

## 基于环烷烃/乙醇混合碳源高性能碳纳米管纤维的连续化制备

赵天成 蒋鸿宇 张琨 徐一帆 康欣悦

胥鉴宸 周旭峰 陈培宁\* 彭慧胜\*

(聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 先进材料实验室 上海 200438)

**摘要** 利用化学气相沉积和干法纺丝方法可以制备得到碳纳米管纤维,但受限于反应碳源较为单一,目前纤维的力学和电学性能还难以有效满足实际应用需求,如何实现高性能碳纳米管纤维的连续制备,仍是本领域一个重要挑战。本研究通过设计十氢萘/乙醇新型二元混合碳源,重点调控环烷烃/乙醇的组分比例,实现了高性能碳纳米管纤维的连续化制备,收集速率达到 220 m/h。相比于已报道的由单一乙醇碳源制备的碳纳米管纤维,由混合碳源制备的碳纳米管纤维拉伸断裂强度(750 MPa)提升了 1 倍以上,力学性能在弯折百万次后仍保持稳定;电导率( $4.8 \times 10^3$  S/cm)提升 4 倍以上,可有效满足纤维储能器件应用需求,所构建的纤维状锂-二氧化碳电池显示良好电化学性能。

**关键词** 碳纳米管纤维; 化学气相沉积; 浮动催化剂; 连续制备; 混合碳源

## Continuous Preparation of High-performing Carbon Nanotube Fibers Based on Cycloalkane/ethanol Mixing Carbon Source

Zhao, Tiancheng Jiang, Hongyu Zhang, Kun Xu, Yifan Kang, Xinyue  
Xu, Jiancheng Zhou, Xufeng Chen, Peining\* Peng, Huisheng\*(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science,  
Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200438)

**Abstract** Due to the excellent physical and chemical properties, carbon nanotubes show broad applications in a variety of fields such as composite materials, catalysis, energy, medicine and sensor. However, at present, the carbon nanotubes are mainly practically used in the form of powders. Carbon nanotube fibers can be prepared by the methods of chemical vapor deposition and/or dry spinning. However, the carbon source used in previous study mainly has single component, making the mechanical and electrical properties of carbon nanotube fibers still difficult to effectively meet the practical application requirements. It remains challenging to realize continuous preparation of high-performance carbon nanotube fibers. In this work, a new cycloalkane/ethanol mixing carbon source was designed to obviously promote the continuous growth process and properties of carbon nanotube fibers. After carefully optimizing the component ratio of decahydronaphthalene/ethanol in the precursor solution, and systematically optimizing reaction conditions such as catalyst content (ferrocene and thiophene), injection rate of the precursor solution, and the flow rate of carrier gas (argon and hydrogen), the continuous preparation of high-performance carbon nanotube fibers was realized. When the mass ratio of decahydronaphthalene to ethanol carbon source in precursor solution is 3 : 7, the high-performance carbon nanotube fibers can be continuously produced for a long time with a collection rate of 220 m/h. It shows improved mechanical and electrical properties compared with the carbon nanotube fiber prepared by using single ethanol carbon source. For instance, the tensile strength of carbon nanotube fiber is increased by more than 1 time (750 MPa). The carbon nanotube fiber has good flexibility and can shows stable mechanical properties after millions of bending cycles. The conductivity is increased by more than 4 times ( $4.8 \times 10^3$  S/cm), which can effectively meet the application requirements of fiber energy-storing devices. The application of carbon nanotube fibers in a fiber-shaped lithium-carbon dioxide battery is demonstrated with good electrochemical performance.

**Keywords** carbon nanotube fiber; chemical vapor deposition; floating catalyst; continuous preparation; mixing carbon source

## 1 引言

碳纳米管是一类由碳原子组成的一维管状纳米材料,根据石墨烯片层的数目,可以分为单壁碳纳米管和

多壁碳纳米管<sup>[1]</sup>。得益于独特的一维纳米结构,碳纳米管显示出优异的力学、电学、热学和光学性能<sup>[2-4]</sup>。比如,单个多壁碳纳米管具有高达 100 GPa 的拉伸强度和接近 1 TPa 的弹性模量,明显优于主流的商业高分子纤维<sup>[5]</sup>。

\* E-mail: peiningc@fudan.edu.cn, penghs@fudan.edu.cn

Received April 25, 2023; published May 31, 2023.

**Supporting information** for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. T2222005, 22175042), and Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (Nos. 21511104900, 20JC1414902).

项目受国家自然科学基金(Nos. T2222005, 22175042)和上海市科委(Nos. 21511104900, 20JC1414902)资助。

碳纳米管在复合材料、能源、传感、生物、医学等多个领域具有广阔的应用前景。碳纳米管可以通过电弧放电法、激光烧蚀法和化学气相沉积法制备得到,通常呈无规粉体形式,并主要作为添加剂应用于复合材料、能源器件等领域<sup>[2]</sup>。近年来,人们将碳纳米管粉体与聚合物共混,通过湿法纺丝<sup>[6-8]</sup>方法制备出连续的碳纳米管复合纤维,但因为碳纳米管较低的取向排布程度和聚合物组分的存在,这类复合纤维力学和电学性能都比较差,难以满足更广泛领域的应用需求。

碳纳米管纤维通常由化学气相沉积和干法纺丝工艺制备得到,即先制备得到高质量的碳纳米管组装体,如碳纳米管阵列<sup>[9-12]</sup>或碳纳米管气凝胶<sup>[13-15]</sup>,再利用纺丝技术加捻组装得到像纱线一样的碳纳米管纤维。碳纳米管纤维内部碳纳米管束沿轴向方向取向排列,且无需聚合物等功能组分,其力学、电学等性能明显高于由碳纳米管无规粉体制备而成的复合纤维材料<sup>[2-4]</sup>。由固定催化剂化学气相沉积碳纳米管阵列方法来制备碳纳米管纤维,通常需要多个步骤<sup>[12]</sup>,操作繁琐。此外,受限于碳纳米管阵列的厘米级尺寸,很难实现碳纳米管纤维的规模化制备。浮动催化剂化学气相沉积方法是直接将催化剂和碳源气体注入高温反应区,生成的碳纳米管气溶胶经过溶剂收缩处理,可形成连续的碳纳米管纤维<sup>[13-15]</sup>,收集速率可达到 300 m/h,有望实现规模化制备,受到了学术界和工业界的广泛关注。但是,对于由浮动催化剂化学沉积法制备的碳纳米管纤维,一方面,其力学、电学性能还有待进一步提高,以有效满足电子、能源等领域使用要求;另一方面,碳纳米管纤维的制备效率仍然较低,成为限制其实现规模应用的另一个瓶颈。也就是说,如何实现高性能碳纳米管纤维的连续稳定制备,仍然是该研究领域的一个重要挑战。

在浮动催化剂化学气相沉积制备碳纳米管纤维过程中,不同的碳源种类,如芳香烃类碳源或非芳香类碳源,含氧碳源或无氧碳源,对碳纳米管纤维的生长过程具有至关重要的影响<sup>[16-18]</sup>。此外,不同的碳源还对纤维制备条件具有影响,如将甲醇加入乙醇碳源中,可以替代常规的氢气还原气体<sup>[9]</sup>。如果将多种不同碳源均匀混合得到混合碳源体系,不仅可以调控碳源内的环烷烃碳源组分含量,还可以有效调控碳源中的碳氧比,有望实现高性能碳纳米管纤维的连续制备。因此,在本工作中,我们设计了一类十氢萘/乙醇新型二元混合碳源,通过重点调控反应液中环烷烃/含氧碳源的组分比例,并系统优化反应液中的催化剂含量、反应液注入速率,以及还原性载气流量等反应条件,实现了高性能碳纳米管纤维的连续化制备,其收集速率达到 220 m/h,获得了数千米长的连续碳纳米管纤维,具有优异的力学和电学性能:相比于已报道的单一含氧碳源方法制备得到的碳纳米管纤维,其拉伸断裂强度提升 1 倍以上,在百万次弯折后力学性能保持稳定;电导率提升 4 倍以上,可以

作为集流体材料,有效满足新型电子器件如纤维状锂离子电池电池的使用要求。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纳米管纤维的制备

本工作利用浮动催化剂化学气相沉积法制备碳纳米管纤维,以十氢萘和乙醇作为碳源,二茂铁与噻吩分别作为催化剂和助催化剂,氢气和氩气分别作为还原气体和惰性载气。如图 1 所示,混合均匀的反应液经过注液泵注入竖式管式炉的高温反应区,在高温环境和还原气氛下,催化剂裂解为铁原子并聚集为铁团簇,碳源在高温下裂解为碳原子,碳原子在催化剂团簇表面溶解与析出,进而生长组装得到碳纳米管<sup>[20]</sup>。在竖式反应区内形成的碳纳米管气凝胶随载气流动至高温反应区下端,将碳纳米管气凝胶牵引拉伸至水浴中,收缩得碳纳米管窄带,经过水下变向导轮后将其从液体中牵出,并经过红外烘干和加捻,得到连续的碳纳米管纤维。

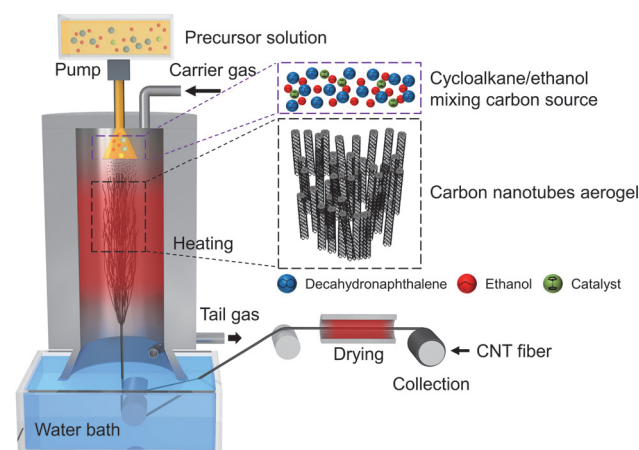
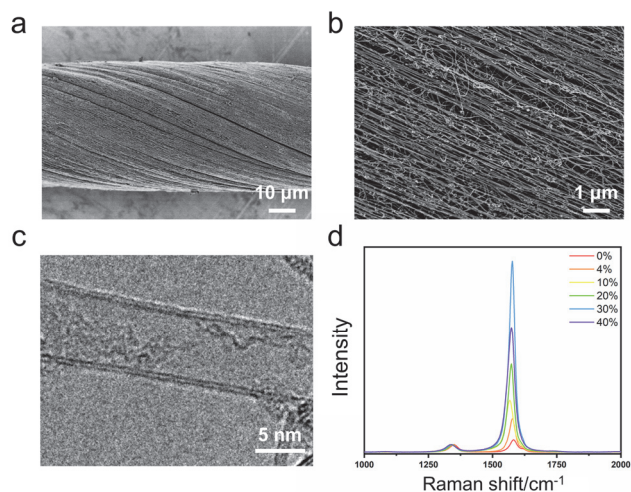


图 1 利用浮动催化剂化学气相沉积法连续制备碳纳米管纤维示意图  
Figure 1 Schematic of continuous preparation of carbon nanotube fibers by floating catalyst chemical vapor deposition method

### 2.2 碳纳米管纤维的微观形貌和结构

利用扫描电子显微镜、聚焦离子束双束电镜和透射电子显微镜对碳纳米管纤维表面和截面形貌进行表征(图 2 和支持信息图 S2, S3)。碳纳米管在纤维中取向排布,该取向排布源于制备过程中的纤维受到的轴向牵伸作用与加捻收缩过程。当碳纳米管气凝胶不断地从反应炉管内牵出,并沿纤维轴向牵伸收集,该牵伸作用在气凝胶收缩过程不断提供沿轴向的拉力,在碳纳米管纤维内形成了良好的轴向取向性。在更高倍数扫描电镜照片中(图 2b, 支持信息图 S3b),纤维内碳纳米管具有良好的取向性。通过进一步的表面元素分析,由十氢萘/乙醇混合碳源制备的碳纳米管纤维表面主要元素包括大量的碳,较少的铁和氧,以及少量的硫(支持信息图 S4)。相对于单一乙醇碳源制备的碳纳米管纤维(支持信息图 S5),混合碳源制备的纤维表面的氧元素的含量从 3%

(w)下降至 1% (w)左右, 说明混合碳源的使用可以有效减少碳纳米管纤维中杂质和缺陷.

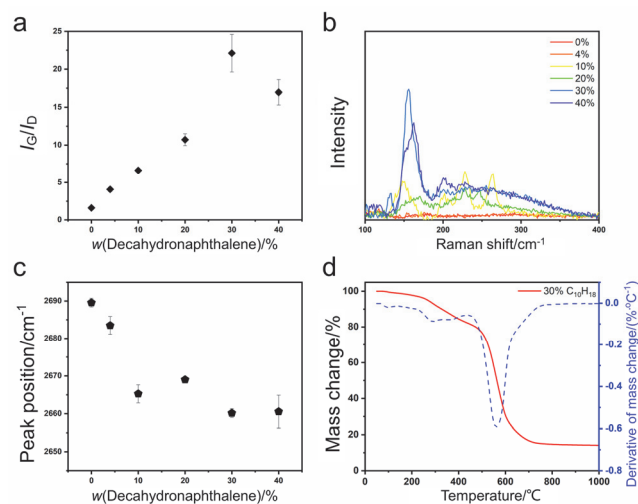


**图 2** 碳纳米管纤维的低倍(a)和高倍(b)扫描电子显微镜照片与透射电子显微镜照片(c); (d)由不同十氢萘含量混合碳源制备的碳纳米管纤维在 532 nm 激发波长下的拉曼光谱

**Figure 2** (a) Low- and (b) high-magnification SEM and TEM (c) images of carbon nanotube fibers; (d) Raman spectra of carbon nanotube fibers prepared by mixing carbon sources with different decahydronaphthalene contents at excitation wavelength of 532 nm

在透射电镜照片中(图 2c 和支持信息图 S3c), 制备得到碳纳米管纤维由不同壁数的多壁碳纳米管组成. 拉曼光谱结果显示(图 2d), 在  $1577\text{ cm}^{-1}$  (G 峰)和  $1338\text{ cm}^{-1}$  (D 峰)附近, 基于混合碳源制备的碳纳米管纤维表现强吸收信号, 不同混合碳源内十氢萘比例制备得到的碳纳米管纤维的 G 峰和 D 峰的吸收强度也有所不同. 其中 G 峰为  $\text{sp}^2$  杂化碳吸收峰, D 峰为  $\text{sp}^3$  杂化碳吸收峰, 前者反映了规整片层石墨结构的强度, 后者反映了碳缺陷位点和无定形碳的强度. 对于碳源内十氢萘比例为 30% (w)时制备得到的纤维, 其  $I_G$  与  $I_D$  的比值为 25.6, 表明纤维中的碳纳米管不仅具有较为完整的晶体结构, 还存在一定含量的无定形碳和缺陷位点<sup>[21-22]</sup>. 如图 3a 所示, 随着混合碳源中十氢萘含量的增加, 碳纳米管纤维的  $I_G$  与  $I_D$  的比值随之提高, 并在十氢萘含量为 30% (w)时比值最大, 说明十氢萘组分的增添可以有效减少纤维内的碳缺陷位点, 得到了具有良好石墨结构的碳纳米管纤维材料. 如图 3b 所示, 随着混合碳源内十氢萘比例的上升, 在  $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内产生了不同管径的单壁碳纳米管的吸收信号<sup>[23-24]</sup>. 如图 3c 所示, 随着混合碳源内十氢萘比例的下降, 拉曼光谱中 2D(G')峰( $2670\text{ cm}^{-1}$  附近)随之上移. G'峰的上移现象在石墨烯样品<sup>[25]</sup>及碳纳米管样品<sup>[26]</sup>的测试中有所报道, 主要是石墨烯层数或碳纳米管壁数的增加引起的.

通过热重分析法, 对碳纳米管纤维在空气条件下的热稳定性能进行了表征, 其结果表明了不同的碳纳米管纤维样品在梯度升温过程中氧化程度. 碳纳米管纤维的热分解过程可大致分为以下三个阶段<sup>[23]</sup>: 首先, 纤维中



**图 3** (a)混合碳源中不同十氢萘含量条件下碳纳米管纤维拉曼光谱中的  $I_G$  与  $I_D$  峰比值; (b)基于不同十氢萘含量混合碳源制备的碳纳米管纤维在 785 nm 激发波长下的拉曼光谱; (c)混合碳源中不同十氢萘含量条件下碳纳米管纤维拉曼光谱中 2D(G')峰位置; (d)由混合碳源制备的碳纳米管纤维的热失重曲线

**Figure 3** (a) The ratios of  $I_G$  to  $I_D$  peaks in Raman spectra of carbon nanotube fibers under different decahydronaphthalene contents in mixed carbon sources; (b) Raman spectra of carbon nanotube fibers prepared by mixing carbon sources with different decahydronaphthalene contents at 785 nm excitation wavelength; (c) plot of Raman 2D(G') peak position for carbon nanotube fibers with different decahydronaphthalene contents in mixing carbon sources; (d) thermogravimetric curves of carbon nanotube fibers based on mixing carbon sources

蕴含的无定形碳及其他挥发性烃类杂质会在约  $500\text{ }^\circ\text{C}$  之前被氧化; 其次, 温度升至约  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 纤维中的单壁及多壁碳纳米管组分会被氧化; 最终, 超过  $800\text{ }^\circ\text{C}$  后, 被氧化成金属氧化物的金属催化剂组分会残留. 如图 3d 和图 S6(支持信息)所示, 小于  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时, 所有样品均有一个峰宽较宽的热失重过程, 说明纤维内存在有从单个壁到数个壁的碳纳米管, 该热失重过程为多个不同类型碳纳米管热氧化过程的重叠<sup>[22,27]</sup>. 如表 S1(支持信息)所示, 随着碳源内十氢萘比例的上升, 纤维内碳纳米管组分的主要氧化温度有一定的下降, 说明纤维内碳纳米管的平均壁数有一定程度的减少, 这是因为碳纳米管的壁数越高, 所需的能量和氧化温度越高<sup>[27]</sup>. 而小于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时碳纳米管纤维的质量损失随碳源内十氢萘比例的上升而上升, 说明随着含氧碳源组分的下降, 反应过程中产生了更多的无定形碳等杂质.

## 2.3 碳纳米管纤维的力学和电学性能

### 2.3.1 碳源中环烷烃含量对性能的影响

碳源内的环烷烃组分含量和碳氧比例会影响碳纳米管纤维的碳纳米管结构和热性能, 在实际制备过程中, 纤维的制备连续性以及力学与电学性能也会受到这些因素的影响. 如图 4a, 4b 所示, 维持十氢萘/乙醇二元混合反应液中的二茂铁催化剂含量(2.7% (w))和噻吩助催化剂含量(1.2% (w))及其他反应条件不变时, 碳源中

添加的十氢萘组分含量对碳纳米管纤维的性能具有显著影响. 与单一碳源制备的碳纳米管纤维性能相比, 结果表明, 十氢萘组分的加入大大提升了碳纳米管纤维的性能.

具体来说, 在十氢萘/乙醇的二元混合碳源体系中, 通过改变反应液内十氢萘和乙醇的组分比例, 可以调控碳源内的环烷烃组分含量和碳氧比例. 碳源中氧元素的存在可以减少化学气相沉积制备过程生成的无定形碳等杂质, 当碳源内氧比例过低时, 反应过程中会有无定形碳生成, 残余在碳纳米管纤维中的无定形碳会成为应力薄弱点, 且会影响电荷输运, 降低纤维力学性能和电学性能. 而碳源中氧比例过高时, 除去无定形碳杂质后, 过量的氧原子会与碳纳米管发生反应, 氧化碳纳米管表面, 生成缺陷位点, 对碳纳米管的性能产生不利影响, 降低成品碳纳米管纤维的质量. 十氢萘组分的加入可以提高碳纳米管纤维制备过程中碳纳米管气凝胶的连续稳定性, 可以在较大的范围内对制备流程进行调控. 当混合碳源内十氢萘比例为 30% (w) 时, 得到的碳纳米管纤维性能最优, 纤维拉伸强度达到 400 MPa, 电导率达到  $2.4 \times 10^3$  S/cm, 是单一乙醇碳源制备的碳纳米管纤维性能的 2 倍左右.

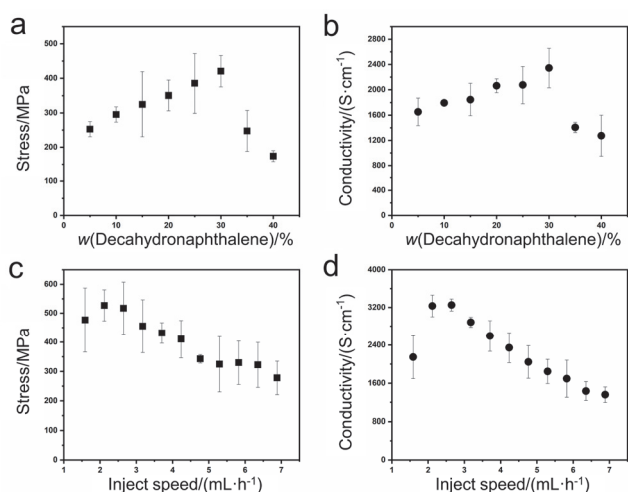


图 4 (a, b) 碳源中环烷烃含量对碳纳米管纤维的拉伸强度(a)和电导率(b)的影响; (c, d) 反应液注入速率对碳纳米管纤维的拉伸强度(c)和电导率(d)的影响

Figure 4 (a, b) Effect of decahydronaphthalene content in carbon sources on tensile strength (a) and electrical conductivity (b) of carbon nanotube fibers; (c, d) effect of reaction liquid inject speed on tensile strength (c) and electrical conductivity (d) of carbon nanotube fibers

### 2.3.2 反应条件对性能的影响

我们系统考察了浮动催化剂化学气相沉积制备碳纳米管纤维过程中多种反应条件对纤维制备连续性和性能的影响规律. 如除了碳源种类及比例的影响, 还有反应温度、载气组分与流量、催化剂、反应液注入速率等反应条件. 通过调控这些反应条件, 实现了更高性能碳纳米管纤维的连续化稳定制备.

针对不同碳源种类, 制备碳纳米管纤维的反应温度也会有所不同. 如图 S7(支持信息)所示, 当高温反应区温度为 1250 °C 时, 制备得到的碳纳米管纤维电学性能和力学性能最佳. 载气的流量和气氛比例同样会影响到成品碳纳米管纤维的质量, 载气中还原气氛氢气的存在可以减少反应过程中杂质的生成, 如无定形碳和炭黑等. 如图 S8(支持信息)所示, 当保持氢气流量为 1600 sccm 时, 伴随着氩气浓度的逐渐增高, 碳纳米管纤维的电学性能和力学性能发生了显著的下降, 这可能是因为载气中还原气氛的减弱, 从而导致了反应过程中生成了更多的缺陷和杂质产物.

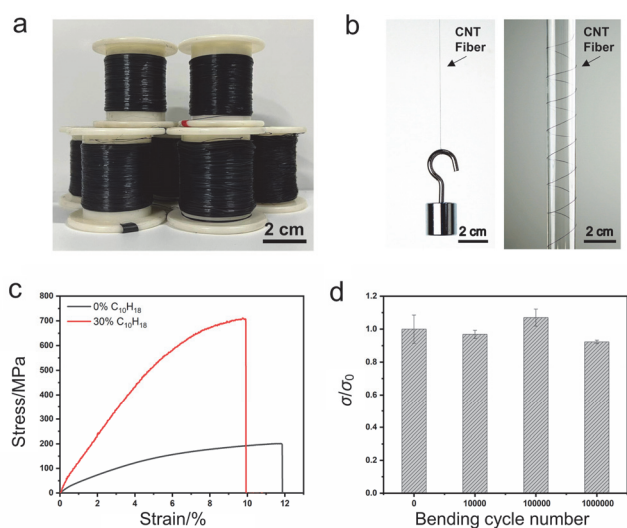
在碳纳米管的化学气相沉积过程中, 过渡金属催化剂, 如铁、钴、镍, 通常具有一定的催化效果<sup>[28]</sup>, 二茂铁是最常用的一类催化剂材料. 此外, 浮动催化剂法中还需要添加含硫的助催化剂材料, 以促进碳纳米管及碳纳米管气凝胶的形成. 如图 S9, S10(支持信息)所示, 保持其他条件恒定, 当反应液中的二茂铁含量为 2.7% (w), 噻吩含量为 1.2% (w), 得到的碳纳米管纤维的性能最优. 包含有含氧碳源的碳纳米管化学气相沉积过程中, 还原性气氛氢气的存在可以与反应过程中过量的氧原子以及其他诸如无定形碳及碳氧化合物的杂质发生反应, 提高碳纳米管纤维的纯净度, 改善纤维性能. 但还原气氛过强, 碳源裂解产物易被彻底还原, 产生如烃类的碳产物<sup>[2,29]</sup>, 抑制了碳纳米管的生成, 同样不利于碳纳米管气凝胶的生长和组装, 容易产生更多的缺陷点, 影响纤维性能. 如图 S11(支持信息)所示, 氢气流量为 1200 sccm 时, 得到的碳纳米管纤维的拉伸断裂强度和电导率最高.

选择环烷烃含量为 30% (w) 的十氢萘/乙醇二元混合溶液作为碳源, 在反应液中加入含量为 2.7% (w) 的二茂铁催化剂和含量为 1.2% (w) 的噻吩助催化剂, 维持反应温度、载气流量和比例不变, 调节注液用蠕动泵的转速, 实现不同注液速率下制备碳纳米管连续纤维. 图 4c, 4d 所示, 当二元混合碳源的注入速率在 2.2 mL/h 时, 可以得到性能最优的碳纳米管纤维, 此时纤维的拉伸断裂强度达到 550 MPa, 电导率达到  $3.3 \times 10^3$  S/cm. 随着注液速率的降低, 单位时间内发生裂解的碳源数量减少, 过量生成的碳原子数量减少, 生成的杂质颗粒减少, 提高了碳纳米管的产率, 碳纳米管纤维的性能逐渐升高. 另一方面, 随着碳源注入量的减少, 单位时间内生成的碳纳米管总数量降低, 产生了更细且缺陷比例更少的碳纳米管气凝胶, 因而在气凝胶收缩致密后稳定生成了缺陷更少的碳纳米管纤维. 需要指出的是, 反应液注入速率的调节是有范围的, 注入速率过高时, 化学气相沉积反应的产物和副产物产量过高, 不利于碳纳米管纤维性能的提升, 并容易粘附在反应炉腔内, 影响制备过程的连续性; 注液量较低则难以生成连续的碳纳米管气凝胶. 碳源中环烷烃组分的加入可有效提高碳纳米管气

凝胶筒的强度, 促使其在牵伸作用下较稳定地处在炉腔中心位置, 有效减少其挂壁现象, 提高生产连续性. 同时, 环烷烃组分可以有效提高反应过程中碳纳米管的转化率, 在反应液注入速率较低时仍可生成连续稳定的碳纳米管气凝胶筒, 而乙醇组分可以有效减少反应过程中生成的无定形碳等杂质<sup>[30]</sup>, 有助于提高气凝胶筒强度, 在反应液注入速率较高时仍可生成不易断裂的碳纳米管气凝胶筒. 也就是说, 基于二元混合碳源体系, 能够在一个较大的范围内有效调控碳纳米管纤维的结构与性能.

### 2.3.3 碳纳米管纤维的力学和电学性能

如上所述, 在浮动催化剂法制备碳纳米管纤维的过程中, 混合碳源中环烷烃含量、催化剂和助催化剂含量、反应液注液速率、载气流量和载气内还原性气氛比例等多种反应参数之间会产生一定的相互影响. 通过系统调控这些反应参数和制备流程, 最终实现了高性能碳纳米管纤维的连续化制备, 收集速率达到 220 m/h, 获得了数千米连续碳纳米管纤维, 其电导率达到  $4.8 \times 10^3$  S/cm 以上, 拉伸强度达到 750 MPa 以上, 断裂伸长率介于 10%~20%. 且纤维具有良好的柔性和弯折稳定性, 在重复弯折 1 万、10 万和 100 万次后, 纤维依旧能够保持良好的力学强度(图 5).



**图 5** 基于十氢萘/乙醇二元混合碳源的碳纳米管纤维力学性能. (a) 收卷在塑轴上的连续碳纳米管纤维照片; (b) 单根碳纳米管纤维悬挂 50 g 砝码和缠绕在试管上的照片; (c) 碳纳米管纤维的应力-应变曲线; (d) 碳纳米管纤维在不同弯折次数后的拉伸强度与初始值的比值

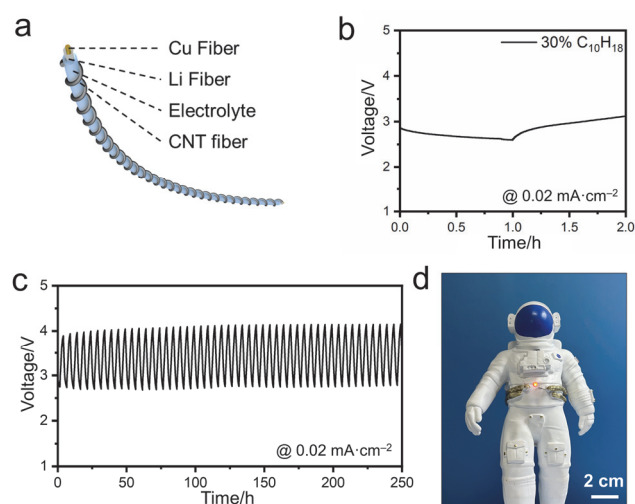
**Figure 5** Mechanical properties of carbon nanotube fibers based on decahydronaphthalene/ethanol mixing carbon sources. (a) Photograph of reels of carbon nanotube fibers; (b) photograph of carbon nanotube fiber hanging a weight of 50 g (left) and wrapped around a glass tube (right); (c) stress-strain curves of carbon nanotube fibers; (d) comparison of tensile strength of carbon nanotube fibers with original value after increasing bending cycles

总结来说, 基于环烷烃/含氧碳源二元混合碳源体系可以连续制备有着优异力学与电学性能的碳纳米管纤维. 相对于单一乙醇碳源体系(支持信息表 S2), 基于

十氢萘/乙醇二元混合碳源体系制备的碳纳米管纤维力学强度可以提升 1 倍以上, 电导率能够提升 4 倍. 同时, 相对于单一乙醇碳源体系, 十氢萘/乙醇二元混合体系中反应液和氢气的使用量大大降低, 在降低了反应成本的基础上, 减少了危险气体氢气的使用量, 有效提高了反应过程安全性, 有望为规模制备高性能碳纳米管连续纤维提供有效方案.

### 2.3.4 碳纳米管纤维在锂-二氧化碳纤维电池中的应用

碳纳米管材料具有良好的导电性、抗化学腐蚀及电催化性能, 在能源领域有广泛的应用潜力, 本工作基于浮动催化剂化学气相沉积法制备的碳纳米管纤维, 构建了柔性纤维状锂-二氧化碳电池. 该柔性电池为同轴结构, 从内到外依次为铜丝集流体、锂负极、凝胶电解质及作为正极的碳纳米管纤维(图 6a).



**图 6** 基于碳纳米管纤维制备的锂-二氧化碳纤维电池. (a) 锂-二氧化碳纤维电池的结构示意图; (b) 锂-二氧化碳纤维电池的首次充放电电压-时间曲线; (c) 锂-二氧化碳纤维电池的循环性能; (d) 锂-二氧化碳纤维电池点亮宇航员模型中 LED 灯泡的照片

**Figure 6** Fiber-shaped lithium-carbon dioxide battery based on carbon nanotube fiber. (a) Schematic of fiber-shaped lithium-carbon dioxide fiber battery; (b) the voltage-time curve of the first charge and discharge; (c) cycle performance of fiber-shaped lithium-carbon dioxide battery; (d) photograph of LED in astronaut model powered by the lithium-carbon dioxide fiber battery

基于碳纳米管纤维构建的锂-二氧化碳电池具有良好的电化学性能. 图 6b 和图 S12(支持信息)展示了纤维电池在恒定电流条件下的充放电循环性能以及深度放电性能, 在电流密度为  $0.02 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 纤维电池的放电电压和充电电压为 2.67 V 和 2.97 V; 此外, 当电流密度升至  $0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 该电池依旧可以稳定工作 7.5 h, 并表现出良好的可逆性. 如图 6c 所示, 纤维电池的充放电电压在超过 50 个循环后依旧维持稳定, 充电电压从 3.58 V 升至 3.78 V, 放电电压未有明显变化, 维持在初始效率的 90.8%. 如图 6d 和图 S13(支持信息)所示, 该纤维电池能点亮宇航员服装模型的 LED 灯泡.

### 3 结论

本工作研究了高性能碳纳米管纤维的连续制备及相关影响因素。在浮动催化剂化学气相沉积制备方法的基础上,基于环烷烃/含氧碳源二元共混碳源体系,系统研究了反应液中十氢萘/乙醇碳源的组分比例、反应液中催化剂及助催化剂的含量和比例、反应液注入速率、载气流量及还原性气氛比例等反应过程和制备工艺因素对纤维制备过程中连续稳定性以及纤维结构和性能的影响规律。通过系统性优化,在反应温度 1250 °C,反应液内十氢萘含量 30% (w),二茂铁含量 2.7% (w),噻吩含量 1.2% (w),反应液注入速率 2.2 mL/h,氢气流量 1200 sccm,氩气流量 100 sccm 的反应条件下,不仅实现了长时间的碳纳米管纤维连续收集,还得到了高力学和电学性能的纤维材料。碳纳米管纤维抗拉强度达到 750 MPa、电导率达到  $4.8 \times 10^3$  S/cm,且纤维的力学性能在经过百万次弯折后仍保持稳定。进一步探讨了碳纳米管纤维在柔性锂-二氧化碳纤维电池中的应用,展示了其在能源领域的重要应用前景。

### 4 实验部分

#### 4.1 碳纳米管纤维的连续制备

反应液的制备:反应液由碳源、催化剂和助催化剂三种组分构成,碳源为十氢萘和乙醇,催化剂为二茂铁,助催化剂为噻吩。将 28.9 g 十氢萘(国药集团),67.4 g 无水乙醇(国药集团),2.8 g 二茂铁(Aladdin 公司),1.2 g 噻吩(Aladdin 公司)混合均匀,超声分散溶解,将溶液温度维持在 35 °C 左右,确保二茂铁在溶液中完全溶解。

碳纳米管纤维的制备:基于竖式水封高温管式炉(图 1)进行碳纳米管的化学气相沉积。在进行安全性检测后,通过程序升温控制,将竖式管式炉以 1 °C/min 的升温速率升温到反应温度,且升温期间持续供给高纯氩气以排除管路内残余空气。待高温反应区温度升至设定温度时,进入温度维持程序后,将反应液通过注液泵注入,高纯氢气(1000~1600 sccm)和高纯氩气(100 sccm)经混气罐通入。反应液以 2~12 mL/h 的注液速率注入高温反应区内,生成碳纳米管并自组装成碳纳米管气凝胶,气凝胶随载气向下流动并被牵引至液封水面下,气凝胶收缩并经水下导轮变向后从液体中牵出,红外烘干,通过收集电机将其收集到绕线塑轴。

#### 4.2 柔性锂-二氧化碳纤维电池制备

凝胶电解质的制备:先将双三氟甲磺酰亚胺锂(0.318 g)溶解在四乙二醇二甲醚(2 mL)中,作为溶液 A。将聚偏氟乙烯-六氟丙烯(1 g)溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮(4 g)中得到溶液 B。将光引发剂 1173 (0.01 g)加入乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(3 g)中,制备得到溶液 C。凝胶电解质前驱体溶液由 A、B、C 三种溶液按 4:5:3 的质量比例混合而成。经紫外灯(波长 365 nm)照射约 10

s 后,得到半固态凝胶电解质。所有样品均在氩气保护的手套箱中处理和制备,且 C 溶液和前驱体溶液存放在暗处。

锂-二氧化碳电池制备:柔性电池为同轴结构,从内到外分别为铜丝集流体、锂丝负极、凝胶电解质及缠绕的碳纳米管纤维。将与铜丝相连的锂丝浸入凝胶电解质前驱体溶液中,蘸涂一层溶液,在紫外灯(365 nm)照射下约 10 s,此步骤重复至少三次。在凝胶电解质包覆的锂丝外缠绕碳纳米管纤维,并分别引出铜丝和碳纳米管纤维作为导线。

#### 4.3 测试与表征

##### 4.3.1 碳纳米管纤维形貌表征

碳纳米管材料的形貌结构通过光学显微镜(BX51),场发射扫描电子显微镜(FE-SEM S4800),场发射透射电子显微镜(JEM-2100F)和聚焦离子束双束电镜(FIB-SEM Auriga)进行表征,将制备得到的碳纳米管纤维用导电碳胶粘贴在洁净的样品台上,得到光学显微镜和扫描电镜样品。碳纳米管纤维用聚焦离子束截断,得到碳纳米管纤维截面样品。将碳纳米管纤维经超声波粉碎仪(SM-1500C)在乙醇中破碎和分散,将少量分散液滴加于超薄碳膜铜网,待乙醇完全挥发后得到透射电镜样品。

##### 4.3.2 碳纳米管纤维拉曼光谱表征

将制备得到的碳纳米管纤维粘附在带孔纸片上,得到测试样品。选用 532 nm 或 785 nm 激光发射器,通过激光显微拉曼光谱仪(XploRA)对测试样品进行表征。

##### 4.3.3 碳纳米管纤维热失重性能表征

将约 5 mg 的碳纳米管纤维装入热失重陶瓷坩埚中,采用热重分析仪(Mettler TGA 1)对测试样品进行表征,升温速率为 20 °C/min,空气流速为 50 mL/min。

##### 4.3.4 碳纳米管纤维力学性能表征

将制备得到的碳纳米管纤维粘附在带孔纸片上,制备成哑铃型结构,得到测试样品。通过电子万能拉力实验机(HY-0350)表征碳纳米管纤维的力学性能,拉伸速率为 2 mm/min。

拉伸强度计算公式:

$$\sigma = \frac{F}{\pi r^2}$$

其中  $\sigma$  为纤维拉伸强度,  $F$  为断裂应力,  $r$  为纤维半径,由扫描电镜照片测得。

##### 4.3.5 碳纳米管纤维电学性能表征

将制备得到的碳纳米管纤维用导电银胶(SC666-80R)粘附在带孔纸片上,得到测试样品。碳纳米管纤维电学性能通过数字源表(Keithley 2400)进行测试。

## 4.3.6 锂-二氧化碳纤维电池电化学性能表征

锂-二氧化碳纤维电池的电化学表征在多通道电化学测试系统(CT2001A)上进行,纤维电池放置在充满二氧化碳的自制玻璃瓶内进行测试。

## References

- [1] Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [2] Yadav, M. D.; Dasgupta, K.; Patwardhan, A. W.; Joshi, J. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 12407.
- [3] Li, R.; Jiang, Q.; Zhang, R. *Sci. Bull.* **2022**, *67*, 784.
- [4] Wu, K.; Zhang, Y.; Yong, Z.; Li, Q. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2106034.
- [5] Peng, B.; Locascio, M.; Zapol, P.; Li, S.; Mielke, S. L.; Schatz, G. C.; Espinosa, H. D. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 626.
- [6] Behabtu, N.; Young, C. C.; Tsentelovich, D. E.; Wang, X.; Ma, A. W. K.; Bengio, A.; Waarbeek, R. F.; Jong, J. J.; Hoogerwerf, R. E.; Fairchild S. B.; Maruyama, B.; Knorr, J.; Talmon, Y.; Otto, M. J.; Pasquali, M. *Science* **2013**, *339*, 182.
- [7] Vigolo, B.; Penicaud, A.; Coulon, C.; Sauder, C.; Pailler, R.; Journet, C.; Bernier, P.; Poulin, P. *Science* **2000**, *290*, 1331.
- [8] Liu, T.; Bai, Z.; Huang, X.; Hu, J.; Zhang, K. *China Textile Leader* **2021**, *8*, 44 (in Chinese). (刘天应, 白志强, 黄璇, 胡建臣, 张克勤, 纺织导报, **2021**, *8*, 44.)
- [9] Feng, C.; Liu, K.; Wu, J. S.; Liu, L.; Cheng, J. S.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Li, Q.; Fan, S.; Jiang, K. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 885.
- [10] Zhang, M.; Atkinson, K. R.; Baughman, R. H. *Science* **2004**, *306*, 1358.
- [11] Jiang, K. L.; Li, Q. Q.; Fan, S. S. *Nature* **2002**, *419*, 801.
- [12] Sun, L.; Cui, H.; Yu, H. *Hi-Tech Fiber and Application* **2022**, *2*, 49 (in Chinese). (孙灵鑫, 崔红, 余惠琴, 高科技纤维与应用, **2022**, *2*, 49.)
- [13] Li, Y. L.; Kinloch, I. A.; Windle, A. H. *Science* **2004**, *304*, 276.
- [14] Zhu, H. W.; Xu, C. L.; Wu, D. H.; Wei, B. Q.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. *Science* **2002**, *296*, 884.
- [15] Zhong, X. H.; Li, Y. L.; Liu, Y. K.; Qiao, X. H.; Feng, Y.; Liang, J.; Jin, J.; Zhu, L.; Hou, F.; Li, J. Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 692.
- [16] Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; Heer, W. A. *Science* **2002**, *297*, 787.
- [17] Kimura, H.; Goto, J.; Yasuda, S.; Sakurai, S.; Yumura, M.; Futaba, D. N.; Hata, K. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3334.
- [18] Chen, P. N.; Xu, Y. F.; He, S. S.; Sun, X.; Pan, S.; Deng, J.; Chen, D.; Peng, H. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 1077.
- [19] Qiu, Y.; Song, Y.; Li, Y. *Mater. Rep.* **2022**, *36*, 21010059.
- [20] Janas, D.; Koziol, K. K. *Nanoscale* **2016**, *8*, 19475.
- [21] Zhao, X. L.; Ando, Y.; Qin, L. C.; Kataura, H.; Maniwa, Y.; Saito, R. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2550.
- [22] Majumder, M.; Chopra, N.; Andrews, R.; Hinds, B. J. *Nature* **2005**, *438*, 44.
- [23] Hou, G.; Chauhan, D.; Ng, V.; Xu, C.; Yin, Z.; Paine, M.; Su, R.; Shanov, V.; Mast, D.; Schulz, M.; Liu, Y. *Mater. Des.* **2017**, *132*, 112.
- [24] Araujo, P. T.; Maciel, I. O.; Pesce, P. B. C.; Pimenta, M. A.; Doorn, S. K.; Qian, H.; Hartschuh, A.; Steiner, M.; Grigorian, L.; Hata, K.; Jorio, A. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 241403.
- [25] Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- [26] Reguero, V.; Alemán, B.; Mas, B.; Vilatela, J. J. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3550.
- [27] Gspann, T. S.; Juckes, S. M.; Niven, J. F.; Johnson, M. B.; Elliott, J. A.; White, M. A.; Windle, A. H. *Carbon* **2017**, *114*, 160.
- [28] Hou, G.; Su, R.; Wang, A.; Ng, V.; Li, W.; Song, Y.; Zhang, L.; Sundaram, M.; Shanov, V.; Mast, D.; Lashmore, D. *Carbon* **2016**, *102*, 513.
- [29] Wasel, W.; Kuwana, K.; Reilly, P. T.; Saito, K. *Carbon* **2007**, *45*, 833.
- [30] Zhang, G.; Mann, D.; Zhang, L.; Javey, A.; Li, Y.; Yenilmez, E.; Wang, Q.; Mcvittie, J. P.; Nishi, Y.; Gibbons, J.; Dai, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 16141.

(Cheng, B.)