单壁碳纳米管的控制生长与生长动力学

杨金龙

中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

Growth Kinetics and Structure Controlled Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes

Jinlong Yang

School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China.

Email: jlyang@ustc.edu.cn.

Published online: February 17, 2020.

单壁碳纳米管在不同反应条件下的生长动力学。

结构决定性能, 作为典型一维碳材料的单壁碳纳米管具有非常独特的光电性质, 因而, 单壁碳纳米管的结构控制制备一直是人们关注的热点问题, 也成为该领域最具挑战的课题之一^{1,2}。目前, 化学气相沉积方法是可控制备碳纳米管的主要方法, 在化学气相沉积反应过程中, 碳源在催化剂表面裂解成核, 进而生长出结构不同、长度各异的单壁碳纳米管。为深入探索碳纳米管的生长规律, 并进一步提出更加合理的可控制备策略, 科学工作者们长期致力于构建碳纳米管成核热力学和生长动力学的理论框架。

在碳纳米管成核热力学方面, 特定结构的固体催化剂已经被研究者们证实能够为碳纳米管的

成核提供更加稳定的模板, 并且影响其成核类型^{3,4}。例如, 2014年, 北京大学李彦等人利用高熔点的 W_6Co_7 首次实现了(12, 6)管的高纯度制备³。2017年, 北京大学张锦等人则采用固体碳化钨和碳化钨催化剂分别实现了高密度(12, 6)和(8, 4)碳纳米管水平阵列的控制制备, 并揭示了固体催化剂晶面与碳纳米管间的对称性匹配规律⁴。2019年, 该研究组通过对碳纳米管成核热力学的进一步分析, 实现了三重对称的(n , $n-1$)型碳纳米管的富集生长⁵。同时在低温生长条件下, 通过控制生长条件, 实现了六重(或三重)对称的(12, 6)或三重对称的(10, 9)等碳纳米管的富集生长⁶。

尽管研究者在碳纳米管的成核热力学方面

取得了巨大进步, 却往往忽视了生长动力学在其生长过程中的重要作用。目前碳纳米管的生长动力学研究主要集中在理论层面, 而实验上的进展则远远滞后。早在2009年, 丁峰等人率先提出了螺旋位错理论⁷。他们指出, 碳纳米管的生长速率与碳纳米管开口端的活性位点数成正比, 即单根碳纳米管的生长速率或长度将仅仅取决于碳纳米管的几何结构或手性。这一结论与许多实验结果相吻合。然而, 一方面, 最新的一些实验结果表明, 螺旋位错理论并不是普适的, 即测定的单壁碳纳米管的长度和手性角并没有明显关联^{8,9}。另一方面, 容易被忽视的是热力学稳定成核通常意味着较慢的生长速率, 但是已经报道实现的(12, 6)和(8, 4)碳纳米管的富集生长都是在碳源浓度较大(往往意味着生长速率较快)的环境下实现的, 这与理想的热力学稳定成核机理有一些相悖⁴。

为解释这一实验现象, 青岛科技大学何茂帅研究组与北京大学张锦研究组以及韩国蔚山国家科学技术研究院丁峰研究组一起, 提出了一个更加完善的碳纳米管生长动力学模型¹⁰。在新的模型中, 他们以催化剂表面碳原子浓度为研究对象, 重点讨论了碳浓度随反应体系中碳的供给、刻蚀剂浓度以及碳纳米管开口端的活性位点数的关系, 阐明了能够把催化剂表面的碳原子带出反应体系的刻蚀剂浓度对碳纳米管生长速率的影响。当体系中刻蚀剂的浓度很高时, 催化剂表面吸附的碳原子大多被刻蚀剂带出反应体系。在此反应区间内, 碳纳米管的生长速率正比于其开口端的活性位点数, 即螺旋位错理论是成立的。同时, 利用氧化镁负载的钴作为催化剂, 他们从实验上实现了大手性角单壁碳纳米管的选择性生长。

另一方面, 当反应体系中没有刻蚀剂或刻蚀剂的浓度很低时, 催化剂表面吸附的碳原子主要被碳纳米管的生长所消耗。在此反应条件下, 碳纳米管的生长速率不受其开口端的活性位点数的影响, 而仅仅取决于催化剂的裸露表面积和碳纳米管直径的比值。利用环境透射电镜, 研究者跟踪了多根单壁碳纳米管的生长并计算了碳纳米管的生长速率, 其实验结果与理论模型非常吻合¹⁰。

基于这一新的生长机制, 研究者进一步提出

了控制碳纳米管生长的新途径—即在没有刻蚀性气体的条件下, 通过增加碳源的供给能够选择性地使活性位点数目少的碳纳米管的催化剂失活, 进而终止这些碳纳米管的生长, 最终得到活性位点数最多的碳纳米管的高选择性生长。他们的实验结果也表明, 通过提高碳源的供给量, 在固态钴催化剂表面可以实现纯度高达90%的(2*n*, *n*)碳纳米管的生长。

上述研究工作近期在*Science Advances*上在线发表¹⁰。此项工作不仅建立了新的碳纳米管生长动力学模型, 完善了单壁碳纳米管的生长机制, 而且为单壁碳纳米管的结构可控生长提供了新的思路。

References

- (1) He, M.; Zhang, S.; Wu, Q.; Xue, H.; Xin, B.; Wang, D.; Zhang, J. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1800805. doi: 10.1002/adma.201800805
- (2) Wang, X.; He, M.; Ding, F. *Mater. Today* **2018**, *21*, 845. doi: 10.1016/j.mattod.2018.06.001
- (3) Yang, F.; Wang, X.; Zhang, D.; Yang, J.; Luo, D.; Xu, Z.; Wei, J.; Wang, J. Q.; Peng, F.; Li, X.; *et al. Nature* **2014**, *510*, 522. doi: 10.1038/nature13434
- (4) Zhang, S.; Kang, L.; Wang, X.; Tong, L.; Yang, L.; Wang, Z.; Qi, K.; Deng, S.; Li, Q.; Bai, X.; *et al. Nature* **2017**, *543*, 234. doi: 10.1038/nature21051
- (5) Zhang, S.; Wang, X.; Yao, F.; He, M.; Lin, D.; Ma, H.; Sun, Y.; Zhao, Q.; Liu, K.; Ding, F.; Zhang, J. *Chem* **2019**, *5*, 1182. doi: 10.1016/j.chempr.2019.02.012
- (6) Zhang, S.; Lin, D.; Liu, W.; Yu, Y.; Zhang, J. *Small* **2019**, *19*, 1903896. doi: 10.1002/sml.201903896
- (7) Ding, F.; Harutyunyan, A. R.; Yakobson, B. I. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 2506. doi: 10.1073/pnas.0811946106
- (8) Inoue, T.; Hasegawa, D.; Chiashi, S.; Maruyama, S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15119. doi: 10.1039/C5TA02679B
- (9) He, M.; Magnin, Y.; Amara, H.; Jiang, H.; Cui, H.; Fossard, F.; Castan, A.; Kauppinen, E.; Loiseau, A.; Bichara, C. *Carbon* **2017**, *113*, 231. doi: 10.1016/j.carbon.2016.11.057
- (10) He, M.; Wang, X.; Zhang, S.; Jiang, H.; Cavalca, F.; Cui, H.; Wagner, J. B.; Hansen, T. W.; Kauppinen, E.; Zhang, J. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav9668. doi: 10.1126/sciadv.aav9668