

碳纳米管材料的制备及其应用研究进展

张迎晓, 周帆, 赖陈, 郑铮辉, 王滢, 周文元, 王金淑

(北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124)

摘要: 碳纳米管是由高度石墨化碳原子组成的管状结构, 它的 sp^2 轨道杂化结构使其具有独特的物理及化学性能, 如机械强度高、吸附性能好、化学性能稳定、导电性好, 在力学、电学和能源存储等方面都具有广泛的应用前景。然而, 碳纳米管生长是一个非常复杂的过程, 原料组成、制备方法和环境条件都会对碳纳米管的生长速度、形貌和性能产生重要影响。通过调控碳纳米管生长过程可以获得形状不一、性能不同的碳纳米管。本文综述了制备方法、衬底材料、催化剂、生长气氛对碳纳米管形貌和性能的影响, 讨论了碳纳米管的生长机理, 总结了碳纳米管在能源存储、材料增韧、催化产氢等领域的应用, 分析了碳纳米管的制备和可控生长面临的问题及未来发展方向, 以期对碳纳米管的可控生长、大规模制备提供参考。

关键词: 碳纳米管; 制备方法; 衬底材料; 催化剂; 生长机制

中图分类号: TQ127.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1781-16

碳纳米管(CNTs)具有 sp^2 轨道杂化的管状结构, 它是石墨的片层结构通过卷曲形成的纳米级空心管^[1]。由于 CNTs 具有特殊的组织结构, 因此它具有长径比大、比表面积大、导电性好、机械强度高、塑性韧性好等优异性能, 在商业和工业领域均有很大应用需求, 因而备受国内外研究人员的广泛关注^[2-6]。CNTs 根据石墨烯片层数可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)、双壁碳纳米管(DWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)(图 1)^[7]。

CNTs 的生长受多种因素影响和控制, 如生长方法、生长气源、催化剂等。

本工作总结了 CNTs 的生长方法, 包括电弧放电法、激光烧蚀法、化学气相沉积法等, 重点阐述了不同衬底、气氛及催化剂对 CNTs 生长的影响, 并进一步讨论了 CNTs 的生长机制及其在能源存储、材料增韧、催化产氢等方面的应用。

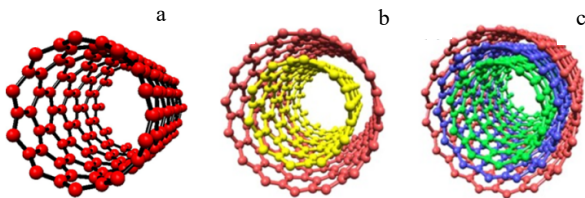


图1 碳纳米管的不同类型

Fig.1 Types of carbon nanotubes: (a) single-walled (SW), (b) double-walled (DW), and (c) multi-walled (MW)^[7]

1 碳纳米管 (CNTs) 的制备方法

1.1 电弧放电法

电弧放电法制备 CNTs 是在氦气气氛下 2 个石墨电极之间引发电弧, 从而产生高温, 使阳极石墨电极蒸发, 沉积在阴极表面获得 CNTs 的方法。1991 年, Iijima^[8]首次利用电流为 100 A 的电弧放电法合成了 CNTs。电弧放电法的功率、环境气氛和气压对 CNTs 的生长有重要影响, 文献[9-16]报道的电弧放电法制备 CNTs 的主要参数见表 1。

从表 1 中可以看出, 电弧放电法的功率和电场稳定性均对 CNTs 生长有影响, 功率越大, CNTs 的直径越大; 电场越稳定, CNTs 直径越小且越均匀^[15,17]。除此之外, 电弧放电法中的缓冲气氛对 CNTs 的生长也有影响。CO 影响催化剂的形成及碳的沉淀^[11], 利用低压 CO 可以实现直径分布较窄的 SW 的可控合成; 低压空气也常用作缓冲气体, 相较于其他气体, 低压空气的成本更低。另外, 不同气体压力下生长的 CNTs 直径不同, 气压越大, CNTs 密度越大, 直径越小^[20]。电弧放电法制备 CNTs 工艺简单、可操作性强, 适合少量 CNTs 的制备。但是, 该方法能耗较高, 制备的 CNTs 纯度低, 生长排列性能较差。

1.2 激光烧蚀法

激光烧蚀法制备 CNTs 是指将石墨靶材放置于高温惰性气体气氛中用激光汽化烧蚀得到 CNTs 的方法。

收稿日期: 2023-06-05

作者简介: 张迎晓, 女, 1999 年生, 硕士生, 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124, E-mail: zhangyingxiao@emails.bjut.edu.cn

表 1 电弧放电法制备碳纳米管的工艺参数

Table 1 Parameters of arc discharge method for preparation of carbon nanotubes

CNTs	Inert gas	Pressure/ $\times 133.3\text{Pa}$	Current/A	Voltage/V	Diameter/nm	Ref.
SW	CH ₄ &Ar	10,40	200	20	0.7-1.6	[9]
SW	He	600	80-100	-	1.27	[10]
SW	CO&He	225	100	50	1.5-1.7	[11]
SW	Ar-H ₂	225	90	60	1.05-1.9	[12]
SW	H ₂ &Ar	200	70-120	-	10-30	[13]
SW	Open air	375	90	-	1.29-1.62	[14]
SW	H ₂	240	120	2500	3	[15]
SW	Open air	500	100	36	1.62-2	[16]
SW	He	375	55	23-25	1.32-1.46	[17]
MW	Ar	100	100	-	5-20	[8]
MW	H ₂	300	100	-	15-50	[18]
MW	Open air	60	80	20	-	[19]
MW	CH ₄	100, 300, 500	90	-	10-20	[20]
MW	Ar	1034	25	-	4.78	[21]

1995 年, 莱斯大学的 Smalley 团队^[22]研究发现, 利用激光汽化法可以获得性能优异的 SWCNTs。与电弧放电法类似, 激光烧蚀法也是通过高温将碳蒸发, 然后沉积在基板上生长 CNTs。Roch 等^[23]观察到脉冲电弧放电法和脉冲激光烧蚀法生长的 SWCNTs 的成核、形貌、质量均有很大相似度。因此, 他们认为脉冲电弧放电及脉冲激光烧蚀具有相似的 CNTs 成核和生长机制。激光烧蚀所需能量由激光撞击带有催化剂的石墨颗粒提供, 而且激光烧蚀法可以更好调控 CNTs 的直径和非晶碳含量, 得到的 CNTs 的质量更高^[24]。文献报道的激光烧蚀法合成 CNTs 的主要参数及其性能见表 2。

通过分析激光强度对 CNTs 直径的影响, 发现增大激光强度可以促进大直径 CNTs(1.4 nm)的生长^[25]。另外, CO₂ 激光器制备的 CNTs 直径会随着环境气压的增大而减小^[26-27]。

1.3 化学气相沉积法 (CVD)

电弧放电法和激光烧蚀法生长 CNTs 都需要在高温下进行, 对设备要求严苛, 工艺控制难度大, 生产成本高。化学气相沉积法制备 CNTs 是指碳前驱体在高温和衬底的催化剂催化作用下分解成为活性碳原子从而生长 CNTs 的方法。化学气相沉积法合成 CNTs 具有温度低、操作简单、工艺控制精确、制备薄膜均匀及与衬底结合能力强等优点, 被广泛应用于大面积的 CNTs 薄膜的制备^[35-37]。化学气相沉积法可以根据反应条件的不同分为热化学气相沉积(TCVD)、微波等离子化学气相沉积(MPCVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、低压化学气相沉积(LPCVD)、浮游催化化学气相沉积(FCCVD)等方法。

CVD 法制备 CNTs 的主要工艺参数及性能如表 3 所示。常用来制备 CNTs 的气体主要有甲烷、乙醇、乙炔, 催化剂有 Fe、Ni、Co、Pd、Pt、Au、Mn 等金属及其化合物^[38-39]。相较于乙炔, 甲烷和乙醇制备 CNTs 所需要的温度更低, 能耗更小, 且获得的 CNTs

表 2 激光烧蚀法制备碳纳米管的工艺参数及其管径特征

Table 2 Parameters of laser ablation for preparation of carbon nanotubes and diameter characteristics of carbon nanotubes

CNTs	Inert gas	Pressure/ $\times 133.3\text{Pa}$	Laser source	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Diameter/nm	Length/ μm	Ref.
SW	Ar	600	CO ₂	Ambient	1.2-1.4	30-70 nm	[27]
SW	Ar	150-760	CO ₂	Ambient	1.2-1.4	20-200 nm	[28]
SW	N ₂ /Ar	750	CO ₂	1100	1.2-1.3	-	[29]
SW	Ar	200-400	CO ₂	Ambient	1.1-1.6	20-200 nm	[30]
SW	Ar/Ne/Kr/N ₂	100-1500	Nd:YAG	1200	-	-	[31]
SW	Ar	13510	Nd:YAG	1020	1.2	-	[32]
SW	Ar	500	Nd:YAG	1000	1.25-1.3	-	[33]
SW	Ar	525	CO ₂	Ambient	1.23-1.46	1-2	[26]
MW	O ₂ /N ₂	2	KrF	Ambient	100-200	1-3.5	[34]

中非晶碳含量更少^[36-38]。这是因为较大直径的 CNTs 在高温下稳定性更差, 同种气源制备 CNTs, 温度越高直径越小^[40-41]。

另外, 浮游催化化学气相沉积法相对于其他化学气相沉积法, 具有催化剂可以在气相沉积腔室中不断供给, 使催化剂保持活性的优点。Manjunatha^[42]等利用 FCCVD 法成功制备了平均直径 20~30 nm 的碳纳米管。Li^[43]等利用改进后的 FCCVD 法制备了直径小且均匀的 CNTs。该方法可将该碳源、催化剂和载气气氛

在沉积腔内混合均匀, 保证了生长的碳纳米管的小直径。Qian^[44]等在 FCCVD 腔体中设计了一个封闭的长度小于 10 μm 的限制空间用以生长高密度水平排列的 CNTs 阵列。该方法可以保证催化剂更好的沉积, 在有限空间内捕获碳源, 提高 CNTs 的生长效率。Gorodetskiy 等^[45]利用 FCCVD 法制备了 CNTs 阵列, 将该阵列用氢等离子体处理后发现该 CNTs 阵列显示出较好的垂直排列性, 有利于提高 CNTs 阴极的发射阈值。

表 3 化学气相沉积法制备碳纳米管的工艺参数及其管径特征

Table 3 Parameters of chemical vapor deposition for preparation of carbon nanotubes and diameter characteristics

CNTs	Inert gas	Carbon source	Catalyst	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/min	Diameter/nm	Ref.
SW	Ar-H ₂	Ar-H ₂	Fe	900	30-60	1.31-2.25	[38]
SW	Ethanol, Ar, Ar-H ₂	H ₂ -N ₂	Fe/Co	850	10, 60, 120	0.8-1.5	[39]
SW	H ₂ -N ₂	Ethanol, Ar, Ar-H ₂	Fe(C ₅ H ₅) ₂	750-1100	30	0.84-1.29	[46]
SW	H ₂	H ₂	Fe	550-800	8.33	0.7-1.9	[47]
SW	He	He	Al, Fe, Mo	1000	5 s	1.3	[48]
SW	N ₂	N ₂	Fe, Al/Fe, Al ₂ O ₃ /Fe, Al ₂ O ₃ /Co	550-750	10	1-3	[49]
MW	H ₂	H ₂	MgMoO ₄	1000	10-60	9.5-20.5	[40]
MW	Open Air	Air	Ni	600	-	20-40	[50]
MW	O ₂	O ₂	Ni	630-830	5-7	50-60	[51]
MW	Ar	Ar	Fe(C ₅ H ₅) ₂	750	5-240	37.2, 33.8	[52]
MW	Ar-H ₂	Ar-H ₂	Fe(C ₅ H ₅) ₂	500-800	40	22-36	[53]
MW	Ar	Ar	Fe(C ₅ H ₅) ₂	850	60	31-36	[41]
MW	N ₂	N ₂	Fe(C ₅ H ₅) ₂ , Mo(CO) ₆	750-830	-	-	[54]
MW	Ar, H ₂	Ar, H ₂	-	450	5	25	[55]
MW	H ₂	H ₂	Ni/Cr	750	5, 10, 20	30-50	[56]
MW	H ₂ , N ₂	H ₂ , N ₂	Fe	650	-	-	[57]
MW	Ar, H ₂	Ar, H ₂	304 stainless steel sheet	500-800	-	~12	[58]
CNTs	H ₂	H ₂	Fe-Si	-	2-10	6.2, 9.2	[59]
CNTs	H ₂ , Ar, N ₂	H ₂ , Ar, N ₂	Ni	500-750	10	30-70	[60]
CNTs	H ₂	H ₂	Fe-Si	450-625	0-20	-	[61]
CNTs	-	-	Co-CaO	<550	60	10-60	[62]
CNTs	Ar, H ₂	Ar, H ₂	Fe	750	30	30-40	[63]
CNTs	NH ₃	NH ₃	Fe	825-875	1-5	-	[64]
CNTs	N ₂	N ₂	Fe(C ₅ H ₅) ₂	750	-	20-50	[65]

1.4 其它制备碳纳米管的方法

火焰热解法是通过将含碳物质进行燃烧来制备 CNTs 的方法，优点在于可以在燃烧过程中保持碳源、催化剂、热源的充分满足，且耗能少、操作简单、容易控制；缺点是制备的 CNTs 杂质多、纯度差。丁开翔^[66]利用火焰热解法热解乙烯生长 CNTs，研究发现该方法制备的 CNTs 以 MWCNTs 为主，且生长的 CNTs 大都含有催化剂颗粒及无定形碳，纯度较差。

利用电泳沉积法可以制备 CNTs 涂层，然而该方法非常依赖制备 CNTs 悬浮液的稳定性，而 CNTs 悬浮液的稳定性决定了 CNTs 涂层质量。张丝萌^[67]利用电泳沉积法制备了 CNTs 涂层，发现制备的 CNTs 涂层分布不均匀，团聚严重，CNTs 导电性能差。

Jiang 等^[68]等利用电化学合成法直接在 TiO₂ 纳米阵列上生长垂直排列的 CNTs 阵列，高度垂直排列的 CNTs 阵列与 TiO₂ 纳米管紧密连接，形成新的异质结构，提高 CNTs 的场发射性能。该方法无需催化剂催化直接在衬底上生长 CNTs 阵列，合成方法简单。

2 不同衬底对碳纳米管生长的影响

生长 CNTs 的衬底材料可以分为金属和非金属 2 大类。衬底的导电性、传热性等物理性质对 CNTs 的生长有重要影响，且衬底界面的结晶程度决定了 CNTs 与衬底结合力的大小。

2.1 非金属衬底对碳纳米管生长的影响

硅与碳是同主族元素，且硅材料容易获得、价格便宜、性质稳定，因此，硅基材料常用作生长 CNTs 的衬底。Lim 等^[69]选用光刻及选择性干蚀法处理过的硅材料作为生长 CNTs 的衬底，由于衬底的凹坑直径被限制在一定范围内，可以实现 CNTs 的长径比的有效调控。

硅衬底上生长 CNTs 通常需要借助催化剂，但是残留在 CNTs 内部的催化剂会对 CNTs 的性能产生不利影响。因此，为避免金属催化剂残留带来的影响，研究人员采用碳基薄膜作为生长 CNTs 的衬底。Jiang 等^[70]利用金刚石复合薄膜作为生长 CNTs 的衬底，不仅将 CNTs 与金刚石薄膜的性能优势结合，而且增加了二者之间的粘附强度和导电性。Choi 等^[71]将类金刚石碳薄膜(DLC)作为生长 CNTs 的薄膜衬底，发现预处理后的 DLC 上生长的 CNTs 均匀性更好(如图 2 所示)。

除了硅、金刚石、类金刚石等作为衬底之外，金属氧化物也常用作生长 CNTs 的衬底。He 等^[72-73]研究了 γ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 衬底对 CNTs 生长的影响，研究发现， γ -Al₂O₃ 衬底与 Ni 催化剂之间的强相互作用使 CNTs 的生长覆盖了 Ni 活性位点，不利于后续 CNTs 的生长；相反， α -Al₂O₃ 衬底与 Ni 催化剂的相互作用弱，CNTs 的生长遵循尖端生长机制，该衬底有利于提高 Ni 的分散性，从而促进了 CNTs 的生长(如图 3 所示)。

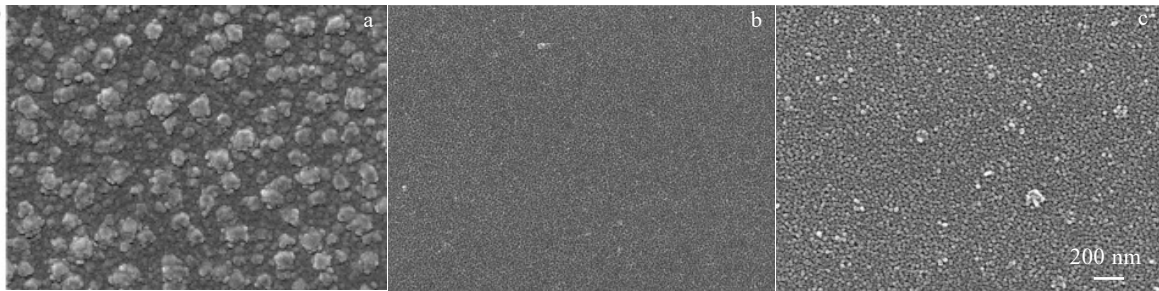


图 2 不同预处理时间的 DLC 层生长碳纳米管的 FESEM 图像

Fig.2 FESEM images of CNTs on diamond-like carbon film with different pretreatment time: (a) 6 min, (b) 10 min, and (c) 18 min^[71]

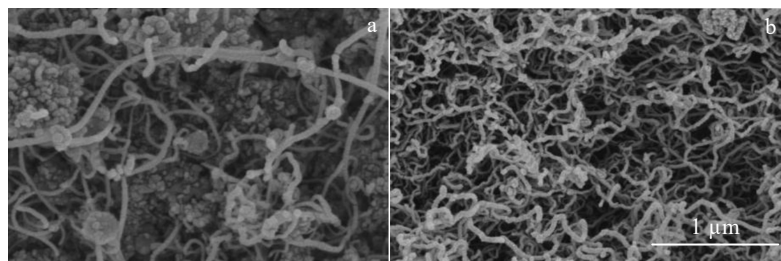


图 3 不同 Al₂O₃ 衬底生长碳纳米管的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of CNTs on different Al₂O₃ substrates: (a) Ni/ γ -Al₂O₃ and (b) Ni/ α -Al₂O₃^[72]

2.2 金属衬底生长碳纳米管

金属衬底具有导电性好、导热率高、高温稳定性强等优点，能够有效维持表面催化剂的电中性特征，促进 CNTs 在金属表面的稳定生长。其中，过渡金属可以提高碳的溶解能力，促进碳原子扩散，从而增强 CNTs 的形核。常见的金属衬底有铁、钴、镍、钛及其合金等。

温州大学祝维等^[74]利用半球型的镍生长 CNTs，生长的 CNTs 直径较小(~10 nm)且分布均匀。He 等^[75]通过碱改性方法获得多孔网络结构的钛合金衬底，该衬底的微观多孔网络结构增加了 CNTs 与衬底结合力，有利于 CNTs 的形核和生长。同样，Wu 等^[76]利用具有微观网状结构的泡沫镍作为生长 CNTs 的衬底，制备的 CNTs 与衬底结合能力强，长径比高（如图 4 所示）。Hasanzadeh^[77]等比较了在 Fe、Co、Ni 催化剂上原位生长 CNTs 的现象，研究发现 Fe 催化剂对碳源产生的催化作用最强，提高 CNTs 的产率及纯度。

Jain 等^[78]在将铜纳米线作为生长 CNTs 的衬底材料，增加了 CNTs 生长面积，获得了三维分层结构的 CNTs。周彬彬等^[79]利用阳极化的不锈钢片作为衬底直接生长 CNTs，生长的 CNTs 与衬底结合牢固，非晶碳含量少且质量高。金属材料具有良好的导电性以及可控的微观结构，利用金属材料作为衬底材料能够有效调控 CNTs 的结构和性能。

CNTs 生长过程中，衬底材料中的元素在热效应作用下会扩散到表面金属催化剂中。为了防止衬底材料的元素扩散到催化剂层中影响其催化效能，通常在催化剂和基底材料中间增加缓冲层，用以保护表面催化剂的结构和性能稳定性。Shahzad 等^[80]研究了不同铜复合衬底对 CNTs 生长的影响，并将铜复合衬底生长的 CNTs 与普通硅衬底生长的 CNTs 进行比较。研究发现，相较于硅衬底，铜复合衬底生长的 CNTs 石墨化程度更高，杂质更少，氧化程度更小。

3 不同催化剂对生长碳纳米管的影响

催化剂的种类及其粒径大小都会对 CNTs 产量、质量、性能产生影响。因此，分析催化剂对 CNTs 生长的影响有助于优化 CNTs 的制备流程。

3.1 有机金属化合物作催化剂

Wei 等^[81]通过喷雾装置将二茂铁/二甲苯混合溶液在高速流动的气体下带入 CVD 反应区，并在衬底表面分解成晶核，生长 CNTs。Lim 等^[82]研究了二氧化硅衬底上生长 CNTs 的特性，研究发现，用二茂铁/二甲苯作催化剂时，在 790 °C 下能够得到直径较小的 CNTs，这是因为二茂铁降低了 CNTs 的形核能，促进了 CNTs 的生长。Kinoshita 等^[83]采用 FCCVD 法原位制备了 CNTs 森林，该方法利用超声波喷雾器将二茂铁/乙醇溶液雾化，在高温作用下铁纳米颗粒均匀沉积在衬底并催化生长 CNTs，获得的 CNTs 分布均匀，性能优异。Chauhan 等^[84]研究了 3 种不同茂金属（二茂铁、二茂镍、二茂钴）催化生长 CNTs，发现相较于单一催化剂，二元茂金属催化剂可以显著提高碳转化率和纯度，减少结块缺陷，且获得的 CNTs 电导率优于单一催化剂生长的 CNTs。

有机金属化合物催化剂生长 CNTs 的具体过程如下：首先，有机金属化合物被热分解，并在衬底上连续沉积生成金属催化剂纳米颗粒，并与衬底发生反应形成势垒层阻碍后续催化剂纳米颗粒与衬底的反应，从而形成 CNTs 生长的催化纳米团簇^[85]。有机金属化合物作催化剂生长 CNTs 能快速缩短催化时间，但有机金属化合物极容易聚集成粗颗粒，使 CNTs 生长直径过大，而且容易在 CNTs 内残留，降低 CNTs 的纯度，从而影响 CNTs 性能^[86-87]。

3.2 铁磁性材料作催化剂

高温下的碳原子在铁磁性材料中具有较高的溶解度和扩散速率，这几种金属是 CVD 生长 CNTs 最常用的催化剂^[88]。李得天等^[89]通过磁控溅射法将铁纳米颗粒作为生长 CNTs 阵列的催化层，并通过控制铁纳米

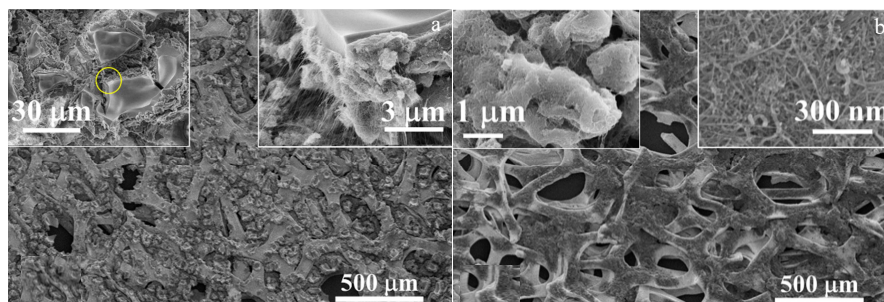


图 4 TiO₂/CNTs@Ni-F 及 CNTs@Ni-F 的 FESEM 图像

Fig.4 FESEM images of TiO₂/CNTs@Ni-F (a) and CNTs@Ni-F (b)^[76]

颗粒的尺寸和分布调控 CNTs 的直径及阵列密度, 实现 CNTs 的定向生长。Tripathi 等^[90]采用喷雾热解法在石英管内壁沉积铁纳米颗粒, 发现铁纳米颗粒有助于 CNTs 生长, 促进 CNTs 转化为碳空心圆筒。Shukrullah 等^[91]采用 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为复合催化剂, 发现铁纳米颗粒作为催化活性位点, 能够加速促进碳氢化合物的快速分解, 使 CNTs 快速成核, 提高 CNTs 生长速率。

Pápa 等^[92]研究了多孔催化剂(Fe-Co)对 CNTs 生长的影响, 在催化剂层厚相同的情况下, 催化剂粒子直径会随着催化剂用量的增加而增大, 从而导致 CNTs 的直径及长度增加。Hiramatsu 等^[93]以 Co 纳米颗粒催化生长 CNTs, Co 纳米颗粒在升温过程中自发聚集形成 3~5 nm 的催化剂纳米团簇, 利于 DWCNTs 的成核。而且, 由于 Co 纳米团簇在衬底上的分布密度大、直径小, 能够有效提高小直径 CNTs 的生长速率。Serquis 等^[94]以 Co-Mo 作为二元金属催化剂生长 CNTs, 发现 Co 浓度会直接影响 CNTs 的长度, CNTs 生长的 Co 粒子含量越多, CNTs 长度越长。

Sengupta 等^[95]研究了 Fe 和 Ni 2 种催化剂对 CNTs 生长的影响, 研究表明, Fe 催化生长的 CNTs 形状呈现管状 (CNTs 内部被 Fe 催化剂填充), 而 Ni 催化生长的 CNTs 形状呈现竹节状 (CNTs 内部中空), 且 Ni 催化生长的 CNTs 石墨化程度低。Chiang 等^[96]研究了温度对 Fe 和 Ni 催化 CNTs 生长的影响, 发现 Ni 催化 CNTs 生长所需温度更低, 分析原因是 Ni 催化 CNTs 所需的活化能更低。Jung 等^[97]研究了 Ni 催化生长 CNTs, 研究发现, CNTs 的直径会随 Ni 膜厚度的增加而减小, Ni 催化生长的 CNTs 直径要大于 Fe、Co 催化生长的 CNTs 直径。

铁磁性材料作催化剂生长 CNTs 的过程可以分为以下几个过程^[98-99]:

(1) 催化剂纳米颗粒在衬底表面经过高温或等离子体预处理等方式成为催化 CNTs 生长的活性位点。

(2) 在高温下, 生长 CNTs 的气源在催化剂粒子表面被分解成碳原子并随之扩散到催化剂的表面上。

(3) 当碳原子在催化剂中达到饱和时, 它们开始从催化剂纳米颗粒顶端沉淀, 并在催化剂纳米颗粒周围聚集形成石墨层。

(4) 当该催化剂纳米颗粒彻底被碳原子包围, 会在催化剂表面形成一个非晶碳层阻碍催化反应进行, 进而使 CNTs 停止生长。

3.3 其他金属催化剂

Huynh 等^[100]通过 850~950 °C 高温热处理在不锈

钢箔表面制备了铬纳米颗粒, 提供了 CNTs 生长的活性位点。Akbarzadeh 等^[101]研究了 Co-Mn 双金属催化剂中 Mn 对 CNTs 生长的影响, 发现在 Co 催化剂中添加少量 Mn 可以提高催化剂的还原性, 提高 CNTs 生长速率。Li 等^[102]报道了一种含钠化合物催化剂(NaCl 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH), 可以在 400 °C 以下催化生长 CNTs。相较于其他金属催化剂, 含钠化合物催化剂的工作温度低、能耗小。Xu^[103]等利用溶胶凝胶法制备了片层状的 $\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{MoO}_4$ 催化剂生长 CNTs, 结果表明, 制备的 CNTs 呈束状存在且具有良好的微观结构和较高的纯度(>97%, 质量分数)。

4 生长碳纳米管的气氛环境

4.1 碳纳米管预处理气氛

研究发现, 在生长 CNTs 之前的预处理气氛及气氛参数对 CNTs 的生产及产量都有重要的影响^[104]。

4.1.1 氢气

在制备 CNTs 的过程中, 通常会采用氢气进行预处理, 该过程对 CNTs 的生长形态起着关键作用。一方面, 在 CNTs 生长期间, 氢等离子体可作为一种蒸汽蚀刻剂去除无定形的碳^[105]; 另一方面, 氢气可以提高催化剂颗粒的分散均匀性, 并增强催化剂和衬底之间的结合力, 利于 CNTs 的生长^[106]。Jung 等^[107]研究了氢气预处理时间与 Fe 催化剂数量的关系, 发现随着预处理时间的延长, 不利于 CNTs 生长的大颗粒 Fe 数量增加, 即 CNTs 成核位点减少, CNTs 生长密度减小。Ji 等^[108]的研究结果发现在 CNTs 生长过程中引入氢气, 不但能有效提高 CNTs 的生长速率和长径比 (如图 5 所示), 而且制备的 CNTs 在超级电容器中表现出更高的比电容 (1.96 mF/cm^{-2}) 和更好的倍率性能。Roslan 等^[109]研究了在 H_2 、Ar 和空气对 MWCNTs 质量的影响, 发现 H_2 气氛下生长的 CNTs 具有更高的长径比。

4.1.2 含氮气氛

通过在生长 CNTs 过程中掺入 NH_3 或者 N_2 , 探究氮元素在 CNTs 生长过程中的作用。Zhang 等^[57]对 CNTs 生长过程中的 N/H 等离子体进行系统研究, 发现 N 等离子体可以激活催化剂, 而氢等离子体可以延长催化剂活性时间, N/H 等离子体的这种耦合作用对 CNTs 的生长有积极作用 (催化模型如图 6a 所示)。另外, 研究发现 N 掺杂不仅可以改变 CNTs 形状, 还会对 CNTs 的物理及化学性质产生影响^[110-111]。Lee 等^[112]以氨气为氮源, 乙炔为碳源, 制备了大量的竹节状 N-CNTs, N-CNTs 结晶度随含氮量的增加而降低。认为氮元素的引入抑制了碳原子的表面扩散, 导致

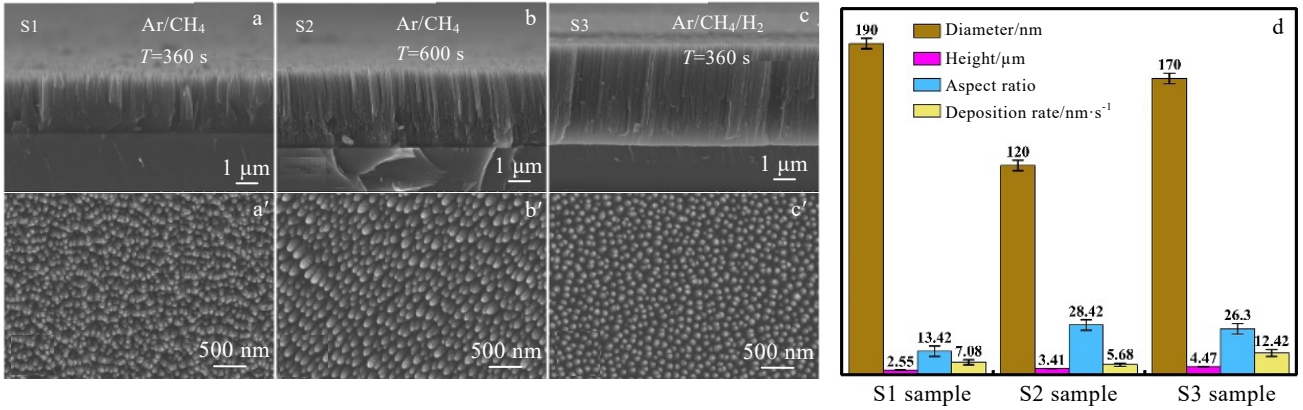


图 5 不同沉积条件下的 MWCNTs SEM 形貌及 MWCNTs 生长数据

Fig.5 SEM morphologies of MWCNTs under different deposition conditions (a-c) and growth data of MWCNTs (d)^[108]: (a, a') S1 sample, (b, b') S2 sample, and (c, c') S3 sample

N-CNTs 的管壁生长速率减小，而碳原子的体扩散相对增加，导致催化剂纳米颗粒内表面的碳富集，从而形成竹节状中空层。

Lin 等^[113-114]研究了氮对 CNTs 生长的影响，发现氮元素参与生长的 CNTs 具有比表面积高、密度大、生长速率快等优点（如图 6b 所示）。Jung 等^[115]研究了 NH₃、N₂ 和 H₂ 对 CNTs 生长的影响，由于 NH₃ 在高温下更易分解，因此，NH₃ 比 N₂ 和 H₂ 更能促进 CNTs 的生长。Gromov 等^[116]在镍钛合金衬底中引入氮元素形成氮化钛，并促进衬底表面 Ni 偏析，形成催化团簇，从而催化 CNTs 阵列的生长。

4.2 制备碳纳米管的碳源气氛

由于各种碳氢化合物的分解热、结合能、活性基团类型不尽相同，对生长后的碳产物产生不同的影响^[117]。因此，讨论生长气氛对 CNTs 生长的影响有重要意义。

4.2.1 甲烷

甲烷是一种利用率高的碳氢化合物，具有生产成本低、热稳定性高、热力学性质好等优点，通常用作制备 CNTs 的碳源^[118]。Zhu^[119]等人利用甲烷在碳纤维上生长 CNTs，研究发现 CNTs 直径及壁数会随甲烷浓度的变化而变化，当甲烷浓度在 10%（体积分数）时，合成的 CNTs 为 SWCNTs，直径介于 1.24~1.33 nm 之间；当甲烷浓度增加，MWCNTs 开始出现。Latorre 等^[120]认为适当提高甲烷浓度可以显著提高碳扩散速度以及 CNTs 生长速度。然而，当甲烷浓度达到 7.5% 时，容易形成非晶碳，阻碍 CNTs 生长。Barnard 等^[121]将甲烷、乙醇、甲苯生长的 CNTs 做了对比，研究发现用甲烷作为碳源时能够获得更高的 DWCNTs 产量（约为 75%，质量分数），且 CNTs 直径更大。

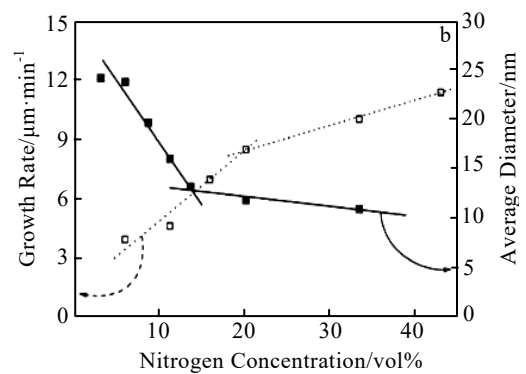
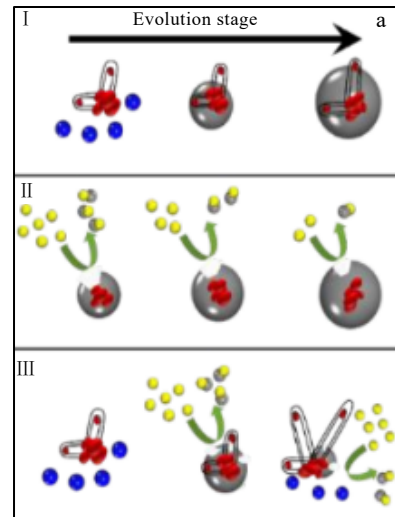


图 6 引入(I)N*(II)H*(III)N*和 H*催化模型及碳纳米管的生长速率和平均直径与氮浓度的关系

Fig.6 Catalytic models with (I)N*(II)H*(III)N*and H*^[57] (a) and relationship of growth rate and average diameter of CNTs with nitrogen concentration (b)^[114]

4.2.2 乙烯

Reynaud 等^[122]研究了乙烯浓度对 CNTs 直径及产量的影响, 研究发现乙烯浓度增加会减少 CNTs 的产量, 但乙烯浓度的变化对直径的影响并不显著。认为乙烯的最优浓度是 CNTs 产率及质量之间的最优平衡点, 但无法调控 CNTs 的直径。Lee 等^[123]研究发现用乙烯作为制备 CNTs 的碳源时, 乙烯浓度和催化剂粒径的增加都会使 CNTs 直径增大, 并同时增加 DWCNTs 和 MWCNTs 的产量。

4.2.3 乙炔

乙炔具有催化活性高、活化能低、产率高、沉积速度快等优点, 是一种良好的碳源^[124]。He 等^[125]利用乙炔和二甲苯混合气体为碳源, 探究乙炔在 CNTs 生长中发挥的作用, 研究发现乙炔可以改变 CNTs/Al₂O₃ 杂化结构, 有助于提高 CNTs 生长速率, 增加 CNTs 密度。同样, Ma、Liu 等^[126-127]通过构建乙炔生长 CNTs 理论模型, 研究乙炔对 CNTs 生长的影响, 发现在 700 °C 左右, CNTs 的生长速率随着乙炔分压的增加而增加。

4.2.4 其他气体做碳源

由于碳氢化合物大多来源于化石燃料, 用它们作为碳源生长 CNTs 会对环境产生不利影响, 因此, 研究人员还采用其他含碳气体作为生长 CNTs 的碳源。Yang 等^[128]研究了 CO₂ 对 CNTs 生长的影响, 研究发现 CO₂ 参与的 CNTs 的产率更高、排列性更好, 通过调整 CO₂ 浓度可以改变 CNTs 壁数及直径。Khavarian 等^[129]研究了 CO₂/CH₄ 进料比对 CNTs 生长的影响, 研究发现 CO₂ 在一定温度下会转化成 CO, 降低碳沉积速率, CNTs 的生长速率随着 CO₂/CH₄ 比例的增加而减小。

5 碳纳米管的生长机制

5.1 催化剂诱导 CNTs 生长机制

在 CNTs 生长过程中, 活性碳原子与催化剂之间扩散作用影响着 CNTs 的生长。因此, 探讨扩散作用对 CNTs 生长具有重要意义。图 7a 为 SWCNTs 的催化生长模型图^[130]。普遍认为, 催化剂催化 CNTs 的生长始于催化剂颗粒的成核。碳源气体首先裂解成碳原子, 然后吸附并扩散到催化剂颗粒表面, 在 CNTs 与催化剂边界上观察到短的桥接结构, 然后不断有新的键的断裂及形成, 直到最终形成稳定的六角环结构 (图 7b) ^[131]。

Ding^[132]等利用分子动力学研究了 SWCNTs 的成核过程。研究发现, 在 SWCNTs 的生长过程中, 温度对催化剂成核有明显的影 响, 温度过高或过低都能抑

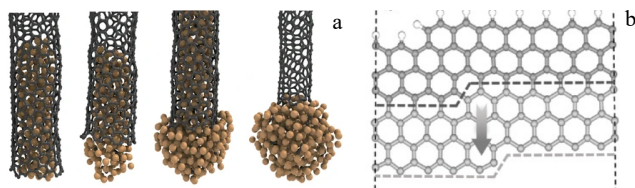


图 7 碳纳米管生长示意图及碳纳米管-催化剂界面处的碳链形成

Fig.7 Schematic diagram of CNTs growth process (a)^[130] and carbon chain formation at the CNTs-catalyst interface (b)^[131]

制 SWCNTs 的生长 (图 8)。温度过低, 催化剂被封装在活性碳原子周围, 催化效果受到影响; 温度过高, 形成的 CNTs 缺陷过多。

Carpena-Nunez^[133]等利用常压 XPS 表征观察到催化剂还原程度与垂直排列的 CNTs 密度存在正相关关系, 即催化剂还原程度越高, CNTs 成核密度及成核取向越大, 这说明催化剂的有效还原对于 CNTs 的成核及生长至关重要。然而, 研究人员发现即使催化剂具有相似的成核势垒, 并且生长的 CNTs 的直径完全相同, 成核动力学也可能产生手性偏好^[134]。Ding 等^[135]发现通过控制 SWCNT 的“帽子”中最后一个五边形的位置来确定 SWCNT 的手性 (图 9)。

另外, Magnin^[136]等构建了一种热力学模型, 用以解释碳纳米管-催化剂界面能量、温度与碳纳米管手性之间的联系。研究发现, CNTs 的手性与其纳米尺度边界的熵驱动有关, 从而解释了实验中观察到的手性对温度的依赖性。

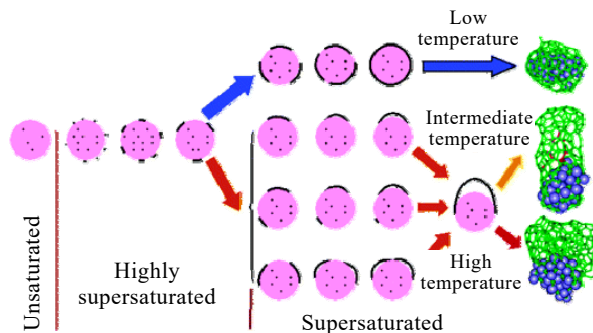


图 8 SWCNTs 在不同温度下生长的汽-液-固模型

Fig.8 Detailed vapor-liquid-solid model of SWCNTs growth at different temperatures^[132]

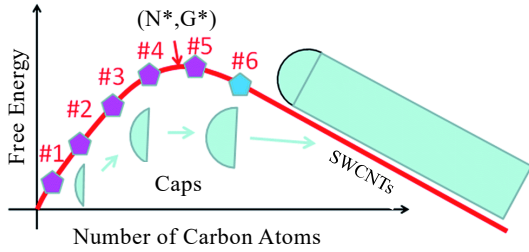


图 9 单壁碳纳米管生长和成核的过程中吉布斯自由能的变化 (碳纳米管原子核大小和成核势垒分别记为 N^* 和 G^*)

Fig.9 Changes of Gibbs free energy of SWCNTs during the growth and nucleation^[135]

5.2 碳纳米管生长动力学

CNTs 的生长依赖于催化剂的作用和碳源气体的有效分解, 在二者协同作用下碳原子实现晶格排列^[137]。在 CVD 制备 CNTs 过程中, CNTs 的生长遵循气液固(VLS)生长机制。根据催化剂与衬底之间的相互作用, 可分为顶部生长模式及底部生长模式。

顶部生长机制指的是在没有被催化剂覆盖的 CNTs 顶部, 吸附并催化裂解碳氢分子而产生碳原子, 并通过扩散到催化剂表面, 从而实现 CNTs 的生长。在该过程中, 催化剂始终在 CNTs 的顶端, 随着 CNTs 的生长而迁移^[138]。而底部生长机制则是由碳原子从碳管的底部扩散进入石墨层, 通过挤压变形形成 CNTs。底部生长机理最主要的特征是: CNTs 的底端与催化剂微粒相连, 顶端是不含金属催化剂纳米颗粒的封闭端。

例如, Shamoradi^[139]等发现 CNTs 以顶端生长模式生长时会产生“竹节状”结构, 即催化剂颗粒会被包裹在碳纳米管中。然而, 当 CNTs 以底部生长时, CNTs 以一种“章鱼状”结构生长, 即 CNTs 在催化剂颗粒表面的不同方向生长。Goktas^[140]等以 $FeCl_3$ 和 Fe 为催化剂, 通过 CVD 的方法生长垂直排列的 CNTs

阵列。虽然, 二者得到的垂直排列的 CNTs 阵列直径及壁数等生长参数大体相同, 但由于催化剂中氧缺陷浓度差异, 以 $FeCl_3$ 催化时, CNTs 生长模式为顶部生长, 而以 Fe 为催化剂时 CNTs 的生长方式为底部生长。

除了上述提到的 VLS 生长机制外, 研究人员还提出了其他机制解释 CNTs 的生长。Page^[141]等提出, 在二氧化硅纳米颗粒上生长的 CNTs 遵循汽-固-固生长机制 (VSS)。根据 VSS 生长机制, 碳源直接向二氧化硅衬底表面供给碳原子, 直到衬底表面的碳原子浓度达到饱和。然后在饱和碳浓度下, CNTs 在二氧化硅纳米颗粒表面成核, 形成一个孤立的碳网络。Homma^[142]等通过 CVD 在金刚石表面生长 CNTs, 碳原子在金刚石内部扩散程度很小, 碳原子通过体扩散促进 CNTs 生长的可能性很小, 即金刚石纳米颗粒生长 CNTs 必须通过碳的表面扩散来促进。

Huang 等利用原位透射电子显微镜对 MWCNTs 的生长和停止进行了原子尺度的观察, 揭示了诱导 CNTs 生长的活性催化剂的结构及其在生长过程中的动力学行为, 并观察到以下几种 CNTs 停止生长的情况^[143]:

(1)在催化剂多次裂解过程中, 催化剂的直径减小, 最终被碳层完全覆盖, 阻止催化进程, 从而导致 CNTs 的生长终止 (图 10a-10c)。除此之外, 他们发现 CNTs 与催化剂表面的碳解吸速率随时间呈周期性变化, CNTs 在 0.72 s 处生长速率较高, 约 111 nm/s, CNTs 长度约为 80 nm (图 8d) ^[143]。

(2)催化剂从正在生长的 CNTs 附近向更大尺寸的邻近颗粒扩散而发生合并的 Oswald 熟化促使催化剂粒子脱离正在生长的 CNTs, 导致 CNTs 停止生长。

(3)由于催化剂颗粒输送碳不平衡, 导致催化剂粒子与 CNTs 之间的粘附强度降低, 单独从正在生长中的 CNTs 中扩散出去, 而不与其他粒子合并, 从而导致 CNTs 停止生长。

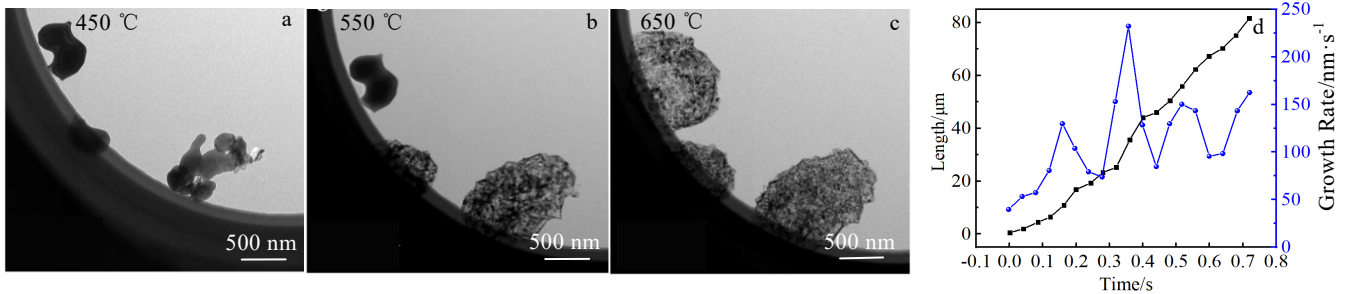


图 10 催化剂粒子在不断升温过程中坍塌成更小的催化剂微粒及碳纳米管长度及生长速率随时间的变化关系

Fig.10 Catalyst particles collapse into smaller catalyst particles during the continuous heating process (a-c) and variations of length and growth rate of CNTs with time (d)^[143]: (a) 450 °C, (b) 550 °C, and (c) 650 °C

6 碳纳米管的应用

6.1 能源存储

随着科技的发展，人们对能源利用的需求也日益增加，其中包括对电动汽车、便携式储能设备的需求也日益增加^[144]。CNTs 具有机械强度大、导电性突出及热稳定性好，被广泛应用于储能设备的碳基电极上。

6.1.1 可充电锂电池

Ryu 等^[145]发现具有介孔结构且定向排列的 CNTs 可作为锂离子电池正极材料可以提供更好的导电性，对改善锂氧电池的性能起着重要作用。Lee 等^[146]以碳纳米壁(CNW)和CNTs的复合材料作为锂离子电池负极，采用循环伏安法(CV)对锂离子电池电化学性能进行测试，结果表明，锂离子电池的比容量为 64.94 mAh/g。在复合材料中，CNTs 可以弥补 CNW 的结构缺陷，提高锂电池能量密度，并改善锂离子电池性能。Yu 等^[147]制备了超弹性碳纳米管复合电极，在不同轴上循环 2000 次 0%~150%的应变拉伸后，CNTs 复合结构不断裂，且电极仍保持优异电化学性能，这些具有优异耐久性和电化学性能的可拉伸电池电极在柔性器件中具有广阔的应用前景。Yang 等^[148]采用碳纳米管海绵作为三维集电极，碳纳米管的高比表面积增加了锂成核位点密度，可以提高锂沉积均匀性，进而提高电池库

仑效率和循环稳定性。郑小燕^[149]等利用 CNTs 具有高比容量的特性，与铜箔基底结合制备了复合集流体，提高了极片与活性物质之间的结合性，降低电池界面电阻。

6.1.2 超级电容器

Park 等^[150]制备针织 MnO₂@CNTs 纤维超级电容器，该超级电容器在添加了 CNTs 后，在结构上可实现 100%拉伸，且能保持储能性能稳定，循环稳定性好，使用寿命长(可达到 10000 次充放电循环)。Jayababu 等^[151]以碳纳米管/氧化锌核壳混合纳米复合材料作为超级电容器正极，研究发现高导电性的 CNTs 有助于提高超级电容器的能量密度及功率密度。Chen 等^[152]合成了 V₂O₅ 纳米线与 CNTs 互穿的多孔网络，该复合网络结构有助于提高金属钠电子转移速率，从而提高超级电容器的能量密度。

6.1.3 电池-超级电容器混合储能装置(BSH)

电池-超级电容器混合储能装置的储能结构、原理及分类如图 11 所示^[153]。

Zuo 等^[154]以 MWCNTs 为正极，Li₄Ti₅O₁₂ 为负极，制备了一种无粘结剂的混合超级电容器装置，研究发现 CNTs 能够将其能量密度提高到 4.38 mWh/cm³，远高于市面所售的超级电容器(能量密度<1 mWh/cm³)，而功率密度为 565 mW/cm³与市面所售 5.5 V/100 mF 超级电容器的功率密度相近。Li 等^[155]报道了一种以四

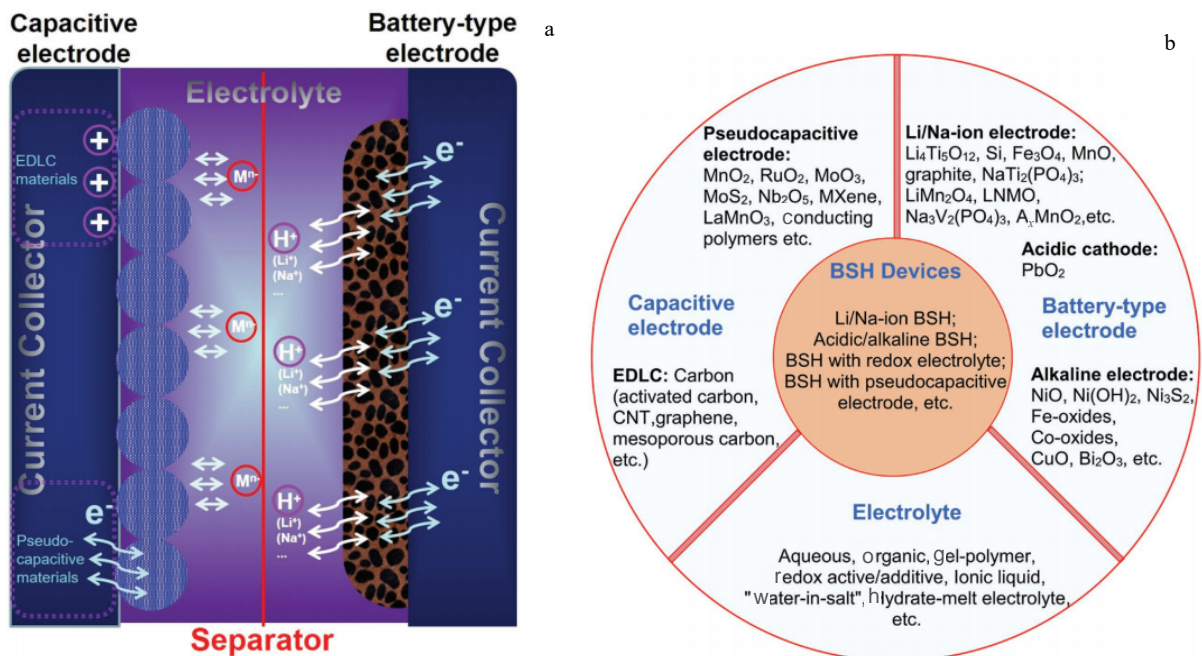


图 11 BSH 的储能结构及原理；BSH 及其电极和电解质的各种类型

Fig.11 Energy storage structure and schematic diagram of battery-supercapacitor hybrid energy storage device (a) and classification of battery-supercapacitor hybrid energy storage devices (b)^[153]

氧化三铁-碳($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$)纳米棒为负极,碳纳米管薄膜为正极的柔性固态可充电碱性电池-超级电容器混合储能装置,该混合装置可以提高碱性电解质的裂解性,使其获得了与商用 5.5 V/100 mF 超级电容器相当的能量密度(1.56 Wh/cm^3)。

6.2 材料的增韧

CNTs 具有独特的单层或多层管状结构,其机械强度高、纵横比大等优点,是制备复合材料的理想增强相材料,可以显著提高金属材料的力学性能,碳纳米管的掺杂比例及均匀性决定了金属复合材料的强化效果^[156]。

CNTs-Cu 复合材料具有质量轻、电导率好、载流能力大等优点,在替代原始铜材料上具有较大的应用前景^[157]。Wang 等^[158]研究了 CNTs 对铜基体的强化作用,CNTs-Cu 复合材料的屈服强度约为 692 MPa,复合材料的塑性也得到显著提高。如图 12 所示,单个 MWCNTs 可以穿透一些相邻的纳米 Cu 晶粒并将它们连接在一起,作者认为串联连接增强机制是该纳米复合材料具有高力学性能的主要原因。Zhou^[159]等在 Cu 基材料中掺杂少量 CNTs,发现 CNTs 在基体材料中的分布均匀性良好,CNTs-Cu 复合材料具有良好的力学性能。Qiao 等^[160]通过将不同质量分数的 CNTs 及氧化铝颗粒添加到铜基复合材料,基于氧化铝和 CNTs 之间的协同效应,复合材料的力学性能进一步提高。

研究人员将 CNTs 与铝、镁、钛等轻金属进行复合,并研究了碳纳米管对复合材料力学性能的影响。Yang 等^[161]采用了粉末冶金法制备了 CNTs-Al 复合材料,研究发现 CNTs-Al 复合材料具有的最大硬度(HV)约为 1274 MPa,抗拉强度最大值约为 400 MPa。张亮^[162]等将 CNTs 掺入 Ag-Cu-Ti 合金中发现适量 CNTs 不仅可以细化焊料基体,还能提高焊点抗剪切强度,将焊点断裂形式由混合断裂转变为韧性断裂。Han 等^[163]利用粉末冶金的方法合成了 CNTs-Mg

复合材料,并且研究了 CNTs 对复合材料的微观组织和塑形的影响。与挤压纯 Mg 相比,挤压 CNTs-Mg 复合材料过程中出现了大量的孪晶,在环境拉伸变形中起着正面作用,材料塑性及失效伸长率大大提高。Chang 等^[164]利用直接金属激光烧结法合成了 CNTs-Ti 复合材料,并研究了 CNTs 的分散均匀性对复合材料性能的影响,研究发现 CNTs-Ti 复合材料的动态纳米硬度及弹性模量均比纯 Ti 材料高,复合材料的分散均匀性随激光能量的增大而增大。除此之外,Chen 等^[165]探究了添加 CNTs 对镍基耐腐蚀性能产生的影响,研究发现 CNTs-Ni 复合材料的腐蚀电位大于裸镍涂层,且具有良好的化学稳定性。

金属氧化物及金属氧化物基陶瓷复合材料的相对密度、硬度、弹性模量、弯曲强度和断裂韧性等参数不仅是其工程应用的重要指标,也是材料性能对比的基准。Guo 等^[166]采用湿球磨法得到复合材料粉末并采用火花等离子烧结法对粉末进行烧结,制备了 MWCNTs 增强铝基纳米复合材料。研究发现 MWCNTs 可以减小复合材料的晶粒尺寸,且均匀分布的 CNTs 能够承受部分载荷,从而改善材料的硬度、抗弯强度和断裂韧性。Ahmad 等^[167]研究了 MWCNTs 对氧化铝陶瓷中复合材料的断裂韧性和显微硬度的影响,研究发现添加碳纳米管会产生裂纹桥接增韧机制,即在拉伸形成裂纹以及裂纹扩散过程中,强弹性 MWCNTs 可以有效地利用自身的每个圆柱层耗散能量,从而提高韧性。Ariharan 等^[168]发现 CNTs 不仅有助于二氧化锆进行马氏体相变,从而使二氧化锆的晶系类型从四方晶系转变为单斜晶系(t-m),而且还可以提高以 Al_2O_3 为基底的热障涂层的韧性值。Li^[169]等在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ 微球上原位生长了 CNTs,研究发现 CNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ 复合材料的力学性能明显高于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ 复合材料,表明 CNTs 具有良好的协同增强效果。

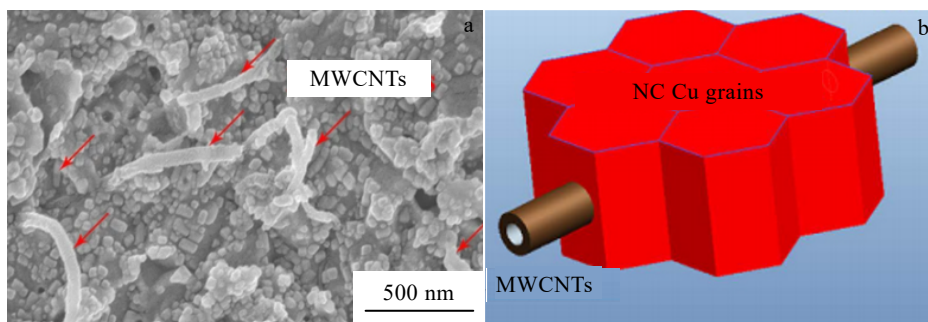


图 12 蚀刻后 MWCNTs/纳米铜基复合材料的 SEM 照片及串联连接效应示意图

Fig.12 SEM image of MWCNTs/nano-copper matrix composite after etching (a) and schematic diagram of series connection (b)^[158]

6.3 催化产氢

由于化石燃料的逐渐匮乏及其带来的温室效应和环境污染,在碳中和国际趋势大背景下,清洁能源越来越受到人们的重视。其中,氢气是清洁可再生能源,在未来应用中具有巨大潜力。由于生产成本低、机械性能好、导电性好等优点,CNTs 也被广泛应用于光催化产氢中。Raja 等^[170]将 CNTs 添加到 CdZnS/Fe₂O₃ 催化剂中,光催化剂在太阳光直射下,可以使 1 L 硫化物废水的产氢量达到 450 mL/h,同时发现碳纳米管可以减小 CNTs@CdZnS/Fe₂O₃ 带隙,增加其催化剂捕捉光的能力,从而提高产氢能力。Janas 等^[171]首次制备了碳纳米管催化薄膜,用于甲醇、乙醇、异丙醇的蒸汽重整。Seclam 等^[172]发现以 CNTs 为载体的乙醇蒸汽重整的活性更大,其中 ZnO₁₀Ni₁₀/CNTs 催化剂在低于 450 °C 下表现出优异的催化性能。Gao 等^[173]通过利用尿素合成碳纳米管(U-CNTs),并发现 U-CNTs 可以在酸性、中性或碱性介质下作为一种高活性试剂用于催化产氢。

7 结果与展望

碳纳米管的特殊 sp² 电子结构使它具有其他一维材料所不具有的优点,如长径比大、抗拉强度高、塑性韧性好、热膨胀系数小、导电导热能力强等,在力学、电学和能源存储都具有广阔的应用前景。然而,碳纳米管的性能与其结构紧密相关,获得稳定的工业参数以实现性能、结构可控的碳纳米管大规模生产,仍是未来碳纳米管的重点发展方向,而确定碳纳米管制备方法、生长气氛、生长机制是实现碳纳米管大规模生长的重要手段。

虽然国内外针对碳纳米管生长方面已做了大量深入研究,但是碳纳米管生长过程十分复杂,且受环境影响大,碳纳米管规模化制备工艺不具有普适性。因此,为了实现稳定、可靠的工业量级碳纳米管的可控生长,仍需要更加深入的理论和实验研究。

未来实现碳纳米管的可控生长与应用可以从以下 2 个方面开展:(1) 研究不同种类碳纳米管生长机制,实现碳纳米管壁数、长度、直径精确可控生长;(2) 研究稳定、简易的碳纳米管制备技术,实现廉价、稳定、排列均匀的碳纳米管大规模生产。

参考文献 References

- [1] Zhou Shenggang(周生刚), Xu Yang(徐阳), Ma Shuangshuang(马双双) *et al.* *Journal of Kunming University of Science and Technology, Natural Science*(昆明理工大学学报,自然科学版)[J], 2017, 42(4): 14
- [2] Wang Weichao(王伟超), Liu Gu(刘顾), Wang Liuying(汪刘应) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3743
- [3] Liu L, Cui D, Zhang S *et al.* *Dalton Trans*[J], 2023, 52(9): 2762
- [4] Sun J C, Su L, Zheng L Q. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2023, 374: 121276
- [5] Cao Fei(曹飞), Shi Jun(史军), Wang Ruosi(王若斯) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(10): 3515
- [6] Liu Chengbin(刘城彬), Gan Guoyou(甘国友), Li Yanchao(厉彦超) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 408
- [7] Rathinavel S, Priyadharshini K, Panda D. *Materials Science and Engineering B*[J], 2021, 268: 115095
- [8] Iijima S. *Nature*[J], 1991, 354(6348): 56
- [9] Iijima S, Ichlhashi T. *Nature*[J], 1993, 363(6430): 603
- [10] Zhao T K, Liu Y N, Li T H *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2010, 10(6): 4078
- [11] Su Y J, Yang Z, Wei H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(7): 3123
- [12] Su Y J, Zhang Y Z, Wei H *et al.* *Carbon*[J], 2012, 50(7): 2556
- [13] Fang L, Sheng L M, An K *et al.* *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*[J], 2013, 50: 116
- [14] Su Y J, Wei H, Li T T *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2014, 50: 23
- [15] Zhang Y L, Hou P X, Liu C *et al.* *Carbon*[J], 2014, 74: 370
- [16] Berkman A J, Jagannatham M, Rohit Reddy D *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2015, 55: 12
- [17] Maria K H, Mieno T. *Vacuum*[J], 2015, 113: 11
- [18] Song X L, Liu Y N, Zhu J W. *Materials Letters*[J], 2007, 61(2): 389
- [19] Zhao J, Wei L, Peng C *et al.* *Biosens Bioelectron*[J], 2013, 47: 86
- [20] Chaudhary K T, Ali J, Yupapin P P. *Chinese Physics B*[J], 2014, 23(3): 035203
- [21] Arora N, Sharma N N. *Materials Research Express*[J], 2016, 3(10): 105030
- [22] Guo T, Nikolaev P, Thess A *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 1995, 243(1-2): 49
- [23] Roch A, Jost O, Schultrich B *et al.* *Physica Status Solidi (B)*[J], 2007, 244(11): 3907
- [24] Peng Zhongmei(彭忠梅), Xue Jianwei(薛建伟), Li Jinping(李晋平). *Shanxi Chemical Industry*(山西化工)[J], 2006(6): 16
- [25] Braidy N, El Khakani M A, Botton G A. *Carbon*[J], 2002,

- 40(15): 2835
- [26] Jiang W P, Molian P, Ferkel H. *Journal of Manufacturing Science and Engineering-Transactions of the ASME*[J], 2005, 127(3): 703
- [27] Kokai F, Takahashi K, Kasuya D *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2000, 332(5-6): 449
- [28] Kokai F, Takahashi K, Kasuya D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2002, 197: 650
- [29] Bolshakov A P, Uglov S A, Saveliev A V *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2002, 11(3-6): 927
- [30] Zhang H Y, Ding Y, Wu C Y *et al.* *Physica B-Condensed Matter*[J], 2003, 325(1-4): 224
- [31] Nishide D, Kataura H, Suzuki S *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2003, 372(1-2): 45
- [32] Ueda T, Katsuki S, Takahashi K *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2008, 17(7-10): 1586
- [33] Chrzanowska J, Hoffman J, Malolepszy A *et al.* *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*[J], 2015, 252(8): 1860
- [34] Radhakrishnan G, Adams P M, Bernstein L S. *Thin Solid Films*[J], 2006, 515(3): 1142
- [35] Chiangga S, Suttisiri N, Nilsaengrat P. *Topical Meeting on Frontier Research in Nanoscale Science and Technology*[C]. Khon Kaen, Thailand: Rajamangala Univ Technolog Isan, 2009: 107
- [36] Lee C J, Park J, Huh Y *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2001, 343(1-2): 33
- [37] Shah K A, Tali B A. *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2016, 41: 67
- [38] Zheng L X, O'Connell M J, Doorn S K *et al.* *Nature Materials*[J], 2004, 3(10): 673
- [39] Maruyama S, Murakami Y, Shibuta Y *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2004, 4(4): 360
- [40] Li Y, Zhang X B, Tao X Y *et al.* *Carbon*[J], 2005, 43(6): 1325
- [41] Mubarak N M, Yusof F, Alkhatib M F. *Chemical Engineering Journal*[J], 2011, 168(1): 461
- [42] Manjunatha K B, Ravindra R, Antony A *et al.* *Optical Materials*[J], 2020, 109: 110315
- [43] Li Y J, Ma C, Kang J L *et al.* *New Carbon Materials*[J], 2017, 32(3): 234
- [44] Qian L, Shao Q, Yu Y *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 32(11): 2106643
- [45] Gorodetskiy D V, Gusel'nikov A V, Kurennya A G *et al.* *Materials (Basel)*[J], 2020, 13(19): 4420
- [46] Qiu J S, An Y L, Zhao Z B *et al.* *Fuel Processing Technology*[J], 2004, 85(8-10): 913
- [47] Liao H W, Hafner J H. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2004, 108(22): 6941
- [48] Lacerda R G, Teh A S, Yang M H *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2004, 84(2): 269
- [49] Hata K, Futaba D N, Mizuno K *et al.* *Science*[J], 2004, 306(5700): 1362
- [50] Tang T, Chen X C, Meng X Y *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2005, 44(10): 1517
- [51] Jiang Z W, Song R J, Bi W G *et al.* *Carbon*[J], 2007, 45(2): 449
- [52] McKee G S B, Deck C P, Vecchio K S. *Carbon*[J], 2009, 47(8): 2085
- [53] Yang Z, Zhang Q, Luo G C *et al.* *Applied Physics A-Materials Science & Processing*[J], 2010, 100(2): 533
- [54] Yahyazadeh A, Khoshandam B. *Results in Physics*[J], 2017, 7: 3826
- [55] Bisht A, Chockalingam S, Panwar O S *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2016, 74: 156
- [56] Yan X L, Wu Y L, Wang B S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 450: 38
- [57] Zhang M C, Guo G C, Wang R Z *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2019, 21(31): 4653
- [58] Li D S, Tong L, Gao B. *Applied Sciences*[J], 2020, 10(13): 4468
- [59] Lu F L, Liao K H, Ting J M. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 159(2): K50
- [60] Duraia E-S M, Hannora A, Mansurov Z *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 132(1): 119
- [61] Lu F L, Ting J M. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(6): 2148
- [62] Du Z R, Wang S G, Kong C X *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2015, 19(5): 1541
- [63] Van Chuc N, Thanh C T, Van Tu N *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2015, 31(5): 479
- [64] Ubnoske S M, Radauscher E J, Meshot E R *et al.* *Carbon*[J], 2017, 113: 192
- [65] Mathur A, Maity T, Wadhwa S *et al.* *Materials Research Express*[J], 2018, 5(7): 076101
- [66] Ding Kaixiang(丁开翔). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016
- [67] Zhang Simeng(张丝萌). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018
- [68] Jiang J L, Fang H Q, Zhang X *et al.* *Diamond & Related Materials*[J], 2017, 74: 205
- [69] Lim Y D, Grapov D, Hu L *et al.* *Nanotechnology*[J], 2018,

- 29(7): 075205
- [70] Jiang, Y L, Deng Z J, Zhou B *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 428: 264
- [71] Choi E C, Park Y S, Hong B. *Micron*[J], 2009, 40(5-6): 612
- [72] He L M, Hu S, Jiang L *et al. Fuel Processing Technology*[J], 2018, 176: 7
- [73] He L M, Hu S, Jiang L *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(21): 14439
- [74] Zhu Wei(祝 维), Lu Qunxu(陆群旭), Qian Weijin(钱维金) *et al. Vacuum(真空)*[J], 2021, 59(1): 48
- [75] He S R, Hong X D, Zheng H R *et al. Vacuum*[J], 2021, 190: 110286
- [76] Wu Y S, Li J, Ye J C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 726: 675
- [77] Iraj Hasanzadeha, Mohammad Jafari Eskandari. *Surface and Coatings Technology* [J], 2020, 381: 125109
- [78] Jain V, Tripathi A K, Saini K *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29(16): 13620
- [79] Zhou Binbin(周彬彬), Zhang Jian(张 建), He Jianfeng(何剑锋) *et al. Vacuum(真空)*[J], 2018, 55(5): 10
- [80] Shahzad M I, Rajan K, Shahzad N *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2018, 82: 124
- [81] Wei D Y, Li W L, Liu Y *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31(7): 5274
- [82] Lim Y D, Hu L X, Avramchuck A V *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2017, 95: 129
- [83] Kinoshita T, Karita M, Nakano T *et al. Carbon*[J], 2019, 144: 152
- [84] Chauhan D, Pujari A, Zhang G *et al. Catalysts*[J], 2022, 12(3): 287
- [85] Jung Y J, Wei B Q, Vajtai R *et al. Nano Letters*[J], 2003, 3(4): 561
- [86] Luo Lijie(骆丽杰), Tong Zhangfa(童张法), Mo Lifen(莫丽芬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(S2): 959
- [87] Shen T C, Zhou Z, Anderson C M *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2018, 88: 230
- [88] Flahaut E, Govindaraj A, Peigney A *et al. Chemical Physics Letters*[J], 1999, 300(1): 236
- [89] Li Detian(李得天), Cheng Yongjun(成永军), Zhang Huzhong(张虎忠) *et al. Vacuum(真空)*[J], 2018, 55(5): 1
- [90] Tripathi P, Gupta B K, Bhatnagar A *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2018, 6(24): 6584
- [91] Shukrullah S, Naz M Y, Mohamed N M *et al. Journal of Nanomaterials*[J], 2019, 2019: 1
- [92] Pápa Z, Kecsenovity E, Fejes D *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 428: 885
- [93] Hiramatsu M, Nagao H, Taniguchi M *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2005, 44(22): L693
- [94] Serquis A, Liao X Z, Huang J Y *et al. Carbon*[J], 2003, 41(13): 2635
- [95] Sengupta J, Jacob C. *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2009, 12(2): 457
- [96] Chiang W H, Sankaran R M. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(12): 121503
- [97] Jung H K, Lee H W. *Journal of Nanomaterials*[J], 2014, 2014: 1
- [98] Pérez-Cabero M, Romeo E, Royo C *et al. Journal of Catalysis*[J], 2004, 224(1): 197
- [99] Hofmann S, Cantoro M, Kleinsorge B *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2005, 98(3): 039902
- [100] Huynh T M, Nguyen S, Nguyen N T K *et al. Nanomaterials (Basel)*[J], 2020, 11(1): 50
- [101] Akbarzadeh O, Zabidi N A M, Merican Z M A *et al. Symmetry-Basel*[J], 2019, 11(11): 1328
- [102] Li R, Antunes E F, Kalfon-Cohen E *et al. Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2019, 58(27): 9204
- [103] Xu Jingcai, Wang Xinqing, Huang Bao *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(S3): 197
- [104] Das R, Shahnavaaz Z, Ali M E *et al. Nanoscale Research Letters*[J], 2016, 11: 510
- [105] Nessim G D, Hart A J, Kim J S *et al. Nano Letters*[J], 2008, 8(11): 3587
- [106] Baker R T K. *Carbon*[J], 1989, 27(3): 315
- [107] Jung D, Han M, Overzet L J *et al. Journal of Vacuum Science & Technology B*[J], 2013, 31(6): 06F102
- [108] Ji P Y, Chen J L, Huang T Y *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2020, 109: 108067
- [109] Roslan M S, Chaudary K T, Haider Z *et al. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*[J], 2017, 25(4): 269
- [110] Skudin V, Andreeva T, Myachina M *et al. Materials (Basel)*[J], 2022, 15(6): 2241
- [111] Stephan O, Ajayan P M, Colliex C *et al. Science*[J], 1994, 266(5191): 1683
- [112] Lee C J, Lyu S C, Kim H W *et al. Chemical Physics Letters*[J], 2002, 359(1-2): 115
- [113] Lin C C, Ho Y S. *Electrochemistry*[J], 2013, 81(4): 239
- [114] Lee J Y, Lee B S. *Thin Solid Films*[J], 2002, 418(2): 85
- [115] Jung M, Eun K Y, Lee J K *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2001, 10(3-7): 1235
- [116] Gromov D G, Pavlov A A, Skorik S N *et al. Technical*

- Physics Letters*[J], 2016, 41(12): 1177
- [117] Hernadi K, Fonseca A, Nagy J B *et al. Applied Catalysis a-General*[J], 2000, 199(2): 245
- [118] Vm S, Mohamed A R, Abdullah A Z *et al. Journal of Nanomaterials*[J], 2010, 2010: 1
- [119] Zhu S, Su C H, Lehoczy S L *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2003, 12(10-11): 1825
- [120] Latorre N, Romeo E, Villacampa J I *et al. Catalysis Today*[J], 2010, 154(3-4): 217
- [121] Barnard J S, Paukner C, Koziol K K. *Nanoscale*[J], 2016, 8(39): 17262
- [122] Reynaud O, Nasibulin A G, Anisimov A S *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 255: 134
- [123] Lee S H, Kim H R, Lee T *et al. Carbon*[J], 2017, 124: 219
- [124] Wirth C T, Zhang C, Zhong G F *et al. ACS Nano*[J], 2009, 3(11): 3560
- [125] He D L, Bai J B. *Chemical Vapor Deposition*[J], 2011, 17(4-6): 98
- [126] Ma H, Pan L J, Nakayama Y. *Carbon*[J], 2011, 49(3): 854
- [127] Liu K, Jiang K L, Feng C *et al. Carbon*[J], 2005, 43(14): 2850
- [128] Yang X S, Yuan L X, Peterson V K *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(29): 14093
- [129] Khavarian M, Mohamed A R. *AIP Conference Proceedings*[J], 2017, 1901(1): 030008
- [130] Amara H, Bichara, C. *Topics in Current Chemistry*[J], 2017, 375(3): 55
- [131] Qiu L, Ding F. *Small*[J], 2022, 18(47): e2204437
- [132] Ding F, Bolton K, Rosen A. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2004, 108(45): 17369
- [133] Carpena-Nunez J, Boscoboinik J A, Saber S *et al. ACS Nano*[J], 2019, 13(8): 8736
- [134] Pierce N, Chen G G, Rajukumar L P *et al. ACS Nano*[J], 2017, 11(10): 9941
- [135] Xu Z W, Qiu L, Ding F. *Chemical Science*[J], 2018, 9(11): 3056
- [136] Magnin Y, Amara H, Ducastelle F *et al. Science*[J], 2018, 362(6411): 212
- [137] Nessim G D, Seita M, Plata D L *et al. Carbon*[J], 2011, 49(3): 804
- [138] Zhang Qiang(张强). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2008
- [139] Shamoradi F, Panjepour M, Emadi, R *et al. Journal of Nanoparticle Research*[J], 2022, 24(10):192
- [140] Goktas Hilal, Lachman Noa, Kalfon-Cohen Estelle *et al. Nano Futures*[J], 2023, 7(2): 025001
- [141] Page Alister J, Chandrakumar K R S, Irle Stephan *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(3): 621
- [142] Takagi D, Kobayashi Y, Homma Y. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(20): 6922
- [143] Huang X, Farra R, Schlogl R *et al. Nano Letters*[J], 2019, 19(8): 5380
- [144] Tie D, Huang S F, Wang J *et al. Energy Storage Materials*[J], 2019, 21: 22
- [145] Ryu S, Kim B G, Choi J W *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2015, 15(10): 7611
- [146] Lee S, Kwon S, Kim K *et al. Molecules*[J], 2021, 26(22): 6950
- [147] Yu Y, Luo Y, Wu H *et al. Nanoscale*[J], 2018, 10(42): 19972
- [148] Yang G, Li Y, Tong Y *et al. Nano Letters*[J], 2019, 19(1): 494
- [149] Zheng Xiaoyan(郑小燕), Jia Shikui(贾世奎), Xie Ping(谢萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(6): 2192
- [150] Park T, Jang Y, Park J W *et al. RSC Advances*[J], 2020, 10(24): 14007
- [151] Jayababu N, Jo S, Kim Y *et al. Ultrason Sonochem*[J], 2021, 71: 105374
- [152] Chen Z, Augustyn V, Jia X L *et al. ACS Nano*[J], 2012, 6(5): 4319
- [153] Zuo W H, Li R Z, Zhou C *et al. Advanced Science*[J], 2017, 4(7): 1600539
- [154] Zuo W H, Wang C, Li Y Y *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5(1): 7780
- [155] Li R Z, Wang Y M, Zhou C *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(33): 5384
- [156] Huang Y, Ouyang Q B, Zhang D *et al. Acta Metallurgica Sinica* [J], 2014, 27(5): 775
- [157] Subramaniam C, Yamada T, Kobashi K *et al. Nat Commun*[J], 2013, 4: 2202
- [158] Wang H, Zhang Z H, Hu Z Y *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6: 26258
- [159] Zhou C, Lu X, Jia C C *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(4): 1249
- [160] Qiao Y B, Cai X L, Zhou L *et al. Integrated Ferroelectrics*[J], 2019, 191(1): 133
- [161] Yang X D, Zou T C, Shi C S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 660: 11

- [162] Zhang Liang(张亮), Long Weimin(龙伟民), Zhong Sujuan(钟素娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(9): 3492
- [163] Han G Q, Shen J H, Ye X X *et al. Materials Letters*[J], 2016, 181: 300
- [164] Chang K, Gu D D. *Journal of Materials Research*[J], 2016, 31(2): 281
- [165] Chen X H, Chen C S, Xiao H N *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 191(2-3): 351
- [166] Guo C, Luo X, Shah W A *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(11): 17449
- [167] Ahmad I, Islam M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 788: 219
- [168] Ariharan S, Nisar A, Balaji N *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2017, 124: 76
- [169] Li H P, Cheng L, Sun X W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 746: 320
- [170] Raja M A, Preethi V. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(13): 7574
- [171] Janas D, Kreft S K, Koziol K K K. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2015, 25: 222
- [172] Seelam P K, Rautio A R, Huuhtanen M *et al. Green Processing and Synthesis*[J], 2015, 4(5): 355
- [173] Gao S, Li G D, Liu Y P *et al. Nanoscale*[J], 2015, 7(6): 2306

Research Progress on the Preparation and Application of Carbon Nanotubes

Zhang Yingxiao, Zhou Fan, Lai Chen, Zheng Zhenghui, Wang Ying, Zhou Wenyuan, Wang Jinshu
(Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) are tubular structures composed of highly graphitized atoms. Due to the sp² hybrid electron orbital structure, CNTs possess a variety of unique physical and chemical properties, such as high mechanical strength, excellent optical anisotropy and good electrical conductivity. Therefore, CNTs are promising advanced materials that can be used in areas of material strengthening, energy conversion and electronic devices. The structures and properties of CNTs can be tuned by regulating the growth environment of CNTs. Nevertheless, the growing process of CNTs is very complicated, and highly depended on raw material, preparation method and growth environment, which consequently determine the growth rate, microscopic morphologies and final properties of CNTs. In the present paper, the effects of fabrication methods, substrates, catalysts, and growth environment on the microscopic morphologies and properties of CNTs were reviewed, and the growth mechanisms of CNTs are discussed. We also pay attention to the application of CNTs in the areas of energy storage, material toughening and catalytic hydrogen production. The present deficiencies and future development directions on the preparation and controlled growth of CNTs are figured out, which provides guidance for the controlled growth and large-scale preparation of CNTs.

Key words: carbon nanotubes; preparation method; substrate; catalyst; growth mechanism

Corresponding authors: Lai Chen, Ph. D., Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, E-mail: laichen1990@163.com