂提高活性选择性,在催化剂与基板之间增加氧化物过渡层或在反应气氛中加入助剂等。最值得一提的是, Hata 等^[25]通过对多种催化剂在硅片上的作用关系试验,发现以水蒸气为助剂时,在镀有 1 nm Fe 薄膜催化剂、10 nm Al₂O₃ 阻挡层的硅片上生长出长度达 2.5 mm 的高纯的定向单壁阵列,其初期生长速度可达 60 μm / min,但后期生长明显变慢。2005 年 Zhang 等^[26]又进一步揭示了在类似过程中氧气对碳管生长的促进作用。

在薄膜辅助化学气相沉积过程中,通过调变薄膜的种类、厚度、催化剂形核条件等,方便地调节催化剂粒径大小及其分布,进而可有效地控制 CNT 的结构。但该过程大量借鉴微电子行业的相关操作,倾向于按流水线进行工程放大,中间使用很多真空,高纯环境,同时也存在基板价格较高等不利因素,从而使用该法获得大批量阵列的研究鲜见报道。

2.3 液相负载催化化学气相沉积

2004 年, Murakami 等提出了基于液相催化剂的乙醇 CVD 法制备定向阵列^[27]。该法首先将生长基板“浸渍”于预先制备好的、含有 Co/Mo 催化剂的溶液中,然后利用 LB 膜成型法在基板表面形成均匀的催化剂液膜,经过煅烧在氧化硅或者硅基板表面形成纳米颗粒,再以乙醇为碳源通过热 CVD 法于 900°C 制备出单壁阵列。该法催化剂制备过程简单,可以生长纯度较高的单壁阵列,但阵列生长速度较慢且绝对高度一般不超过 5 μm^[28]。这可能一

方面与以乙醇为碳源时,裂解过程中水量大,在高温下水与生成的 CNTs 反应;另一方面,目前对于 CNTs 的生长机理认识还不够清楚,微小的操作条

件及反应物浓度差别,特别是在生长小直径阵列的过程中,都可使 CNTs 生长速度有极大的差别。

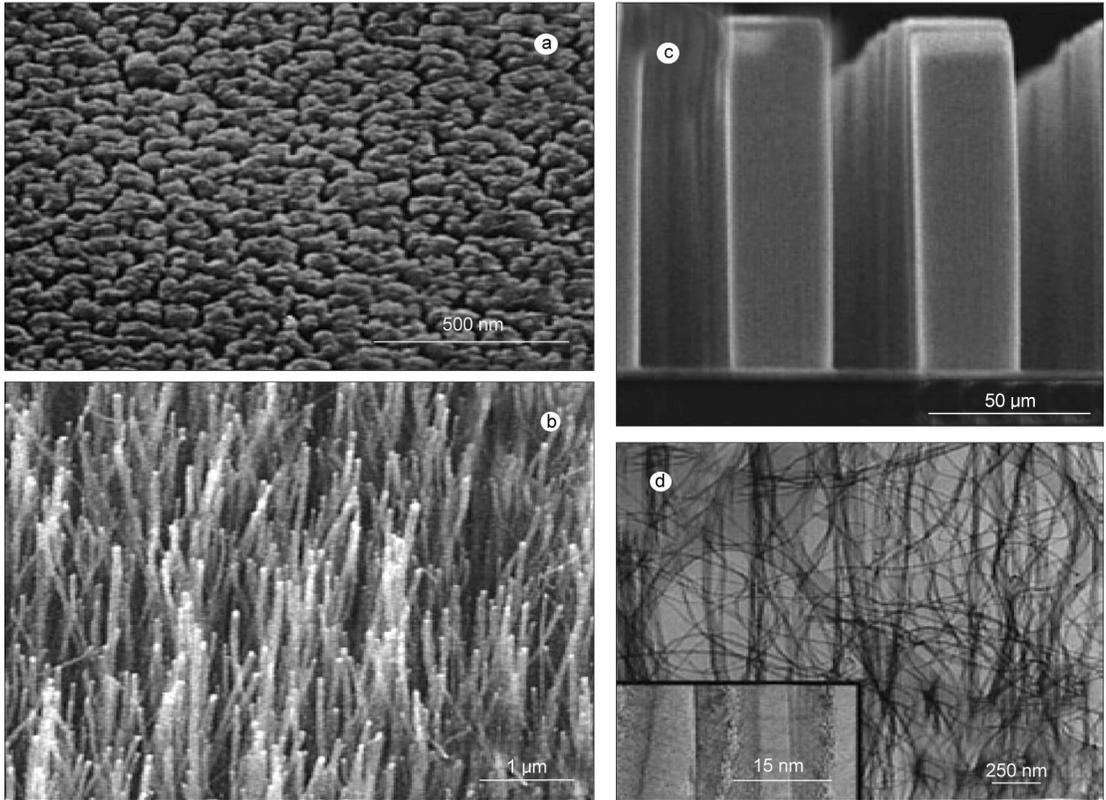


图 2 薄膜辅助化学气相沉积制备 CNT 阵列 (a)镍薄膜经过氨气等离子体刻蚀后形成的纳米催化剂颗粒^[21]; (b)利用 (a)薄膜催化剂经等离子体增强化学气相沉积获得的 CNT 阵列^[21]; (c)通过热化学沉积获得 CNT 阵列^[24]; (d)C 图中 CNT 的 TEM 图^[24]

Fig 2 CNT array from the film catalyst assistant chemical vapor deposition (a)SEM surface morphology of the nickel catalyst nanoparticle obtained from NH₃ plasma etching nickel film^[21]; (b)SEM micrograph of CNT arrays from PECVD^[21]; (c)SEM image of CNT arrays synthesized from thermal chemical vapor deposition^[24]; (d)TEM image of pure multiwalled CNTs in C from Fe-film catalyst^[24]

2.4 浮游催化化学气相沉积

现在不仅可在基板上预先沉积催化剂后生长阵列,还可利用过渡金属有机化合物、无机化合物与碳氢化合物同时气相进料,使过渡金属化合物在反应器中分解、成核,并在平整的基板上沉积催化剂实现阵列生长。也就是说,催化剂可以原位制备。Sen 等^[29, 30]较早发现羰基金属、茂金属具有原位形成纳米颗粒催化 CNTs 生长的活性,直接裂解茂金属往往可以得到少量随机取向的 CNTs。如果在气氛中引入一定量的碳源则可以大大提高过程中 CNTs 的产量及选择性。一般来说,在较高的温度及合适助剂下,催化剂会在气相成核催化生长出长度达数厘米的单壁管束^[31, 32];而在较低的温度下放置合适的平面基板,催化剂前驱体便会在基板表面成核催化生长出高度定向的多壁 CNT 阵列^[33-41]。由于催化

剂原位生成,无需制备或预沉积,因此浮游法较前几种阵列制备方法工艺更加简单。

Andrews 等^[33]以此为基础,以石英为载体,利用两段固定床在较低的温度 ~690°C 下制备出了多壁 CNT 阵列(图 3a),并讨论了过程的连续性。随后,研究者们对于该过程在反应体系的选择(包括碳源种类、载气气氛、催化剂种类及供给量、供给方式等)、操作条件(包括反应温度、压力、气氛等)等诸多因素进行了大量尝试与改进。所及碳源包括甲烷、乙炔、丁烷、苯、环己烷、甲苯、二甲苯、松节油、樟脑、蒽等;催化剂前驱体包括茂金属、羰基金属、金属酞菁、氯化物等;所采用的反应温度在 650°C ~ 900°C 之间^[33-41]。经过近年的研究,浮游催化化学气相沉积中阵列的生长速度也从 0.4 μm / min 提高到 30 μm / min^[37]。目前比较成熟的体系是二茂铁

与苯或二甲苯,该体系在 $750^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 之间可以利用简单的反应装置在氧化硅表面得到定向多壁阵列^[37,38]。该过程可控因素较多,包括反应物系和操作条件两大类。图 3b 是 Ajanyan 等人^[38]利用浮游催化化学气相沉积在 Si 和 SiO_2 基板上的选择性,通过其组织获得雏菊结构的 CNT 阵列。

浮游法设备简单,催化剂原位形成,减少了催化剂制备步骤,且一般不需要使用较为昂贵的真空系

统,成本较低。但是该过程将催化剂制备以及生长强烈耦合,同时反应行为和传递现象较为复杂,工程放大并非容易。

利用上述几种方法的组合,例如 Eres 等^[42]采用基板上的铁作为催化剂,同时反应过程中类似浮游过程,进一步补充添加催化剂,获得了长度更长的阵列,实现了 CNT 阵列结构的调变。

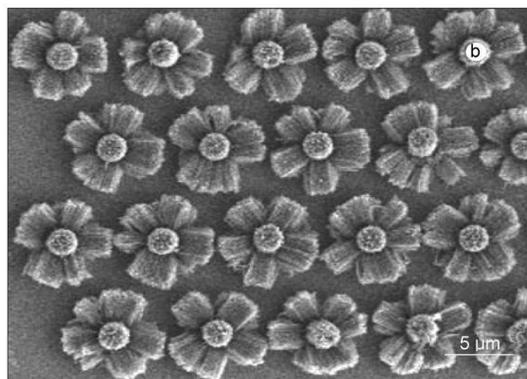
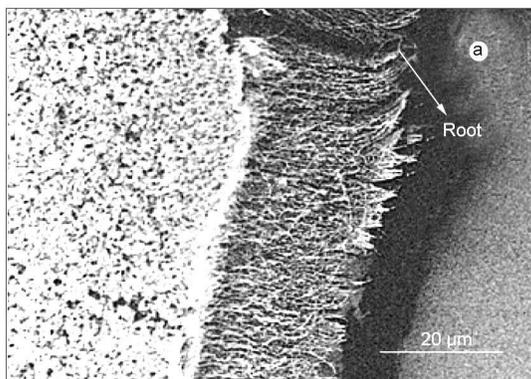


图 3 浮游催化剂化学气相沉积制备 CNT 阵列 (a)^[33] 以及阵列结构 (b)^[38]

Fig. 3 CNT array from the floating catalyst chemical vapor deposition (a)^[33]; Repeating patterns containing mutually orthogonal CNT arrays (b)^[38]

3 CNT 阵列结构的调变

单根 CNT 从结构上分为单壁、双壁及多壁管。目前可利用催化剂及结构的调变方法合成出上述三种 CNT 阵列。各种合成工艺均有其独特之处。对于 CNT 阵列结构的调变,各种方法各有所长,但是也存在很多共性问题,其中最核心的问题是控制基板上成核过渡金属催化剂的大小、组成及过程的工艺条件。下面在回顾阵列生长机理的基础上,进一步讨论 CNT 阵列结构的调变。

3.1 生长机理

对于化学气相沉积过程中 CNT 的生长,一般认为的机理是气相碳源扩散到纳米金属催化剂表面,其纳米金属可以是液态或准液态,碳源发生分解,碳溶解在金属中或在其表面上扩散并以管状石墨层析出,CNT 的直径与纳米金属直径相当或略小,这就是 CNT 的气液固生长机理 (VLS 机制^[43])。当纳米金属颗粒较小时,生长的 CNT 直径小并且壁数少,一般认为金属颗粒直径小于 3 nm 时得到的 CNT 大多为单壁及双壁管。直径大于 10 nm 的金属颗粒很难生成单壁、双壁阵列管。由于 CNT 的生长是一个碳沉积的过程,而碳沉积又会在很大程度上阻止

碳源在催化剂上的吸附进而影响反应速度,所以这一过程的动力学速率变化很大,影响因素众多,研究尚不深入。

一般催化剂并非单分散在空间中,而是附着在某种介质上。根据催化剂和基板的关系,CNT 的生长有顶部生长和底部生长两种模式。在单根 CNT 的尺度上,使用薄膜催化剂时,范守善等^[44]通过同位素示踪的方法对热化学气相沉积过程进行研究,发现催化剂和基板的结合力起重要作用,这时底部生长占主导;对于浮游催化剂化学气相沉积过程,通过生长标记和催化剂标记的方法,如图 4a 所示,由于 CNT 在生长过程中存在催化剂被吸入管腔的现象^[45],所以先通入 Ni 基催化剂,之后通入 Fe 基催化剂,发现 Ni 分布在 CNT 阵列顶部,从而验证了浮游催化法 CNT 阵列快速生长是底部生长机制^[46-48]。同时也可以看到,一旦催化剂大小确定,改变催化剂组成、反应条件等并不会改变 CNT 的直径、CNT 的层数等结构相关的参数。

CNT 形成阵列从最初需要孔道限位,到目前利用平面基板生长,其关键因素是 CNTs 之间的相互作用,即初期生长的阵列形核以及取向后的协同生长。对于孔道辅助化学气相沉积、等离子体增强化

学气相沉积过程,一般认为是初期提供的场,例如孔道的空间位阻,等离子体的诱导等协助 CNTs 的取向;对于薄膜催化化学气相沉积、液相负载催化化学气相沉积、以及浮游催化化学气相沉积,并不存在初期的诱导取向作用,但是在生长初期会形成一个相互缠结的网^[49],该网格进一步诱导了后续 CNTs 的

取向。原生应力协同辅助会起到重要作用^[50]。单、双壁 CNT 由于石墨化程度好,容易在管束间形成较强的范德华力,使阵列生长受到影响。而多壁 CNTs 更多的是由于高长径比下存在的空间位阻作用。相关机理正在深入探讨中,有望揭示阵列的生长机理。

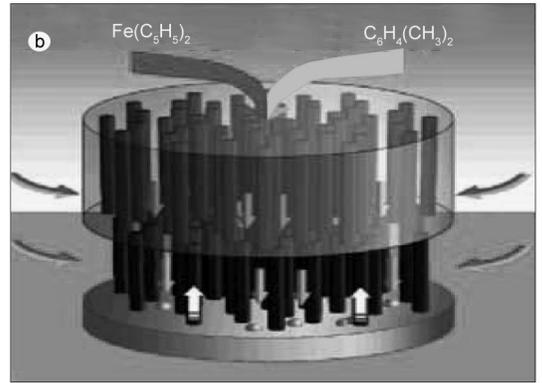
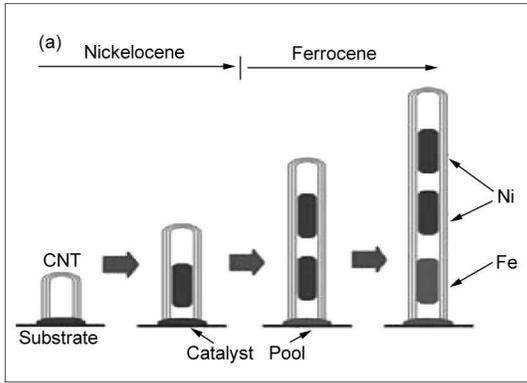


图 4 采用催化剂替换标记 CNT 阵列的底部生长机制^[48]以及 CNT 阵列底部生长机制示意图^[46]

Fig 4 Bottom-up growth mechanism of CNT array are confirmed by catalyst substitution^[48] and the illustration of the growth mechanism^[46]

3.2 管壁数的控制

由于 CNT 是一维结构,其石墨层数显著影响力学及电学性能。一般而言,单壁 CNT 石墨层排列整齐,力学性能好,但管间较强的范德华力使得其阵列管的制备十分困难。影响 CNT 层壁数的关键是控制催化剂颗粒的大小。对于多壁 CNT,其直径和催化剂粒径正相关^[51];同样单壁 CNT 也存在类似的正相关现象。但由于单壁 CNT 直径很小,要求其生长的催化剂颗粒一般要小于几个纳米^[52,53],此时需要严格控制催化剂的补给和形核大小。据有关阵列研究的报道,多壁管阵列因为其生长所需催化剂颗粒较大,制备相对容易^[16-24,33-42]。直到 2004 年才开始有单壁管阵列的报道^[25]。Murakami 等^[27]提出基于液相催化剂,严格控制催化剂在基板上的平铺分布和供给量,可实现乙醇 CVD 法制备定向单壁 CNT 阵列。之后采用 Co/Mo^[49,54]、Co/Cr/Pt/O^[55]、Fe/V/O^[56]、Co/Ti^[57]、Fe 颗粒^[26]、Fe/Al 膜^[57-60]等催化剂体系先后在基板表面生长单壁阵列。近期还有报道在金属导电基板表面生长单、双壁阵列^[61,62]。Chakrabarti 等^[63]在表面有 100 nm 厚二氧化硅的硅片表面溅射沉积 10 nm ~ 30 nm 的 Al₂O₃ 层,再分别沉积 0.5 nm、1.0 nm、1.5 nm 的 Fe 催化层从而进一步调变催化剂颗粒尺寸,利用乙烯为碳源,氢气、氩气为载气,通过 750°C 的热化学

气相沉积过程,实现了单、双、多壁阵列的选择性生长。可以看出,通过条件的精细控制,在多种不同基板上可控制备高纯度、高选择性、尤其是单、双壁 CNT 阵列仍然是今后发展重要方向。值得注意的是单、双壁 CNT 由于长径比大,石墨层数少,在大直径的条件下容易受力失稳,因而直径大于 5 nm 的单壁 CNT 鲜见报道。从这个角度来说,CNT 的层数与直径有关,会受到热力学及受力失稳的影响。另外,对于 CNTs 尤其是单壁 CNTs 的电学性能与其结构密切相关,因此有望通过催化剂设计以及过程分析,获得螺旋度精确控制的 CNTs。

3.3 阵列长度的控制

在阵列中,如中间不存在分层现象,一般认为阵列的长度即为 CNTs 的长度。由于阵列中 CNT 本身会有所弯曲,实际长度可能比阵列高度大 10% ~ 100%。由于极大长径比的 CNT 在 c 轴方向的导电性、导热性及力学强度十分优异,所以要获得极高性能的宏观材料,高长径比是基本要求。近年来大量阵列的研究工作均围绕提高阵列的长径比展开。

由于阵列生长的复杂性,目前长度超过 1 mm 的超长阵列生长可称之为是一门艺术,即通过优化生长条件和长时间反应来实现超长阵列的生长。这类阵列的长径比一般在数万到数十万,分子量可达 10¹³。例如,解思深等^[17]在 1998 年就通过 48 h 的生

长获得了长度高达 2 mm 的阵列。吴德海等^[37]通过浮游催化剂条件的精确控制,在 4 h 内获得长度高达 6 mm 的阵列。Eres 等^[42]采用基板上的铁作为催化剂,适时进行催化剂的补充,使得催化剂实现有效补给,获得了更长的阵列,实现了阵列结构的调变。

诸多研究组的阵列生长曲线表明,在阵列生长初期,呈现出较好的线性增长区域(图 5);但是,随着反应时间的延长,位于底部的催化剂或者逐渐失活,或者由于扩散的限制,使线性增长趋势变缓。不同研究组的生长速度由于 CNT 制备体系以及工艺的不同表现出较大的差别。一般生长速度最快的为 30 μm / min,但是生长到一定程度后,阵列的最终长度都存在不同程度的瓶颈。因此,很多研究集中在如何通过概念设计以及工艺条件优化方面,例如通过气氛调变或者改善扩散状态,以获得超长阵列。Hata 等^[25]通过在反应过程中引入 10⁻⁶ 量级的水蒸气,抑止催化剂底部的无定形碳的积累,制备了高度

达 2.5 mm 的单壁阵列。Li 等^[64]在反应过程引入水,在合适的温度下,制备了高度达 4.7 mm 的多壁阵列,比在相同条件下不引入水生长的阵列高度提高了 60%。另外, O₂、CO₂ 等均对催化剂失活及高选择性制备 CNT 有促进作用^[26, 65, 66]。因此,通过气氛调变抑止催化剂的失活是获得超长阵列的一个重要途径。另外,随着阵列的增长,扩散阻力会显著增加。Zhong 等人^[67]采用 Al₂O₃ (top, 0.5 mm) / Fe (0.5 mm) / Al₂O₃ (5 mm) 结构,通过图形化方法减少扩散阻力,获得了长度为 5.0 mm 的单壁阵列,为进一步获得超长阵列提供了积极有效的途径。

但也应该看到,自 1998 年解思深等制得 2 mm 碳管阵列以来,近 10 年的时间,虽然制备阵列的方法发展很快,最近几年在超长单、双壁碳管阵列制备方面也有突破,但阵列长度仅提高到目前的 6 mm 左右,进一步的提高还需在概念上有所突破。

3.4 阵列批量化制备

在过去十几年内,已有大量关于阵列的结构优势及其突出性能的研究报道,其中有很多研究成果发表在国际学术界顶级期刊上。大部分阵列制备的研究都集中在工艺可行性、结构调变、性能表征及应用上。虽然生产阵列的原料及催化剂均十分易得、价格便宜,但是由于其过程较为复杂,工程化研究并未深入开展。迄今已有的报道制备规模仅为 1 g/h^[34]。价格远远高于黄金,使得规模应用受到限制。

CNT 阵列相对于聚团来说,对 CNTs 的取向提出了严格的要求。上述各种制备方法都需要在一个基板上实现生长。Fujitsu 公司已实现在 300 mm 硅基板上大面积 CNT 阵列的生长(图 6a)^[68]。但是,

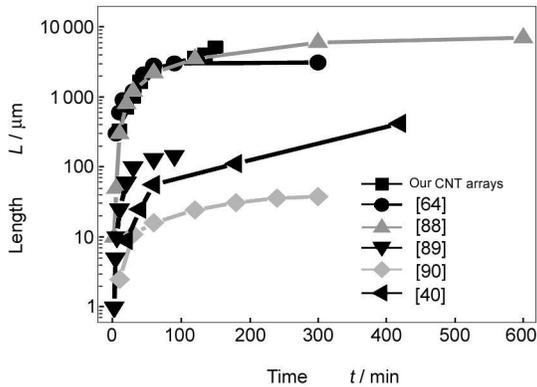


图 5 CNT 阵列的生长曲线

Fig. 5 Carbon nanotube arrays growth behavior

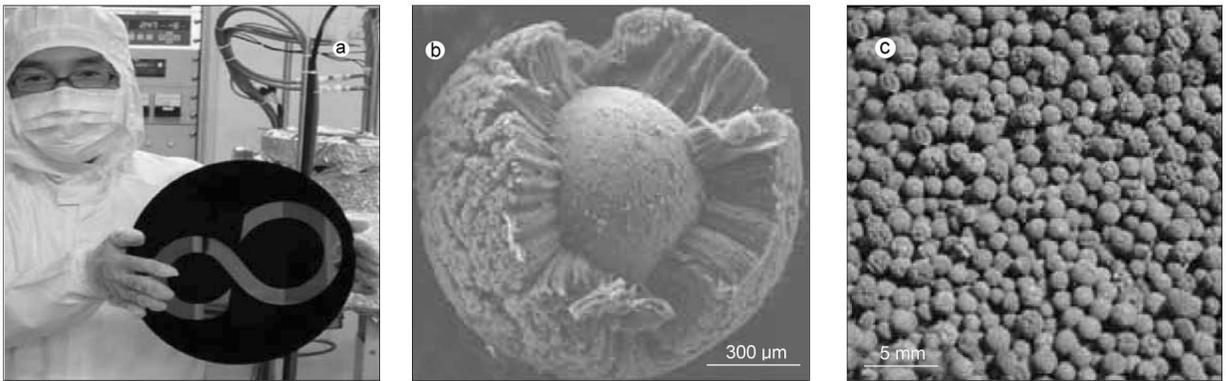


图 6 CNT 阵列的批量制备 (a) 采用直径 300 mm 硅基板实现大面积 CNT 阵列的生长^[68],

(b) 采用球面生长实现 CNT 阵列的批量制备^[69, 70]. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Fig. 6 Production of CNT arrays (a) CNT arrays grown on 300 mm Si wafers^[68], (b) & (c) CNT arrays grown on sphere^[69, 70]

无论在何种 CVD 过程中,基板的比表面积,即生长阵列的面积都非常有限,往往仅有几个平方厘米。且大多数基板呈现片状,不易流动,多为间歇操作,即反应结束,基板冷却后才能取出样品。使得反应器存在极大短路空间,反应效率低。因此,对于阵列的批量制备,一方面应提高单位面积 CNT 的产量,即增加长度;另一方面是增加有效比表面积,将大颗粒引入反应器作为阵列生长的基板。例如利用直径为 1 mm 的廉价陶瓷球,总体积为 1 L,其比表面积为 5 m^2 。这相当于约 10 000 片一寸硅片的比表面积。这样,大的比表面积,使 CNT 的生长空间得到了极大拓展。另外,颗粒具有很好的传输性,可以在反应的同时将颗粒原位移入移出反应器,从而实现阵列的连续制备。清华大学化工系反应工程实验室采用多种颗粒状物质,例如市售陶瓷球、石英砂、石英棉等,作为阵列生长基板,通过连续操作,可以获得 200 g/h 的 CNT 阵列(图 6b、6c)^[69,70]。

4 阵列的典型应用

由于阵列中 CNT 具有较好的取向、巨大的长径比、一致的长度,其本身就可以直接加工成很多功能器件,如场发射器件、芯片导热膜、分离膜等;同时, CNTs 极大的长径比及管间的相互作用,可使其直接用于纺丝及造纸,制备高强度、高韧性材料;还可利用其易分散性制成导电阈值很低的高分子导电复合材料、绝热材料等。下面从上述三个方面进一步阐明 CNT 阵列的应用。

4.1 阵列作为功能器件

由于 CNT 具有较好的取向,阵列本身就可以直接构建功能器件。CNT 具有很小的直径,可以直接作为场发射器件^[24]。CNT 阵列优良的力学性能和可压缩性,本身就是超级弹簧^[71],经过 1 000 次压缩后阵列仍可复原为原高度的 85%,性能优于目前所有的低密度塑料。利用 CNT 生长的选择性可以制备出 CNT 刷^[72],不仅具有高效的微孔清洁能力,还可以用于有机分子或金属离子的吸附。将定向阵列与高分子复合,可制出两端由 CNT 内腔连通的多孔薄膜^[73]。薄膜中由 CNT 内腔组成的孔道结构清晰,孔径不到 10 nm,气相分子、溶液中的离子都可在孔道内传输。通过一定的手段还可以实现孔道的选择性传输,因而无论是定向阵列薄膜还是其形成的材料,都有望应用于物质的过滤与分离^[74,75]。阵列本身可以在织物上生长,获得强度较好的材

料^[76]。连续且定向排列的碳管和高分子形成的复合材料也是下一代导热薄膜材料最理想的结构。Huang 等^[77]在表面掺入 0.4% 体积比的阵列使得体系的热导率由纯 S160 硅胶的 $0.52 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到了 $1.21 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。相比之下,同样比例的分散 CNT 基本无助于热导率的提高。Ivanov 等的^[78]研究结果表明,阵列导热具有各向异性,径向和轴向热导率比值高达 72,径向热导率高达 $15.3 \pm 1.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,和环氧树脂复合后也高达 $5.5 \pm 0.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,远高于目前用于微电子行业的热交换界面材料。显然,CNT 阵列本身就具有广泛的应用前景。

4.2 CNT 丝

CNT 丝目前主要通过阵列抽丝和浮游过程原位形成丝两种方法获得。2002 年,清华大学范守善等^[79]发展了一种合成“超顺排”阵列的方法,从该阵列中可以连续抽出 CNT 丝。这是一种获得 CNT 宏观体的重要方法。最近该研究组的可抽丝阵列规模由 1 英寸扩展到了 4 英寸^[80]。Baughman 等^[81]采用类似的方法将拉出来的丝进行加捻,其力学性质得到了明显的改善。之后该研究组利用此过程获得了透明、导电等多功能薄膜^[82]。近期,美国 Los Alamos 国家实验室的 L 等采用类似方法获得更长的 CNT 阵列,然后抽丝加捻,发现其具有更为优异的力学性能,其强度高达 1.91 GPa ^[83],杨氏模量高达 330 GPa 断裂伸长率高达 7.02%。目前这种 CNT 丝不仅仅是一种极好的强度材料,而且具有诸多功能,可以构建多种宏观应用,例如紫外偏振片、灯泡灯丝、场发射阴极的无汞的荧光灯、大发射电流的冷发射体、发热体、人工肌肉等^[79-86]。

4.3 CNT 阵列分散后的应用

阵列中的 CNT 相对较长,具有极好的分散性。通过高速剪切可获得和空气密度相当的 CNT 气凝胶,可望直接构建 CNT 宏观器件。即使打散后和高分子复合形成的材料,也体现出极为优异的性能。Moisala 等^[87]采用长度 80 μm 的 CNT 阵列和环氧树脂复合,发现其渗流导电临界值小于质量分数 0.005%,比单壁 CNTs 小一到两个数量级(图 7);作为导电材料,热导率也有所增加,和聚团 CNTs 相比,呈现出极好的性能。由于阵列中 CNTs 具有更大的长径比,容易宏观操作,因此 CNTs 在导电、导热、力学增强、传感器件、场发射等领域具有更为广泛的应用。

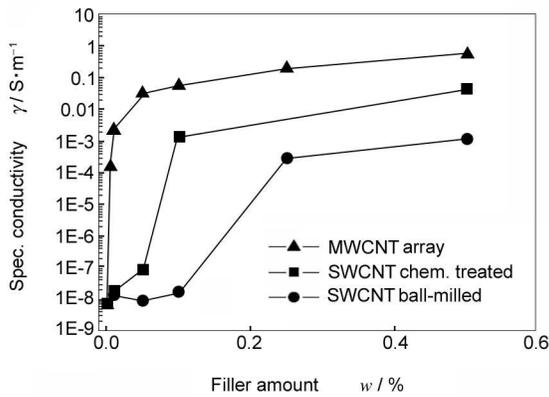


图 7 CNT 所制导电复合材料的性能^[87]

Fig. 7 Electrical conductivity of the composite materials as a function of nanotube content. The array with an electrical percolation threshold of mass fraction $< 0.005\%$, which was obviously lower than single walled carbon nanotube^[87].

5 结语

CNT 阵列的研究和开发为纳米材料提供了新的结构、性能和应用,极大地丰富了炭材料的种类和应用领域。阵列发现近 10 年来的研究不断深入,其能够实用是推动阵列研究的主要动力。可以预见,低成本、大批量可控制备阵列仍是今后人们关注和研究的重点。

参考文献

- [1] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. Carbon nanotubes—the route toward applications [J]. *Science* 2002, **297** (5582): 787-792.
- [2] 吴 锋, 徐 斌. 碳纳米管在超级电容器中的应用研究进展 [J]. *新型炭材料*, 2006, **21**(2): 176-185.
(WU Feng XU Bin. Progress on the application of carbon nanotubes in supercapacitors [J]. *New Carbon Materials* 2006, **21**(2): 176-185.)
- [3] LI Zhong, YING Zhe, LIU Min, et al. Preparation and tensile properties of MWNT/polypropylene composite fibers by melt spinning [J]. *New Carbon Materials* 2006, **20**(2): 108-114.
(李 仲, 英 哲, 刘 敏, 等. 熔融纺丝方法制备纳米碳管/聚丙烯复合纤维及其拉伸性能 [J]. *新型炭材料*, 2006, **20**(2): 108-114.)
- [4] 王茂章, 李 峰, 杨全红, 等. 由不同碳源合成及制备纳米碳管的进展 [J]. *新型炭材料*, 2003, **18**(4): 250-264.
(WANG Mao-zhang LI Feng YANG Quan-hong et al. Advances in synthesizing and preparing carbon nanotubes from different carbon sources [J]. *New Carbon Materials* 2003, **18**(4): 250-264.)
- [5] 李 颖, 李轩科, 刘 朗. 不同原料气催化热解法制备碳纳米管的研究 [J]. *新型炭材料*, 2004, **19**(4): 298-302.
(LI Ying LI Xuan-ke LIU Lang. The production of CNTs by catalytic decomposition of different source gases [J]. *New Carbon Materials* 2004, **19**(4): 298-302.)
- [6] 刘云芳, 沈曾民, 马宝海, 等. 碳源对碳纳米管形态的影响 [J]. *新型炭材料*, 2003, **18**(4): 295-300.
(LIU Yun-fang SHEN Zeng-min MA Bao-hai et al. The effect of carbon source on the morphology of carbon nanotubes [J]. *New Carbon Materials* 2003, **18**(4): 295-300.)
- [7] Wang Y, Wei F, Luo G H, et al. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor [J]. *Chemical Physics Letters* 2002, **364**(5-6): 568-572.
- [8] 张群峰, 余 皓, 罗国华, 等. 流化床 CVD 法制备单壁碳纳米管: 反应温度与时间的影响 [J]. *新型炭材料*, 2006, **21**(4): 349-354.
(ZHANG Qun-feng YU Hao LUO Guo-hua et al. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition of methane in a fluidized bed reactor: temperature and reaction time effects [J]. *New Carbon Materials* 2006, **21**(4): 349-354.)
- [9] Ajayan P M, Stephan O, Collex C, et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin/nanotube composite [J]. *Science* 1994, **265**(5176): 1212-1214.
- [10] de Heer W A, Bacsar W S, Chatelain A, et al. Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties [J]. *Science* 1995, **268**(5212): 845-847.
- [11] Walters D A, Casavant M J, Qin X C, et al. In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters* 2001, **338**: 14-20.
- [12] Rao S G, Huang L, Setyan W, et al. Large-scale assembly of carbon nanotubes [J]. *Nature* 2003, **425**: 36-37.
- [13] Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes [J]. *Science* 2000, **290**: 1331-1334.
- [14] Huang S M, Maynor B, Cai X Y, et al. Ultralong well-aligned single-walled carbon nanotube architectures on surfaces [J]. *Advanced Materials* 2003, **15**: 1651-1655.
- [15] Yu H, Zhou W P, Ning G Q, et al. Fabrication of ordered single-walled carbon nanotube performs [J]. *Carbon* 2005, **43**(10): 2232-2234.
- [16] Li W, Xie S S, Qian L X, et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes [J]. *Science* 1996, **274**(5293): 1701-1703.
- [17] Pan Z W, Xie S S, Chang B H, et al. Very long carbon nanotubes [J]. *Nature* 1998, **394**(6694): 631-632.
- [18] Che G, Lakshmi B, Martin C R, et al. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method [J]. *Chemistry of Materials* 1998, **10**: 260-267.
- [19] 居 艳, 李凤仪, 魏任重, 等. 多孔氧化铝模板法制备取向碳纳米管阵列的研究进展 [J]. *现代化工*, 2004, **24**(4): 27-30.
(JU Yan LI Feng-yi WEI Ren-zhong et al. Advances in synthesis of aligned carbon nanotube arrays in anodic alumina

- oxide templates[J]. *Modern Chemical Industry* 2004, **24**(4): 27-30.)
- [20] Terrones M, G Robert N, Olivares J et al. Controlled production of aligned-nanotube bundles [J]. *Nature* 1997, **388** (6637): 52-55.
- [21] Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass[J]. *Science* 1998, **282** (5391): 1105-1107.
- [22] Huang Z P, Wu J W, Ren Z F, et al. Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition[J]. *Applied Physics Letters* 1998, **73**(26): 3845-3847.
- [23] M elechko A V, M eikulov V I, M cKnight T E, et al. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly [J]. *Journal of Applied Physics* 2005, **97**(4): 104-130.
- [24] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties[J]. *Science* 1999, **283**(5401): 512-514.
- [25] Hata K, Futaba D N, Mizuno K, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes[J]. *Science* 2004, **306**(5700): 1362-1364.
- [26] Zhang G Y, Mann D, Zhang L, et al. Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2005, **102**: 16141-16145.
- [27] Murakami Y, Chiashi S, Miyauchi Y, et al. Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates[J]. *Chemical Physics Letters* 2004, **385**: 298-303.
- [28] Maniyan S, Einarsson E, Murakami Y, et al. Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters* 2005, **403**: 320-323.
- [29] Sen R, Govindaraj A, Rao C N R. Metal-filled and hollow carbon nanotubes obtained by the decomposition of metal-containing free precursor molecules [J]. *Chemistry of Materials* 1997, **9**: 2078-2081.
- [30] Sen R, Govindaraj A, Rao C N R. Carbon nanotubes by the metallocene route [J]. *Chemical Physics Letters* 1997, **267**: 276-280.
- [31] Liu C, Cheng H M, Cong H T, et al. Synthesis of macroscopically long ropes of well-aligned single-walled carbon nanotubes [J]. *Advanced Materials* 2000, **12**(16): 1190-1192.
- [32] Zhu H W, Xu C L, Wu D H, et al. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands [J]. *Science* 2002, **296**: 884-886.
- [33] Andrews R, Jacques D, Rao A M, et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization [J]. *Chemical Physics Letters* 1999, **303** (5-6): 467-474.
- [34] Singh C, Shaffer M S P, Kozioł K K, et al. Towards the production of large-scale aligned carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters* 2003, **372** (5-6): 860-865.
- [35] Kim K E, Kim K J, Jung W S, et al. Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene [J]. *Chemical Physics Letters* 2005, **401**(4-6): 459-464.
- [36] Lee C J, Lyu S C, Cho Y R, et al. Diameter-controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition [J]. *Chemical Physics Letters* 2001, **341**(3-4): 245-249.
- [37] Zhang X F, Cao A Y, Wei B Q, et al. Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays [J]. *Chemical Physics Letters* 2002, **362**(3-4): 285-290.
- [38] Wei B Q, Vajtai R, Jung Y, et al. Organized assembly of carbon nanotubes: Curing refinements help to customize the architecture of nanotube structures [J]. *Nature* 2002, **416**(6880): 495-496.
- [39] Tapasztó L, Kertész K, Vertesy Z, et al. Diameter and morphology dependence on experimental conditions of carbon nanotube arrays grown by spray pyrolysis [J]. *Carbon* 2005, **43** (5): 970-977.
- [40] Singh C, Shaffer M S, Windle A H. Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method [J]. *Carbon* 2003, **41**(2): 359-368.
- [41] Barreiro A, Sellmann D, Pichler T, et al. On the effects of solution and reaction parameters for the aerosol-assisted CVD growth of long carbon nanotubes [J]. *Applied Physics A* 2006, **82**(4): 719-725.
- [42] Eres G, Pürätzky A A, Geoegehan D B, et al. In situ control of the catalyst efficiency in chemical vapor deposition of vertically aligned carbon nanotubes on predeposited metal catalyst films [J]. *Applied Physics Letters* 2004, **84**(10): 1759-1761.
- [43] Kukovitsky E F, L'vov S G, Sainov N A. VLS growth of carbon nanotubes from the vapor [J]. *Chemical Physics Letters* 2000, **317**: 65-70.
- [44] Liu L, Fan S S. Isotope labeling of carbon nanotubes and a formation of C-12-C-13 nanotube junctions [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2001, **123**(46): 11502-11503.
- [45] Qian W Z, Wei F, Liu T, et al. The formation mechanism of the coaxial carbon metal nanowires in a chemical vapor deposition process [J]. *Solid State Communications* 2003, **126** (7): 365-367.
- [46] Li X S, Cao A Y, Jung Y J, et al. Bottom-up growth of carbon nanotube multilayers: Unprecedented growth [J]. *Nano Letters* 2005, **5**(10): 1997-2000.
- [47] Zhu L B, Xu J W, Xiao F, et al. The growth of carbon nanotube stacks in the kinetics-controlled regime [J]. *Carbon* 2007, **45**(2): 344-348.
- [48] Xiang R, Luo G H, Qian W Z, et al. Encapsulation, compensation, and substitution of catalyst particles during continuous growth of carbon nanotubes [J]. *Advanced Materials* 2007, **19**(11): 1407-1411.
- [49] Zhang L, Li Z R, Tan Y Q, et al. Influence of a top crust of

- entangled nanotubes on the structure of vertically aligned forests of single-walled carbon nanotubes[J]. *Chemistry of Materials* 2006, **18**: 5624-5629.
- [50] Zhang Q, Zhou W P, Qian W Z, et al Synchronous growth of vertically aligned carbon nanotube forest with pristine internal stress in the floating catalyst process[J]. *The Journal of Physical Chemistry Part C*, 2007, DOI: 10.1021/jp073218h
- [51] Qian W Z, Liu T, Wei F, et al Carbon nanotubes containing iron and molybdenum particles as a catalyst for methane decomposition[J]. *Carbon* 2003, **41**(4): 846-848.
- [52] Ning G Q, Wei F, Wen Q, et al Improvement of Fe/MgO catalysts by calcination for the growth of single- and double-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(3): 1201-1205.
- [53] Ning G Q, Liu Y, Wei F, et al Porous and lamella-like Fe/MgO catalysts prepared under hydrothermal conditions for high-yield synthesis of double-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(5): 1969-1975.
- [54] Zhang L, Tan Y Q, Resasco D E. Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of CoAl₂O₃ catalyst particles[J]. *Chemical Physics Letters* 2006, **422**: 198-203.
- [55] Wang W H, Hong T H, Kuo C T. Super growth of vertically aligned SWCNTs using self-assembled nanoparticles from CoCrPO_x ultra-thin film[J]. *Carbon* 2007, **45**(1): 97-102.
- [56] Gunjishima I, Inoue T, Yamamoto S, et al Synthesis of vertically aligned double-walled carbon nanotubes from highly active Fe-V-O nanoparticles[J]. *Carbon* 2007, **45**(6): 1193-1199.
- [57] Hiramatsu M, Deguchi T, Nagao H, et al Area-selective growth of aligned single-walled carbon nanotube films using microwave plasma-enhanced CVD[J]. *Diamond and Related Materials* 2007, **16**(4-7): 1126-1130.
- [58] Zhong G F, Iwasaki T, Honda K, et al Very high yield growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes by point-area microwave plasma CVD[J]. *Chemical Vapor Deposition* 2005, **11**(3): 127-130.
- [59] Hinoaka T, Yamada T, Hata K, et al Synthesis of single- and double-walled carbon nanotube forests on conducting metal foils[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**: 13338-13339.
- [60] Xu Y Q, Flor E, Kim J M, et al Vertical array growth of small diameter single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**: 6560-6561.
- [61] Yamada T, Nanai T, Hata K, et al Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts[J]. *Nature Nanotechnology*, 2006, **1**(2): 131-136.
- [62] Talapatra S, Kar S, Pal S K, et al Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals[J]. *Nature Nanotechnology*, 2006, **1**(2): 112-116.
- [63] Chakrabarti S, Kume H, Pan L J, et al Number of walls controlled synthesis of millimeter-long vertically aligned brushlike carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Part C*, 2007, **111**(8): 1929-1934.
- [64] Li Q W, Zhang X F, DePaula R F, et al Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning[J]. *Advanced Materials* 2006, **18**(23): 3160-3163.
- [65] Wen Q, Qian W Z, Wei F, et al CO₂-assisted SWNT growth on porous catalysts[J]. *Chemistry of Materials* 2007, **19**(6): 1226-1230.
- [66] Wen Q, Qian W Z, Wei F, et al Oxygen-assisted synthesis of SWNTs from methane decomposition[J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**: 215-216.
- [67] Zhong G F, Iwasaki T, Robertson J, et al Growth kinetics of 0.5cm vertically aligned single-walled carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Part B*, 2007, **111**(8): 1907-1910.
- [68] Rao A. CNT ordered arrays and CNT single replacement[A]. *WTEC Workshop International R&D of Carbon Nanotube Manufacturing and Applications*[C]. 2007.
- [69] Xiang R, Luo G H, Qian W Z, et al Large area growth of aligned CNT arrays on spheres towards the mass and continuous production[J]. *Chemical Vapor Deposition* 2007, DOI: 10.1002/cvde.200704249.
- [70] 魏 飞, 罗国华, 项 荣. 一种大批量制备超长 CNT 阵列的方法及其装置[P]. 中国专利: CN 1724343 A, 2006-01-25. (Wei F, Luo G H, Xiang R. A method and installation for mass production of super long carbon nanotube arrays[P]. Chinese Patent CN 1724343 A, 2006-01-25.)
- [71] Cao A Y, Dickrell P L, Sawyer W G, et al Super-compressible foam like carbon nanotube films[J]. *Science* 2005, **310**(5752): 1307-1310.
- [72] Cao A Y, Veedu V P, Li X S, et al Multifunctional brushes made from carbon nanotubes[J]. *Nature Materials* 2005, **4**(7): 540-545.
- [73] Hinds B J, Chopra N, Rantell T, et al Aligned multiwalled carbon nanotube membranes[J]. *Science* 2004, **303**: 62-65.
- [74] Srivastava A, Srivastava O N, Talapatra S, et al Carbon nanotube filters[J]. *Nature Materials* 2004, **3**(9): 610-614.
- [75] Li X S, Zhu G Y, Dordick J S, et al Compression modulated tunable-pore carbon nanotube membrane filters[J]. *Small* 2007, **3**(4): 595-599.
- [76] Veedu V P, Cao A Y, Li X S, et al Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon nanotube forests[J]. *Nature Materials* 2006, **5**(6): 457-462.
- [77] Huang H, Liu C H, Wu Y, et al Aligned carbon nanotube composite films for thermal management[J]. *Advanced Materials* 2005, **17**(13): 1652-1656.
- [78] Ivanov I, Puzek A, Eres G, et al Fast and highly anisotropic thermal transport through vertically aligned carbon nanotube arrays[J]. *Applied Physics Letters* 2006, **89**(22): 223110.
- [79] Jiang K H, Liu Q Q, Fan S S. Nanotechnology Spinning continuous carbon nanotube yarns-Carbon nanotubes weave their way into a range of imaginative macroscopic applications[J].

- Nature 2002, **419**(6909): 801.
- [80] Zhang X B, Jiang K L, Teng C, et al Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays [J]. Advanced Materials 2006, **18** (12): 1505-1510.
- [81] Zhang M, Atkinson K R, Baughman R H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology [J]. Science 2004, **306**(5700): 1358-1361.
- [82] Zhang M, Fang S L, Zakhidov A A, et al Strong transparent multifunctional carbon nanotube sheets [J]. Science 2005, **309**(5738): 1215-1219.
- [83] Zhang X F, Li Q W, Tu Y, et al Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays [J]. Small 2007, **3**(2): 244-248.
- [84] Mirfakhrai T, Oh J, Kozlov M, et al Electrochemical actuation of carbon nanotube yarns [J]. Smart Materials & Structures 2007, **16**(2): S243-S249.
- [85] Bogdanovich A, Bradford P, Mungalov D, et al Fabrication and mechanical characterization of carbon nanotube yarns 3-D braids and their composites [J]. Sample Journal 2007, **43** (1): 6-19.
- [86] Ahn H S, Sinha N, Zhang M, et al Pool boiling experiments on multiwalled carbon nanotube (MWCNT) forests [J]. Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME 2006, **128** (12): 1335-1342.
- [87] Moisala A, Li Q, Kinloch I A, et al Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites [J]. Science and Technology 2006, **66** (10): 1285-1288.
- [88] Zhang X F. Synthesis of ultra-long aligned carbon nanotube films with high growth rate [D]. Beijing: Tsinghua University, 2003.
- [89] Cao A Y. Study on the aligned growth of carbon nanotube films [D]. Beijing: Tsinghua University, 2001.
- [90] Qian D L. Multiwalled carbon nanotube CVD synthesis modification and composite applications [D]. Kentucky: University of Kentucky, 2001.

Progress on aligned carbon nanotube arrays

WEI Fei ZHANG Qiang QIAN Wei-zhong XU Guang-hui XIANG Rong

WEN Qian WANG Yaao LUO Guo Hua

(Beijing Key laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Current research advances on CNT arrays are reviewed with an emphasis on synthesis. The growth mechanism, structure modulation and mass production of CNT arrays are also discussed. Various applications of the as-grown CNT arrays, CNT yarns and dispersed CNTs from the arrays in a composite, strength enhancement and functional devices are also summarized. It is pointed that the research trend on CNT arrays should be emphasized for the large scale production of CNT arrays and their applications.

Keywords Carbon nanotube arrays; Synthesis; Application

Foundation item: A Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of PR China (200548), Natural Science Foundation of China (20606020), China National program (2006CB932702), Key Project of Chinese Ministry of Education (106011).

Author Introduction: WEI Fei (1962-), male Professor engaged in synthesis and applications of carbon nanotubes and catalytic reaction engineering. E-mail: weifei@foxmail.com