气体到纳米织物：由悬浮一维纳米颗粒制成的高性能材料

Isabel Gómez-Palos,[a, b] Miguel Vazquez-Pufleau,[a] Richard S. Schäufele，[a,c] Anastasiia Mikhalchan，[a] Afshin Pendashteh，[a] Álvaro Ridruejo [b]和 Juan J. Vilatela *[a]

[1] 西班牙马德里 IMDEA 材料研究所

[2] 材料科学系，马德里理工大学，E.T.S. 土木工程师学院，28040 马德里，西班牙

[3] 应用物理系，马德里自治大学，Cantoblanco，马德里，28049，西班牙

* *juanjose.vilatela@imdea.org*

悬浮在气相中的一维无机纳米颗粒（纳米管和纳米线）可在一秒内生长至数百微米，因此能够直接组装成自支撑网络材料。相应的工艺可连续地将气体前驱体转化为气溶胶，再转化为气凝胶，最终形成宏观纳米织物。通过实现超高长径比纳米颗粒的组装，这种加工路线已应用于制备高性能结构材料、透明导体和电池负极等。本文回顾了此类制造工艺在纳米管和纳米线领域的应用进展。文章从反应选择性、可扩展性和固有的超快生长速率（10^7–10^8 原子每秒）等方面，分析了通过浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）生长一维纳米颗粒的过程，其生长速度最高可达基底化学气相沉积的1000倍。我们总结了对气凝胶形成过程的新兴描述，包括基于渗流理论的阐释，以及用于描述一维纳米颗粒碰撞与聚集的多尺度模型。本文指出，一维纳米颗粒的宏观集合体在多孔网络结构、高柔韧性和耐损伤性方面与纺织品相似。其块体性质强烈取决于颗粒间性质，并主要受取向和体积分数支配。超越颗粒状材料和整体材料的纳米织物实例包括具有类似聚合物韧性的结构纤维、透明导体，以及用于储能的无浆料复合电极。

1. 引言

纳米管、纳米线和二维纳米片是高度结晶的无机构筑单元，具有卓越的轴向（二维材料中为面内）性能、固有的缺陷容忍度、量子化的电子结构和极大的长径比。它们的许多应用，例如电极、膜和结构元件，都需要将无数此类构筑单元组装成宏观集合体。将高长径比颗粒组装成宏观材料这一挑战，与早期基于合成聚合物的大分子材料的发展相似，也让我们得以一窥纳米颗粒可能带来的巨大变革性影响。

这些高长径比无机构筑单元的加工或组装颇具挑战性。它们比传统纳米填料长得多，比聚合物链厚得多，同时又比整体材料小得多。基于分散的工艺在低体积分数下可能极为有效，并具有多种应用，但随着纳米颗粒长度增加，其有效性可能会逐渐降低。一个固有的局限性是，随着长径比和/或体积分数的增加，黏度会迅速上升。[1] 同样，热力学因素表明，长径比越高的纳米颗粒，就越需要通过更高程度的稀释才能使其分散。[2] 典型的单分散高长径比纳米颗粒分散液浓度为10^{-2} mg ml^{-1}，即溶剂体积约为纳米填料体积的 10^5 倍，并且需要事先进行纯化和离心。[3]

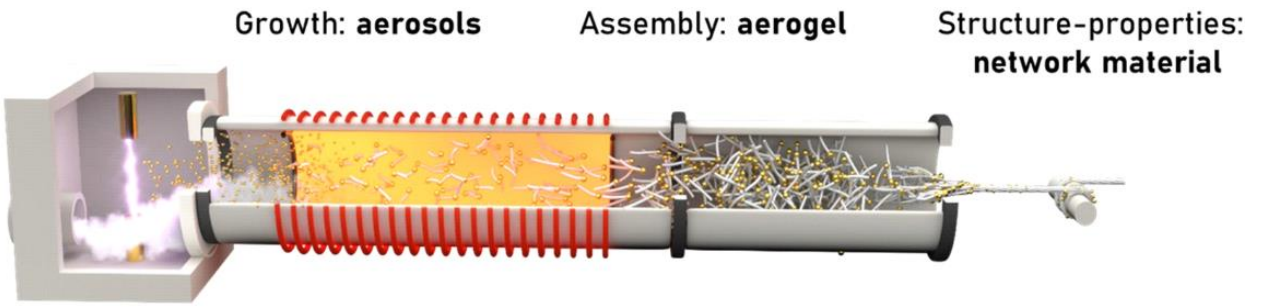

图 1 基于浮动催化剂化学气相沉积法合成一维纳米颗粒的典型装置示意图。该过程始于催化剂气溶胶发生器，随后进入一维纳米颗粒生长的反应区，再经过组装区，最终获得合成材料，并对其进行测试以确定其结构和性质。

一种新兴的替代方案是合成悬浮于气相中的一维纳米颗粒（纳米管或纳米线），并直接将其组装成宏观网络材料，如图 1 示意图所示，从而省去分散处理。该过程本质上是通过气溶胶催化合成制备高长径比纳米颗粒，这些颗粒可聚集形成气凝胶，并可加工成自支撑宏观纳米纺织物。通过浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）生长一维纳米颗粒的速度比基底工艺快约 1000 倍，因此能够合成超长纳米颗粒，形成宏观网络，并由此制备出性能卓越的结构材料、透明导体和电池负极。本文旨在回顾利用 FCCVD 合成新型高性能宏观材料的进展，并指出该领域亟待解决的开放问题。为使表述清晰，并帮助不同科学界统一相似概念，我们在附录中加入了术语表。

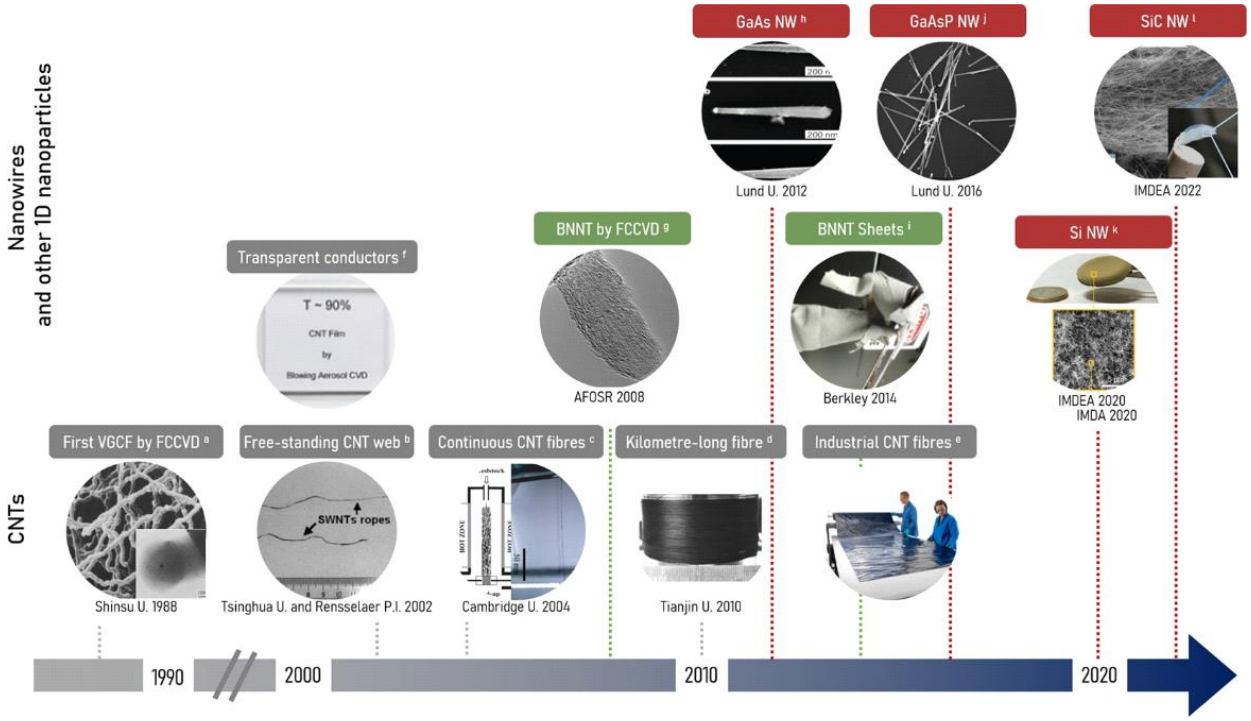

图2通过FCCVD合成一维纳米颗粒并组装成宏观材料的主要发展时间线。（A）气相生长碳纤维。[5] （B）碳纳米管网。[8] （C）碳纳米管连续纤维。[9] （D）千米级碳纳米管纤维。[10] （E）工业级碳纳米管纤维。（F）碳纳米管透明导体。[11] （G）氮化硼纳米管。[12] （H）砷化镓纳米线。[13] （I）氮化硼纳米管薄片。[14] （J）磷砷化镓纳米线。[15] （K）硅纳米线。[16] （L）碳化硅纳米线。[17] （A）经许可改编自参考文献5。版权所有©1988年美国化学会。（B）经许可改编自参考文献8。版权所有© 2002年美国科学促进会。（C）经许可改编自参考文献9。版权所有© 2004年美国科学促进会。（D）经许可改编自参考文献10。版权所有©2010年Wiley-VCH。（E）版权所有© 2023年亨斯迈国际有限责任公司。（F）经许可改编自参考文献11。版权所有© 2020年Wiley-VCH。（G）经许可改编自参考文献12。版权所有©2008年美国化学会。（H）经许可改编自参考文献13。版权所有©2012年施普林格·自然。（I）经许可改编自参考文献14。版权所有©2014年美国化学会。（J）经许可改编自参考文献15。版权所有© 2016年美国化学会。（K）经英国皇家化学会许可改编自参考文献16。（L）经英国皇家化学会许可改编自参考文献17。

2. 背景

图 2 展示了 FCCVD 合成与组装一维纳米颗粒的突破性进展时间线。FCCVD 合成一维纳米颗粒的早期发展，主要得益于纳米碳和纳米线生长领域的并行进展。关于通过 FCCVD 合成一维纳米颗粒的首批报道可追溯至 20 世纪 80 年代，当时研究人员在连续流反应器中，利用过渡金属气溶胶热催化分解碳源，制备了气相生长碳纤维。[4,5] 早期碳纳米管（CNT）的研究大量借鉴了气相生长碳纤维的生长方法。利用气溶胶催化剂生长碳纳米管，推动了单壁碳纳米管（SWCNT）的可控合成取得重大进展，[6] 也促进了其早期规模化。[7]

当在浮动催化剂化学气相沉积过程中加入硫后，碳纳米管的长度大幅增加，进而在气相中发生缠结并形成自支撑丝束，这一突破由此实现。[8] 不久之后，通过采用不同的前驱体并改变合成反应条件，人们实现了连续宏观薄片和纤维的纺制：这些薄片和纤维可直接从通过浮动催化剂化学气相沉积合成的碳纳米管气凝胶中牵引出来。[9] 此后，对碳纳米管纤维的研究活动一直十分活跃。经过改进后，据报道，块状纤维的性能优于最优异的工程材料。

在碳纳米管的合成和组装方面。[18,19] 碳纳米管纤维制造工艺不断发展，如今已得到更深入的理解[20–22]，并应用于规模化的工业设施。对碳纳米管分子特征（直径和层数）及聚集[23] 的控制能力有所提升，在稀释反应条件下也已转化为高性能透明导体[24] 和基于碳纳米管网络的光电子元件[25]。

源于碳纳米管研究，氮化硼纳米管通过浮动催化剂化学气相沉积在伯克利和美国空军科学研究办公室实现了生长。[12,26] 随后，在使用高压等离子体反应器系统时，生长速率提高了一个数量级。[14]此后开展了多项关于氮化硼纳米管合成[27,28] 及其宏观集合体性质的研究。[29,30]

在与纳米管相关的研究同期，隆德大学 Samuelson 的研究团队首次展示了通过浮动催化剂化学气相沉积进行纳米线合成。他们以金纳米颗粒气溶胶为催化剂，在气相中生长砷化镓纳米线，并将这一过程称为“气相外延”。[13] 值得注意的是，他们发现浮动催化剂化学气相沉积的生长速率比使用基底负载催化剂时高 20–1000 倍。随后，研究人员开展了大量工作，以实现组分控制，[15,31] 理解并控制连续反应器中的流动模式，[32] 并扩大生产规模，以满足光电子应用需求。[33–35]

最近，我们展示了通过浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）生长另外两种纳米线，并直接从气相组装成宏观结构：硅纳米线（SiNWs）、[16] 以及分别的碳化硅纳米线（SiCNWs）。[17]它们通过浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）的生长速率也比基底化学气相沉积（SCVD）高出2–3个数量级。通过浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）制备的硅纳米线网络具有卓越的机械性能，并作为电池中的负极用于锂离子储能时表现出极高的电化学容量。[36]

证据表明，通过化学气相沉积可以合成超过100种不同的一维无机纳米颗粒。这意味着，浮动催化剂化学气相沉积可以成为一种通用工艺，用于合成一维纳米颗粒，并将其直接组装成具有高性能性质的宏观网络材料。为回顾这一探索的进展，我们沿合成路径的方向将该过程分为三个领域（图1）：首先是颗粒形成气溶胶的生长区；其次是一维纳米颗粒的组装，以形成聚集体并最终形成气凝胶；最后是作为更致密网络材料的结构和块体性质。

3. 由浮动催化剂生长的一维纳米颗粒：化学气相沉积、催化与气溶胶科学之间的界面

通过与其源头工艺——传统基底化学气相沉积进行比较，可以更好地分析浮动催化剂化学气相沉积中一维纳米颗粒的生长。根据目前对机理的理解，在基底化学气相沉积中，一维纳米颗粒的生长过程如下：预先沉积在基底上的催化剂颗粒在高温下接触前驱体；前驱体物质通过表面吸附原子的迁移或直接撞击而融入催化剂；催化剂合金中过量的前驱体物质会在基底界面处引发成核，并使晶体单层依次外延生长。在浮动催化剂化学气相沉积中，催化剂纳米颗粒以气溶胶形式悬浮于气相中。目前的观点认为，吸附原子主要通过直接流入进入颗粒。成核发生在纳米颗粒表面，纳米线则通过前驱体逐渐偏析为固体产物而生长。在这两种模式中，气–液–固（VLS）生长机制最为常见。传统基底化学气相沉积与浮动催化剂化学气相沉积之间的差异看似细微，却对反应条件和最终固体产物具有深远影响。表 1 总结了这两种合成模式的主要特征。

表1 浮动催化剂化学气相沉积与基底化学气相沉积工艺主要特征的比较

	SCVD	浮动催化剂化学气相沉积
	反应条件	
常见的生长机制	VLS	VLS
反应器类型	接近连续搅拌釜式反应器	平推流反应器（平推流反应器）
停留时间	≈ 3000 s	≈1-10 秒
压力	高真空至大气压	接近大气压
催化剂生成	光刻，在基底上沉积	气溶胶
反应温度 (°C)	受副反应污染的限制薄膜	允许更高温度。
生长速度（nm s^{-1}）	0.1 – 100	100 – 10^6
催化剂颗粒尺寸	通过图案化实现控制	通过气溶胶实现的有限控制选择
	反应产物	
集合形式	垂直排列并附着于基底	从随机排列到优先取向排列网络
一维纳米颗粒材料合成	> 70	碳纳米管, GaAs(P)纳米线, 氮化硼纳米管, 硅纳米线, 硅碳纳米线

一个根本区别在于，浮动催化剂化学气相沉积过程中，催化剂气溶胶、前驱体和反应气体均流经反应器容器（通常为陶瓷管）。这种反应模式类似于连续管式反应器，通常可理想化为平推流反应器（PFR）。在浮动催化剂化学气相沉积工艺中，该反应器以极短的停留时间和非恒定温度分布运行。在约 60 s 以内，各物种穿过管道全长，并经历最高达 50 °C cm^{-1} 的加热梯度。在此期间，前驱体发生分解、融入催化剂，并偏析形成超长纳米线/纳米管。传统基底化学气相沉积中，同一过程通常需要长 100 倍的时间。非常重要的一点是，在基底化学气相沉积中，前驱体通常持续供给固定催化剂，且反应区温度名义上恒定且均匀。这种反应模式类似于连续搅拌釜式反应器（CSTR）。图 3 示意了这两种反应器模式。

在低压下的纳米线基底生长中，生长速率遵循$r \sim t^{p}$形式的依赖关系，其中r是催化剂半径，p是一个介于 0.5 和 2 之间、取决于生长条件的指数。[37] 一种已知模型认为，这种依赖关系是因为生长受到吸附原子从基底和纳米线表面扩散至催化剂的限制（图 4A 和 B）。[38] 在这种描述中，明确忽略了前驱体或吸附原子直接撞击催化剂的情况。

在浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）中，较高压力下砷化镓、[32] 硅纳米线或碳化硅纳米线的生长速率不显示这种对纳米线半径的依赖关系（图 4C）。Johansson等人扩展了基于基底的模型，以分析高分压下催化剂气溶胶生长无机纳米线的情况。[39] 他们的分析表明，在迄今为止浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）所采用的相对较高压力下

(>100 Pa) 生长受吸附原子并入限制，因此在此区域内与压力无关，如图 4D 所示的 V 族前驱体分压效应。

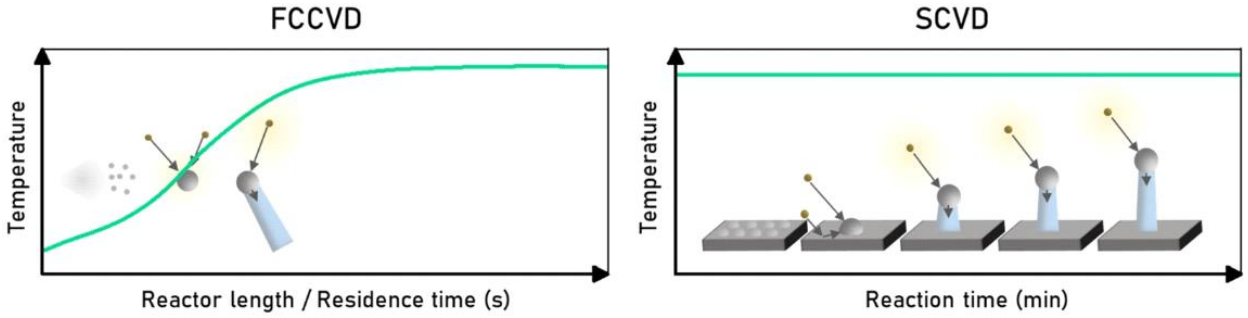

图3表示通过浮动催化剂化学气相沉积和更常见的基底化学气相沉积进行生长的机制示意图。

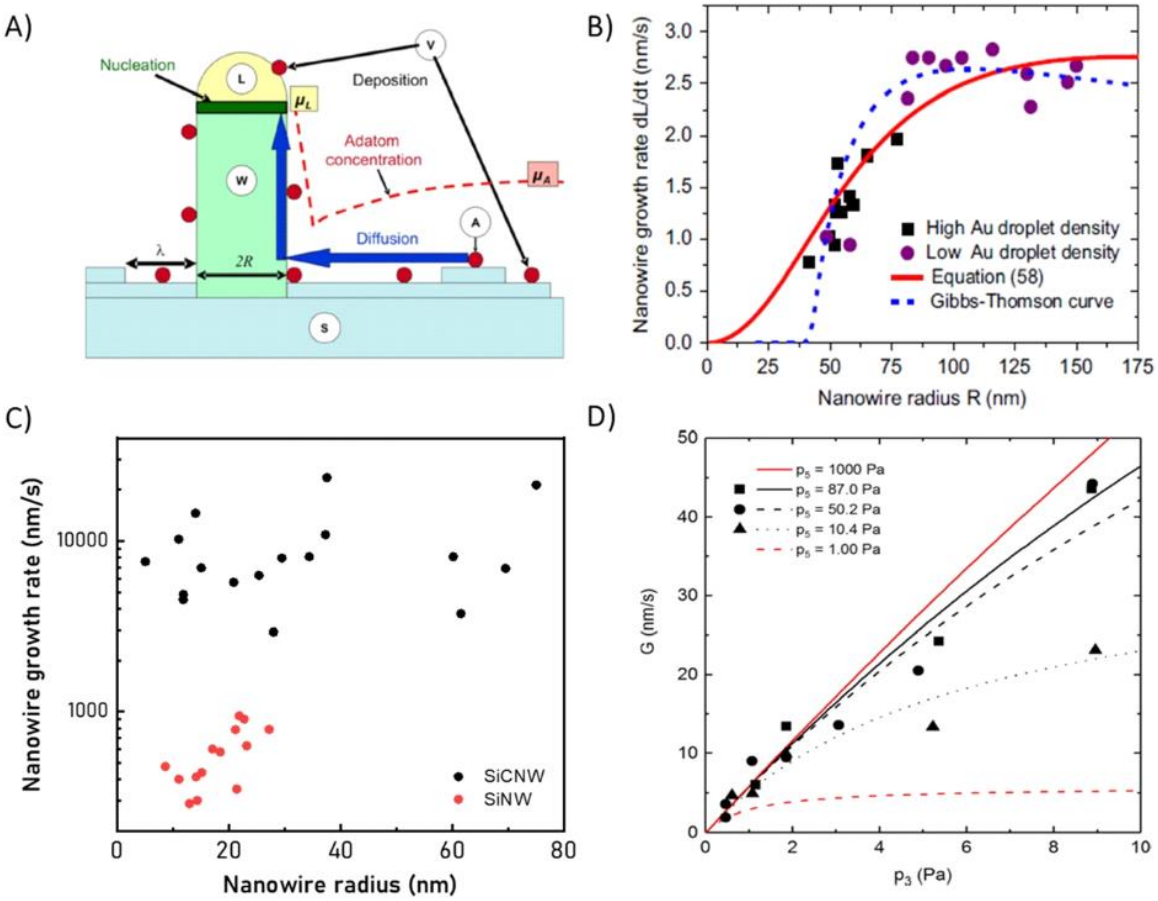

图 4不同气液固生长模式下纳米线生长速率的依赖关系。（A 和 B）在低压基底上，生长速率与 r–p成比例，并且可能受到向催化剂扩散的吸附原子限制。37,38（C）通过浮动催化剂化学气相沉积在较高压力下生长的硅或碳化硅纳米线不表现出这种依赖关系。16,32（D）通过浮动催化剂化学气相沉积生长的砷化镓纳米线生长速率与III族和V族前驱体分压的函数关系。在浮动催化剂化学气相沉积的高压条件下，生长速率受吸附原子并入限制，而不受压力限制。39（A）经参考文献 38授权转载。版权所有 © 2008 美国物理学会。（B）经参考文献 37授权转载。版权所有 © 2014年 爱思唯尔。（D）经参考文献 39 授权转载。版权所有 © 2019年 爱思唯尔。

或许，浮动催化剂化学气相沉积最引人注目的特点，是迄今采用这种方法制备的所有纳米线和纳米管都表现出极快的生长速率。如此快的生长速率也使纳米线具有较大的长径比，这正是块体应用所需要的，正如第5节中所讨论的。

图5对比了砷化镓、硅和碳化硅纳米线，以及碳和氮化硼纳米管的已报道生长速率。在此对比中，我们以纳米线长度的增加量除以总生长时间，从而假设生长速率恒定。对于浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD），由于其过程极快，即使确定平均生长速率常数也很困难。通过确定流动反应器中形成纳米线/纳米管的区域，估算了生长速率的下限，但不确定性很大。[17,20]

对比结果表明，与 SCVD 相比，1D 纳米颗粒在 FCCVD 中的生长速度本质上快 10 至 1000 倍通过 FCCVD。对于气相生长碳纤维和碳纳米管，这一现象此前被归因于硫[40] 的存在以及 FCCVD 所采用的较高反应温度，这可能会影响反应动力学，或使催化剂状态从固相转变为液相。[41]然而，纳米线生长数据表明，即使反应温度相同，生长速率也更快；至少对于硅纳米线而言，并未发现共晶凝固发生变化的迹象。此外，图5中的所有实验数据点都对应于高分压下的生长条件。这表明这是 FCCVD 的普遍特征。对于所有一维纳米颗粒，无论一维晶体的具体组成或催化剂的组成如何，FCCVD 的生长速率都比 SCVD 快一个数量级。

这两种生长模式处于不同的条件范围。总体而言，SCVD 被认为处于受前驱体和/或吸附原子向催化剂扩散限制的条件范围内。相比之下，在 FCCVD 中不存在这些扩散限制，因此移除了这一速率限制步骤。相反，将生长速率以原子每秒表示时，其分布范围相对狭窄（图5B），这表明 FCCVD 中的限制过程是晶体台阶生长的速率。这意味着 FCCVD 的生长速率接近气液固生长的极限。因此，问题在于：FCCVD 和 SCVD 中的反应条件有何差异，从而导致了这两种不同的条件范围。

早期研究提出，FCCVD 通过消除基底来防止“耗尽层”的形成。[13] 其依据是，在 SCVD 中，前驱体的局部浓度会在纳米线生长过程中逐渐降低，这可能是由于催化剂附近存在前驱体分解副产物以及扩散路径较长所致。对于根部生长过程而言，这一机制是合理的，因为催化剂保持锚定在基底上；但对于顶端生长而言则不太合理，而顶端生长在碳纳米管中也很常见。

耗尽层的概念可能无法完全解释生长速率的差异，但确实揭示了前驱体供应量的重要性。更准确地说，预计 FCCVD 和SCVD中前驱体分子（或其衍生物）撞击催化剂的速率不同。在基底化学气相沉积（在连续搅拌釜式反应器中）中，温度以及催化剂浓度和尺寸保持不变，因此入射速率由前驱体供应量决定；在反应器中处于平衡状态且到达催化剂的扩散路径没有变化的情况下，前驱体供应量是恒定的。对于FCCVD，催化剂和前驱体均可移动，并在气相中发生碰撞。入射速率即为碰撞速率。对于FCCVD中颗粒/分子之间的典型距离，这种入射速率还可能取决于催化剂与前驱体之间的分子间作用力。[57]

解释FCCVD与 SCVD工艺之间所观察到的差异的一种方法，是考察这两种工艺之间的内在差异。假设纳米线生长的关键步骤是在体相气体中形成活性自由基，那么可以使用蒙特卡罗模拟，在 FCCVD 和SCVD工艺中分别采用标准条件进行比较，从而计算出这类自由基与最近的可用催化剂颗粒之间的距离。图6A显示了催化剂-自由基物种间距的平均值，假设浓度为每cm^3, 中 10^8 part，如FCCVD实验研究中所报道。[16,17] 对于SCVD情况，假设底部有一个1cm^3 cube，其上放置着直径为 32 nm 的催化剂颗粒，并且有一个

density of 82 particles per μm^2。由于阿伦尼乌斯型活化碰撞而随机产生的自由基，其预测距离分布

在浮动催化剂化学气相沉积的情况下，比在基底化学气相沉积的情况下小约 3 个数量级。这种差异，加上不存在显著的空间限制，即自由基几乎可以从任何方向撞击，可能解释了为何实验表明，浮动催化剂化学气相沉积的速度也比传统基底化学气相沉积工艺快了几个数量级。对于非弹道型催化剂–试剂自由基相互作用而言，这种距离差异至关重要，[57] 尤其是在竞争反应会耗尽可用自由基并降低选择性的情况下。[58] 距离缩短的另一项影响是能够最大限度地提高相对于气体体积的前驱体利用率，从而提升产能。[13]

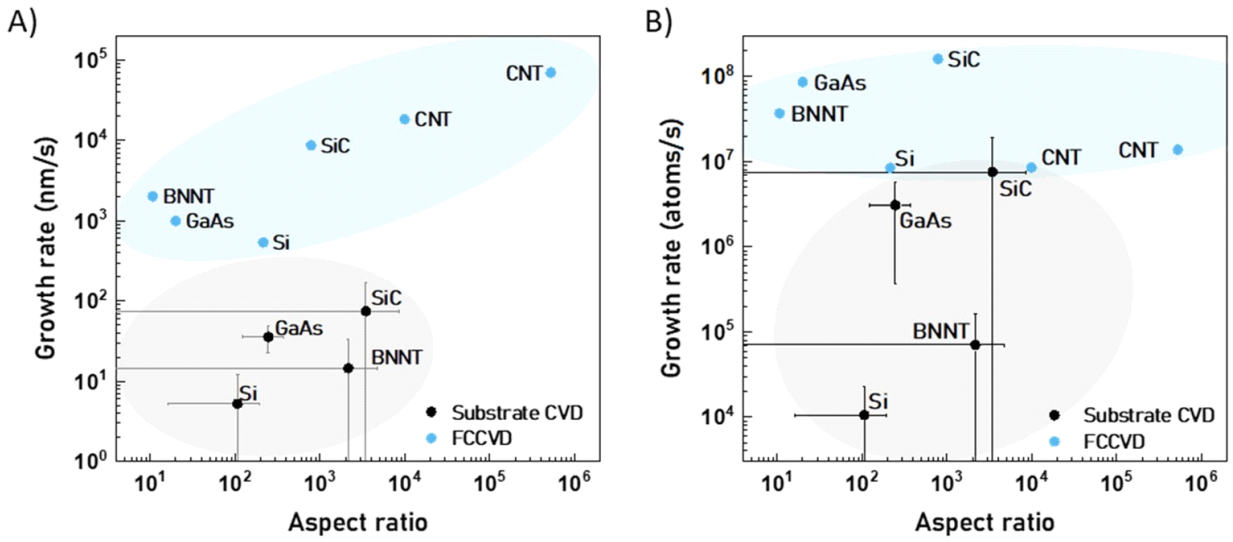

图5 通过基底化学气相沉积生长的 Si、42 砷化镓、43,44 氮化硼纳米管45–50 和碳化硅51–55（黑色），以及通过浮动催化剂化学气相沉积生长的 Si、16 砷化镓、13 氮化硼纳米管、12,26 碳纳米管、24,56 和碳化硅17（蓝色）的一维纳米颗粒的生长速率和长径比。使用漂浮在气相中的催化剂可使生长速度提高一个数量级。请注意生长速率坐标轴的单位：(A) nm s–1 和 (B) 原子每秒。

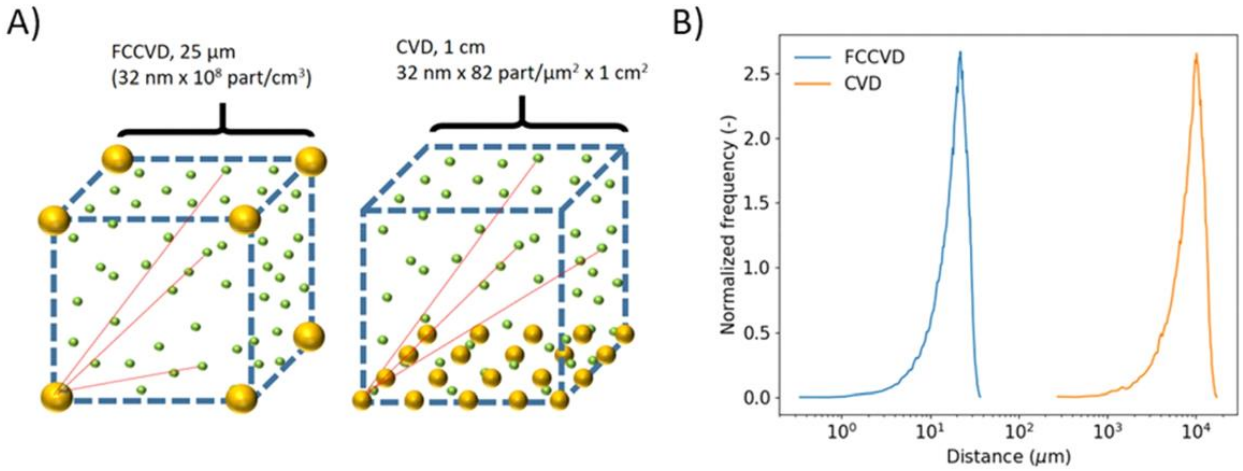

图6 气相自由基物种与催化剂之间距离的分析。(A) 浮动催化剂化学气相沉积和基底化学气相沉积情况下所假设的系统。(B) 对每种情况随机生成的活性自由基相对于催化剂颗粒的距离分布。浮动催化剂化学气相沉积中随机生成的自由基与催化剂颗粒之间的距离，比基底化学气相沉积对应情况下近三个数量级。对于浮动催化剂化学气相沉积，采用的粒子数浓度为 108 个粒子/cm3。对于基底化学气相沉积，假设底部完全被覆盖。

催化剂颗粒（82 份每 μm2 × 1 cm2）。两种情况下采用相同的粒径，随后距离分布便是
使用蒙特卡洛 g 计算 生成的自由基在控制体积中。

3.1 反应选择性

与其他转化过程一样，浮动催化剂化学气相沉积除了能生成一维纳米颗粒，也能生成其他产物。我们关注的是理解促使反应对一维纳米颗粒具有高选择性的主导因素。在多种可能的其他产物中，我们聚焦于这些反应中通常发现的主要固体材料。本分析不考虑反应器壁上的反应，尽管这些反应可能会显著导致前驱体耗尽[57] 和/或分解。[59]

第一类是非催化固体，本质上是在气相中成核或在纳米颗粒表面成层的纳米颗粒。各种无催化剂方法都致力于使类似纳米颗粒以气溶胶形式生长，但若要制备宏观网络材料，它们就是不受欢迎的杂质，类似于碳烟炱。图 7 展示了通过浮动催化剂化学气相沉积合成不同纳米线时发现的砷化镓、硅和碳化硅"烟炱"颗粒示例。

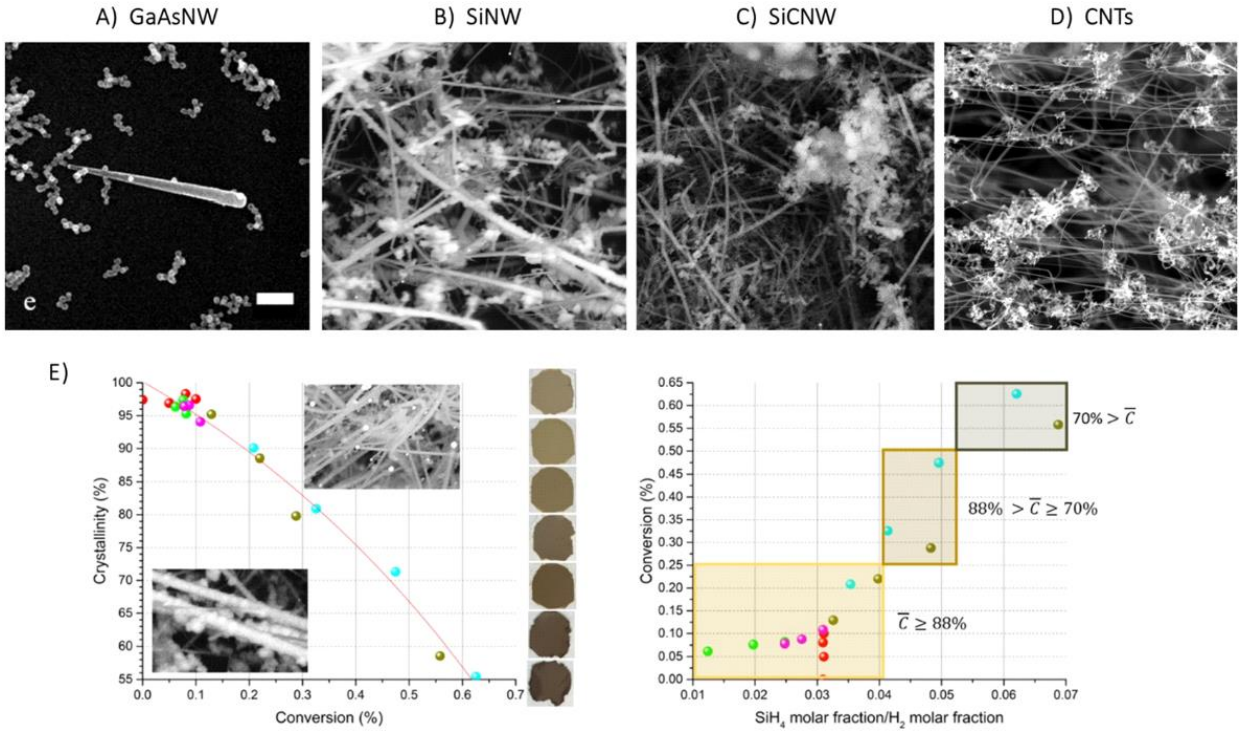

图 7 一维纳米颗粒在浮动催化剂化学气相沉积生长过程中的转化率和反应选择性。不同一维纳米颗粒合成过程中形成的、类似于烟炱的非催化准球形纳米颗粒副产物的扫描电子显微镜图例：(A)砷化镓纳米线，[32] (B) 硅纳米线，[58] (C)硅碳纳米线，以及(D)碳纳米管。(E)不同前驱体（SiH_4）和H_2 浓度下，结晶度（相当于硅纳米线的质量分数，或100%减去烟炱的质量分数）与前驱体到固体的总转化率关系图。[58] (A) 经许可转载自参考文献 32。（B 和 E）经英国皇家化学会许可转载自参考文献 58。

通过浮动催化剂化学气相沉积，可准确分析金催化硅体系中纳米线上的烟炱形成情况。在硅纳米线生长所需的低温下，形成的硅烟炱呈非晶态，因此能够区分这两种产物，并且

对每种产物的质量分数进行定量，例如采用拉曼光谱和X射线衍射。（对于参考文献58中的研究，硅纳米线在所有固体产物中的质量分数等于样品结晶度，碳¯。）因此，这些测量为不同反应条件下的选择性提供了直接指标。

在不含氢的情况下，烟炱及相关固体产物更易形成，因此在浮动催化剂化学气相沉积生长碳纳米管、[20] 碳化硅纳米线[17] 和硅纳米线[58] 以及氮化硼纳米管的气相生长过程中均使用氢气气氛。[60] 在氮气中进行砷化镓纳米线浮动催化剂化学气相沉积合成时，前驱体浓度较高也会促使这些产物形成。[32]

在通过浮动催化剂化学气相沉积进行硅纳米线生长时，在较低的SiH_4/H_2比下，可以实现接近 100%的硅纳米线选择性。更高的比值（例如，通过增加前驱体供应量实现）会产生越来越多的非晶纳米颗粒成核，即硅烟炱，并且这些产物会与硅纳米线一起生长（图 7E）。对催化和非催化固体产物进行定量，并结合一种相对简单的SiH_4, 分解路径，可以定量描述氢在控制硅纳米线反应选择性中的作用。根据图8A中的反应，氢会抑制硅烷分解为衍生物，否则这些衍生物将聚合成非晶硅纳米颗粒。转化率和选择性的实验数据可以通过反应模型进行拟合，该模型结合了非催化形成硅纳米颗粒的动力学文献数据、纳米线生长速度的表达式，以及基于甲硅烯自由基提出的反应机制（图 8B）。[58]

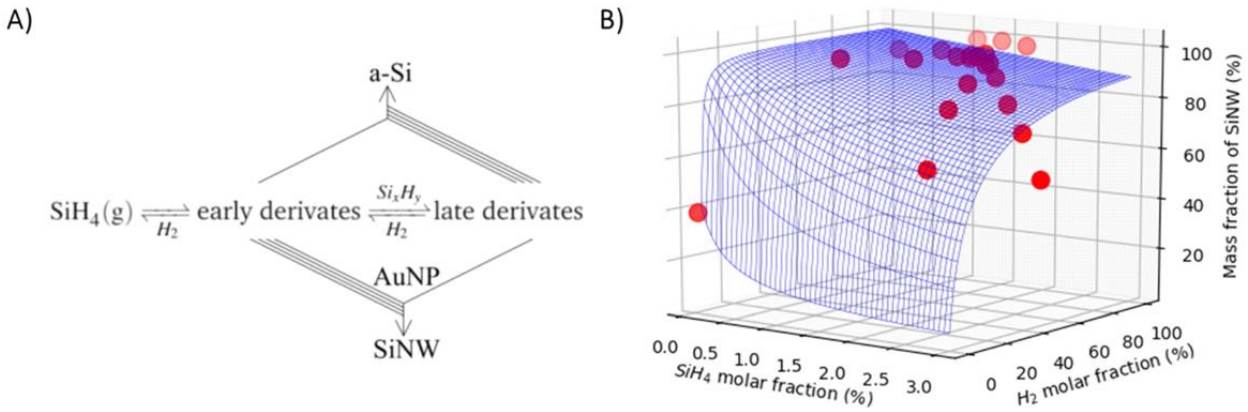

图 8 通过浮动催化剂化学气相沉积合成硅纳米线时固体产物的竞争性形成。（A）金催化生长硅纳米线以及非催化形成非晶硅纳米颗粒的拟议反应示意图。（B）反应选择性的实验数据，以结晶度 = 硅纳米线质量/(非晶 + 硅纳米线质量)表示，并与动力学模型拟合。经英国皇家化学会许可，转载自参考文献 58。

展望未来，值得对其他一维纳米颗粒生长过程中的竞争反应进行类似的描述。所需的实验和建模数据包括：（i）固体反应产物的质量和粒子数浓度测量值；（ii）描述烟炱生成速率的动力学表达式；（iii）纳米线生长的动力学表达式；以及（iv）包含主要路径的暂定反应机理树。

另一类不希望出现的产物是通过催化剂生成的固体，但它们不同于目标纳米线。这些产物可能由成核壳层组成，或者是形貌或组成不同于所需纳米线的纳米线。

在通过浮动催化剂化学气相沉积生长纳米线的过程中，观察到在纳米线生长成功的条件下，所有通过流动反应器的催化剂都会生成纳米线。如图9所示，对从气相中收集的固体产物进行检查一致表明，所有催化剂纳米颗粒都位于纳米线的尖端。这通常适用于硅、碳化硅和砷化镓一维纳米颗粒的生长。相比之下，在通过浮动催化剂化学气相沉积生长碳纳米管时，绝大多数催化剂并不会生成碳纳米管。图9中的示例展示了典型的碳纳米管气凝胶，其中附着着多个残余催化剂颗粒。根据对碳纳米管尺寸以及碳和铁质量分数的了解，估计只有 0.05 at%的铁纳米颗粒会生成碳纳米管。[56] 从 非原位分析来看，大多数催化剂对应于包覆有石墨壳层的金属纳米颗粒（图9B）。无论选择哪种过渡金属作为通过浮动催化剂化学气相沉积生长碳纳米管的催化剂，都发现了残余的核–壳颗粒。

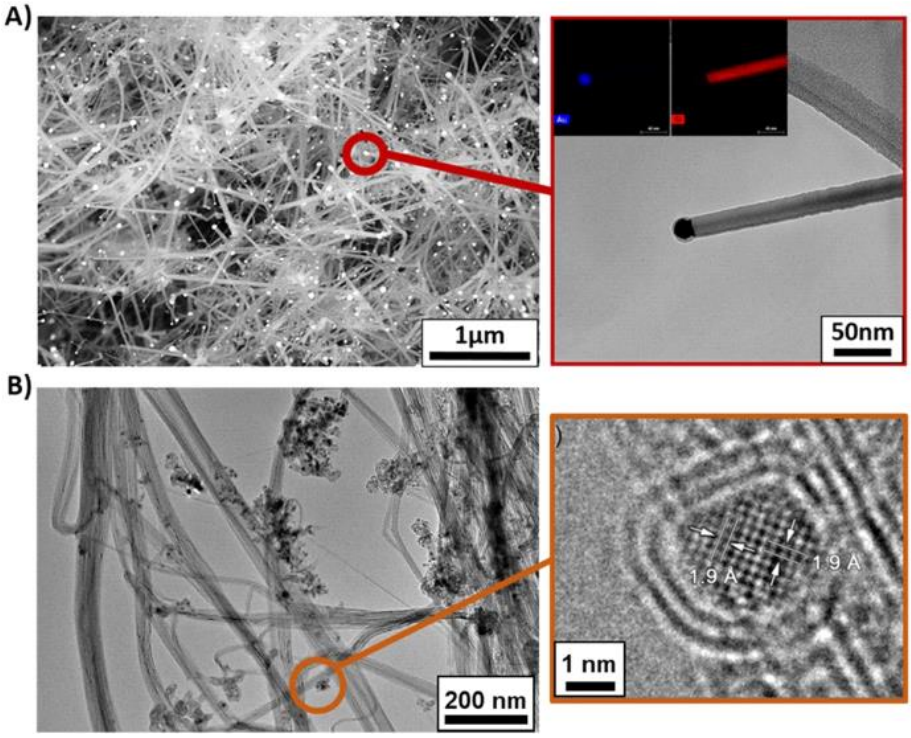

图 9展示纳米线生长中高比例活性催化剂（≈100%）以及纳米管合成中极低比例活性催化剂（<0.1%）的电子显微图示例，二者均通过浮动催化剂化学气相沉积生长。 (A)硅纳米线和 (B)碳纳米管及带有碳壳的非活性催化剂的扫描电子显微镜和透射电子显微镜图像。(A)经英国皇家化学会许可，转载自参考文献 58。(B) 经许可改编自参考文献 56。版权所有 2014年美国化学会。

鉴于其极高的丰度，我们将可能的形成机制视为碳纳米管生长的替代反应路径。一种可能性是，壳层在冷却过程中发生偏析。在这种情况下，这些催化剂可被视为对任何固体晶核的生成均无活性，更不用说生长碳纳米管了。目前没有原位实验测量可以排除这一情形，但它似乎是不太可能的情形。通过简单的质量平衡计算可知，金属催化剂纳米颗粒中生成壳层所需的碳的最低质量分数约为 $1/(1 + 2\Phi)$（其中 Φ 为纳米颗粒直径，单位为纳米）。[61] 对于《Small》颗粒，例如Φ = 1 nm，其质量分数（33%）远高于 Fe–碳共晶中的浓度（4.3%），尽管当颗粒直径大于约 8 nm 时，两者变得相当。

更有可能的是，壳层在反应区形成，导致催化剂被包覆，从而阻碍碳纳米管生长。毕竟，在缺少

与基底界面的情况下，包覆性石墨壳可能是 sp[21,62] 杂化晶体最有可能形成的固体产物。由此可推知，这条替代反应路径受晶核和一维纳米结构的晶体结构及表面能支配，因此在纳米管中显著，而在纳米线中则不明显。从这一角度看，要获得对纳米管的选择性，就必须防止催化剂被包覆。人们认为，在浮动催化剂化学气相沉积过程中用于碳纳米管生长的促进剂会形成双相催化剂颗粒，[21,62] 这可能降低包覆概率。事实上，在浮动催化剂化学气相沉积的碳纳米管生长过程中加入硫作为促进剂，会提高转化率；[63] 然而，要区分其对碳纳米管厚度和数浓度的影响颇具挑战。

块体平衡相图进一步揭示了导致特定纳米线选择性生长的反应条件。将纳米线成核过程视为块体合金的凝固是一种简化，但一些实验观察结果支持这种观点。例如，通过浮动催化剂化学气相沉积法生长各种纳米管和纳米线时所采用的最低实验温度，接近相应相图上的共晶温度（表 2）。此外，与停留时间相比，前驱体的分解可能很快。例如，在实验条件下，二茂铁（铁催化剂的来源）的分解时间估计最多为 0.1 s，[20]。

表2 FCCVD 中的实验生长温度及相应的共晶温度

一维纳米颗粒	催化剂	实验生长温度	共晶温度，来自相图
CNT	Fe	1050–1250 °C	1147 °C（Fe–碳）
BNNT	Fe	1200 °C	1018 °C（Ni–B）
SiNW	Au	650 °C	360 °C（金–硅）
硅碳纳米线	Fe	1130 °C	1170 °C（铁–碳化硅）
GaAs	Au	425–625 °C	350 和 450 °C（金–镓）

利用热力学平衡相数据的一种策略，是将纳米线成核过程表示为等温相图中的一条轨迹：从催化剂一端出发，向纳米线组成元素移动。图 10 展示了碳纳米管和碳化硅纳米线的示例。对于通过浮动催化剂化学气相沉积生长的碳纳米管而言，高温下的 Fe–S–C 三元相图（图 10A）显示出富 Fe 液相（L），以及两种彼此不混溶的液相：一种富含 C（L_1），另一种富含 S（L_2）。在 C 含量较高时，这些不混溶液相与固态 C 处于平衡状态（$L_1 + L_2 + C_{(s)}$）。该假设表明，这一组成范围会生成石墨壳层，从而包覆催化剂并阻止碳纳米管生长。碳纳米管的生长被认为发生在 S 含量较低、L 与 $L_1 + L_2$, 的边界处；在此处，固态 C 不处于平衡状态，因此会以碳纳米管侧壁的形式被排出。在这些条件下，设想的碳纳米管生长机制如图 10B 所示。相图预测冷却过程中会形成含 S 壳层，实验结果也观察到了这一现象。[62,64]

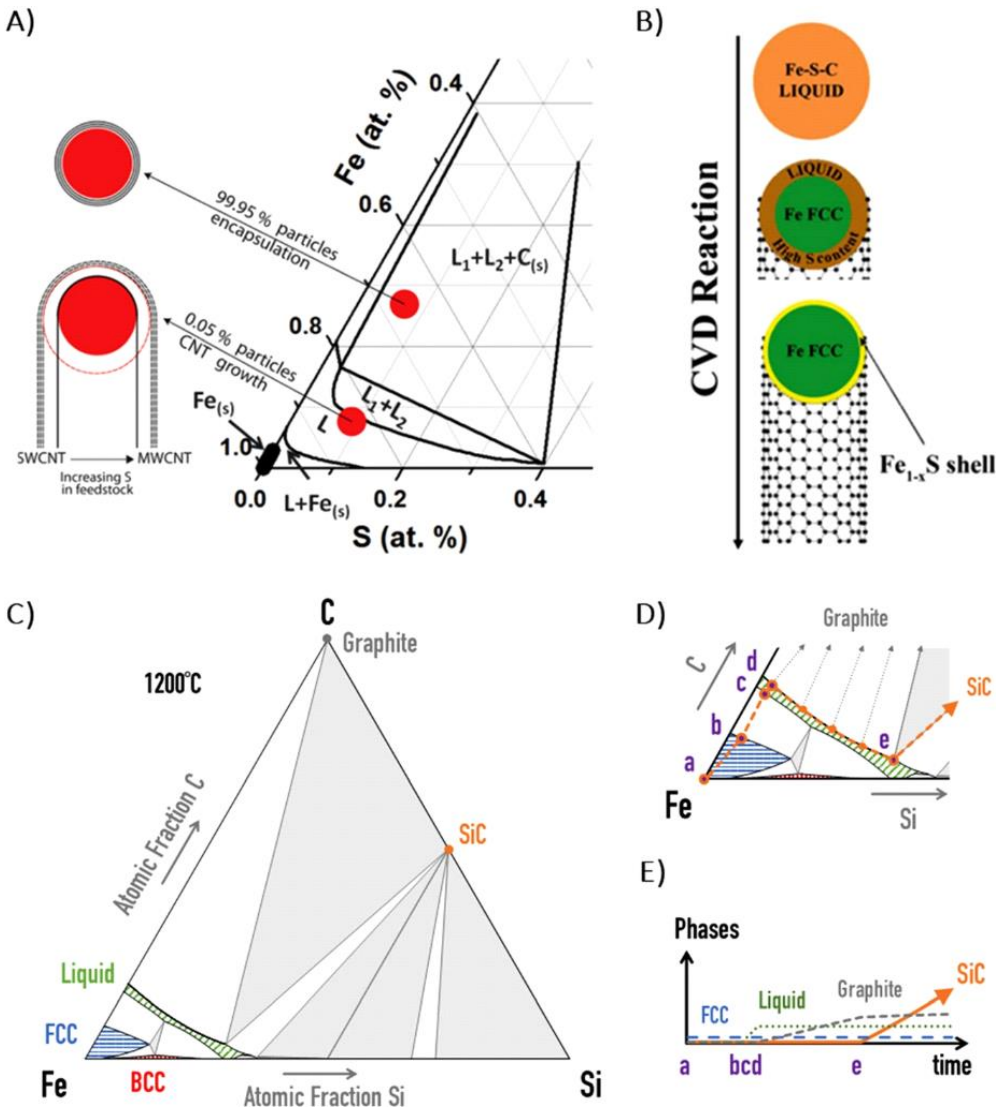

图 10 块体体系的热力学及其与碳纳米管和硅碳纳米线优先成核的关系。(A) 块体 Fe–S–C 三元相图；(B) 碳纳米管相应生长过程示意图。(C) 块体 Fe–Si–C 三元相图，标出了估算的反应路径；(D 和 E) 冷却过程中预测的相分数演变放大图。(A) 经许可转载自参考文献 56。版权所有 © 2014年美国化学会。(B) 经英国皇家化学会许可转载自参考文献 64。(C–E) 经英国皇家化学会许可转载自参考文献 17。

最近，计算得到的 Fe–Si–C 相图也被用于解释碳化硅纳米线的生长（图 10C– E）。[17]碳化硅纳米线采用含有 C 和 Si 的前驱体，在氢气气氛下，以 Fe 气溶胶为催化剂制备而成。所采用的合成条件并未生成碳纳米管或硅纳米线，尽管这些条件接近于制备此类一维纳米颗粒时所采用的条件。图 10D 显示了 Fe–Si–C 相图上的计算轨迹：从催化剂出发，并根据前驱体的化学计量比增加 Si–C 含量。相分数如图 10E 所示。对于这条及其他轨迹，首先会形成液相。随着 C 发生偏析，液相向富 Si 角移动。当液相的硅溶解度超过限值后，SiC 随即发生偏析。这意味着，只要 Si 和 C 均被纳入催化剂，预期形成的固体产物就主要是 SiC。

总结而言，图 11 示意了纳米管和纳米线的主要固体产物及相应反应路径。其中还估算了催化剂质量分数的分布，凸显出表面上相似的生长过程——即纳米管和纳米线生长——会导致催化剂用量截然相反，并发生不同的竞争反应，从而降低选择性。

3.2 纳米线/纳米管控制

控制通过 VLS制备的一维纳米颗粒直径的最直接方法是控制催化剂颗粒的尺寸。对于基底化学气相沉积生长，在生长前，通过胶体分散液、薄膜或使用光刻，将种子颗粒沉积/形成于基底上。这使得能够大幅控制基底上的颗粒尺寸分布和位置。对于浮动催化剂，纳米颗粒以气溶胶的形式形成，或者通过化学方法，例如原位分解催化剂前驱体（例如二茂铁），[21] 或者通过物理方法，包括在进入浮动催化剂化学气相沉积反应器之前，通过热蒸发[16] 或火花放电[65] 催化剂材料形成气溶胶。[66,67]这些气溶胶方法产生具有宽颗粒尺寸分布的催化剂颗粒。可以使用颗粒尺寸选择方法或在线烧结来缩小尺寸分布，但代价是降低催化剂浓度。典型的颗粒尺寸分布如图 12A 所示。

在通过浮动催化剂化学气相沉积进行纳米线生长时，只要避免纳米线渐缩（即纳米线底部比顶部更粗的过程），纳米线直径与催化剂尺寸之间就存在广泛的对应关系。对于硅、碳化硅和砷化镓，都观察到了这种对应关系。图 12B 展示了一个硅纳米线直径分布的示例。纳米线直径分布呈对数正态分布，几何标准偏差为> 1.36，汇总于表 3 中，这与金属催化剂颗粒气溶胶的预期相符。[68]

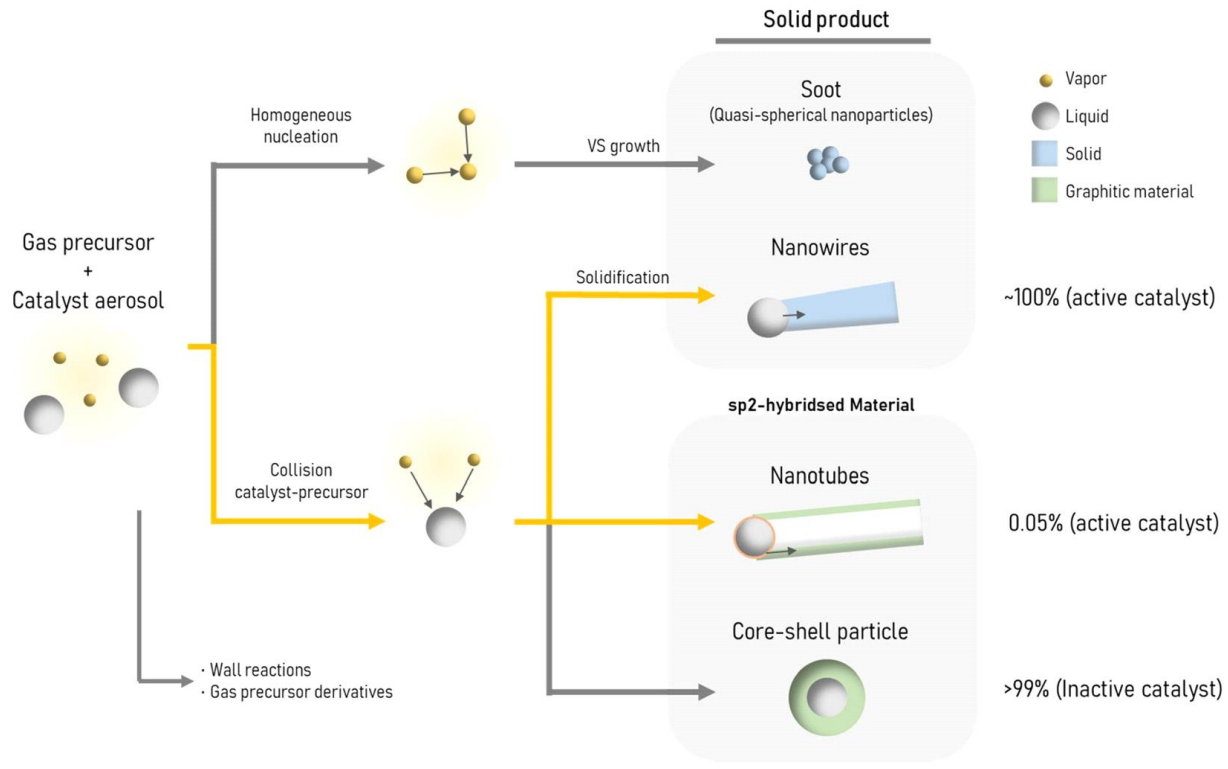

图11影响浮动催化剂化学气相沉积生长纳米线和纳米管选择性的因素示意图。

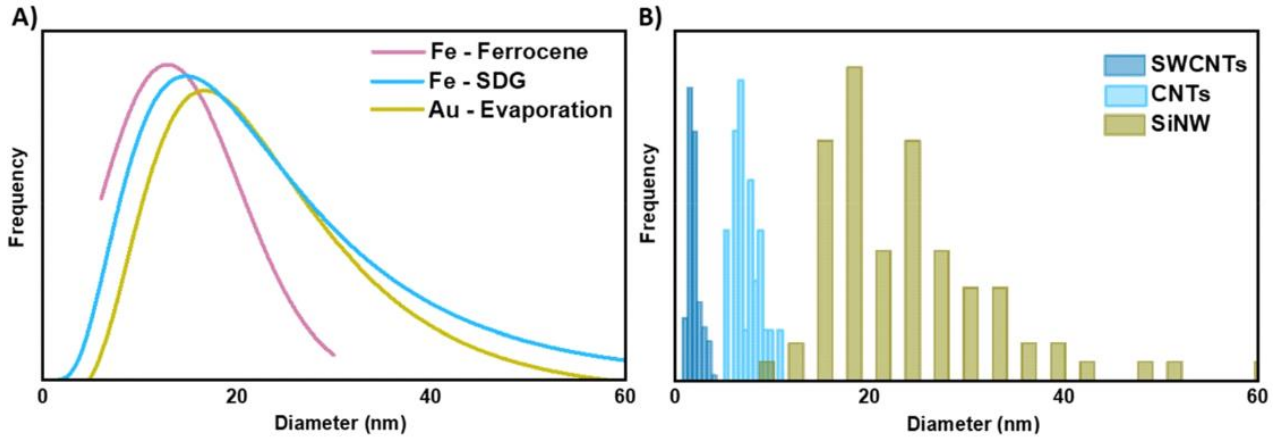

图 12催化剂尺寸与纳米线/纳米管直径分布的比较。(A) 采用不同生成方法可实现的催化剂尺寸分布比较（例如，二茂铁分解、[69] 火花放电生成（SDG）和热蒸发）；(B)通过浮动催化剂化学气相沉积，由未经尺寸选择、因而分布较宽的催化剂气溶胶制备的纳米线（硅）和纳米管（碳纳米管，[70] 单壁碳纳米管[71]）的直径分布。注意纳米线直径与催化剂尺寸之间的对应关系，但纳米管直径则不存在这种对应关系。

表 3 浮动催化剂化学气相沉积制备的一维纳米颗粒的对数正态分布平均直径和几何标准差（GSD）

一维纳米颗粒	平均直径（nm）	几何标准差（GSD）
硅纳米线	20–25	1.33–1.41
砷化镓纳米线	65	
碳化硅纳米线	17–45	1.43–1.78
CNTs	1.9–7.1	1.21–1.36
BNNT	2.0	

对于通过浮动催化剂化学气相沉积进行的纳米管生长，其外径大致与催化剂颗粒的尺寸相同。然而，正如前文所述，只有极少一部分气溶胶颗粒会形成纳米管。考察通过浮动催化剂化学气相沉积制备的纳米管直径分布时，也能观察到这一点。如图 12B 所示，与纳米线的直径分布相比，该分布处于较低端；在没有尺寸选择方法的情况下，它仅代表催化剂气溶胶中的极小部分。

尽管在通过浮动催化剂化学气相沉积进行纳米线生长时，可以使用成熟的气溶胶方法控制直径，[35] 但控制纳米管的内径和外径更具挑战性，并且还需要在前驱体引入阶段以及催化剂的组成方面进行干预。

这是通过控制前驱体和气体的注入、[22] 优化停留时间、[72] 以及引入第 16 族元素实现的。[21]

目前，浮动催化剂化学气相沉积工艺似乎难以显著缩窄一维纳米颗粒的直径分布，使其更接近单分散分布；而光电子学中的某些应用对此有要求。对于这些应用，采用预先制备、不会发生聚并的单分散催化剂进行基底化学气相沉积，是更好的选择。

3.3 吞吐量

作为一种通用化学工艺，基于化学气相沉积的一维纳米颗粒生长被认为具有可扩展性。在完全工业化的设施中，碳纳米管由流化床反应器生产，每座工厂的年产能约为 2 千吨。近期已有研究在实验室规模的流化床反应器中，采用基于形似晶洞的二氧化硅纳米颗粒、且可扩展的工艺，成功合成硅纳米线。[73] 具体而言，浮动催化剂化学气相沉积规模化应用最早的案例是气相生长碳纤维生产。数十年来，工业级气相生长碳纤维一直由相对大型的工业设施生产；早在 2001年，已有报道指出单个生产基地的产能可达数十吨。[74]

尽管基于CVD 的反应似乎具有固有的可扩展性，但在研究设施中，一维纳米颗粒的FCCVD 生长大多以较低吞吐量运行。实验室规模反应器的吞吐量为每天克级，而在数家中试和工业设施中，估计仍低于每天一千克。对 FCCVD 可扩展性的详细分析超出了本文的范围，但对实验室规模下反应器运行条件的回顾，可以提供与反应器尺寸无关的进展总体指标。

工业催化工艺生产率的品质因数是单位时间内每单位反应器体积所生产的质量之比。对燃料和化学品工业生产的分析表明，工业可行性的门槛为 0.1 t $(m^3 h)^{-1}$.[75] 用于浮动催化剂化学气相沉积合成碳纳米管和纳米线的实验室规模反应器，典型产量低于 1 g h^{-1}，生产率约为 10^{-5} t $(m^3 h)^{-1}$ （表 4）。

表 4一维纳米材料合成与炭黑和 TiO_2 工业合成相关数值的比较

材料	吞吐量 (g h^{-1})	生产率 (t $(m^3 h)^{-1}$)	停留时间（秒）	工艺产率 (%)
气相生长碳纤维[a]	500	8.0×10^{-3}	29	31.3
CNT	0.06	5.2×10^{-5}	53	3.2
SiNW	0.2	8.5×10^{-5}	10	4.1
氮化硼纳米管[26]	0.02	3.4×10^{-5}	167	0.5
炭黑[76] *b*	8×10^6		0.01–0.9	20–65
工业 TiO_2[77] *b*	9×10^6		0.160	

[a] 中试装置反应器的数据， 承蒙 Grupo Antolín 惠允。[b] 欧盟委员会 – 欧洲 IPPC 局 – 大批量无机物、】【 化学品、固体及其他 ɒбϙ 业界。

目前工艺所采用参数的常用数值，以及其他与纳米颗粒生长的前驱体转化相关的参数，均列于表 4，并与工业工艺进行了比较（请注意，表 4 中所列的停留时间是估算的反应停留时间，而非前驱体在反应器中的总流动时间）。

在转化率达到理想状态且选择性为 100% 时，该过程可能受凝固速率限制，此时吞吐量等于催化剂颗粒数量与纳米线生长速率的乘积。根据图5中的实验数据，纳米线生长速率约为 10^{-13} g s^{-1}。对于浮动催化剂化学气相沉积所采用的 1–10 s 停留时间，并假设没有物料损失到壁面，催化剂浓度可达到 10^9 cm^{-3}。按照常规管式炉反应器的尺寸和流速计算，质量通量为 1.8 kg h^{-1}，对应的生产率为 0.11 t $(m^3 h)^{-1}$，刚刚超过燃料和化学品的工业门槛。这些数值可视为实验室规模

反应器的上限。实际上，用于生产气相生长碳纤维的小型中试反应器吞吐量为 500 g h^{-1}，其生产率为 10^{-3} t $(m^3h)^{-1}$，不过推测全面扩大规模后生产率会更高。

对于某些浮动催化剂化学气相沉积反应，提高生产率的一种途径是增加能够生成纳米线的催化剂颗粒比例（f）。如前所述，由于选择性较低，目前浮动催化剂化学气相沉积生长碳纳米管（以及氮化硼纳米管）时，$f \sim 0.001$。对于通过浮动催化剂化学气相沉积生长纳米线，几乎所有仍以气溶胶形式存在的催化剂颗粒都会生成纳米线，且$f \approx 1$。不过，目前两者的生产率相当，因为碳纳米管的长径比高出≈10^3 倍。

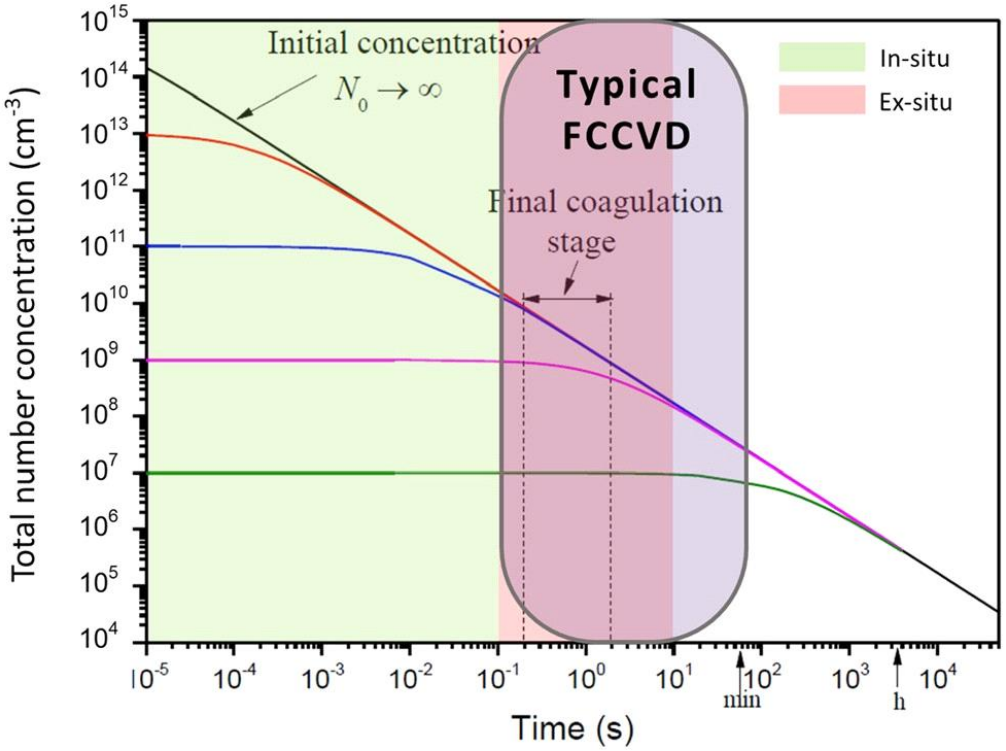

图 13不同初始数浓度下，系统中浮动催化剂（气溶胶）的总数浓度随时间的变化。阴影椭圆表示在相应停留时间下，催化剂纳米颗粒及其催化生成的纳米线数浓度的理论极限。经许可改编自参考文献 78。

缩短停留时间有望提高生产率。例如，工业火焰热解工艺所需的停留时间更短10^4 。然而，1–10 s 的停留时间可能已接近晶体生长速率所设定的极限。举例来说，球形纳米颗粒的停留时间虽然比纳米管/纳米线短10^4 ，但其长径比也以相近幅度更小。这或许表明，这两种工艺的停留时间都受固化速率限制。

在催化剂不过量的条件下，例如在纳米线生长过程中，较小的催化剂颗粒可能因其较高的表面积体积比而带来更高的产率。已有多种气溶胶方法可用于控制颗粒尺寸；然而，鉴于目标颗粒浓度较高，且在浮动催化剂化学气相沉积的高操作温度下，颗粒在凝聚时预计会发生聚并，因此要在整个反应器中保持催化剂气溶胶粒径分布颇具挑战。生成的催化剂气溶胶会演变并汇聚成单一线形，如图 13 所示，

在FCCVD中使用的停留时间为 1–10 s，对应的最大催化剂浓度为 ≈10^8–10^9 cm^{-3}。文献综述表明，FCCVD生长中使用的催化剂浓度对于砷化镓为 10^6 cm^{-3} ，对于硅纳米线为 [13] 10^7 cm^{-3} ，对于碳纳米管为 10^6–10^9 cm^{-3} ，[66,69] 这表明，使用远高于当前水平的催化剂浓度是可行的。

通常，对于浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）合成而言，生产率受前驱体转化的限制。当前的浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）生长过程在前驱体浓度极低的条件下运行。正如对碳纳米管（CNTs）的研究所表明的，除了提高转化率和收集率之外，要实现显著的吞吐量，还需要大幅提高反应区中的前驱体和催化剂浓度。[20] 通过考察工艺效率和工艺产率可以明显看出这一点。前者是转化为目标固体的前驱体所占的比例，后者是反应区内固体产物占所有物种的比例。二者的比值就是前驱体的摩尔分数。图 14 显示了硅纳米线（SiNWs）和碳纳米管（CNTs）的工艺产率与前驱体效率实验数据。有趣的是，这些数据落在一条直线上，这可能部分是因为硅纳米线生长实验采用了以碳纳米管生长参数为参考的参数。总体而言，数据显示，不到 10% 的前驱体转化为收集到的固体，并且引入的物种中不到 1% 形成纳米线/纳米管。例如，循环利用载气将提高工艺产率，并使数据点向上移动。提高纳米线的转化率或收集率会沿对角线改善效率。

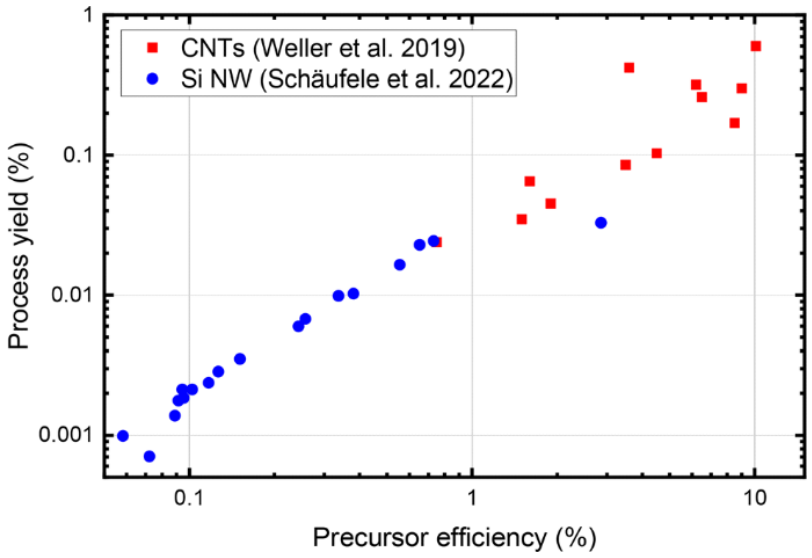

图 14 一维纳米颗粒的浮动催化剂化学气相沉积合成中的工艺产率和前驱体效率。[20,58]

鉴于这项分析，通过浮动催化剂化学气相沉积提高一维纳米颗粒生长产率的挑战，可概括为：在催化剂浓度高于 10^8 cm^{-3} 时，实现 >10% 的前驱体转化率和接近 100% 的选择性。

4. 气相组装：从气溶胶到气凝胶

Boies等。 最近基于确定一维纳米颗粒的碰撞速率，对气凝胶形成开展了开创性的动力学分析。[79] 他们通过模拟确定了刚性一维纳米颗粒的首个碰撞核，考虑了不同一维形貌下的颗粒旋转[80] 和平移。研究还给出了降阶关系，使得无需进行模拟，即可根据几何参数直接计算一维纳米颗粒的碰撞核。

他们的分析表明，浮动催化剂化学气相沉积通常制备的一维纳米颗粒处于中间区间，其中旋转（$\hat{t}_r$）和平移（$\hat{t}_x$）的时间尺度相近。如图 15A 所示，对于纳米管和纳米线常见的直径和长度，$\hat{t}_r/\hat{t}_x \sim 0.3$。图 15B 展示了不同长度刚性一维纳米颗粒的维度碰撞核。结果表明，长度不同的纳米颗粒之间碰撞增强。此外，与球体（虚线）相比，所得碰撞核使碰撞增强了 10 倍。作者还分析了束的形成：由一维纳米颗粒排列形成的聚集体，可增强颗粒间相互作用，并且常见于碳纳米管中。利用碰撞核，作者计算了在浮动催化剂化学气相沉积反应器中、浓度为 10^8 cm^{-3} 的条件下束形成所需的时间（图 15C），并考虑了一系列形态参数。计算得到的平均成束时间为 3 秒，与此类反应器中的停留时间相符（图 15D）。

在一项后续研究中，该团队使用多尺度方法模拟了成束过程。[81] 模拟显示，碳纳米管碰撞并接触后，会迅速彼此平行排列并“拉链式”结合，形成束（图16A和B）。这种束状结构在碳纳米管中很常见，偶尔也会出现在硅纳米线的团聚体中（图16C）。模拟表明，成束时间随碰撞角度增大而增加，并随碳纳米管长度呈幂律变化；成束动力学主要由两根相互作用的碳纳米管中较短者的长度决定。[81] 研究提出，当成束时间与束间碰撞时间处于相同数量级，且在10^{-1} 至 10^3 纳秒的范围内时，便会形成气凝胶。[81] 这些结果是在碳纳米管–碳纳米管碰撞的研究基础上得出的，但预计也适用于氮化硼纳米管和纳米线。

为比较不同的浮动催化剂化学气相沉积工艺，我们此前提出，根据排除体积的概念，通过渗流理论分析气相中一维纳米颗粒的聚集。[16] 这种描述将纳米颗粒的体积浓度（v）和长径比（s）与其在目标体积内形成连续网络的概率联系起来。对于理想（可穿透）的刚性棒，渗流阈值为 $v_p \approx 0.5$ s^{-1}。因此，乘积 $v \cdot s$ 可作为一个非常粗略的参数，用于评估一维纳米颗粒在气相中形成气凝胶的可能性，从而标示气溶胶与气凝胶之间的边界。图17展示了不同研究中这一指标的比较，并列出了$v \cdot s$的参考值。该图显示，浮动催化剂化学气相沉积的操作条件范围很广，而且与目标宏观材料的形态相对应。$v \cdot s$ 的低值有利于形成单分散颗粒，这些颗粒可在下游进行可控聚集，以形成用于光电子器件的薄层。中等范围的数值则有利于形成纳米颗粒随机取向、可自支撑的薄片。最高范围的条件则会形成宏观气凝胶，例如能够经受从气相中连续抽取、以纤维纺丝方式制备的气凝胶。

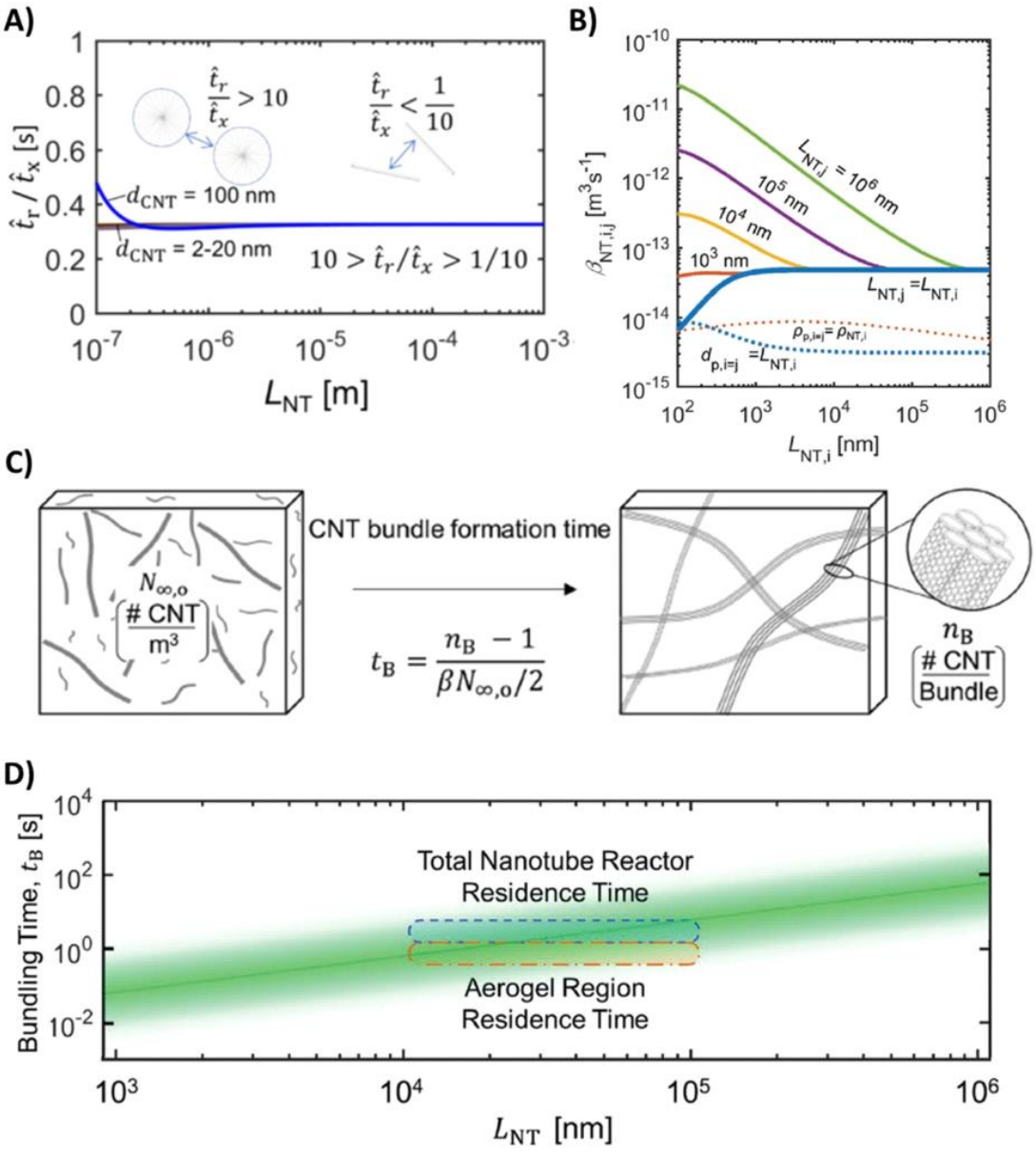

图 15 一维纳米颗粒在碰撞动力学作用下的团聚与成束。(A) 不同纳米颗粒尺寸下，旋转特征时间与平移特征时间之比。(B) 不同长度的一维纳米颗粒的维度碰撞核。(C) 计算成束时间的示意图及表达式。(D) 根据碰撞核计算的成束时间，并与碳纳米管在浮动催化剂化学气相沉积生长过程中的实验停留时间进行比较。经许可转载自参考文献 79。

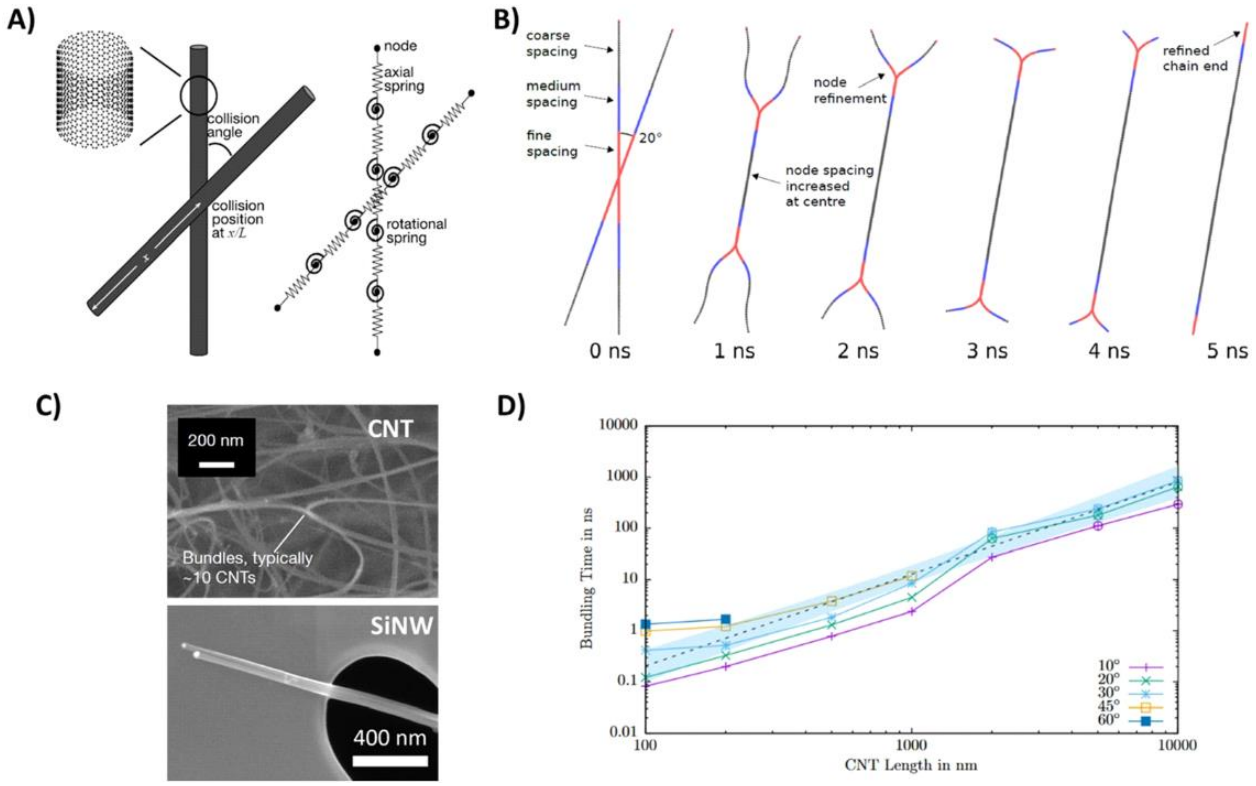

图 16碳纳米管及相关一维纳米颗粒的成束模拟。(A) 两根碰撞的碳纳米管示意图，以及将碳纳米管视为由较小的圆柱单元连接而成的模型，这些单元之间以无质量的轴向弹簧和旋转弹簧相连。(B) 展示两根碳纳米管成束／拉链式结合过程的时间分辨模拟。(C) 常见碳纳米管束及偶见的类束状硅纳米线团聚体的电子显微图像。(D) 模拟得到的成束时间随碳纳米管长度的变化关系。(A)、(B)、(C)上图和(D)经许可改编自文献82。版权归美国化学会所有，2020年。(C)下图经英国皇家化学会许可改编自参考文献16。

5. 通过直接组装制备的材料的性质：导体、电极和结构材料

5.1 一般结构　纳米结构网络材料中的结构–性能关系

在宏观集合体中，构成纳米颗粒的长度越长，通常块体性质越好。对于输运性质，减少端部数量可以降低颗粒间电阻的影响。较长的纳米颗粒能在更长的长度范围内积累应力，因此可承受更高的轴向应力。例如，研究表明，高度取向的碳纳米管纤维的纵向电导率和抗拉强度均与构成材料的长径比呈线性关系。[83]

图18展示了关于不同碳纳米管的宏观集合体的块体性质及其相应体积分数的文献数据对比。这些数据表明，使用通过基底化学气相沉积制备的碳纳米管的基于分散的加工方法，通常受到低于10 wt%体积分数的限制，这使其块体性质相较于构成材料的性质受到限制。图18还包括一组具有较高性质的数据点，这些数据点由液相晶体溶液制备

在强酸中的直径为 ≈1 nm 的碳纳米管。然而，这种方法不适用于直径较大的纳米管或纳米线。作为参考，典型无机纳米线、细碳纳米管和刚性棒状聚合物的持久长度分别为 >10 000 μm、≈100 μm[84] 和 ≈50 nm。

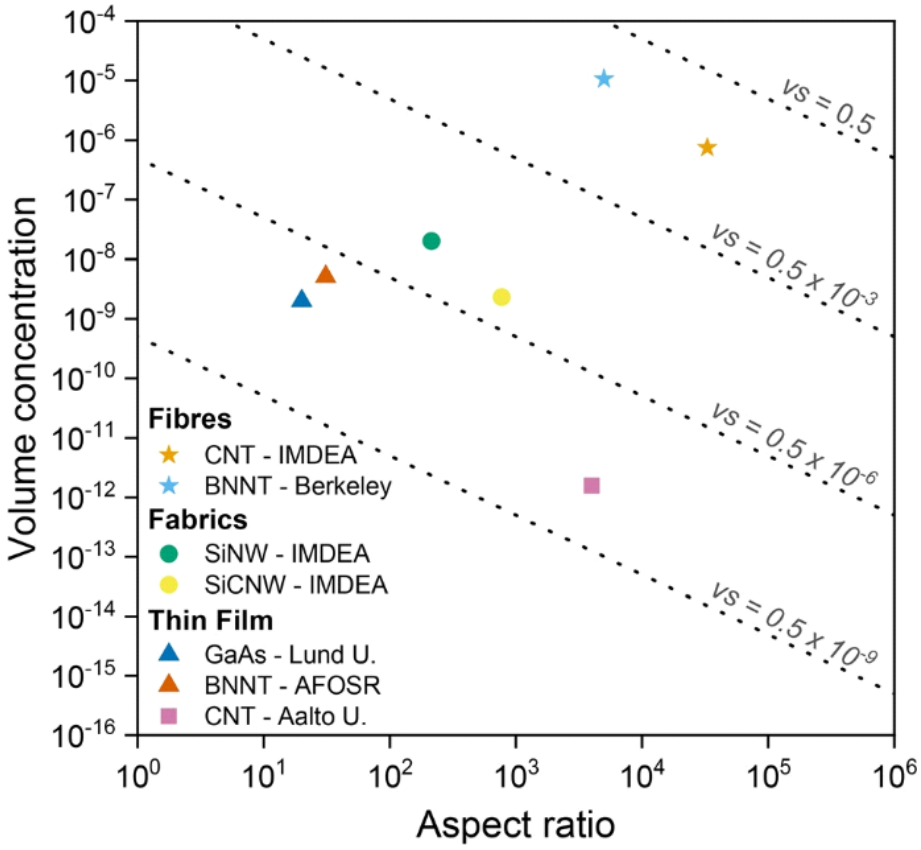

图17 根据平均纳米颗粒长径比（*s*）和名义体积浓度（*v*），展示将一维纳米颗粒组装成宏观材料时所采用的不同加工区间。[12–14,16,17,26,56,82] 虚线表示 $v \cdot s$ 的不同乘积，包括理想（可穿透）刚性棒的渗流阈值 $v \cdot s = 0.5$。

从气相组装高长径比纳米颗粒，可以克服基于分散的加工所面临的局限。通过气相组装，甚至可以将长径比极高、超过 $\approx 10^5$ 的碳纳米管组装成体积分数超过 20% 的材料，其块体性质与组成材料相当，足以媲美顶尖的传统材料。如下文所述，这种中等体积分数也适用于储能与能量转换电极。

图18中的数据隐含着取向对于高长径比纳米颗粒集合体的重要性，而取向在很大程度上决定了块体性质。低体积分数体系由随机取向的纳米颗粒构成。在这种排列方式下，它们可以形成独立自支撑的泡沫材料，或形成纳米颗粒分散在基体中的纳米复合材料，基体通常为聚合物。对于纳米颗粒在厚度方向具有一定取向度、在平面内随机取向的片材，可以实现更高的体积分数，这类似于纸张或非织造布。在取向纤维中，一维纳米颗粒彼此平行且平行于纤维轴取向，因此堆积密度更高，体积分数可接近100%。图19展示了三种取向类型下不同材料的示例，

均通过气相组装制备。SiNW片材和定向碳纳米管纤维的密度分别为其组成晶体密度的≈25%和≈65%。作为参考，在这些形态下，它们的数值为 $v \cdot s > 50$，显示出从气凝胶状态显著致密化。

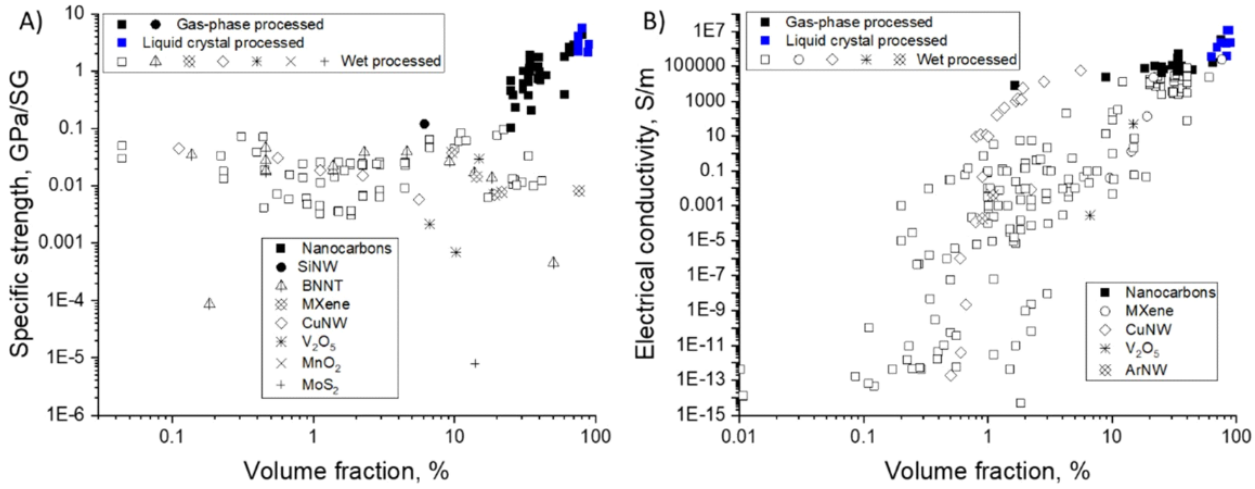

图18 不同方法制备的高长径比纳米颗粒集合体的块体性质：（A）比强度；（B）电导率和体积分数。体积分数是相对于样品的总体积（包括孔隙）而言的。

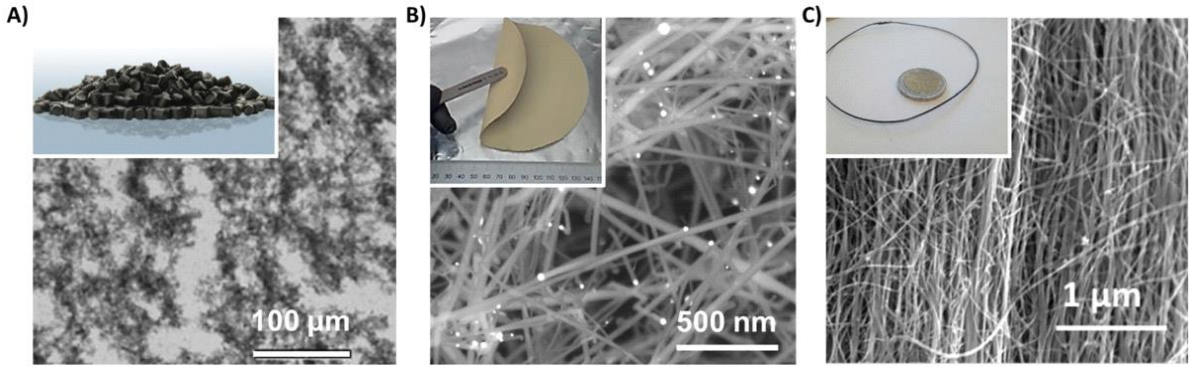

图19 纳米线集合体的网络结构。(A) 碳纳米管分散在聚合物基体中。(B) 硅纳米线片材主要沿厚度方向排列。(C) 碳纳米管纤维沿纤维轴平行排列。(A) 经参考文献85许可改编。版权所有：2011年施普林格·自然；版权所有：2022年阿科玛。(C) 经参考文献63和132许可改编。版权所有：2021年和2019年，分别由爱思唯尔所有。

5.2 具有纺织品般特性的纳米线网络材料

从气相组装而成的一维纳米颗粒宏观集合体天然具有网络结构，由相互作用较弱、聚集在一起的长纳米颗粒构成，形似纳米纺织材料。事实上，它们具有类似纺织品的特性，例如可弯曲、耐切割，并且可以编织、针织、[86] 打结、[87] 等等。总体而言，这种网络结构意味着，它们的力学行为往往与其单体状态下的组成部分截然不同。最明显的例子是它们能够承受大幅变形。在拉伸作用下。

变形，例如，不同纳米线制成的薄片的断裂应变超过2.5%，而其整体材料类似物（如硼纤维（BF）、碳纤维（CF）和块体硅（图20A））的断裂应变仅为0.1–1%。这些薄片具有特征性的帆形应力–应变曲线，这是弹塑性变形与元件逐步滑移共同作用的结果。这种行为不同于整体材料类似物的脆性线弹性变形，而是更类似于纸张和其他非热纤维状网络的行为。[88]

纳米结构网络中的变形机制可导致远高于整体材料类似物的损伤容限，因为裂纹扩展会受到阻滞并转向横向传播。鉴于这些网络的拉伸变形具有相对较大的幅度并呈弹塑性特征，因此，与断裂韧度相比，用断裂功（即，使其断裂所需的能量）来表征其损伤容限最为合适。由气相制备的碳纳米管取向纤维兼具断裂功和强度，这种组合对于抗冲击应用颇具吸引力，其性能超过传统高性能合成纤维（图20B）。气相制备的碳纳米管单向织物的断裂功也高于碳纤维，这一性质有助于其从结构复合材料中回收再利用时保持自身性能。硅纳米线纳米结构网络的断裂功为0.36 J g^{-1}，相比之下，其整体材料类似物的断裂功为0.014Jg^{-1}，并且比颗粒状电极的断裂功（0.003J g^{-1}）高出数个数量级，[16] 例如。越来越多的证据表明，将无机材料通过气相加工制成纳米结构网络，可赋予其在颗粒状或整体材料形态下无法获得的“韧性”。

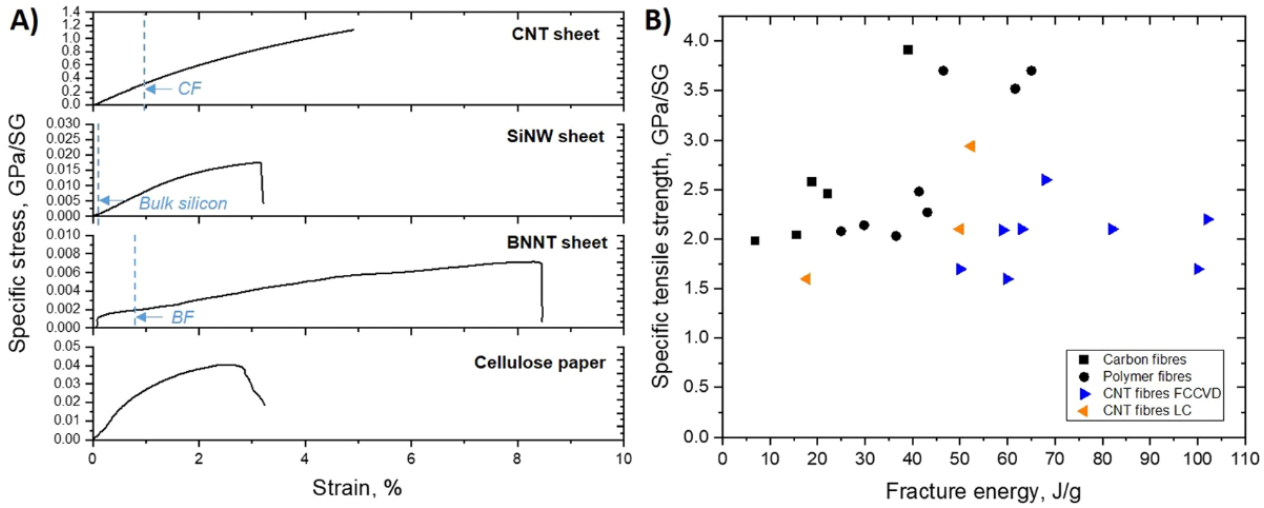

图 20一维纳米颗粒薄片与传统材料的拉伸性能对比。(A) 不同纳米线（氮化硼纳米管、[29] 硅纳米线[16] 和碳纳米管[89]）薄片的应力–应变曲线，与办公用纸[90] 以及其单体形式的组成材料：硼纤维（BF）、[91] 块体硅和碳纤维（CF）进行比较。(B) 比拉伸强度和断裂能图，显示定向排列的碳纳米管纤维的综合性能超越了最优合成纤维。

5.3 电导体

气相组装在透明导体的制造方面取得了尤为显著的成功。该工艺通常包括将碳纳米管的薄层网络直接沉积到透明基底上（图 21）。基于（掺杂）单壁碳纳米管、在可见光范围内透射率达到 90% 的工业规模透明导体，其方块电阻已达到 35 Ohm sq^{-1}，[24]，显著低于传统 ITO 标准的 100 Ohm sq^{-1} 电阻。这些网络的高电导率源于构成碳纳米管的长长度、对其直径的控制以及

聚集成束、[24] 以及掺杂剂的引入。[92] 同样，气相合成通过使长纳米颗粒能够以受控聚集的工程化网络形式进行加工，展现出优于湿法加工的优势。透明导体的品质因数是光学 σ_{op} 与体相直流电导率 $\sigma_{dc、B}$之比，该比值与透射率（T）和方块电阻（R_s）相关，计算式为 *by* $T = (1 + \frac{Z_0}{2R_S}\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{dc、B}})^{-2}$，其中 Z_0 为自由空间阻抗。如图 21E 所示，碳纳米管的品质因数在气相组装中的表现显著高于湿法加工。

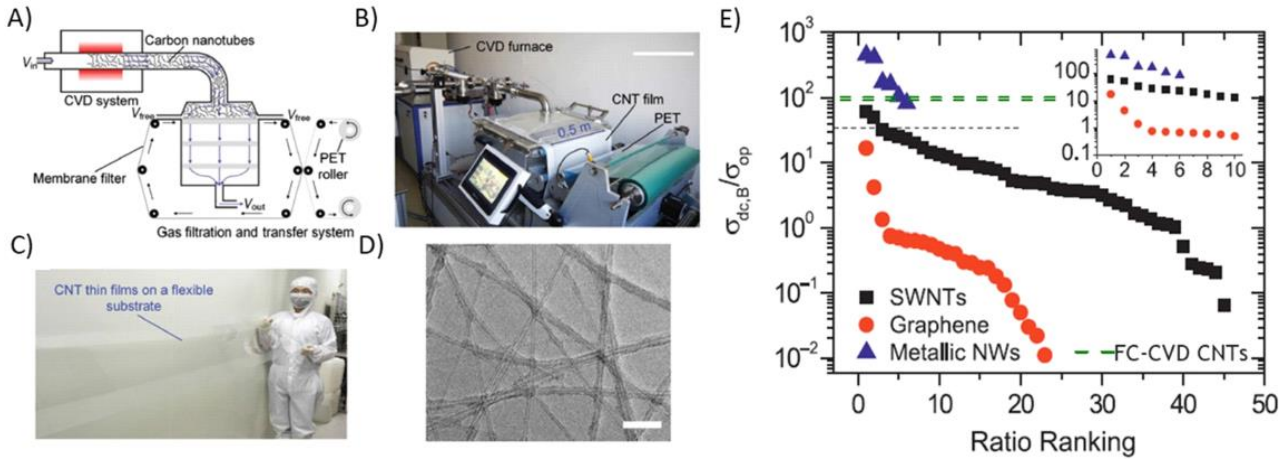

图 21 碳纳米管透明导体。(A) 浮动催化剂化学气相沉积制造工艺示意图及照片 (B)。(C) 可扩展生产的透明导体示例，以及 (D) 显示单壁碳纳米管网络结构的透射电子显微镜图像。(E) 湿法加工[95] 和气相组装[11,93] 制备的碳纳米管透明导体的品质因数（绿色虚线），并列出其他材料以供参考。(A-D) 经许可改编自参考文献 94。版权所有 2021年 Wiley-VCH。(E) 经许可修改自参考文献 95。版权所有 2011年 施普林格·自然。

5.4 纳米结构电极

通过气相组装制备电极，是探索超越传统颗粒电极架构这一更广泛趋势的一部分。传统颗粒电极具有支撑在金属箔上的层状结构（图 22）。以高长径比材料构成的纳米结构网络取代颗粒材料（活性材料和导电添加剂），可形成复合结构，从而提升电极性能、开辟新的电极加工途径，并实现种类繁多、形状复杂且可变形的器件。[96,97]

一个很有启发性的例子是电池电极，其中颗粒导体被高长径比碳纳米管取代。当质量分数高于 ≈1 wt% 时，单壁碳纳米管可形成连续（偏析）网络，将活性材料包裹其中；即使不使用聚合物粘结剂，也能形成复合结构。[98] 面外电导率和抗拉强度是由碳纳米管网络主导的两项重要电极性能，因此研究人员比较了不同的加工方法（图 23）。

由单壁碳纳米管和颗粒状活性材料浆料制备的复合电极的开创性研究表明，其面外电导率遵循渗流模型，极限值为 $\approx 0.1 S m^{-1}$，[99]这接近于所提出的阈值（$1\ S\ m^{-1}$），可防止电池中的电子传输限制（图 23A）。使用不同的活性材料时，这些复合材料的强度超过4MPa，从而能够制造出厚电极，克服颗粒涂层约 100 微米的临界裂纹厚度。[98]

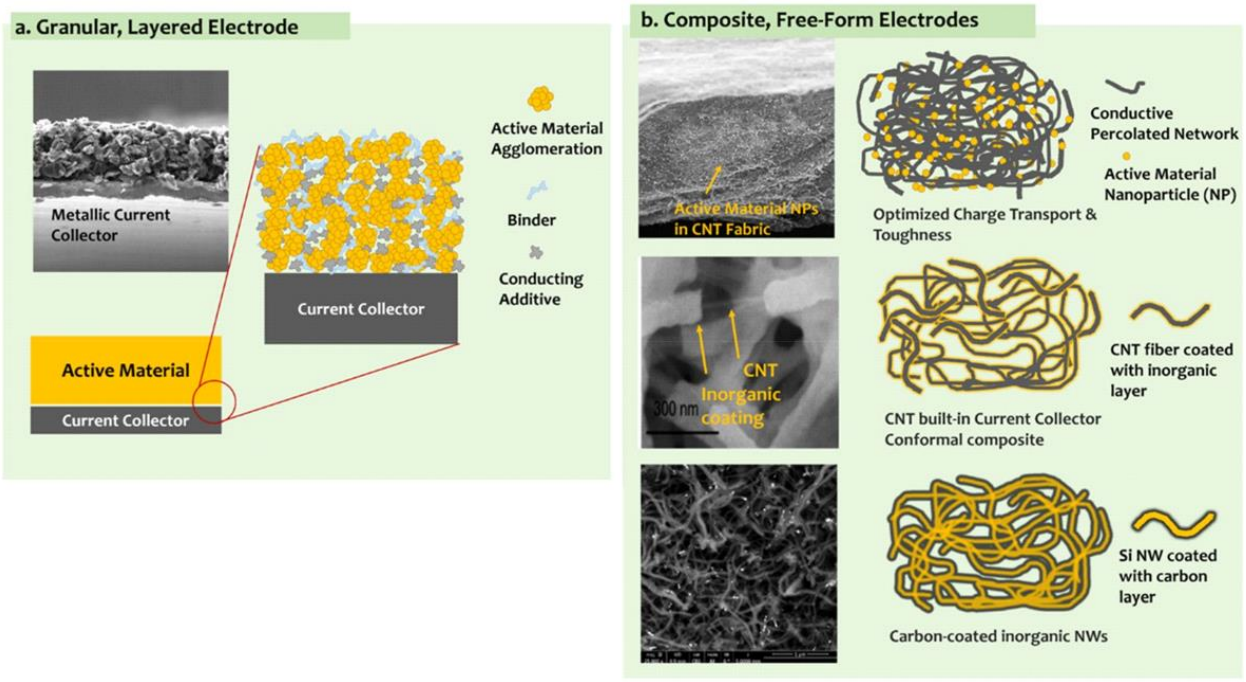

图 22通过气相加工制备的传统电极与复合电极的示意对比。(a) 金属箔上的活性材料颗粒电极具有层状结构。(b) 基于高长径比纳米颗粒网络的电极类似于复合材料，并可省去金属集流体。显微图经参考文献 110 许可改编。版权所有 © 2021年美国化学会。

在气相法的一个示例中，碳纳米管直接生长在流经化学气相沉积反应器的球形活性颗粒上。随后，这些“毛茸茸”的颗粒经过处理，作为常规颗粒状活性材料，形成沉积在集流体上的电极。由毛茸茸颗粒制成的电极，其碳纳米管含量达到10–50wt%，与对照样品相比，具有更高的电导率和优异的电化学性能。[100]

由 FCCVD 制备的碳纳米管纳米纺织物已被广泛用于制备各种此类复合电极，其中活性材料被引入预制的碳纳米管纳米织物支架中。[101] MoS_2/碳纳米管纳米纺织物的面外电导率已超过锂离子电池充放电过程中电子传输速率限制的阈值。它们的比拉伸强度也高于钢，并且比湿法加工的类似材料高出一个数量级以上（图 23B）。这些复合电极的电学和力学性质源于碳纳米管的长长度，同时也得益于更高的质量分数。对湿法加工和气相加工复合材料的比较表明，两者通常处于不同的质量分数范围内。现有的有限数据还表明，这些体系中的块体性质随质量分数的变化规律不同（图 23B）。采用气相组装加工的碳纳米管网络制成的电极还有许多其他性能提升的实例，包括电池活性材料的稳定化，[102–104] 以及各种光（电）催化电极中转化效率的提高。[105–109]不过，这些过程对活性材料和体系中的多个界面的依赖性更强，因此更难与湿法加工的类似材料进行比较。

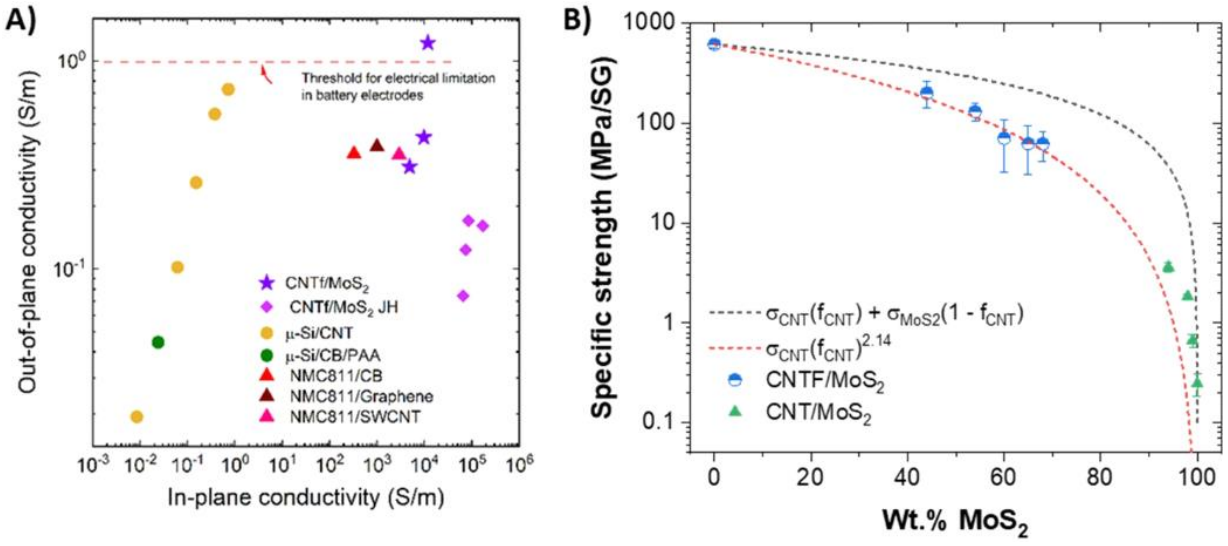

图 23 分别基于浮动催化剂化学气相沉积合成的碳纳米管纳米织物和湿法加工纳米碳的复合电极的电学和力学性质。(A) 电极的面外和面内电导率。[98,99,110] (B) 不同活性材料质量分数下的比拉伸强度。[111,112] 经许可改编自参考文献 113。版权所有 © 2023年 美国化学会。

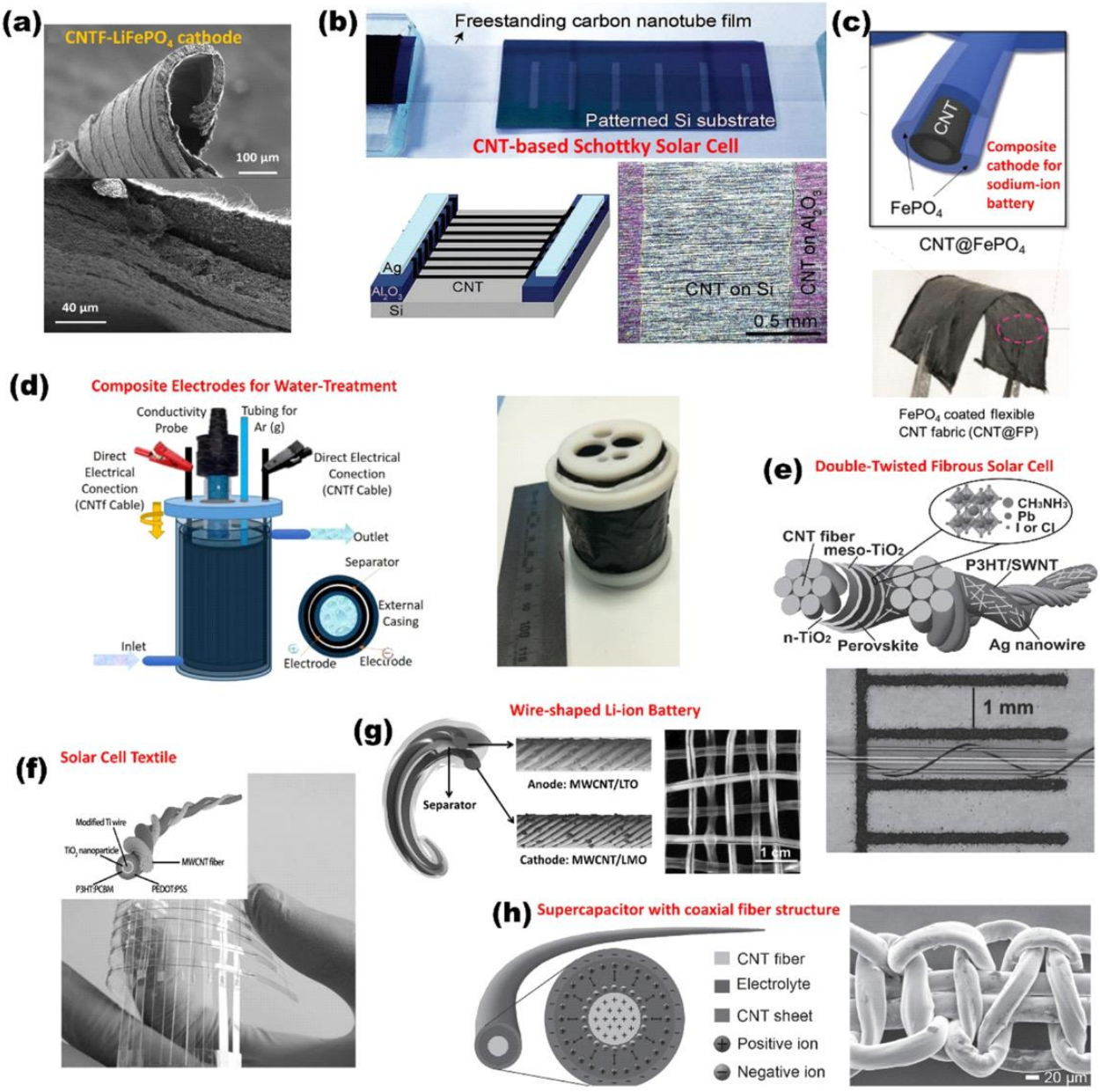

图24 基于复合电极的复杂形状可变形器件，其骨架为通过浮动催化剂化学气相沉积制备的碳纳米管纳米纺织物。[113,115,120–125] (A) 经许可改编自参考文献113。版权归2019年美国化学会所有。(B) 经许可改编自参考文献120。版权归2013年Wiley-VCH所有。(C) 经许可改编自参考文献121。版权归2018年Wiley-VCH所有。(D) 经许可改编自参考文献115。版权归2021年爱思唯尔所有。(E) 经许可改编自参考文献122。版权归2015年Wiley-VCH所有。(F) 经许可改编自参考文献123。版权归2014年Wiley-VCH所有。(G) 经许可改编自参考文献124。版权归2014年Wiley-VCH所有。(H) 经许可改编自参考文献125。版权归2013年Wiley-VCH所有。

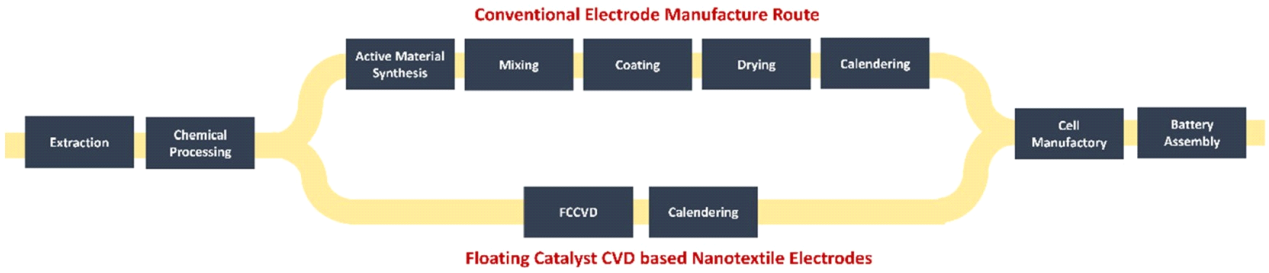

图 25 传统方法和浮动催化剂化学气相沉积纳米纺织材料制造电极及其在电池单体中组装阶段的示意图。[128]

鉴于纳米碳网络在高质量分数下兼具高强度和纵向电导率，复合电极中的纳米碳网络可充当内置集流体，从而无需使用金属箔集流体，并实现复杂形状的电极。非常规电极形式的例子包括纤维状、[96] 片状、[113]透明，[114] 适用于多种储能、[115] 转换[116] 和能量采集过程。[117] 图24列出了一些例子。其关键特征是纳米碳网络骨架具有相对较高的抗拉强度和断裂应变，同时器件厚度较小。结合合适的软基质，对碳纳米管纳米纺织物集流体进行图案化，已用于展示多种可拉伸光电器件。[118]采用刚性基质和特殊电解质，则可制成结构储能复合材料。[119] 这些例子展现了以浮动催化剂化学气相沉积制备的碳纳米管纳米纺织物取代金属箔集流体后所能实现的丰富结构和器件。

一个新兴的研究方向，是直接在气相中合成高长径比活性材料。毕竟，如今许多颗粒状电池材料都是通过连续流反应器中的热合成路线进行工业化生产的，其中包括成熟的活性材料和导体，以及一系列用于负极和正极的新兴纳米颗粒。[126,127]随后，这些颗粒会分散在合适的溶剂中，与粘结剂混合形成浆料，再涂覆在集流体上制成电极。最近，我们展示了通过浮动催化剂化学气相沉积制备的高长径比硅纳米线，可直接从气相组装成电极，无需使用溶剂或进行混合步骤。[36] 制成纳米纺织材料后，活性材料无需支撑，柔韧且具有足够的机械强度，可进行后续加工以制成电池单体，从而完全避免浆料加工。这一方法的意义不止于硅负极和锂离子电池。通过浮动催化剂化学气相沉积生长活性材料，为采用气体到纳米纺织材料的加工方式制造电极开辟了一条全新路径（图25）。

将 FCCVD 的应用拓展到碳纳米管导体和硅纳米线负极之外，是一个颇具吸引力的前景。在储能电极（例如，活性材料[129]）、光催化电极（例如，TiO_2光电极[130]）和电催化电极（催化剂载体和气体扩散层[131]）中，多孔材料的典型体积分数为 25–80%。通过湿法工艺实现如此高的体积分数颇具挑战，但通过气相组装却很容易达到。从更基础的角度来看，仅由活性材料构成的纳米结构网络电极是很有意义的模型体系，有助于理解粘结剂和导电添加剂的界面作用、颗粒间和颗粒内电荷传输的贡献，以及不同速率限制电化学过程的贡献。

从应用角度来看，随着一维纳米颗粒日益能够以宏观纳米织物的形式获取，人们将更加关注如何进一步将其加工成部件。与纳米织物进行界面结合所面临的相关挑战

例如，与聚合物结合以制成复合材料[132,133]，或与金属结合[134–136]以实现电荷转移过程，对于碳纳米管纳米纺织物而言，这些挑战已基本得到解决，并由此形成了可迁移至其他化学组成纳米织物的方法。

6. 未来方向

正如本综述所述，在气相合成过程中直接将气相/液相前驱体转化为致密纳米织物，可将高长径比纳米颗粒加工成具有高性能的宏观材料。然而，由于单一制造流程中集成了多个转化步骤，因此有必要引入在线测量方法，对各个加工步骤进行表征。这需要采用不同的实验方法，在一维纳米颗粒生长、聚集和致密化过程中监测其组成和形貌。同样，整个流程也将受益于模型的开发，以衔接制造路线三个主要阶段所涉及的不同材料长度尺度和工艺时间尺度。

主要针对生长阶段而言，需要开展基础研究，以阐明浮动催化剂化学气相沉积条件下一维纳米颗粒生长的反应机制和动力学，并对其固有的快速生长速率作出完整描述。更深入地理解控制选择性的基本因素，将加速其他一维纳米颗粒的合成与组装；鉴于通过浮动催化剂化学气相沉积可生产的一维纳米颗粒数量大约是过去40年间采用该方法合成总量的10倍（>70），这是一项迫切需求。还需要进一步研究反应机制及其潜在动力学，以限制会消耗反应物并污染一维纳米颗粒产品的竞争反应路径，尤其是烟炱的形成，从而在提高反应吞吐量的同时保持选择性。

除了拓展浮动催化剂化学气相沉积（FCCVD）制备的超长一维纳米颗粒种类，未来还应致力于控制其晶体结构和纯度。考虑到反应时间极短、催化剂颗粒在气相中的移动与演变，以及催化剂尺寸分布本身较宽，这是一项重大挑战。一条前景可观的途径是在一维纳米颗粒生长过程中进行原位光谱测量，尤其是在共振条件下，从而能够检测低浓度样品。

高长径比纳米颗粒在气相中的聚集是这一制造路线的核心环节，却也是理解最少的阶段。尤其是科学领域缺乏类似过程，加之在 FCCVD 环境中检测气溶胶和气凝胶存在固有的技术挑战。这些都为进一步开发仪器和建模提供了广阔的探索空间。研究形貌和聚集动力学各异的一系列一维纳米颗粒，可能有助于加深对气凝胶形成过程的理解。这需要采用并开发多种技术，以表征不同长度尺度上的颗粒和集合体，既包括原位表征，也包括离线表征。这不仅涉及将表征工具集成到一维纳米颗粒反应器中，还包括开发便携式模型反应器，以便用于高强度同步辐射设施。

人们也在寻求进一步描述纳米织物的三维整体力学与传输性能，包括取向度适中的纳米织物。在现有微观力学模型的基础上，未来的目标应是描述这些网络材料较大的断裂应变和固有损伤容限。这些特性使它们有别于整体材料类似物，并可能对结构材料和电极的长期耐久性及再利用产生重要影响。

作者贡献

I.G.P.：概念化、形式分析、调查、数据整理、撰写、编辑、可视化；M.V.P.：概念化、形式分析、调查、数据整理、撰写、编辑、可视化；R.S. S.：概念化、形式分析、调查、数据整理；A.M.：概念化、形式分析、调查、数据整理、撰写、编辑、可视化；A.P.：概念化、形式分析、调查、数据整理、撰写、编辑、可视化；A. R.：形式分析、编辑、经费获取；J. J. V.：概念化、形式分析、调查、撰写、编辑、项目管理、经费获取。

利益冲突

R. S. 和 J. J. V. 拥有财 务利益，涉及 Floatech 这家公司，该公司将通过 FCCV 制造的硅纳米线负极商业化 D.

附录

术语表

一维纳米颗粒：长径比高于≈100 、具有纳米管或纳米线结构的纳米颗粒[137] 。

气溶胶：纳米颗粒在气相中的悬浮体系。气溶胶也可能包含由少量一维纳米颗粒组成的聚集体。

渗流： 宏观体积中形成由一维纳米颗粒聚集而成的连续网络 .

一维纳米颗粒气凝胶：一维纳米颗粒构成的渗流网络，其质量分数或体积密度极低（$\rho_{bulk}/\ \rho_{1DNP} < 0.01$），且能够抵抗浮动催化剂化学气相沉积过程中材料流动和收集所产生的应力，保持机械稳定。

纳米纺织材料：由高长径比纳米颗粒网络构成的一类材料，具有显著的孔隙率（>≈10%），纳米颗粒之间通过次级键相互作用。

片材：自支撑纳米纺织材料的一个例子，其在平面内呈随机取向，有时也称为毡。对于碳纳米管，这种材料传统上称为巴基纸。（如果一维纳米颗粒在平面内具有一定取向度，例如由卷绕的碳纳米管纤维气凝胶制成；并且考虑到工业上常规生产的部件尺寸很大，例如宽 1 m、长 >10 m，那么称其为非织造布更为恰当。）烟炱：一种纳米级材料，由前驱体直接热解形成，生长过程中不涉及催化剂，通常呈准球形纳米颗粒或团簇形态，并可能附着在纳米线上。

致谢

本工作获得了欧盟“地平线2020”计划资助，协议编号为101045394（ERC-2021年-COG、UNIYARNS）；获得玛丽·斯克沃多夫斯卡-居里研究员项目SUPERYARN资助，项目编号为101029091；获得马德里自治区政府资助（FOTOART-CMP2018/ NMT-4367和UPM/APOYO-JOVENES-F6TCCN-145-GGT34M）、（MAD2D- CM）-MRR MATERIALES AVANZADOS-IMDEA资助；并获得碳中心资助。

参考文献

1.P.Potschke, T. D.Fornesand D. R.Paul,《Polymer》, 2002年,43, 3247–3255. 2. Hardy, J. Dix, C. D. Williams, F.R. Siperstein,P. CarboneandH. Bock,ACS 纳米,2018年, 12, 1043–1049. 3.Backes, T. M.Higgins, A. Kelly, C. Boland, A. Harvey, D.Hanlonand J.N.Coleman, 《Chem. Mater.》, 2017年, 29,243–255. 4. M. Endo, M. Shikata,M.Momoseand T.Shiraishi,第17届两年一度碳会议论文集, 1985年, 第295–296页. 5.M. Endo, 《 Chemtech 》 , 1988 年 , 18, 568–576. 6. Moisala, A. G. Nasibulin and E. I. Kauppinen, 《 J.Phys.: Condens.Matter》,2003年, 15, S3011–S3035. 7.M.J.Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smithand R. E.Smalley,《J. Vac. Sci. Technol.》, A, 2001年, 19, 1800–1805. 8. H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q.Wei, R. Vajtai andP. M. Ajayan,《Science》, 2002年,296, 884–886. 9. Y.-L. Li, I. A. Kinloch andA. H. Windle, 《Science》, 2004年, 304, 276LP–278 LP.10. X.-H.Zhong,Y.-L. Li, Y.-K. Liu, X.-H.Qiao, Y. Feng, J. Liang,J. Jin, L. Zhu, F.Hou andJ.-Y. Li, 《Adv.Mater.》, 2010年, 22, 692–696. 11. Q. Zhang, W. Zhou, X. Xia, K. Li, N.Zhang, Y. Wang, Z. Xiao, Q.Fan, E. I. Kauppinenand S.Xie, 《Adv. Mater.》,2020年, 32, 1–8. 12. J. K. Myung, S. Chatterjee, M. K. Seung, E. A. Stach, M. G. Bradley, M. J. Pender, L. G. Sneddon andB.Maruyama, 《NanoLett.》, 2008年,8,3298–3302.13. M. Heurlin,M. H. Magnusson, D. Lindgren, M. Ek, L.R. Wallenberg, K. Deppertand L.Samuelson,《Nature》, 2012年,492, 90–94. 14. Fathalizadeh, T.Pham, W. Mickelsonand A.Zettl, 《Nano Lett.》, 2014年,14, 4881–4886.15. W. Metaferia, A. R. Persson, K.Mergenthaler, F. Yang, W. Zhang,A. Yartsev, R. Wallenberg, M. E. Pistol, K. Deppert, L. Samuelsonand M.H.Magnusson, 《Nano Lett.》, 2016年, 16, 5701–5707. 16. R. S. Schäufele, M. Vazquez-Pufleau andJ. J.Vilatela,《Mater. Horiz.》, 2020年, 7, 2978–2984. 17. I.Gómez-Palos, M. Vazquez-Pufleau, J. Valilla, Á. Ridruejo, D. Tourretand J.J. Vilatela, 《Nanoscale》, 2022年, 14, 18175–18183. 18. K.Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, M.Sennettand A. Windle,《Science》, 2007年, 318, 1892–1895. 19.Y. S.Cho, J. W. Lee, J. Kim, Y.Jung,S. J.Yang andC. R. Park,《Adv. Sci.》, 2022年, 2204250. 20. L. Weller, F. R. Smail, J. A. Elliott, A. H.Windle, M.Boiesand S.Hochgreb, 《 Carbon 》 ,2019 年, 146, 789–812. 21.B. Mas, B. Alemán,I. Dopico, I. Martin-Bragado, T. Naranjo, E. M. Pérez andJ. J.Vilatela, 《Carbon》, 2016年, 101,458–464. 22. S. H. Lee, J. Park, J. H. Park, D. M. Lee, A. Lee, S. Y. Moon,S. Y. Lee, H.S. JeongandS. M. Kim, 《Carbon》, 2021年, 173, 901–909. 23. Y.Liao,H. Dong,Q. Zhang,N. Wei, E.-X. Ding, S. Ahmad, H. Jiang andE. I. Kauppinen,《Diamond Relat.Mater.》, 2021年, 120,108716.24. Q. Zhang, J.-S. Nam, J. Han, S. Datta, N. Wei, E.-X. Ding,Hussain, S.Ahmad, V. Skakalova, A. T. Khan, Y.-P. Liao, M.Tavakkoli,B. Peng, K. Mustonen, D. Kim,I.Chung, S. Maruyama, H. Jiang, I. Jeon and E. I.Kauppinen,《Adv. Funct.Mater.》, 2022年, 32, 2103397.25. D. Sun,M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen,S. Kishimoto, T. Mizutaniand Y.Ohno, 《Nat. Nanotechnol.》, 2011年, 6, 156–161.26. S. Chatterjee,M. J. Kim,D. N. Zakharov, S. M. Kim, E. A. Stach, B. Maruyamaand L.G.Sneddon,《Chem. Mater.》, 2012年,24, 2872–2879.27. J.H.Kim, T. V. Pham,J. H. Hwang, C. S. KimandM.J.Kim, 《Nano Converg.》, 2018年, 5, 17. 28. C. Zhi,Y. Bando, C. Tan andD.Golberg, 《Solid State Commun.》, 2005年, 135, 67–70.

29. P. Nautiyal, C. Zhang, A. Loganathan, B. Boesl 和 Agarwal，《ACS 应用纳米材料》，2019，2，4402–4416。30. M. B. Jakubinek, B. Ashrafi, Y. Martinez-Rubi, J. Guan, M. Rahmat, K. S. Kim, S. Dénommée, C. T. Kingston 和 B. Simard，载于《纳米管超纤维材料》，M. J. Schulz、V. Shanov、Z. Yin 和 M. B. T.-N. S. M. Second E. Cahay 编，爱思唯尔，2019，第 91–111 页。31. W. Zhang, F. Yang, M. E. Messing, K. Mergenthaler, M. E. Pistol, K. Deppert, L. Samuelson, M. H. Magnusson 和 A. Yartsev，纳米技术，2016，27，1–6。32. S. Sivakumar, A. R. Persson, W. Metaferia, M. Heurlin, R. Wallenberg, L. Samuelson, K. Deppert, J. Johansson 和 M. H. Magnusson，纳米技术，2021，32，025605。33. M. T. Borgström, M. H. Magnusson, F. Dimroth, G. Siefer, O. Höhn, H. Riel, H. Schmid, S. Wirths, M. Björk, I. Åberg, W. Peijnenburg, M. Vijver, M. Tchernycheva, V. Piazza 和 L. Samuelson，IEEE 光伏期刊，2018，8，733–740。34. E. Barrigón, O. Hultin, D. Lindgren, F. Yadegari, M. H. Magnusson, L. Samuelson, L. I. M. Johansson 和 M. T. Björk，《 Nano Lett. 》，2018，18，1088–1092。35. M. H. Magnusson, B. J. Ohlsson, M. T. Björk, K. A. Dick, M. T. Borgström, K. Deppert 和 L. Samuelson，物理学前沿，2014，9，398–418。36. M. Rana, A. Pendashteh, R. S. Schäufele, J. Gispert 和 J. J. Vilatela，先进能源材料，2022，12，2103469。37. V. G. Dubrovskii 和 Y. Y. Hervieu，晶体生长杂志，2014，401，431–440。38. V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand 和 F. Glas，物理评论 B，2008，78，235301。39. J. Johansson 和 M. H. Magnusson，晶体生长杂志，2019，525，125192。40. G. G. Tibbetts, C. A. Bernardo, D. W. Gorkiewicz 和 R. L. Alig，《 Carbon》，1994，32，569–576。41. R. Rao, N. Pierce, D. Liptak, D. Hooper, G. Sargent, S. L. Semiatin, S. Curtarolo, A. R. Harutyunyan 和 B. Maruyama，ACS 纳米，2013，7，1100–1107。42. J. Kikkawa, Y. Ohno 和 S. Takeda，应用物理快报，2005，86，1–3。43. V. Dhaka, T. Haggren, H. Jussila, H. Jiang, E. Kauppinen, T. Huhtio, M. Sopanen 和 H. Lipsanen，《Nano Lett.》，2012，12，1912–1918。44. M. R. Ramdani, E. Gil, C. Leroux, Y. André, A. Trassoudaine, D. Castelluci, L. Bideux, G. Monier, C. Robert-Goumet 和 R. Kupka，《Nano Lett.》，2010，10，1836–1841。45. C. Tang, Y. Bando, T. Sato 和 K. Kurashima，化学通讯，2002，2，1290–1291。46. C. Tang, Y. Bando 和 T. Sato，化学物理快报，2002，362，185–189。47. S. E, L. Wu, C. Li, Z. Zhu, X. Long, R. Geng, J. Zhang, Z. Li, W. Lu 和 Y. Yao，《 Nanoscale》，2018，10，13895–13901。48. Pakdel, C. Zhi, Y. Bando, T. Nakayama 和 D. Golberg，纳米技术，2012，23，215601。49. Y. Huang, J. Lin, C. Tang 和 Y. Bando，纳米技术，2011，22，145602。50. C. H. Lee, M. Xie, V. Kayastha, J. Wang 和 Y. K. Yap，《Chem. Mater.》，2010，22(5)，1782–1787。51. B. Park, Y. Ryu 和 K. Yong，表面评论快报，2004，11，373–378。52. J. A. Rajesh 和 A. Pandurangan，《纳米科学与纳米技术杂志》，2014，14，2741–2751。53. S. K. Panda, J. Sengupta 和 C. Jacob，《纳米科学与纳米技术杂志》，2010，10，3046–3052。54. G. Attolini, F. Rossi, M. Negri, S. C. Dhanabalan, M. Bosi, F. Boschi, P. Lagonegro, P. Lupo 和 G. Salviati，材料快报，2014，124，169–172。55. H. Y. Kim, J. Park 和 H. Yang，化学通讯，2003，256–257。56. V. Reguero, B. Alemán, B. Mas 和 J. J. Vilatela，《 Chem. Mater.》，2014，26，3550–3557。57. M. Vazquez-Pufleau 和 M. Yamane，《化学工程科学》，2020，211，115230。58. R. S. Schäufele, M. Vazquez-Pufleau, A. Pendashteh 和 J. J. Vilatela，《 Nanoscale》，2022，14，55–64。59. X. Rodiles, V. Reguero, M. Vila, B. Alemán, L. Arévalo, F. Fresno, V. A. de la Peña O'Shea 和 J. J. Vilatela，《科学报告》，2019，9，9239。60. K. S. Kim, C. T. Kingston, A. Hrdina, M. B. Jakubinek, J. Guan, M. Plunkett 和 B. Simard，ACS 纳米，2014，8，6211–6220。61. B. Alemán, R. Ranchal, V. Reguero, B. Mas 和 J. J. Vilatela，材料化学杂志 C，2017，5，5544–5550。

62. M. S. Motta, A. Moisala, I. A. Kinloch 和 A. H. Windle，《纳米科学与纳米技术杂志》，2008，8，2442–2449。63. Mikhalchan, M. Vila, L. Arévalo 和 J. J. Vilatela，《Carbon》，2021，179，417–424。64. Alemán, M. M. Bernal, B. Mas, E. M. Pérez, V. Reguero, G. Xu, Y. Cui 和 J. J. Vilatela，《Nanoscale》，2016，8，4236–4244。65. M. Vazquez-Pufleau, I. Gomez-Palos, L. Arévalo, J. GarcíaLabanda 和 J. J. Vilatela，《先进粉末技术》，2023，34，103955。66. S. Ahmad, Y. Liao, A. Hussain, Q. Zhang, E.-X. Ding, H. Jiang 和 E. I. Kauppinen，《Carbon》，2019，149，318–327。67. D. V. Krasnikov, B. Y. Zabelich, V. Y. Iakovlev, P. Tsapenko, S. A. Romanov, A. A. Alekseeva, A. K. Grebenko 和 A. G. Nasibulin，《化学工程杂志》，2019，372，462–470。68. C. G. Granqvist 和 R. A. Buhrman，《应用物理学杂志》，1976，47，2200–2219。69. C. Hoecker, F. Smail, M. Bajada, M. Pick 和 A. Boies，《Carbon》，2016，96，116–124。70. M. Vila, S. Hong, S. Park, A. Mikhalchan, B.-C. Ku, J. Y. Hwang 和 J. J. Vilatela，ACS 应用纳米材料，2021，4，6947–6955。71. B. Alemán 和 J. J. Vilatela，《Carbon》，2019，149，512–518。72. Kaniyoor, J. Bulmer, T. Gspann, J. Mizen, J. Ryley, P. Kiley, J. Terrones, C. Miranda-Reyes, G. Divitini, M. Sparkes, B. O'Neill, A. Windle 和 J. A. Elliott，《Nanoscale》，2019，11，18483–18495。73. M. Mujica, G. Tutuncuoglu, P. P. Shetty, A. T. Mohabir, E. V. Woods, V. Breedveld, S. H. Behrens 和 M. A. Filler，ACS 应用纳米材料，2020，3，905–913。74. G. G. Tibbetts，载于《碳纤维与碳纳米管：共同起源，不同应用？》，L. P. Biró、C. A. Bernardo、G. G. Tibbetts 和 P. Lambin 编，施普林格荷兰，多德雷赫特，2001，第 1–9 页。75. J.-P. Lange，《催化科学与技术》，2016，6，4759–4767。76. Javadi, M. Soltanieh, S. Sahebdelfar, D. Bastani 和 K. Javadi，ASME国际机械工程大会暨展览会，2006，卷 47772，第 69–77 页。77. Boje, J. Akroyd, S. Sutcliffe 和 M. Kraft，《化学工程科学》，2020，219，115615。78. J. Feng, G. Biskos 和 A. Schmidt-Ott，《科学报告》，2015，5，1–9。79. M. Boies, C. Hoecker, A. Bhalerao, N. Kateris, J. de La Verpilliere, B. Graves 和 F. Smail，《Small》，2019，15，1900520。80. M. Li, G. W. Mulholland 和 M. R. Zachariah，《气溶胶科学与技术》，2014，48，139–141。81. N. Kateris, P. Kloza, R. Qiao, J. A. Elliott 和 A. M. Boies，《物理化学杂志C辑》，2020，124，8359–8370。82. K. Mustonen，博士学位论文，应用物理系，阿尔托大学理学院，2015。83. D. E. Tsentalovich, R. J. Headrick, F. Mirri, J. Hao, N. Behabtu, C. C. Young 和 M. Pasquali，《ACS应用材料与界面》，2017，9，36189–36198。84. N. Fakhri, D. A. Tsyboulski, L. Cognet, R. B. Weisman 和 M. Pasquali，《美国国家科学院院刊》，2009，106，14219–14223。85. K. Chakraborty, T. Plyhm, M. Barbezat, A. Necola 和 G. P. Terrasi，《纳米颗粒研究杂志》，2011，13，6493–6506。86. F. Smail, A. Boies 和 A. Windle，《Carbon》，2019，152，218–232。87. J. J. Vilatela 和 A. H. Windle，《Adv. Mater.》，2010，22，4959–4963。88. V. Negi 和 R. C. Picu，《软物质》，2021，17，10186–10197。89. Mikhalchan, C. Madrona, L. Arévalo, M. Malfois 和 J. J. Vilatela，《Carbon》，2022，197，368–377。90. S. Borodulina, A. Kulachenko, M. Nygårds 和 S. Galland，《北欧纸浆与造纸研究杂志》，2012，27，318–328。91. T. F. Cooke，《美国陶瓷学会杂志》，1991，74，2959–2978。92. Q. Zhang, N. Wei, P. Laiho 和 E. I. Kauppinen，《当代化学专题》，2017，375，90。93. O. T. Zaremba, A. E. Goldt, E. M. Khabushev, A. S. Anisimov 和 A. G. Nasibulin，《材料科学与工程：B辑》，2022，278，115648。94. P. Hou, F. Zhang, L. Zhang, C. Liu 和 H. Cheng，《Adv. Funct. Mater.》，2022，32，2108541。95. S. De 和 J. N. Coleman，《MRS通报》，2011，36，774–781。96. J. Di, X. Zhang, Z. Yong, Y. Zhang, D. Li, R. Li 和 Q. Li，《Adv. Mater.》，2016，28，10529–10538。

97. X. Chen, I. Ali, L. Song, P. Song, Y. Zhang, S. Maria, S. Nazmus, W. Yang, H. N. Dhakal, H. Li, M. Sain 和 S. Ramakrishna，《可再生与可持续能源评论》，2020年，134，110085。 98. S.-H. Park, P. J. King, R. Tian, C. S. Boland, J. Coelho, C. Zhang, P. McBean, N. McEvoy, M. P. Kremer, D. Daly, J. N. Coleman 和 V. Nicolosi，Nat. Energy，2019年，4，560–567。 99. R. Tian, N. Alcala, S. J. K. O'Neill, D. V. Horvath, J. Coelho, A. J. Griffin, Y. Zhang, V. Nicolosi, C. O'Dwyer 和 J. N. Coleman，ACS Appl. Energy Mater.，2020年，3，2966–2974。 100. C. Jo, A. S. Groombridge, J. De La Verpilliere, J. T. Lee, Y. Son, H.-L. Liang, A. M. Boies 和 M. De Volder，ACS 纳米，2020年，14，698–707。 101. M. Rana, C. Santos, A. Monreal-Bernal 和 J. J. Vilatela，《纳米碳的合成与应用》，Wiley，2020年，第149–200页。 102. M. Rana, V. Sai Avvaru, N. Boaretto, V. A. de la Peña O'Shea, R. Marcilla, V. Etacheri 和 J. J. Vilatela，J. Mater. Chem. A，2019年，7，26596–26606。 103. S. Zeng, H. Chen, H. Wang, X. Tong, M. Chen, J. Di 和 Q. Li，《Small》，2017年，13，1–8。 104. K. Evanoff, J. Benson, M. Schauer, I. Kovalenko, D. Lashmore, W. J. Ready 和 G. Yushin，ACS 纳米，2012年，6，9837–9845。 105. A. Moya, N. Kemnade, M. R. Osorio, A. Cherevan, D. Granados, D. Eder 和 J. J. Vilatela，J. Mater. Chem. A，2017年，5，24695–24706。 106. A. Martínez-Muíño, M. Rana, J. J. Vilatela 和 R. D. Costa，Nanoscale Adv.，2020年，2，4400–4409。 107. A. Pendashteh, J. Palma, M. Anderson, J. J. Vilatela 和 R. Marcilla，ACS Appl. Energy Mater.，2018年，1，2434–2439。 108. H. Liu, J. Zhou, C. Wu, C. Wang, Y. Zhang, D. Liu, Y. Lin, H. Jiang 和 L. Song，ACS Sustainable Chem. Eng.，2018年，6，2911–2915。 109. Z. Xu, Z. Zhou, B. Li, G. Wang 和 P. W. Leu，《物理化学杂志C辑》，2020年，124，8689–8696。 110. M. Rana, N. Boaretto, A. Mikhalchan, M. Vila Santos, R. Marcilla 和 J. J. Vilatela，ACS Appl. Energy Mater.，2021年，4，5668–5676。 111. Z. Pan, X. Liu, J. Yang, X. Li, Z. Liu, X. J. Loh 和 J. Wang，先进能源材料，2021年，11，2100608。 112. S. Upama, A. Mikhalchan, L. Arevalo, M. Rana, A. Pendashteh, M. J. Green 和 J. J. Vilatela，《ACS应用材料与界面》，2023年，15，5590–5599。 113. N. Boaretto, J. Almenara, A. Mikhalchan, R. Marcilla 和 J. J. Vilatela，ACS Appl. Energy Mater.，2019年，2，5889–5899。 114. E. Senokos, M. Rana, M. Vila, J. Fernandez-Cestau, R. D. Costa, R. Marcilla 和 J. J. Vilatela，《Nanoscale》，2020年，115. C. Santos, I. V. Rodríguez, J. J. Lado, M. Vila, E. García-Quismondo, M. A. Anderson, J. Palma 和 J. J. Vilatela，《Carbon》，2021年，176，390–399。 116. A. Monreal-Bernal, J. J. Vilatela 和 R. D. Costa，《Carbon》，2019年，141，488–496。 117. A. Monreal-Bernal 和 J. J. Vilatela，ChemPlusChem，2018年，83，285–293。 118. Z. Niu, H. Dong, B. Zhu, J. Li, H. H. Hng, W. Zhou, X. Chen 和 S. Xie，《Adv. Mater.》，2013年，25，1058–1064。 119. M. Rana, Y. Ou, C. Meng, F. Sket, C. González 和 J. J. Vilatela，Multifunct. Mater.，2020年，3，015001。 120. J. Di, Z. Yong, X. Zheng, B. Sun 和 Q. Li，《Small》，2013年，9，1367–1372。 121. X. Ren, K. Turcheniuk, D. Lewis, W. Fu, A. Magasinski, M. W. Schauer 和 G. Yushin，《Small》，2018年，14，1–9。 122. R. Li, X. Xiang, X. Tong, J. Zou 和 Q. Li，《Adv. Mater.》，2015年，27，3831–3835。 123. Z. Zhang, Z. Yang, Z. Wu, G. Guan, S. Pan, Y. Zhang, H. Li, J. Deng, B. Sun 和 H. Peng，先进能源材料，2014年，4，1–6。 124. J. Ren, Y. Zhang, W. Bai, X. Chen, Z. Zhang, X. Fang, W. Weng, Y. Wang 和 H. Peng，Angew. Chem., Int. Ed.，2014年，53，7864–7869。 125. X. Chen, L. Qiu, J. Ren, G. Guan, H. Lin, Z. Zhang, P. Chen, Y. Wang 和 H. Peng，《Adv. Mater.》，2013年，25，6436–6441。 126. G. Zang, J. Zhang, S. Xu 和 Y. Xing，Energy，2021年，218，119504。 127. F. Wu, J. Maier 和 Y. Yu，Chem. Soc. Rev.，2020年，49，1569–1614。 128. Y. Liu, R. Zhang, J. Wang 和 Y. Wang，iScience，2021年，24，102332。

129. A. N. L. 能源系统部，《汽车锂离子电池生命周期中材料生产、组装和报废阶段的材料与能源流》，2012年。 130. A. Yella、S. Mathew、S. Aghazada、P. Comte、M. Gratzel 和 M. K. Nazeeruddin，材料化学杂志 C，2017 年，5，2833–2843。 131. N. P. Brandon 和 D. J. Brett，《哲学学报：皇家学会 A 》，2006 年，364，147–159。 132. A. Mikhalchan 和 J. J. Vilatela，《Carbon》，2019年，150，191–215。 133. B. Natarajan，《复合材料科学与技术》，2022年，225，109501。 134. S. Banerjee、J. Luginsland 和 P. Zhang，2018年 IEEE 国际等离子体科学会议（ICOPS），2018年，第1页。 135. A. Lekawa-Raus、J. Patmore、L. Kurzepa、J. Bulmer 和 K. Koziol，《Adv. Funct. Mater.》，2014年，24，3661–3682。 136. J. Zou、X. Zhang、C. Xu、J. Zhao、Y. T. Zhu 和 Q. Li，《Carbon》，2017年，121，242–247。