

碳纳米管阵列在电化学中的应用

余 澎¹, 史创奇¹, 王闻达¹, 郭博森¹, 梁 童¹, 罗卫华^{1,2,3*}

(1. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410004; 2. 中南林业科技大学 材料表界面科学与技術湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410004; 3. 中南林业科技大学 湖南省木本生物质转化工程技术研究中心, 湖南 长沙 410004)

摘要: 高定向的碳纳米管阵列由于优越的电导率、大的比表面积、发达的多孔结构而具有良好的电化学性能, 其优异的倍率性能和较长的循环寿命使其在电化学领域展现出巨大的应用潜力。该文简要介绍了碳纳米管阵列的制备; 从新型电池、超级电容器、电化学催化和电化学传感器 4 个方面综述碳纳米管阵列在电化学应用中的最新研究进展; 分析了碳纳米管阵列在电化学应用中所面临的问题, 并提出了其未来发展方向。

关键词: 碳纳米管阵列; 电化学性能; 储能; 催化; 传感器

中图分类号: TQ127.11; O646 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2215-10

Application of carbon nanotube arrays in electrochemistry

YU Peng¹, SHI Chuangqi¹, WANG Wenda¹, GUO Bosen¹, LIANG Tong¹, LUO Weihua^{1,2,3*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, Hunan, China; 2. Hunan Province Key Laboratory of Materials Surface & Interface Science and Technology, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, Hunan, China; 3. Hunan Engineering Research Center of Woody Biomass Conversion, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract: Highly oriented carbon nanotube arrays exhibit good electrochemical properties of excellent rate performance and long cycle life due to their superior electrical conductivity, large specific surface area and well-developed porous structure, which leads to great application potential in the fields of electrochemistry. Herein, the synthesis methods of carbon nanotube arrays were briefly introduced, followed by discussions on the latest research progress of carbon nanotube arrays in electrochemical applications in the aspects of novel batteries, supercapacitors, electrochemical catalysis and electrochemical sensors. Finally, the existing problems of carbon nanotube arrays in electrochemical applications as well as the future development directions were analyzed and summarized.

Key words: carbon nanotube arrays; electrochemical properties; energy storage; catalysis; sensors

自 1991 年碳纳米管 (CNT) 被发现以来, 其独特的结构和优异的力学、电学及热学性能引起了研究者的广泛关注^[1]。CNT 的结构可看作是由单层或多层片状石墨烯卷成的圆柱体, 其直径一般在 2~20 nm 之间, 相邻的片层之间的距离为 0.34 nm, 根据组成层数的不同可分为单壁碳纳米管 (SWCNT) 和多壁碳纳米管 (MWCNT)^[2], 如图 1 所示。按碳六边形沿轴向的不同可分为扶手椅形 CNT、锯齿形

CNT 和螺旋形 CNT 3 种类型。CNT 的手性指数 (n, m) 与其螺旋度和电学性能等有直接关系。当 $n=m$ 时, CNT 称为扶手椅形 CNT, 手性角 (螺旋角) 为 30° ; 当 $n>m=0$ 时, CNT 称为锯齿形 CNT, 手性角 (螺旋角) 为 0 , 扶手椅形 CNT 和锯齿形 CNT 没有手性; 当 $n>m>0$ 时, CNT 称为螺旋形 CNT, 螺旋形 CNT 具有手性。CNT 管壁中的碳原子是 sp^2 杂化, 而 CNT 圆筒状弯曲会导致量子限域和 $\sigma-\pi$ 再杂

收稿日期: 2022-03-18; 定用日期: 2022-06-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220241

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFB1503804, 2018YFD0600302)

作者简介: 余 澎 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 876841348@qq.com。联系人: 罗卫华 (1968—), 男, 教授, E-mail: lwh6803@163.com。

化,这种再杂化结构特点以及 π 电子离域结构赋予了 CNT 特异的光、电、磁、热、化学和力学性能^[3-5]。

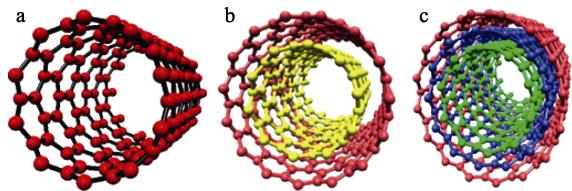


图 1 SWCNT (a)、双壁 CNT (b) 和 MWCNT (c) 的表面和内部视图^[2]

Fig. 1 Surface and internal views of SWCNT (a), double-walled CNT (b) and MWCNT (c)^[2]

与随机排列的 CNT 相比,定向 CNT 阵列 (CNTA) (图 2) 因具有独特的结构和更优异的力学、电学和热学特性而备受关注^[6]。定向 CNTA 就是所有的 CNTs 取向基本一致, CNTs 的取向垂直或平行于基体。CNTA 具有优异的电导率^[7]、大的比表面积、发达的多孔结构和良好的电化性能^[8], 已在电化学储能、电化学传感器等领域得到了广泛的研究^[9]。

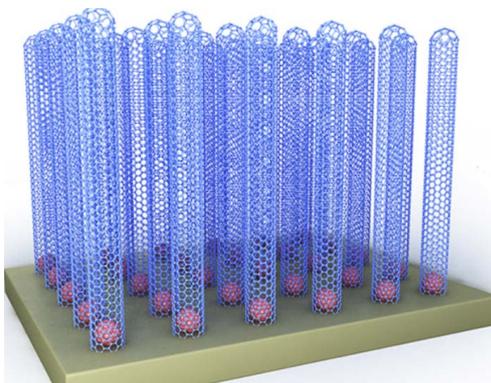


图 2 垂直 CNTA 示意图^[6]

Fig. 2 Schematic diagram of vertical CNTA^[6]

本文综述了 CNTA 在电化学中的最新研究进展,结合当前研究工作探讨了现有成果的优势与不足,对其未来发展进行了展望。

1 碳纳米管阵列的制备

CNT 的制备方法有多种,如电弧放电法、激光烧蚀法、化学气相沉积法 (CVD) 等。电弧放电法是在一定条件下使掺有催化剂石墨电极间的气体导电,阳极石墨蒸发,同时阴极沉积 CNT 的过程^[10]。该方法可以制备缺陷少、结晶度好的 CNT,制备的 CNT 具有较好的电学和力学性能,但由于制备参数不易调控,难以实现 CNT 精细结构的控制。激光烧蚀法是利用高能激光轰击掺杂催化剂的石墨靶表面,产生大量的气态碳,并在反应腔内重组形成

CNT,制备的 CNT 具有性能好、管径小和纯度高等优点^[11],但由于设备昂贵,现已较少使用。CVD 具有操作简单、绿色环保、温度低等优点,在 CNT 可控制备方面已显示出巨大的优越性,其工作原理是使碳源气体在高温下发生裂解,沉积在催化剂颗粒周围,并不断地溶解在催化剂内部,当达到溶解极限时,在其表面结晶析出 CNTs。与前两种方法相比,CVD 在纯度、成品率、晶体硬度、结构控制等方面具有明显的优势。

CVD 也是合成 CNTA 的有效手段,在 CVD 反应中施加一定外力可控制 CNT 的定向生长,如电场、气流、原子步长、晶格取向等^[12]。CVD 中 CNTA 的生长可以分为 4 个过程:催化剂还原、CNT 成核、CNT 生长、催化剂失活导致的生长终止。在 CNT 生长过程中,需要先引入 H_2 、CO 等还原性气体,将氧化物状态的催化剂还原,部分碳原子在催化剂表面形成 CNT 帽,并由多余的碳原子组装成核,其余碳原子继续加入使 CNT 延伸,最后,由于奥斯特瓦尔德成熟引起的颗粒聚结^[13]、CNT 在基底上旋转时遇到的排斥力、过量的碳供应使催化剂颗粒被石墨碳包裹导致催化剂失活^[14]等原因,CNT 停止生长。

CVD 中常见的 CNTA 量化生产设备包括流化床和浮动催化生长体系^[15],其中,浮动催化生长体系一般用于制备 CNTA 薄膜,流化床反应器更具优势,如为 CNTA 的生长提供了足够的空间、易于放大和连续操作等^[16]。因此,流化床反应器更容易实现 CNTA 产量的放大,从而成为当下 CNT 商业化普遍采用的设备。

迄今为止,CNTA 已实现大规模生产,但其制备技术仍面临着巨大挑战,如难以实现低成本、高质量 CNTA 的大规模生产;没有完全掌握 CNTA 的生长机理;反应过程中存在多种生长方式;难以实现完全手性可控等。

2 碳纳米管阵列在电化学中的应用

2.1 在新型电池中的应用

CNTA 作为一种新型的电化学储能电极材料,引起了人们的广泛关注^[17]。排列整齐的 CNTA 之间的通道保证了离子在电极内部的扩散速度,其高导电性可以实现电荷在 CNTA 制备的电极中快速移动。因此,CNTA 在锂离子、太阳能、锌空气、燃料电池等新型电池中都有着极高的研究价值。

2.1.1 锂离子电池及其新型复合电池

锂离子电池实际上是一种锂离子浓差电池,正负两极由两种化合价不同的锂离子化合物组成。当电池充电时,锂离子从正极脱嵌出来,进入电解液

中, 在电场的作用下穿过隔膜, 负极表面得到电子, 再扩散嵌入负极相中, 此时负极便处于富锂状态。放电时则相反。从充放电的可逆性看, 锂离子电池发生的反应是一种理想的可逆反应。开发出性能优良且价格合理的负极材料一直是锂离子电池的研究重点。CNTA 作为锂离子电池电极材料时, 表现出较好的比容量和倍率性能, 且此电池结构中省略了传统的铜集流体, 极大地减轻了电极材料的质量, 提升了单个电池单元的能量密度^[18-19]。

具有较佳比容量和倍率性能的电极对于设计和制造大功率锂离子电池具有重要意义。定向 CNTA 具有规则的电子传输通道, 极大地提高了锂电池的导电性能。与无序 CNT 相比, BULUSHEVA 等^[20]制备的垂直多壁碳纳米管阵列 (VA-MWCNTA) 表现出优异的导电率和高比容量等性能, 具有大的比表面积, 将金属氧化物覆盖在其表面能减小活性物质的厚度, 促进电子传输, 提高储锂能力。LOU 等^[21]将生长 CNTA 涂覆金属氧化物和碳来制备同轴阵列, 用此阵列作锂电池阳极, 在 100 次循环后, 比容量无变化, 仍保持在 738 mA·h/g, 这种 CNTA 在比容量、循环稳定性和倍率性能等方面都显示出了优异的电化学性能。SUN 等^[22]成功地合成了由金属氧化物/氮、氧掺杂 CNTA 组成的 4 层 CNTA 电极, 杂原子掺杂 CNTA 可以提供大量活性位点, 所形成的 4 层 CNTA 电极具有电极/电解质界面大、电解质离子扩散快、锂离子存储性能优异和耐用性强等特点。在过渡金属氧化物中, 如 MnO₂ 用作锂电池的电极, 具有高的储能容量、低成本、环保等特点。然而, MnO₂ 导电性差, 并且在锂循环过程中其体积膨胀大, 导致其在锂离子电池中的实际应用受到了限制。REDDY 等^[23]采用简单的真空渗透和 CVD 技术相结合的方法, 利用多孔氧化铝模板制备了 MnO₂/CNT 混合同轴阵列。高导电性的 CNT 核心形成的同轴杂化结构增加了电子向 MnO₂ 外壳的传输, 并减缓了 MnO₂ 体积的膨胀。CNTA 为锂离子存储提供了多余的位置, 从而形成了锂离子存储的双重机制。

金属锂具有非常优异的理论容量, 是高能量密度电池最优良的负极材料之一。然而, 不可控的枝晶生长和“死锂”的形成导致循环寿命短, 存在安全隐患, 阻碍了其实际应用^[24-25]。控制锂的成核和生长过程是抑制锂枝晶的有效策略。ZHAO 等^[24]利用三聚氰胺在不锈钢网上通过自催化法制备了氮掺杂 CNTA (NCNTA) 作为锂金属复合阳极, NCNTA 提供了大量的氮官能团, 增强了阳极的亲锂性, 提供了大量均匀的成核中心, 使锂离子通量均匀, 抑制树突生成。并且此电极构成的电池在 0.5 C 下 100 次循环后, 电池的容量保持率为 95.4%, 比容量为

152.33 mA·h/g, 具有良好的循环结构稳定性。ZHANG 等^[25]通过两步煅烧, 将二元金属氧化物 (ZnO/Co₃O₄) 锚定到致密的 NCNTA 中, 得到了一种锂电池电极, 金属氧化物和 NCNTA 之间的强相互作用可以调节电极的体积膨胀。

Li-CO₂ 电池是一种新兴的储能和转换系统, 使 CO₂ 的可再生利用和绿色捕获成为可能。然而, 产物 Li₂CO₃ 分解缓慢, 阴极刚性及机械柔韧性等问题导致极化率高、循环寿命短、倍率性能差等, 从而严重阻碍了 Li-CO₂ 电池的实际应用^[26-27]。LI 等^[26]采用浮动催化剂 CVD 制备了垂直排列的氮掺杂碳纳米管 (NCNT) (VA-NCNT) 阵列作为柔性准固态 Li-CO₂ 电池的独立式无黏结剂阴极。VA-NCNT 阵列具有丰富的缺陷和空穴空间, 有利于 CO₂ 的扩散和电解质的渗透, 为 Li₂CO₃ 的形成和调节提供暴露的活性中心和更大的空间, 此 VA-NCNT 阵列所制备的电池具有超长的循环寿命、较小的电位间隙、优异的倍率性能和较高的灵活性, 由 VA-NCNT 阵列组成的柔性准固态 Li-CO₂ 电池的示意图及恒电流充放电曲线见图 3, 其中, GPE 为凝胶聚合物电解质。

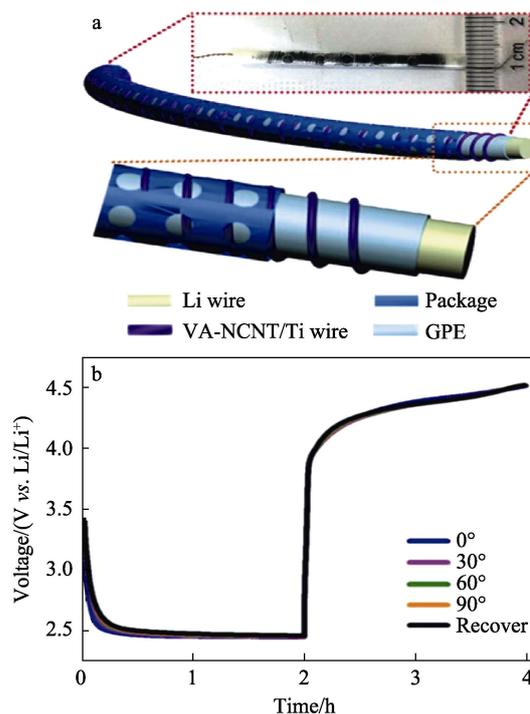


图 3 柔性准固态 Li-CO₂ 电池 (长 4.5 cm, 直径 0.3 cm) 的示意图和照片 (a) 及其在不同弯曲状态下 50 mA/g 的恒电流放电-充电曲线 (b)^[26]

Fig. 3 Schematic diagram and digital photograph (a) and galvanostatic discharge-charge curves under different bending states at 50 mA/g (b) of flexible quasi-solid-state Li-CO₂ battery (4.5 cm length and 0.3 cm diameter)^[26]

LI 等^[27]用催化剂前体浸渍具有导电炭黑层的碳纸基片的方法可制备取向良好的 CNT (WA-CNT)

阵列 (图 4)。

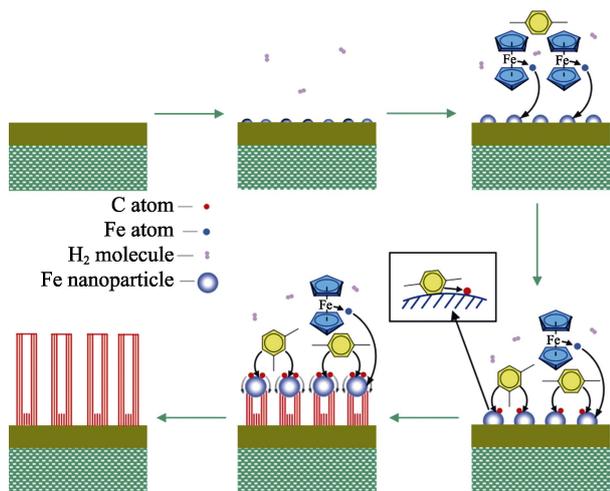


图 4 浸渍催化剂前驱体的炭黑/碳纸衬底上 CVD 生长 WA-CNT 阵列^[27]

Fig. 4 Growth process of WA-CNT arrays onto carbon-black layer/carbon paper substrate impregnated with catalyst precursor by CVD^[27]

所制备的阵列具有三维多孔结构、近似线性通道、长度和直径分布可控、导电性好等优点,可作为空气电极的催化剂载体。电化学测试表明,WA-CNT 阵列/炭黑层/碳纸基复合电极在锂空气电池中的电流密度为 0.05 mA/cm² 时,获得了 2930 mA·h/g 的放电比容量,远远超过了锂空气电池中的其他碳质材料。

2.1.2 染料敏化太阳能电池 (DSSC)

Pt 电极具有优异的导电性、电催化活性和稳定性,是 DSSC 中最昂贵的组件,但 Pt 的成本过高,限制了其在 DSSC 中的发展,CNTA 具有良好的电催化活性、大的比表面积和高的导电性,被认为是一种很有前途的候选材料,其制备的 DSSC 电极有着十分可观的能量转化效率,有望取代日益稀缺的 Pt 电极^[28-30]。ZENG 等^[28]采用 CVD 在不锈钢衬底上生长垂直排列的 CNTA,再在 CNTA 上涂覆纳米 ZnO 制成 DSSC 的阳极,这种方法使纳米 ZnO 依次均匀地附着在所有 CNT 上,CNTA 在 ZnO 覆盖层和不锈钢衬底之间提供了良好的电连接,因此,增大了电极的比表面积,提高了电子导电性,改善了 DSSC 的性能。通过“生长—脱离—转移”工艺在刚性玻璃基片和柔性塑料基片上制备的垂直排列的 NCNT 阵列 (NCNTA) 具有高度有序几何结构的超大比表面积,将其用作新型 DSSC 的对电极,其展现出与 Pt 电极相似的功率转换效率^[29]。MWCNT 具有大的比表面积和良好的催化活性,YUN 等^[30]使用原子层沉积 (ALD) 的方法在垂直生长的 MWCNT 阵列 (MWCNT 森林) 上沉积 Ru 层,将其作为收集电极 (图 5) 可改善 DSSC 电极电荷收集效率低的缺点。在 ALD 循环 600 次的情况下沉积的 Ru 层

能使 MWCNT 阵列的电阻显著减少。

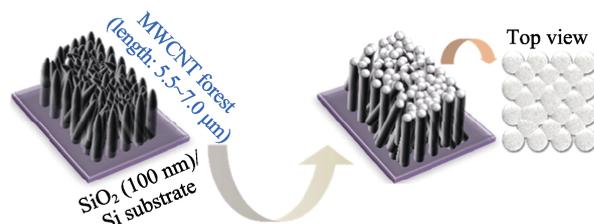


图 5 Ru 沉积前后垂直 MWCNT 森林的示意图^[30]
Fig. 5 Schematic diagram of MWCNT forest before and after Ru deposition^[30]

2.1.3 锌空气电池

锌空气电池中的氧还原反应 (ORR) 和析氧反应 (OER) 需要高效、经济、稳定的电催化剂来替代传统的高成本、不稳定和低毒的铂族金属电催化剂。NCNTA 不仅能提供大量活性位点,还能改善 CNT 的亲水性,从而促进反应的进行,其良好的电化性能使 NCNTA 在最近几十年中得到了迅速发展^[31-32]。TIAN 等^[31]通过控制氮掺杂的程度来调节三维 CNTA 的润湿性,使制备的电极具有优良的 OER 和 ORR 性能。CAI 等^[32]制备了石墨烯泡沫支撑的氮掺杂垂直排列的碳纳米管阵列 (N-VA-CNT/GF)。由 N-VA-CNT/GF 杂化电极组装而成可充电锌空气电池,N-VA-CNT/GF 具有规律的排列结构,为中间离子和气体扩散提供了合适的通道,CNT 管壁上的氮掺杂和金属原子掺杂提高了氧电化学反应的催化活性。由一维碳化钼分支的 Co、Zn、N 共掺杂 CNTA 也可组装成有效双功能电催化剂^[33],当用作可充电锌空气电池的空气-阴极催化剂时,金属原子掺杂提供了更多的活性位点、增强了导电性,表现出优异的储能和转换性能。与基础生长的 NCNTA 相比,具有顶端优势活性位点的垂直生长的 NCNTA 更适合吸收 O₂、H₂O、OH⁻ 和其他相关反应物,以获得更直接的 ORR 或 OER 响应。NIU 等^[34]将 CoNi 合金植入由三维 (3D) 泡沫镍 (NF) 支撑的 NCNTA 顶端可得到一种高催化活性的 CoNi@NCNTA/NF 材料,可将 CoNi@NCNTA/NF 材料制成币形和袋形可再充电锌空气电池的电极,币形电池的峰值功率密度为 108 mW/cm²,能量密度为 845 W·h/kg,室温下可再充电 >28 h。

具有稳定催化活性柔性锌空气电池电极对可穿戴金属空气电池具有重要的意义。CNTA 化学稳定性好、机械强度高,可以避免电解质和催化剂的直接接触,保持结构的稳定,且其力学性能较好,可用于柔性锌空气电池的制备^[35-37]。LIU 等^[35]报道了一种在碳纤维布上生长包覆 CoFe 合金纳米颗粒的 CNTA 的新方法,此材料可作为柔性锌空气电池的自支撑空气阴极。优化后的电极具有良好的双功能

活性, 半波电位为 0 V。此外, 由其制得的锌空气电池电极即使在极端弯曲条件下也能表现出优异的柔韧性。LIU 等^[36]在柔性碳纤维布上制备了包覆钴纳米粒子的 NCNTA, 用作柔性锌空气电池的自支撑电极, 该电极具有高导电性、多活性位点等优点, 具有良好的电催化活性。LI 等^[37]不使用基底, 采用自支撑的 NCNTA 电极作为空气阴极, 也成功地制备了一种柔性、可充电的全固态锌空气电池, 该电池具有良好的充放电性能和机械稳定性。ZHU 等^[38]通过简单的溶液反应和退火工艺设计了嵌入受限 Co 纳米粒子 (HCA-Co) 的中空 NCNTA。HCA-Co 作为柔性全固态锌空气电池的无黏结剂空气阴极具有较高的开路电位 (1.40 V), 循环稳定性也优于 Pt/C 基电池。XIA 等^[39]研究了一种三维垂直排列碳纳米管阵列支持镍铁氧体杂化电极 ($\text{NiFeO}_x@VACNT$), 采用这种集成空气电极的可充电锌空气电池, 峰值功率密度可达 194 mW/cm^2 , 在 5 mA/cm^2 的电流密度下可稳定循环 1500 h 以上, 在高放电功率密度 (143 mW/cm^2) 下, 独立式氧电极组装的柔性固态锌空气电池在弯曲条件下也表现出稳定的放电电压。金属-有机框架具有丰富的碳、氮和过渡金属以及均匀的多孔结构, 被认为最具发展潜力。JI 等^[40]利用溶液浸渍法在静电纺纳米纤维上构建了金属-有机框架, 加入三聚氰胺将其进一步高温碳化, 可以获得由碳纳米纤维膜支撑的氮、钴掺杂的碳纳米管阵列/多孔碳 (CoNCNTF/CNF) 薄膜。采用 CoNCNTF/CNF 薄膜的无添加剂空气电极的柔性固态锌空气电池见图 6。

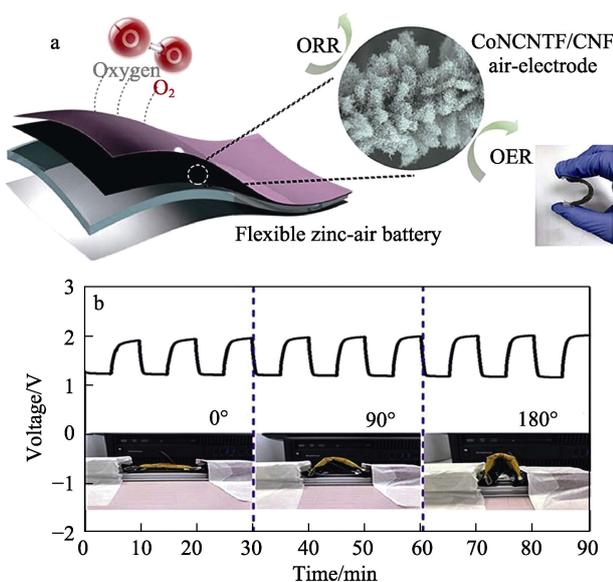


图 6 柔性固态锌空气电池示意图 (a); CoNCNTF/CNF 薄膜恒流充放电循环曲线 (b)^[40]

Fig. 6 Schematic diagram of flexible solid-state zinc-air battery (a); Constant current charge-discharge cycle curve of CoNCNTF/CNF thin film (b)^[40]

其具有大的电池容量和功率密度、良好的持久稳定性和弯曲性能, 优于贵金属基空气电极。

2.1.4 燃料电池

燃料电池因其能量转化效率高、污染低、燃料来源广等优点, 已成为新能源研究的热点^[41]。然而, 电催化剂活性较低、价格昂贵, 这一直是燃料电池大规模商业化应用的主要障碍。如何提高催化剂的活性和利用率、减少其用量是目前燃料电池电催化剂研究的重点。CNTA 因其大的比表面积、高的电子导电性、优良的化学和电化学稳定性等可作为燃料电池极具潜力的电催化剂。LI 等^[42]利用可见光辅助多重伏安法制备了覆盖光电聚合双酚 A (PBPA) 薄膜的 SWCNT 阵列, 将其作为光电阳极和阴极催化剂时, 制备的抗坏血酸/ O_2 燃料电池性能显著提高。YU 等^[43]通过注射辅助 CVD 方法, 以二茂铁、吡啶和三苯基膦为前驱体, 合成了共掺杂 P 和 N 的垂直排列 MWCNT 阵列 (PN-ACNT)。PN-ACNT 成本低、效率高, 可用作碱性燃料电池的催化剂及其他电化学还原系统。与随机排列 CNT 上的 Pt 相比, 具有垂直排列结构的 CNT 提供了更好的 Pt 利用率, ZHANG 等^[44]在垂直排列的 CNTA 上沉积不同负载量的 Pt 纳米粒子, 将其作为质子交换膜 (PEM) 燃料电池电催化剂, 垂直排列的 CNTA 不仅能提供与质子交换膜电解质的最佳电接触, 还能提供高透气性, 这有助于催化剂活性部位自由进入反应气体, 从而提高了燃料电池的效率。WEN 等^[45]开发了一种高度排列取向的 CNTA 的制备方法, 将 Pt 纳米粒子固定在 CNT 的内外壁上, 从而形成了壳-核-壳状纳米管复合材料 (Pt-CNT-Pt)。有序的 CNT 能使 Pt 纳米粒子均匀地附着在其管壁上, 提供了更多的活性位点, 这种材料比商用炭黑负载 Pt 具有更好的催化性能。GONG 等^[46]在碱性燃料电池中, 垂直排列的含氮 CNT (VA-NCNT) 可以作为一种无金属电极, 在氧还原方面比 Pt 具有更好的电催化活性、长期运行稳定性和对交叉效应的耐受性。

2.2 在超级电容器中的应用

与普通电池相比, 超级电容器具有大的功率密度^[47]、长的使用寿命和绿色环保等优点, 适用于备用电源和混合能量存储系统。由 CNT 制备的超级电容器电极材料具有优异的导电性能, 是一种理想的电极材料^[48]。LUO 等^[49]采用开放式 CNTA 作为电极材料构建超级电容器, 结果发现, 其比容量明显高于随机排列 CNT 作为电极材料的比容量。

虽然超级电容器具有快速充放电的能力, 但其低能量密度仍很大程度地阻碍了其实际应用。因此, 进行高能量密度、快充放电倍率和长循环寿命的超级电容器的设计和制备具有重要意义^[50-52]。ZHANG

等^[50]报道了一种高效化学浴沉积法,即在泡沫镍上制备 NCNTA,再在该阵列上沉积多孔 Zn、Ni 共取代的碳酸钴氢氧化物纳米片,获得高倍率和稳定性优异的电极材料。HU 等^[51]将石墨烯量子点(GQD)沉积到垂直排列的 CNT 阵列(VACNTs)上,由 GQD/CNT 混合阵列制备了超级电容器(图 7)。在沉积 GQD 之前,首先将 VACNTs 转化为水平排列的 CNT 阵列(HACNTs),然后通过分离两个填充有固体电解质的 GQD/CNT 复合膜组装超级电容器。CNTA 提供了大的比表面积,促进了电子的快速传输,增强了结构的稳定性,从而实现了电极卓越的倍率性能和长期稳定性。MA 等^[52]采用电沉积-CVD 组合方法,在高孔隙率 Ni 基体上定制构建了 CNTA,所形成的三维 Ni/CNT 电极在电流密度为 2.5 A/g 时的比容量为 186 F/g,并且在 1.0×10^4 次循环后容量保持率为 99%,表现出高倍率性能、良好的循环稳定性以及优异的电容性能。

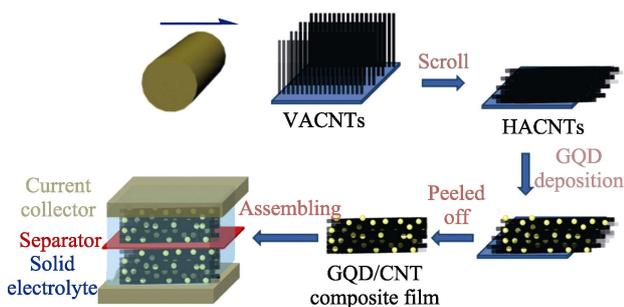


图 7 基于 GQD/CNT 复合薄膜的超级电容器的制备过程示意图^[51]

Fig. 7 Schematic diagram of preparation process of supercapacitor based on GQD/CNT composite film^[51]

由于智能电子和可穿戴设备的快速发展,柔性储能技术的需求不断增长。将导电聚合物与柔性基板集成,构建具有高电导率和机械柔性的电极,对柔性储能器件具有重要意义^[54-55]。高度对齐的 CNTA 具有优异的力学性能,利用氮掺杂芯鞘 CNTA 作为弹性电极可制备出具有高电化学性能的可伸缩超级电容器^[53],其拉伸 1.0×10^3 次后,比电容还能保持在 96%。CNTA 因其大的比表面积,规则的孔结构和高效的离子转移路径而被认为是超级电容器设备的理想选择。模仿巨型乌贼喙的梯度结构,ZHAO 等^[54]开发了一种新型的独立式可压缩 CNT 阵列(CCNTAs),其具有独特的交联结构。CCNTAs 可以承受不同的压缩应变,表现出高达 1.0×10^5 次循环的高可逆压缩性和高导电性。以 CCNTAs 为基材构建了一种新型的全固态压缩感知超级电容器(CSS),其可以存储能量,并能承受和感知外部应变的变化,其比容量为 93.2 mF/cm^2 ,在 60%应变下

连续压缩 3.0×10^3 次后仍能保持 94% 的比容量。然而,CNTA 的疏水性极大地阻碍了其在储能装置中的应用。随后,YANG 等^[55]利用丝素蛋白结合三维排列的 CNTA 制备了一种 CNT 阵列@丝素蛋白(CNTA@SF)的复合材料(图 8),将其用作柔性固态超级电容器的电极,具有良好的电化学性能。由于 CNTA 的骨架效应,SF 的炭化可以在主链上生成吡啶氮和更有序的孔结构,SF 中丰富的氨基酸改善了复合材料 CNTA@C 的亲水性,与只用 CNTA 组成的超级电容器相比,CNTA@SF 复合材料的机械强度和亲水性大大提高。ZHU 等^[56]将导电聚乙烯醇水凝胶嵌入对齐的 CNTA 中,制备出坚固耐用的柔性固态超级电容器(FSC)器件。与随机排列 CNT 组成的类似装置相比,FSC 的总电化学电容和最大能量密度显著增强,其具有 14 mW/cm^3 的大功率密度,所有器件在 1.0×10^4 次充放电循环后,损耗 < 2%。这种易于组装的混合阵列还能用于制备可穿戴设备和可植入医疗设备。

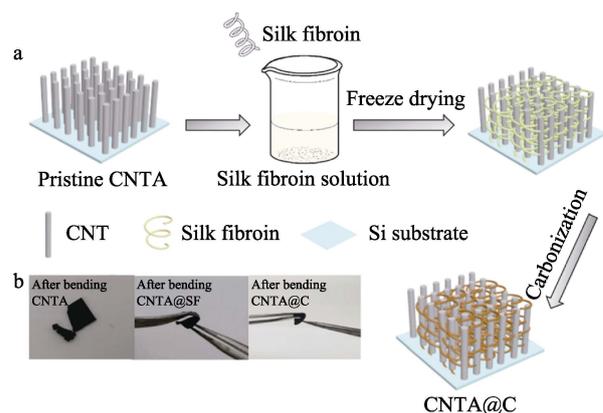


图 8 CNTA@SF 和 CNTA@C 的制作示意图(a);原始 CNTA、CNTA@SF 和 CNTA@C 的弯曲实验照片(b)^[55]

Fig. 8 Schematic diagram of CNTA@SF and CNTA@C preparation (a); Images of pristine CNTA, CNTA@SF and CNTA@C after bending (b)^[55]

2.3 在电化学催化中的应用

目前,贵金属如 Pt 及其合金具有优异的催化活性,是最常见的电催化剂。然而,贵金属催化剂的稀有性和高成本限制了其大规模应用。因此,越来越多的研究者致力于研究一些低价、有效的电催化剂^[57-58],开发了具有多级微孔结构和丰富多活性中心的自支撑 CNTA,其在电催化中具有广阔的应用前景^[59]。

2.3.1 电解水

开发廉价、高效的双功能水裂解催化剂对绿色、可持续发展能源具有重要意义。金属氧化物纳米粒子具有丰富的氧空位缺陷、良好的催化氧化性能和巨大的储氧能力。CNTA 具有良好的动力学开放结

构, 大的比表面积和快速的离子扩散等优点, 其大的比表面积为负载活性成分提供了条件, 活性金属氧化物与 CNTA 的紧密结合确保了良好的机械稳定性、导电性及催化活性。WU 等^[57]提出了一种简便、低成本的用纳米氧化铈修饰柔性支撑碳布 (CC) ($\text{CeO}_x/\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CC}$) 上的 CNTA 来增强 OER 性能的方法。制备的 $\text{CeO}_x/\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CC}$ 纳米阵列具有良好的 OER 活性和优异的耐用性。在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下具有超电势 (270 mV)。 $\text{CeO}_x/\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CC}$ 纳米阵列不仅可以提供快速的电子传输, 并与基板精准连接, 还可以通过引入 CeO_x 纳米粒子来实现缺陷位点和电子转移。LI 等^[58]以 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯为碳/氮源, ZnO 纳米棒为模板和锌源, 泡沫镍为衬底和镍源, 采用一步模板法在 NCNTA 上原位生长了 7 个纳米点 (记为 $\text{Ni}_3\text{ZnCo}_{0.7}/\text{NCNT}$ 阵列), $\text{Ni}_3\text{ZnCo}_{0.7}/\text{NCNT}$ 阵列具有良好的析氢和析氧催化活性, CNTA 的中空结构不仅为 HER 和 OER 反应提供了更多的催化活性位点, 还为气泡提供了有效的释放途径, 为整体分解水提供了一种高效的双功能电催化剂。XU 等^[59]将 NiFe_2O_4 纳米粒子直接固定在垂直排列的 CNTA 上, 开发出一种用于整体水分解的双功能 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{VACNT}$ 复合催化剂。微小的 NiFe_2O_4 粒子与 VACNT 相互作用产生了协同效应, 提供了高暴露的催化位点、快速的电荷传输、优异的反应物扩散和界面渗透。GENG 等^[60]在碳布上构建 NCNTA 作为双功能催化剂用于整体水分解。将其用作双电极电解槽时, 自支撑电极在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下只需要 1.535 V 的电池电压, 即使在电流密度 $> 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的情况下, 电解槽也显示出优异的电化学稳定性。ZHANG 等^[61]将 CoSe_2 通过微波热处理硒化法合成了具有最佳形貌的三维 $\text{CoSe}_2/\text{CNTAs}$ (图 9), $\text{CoSe}_2/\text{CNTAs}$ 在酸性电解质中表现出出色的析氢反应 (HER) 性能, 即使在高电流密度下, HER 也可以顺利进行。YANG 等^[62]通过电沉积、立体组装和自增强催化热解工艺制备出一种无黏结剂的金属钴嵌入 NCNTA ($\text{Co}@N\text{-CNT}$) 电极, 其用于水分解的集成非贵金属电催化剂时展现出高效的催化活性。在碱电解槽中, 仅需 1.58 V 即可达到 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 其出色的电化学性能主要归因于独特的 3D 分层管状结构以及每种化学成分的协同效应, 它们提供了一定的活性位点数量, 加速了电子/电解质的扩散, 并提高了电导率、亲水性和结构稳定性。REN 等^[63]用泡沫镍上生长的 FeNiCo 三金属基 NCNTA 作为 HER 和 OER 的高效耐用自支撑电极, 三金属 FeNiCo 纳米粒子可以提供更多的协同金属活性中心, 互连的 NCNTA 可以提供更有效的电子传输通道, 导电泡沫镍基底可以降低材料的内阻。

当其用于整体水分解时, 只需要 1.61 V 的小电池电压即可达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

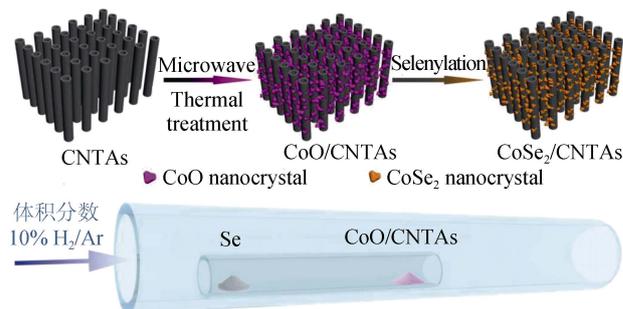


图 9 采用微波辅助硒化法合成了三维 $\text{CoSe}_2/\text{CNTAs}$ ^[61]
Fig. 9 Three dimensional $\text{CoSe}_2/\text{CNTAs}$ synthesized by microwave-assisted selenylation^[61]

高电流密度下的高效电催化剂不仅需要考虑固有活性, 而且还需要考虑表面几何结构。GUO 等^[64]通过常规的退火反应将 Ni、Co 和 Fe 泡沫原位转化为金属硫化物 (Ni_3S_2 、 Co_9S_8 和 FeS) 泡沫, 泡沫的表面含有由相应的金属硫化物纳米晶体催化的 NCNTA。原位制备的过渡金属硫化物泡沫由于含有 NCNTA 涂层, 所以具有特殊的超疏水结构, 直径 $< 100 \mu\text{m}$ 的超小气泡可以轻松离开电极表面, 从而有效减小了气泡超电势, 并极大地促进了气体放出特性, 因此, 这种泡沫可以用作双功能电催化剂, 在大电流密度下用于整体水分解。BIAN 等^[65]通过简单的三步高温炭化-磷酸化工艺合成了一种新型的嵌入在 CNTA 中作为双功能催化剂的 NiCoP 纳米微粒 (图 10), 独特的纳米豆荚结构及双金属磷化物和 CNTA 之间的协同效应提供了优异的双功能电化学性能和稳定的结构, 可实现有效的整体水分解, 并具有低电池电压和出色的稳定性, 优于大多数非贵金属催化剂。

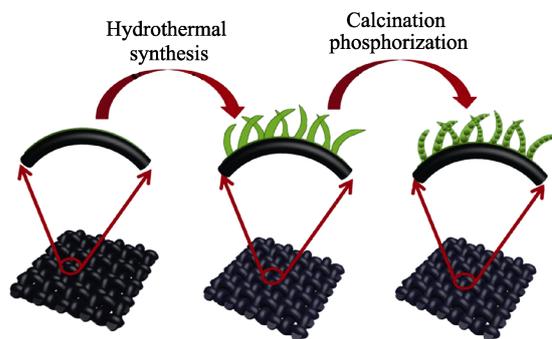


图 10 NiCoP 纳米微粒/CNTA 制备工艺方案^[65]
Fig. 10 Scheme of fabrication process of NiCoP nanoparticles/CNTA^[65]

2.3.2 电化学还原 CO_2

电化学 CO_2 还原反应通过将温室气体转化为燃料或增值化学品, 来缓解严重的全球变暖和能源短缺问题。直接生长在三维基底上具有催化活性的自

支撑的 CNTA 由于其独特的多孔结构、高密度的活性中心和优异的电荷传输性能，因而显示可观的电催化能力。LIU 等^[66]将原子分散的低价 Ni(I) 锚定在 NCNTA 上，并将镍铜合金封装在碳纤维纸上，可作为 CO₂ 还原为 CO 的有效电极，单原子 Ni(I) 和自支撑阵列结构的结合有着优异的电催化 CO₂ 性能。铜的引入调节了 d 带电子结构，增强了氢的吸附，从而阻碍了 HER。镍原子电极在 620 mV 的过电位下，电流密度为 -32.87 mA/cm²，转换频率为 1962 h⁻¹，在 0.5 mol/L 的 KHCO₃ 水溶液中显示出 97% 的法拉第效率。

2.4 在电化学传感器中的应用

CNT 在电极表面的随机取向限制了活性中心的暴露，导致传感效率较低。然而，CNTA 由于其高度有序的结构和优异的催化活性等优点，能改善电化学响应和检测性能。SWCNT 阵列在电极表面具有垂直排列的结构，因此，与其他修饰方法相比，修饰后的 SWCNT 阵列具有更高的使用效率。但如何将 SWCNT 垂直排列在电极上，并控制其密度和取向仍然是一个重大挑战。YANG 等^[67]采用简单的电化学法制备了一种新型的 SWCNT 阵列修饰的玻碳电极 (SWCNTAs-GCE)。制备的 SWCNTAs-GCE 可以区分多巴胺 (DA)，尿酸 (UA) 和抗坏血酸的阳极氧化电位，并且在彼此存在的情况下有明确的峰间距，因此，可以作为一种新的电化学传感器用于 DA 和 UA 的选择性测定。具有手性的 SWCNTs 可以通过其对手性物种吸附的不同介电响应来区分对映体。ZHU 等^[68]以乙二醇为连接剂，通过电合成法将羧基化的手性 SWCNTs 垂直连接到氧化玻碳电

极上，以 3,4-二羟基苯丙氨酸为模型分子进行手性识别，验证了传感器的实用性。

设计具有高灵敏度的柔性传感器仍是一大挑战。利用 CNTA 优异的化学稳定性和较高的机械强度，LI 等^[69]设计了一种基于微结构 MWCNT 阵列和图案化电极的柔性电阻触觉传感器，用其制备的传感器具有超高的灵敏度，在 <100 Pa 的低压水平下，快速响应时间为 200 ms，这种柔性传感器可用于机器人、假体、医疗器械等领域。ZHOU 等^[70]采用模板法合成了具有双孔体系、大比表面积 (992 m²/g)、高氮含量 (摩尔分数为 5.2%) 的 NCNTA 介孔碳 (N-CMK-5)。因为 CNTA 管壁具有较多的暴露缺陷位点和氮活性物种，N-CMK-5 具有较高的电化学活性，所研制的 N-CMK-5 型电化学传感器在实际水样中农药阿米特罗的电化学检测中具有良好的应用前景。

CNTA 还被应用在许多新型电化学生物传感器中。YANG 等^[71]将三维超取向碳纳米管 (SACNT) 阵列通过沉淀和交联的方式固定在尿酸酶上，可得到结构和导电性良好的工作电极，用此电极制备出了一种基于三维 SACNT 阵列的新型电化学生物传感器，其可实现动态尿酸检测。这种电化学生物传感器具有较大的酶密度和比表面积，与反应物的接触面积也显著增大。在 100~1000 μmol/L 的宽线性范围和 1 μmol/L 的尿酸检测下限下，该电化学生物传感器灵敏度高达 518.8 μA·L/mmol，利用其可实现对尿酸的动态监测。ZHANG 等^[72]采用模板法以 ZnO 纳米棒阵列为模板在碳纤维 (CF) 上直接合成 NCNTA，再用金纳米粒子修饰的高度有序的 NCNTA 可制备出一种新型柔性纳米杂化微电极 (图 11)。

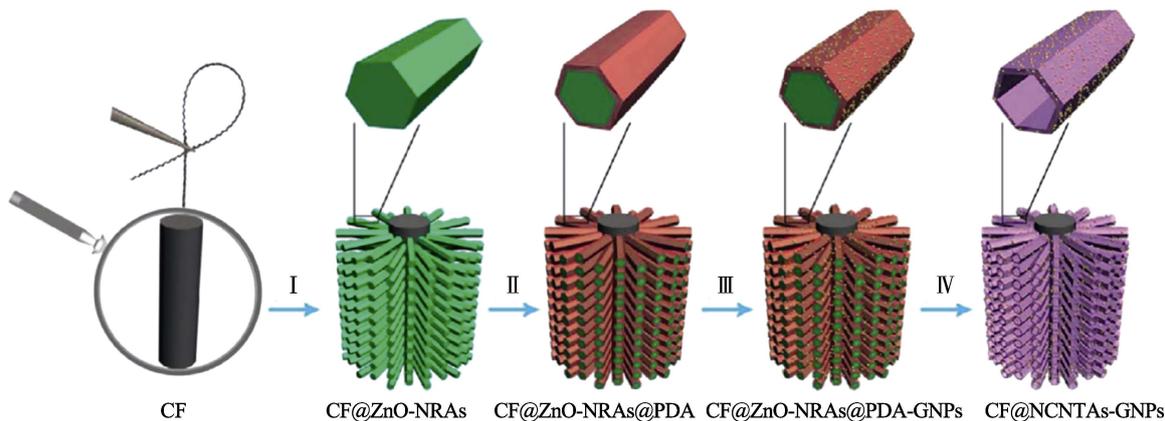


图 11 金纳米粒子包裹碳纤维修饰 NCNTA 制备过程 (步骤 I：通过水热法在碳纤维上生长 ZnO 纳米棒阵列 (ZnO-NRRAs)；步骤 II：通过多巴胺聚合在 ZnO 纳米棒阵列上涂覆聚多巴胺 (PDA) 层；步骤 III：通过聚多巴胺的邻苯二酚基团化学还原 KAuCl₄ 前体，在聚多巴胺层上修饰金纳米粒子 (PDA-GNPs)；步骤 IV：炭化去除 ZnO 纳米棒阵列模板)^[72]

Fig. 11 Schematic diagram of manufacturing process of NCNTA modified by carbon fiber coated with gold nanoparticles (Step I: Growth of ZnO nanorod arrays on carbon fiber via hydrothermal process (ZnO-NRRAs); Step II: Coating poly-dopamine (PDA) layer on ZnO nanorod arrays via polymerization of dopamine; Step III: Decorating gold nanoparticles (PDA-GNPs) on poly-dopamine layer via chemical reduction of KAuCl₄ pre-cursor by catechol groups of poly-dopamine; Step IV: Carbonizing and removing ZnO nanorod arrays template)^[72]

此纳米微电极对 H_2O_2 表现出良好的传感性能, 包括低检测限、宽线性范围、高灵敏度和选择性, 优异的机械稳定性和良好的生物相容性, 使其能够在原位实时跟踪乳腺癌细胞分泌的 H_2O_2 , 并评估不同癌细胞对化疗或放疗的敏感性。

3 结束语与展望

本文简要介绍了 CNTA 在电化学储能、电化学催化和电化学传感器等领域中的最新研究进展。目前, 面临的最大挑战是提供高效、高比容量的电化学能量转换器和存储设备, 电极材料的选择是提高这些能量转换装置性能的关键。由于 CNTA 具有以下特点: 高比表面积和优异的导电性促使电子传输和电荷迁移; 杂原子掺杂和表面缺陷可以提供大量活性位点; 化学稳定性好、机械强度高等特点可以避免电解质和催化剂的直接接触并保持结构的稳定性, 因此, CNTA 及其复合材料在用作电极材料时表现出大的比容量、优异的倍率性能和较长的循环寿命。又由于 CNTA 热稳定性强, 电子传导性能优良, 具有独特的孔隙空间立体选择性以及对反应物种和反应产物的特殊吸附、脱附性能, 因此, 在电化学催化研究中 CNTA 受到广泛青睐。CNTA 制备的传感器具有良好的取向性, 应用于传感器中有利于增强相干信号, 减弱随机信号和空间热噪声, 从而改善信噪比, 有效促进电子的传递。

柔性可穿戴电子设备具有广泛的应用前景, 是未来 CNTA 的一个发展方向。虽然应用于电化学的 CNTA 得到了广泛的研究, 但是如何制备出具有高的比容量, 好的循环稳定性以及相应的柔韧性, 同时具有较长使用寿命的电化学储能器件依旧不够理想。CNTA 复合电极材料的研究大多致力于提高其电化学性能, 而低成本制备高品质的 CNTA 以及与活性材料之间的作用机理还有待深入研究。定向 CNTA 的手性和生长大小也难以精确控制, 实现结构可控、性能非凡的 CNTA 的批量生产也是当前面临的一个巨大问题。另外, 以应用为导向(导电、导热、超强、超韧等)的 CNTA 的可控制备也是当前研究面临的挑战之一。目前还不完全清楚如何有效地将 CNTA 在纳米尺度上的独特属性转移到宏观尺度上, 这也是研究者今后要着重研究的方向。

参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] RATHINAVEL S, PRIYADHARSHINI K, PANDA D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 268: 115095.
- [3] TULEVSKI G S, FALK A L. Emergent properties of macroscale assemblies of carbon nanotubes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(4): 1909448.
- [4] EL-KASHIF E F, ESMAIL S A, ELKADY O A, *et al.* Influence of carbon nanotubes on the properties of friction composite materials[J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 54(16): 2101-2111.
- [5] CHEN J Z, FENG W J, ZHAO W, *et al.* Transition metal phosphide composite with metal-organic framework and carbon nanotubes for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 89: 161794.
- [6] PING L Q, HOU P X, LIU C, *et al.* Vertically aligned carbon nanotube arrays as a thermal interface material[J]. *APL Materials*, 2019, 7(2): 020902.
- [7] NUNES W G, DA SILVA L M, VICEBTINI R, *et al.* Nickel oxide nanoparticles supported onto oriented multi-walled carbon nanotube as electrodes for electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289: 468-483.
- [8] TANG X Y, YUE H X, LIU L, *et al.* Vertically aligned carbon nanotube micro-bundle arrays for field-emission applications[J]. 2020, 3(8): 7659-7667.
- [9] OLIVEIRA T, MORAIS S. New generation of electrochemical sensors based on multi-walled carbon nanotubes[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(10): 1925.
- [10] ALMARASY A A, HAVASAKI T, ABILO Y, *et al.* Comparison of characteristics of single-walled carbon nanotubes obtained by super-growth CVD and improved-arc discharge methods pertaining to interfacial film formation and nanohybridization with polymers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 615: 126221.
- [11] ISMAIL R A, MOHSIN M H, ALI A K, *et al.* Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, 119: 113997.
- [12] HE M S, ZHANG S C, ZHANG J. Horizontal single-walled carbon nanotube arrays: Controlled synthesis, characterizations, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(22): 12592-12684.
- [13] PANDER A, ONISHI T, HATTA A, *et al.* Study of self-organized structure in carbon nanotube forest by fractal dimension and lacunarity analysis[J]. *Materials Characterization*, 2020, 160: 110086.
- [14] HE M S, WANG X, ZHANG S C, *et al.* Growth kinetics of single-walled carbon nanotubes with a $(2n, n)$ chirality selection[J]. *Science Advances*, 2019, 5(12): eaav9668.
- [15] GUELLATI O, BEGIN D, ANTONI F, *et al.* CNTs' array growth using the floating catalyst-CVD method over different substrates and varying hydrogen supply[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2018, 231: 11-17.
- [16] BAI W J, YAO C L, CHU D M, *et al.* Research on MWCNT growth process through on-line intermittent monitoring in a fluidized bed reactor[J]. *Results in Materials*, 2020, 6: 100055.
- [17] CHENG H, SHAPTER J G, LI Y Y, *et al.* Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 451-468.
- [18] WANG K, LUO S, WU Y, *et al.* Super-aligned carbon nanotube films as current collectors for lightweight and flexible lithium ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(7): 846-853.
- [19] ZHANG P, QIU J X, ZHENG Z F, *et al.* Free-standing and bendable carbon nanotubes/TiO₂ nanofibres composite electrodes for flexible lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 104: 41-47.
- [20] BULUSHEVA L G, ARKHIPOV V E, FEDOROVSKAYA E O, *et al.* Fabrication of free-standing aligned multiwalled carbon nanotube array for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 311: 42-48.
- [21] LOU F L, ZHOU H T, TRAN T D, *et al.* Coaxial carbon/metal oxide/aligned carbon nanotube arrays as high-performance anodes for lithium ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(5): 1335-1346.
- [22] SUN M C, XIE Q R, LI B, *et al.* Design of quadruple-layered metal oxides/nitrogen, oxygen-doped carbon nanotube arrays as binder-free electrodes for flexible lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*,

- 2020, 363: 137201.
- [23] REDDY A L M, SHAJUMON M M, GOWDA S R, *et al.* Coaxial MnO₂/carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(3): 1002-1006.
- [24] ZHAO C Y, GUO Z K, ZHAO D, *et al.* High lithiophilic nitrogen-doped carbon nanotube arrays prepared by *in-situ* catalyze for lithium metal anode[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(7): 2254-2258.
- [25] ZHANG W D, FANG Z Y, SONG H H, *et al.* Binary metal oxide anchored into dense N-doped CNTs arrays: Concerted pseudo capacitance and diffusion behavior for long-cyclic Li-ion half/full batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 577: 151618.
- [26] LI X L, ZHANG J X, QI G C, *et al.* Vertically aligned N-doped carbon nanotubes arrays as efficient binder-free catalysts for flexible Li-CO₂ batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 35: 148-156.
- [27] LI Y, HUANG Y F, ZHANG Z L, *et al.* Preparation and structural evolution of well aligned-carbon nanotube arrays onto conductive carbon-black layer/carbon paper substrate with enhanced discharge capacity for Li-air batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 911-921.
- [28] ZENG G Y, NIAN K S, LEE K Y. Characteristics of a dye-sensitized solar cell based on an anode combining ZnO nanostructures with vertically aligned carbon nanotubes[J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 19(12): 1457-1460.
- [29] LEE K S, LEE W J, PARK N G, *et al.* Transferred vertically aligned N-doped carbon nanotube arrays: Use in dye-sensitized solar cells as counter electrodes[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(14): 4264-4266.
- [30] YUN D J, RA H, KIM J M, *et al.* Multi-walled carbon nanotube forests covered with atomic-layer-deposited ruthenium layers for high-performance counter electrodes of dye-sensitized solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2018, 65: 349-356.
- [31] TIAN W L, LI H Y, QIN B Z, *et al.* Tuning the wettability of carbon nanotube arrays for efficient bifunctional catalysts and Zn-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(15): 7103-7110.
- [32] CAI X, XIA B Y, FRANKLIN J, *et al.* Free-standing vertically-aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays/graphene as air-breathing electrodes for rechargeable zinc-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(6): 2488-2495.
- [33] WANG Y, YAN F, MA X Z, *et al.* Hierarchically 3D bifunctional catalysts assembled with 1D MoC core/branched N-doped CNT arrays for zinc-air batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 367: 137522.
- [34] NIU W H, PAKHIRA S, MARCUS K, *et al.* Apically dominant mechanism for improving catalytic activities of N-doped carbon nanotube arrays in rechargeable zinc-air battery[J]. *Laser Physics Review*, 2018, 8(20): 1800480.
- [35] LIU L N, ZHANG X, YAN F, *et al.* Self-supported N-doped CNT arrays for flexible Zn-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 18162-18172.
- [36] LIU L N, WANG Y, YAN F, *et al.* Cobalt-encapsulated nitrogen-doped carbon nanotube arrays for flexible zinc-air batteries[J]. *Small Methods*, 2020, 4(1): 1900571.
- [37] LI Z H, SHAO M F, YANG Q H, *et al.* Directed synthesis of carbon nanotube arrays based on layered double hydroxides toward highly-efficient bifunctional oxygen electrocatalysis[J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 98-107.
- [38] ZHU C Y, MA Y Y, ZANG W J, *et al.* Conformal dispersed cobalt nanoparticles in hollow carbon nanotube arrays for flexible Zn-air and Al-air batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 988-995.
- [39] XIA B Y, YAN Y, XU Y Y, *et al.* Bifunctional nickel ferrite decorated carbon nanotubes arrays as the free-standing air electrode for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 5070-5077.
- [40] JI D X, FAN L, LI L L, *et al.* Hierarchical catalytic electrodes of cobalt-embedded carbon nanotube/carbon flakes arrays for flexible solid-state zinc-air batteries[J]. *Carbon*, 2019, 142: 379-387.
- [41] MOHIDEEN M M, LIU Y, RAMAKRISHNA S. Recent progress of carbon dots and carbon nanotubes applied in oxygen reduction reaction of fuel cell for transportation[J]. *Applied Energy*, 2020, 257: 114027.
- [42] LI X D, HUANG M G, HUANG B, *et al.* Fabrication and catalytic properties of highly ordered single-walled carbon nanotube arrays coated with photoelectro-polymerized bisphenol A films for visible-light-enhanced ascorbate fuel cells[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 803: 117-124.
- [43] YU D S, XUE Y H, DAI L M. Vertically aligned carbon nanotube arrays Co-doped with phosphorus and nitrogen as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(19): 2863.
- [44] ZHANG W M, ANDREW L, GAO M, *et al.* PEM fuel cells: Integrated high-efficiency Pt/carbon nanotube arrays for PEM fuel cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(4): 671-677.
- [45] WEN Z H, WANG Q, LI J H. Template synthesis of aligned carbon nanotube arrays using glucose as a carbon source: Pt decoration of inner and outer nanotube surfaces for fuel-cell catalysts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 18(6): 959-964.
- [46] GONG K P, DU F, XIA Z H, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. *Science*, 2009, 323(5915): 760-764.
- [47] VICENTINI R, COSTA L H, NUNES W, *et al.* Direct growth of mesoporous carbon on aluminum foil for supercapacitors devices[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2018, 29(12): 10573-10582.
- [48] GUO W H, LIU C, SUN X M, *et al.* Aligned carbon nanotube/polymer composite fibers with improved mechanical strength and electrical conductivity[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 22(3): 903-908.
- [49] LUO Y F, WANG X J, HE M D, *et al.* Synthesis of high-quality carbon nanotube arrays without the assistance of water[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012(4): 542582.
- [50] ZHANG Q B, LIU Z C, ZHAO B T, *et al.* Design and understanding of dendritic mixed-metal hydroxide carbon nanotube array electrode for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 632-645.
- [51] HU Y, ZHAO Y, LU G W, *et al.* Graphene quantum dots-carbon nanotube hybrid arrays for supercapacitors[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(19): 195401.
- [52] MA H, GUO W H, SHEN S H, *et al.* Rational fabrication of carbon nanotubes arrays on porous nickel matrix as advanced electrode materials of supercapacitors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 105: 172-177.
- [53] ZHANG Z T, WANG L, LI Y M, *et al.* Nitrogen-doped core-sheath carbon nanotube array for highly stretchable supercapacitor[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 7(5): 1601814.
- [54] ZHAO Y, CAO J Y, ZHANG Y, *et al.* Gradually crosslinking carbon nanotube array in mimicking the beak of giant squid for compression \log ensing supercapacitor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(29): 1902971.
- [55] YANG M Y, ZENG X, ZHANG X H, *et al.* 3D silk fibroin/carbon nanotube array composite matrix for flexible solid-state supercapacitors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44: 6575-6582.
- [56] ZHU Q, YUAN X T, ZHU Y H, *et al.* Effect of distribution, interface property and density of hydrogel-embedded vertically aligned carbon nanotube arrays on the properties of a flexible solid state supercapacitor[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29: 195405.
- [57] WU X X, YANG Y W, ZHANG T, *et al.* CeO_x-decorated hierarchical NiCo₂S₄ hollow nanotubes arrays for enhanced oxygen evolution reaction electrocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(43): 39841-39847.
- [58] LI R, LI X D, YU D S, *et al.* Ni₃ZnC_{0.7} nanodots decorated nitrogen-doped carbon nanotube arrays as a self-standing bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Carbon*, 2019, 148: 496-503.