



超顺排碳纳米管阵列、薄膜、长线——通向应用之路

姜开利*, 王佳平, 李群庆, 刘亮, 刘长洪, 范守善*

清华大学物理系, 清华-富士康纳米科技研究中心, 北京 100084

*联系人, E-mail: JiangKL@tsinghua.edu.cn; fss-dmp@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2011-01-25; 接受日期: 2011-02-18

国家自然科学基金(批准号: 50825201, 10704044, 90921012)、霍英东教育基金会(编号: 111049)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB935301)资助项目

摘要 碳纳米管阵列是一种通过自组织形成的有序碳纳米管集体, 其中的碳纳米管垂直于基底排列起来. 超顺排碳纳米管阵列是一种特殊的碳纳米管阵列, 其独特之处在于可以直接抽出连续的碳纳米管薄膜. 该碳管薄膜仅有几十纳米厚, 既透明又导电, 其中的碳管沿抽拉方向平行排列. 如果让拉出的薄膜通过一挥发性溶剂, 或者采用边拉边绞的方式, 该碳管薄膜又可以收缩成长线. 该收缩后的长线具有高的力学强度和杨氏模量, 是电的良导体. 这些连续的薄膜和长线, 将纳米级的碳管变成宏观可操控的客体, 将碳纳米管优异的物理化学性质带到各种宏观应用, 打开了一条从纳米世界通向宏观应用之路. 该文将介绍超顺排碳纳米管在宏观尺度的应用和基于超顺排碳纳米管的产品, 如高分辨透射电子显微镜用碳纳米管微栅, 透明柔性可拉伸的碳纳米管薄膜扬声器, 碳纳米管触摸屏等.

关键词 碳纳米管, 阵列, 薄膜, 长线, 超顺排

PACS: 81.05.Uw, 81.07.De, 81.15.Gh

碳纳米管具有完美的一维管式结构, 拥有密度低, 力学强度高, 导热导电性好等优异的物理性质, 因此自被 Iijima^[1]发现以来广受关注, 成为纳米科技研究领域中的热点, 研究人员们展示了各种各样可能的应用. 对于这样一种具有众多优异性质和广阔应用前景的纳米材料, 我们相信一定会得到产业界的大规模应用. 然而挑战在于如何在宏观尺度下保持碳纳米管在纳米尺度下的优异性质? 进一步能否做到真正的商业化产品?

本文将回顾过去的 8 年中, 我们在该方向上的进展. 从 2002 年发现超顺排碳纳米管阵列^[2], 到

实现其大规模可控合成, 再到物性和应用的进一步探索, 直至实现产品化. 通过超顺排碳纳米管阵列, 我们将纳米级的碳管变成宏观可操控的客体, 将碳纳米管优异的物理化学性质带到各种宏观应用, 打开了一条从纳米世界通向宏观应用之路.

1 从碳纳米管粉末到超顺排阵列

1.1 从碳纳米管粉末到碳纳米管阵列

碳纳米管的合成方法主要有 3 种: 电弧放电^[3],

引用格式: 姜开利, 王佳平, 李群庆, 等. 超顺排碳纳米管阵列、薄膜、长线——通向应用之路. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 390–403
Jiang K L, Wang J P, Li Q Q, et al. Superaligned arrays, films, and yarns of carbon nanotubes: a road toward applications (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 390–403, doi: 10.1360/132011-117

激光蒸发^[4]、化学气相沉积(CVD)^[5]。同其他两种方法相比, CVD 方法的缺点是合成的碳纳米管缺陷密度比前两种高, 但这个问题可通过后期热处理解决。其优点是可控的参数多, 合成温度低, 与现有半导体工艺兼容, 易于实现量产等。因此工业化生产通常采用 CVD 的方法合成碳纳米管。这种方法是用含碳气体作为前驱物, 在加热炉中的催化剂上分解后形成碳纳米管。

工业化 CVD 合成碳纳米管通常采用粉末形态的催化剂, 其优点是可以成吨生产。其缺点是碳纳米管在过渡金属催化剂粉末上的无序生长, 合成出来的碳纳米管通常是弯曲形态的, 意味着有高的缺陷密度; 碳管直径分布很离散; 另外, 碳纳米管通常杂乱无章地互相缠绕在一起, 团聚现象很普遍, 分散的效率低(图 1(a))。

另一种催化剂的形态是沉积在平面基底上的薄膜, CVD 生长之后, 形成碳纳米管阵列。这种垂直于基底生长的碳纳米管阵列(也有人称为碳纳米管森林)是由中国科学院物理研究所解思深教授领导的科研小组于 1996 年率先合成出来^[6]。1998 年他们小组又将阵列高度做到宏观尺度(mm 量级)。同年, 纽约州立大学的任志锋教授领导的研究组利用等离子体增强热丝 CVD 方法在玻璃基底上以较低的温度合成出垂直于基底的碳纳米管阵列^[7]。1999 年我们研究组范守善教授与斯坦福大学戴宏杰教授合作发展了碳纳米管阵列在硅基底上定位定向合成方法^[8]。

与粉末催化剂上无序生长的碳纳米管粉末绝然不同, 阵列中的碳纳米管垂直于基底彼此平行排列, 自组织形成一种有序结构。此外阵列中的碳纳米管直径分布很集中均一, 长度也几乎一致。因此, 碳纳米管阵列是代表高质量碳纳米管的有序结构(图 1(b))。

1.2 从碳纳米管阵列到超顺排阵列

由于碳纳米管阵列中的碳管具有几乎一致的高度, 阵列的高度就反映了碳纳米管的长度, 从其随时间的变化即可测出碳纳米管的生长速率。于是在 2001~2002 年之间, 我们利用碳纳米管阵列的生长来研究碳纳米管的生长动力学。在调节碳纳米管生长速率的过程中, 我们发现了一种特别的阵列, 当我们试图从中拔出一束碳纳米管时, 我们得到的不是一

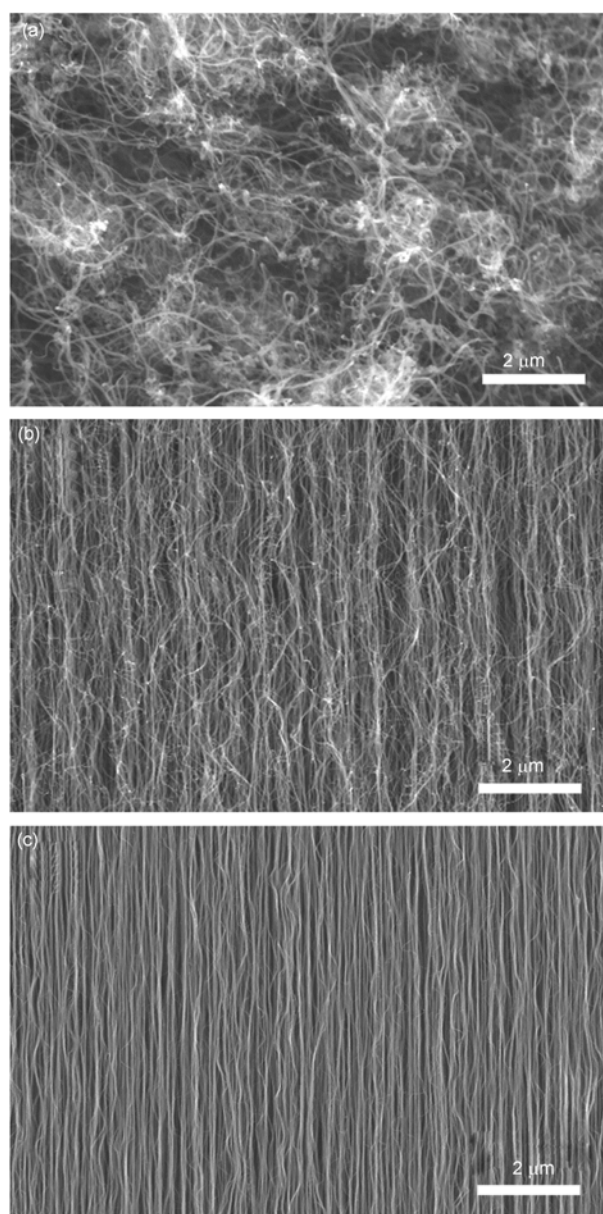


图 1 碳纳米管粉末(a)、普通阵列(b)和超顺排阵列(c)的扫描电子显微镜图^[10]

Figure 1 SEM images of carbon nanotube powder (a), ordinary array (b), and super-aligned array (c). ((b) and (c) Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission from ref. [10]).

束阵列高度的碳管, 而是一条连续的碳纳米管薄丝带! 这个过程宛如从蚕茧中抽丝一般。进一步的电子显微镜表征表明, 同普通阵列相比, 这种能够抽丝的阵列中的碳纳米管更直, 排列得更加整齐有序, 于是我们把这种能够直接抽丝的阵列命名为超顺排阵列(图 1(c))。

直接从超顺排碳纳米管阵列中抽出连续的薄丝带仅有几十纳米厚, 由通过范德华力首尾相连的碳纳米管组成, 因此既透明又导电, 将其直接搭在两个金属电极之间, 在真空中通以电流可以发出白炽光, 因此可以用作灯泡的灯丝. 由于碳纳米管沿抽拉方向排列, 因此发出的光是线偏振光. 同样利用单一方向排列的特点, 以及透明的特点, 直接抽拉出来的薄丝带可以直接用作偏振片, 可以工作到紫外光的波长范围^[2].

以上两个应用的例子可以表明, 从超顺排碳纳米管阵列中连续抽出薄丝带, 可以直接将纳米级的碳管变成宏观可操控的客体, 方便地把碳纳米管优异的物理化学性质带到宏观应用, 预示着或许可以打开一条从纳米世界通向宏观应用之路.

1.3 超顺排碳纳米管阵列的研究路线

超顺排碳纳米管阵列的发现为我们实现碳纳米管的宏观应用带来了希望, 然而要真正打开一条从纳米世界通向宏观应用之路, 我们还面临一些巨大挑战. (i) 能否实现超顺排碳纳米管的大规模批量生产, 以满足产业的需求? (ii) 能否控制超顺排碳纳米管的直径, 并最终合成出超顺排单壁碳纳米管阵列? (iii) 能否实现真正的产业应用?

从 2002 年起, 我们围绕这 3 个研究方向开展了系统的研究工作.

首先, 我们于 2005 年实现了 4 inch (1 inch = 2.54 cm) 硅片上超顺排碳纳米管阵列的批量合成^[9], 于 2008 年实现了 8 inch 硅片上超顺排碳纳米管阵列的批量合成. 其次, 我们于 2007 年实现了超顺排碳纳米管阵列的直径控制, 目前最细的纪录是实现了超顺排三壁碳纳米管阵列的可控合成^[10]. 在产业应用方面, 我们研制出很多基于超顺排碳纳米管的应用, 例如场发射和热发射电子源^[11-18], 高强度导电纤维^[9,19,20], 超级电容器和锂离子电池用的电极材料^[21,22], 扬声器^[23], 白炽光显示器^[24], 表面增强拉曼基底材料^[25], 碳纳米管高分子复合材料等^[26,27], 其中高分辨电子显微镜用碳纳米管微栅^[28]和手机用碳纳米管触摸屏^[29]已经进入产业化阶段.

经过 8 年的努力, 2002 年发现的超顺排碳纳米管阵列已经打开了一条从纳米世界通向宏观应用的产业之路. 从 2004 年开始, 陆续有其他的研究小组加

入到该领域^[30-37].

2 超顺排碳纳米管阵列、薄膜和长线的制备

2.1 碳纳米管超顺排阵列和普通阵列的对比

碳纳米管阵列是一种通过自组织形成的有序结构, 其中的碳纳米管垂直于基底彼此平行排列, 具有纯度高, 质量高, 近似单一取向等优点. 纯度高这里指的是除了碳纳米管的头部和根部, 阵列中没有金属催化剂杂质. 质量高指的是其中的碳纳米管很直, 与粉末催化剂长出的弯曲碳纳米管形成鲜明的对比. 近似单一取向的意思是碳纳米管都近似垂直于基底. 普通阵列的扫描电子显微图像表明, 其中的碳管并非完美地排列, 而是有一定程度的随机取向性. 而超顺排阵列的扫描电子显微图像则表明其中碳管的有序排列程度则远优于普通阵列. 所以超顺排阵列和普通阵列表面上的区别是顺排程度不同(图 1(b), (c)), 这也是“超顺排”一词的由来. 注意到更高的顺排程度实际上是高成核密度和单一尺寸分布的结果, 于是超顺排阵列区别于普通阵列的第一个重要特征是碳纳米管更高的面密度和更窄的直径分布.

严格讲来, 超顺排阵列和普通阵列的最本质的区别是能否直接从中抽出连续的丝带或薄膜. Baughman 教授领导的研究小组宣称阵列上表面杂乱纠缠的碳管对于抽丝起到关键作用^[30,31]. 然而事实并非如此, 因为如果利用氧等离子体把这层杂乱的碳纳米管刻蚀掉, 超顺排阵列仍旧可以抽丝. 另一个证据是如果把一个超顺排阵列重新放到炉子里再运行一次生长的程序, 那么这个阵列就变得不能抽丝了. 此种情况下顶部的杂乱碳管层没有改变只是碳纳米管表面沉积了一层无定形碳. 这层无定形碳使碳纳米管之间的范德华力变弱, 从而导致不能抽丝. 我们因而确信抽丝能力来源于相邻碳纳米管之间很强的范德华力. 干净平整的表面之间范德华力比肮脏粗糙表面之间的要大很多, 因此超顺排阵列区别于普通阵列的第二个重要特征是非常干净的碳管表面.

总结起来讲, 能够合成出超顺排碳纳米管阵列的先决条件是: 窄的催化剂颗粒尺寸分布, 高的成核密度, 和维持干净的碳纳米管表面. 窄的催化剂颗粒尺寸分布和高的成核密度可以使相邻的碳纳米管之

间有更多的接触点, 而干净的碳纳米管表面可以导致强的范德华力. 当你试图从超顺排阵列中拔出一束碳纳米管时, 相邻碳管之间强的范德华力使其首尾相连形成连续的碳纳米管丝带或薄膜.

2.2 超顺排碳纳米管阵列的可控合成

合成超顺排碳纳米管阵列要遵守的基本原则是: 制备出尺寸分布窄的催化剂颗粒, 实现高的成核密度, 同时保证碳纳米管表面干净. 通常高的成核密度要求高的过饱和度, 而高的过饱和度必然导致无定形碳在碳纳米管表面的高沉积速率, 从而降低范德华力. 所以必须在高成核密度和干净表面之间找到一个折衷的条件. 在我们的实验中选用乙炔为碳源气, 原因是乙炔的成本低, 生长温度低^[9,10]. 其他研究小组也有用乙烯来合成超顺排碳纳米管阵列^[32-34], 生长需要的温度较高. 二者的差别在于, 乙炔可以直接被催化剂吸附并实现表面催化生长反应, 而乙烯需要先在较高温度下热解, 然后才能被催化剂吸附并完成表面催化生长的反应. 无论哪种情况, 都需要调节生长参数以保证高的成核密度和干净的碳管表面.

遵照这些基本原则, 我们成功地将超顺排碳纳米管阵列的合成规模从 1 inch 扩大到 4 inch, 随后又扩大到 8 inch. 然而要实现批量化合成, 最大的挑战是如何保证均匀性. 我们于是又发展了低压化学气相沉积(LP-CVD)系统^[9], 并在此系统中实现了均匀一致的超顺排碳纳米管阵列的批量化合成, 达到了工业化量产的要求.

尽管在超顺排阵列的规模化合成方向上取得了一些进展, 我们合成出的超顺排碳纳米管始终是多壁碳纳米管. 而对于薄膜晶体管的宏观应用, 半导体型的单壁碳纳米管更有优势. 如果能够合成出超顺排单壁碳纳米管阵列, 薄膜晶体管的制备工艺将变得异常简单. 只要从阵列中抽出单壁碳纳米管薄膜, 铺到基底上, 然后再进行普通的微加工工艺就可以了. 这将是一种低成本制备柔性薄膜晶体管的可行工艺, 它的开发成功将会使柔性显示变为现实.

我们于是在该方向上进行了深入的研究. 通过仔细调节催化剂的尺寸, 我们成功地将碳纳米管的直径从 15 nm 调控到 6 nm, 碳管壁的层数从 10 多层调控到 3 层^[10]. 所以目前为止, 我们的最好结果是实

现了超顺排三壁碳纳米管阵列的可控合成. 如何合成超顺排单壁碳纳米管阵列仍旧是一个挑战.

2.3 超顺排碳纳米管均匀薄膜、条纹膜和交叉膜

从超顺排阵列到碳纳米管薄膜的转换过程非常简单, 只要用镊子去超顺排阵列中拔一束碳纳米管出来, 就可以得到一条连续的碳纳米管丝带. 其宽度由起始碳管束的宽度决定. 如果超顺排阵列的质量非常好, 起始的窄丝带可以迅速地扩展成与硅片同宽的碳纳米管薄膜. 也可以用一个刀片直接从硅片上同时刮出位于一条直线上的碳纳米管, 可以直接得到一个宽度与刀片长度相同的碳纳米管薄膜. 如果超顺排阵列的质量不佳, 抽出的碳纳米管薄膜会随着长度的增加越来越窄, 直至宽度变为零. 这意味着这种质量不佳的超顺排阵列只能抽出有限尺寸的薄膜, 而不能实现连续抽出碳纳米管薄膜.

一个生长在 8 inch 硅片上的高质量超顺排阵列可以抽出 20 cm 宽的连续超顺排薄膜(图 2(a)), 其长度取决于阵列的高度和成核密度. 对于一个 8 inch 硅片上 300 μm 高的超顺排阵列, 一个典型的数据是可以抽出 200 m 长的薄膜.

从超顺排阵列中抽出的薄膜非常薄, 其厚度大约是几十纳米, 具体数值取决于阵列的高度. 因此这种超薄的碳纳米管薄膜的密度非常小(单位面积质量的典型值是 $1.5 \mu\text{g cm}^{-2}$), 透明度高(单层薄膜在 550 nm 的透过率约为 78%), 导电性好(单层薄膜方块电阻约为 1 k Ω), 单位面积热容极小(单层薄膜的典型值为 $7.7 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)^[23,29]. 另外由于碳纳米管沿抽拉方向平行排列, 其在发射光子和吸收光子时都会显示出偏振性^[2,10].

如果抽膜的方向不与阵列的基底平面平行, 而是成一个较大的角度, 那么抽出来的就不是一个均匀薄膜, 而是一个条纹状的薄膜. 该条纹膜的厚度在抽拉方向上周期性变化, 条纹的宽度与阵列的高度一致^[38]. 从条纹膜形成过程的显微视频可以清楚地看到碳纳米管首尾相连形成连续薄膜的过程, 从而证明了我们提出来的抽膜模型的正确性. 进一步的研究表明条纹膜中厚膜和薄膜连接的地方是热传导的瓶颈, 也是力学强度最弱的地方, 但不是电导的瓶颈. 这种条纹膜一方面可以用作高偏振度的面光源, 另一方面也有助于我们理解超顺排薄膜的形成过程. 这些结果有助于我们实现更多种薄膜的可控制备和

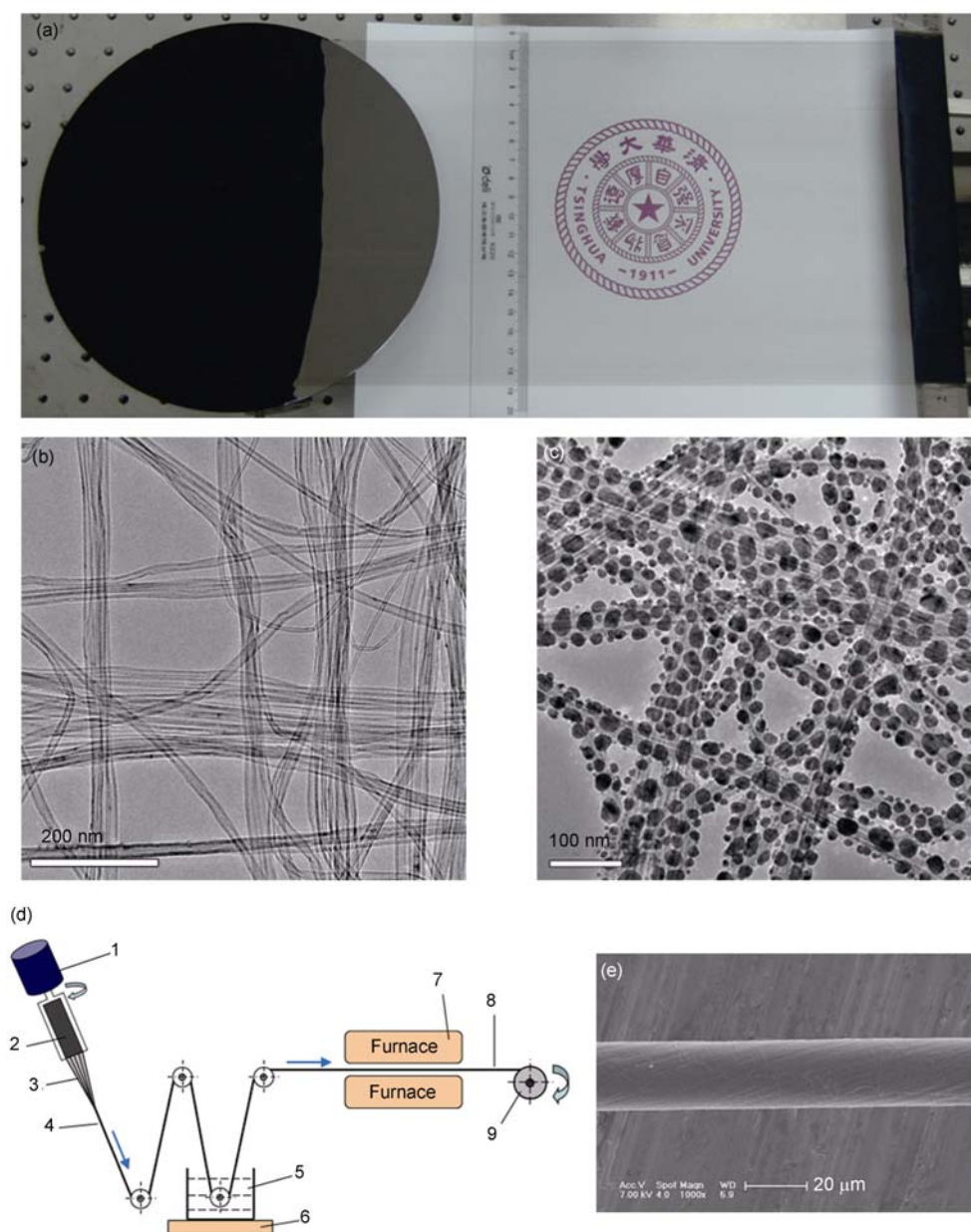


图2 超顺排碳纳米管薄膜、交叉膜和长线

(a) 从 8 inch 超顺排阵列中抽出透明导电的碳纳米管薄膜; (b) 超顺排碳纳米管交叉薄膜的透射电子显微镜照片; (c) 加载了银纳米颗粒的超顺排碳纳米管交叉薄膜的透射电子显微镜照片; (d) 机械加捻+溶液收缩法制备超顺排碳纳米管长线的装置示意图; (e) 机械加捻+溶液收缩后的碳纳米管线的扫描电子显微镜照片。1 示加捻电机; 2 示超顺排阵列; 3 示超顺排碳纳米管薄膜; 4 示加捻后的碳纳米管线; 5 示挥发性溶液; 6 示加热板; 7 示烘干炉; 8 示机械加捻+溶液收缩后的碳纳米管线; 9 示收线轴

Figure 2 Super-aligned CNT film, cross-stacked film, and long yarns. (a) Drawing transparent and conducting CNT film from super-aligned array on 8 inch wafer; (Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission from ref. [29]); (b) TEM images of cross-stacked super-aligned CNT film; (c) TEM images of cross-stacked super-aligned CNT film loaded with silver nanoparticles; ((b) & (c), Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission from ref. [25]); (d) schematic illustration of the experimental setup for preparing super-aligned CNT yarn by using a combination method of spin-twisting and volatile solvent shrinking (Copyright American chemical Society. Reproduced with permission from ref. [20]); (e) SEM images of the spin-twisted and shrunk yarn. 1-twisting motor, 2-super-aligned CNT array, 3-super-aligned CNT film, 4-spin-twisted CNT yarn, 5-volatile solvent, 6-heating plate, 7-drying furnace, 8-spin-twisted and shrunk yarn, 9-collecting spool.

进一步创造更多的实际应用.

进一步将几层超顺排薄膜按一定的角度堆叠起来, 就可以得到一个纳米孔隙度的导电网络, 我们称之为“超顺排交叉膜”(图 2(b))^[21,22,25~28]. BET 方法测出这种交叉膜的比表面积为 $97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ^[22]. 这种交叉膜的优点包括导电性好, 力学强度高, 比表面积大. 另外, 采用简单的物理蒸发或溶液加热分解等方法即可在碳纳米管表面形成金属或金属氧化物等的纳米颗粒, 形成独特的零维和一维复合纳米结构(图 2(c))^[21,22,25].

2.4 超顺排碳纳米管长线

如果超顺排薄膜经过某种挥发性溶剂, 如酒精、丙酮等, 薄膜便会自动收缩成致密的碳纳米管长线, 其直径取决于薄膜的宽度^[9]. 对于一个 10 cm 宽的薄膜, 收缩后长线的直径约为 30 μm . 收缩后的长线横截面不规则, 会导致力学性质的不均匀^[9]. 另外一种方法是机械加捻的方法, 可以形成圆的横截面和均匀的力学性质, 但力学强度低^[30]. 把两种方法结合起来则既可以得到均匀的圆形横截面, 又可以得到更高的力学强度(图 2(d)和(e))^[19]. 这种碳纳米管长线的优势包括同时具有高的导电性和高的力学强度, 非常轻, 同碳纤维比具有极好的柔韧性, 详见 6.1 节.

3 超顺排碳纳米管阵列、薄膜和长线的物性和应用概览

由于超顺排薄膜中碳纳米管都沿抽拉方向有序排列, 因此表现出一些独特的光学和电学特性, 例如光的偏振效应, 光的高透过率, 电学性质的各向异性等. 我们在应用部分将会详细介绍碳纳米管薄膜在光学器件和显示领域的诸多应用^[2,24,25,38~41]. 另一方面, 超顺排薄膜又非常轻薄, 具有极小的单位面积热容, 因此当电流加热或光加热时, 会有非常快的温度响应. 基于该性质我们发明了白炽光显示器^[24], 热声效应扬声器^[23]和快速响应红外探测器等^[41].

超顺排碳纳米管交叉膜具有纳米孔隙结构, 良好的导电性, 高的力学强度, 以及巨大的比表面积等优异的性质. 这些优异的性质恰好是理想的高分辨透射电子显微镜微栅所期待的, 因此可以直接用作高性能的透射电子显微镜微栅用于纳米材料的表征^[28]. 进一步在这种交叉膜上沉积一些金或银纳米粒子,

它便又具有了表面增强拉曼信号的功能, 可以用于超灵敏的气体探测^[25]. 采用溶液热分解的方法, 可以在超顺排交叉薄膜上直接制备金属氧化物的纳米颗粒. 这种独特零维和一维的复合纳米结构构成了一种分布式的电极结构, 可以方便地用于锂离子电池和超级电容器的电极, 具有很好的倍率和循环性能^[21,22]. 这种超顺排交叉膜还可以直接和分子基体复合, 形成碳纳米管/高分子复合材料, 可以显著地提高高分子材料的力学强度和导电性^[26,27].

碳纳米管长线具有很好的导电性, 很高的力学强度和柔韧性, 以及高温或电场下发射电子的能力. 我们因此探索了碳纳米管长线在高强度导电纤维方向的应用^[9,19,20], 热发射和场发射电子源方向的应用^[11~18].

4 超顺排碳管在光学和显示领域的应用

4.1 偏振面光源和偏振片

由于碳纳米管在超顺排薄膜中沿抽拉方向单一取向, 这将必然导致碳纳米管在光吸收和光发射行为中表现出偏振性^[2]. 碳纳米管的直径仅有 10 nm, 其中电子的运动被局限在碳纳米管的轴向方向. 如果入射光子的偏振方向与碳纳米管的轴向一致, 电子将在光子的电场作用下沿碳管的轴向运动, 光子的能量被传送给电子, 电子再通过与晶格的散射把能量消耗在晶格的热运动中. 在这种情况下, 光子完全被碳纳米管吸收掉. 如果入射光子的偏振方向与碳纳米管的轴向垂直, 由于碳纳米管的限域作用, 电子不能跟随光子的光场运动, 于是光子不能被碳纳米管吸收而顺利穿透碳纳米管薄膜. 所以碳纳米管薄膜可以直接用作光学偏振片^[2]. 由于碳纳米管具有广谱吸收的能力, 所以碳纳米管偏振片的优势是能够在从深紫外到远红外非常宽的波长范围内工作.

另一方面, 如果我们在碳纳米管薄膜中通以电流, 碳管中电子会在外电场的作用下加速, 在晶格的散射下减速. 同样由于几何的限域作用, 电子的运动只能沿碳管的轴向. 于是电子的加速度和减速度都沿碳管轴向. 根据电动力学的原理, 由于电流加热发射的光子应该是沿碳管轴向偏振的^[42]. 利用该性质我们可以很方便地用超顺排薄膜制造出偏振面光源^[13,38].

4.2 液晶显示器的配向层和透明电极

配向层是液晶显示器(LCD)的一个重要元件. 商用的 LCD 配向层是采用机械刮擦的方法在 polyimide (PI) 薄膜表面形成单一取向的沟槽, 液晶分子则倾向于沿配向层表面的沟槽排列. 由于超顺排碳纳米管薄膜由沿抽拉方向排列的碳纳米管组成, 当该薄膜铺到玻璃基底上时, 可以自然形成纳米级宽度的沟槽, 所以可以用作 LCD 的配向层. 同时, 由于碳纳米管薄膜既透明又导电, 可以兼作 LCD 的透

明电极, 取代越来越贵的氧化铟锡(ITO)透明导电膜, 这样可以大大简化 LCD 的制备工艺: 首先将超顺排薄膜铺在玻璃基底上, 然后沉积一薄层 SiO_2 , 一方面固定碳纳米管薄膜, 另一方面绝缘碳管和液晶分子. 这样碳纳米管薄膜就既有配向层的功能, 又有透明电极的功能(图 3(a)). 此外, 该碳纳米管薄膜还可以用作内置的加热层, 这样 LCD 可以工作在更低的温度. 这种基于超顺排碳管薄膜的 LCD 制备工艺是一种适合量产的简单工艺, 有望大幅度降低 LCD 的制造成本^[39,40].

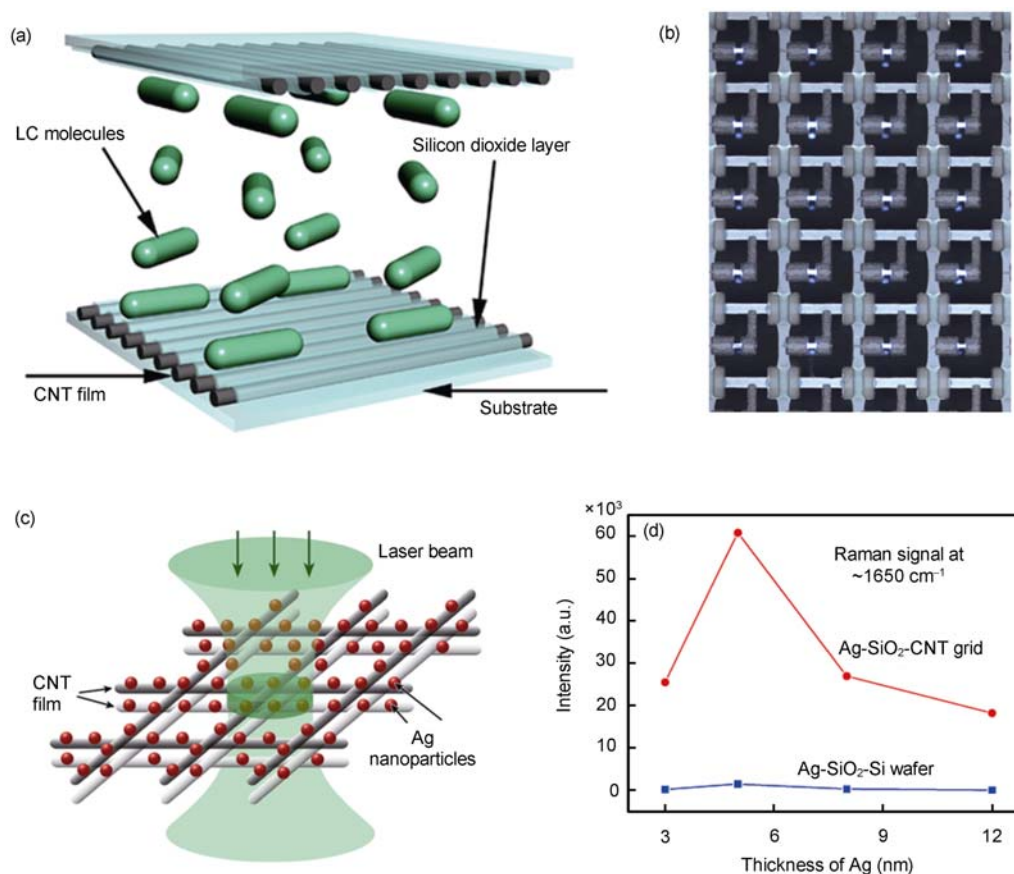


图3 超顺排碳纳米管在光学和显示领域的应用

(a) 超顺排碳纳米管薄膜用做液晶显示器的配向层和透明导电层的示意图^[40]; (b) 超顺排碳纳米管薄膜白炽发光显示器的光学显微图像^[24]; (c) 搭载了银纳米颗粒的超顺排碳纳米管交叉薄膜用做表面增强拉曼光谱(SERS)基地的示意图; (d) 超顺排碳管 SERS 基地与常规平面 SERS 基地对 R6G 拉曼信号增强的对比^[25]

Figure 3 Applications of super-aligned CNT in optics and display. (a) Schematic illustration of the structure of LCD alignment layer and transparent electrodes made from super-aligned CNT film (Copyright Elsevier B.V. Reproduced with permission from ref. [40]); (b) optical microscopic image of incandescence display made from super-aligned CNT film (Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission from ref. [24]); (c) schematic illustration of the SERS substrate made from super-aligned CNT cross-stacked film loaded with Ag nanoparticles; (d) the enhancements of Raman signals by SERS substrates, super-aligned CNT substrate versus conventional planar substrate. ((c) & (d) Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission from ref. [25]).

4.3 白炽光显示器

如 4.1 节所述, 超顺排碳纳米管薄膜可以直接用作偏振白炽光源. 我们发现, 真空中开关电流, 可以使该薄膜在 1 ms 内被加热到白炽状态或由白炽状态降到室温^[24]. 这种快速的响应速度归功于碳纳米管薄膜极小的单位面积热容, 大的表面积和高的热辐射系数. 利用丝网印刷, 激光切割和无管排气技术, 我们成功地制备出 16×16 像素的白炽光显示器(图 3(b)). 在 0.08 W 的加热功率下, 单个像素可以达到 6400 cd m⁻² 的亮度. 采用简单的寻址电路, 就可以实现中文字符的动态显示. 对一个 16×16 像素的白炽光显示器, 在所有像素点全开的状态下消耗的功率是 1 W^[24].

4.4 表面增强拉曼基底

表面增强拉曼光谱效应是利用光激起金属纳米颗粒的表面等离子共振, 将光场局域增大, 从而能够把非常微弱的拉曼信号放大几个量级的效应. 这种效应由于可以很方便地实现灵敏探测而广受关注. 通常拉曼光谱基底的制备方法是在一个平面基底上沉积一层金属(通常是金或银)纳米颗粒. 我们发现, 如果用交叉的超顺排薄膜替代平面基底, 这种增强效应可以得到进一步的增强. 这种高灵敏度拉曼光谱基底的制备工艺非常简单廉价, 只要采用物理蒸发的方法把金属银沉积到碳纳米管交叉膜的表面, 其在碳管表面自动形成纳米颗粒, 如是就可以得到一种零维银纳米颗粒在一维碳纳米管表面的纳米复合结构(图 3(c)). 这种拉曼光谱基底具有巨大的比表面积和独特的零维/一维纳米复合结构, 因此表现出比平面基底更强的拉曼增强效应(图 3(d)), 可以直接检测出空气中的 TNT 炸药气体分子. 这些结果不仅可以用来制备超灵敏的拉曼光谱基底, 还可以加强人们对拉曼增强效应的深入理解^[25].

4.5 红外探测器

红外探测被广泛用于温度监测, 夜视仪, 及其他医学和工业应用. 现有的红外探测器大都可以分为两类: 热探测和光子探测. 半导体光子探测器通常具有快速的响应和极高的灵敏度, 但缺点是需要低温制冷设备. 热探测器通常比光子型探测器响应慢且灵敏度低, 但优点是可以直接工作在室温. 目前常用的一种热探测器是热阻式探测器, 其通常包括吸收

系数大的红外吸收体和温度电阻系数大的低噪声热阻元件. 这种热阻式探测器的响应时间通常正比于其热容和热导系数的比值. 目前商用热阻式探测器的响应时间在几十毫秒的量级, 如何实现更快速的响应是目前面临的一个挑战. 而我们的超顺排碳纳米管薄膜具有吸收系数大, 单位面积热容小等特点, 有可能做成高性能的红外探测器. 我们于是利用超顺排碳纳米管薄膜制备出红外探测器^[41], 进一步的实验结果表明, 在室温和真空的条件下, 单层超顺排薄膜制备的红外探测器在 10 mW mm⁻² 的红外光照射下可以产生 15.4% 的电阻变化, 而响应时间仅有 4.4 ms, 比商用的热阻型红外探测器快了近 10 倍. 另外, 由于碳纳米管在超顺排薄膜中沿拉伸方向排列, 其具有红外吸收的偏振性, 可以分辨红外辐射的偏振方向和偏振度, 据此可以进一步分辨出材料的性质. 不仅如此, 超顺排薄膜已实现量产, 其简单的工艺可以很方便地实现红外探测器的批量制备. 同目前商用的热阻式红外探测器相比, 超顺排碳纳米管的探测灵敏度还不够高, 原因是室温下碳纳米管的电阻温度系数较低. 如何提高其探测灵敏度是我们下一步的研究目标^[41].

5 超顺排碳管在能源领域的应用

能量存储元件在当今的日常生活中起了非常重要的作用. 研究人员一直在努力提高其能量密度和寿命. 研究发现一些氧化物如 SnO₂ 能够显著提高锂离子电池的能量密度, 而另外一些氧化物如 Mn₂O₃ 能够显著提高超级电容器的容量. 这两种能量存储元件的典型结构都包括金属箔集流体和其上的氧化物. 经常遇到的问题包括氧化物很差的导电性限制了倍率性能, 氧化物的团聚和体积变化会导致容量的衰退等. 为了解决这些问题, 我们在超顺排交叉膜上搭载了氧化物的纳米颗粒来制备电极. 交叉膜起到分布式集流体和氧化物纳米颗粒载体两个作用, 可以很方便地把电子从氧化物传导给碳纳米管. 另一方面, 交叉膜的纳米孔隙结构可以在很大程度上防止氧化物的团聚, 同时可以容纳氧化物体积的变化. 用这种方法制备的锂离子电池和超级电容器都显示出非常好的性能, 包括容量, 倍率, 循环等性能. 采用 SnO₂/超顺排碳管薄膜作为电极的锂离子电池, 比容量可达到 850 mAh g⁻¹, 并且在相对于 Li⁺/Li 电

势窗口 0.01~3 V 之间循环 65 次, 比容量得到 100% 的保持^[21]. 采用 Mn_2O_3 /超顺排碳管膜作为电极的超级电容器显示出很高的比电容($\sim 500 \text{ F g}^{-1}$, 包括集流体的质量), 非常可靠的电化学稳定性(2500 循环后容量下降 $<4.5\%$), 非常高的倍率性能(在 155 A g^{-1} 的电流密度下容量可达 245 F g^{-1})^[22].

6 超顺排碳管在高性能纤维和复合材料领域的应用

6.1 高性能导电纤维

高性能(高强度高模量)纤维, 如芳纶, 碳纤维等, 在工业, 军事, 航空航天等领域起着至关重要的作用. 单根碳纳米管的力学强度至少是芳纶和碳纤维等材料的 20 多倍, 所以被认为在高性能纤维领域具有很好的应用潜力. 我们发展了一种从超顺排阵列直接抽丝的方法制备纯碳纳米管长线. 首先从超顺排阵列中直接抽出碳纳米管薄膜, 然后将薄膜通过挥发性溶液或机械加捻得到收缩后的致密长线. 利用机械加捻的方法得到的碳管长线直径均匀, 力学强度为 300~500 MPa^[30]. 溶液收缩的方法得到的碳纳米管长线力学强度可达 600 MPa, 但是横截面不规则, 会导致不均匀的力学性质^[9]. 我们随后将两种方法结合起来, 即机械加捻后再经过溶液收缩, 得到的碳纳米管长线力学强度高达 1 GPa^[19]. 尽管同芳纶等高性能纤维相比, 力学强度还有差距, 这种纯碳纳米管长线的优势是导电性好, 并且具有极好的柔韧性. 为了进一步提高碳管长线的力学强度, 研究人员发展了多种方法将碳纳米管复合到高分子材料中, 制备复合纤维. 但是导电性下降得很严重. 为了进一步提高力学强度和导电性, 我们改良了前述的加捻和溶液收缩的方法, 将挥发性溶液用 PVA/DMSO 溶液替代. 在这种情况下, 碳纳米管薄膜先被拧成截面是圆形的纤维, 然后再通过 PVA/DMSO 溶液, 最后通过一管式加热炉烘干. 得到的碳纳米管/PVA 复合长线具有高达 2.0 GPa 的力学强度, 超过 120 GPa 的杨氏模量, 同时电导率高达 $9.2 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$. 这种复合的碳管线具有质量轻, 很好的柔韧性和稳定性, 耐刮擦, 耐潮湿等优点, 还可以织成高强度可电加热的织物, 在柔性加热体, 防弹背心, 防辐射服, 太空服等方面具有很好的应用前景^[20].

6.2 碳纳米管/高分子复合材料

碳纳米管/高分子复合材料具有非常优异的力学和物理性质. 作为一种最有发展前途的复合材料, 如何实现规模化量产和进一步提高其性能是目前实际应用中面临的挑战. 我们发展了一种堆叠超顺排薄膜的方法制备出厚度可达厘米量级的碳纳米管预置体型. 这就意味着可以采用制备碳纤维增强复合材料的方法, 如树脂转注成型(RTM), 在宏观尺度制备碳纳米管/高分子复合材料. 具体说来就是先将树脂渗透到碳纳米管预置体中, 然后再固化树脂来形成固相的复合体. 如此这般便合成出碳纳米管均匀分散, 填充因子高, 可控取向的碳纳米管/高分子复合材料. 其力学性能和电学性能都得到了大幅度的提高. 我们只要控制体积分数和碳纳米管薄膜的取向, 就可以根据需求制造出沿不同方向具有特定性能的碳纳米管/高分子复合材料. 这种复合材料很容易量产, 可以直接应用到防静电(ESD)和电磁屏蔽(EMI)等方面^[26,27].

7 超顺排碳管在电子源领域的应用

7.1 热发射电子源

碳纳米管长线的逸出功大约在 4.5 eV 左右^[11,13], 比常用的钨灯丝略少一点. 由于碳管长线具有高的力学强度, 好的柔韧性和稳定性, 可以直接替代钨灯丝用作热发射电子源, 能在 2000 K 的温度下长时间稳定工作^[11,13]. 为了进一步提高碳纳米管热发射电子源的寿命, 最好的办法就是降低电子发射的逸出功. 一个可行的办法就是用低逸出功的材料来修饰碳纳米管长线. 我们采用加捻然后通过含有硝酸钡的溶液收缩的办法, 成功制备出钡修饰的碳纳米管长线. 经过真空中加热激活, 该碳纳米管长线中富含氧化钡, 用此长线制备的热阴极逸出功仅有 1.73~2.06 eV, 1317 K 温度下热发射电流密度超过 185 mA cm^{-2} . 这种钡掺杂的碳纳米管长线刚制备出来时力学强度为 420 MPa, 经过 2 h 活化后, 力学强度保持在 250 MPa^[15].

7.2 场发射电子源

碳纳米管具有纳米尺寸的尖端和非常大的长径比, 因而具有很大的场增强因子, 这意味着较低的电

压即可导致碳纳米管发射电子, 因此碳纳米管被认为是理想的场发射体. 简单地把碳纳米管长线剪成很多段, 每一段都可以作为一个场发射电子源. 对于一根直径为 $30\ \mu\text{m}$ 的碳管线, 发射电流可以达到几个毫安, 并且可以长时间稳定地工作. 这么优异的场发射性能源自于超过 100 000 的场增强因子, 高密度的发射中心, 以及稳定结构. 这种场发射体易于操控, 可以很容易地集成到电子枪, X 光管和像素管等真空电子学器件中^[12]. 其优点是发射电流大, 缺点是发射的电子相干度差. 对于一些应用, 如透射电子显微镜中的电子枪, 电子束的相干性对于成像质量至关重要, 为了满足这一类的应用需求, 我们发展了一种激光辐照真空熔断的方法, 来可控地合成锥形的碳纳米管长线场发射体, 锥形的端部是单根碳纳米管, 所有的电子都从这个纳米尺寸的尖端发射出来, 因此发射的电子具有很高的相干性. 这种独特结构的场发射体具有很好的机械稳定性, 很好的导热和导电性, 以及最重要的很高的电子相干度, 非常适合用作高分辨电子显微镜的场发射电子源^[14].

7.3 真空规

由于基于场发射原理的真空规有可能工作在粗真空情况下, 因此其中所用的场发射体需要具有耐受离子轰击的性质. 针对这种应用需求, 我们制备了 HfC 修饰的碳纳米管长线场发射体. 制备方法非常简单, 先在纯碳纳米管长线表面蒸镀一层金属 Hf, 然后再在真空中通电流加热到 1600 K, 碳纳米管便与 Hf 反应生成 HfC. 制备出来的 HfC-CNT 复合线具有比纯碳纳米管线更低的逸出功(3.9 eV). 利用类似的真空熔断方法, 可以制备出 HfC-CNT 尖端场发射体, 发射电流可达 $320\ \mu\text{A}$. 该场发射体制成的真空规可以长期工作在 $10^{-2}\ \text{Pa}$ 的粗真空中而没有明显的性能下降^[17].

8 超顺排碳纳米管的产品研发

经过 8 年的努力, 我们目前已经有 3 种应用接近或已进入了产业化阶段, 其中高分辨电子显微镜用碳纳米管微栅已经产品化, 碳纳米管触摸屏已经完成了小批量试生产, 碳纳米管扬声器则接近产业化阶段.

8.1 高分辨电子显微镜用碳纳米管微栅

纳米科学与技术是当今世界研究的热点. 用高分辨透射电子显微镜表征纳米材料已经成为科研工作中必不可少之步骤. 目前商用的电子显微镜微栅是在铜网上沉积一层超薄的无定形碳作为待观测纳米材料的支持膜. 但是对于直径小于 5 nm 的纳米粒子, 用普通微栅很难得到清晰的高分辨图像, 原因是无定形碳膜的干扰所导致. 为了克服这个困难, 我们发展了基于超顺排碳纳米管薄膜的纳米栅技术, 即在铜网上面铺上超顺排交叉膜作为待观测纳米材料的支持膜, 其优点包括新颖的纳米孔洞结构, 大量的有效边缘, 良好的导电性, 高的力学强度, 和强的吸附性. 利用碳管纳米栅可以获得非常清晰的高分辨电子显微镜图像, 不但没有支持膜的干扰, 碳管石墨层的间距还可以作为一个天然的标尺. 此外, 制备碳管纳米栅的方法已经完全实现自动化量产, 产率非常高, 目前该产品已经面市^[28].

8.2 透明柔性可拉伸碳纳米管薄膜扬声器

我们于 2007 年底发现, 向非常薄的碳纳米管薄膜中通以音频的交流电, 可以发出很响的声音. 进一步的研究发现, 这种现象源自一种热声效应. 理论分析表明, 由于该碳纳米管薄膜具有非常小的单位面积热容, 使得这种热声效应变得非常强, 发声频率范围非常宽(可以从 100 Hz~100 kHz, 图 4(c)). 基于这种效应, 我们制备出多种实用的碳纳米管薄膜扬声器(图 4(a)和(b)). 这种扬声器仅有几十纳米厚, 具有透明度高, 耐弯折, 可拉伸, 无磁等优点, 并且可以任意裁剪成各种形状, 悬空或铺在任意形状的绝缘基底上, 例如墙壁、房顶、柱子、窗户、旗帜(图 4(b))、衣服等等, 面积可以任意大. 这种结构和制备工艺非常简单的薄膜扬声器, 将改变传统音响声学的设计思路, 在传统的扬声器产业中开辟出新的方向^[23].

8.3 柔性可拉伸碳纳米管触摸屏

当人类试图控制某个物件时, 最自然的冲动就是用手去触摸它. 正是因为这个原因, 触摸屏已经成为当今消费电子类产品中不可或缺的部件. 目前市场上可以买到的触摸屏都是采用氧化铟锡作为透明导电层. 但是氧化铟锡作为一种陶瓷材料, 在弯曲应

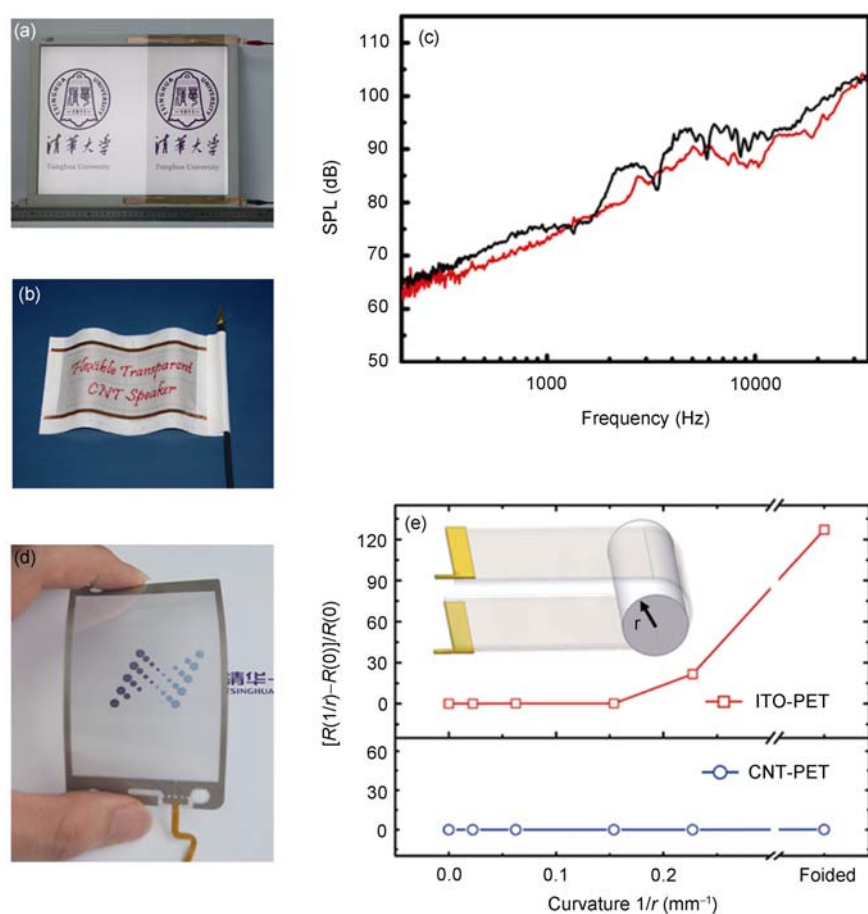


图4 超顺排碳纳米管扬声器和触摸屏

(a) 悬空贴在液晶显示器表面的碳纳米管透明薄膜扬声器照片; (b) 直接贴在旗子表面的碳纳米管柔性薄膜扬声器照片; (c) 悬空(黑)和贴在旗子表面(红)两种碳管扬声器的声压级随频率的变化关系; (d) 基于超顺排碳纳米管薄膜的柔性触摸屏照片; (e) ITO-PET 和 CNT-PET 透明导电薄膜在不同曲率下电阻的变化, 表明基于超顺排碳管薄膜的透明导电薄膜具有极好的柔性

Figure 4 Super-aligned CNT loudspeaker and touch screen. (a) Optical image of a transparent CNT film loudspeaker suspended in front of a LCD; (b) optical image of a flexible CNT film loudspeaker attached to the surface of a flag; (c) the relation between output sound pressure levels and frequency: suspended (black) versus attached to the surface of flag (red) ((a)-(c) Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission from ref. [23]); (d) the optical image of a flexible touching screen made from super-aligned CNT film; (e) the resistance change with curvatures: comparison between ITO-PET and CNT-PET transparent conducting films, indicating the excellent flexibility of CNT transparent conducting film. ((d) and (e) Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission from ref. [29]).

力下很容易开裂而导致失效。而超顺排碳纳米管薄膜也是既透明又导电, 并且具有极好的柔韧性(图 4(e)), 有望取代日益昂贵的脆性材料氧化铟锡^[29]。为了满足触摸屏的工业标准, 我们发展了一系列的方法, 包括激光减薄, 金属沉积等, 来提高透过率和导电性^[29]。目前基于超顺排碳纳米管薄膜的触摸屏已经进入产业化阶段, 尤其在耐刮擦性能和耐久性方面 50 倍优于氧化铟锡触摸屏。并且这种超顺排碳管膜的工艺使得柔性和弯曲的触摸屏成为可能(图 4(d))。

不仅如此, 碳纳米管触摸屏已经被集成到手机上, 在耐久性, 柔性, 工艺的简单性等方面都优于氧化铟锡触摸屏。

9 结论

在过去的 8 年中, 我们通过超顺排碳纳米管阵列, 将纳米级的碳管变成宏观可操控的客体, 将碳纳米管优异的物理化学性质带到各种宏观应用, 打开了一条从纳米世界通向宏观应用之路。创造出众多

基于超顺排碳纳米管的应用, 包括场发射和热发射电子源^[11-18]、高强度碳纳米管线^[9,19,20]、锂离子电池和超级电容器的电极^[21,22]、碳纳米管薄膜扬声器^[23]、白炽光显示器^[24]、表面增强拉曼基底等^[25]。高分辨透

射电子显微镜用碳管纳米栅已经作为产品面市^[28], 碳纳米管触摸屏已经进入产业化阶段^[29]。我们相信在不久的将来, 越来越多的碳纳米管产品会走入人们的生活。

参考文献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(6348): 56–58
- 2 Jiang K L, Li Q Q, Fan S S. Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature*, 2002, 419(6909): 801–801
- 3 Ando Y, Iijima S. Preparation of carbon nanotube by arc-discharge evaporation. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32(1A-B): L107–L109
- 4 Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem Phys Lett*, 1995, 243(1-2): 49–54
- 5 Dai H J, Rinzler A G, Nikolaev P, et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chem Phys Lett*, 1996, 260(3-4): 471–475
- 6 Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, 1996, 274(5293): 1701–1703
- 7 Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science*, 1998, 282(5391): 1105–1107
- 8 Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 1999, 283(5401): 512–514
- 9 Zhang X B, Jiang K L, Feng C, et al. Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays. *Adv Mater*, 2006, 18(12): 1505–1510
- 10 Liu K, Sun Y H, Chen L, et al. Controlled growth of super-aligned carbon nanotube arrays for spinning continuous unidirectional sheets with tunable physical properties. *Nano Lett*, 2008, 8(2): 700–705
- 11 Liu P, Wei Y, Jiang K L, et al. Thermionic emission and work function of multiwalled carbon nanotube yarns. *Phys Rev B*, 2006, 73(23): 235412
- 12 Wei Y, Weng D, Yang Y C, et al. Efficient fabrication of field electron emitters from the multiwalled carbon nanotube yarns. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(6): 063101
- 13 Wei Y, Jiang K L, Feng X F, et al. Comparative studies of multiwalled carbon nanotube sheets before and after shrinking. *Phys Rev B*, 2007, 76(4): 045423
- 14 Wei Y, Jiang K L, Liu L, et al. Vacuum-breakdown-induced needle-shaped ends of multiwalled carbon nanotube yarns and their field emission applications. *Nano Lett*, 2007, 7(12): 3792–3797
- 15 Xiao L, Liu P, Liu L, et al. Barium-functionalized multiwalled carbon nanotube yarns as low-work-function thermionic cathodes. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(15): 153108
- 16 Wei Y, Liu L, Liu P, et al. Scaled fabrication of single-nanotube-tipped ends from carbon nanotube micro-yarns and their field emission applications. *Nanotechnology*, 2008, 19(47): 475707
- 17 Yang Y C, Liu L, Wei Y, et al. In situ fabrication of HfC-decorated carbon nanotube yarns and their field-emission properties. *Carbon*, 2010, 48(2): 531–537
- 18 Liu P, Jiang K L, Wei Y, et al. Field emission behavior study of multiwalled carbon nanotube yarn under the influence of adsorbents. *J Vac Sci Technol*, 2010, 28(4): 736–739
- 19 Liu K, Sun Y H, Zhou R F, et al. Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method. *Nanotechnology*, 2010, 21(4): 045708
- 20 Liu K, Sun Y H, Lin X Y, et al. Scratch-resistant, highly conductive, and high-strength carbon nanotube-based composite yarns. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5827–5834
- 21 Zhang H X, Feng C, Zhai Y C, et al. Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: A novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2009, 21(22): 2299–2304
- 22 Zhou R F, Meng C Z, Zhu F, et al. High-performance supercapacitors using a nanoporous current collector made from super-aligned carbon

- nanotubes. *Nanotechnology*, 2010, 21(34): 345701
- 23 Xiao L, Chen Z, Feng C, et al. Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers. *Nano Lett*, 2008, 8(12): 4539–4545
- 24 Liu P, Liu L, Wei Y, et al. Fast high-temperature response of carbon nanotube film and its application as an incandescent display. *Adv Mater*, 2009, 21(35): 3563–3566
- 25 Sun Y H, Liu K, Miao J, et al. Highly sensitive surface-enhanced Raman scattering substrate made from superaligned carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2010, 10(5): 1747–1753
- 26 Cheng Q F, Wang J P, Jiang K L, et al. Fabrication and properties of aligned multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites. *J Mater Res*, 2008, 23(11): 2975–2983
- 27 Cheng Q F, Wang J P, Wen J J, et al. Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding. *Carbon*, 2010, 48(1): 260–266
- 28 Zhang L N, Feng C, Chen Z, et al. Superaligned carbon nanotube grid for high resolution transmission electron microscopy of nanomaterials. *Nano Lett*, 2008, 8(8): 2564–2569
- 29 Feng C, Liu K, Wu J S, et al. Flexible, stretchable, transparent conducting films made from superaligned carbon nanotubes. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(6): 885–891
- 30 Zhang M, Atkinson K R, Baughman R H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, 2004, 306(5700): 1358–1361
- 31 Zhang M, Fang S, Zakhidov A A, et al. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science*, 2005, 309(5738): 1215–1219
- 32 Li Q W, Zhang X F, De Paula R F, et al. Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning. *Adv Mater*, 2006, 18(23): 3160–3163
- 33 Zhang X F, Li Q W, Tu Y, et al. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays. *Small*, 2007, 3(2): 244–248
- 34 Zhang S, Zhu L, Minus M L, et al. Solid-state spun fibers and yarns from 1-mm long carbon nanotube forests synthesized by water-assisted chemical vapor deposition. *J Mater Sci*, 2008, 43(13): 4356–4362
- 35 Nakayama Y. Synthesis, nanoprocessing, and yarn application of carbon nanotubes. *Jpn J Appl Phys*, 2008, 47(10): 8149–8156
- 36 Tran C D, Humphries W, Smith S M, et al. Improving the tensile strength of carbon nanotube spun yarns using a modified spinning process. *Carbon*, 2009, 47(11): 2662–2670
- 37 Zhang Q, Wang D G, Huang J Q, et al. Dry spinning yarns from vertically aligned carbon nanotube arrays produced by an improved floating catalyst chemical vapor deposition method. *Carbon*, 2010, 48(10): 2855–2861
- 38 Liu K, Sun Y H, Liu P, et al. Periodically striped films produced from super-aligned carbon nanotube arrays. *Nanotechnology*, 2009, 20(33): 335705
- 39 Fu W Q, Wei Y, Zhu F, et al. A general surface-treatment-free approach to fabrication of alignment layers using a super-aligned carbon nanotube film template. *Chin Phys B*, 2010, 19(8): 088104
- 40 Fu W Q, Liu L, Jiang K L, et al. Super-aligned carbon nanotube films as aligning layers and transparent electrodes for liquid crystal displays. *Carbon*, 2010, 48(7): 1876–1879
- 41 Xiao L, Zhang Y Y, Wang Y, et al. A polarized infrared thermal detector made from super-aligned multiwalled carbon nanotube films. *Nanotechnology*, 2011, 22(2): 025502
- 42 Li P, Jiang K L, Liu M, et al. Polarized incandescent light emission from carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(11): 1763–1765

Superaligned arrays, films, and yarns of carbon nanotubes: a road toward applications

JIANG KaiLi^{*}, WANG JiaPing, LI QunQing, LIU Liang, LIU ChangHong
& FAN ShouShan^{*}

Department of Physics & Tsinghua-Foxconn Nanotechnology Research Center, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Carbon nanotube (CNT) array is a self-organized highly oriented structure, in which CNTs are vertically aligned on the substrate. Superaligned CNT array is a special kind of vertically aligned CNT array with the unique capability of being converted into pure CNT films or yarns simply by drawing in dry state. The as-converted CNT films are tens of nanometers in thickness, transparent, and highly conductive, with aligned CNTs parallel to the drawing direction. After passing through volatile solutions or being twisted, CNT films can be further condensed into shrunk yarns. These shrunk yarns possess high tensile strengths and Young's moduli, and are good conductors. The continuous films and yarns have turned nanometer sized CNTs into a manipulable macroscopic object, brought the excellent properties into macroscopic applications, and opened up a road leading from nano-world to macro-world. In this paper, the applications of CNT films and shrunk yarns will be reviewed. Real products made from superaligned CNTs such as TEM grids, loudspeakers, and touch screens will be introduced.

carbon nanotube, array, film, yarn, superaligned

PACS: 81.05.Uw, 81.07.De, 81.15.Gh

doi: 10.1360/132011-117