

文章编号:1673-9981(2020)02-0151-04

# 垂直碳纳米管的制备方法及其应用进展

郭 婵

青海大学机械工程学院,青海 西宁 810016



**摘要:**垂直碳纳米管与本征碳纳米管随机、杂乱无章、弯曲扭折的生长形态不同,其排列整齐,取向一致,可充分利用的表面积更大,具有更优异的导电性能、热学性能等,因此对垂直碳纳米管的探究显得尤为重要. 全面介绍了垂直碳纳米管的制备方法,以及各种制备方法的特点. 阐述了垂直碳纳米管的生长模式,最后针对垂直碳纳米管的性质特点,总结了其在各种方面的应用及展望.

**关键词:**垂直碳纳米管;方法;机理;应用

**中图分类号:**TQ127

**文献标识码:**A

碳纳米管(CNT)是石墨管状晶体,由单层或多层石墨片围绕中心按一定的旋转角蜷曲而成,中空无缝纳米级管. 碳纳米管包括由单层石墨片组成单壁碳纳米管(SWCNT)和有多层石墨片组成的多壁碳纳米管(MWCNT). 碳纳米管独特的中空结构决定了它特殊而优异的物理和化学性能,如具有极高的强度和极大的韧性,导电、导热性能好<sup>[1]</sup>,因此对碳纳米管的研究与应用显得尤为重要.

但自由生长的碳纳米管,取向不定,蜷曲盘旋,相互缠结,在局部区域出现凹凸现象,限制了高质量碳纳米管的生产和碳纳米管在实际中的应用<sup>[2]</sup>. 将碳纳米管有序定向排列可得到垂直碳纳米管(VACNT). 垂直碳纳米管垂直于基底生长,平行紧密排列,具有一致的长径比,良好的取向,较高的纯度等优点,较常规的无序、螺旋的碳纳米管具有更优异的性能. 本文对垂直碳纳米管的制备方法及应用进展进行综述.

## 1 制备方法及其机理

传统的制备垂直碳纳米管的方法一般可分为直接法和间接法. 直接法是在所选用的基底上,通过控

制碳纳米管的生长,使其直接按照有序的、定向的生长在基底上. 间接法是在传统制备的无序碳纳米管的基础上,通过磁场、电场、流体等使其有序排列形成具有一定取向的碳纳米管阵列. 根据碳纳米管催化剂的制备方法又可分为物理气相沉积法和化学气相沉积法.

### 1.1 物理气相沉积(PVD)

物理气相沉积法是通过电子束蒸发、磁控溅射等物理方法将材料气化成气态分子,并且通过等离子体过程在基底上沉积一层致密的催化剂薄膜. 在高温下,催化剂薄膜熟化成纳米粒子,碳源在催化剂表面上形成碳纳米管阵列. 李少云等人<sup>[3]</sup>通过电子束蒸发在硅片上沉积一层  $Al_2O_3$  和 Fe 作为催化剂,在两相炉中通过二茂铁的裂解和升华在基底上沉积,成功制备出垂直碳纳米管. 马建春等人<sup>[4]</sup>采用磁控溅射的方法,以乙二胺作为碳源,在钽片基底表面沉积金属钴得到了 VACNTs. Li 等人<sup>[5]</sup>采用温和电泳沉积法制备出了碳纳米管/碳纤维(VACNT/CF)垂直取向杂化材料.

### 1.2 化学气相沉积(CVD)

通过气态的初始化合物之间的气相化学反应而

形成固体物质沉积在基体上,可通过高温来促进化学反应,也可通过等离子等辅助技术降低化学反应所需要的温度.化学气相沉积法具有操作简便、成本低、产率高、适用于大规模生产等优点.催化剂在高温下处于液态,辅助碳源气体(乙烯、乙炔、乙醇)裂解,当碳含量达到饱和状态后,在催化剂表面析出形成碳纳米管.陈易明等人<sup>[6]</sup>采用热丝和射频等离子体复合化学气相沉积技术,用旋涂法制备负载催化剂的硅片衬底,以 $\text{CH}_4$ 为碳源制备出了取向碳纳米管阵列薄膜.林青等人<sup>[7]</sup>采用溶胶凝胶法制备的硝酸铁溶胶在氢气气氛下还原出铁纳米颗粒作催化剂,以乙炔为碳源气体,在保护气体(氩气)环境下,采用化学气相沉积法成功制备出碳纳米管阵列.

## 2 垂直碳纳米管的生长模式

垂直碳纳米管的生长模式普遍认为有两种,顶部生长和底部生长(图1).当催化剂与阻挡层之间的相互作用力较弱时,在碳纳米管垂直阵列生长过程中催化剂容易脱离生长基底表面,被碳纳米管托起,此时以顶部生长模式向上生长.当相互作用力变强时,碳纳米管垂直阵列在生长过程中,催化剂始终固定在阻挡层表面,此时碳纳米管按照底部生长模式向上生长.

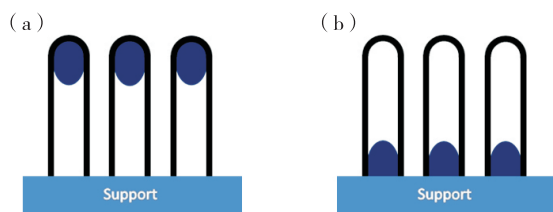


图1 碳纳米管垂直阵列的生长模式

(a)顶部生长模式;(b)底部生长模式

Fig. 1 The growth pattern of the vertical array of carbon nanotubes

(a) top growth pattern ;(b) bottom growth pattern

## 3 垂直碳纳米管的应用

### 3.1 纳米光电器件

碳纳米管的取向对晶体管等高速电子器件的制造具有重要意义,碳纳米管的取向结构可以极大地

提高电子的运动性能<sup>[8]</sup>. Garzon 等人<sup>[9]</sup>以甲苯/二茂铁溶液为前驱体,采用超声喷雾热解法制备了定向多壁碳纳米管,并采用电化学阳极氧化法制备了多壁碳纳米管,可用于电子或光电器件(如二极管或光电探测器)的不同应用.另外垂直碳纳米管的定向辐射特性和均匀性有助于提高能量利用率、节约能源,被广泛用于光电器件.罗勇锋等人<sup>[10]</sup>首次利用取向碳纳米管纤维优异的力学、电学性能和较高的比表面积制备出新型纤维状太阳能电池.

### 3.2 超级电容器电极

发展质轻便携、柔性固态超级电容器是高性能储能器件方面的一大挑战,相比于无序碳纳米管,使用具有取向排列结构的CNTA作为电极材料具有最短的离子传输路径、更低的离子扩散电阻以及更加优异的电化学性能,其次规整的孔隙结构可以有效地控制充放电过程中所带来的体积变化,使得超级电容器的可循环寿命得到显著改善. Fabien 等人<sup>[11]</sup>通过气溶胶辅助催化化学气相沉积法(CCVD),成功制备了清洁和茂密的VACNTs簇,制备出高性能电容器.巫梦丹等人<sup>[12]</sup>利用中性水凝胶对取向碳管阵列进行浸润包埋,形成具有柔性的CNTA@PVA复合膜,用于超级电容器.

纤维超级电容器(FSCs)是一种很有前途的小型便携式和可穿戴电子设备的电源.然而,这些FSCs的发展和实际应用一直受到其低容量和窄工作电压的严重阻碍. Liu 等人<sup>[13]</sup>通过原位两步水热反应法获得了生长在碳纳米管(CNT)纤维上的垂直排列的硫化镍钴( $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ )纳米线.所制备的纤维电极具有高容量电容,并且在5000次弯曲循环后仍保持高电容,具有很好的灵活性.

### 3.3 传感器件

随着纳米技术的发展,为设计低能源消耗、高灵敏度、低成本、便携式传感器创造了巨大的潜力.作为新兴的纳米材料,碳纳米管优异的导电性能、高比表面积和独特的中空结构,使其成为气体分子吸附的理想材料.常用的半导体金属氧化物气敏材料通常需要在较高的温度下才能正常工作,表现出半导体特性,但是较高的工作温度会给气敏元件带来如能耗损耗较大、使用寿命降低等诸多问题,甚至可能会使气敏元件成为爆炸源,存在安全隐患.垂直碳纳米管还可制作灵敏度高、选择性好的生物气体传感器.例如,利用纳米传感器检测病人的呼吸气体,即

可判断是否患病<sup>[14]</sup>.

### 3.4 热界面材料

随着科学技术的不断进步,电子器件不断向纳米尺寸发展,从而高集成度导致其热效应越加严重、散热问题愈加突出,传统的散热材料已经不能更好地解决芯片的散热问题,这就对微米纳米电子器件的热稳定性和可靠性提出了更高的要求.当没有碳纳米管垂直阵列时,上下接触面之间的间隙热阻在400 kPa的压力下可达 $269 \text{ mm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ .厚度为 $200 \mu\text{m}$ 的碳纳米管垂直阵列就可将设备的间隙热阻(也就是碳纳米管垂直阵列的整体热阻)降低至 $92 \text{ mm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ <sup>[15]</sup>.意味着碳纳米管垂直阵列是有效的热界面材料,有望成为解决芯片散热问题的优良热管理材料.

### 3.5 复合膜材料

物质网络中的排列状态对复合膜的性质也影响甚大.规整有序排列的CNT不仅影响着复合膜的物理性质和机械强度,也会影响复合膜的渗透性能和选择性质.因此,控制好碳纳米管在膜内的取向,对于提高膜的通量、分离效率及降低能耗有着重要意义.李少云等人<sup>[3]</sup>利用垂直取向的碳纳米管阵列作为原料,通过渗透填充方法制备了碳纳米管阵列/聚合物复合膜,实现了碳纳米管在聚合物介质中的均匀分布,并保持了碳纳米管的高度取向,使得水分子可以沿碳管阵列快速传输,从而获得了一系列大流量的高效分离膜.张磊等人<sup>[16]</sup>设计了一种新型的利用碳纳米管垂直阵列制备聚合物复合纳滤膜的工艺路线,实现了对碳纳米管垂直阵列间隙的密封填充,成功制备出以碳纳米管内孔作为运输通道的纳滤膜器件,并进行气体输运性能测试,得到较高的气体渗透速率和较高的气体选择性.

### 3.6 其它应用

另外,垂直碳纳米管还可用于电催化材料,与常规催化剂层相比,VACNT催化剂层具有更好的催化剂利用率<sup>[17]</sup>.垂直碳纳米管用于生物材料上也表现出优异的性能,Akinoglu等人<sup>[18]</sup>采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术制备了基于垂直排列多壁碳纳米管支架.研究表明,垂直排列多壁碳纳米管支架增强了细胞对支架的粘附,表现出更多的仿生特性和生理适应性,有可能用于人乳腺癌细胞系MDA-MB-231的生物相容性研究.另外,由于碳纳米管具有独特的纳米级尺寸和中空结构,具

有更大的表面积,相对于常用的吸附剂活性炭而言,具有更大的氢气吸附能力,使得碳纳米管也非常适合作为储氢材料.而且垂直碳纳米管是一种新型吸波材料,具有形态结构可控制、质量轻、导电性可调、吸收电磁波频带宽、高温抗氧化性能强等优点,是最具发展潜力的吸波材料之一<sup>[19]</sup>.

## 4 结束语

与蜷曲、杂乱的普通碳纳米管相比,具有一致取向的垂直碳纳米管,具有更理想运用于实际的物理、化学、导电导热等性能.广泛应用于纳米光电器件、超级电容器电极,传感器件,吸波材料和热界面材料等.但是垂直取向的碳纳米管阵列的制备如今还受到限制,很难制备出理想垂直,长径比一致的阵列,而且其垂直阵列的保持比较困难,这也成为了制约垂直碳纳米管应用的主要原因之一.目前,通过气压、温度、碳源浓度等工艺参数的精细调控可以获得较高质量的垂直碳纳米管.这些对垂直碳纳米管面积密度、高度、直径以及质量的调控、优化都在一定程度上使其具有更优异的应用性能.

### 参考文献:

- [1] 张继成,唐永建,易勇,等.垂直定向螺旋碳纳米管阵列的大量合成[J].新型炭材料,2016,31(6):568-573.
- [2] 姚东.碳纳米管的定向排列及场发射性质研究[D].兰州:兰州理工大学,2008.
- [3] 李少云.基于垂直取向多壁碳纳米管阵列/聚合物的大流量复合膜[D].苏州:苏州大学,2014.
- [4] 马建春,张军,牛晶晶,等.纳米金/垂直阵列碳纳米管修饰铜电极的制备及其对曲酸的电催化性能研究[J].理化检验:化学分册,2016,52(11):1267-1271.
- [5] LI Lizhi, LIU Wenbo, YANG Fan, et al. Interfacial reinforcement of hybrid composite by electrophoretic deposition for vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber [J]. Composites Science and Technology, 2020,187:1-36.
- [6] 陈易明,张海燕,朱清锋,等.取向碳纳米管阵列的等离子体复合化学气相沉积法制备[J].红外与毫米波学报,2008,27(6):470-474.
- [7] 林青,贺琪.化学气相沉积法制备碳纳米管有序阵列[J].青岛大学学报:工程技术版,2008(3):23-29.
- [8] GOH GUO Liang, AGARWALA Shweta, YEONG WAI Yee. Aerosol-jet-printed preferentially aligned carbon nanotube twin-lines for printed electronics [J]. ACS

- Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(46): 43719-43730.
- [9] GARZON-ROMAN A, MILOSEVIC O, RABANAL M E. Morphological, structural, and functional properties of vertically aligned carbon nanotubes deposited on porous silicon layers by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 292: 1-10.
- [10] 罗勇锋. 取向碳纳米管材料的制备方法及应用[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [11] NASSOY Fabien, PINAULT Mathieu, DESCARPENTRIES J  r  mie, et al. Single-step synthesis of vertically aligned carbon nanotube forest on aluminium foils [J]. Nanomaterials, 2019, 9(11): 1-18.
- [12] 巫梦丹, 周胜林, 叶安娜, 等. 基于中性水凝胶/取向碳纳米管阵列高电压柔性固态超级电容器[J]. 物理学报, 2019, 68(10): 280-289.
- [13] LIU Na, PAN Zhenghui, DING Xiaoyu, et al. In-situ growth of vertically aligned nickel cobalt sulfide nanowires on carbon nanotube fibers for high capacitance all-solid-state asymmetric fiber-supercapacitors [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 41, 209-215.
- [14] 丁露. 呼气检测对胃癌诊断和肝癌细胞转移潜能预测价值的探索性研究[D]. 合肥:安徽医科大学, 2012.
- [15] 平林泉. 碳纳米管垂直阵列热界面材料控制制备与性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2019.
- [16] 张磊. 基于碳纳米管垂直阵列的复合纳滤膜制备及输运性能研究[D]. 上海:上海理工大学, 2015.
- [17] SHIN Seungho, LIU Jiawen, ALI Akbar, et al. Nanoscale transport characteristics and catalyst utilization of vertically aligned carbon nanotube catalyst layers for fuel cell applications; Comprehensive stochastic modeling of composite morphological structures[J]. Journal of Catalysis, 2019, 377, 465-479.
- [18] AKINOGLU E M, OZBILGIN K, SONMEZ P K, et al. Biocompatibility of vertically aligned multi-walled carbon nanotube scaffolds for human breast cancer cell line MDA-MB-231[J]. Progress In Biomaterials, 2017, 6(4): 189-196.
- [19] 刘勇. 定向碳纳米管的制备及碳纳米管雷达波吸收性能研究[D]. 南昌:南昌大学, 2006.

## Preparation and application of vertical carbon nanotubes

GUO Chan

*College of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China*

**Abstract:** Vertical carbon nanotubes and intrinsic carbon nanotubes grow in different shapes in random, random, bending and twisting ways. They are neatly arranged and aligned with each other. They have a larger surface area that can be fully utilized and have better conductivity and thermal properties. Therefore, the exploration of vertical carbon nanotubes is particularly important. In this paper, the preparation methods of vertical carbon nanotubes and their characteristics are introduced. The growth model of vertical carbon nanotubes was described. Finally, according to the properties of vertical carbon nanotubes, its applications and prospects in various aspects are summarized.

**Key words:** vertical carbon nanotubes; the preparation methods; mechanism; application