[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202101055

www.whxb.pku.edu.cn

Modulating the Diameter of Bulk Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by FeCo/MgO Catalyst

Zeyao Zhang^{1,2,4,5}, Yixi Yao^{2,3}, Yan Li^{2,3,4,*}¹ Peking University Shenzhen Institute, Shenzhen 518057, Guangdong Province, China.² Beijing National Laboratory for Molecular Science, Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.³ Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871, China.⁴ PKU-HKUST ShenZhen-HongKong Institution, Shenzhen 518057, Guangdong Province, China.⁵ College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

Abstract: The diameter-controlled growth of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is one of the key issues of SWNT synthesis and application. To guarantee that SWNTs grow with desired diameters, it is necessary to control catalyst size and modulate growth conditions. SWNTs with diameters of 0.9–1.2 nm are highly desirable for near-infrared fluorescence bioimaging and serving as effective single-photon sources for the development of quantum devices. Herein, we used an FeCo/MgO catalyst to grow bulk SWNTs with diameters in the range and studied the influence of catalysts and chemical vapor deposition (CVD) growth conditions on the diameter of SWNTs. The preparation of catalyst precursors is a key step in obtaining catalyst nanoparticles of small size. In the impregnation process, we used three different types of metal salts, namely, sulfates, acetates, and nitrates, to prepare the catalysts. The metal sulfates, which exhibit the weakest hydrolysis ability, were found to grow SWNTs with the smallest diameters. Lowering the immersion pH, which suppresses the hydrolysis of metal ions, was also favorable for growing smaller SWNTs. Moreover, the addition of complexing agent molecules such as ethylenediaminetetraacetic acid during the impregnation process, which inhibits the hydrolysis of metal ions as well, further confined the diameter distribution of the resultant SWNTs. During the solution drying process, metal salts hydrolyze into metal hydroxides and oxides. Under mild hydrolysis conditions, the produced hydroxide and oxide particles are smaller and more likely to be uniformly distributed on the surface of the supports. Therefore, it is more favorable to produce catalysts with controlled sizes under mild hydrolysis conditions, which are preferred for diameter control of the resultant SWNTs. In the CVD growth process, we used either ethanol or methane as the carbon source and found that, under our experimental conditions, the SWNTs grown from ethanol had smaller diameters than those from methane. The hydrogen content in the CVD process also affects diameter distribution of SWNTs. As the carbon-to-hydrogen ratio decreased, SWNTs with larger diameters disappeared, and the number of SWNTs with smaller diameters increased. During the CVD process, the carbon-to-hydrogen ratio determines the carbon feeding rate to the catalysts. At a low carbon feeding rate, catalysts of large sizes are underfed and unable to grow SWNTs, whereas smaller catalysts are in a favorable condition for growth. Therefore, the average diameter of the SWNTs decreased as the carbon-to-hydrogen ratio decreased.

Key Words: Single-walled carbon nanotube; Chemical vapor deposition; Controlled growth; Diameter; Metal catalyst; Precursor; Nano particle

Received: January 28, 2021; Revised: March 2, 2021; Accepted: March 2, 2021; Published online: March 4, 2021.

*Corresponding author. Email: yanli@pku.edu.cn; Tel.: +86-10-62756773.

The project was supported by the Shenzhen Basic Research Project (JCYJ20170817113121505), the Shenzhen KQTD Project (KQTD20180411143400981), the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (2016YFA0201904), the National Natural Science Foundation of China (21631002), and the Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS-CXTD-202001).

深圳市科技计划项目(JCYJ20170817113121505), 深圳市海外高层次人才创新创业专项资金(KQTD20180411143400981), 科技部国家科技重大专项(2016YFA0201904), 国家自然科学基金(21631002)及北京分子科学国家研究中心(BNLMS-CXTD-202001)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

FeCo/MgO 催化生长体相单壁碳纳米管的直径调控

张则尧^{1,2,4,5}, 姚艺希^{2,3}, 李彦^{2,3,4,*}

¹ 北京大学深圳研究院, 广东 深圳 518057

² 北京分子科学国家研究中心, 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

³ 北京大学前沿交叉学院, 北京 100871

⁴ 深港产学研基地, 广东 深圳 518057

⁵ 北京大学工学院, 北京 100871

摘要: 单壁碳纳米管的直径可控生长是碳纳米管生长与应用领域的重要问题。直径在0.9–1.2 nm范围内的碳纳米管非常适合应用于近红外荧光生物成像领域和量子器件单光子光源之中。本文使用FeCo/MgO催化剂生长出了直径在这一范围内的体相单壁碳纳米管, 并研究了催化剂制备和CVD生长条件对碳纳米管直径的影响。催化剂前驱体的制备是获得小尺寸催化剂颗粒的关键步骤。在浸渍过程中, 使用难水解的金属硫酸盐作为前驱体、降低浸渍pH以及加入络合剂分子都会抑制溶液干燥过程中金属盐的水解, 从而控制催化剂的尺寸, 使其适合于生长出直径可控的单壁碳纳米管。在CVD生长过程中, 使用乙醇作为碳源、使用较低的碳氢比例也有利于小直径碳纳米管的生长。

关键词: 单壁碳纳米管; 化学气相沉积; 可控生长; 直径; 金属催化剂; 前驱体; 纳米颗粒

中图分类号: O643

1 引言

单壁碳纳米管的结构可控生长是其在生物成像、量子信息处理、微电子学、能量存储与转换等高端应用中所面临的关键挑战^{1–6}。半导体性单壁碳纳米管的带隙随着管径的增大而减小。因此, 通过对单壁碳纳米管直径的控制, 就可以调控其带隙, 从而调节碳纳米管的发光波长和导带、价带的位置, 以匹配应用的要求。例如, 对于生物深层组织的荧光成像而言, 荧光探针分子的理想发射波长应处于第二近红外窗口(1000–1400 nm)⁷。与这一发射波长范围相对应的是直径在0.8–1.2 nm之间的单壁碳纳米管。再比如, 少量共价功能化基团修饰的单壁碳纳米管具有很高的室温单光子发射纯度, 是极具应用前景的单光子光源⁴。在量子信息处理器件中, 单光子光源的理想发射波长是1550 nm。由于共价修饰带来的缺陷一般会使单壁碳纳米管的发射峰红移100–300 meV, 因此原始发射波长在1100–1400 nm的单壁碳纳米管最适合于这一应用。与这一发射波长范围相对应的是直径在0.9–1.2 nm之间的单壁碳纳米管。

在化学气相沉积法 (Chemical vapor deposition, CVD) 生长碳纳米管的过程中, 控制单壁碳纳米管的直径主要有两个关键, 其一是对催化剂尺寸分布的调控, 其二是对CVD生长条件的控制^{8–11}。首先, 催化剂的尺寸分布会直接影响碳纳米管的直径分布。Li等人仔细研究了不同生长

条件下, 催化剂颗粒的尺寸分布和单壁碳纳米管直径分布的变化情况¹²。他们发现, 碳纳米管的直径分布总是跟随着催化剂颗粒的尺寸分布而变化。因此, 合成尺寸均一可控的催化剂是碳纳米管直径可控生长的关键。催化剂载体通常可以发挥稳定催化剂尺寸、限制其团聚的作用。例如, He等人发现, 利用MgO载体与Co催化剂之间的晶格错配, 可以有效地Co颗粒的尺寸, 从而生长出直径较小且分布较窄的单壁碳纳米管^{13,14}。沸石^{15,16}、介孔氧化硅^{17,18}等多孔载体, 也可以通过纳米尺寸的孔道限制催化剂的大小。

在CVD反应过程中, 碳源的种类^{19,20}、分压^{21,22}、碳源与氢气的比例^{23,24}等条件均会影响碳纳米管的直径分布。不同种类的碳源分子在催化剂上裂解形成碳物种的能力各不相同。碳供给能力的差异, 会影响催化剂生长碳纳米管的直径。碳源的分压也会直接影响催化剂上碳供给的速率。Liu等人发现, 随着乙烷碳源分压降低, 碳纳米管的平均直径逐渐减小²¹。他们认为, 在一定的供碳速率下, 催化剂颗粒存在着某一最优尺寸。尺寸过大或过小的催化剂均不能有效生长碳纳米管。由于小尺寸的催化剂催化活性更高, 在碳源分压降低时, 适合于生长碳纳米管的催化剂尺寸也随之减小, 因此会生长出直径更小的碳纳米管。碳源分压还可以通过影响催化剂上碳纳米管的成核时间来影响其直径。Chen等人发现, 随着一氧化碳碳源压力

的升高,生长出的碳纳米管直径逐渐减小²²。他们认为,碳源压力较高时,催化剂颗粒只需要较短的时间就可以达到溶碳饱和,开始碳纳米管的成核、生长过程。由于CVD过程中催化剂颗粒往往会因奥斯特瓦尔德熟化而不断长大,因此更短的成核时间就意味着成核时催化剂的尺寸更小,因此最终碳纳米管的直径也更小。在使用烃类、醇类碳源生长碳纳米管时,往往会加入氢气,调节生长情况。由于氢气是这些碳源裂解反应的产物之一,因此氢气的浓度会影响碳源裂解反应的平衡。同时,氢气对碳纳米管有一定的刻蚀作用,也会影响其直径分布^{23,24}。

Fe、Co均是生长碳纳米管常用的催化剂。Robertson等人发现,Fe与Co在催化生长碳纳米管时,存在一定的协同作用,可以提高碳纳米管的生长效率²⁵。Maruyama等人使用多孔的USY型沸石作为载体,负载FeCo双金属催化剂,生长出了直径在0.8–1.2 nm的小直径单壁碳纳米管¹⁵。沸石的多孔结构可能起到了限制催化剂尺寸的作用。但沸石载体较难除去,这给碳纳米管的应用带来了一定的不便。

本文中,我们使用MgO作为载体负载FeCo催化剂生长单壁碳纳米管,并对其直径进行调控。FeCo催化剂可以高效地生长单壁碳纳米管。MgO载体使用稀酸浸泡即可去除,非常简便,便于后续应用中碳纳米管的溶液分散。我们研究了前驱体浸渍过程中Fe、Co金属盐的种类、浸渍pH、络合试剂等条件和CVD生长过程中碳源种类、碳氢比例、生长温度等条件对于生长出的碳纳米管直径的影响。在优化的条件下,使用FeCo/MgO催化剂生长出直径在0.9–1.2 nm的单壁碳纳米管。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验使用的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (纯度98.5%)、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (纯度99.5%)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度98.5%)、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (纯度99.5%)购自西陇化工公司; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度99.5%)、轻质氧化镁(纯度98.5%)购自国药试剂公司; $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (纯度95%)购自麦克林生化试剂公司; 乙二胺四乙酸(分析纯)、无水乙醇(分析纯)购自北京北化精细化学公司; 脱氧胆酸钠(BioXtra级, 纯度98%)购自Sigma公司; 氩气、氢气、甲烷(纯度99.999%)购自北京华元气体公司; 超纯水(18.2 M Ω)由Millipore Simplicity超纯水机制备。

碳纳米管的生长在自行搭建的气相沉积系统中进行。使用的管式炉(天津中环实验电炉有限公司)恒温区长度为6 cm; 石英管长度为1.0 m, 内径为2.1 cm。实验使用的拉曼光谱仪为Horiba Jobin-Yvon公司的LabRAM ARAMIS型拉曼光谱仪, 配有532、633 nm两个波长的激光。测试时激光光斑的直径约为2 μm 。吸收光谱仪为Perkin Elmer公司的Lambda 750型吸收光谱仪。X射线粉末衍射(XRD)测试是在PANalytical公司的X-Pert3型粉末X射线衍射仪上进行的。测试使用Cu K_α 辐射($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 40 kV, 40 mA)。

2.2 实验方法

2.2.1 制备催化剂前驱体

分别称取0.83 mmol Fe盐和Co盐, 并分别溶解于7.0 mL超纯水中。称取3.33 g (83 mmol)轻质MgO于33 mL超纯水中, 超声5 min至均匀分散。在搅拌下, 先后将Fe盐、Co盐溶液滴加至MgO悬浊液中(此时悬浊液中Co、Fe浓度均为0.16 mol·L⁻¹)。将悬浊液搅拌10 min, 再煮沸30 min, 冷却后抽滤, 并用超纯水、无水乙醇各洗涤两次, 在烘箱中120 °C干燥12 h, 即可得Mg : Fe : Co摩尔比为100 : 1 : 1的FeCo/MgO催化剂前驱体。

2.2.2 CVD生长单壁碳纳米管

1)称取约50 mg催化剂前驱体于7 cm × 0.5 cm的瓷舟中, 推入管式炉中央。2)灼烧: 在空气气氛中升温至700 °C, 灼烧3 min; 通入Ar 200 sccm (standard cubic centimeter per minute) 4 min, 以排出空气, 同时将炉温升至900 °C。3)还原: 升温至900 °C后, 通入Ar 100 sccm、H₂ 50 sccm, 保持3 min, 以还原得到金属催化剂。4)生长: 在200 sccm的Ar保护下将炉温调整至实验设计的生长温度, 使200 sccm的Ar经过乙醇鼓泡器(冰水浴恒温)后通入石英管内, 同时通入H₂ 30 sccm, 或通入CH₄ 325 sccm、H₂ 30 sccm, 开始生长; 生长过程持续15 min。5)降温: 生长结束后, 依次在H₂、Ar氛围的保护下降至室温。

3 结果与讨论

首先, 我们比较了分别使用两种常用的碳源—甲烷和乙醇, 生长出的碳纳米管在直径上的差别。图1中分别展示了使用铁、钴的硝酸盐、乙酸盐和硫酸盐催化剂前驱体生长出的碳纳米管拉曼光谱。比较上述样品拉曼光谱图中的径向呼吸模(Radial breathing mode, RBM)峰位可以发现, 使用乙醇生长的碳纳米管在较低波数的RBM峰总是弱于使用甲烷生长的碳纳米管样品, 而在较高波

数的RBM峰相对较强。这意味着乙醇生长的碳纳米管直径小于甲烷生长的样品。这样的现象可能是由于乙醇与甲烷在催化生长过程中供碳速率的差异所造成的。碳纳米管的催化生长一般遵循气液固(Vapor-liquid-solid)机理,即气相的碳源分子在液相的催化剂上裂解,碳原子溶解进入催化剂中,直至达到饱和、开始析出,形成碳纳米管的帽端,进而生长碳纳米管。相比甲烷分子而言,乙醇分子相对更容易裂解,供碳速率较高。因此在乙醇充当碳源时,催化剂可以在更短的时间内达到溶碳量饱和,开始碳纳米管的成核生长过程。这就意味着催化剂颗粒在开始生长之前,发生团聚、长大的时间也更短,因此可以减小碳纳米管的平均直径。提高供碳速率时碳纳米管平均直径减小的现象,在使用Co¹⁸、Ni²⁶催化剂生长碳纳米管的研究中也有报道。因为在多种不同的催化剂制备条件以及碳纳米管生长条件下,乙醇碳源相比甲烷碳源总是更倾向于生长小直径的碳纳米管,所以在后续实验中,我们均采用乙醇作为碳源生长碳纳米管。

图1 碳源对碳纳米管直径的影响

Fig. 1 The effect of carbon source on the diameter of single-walled carbon nanotubes (SWNTs).

The SWNTs were grown using various catalyst precursors, including nitrates (a), acetates (b), and sulfates (c) of Fe and Co. The spectra of SWNTs grown using either ethanol or methane as the carbon source were compared in each panel.

选定碳源后,我们研究了催化剂前驱体的种类对于碳纳米管直径的影响。我们分别使用硝酸铁与硝酸钴、硫酸亚铁铵与硫酸钴、硫酸亚铁铵与乙酸钴,制备Mg:Fe:Co摩尔比为100:1:1的FeCo/MgO催化剂前驱体,并在相同条件下生长碳纳米管。三种前驱体生长的碳纳米管分别以硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐标记。拉曼光谱中,使用硫酸盐前驱体生长的碳纳米管RBM峰大致出现在更高波数(图2)。为了更仔细地分析上述样品中碳纳米管的直径分布情况,我们对上述拉曼光谱进行分峰拟合(图2)。我们选取RBM峰集中的100–300 cm⁻¹区域进行分峰拟合,峰形采用洛伦兹峰。从每个分出的RBM峰的峰位,可以计算出其对应的单壁碳纳米管直径。考虑到我们的样品是负载型催化剂生长的体相单壁碳纳米管,这里选用的RBM峰位 ω (cm⁻¹)与单壁碳纳米管管径 d_t (nm)之间的

图2 前驱体盐种类对碳纳米管直径的影响

Fig. 2 The influence of precursor salt type on the diameter of SWNTs.

Raman spectra (a, b) of SWNTs grown using the acetates, sulfates, and nitrates as the catalyst precursors and the multi-peak fitting analysis results (c–h) of each spectrum are shown respectively.

关系式为 $\omega = 227.0/d_t - 0.3$ ^{27,28}。RBM峰的峰面积与其对应单壁碳纳米管的含量直接相关。由于样品中单壁碳纳米管的直径主要集中在1–2 nm之间, 因此我们在分析时假设各直径的单壁碳纳米管RBM声子的拉曼散射截面均相同, 并根据各RBM峰的峰面积计算了相应直径的单壁碳纳米管的相对含量、加权平均直径和加权平均标准差(图3)。从这些数据中, 我们可以更清楚地发现, 在三种前驱体生长的样品中, 硫酸盐生长的单壁碳纳米管直径最小(1.25 ± 0.23 nm, 532 nm激发; 1.36 ± 0.28 nm, 633 nm激发)。

这一现象可能是由不同前驱体盐的水解难易程度差异所造成的。在溶液蒸发过程, 金属盐通常会发生水解, 形成氢氧化物或氧化物²⁹。前驱体水解程度越剧烈、团聚情况越严重时, 最终形成的催化剂颗粒尺寸也就越大, 因此会造成碳纳米管直径的增大。从水解的难易程度来说, 由于硫酸不易挥发, 而硝酸和乙酸都有较高的挥发性, 因此硫酸盐在溶液蒸发过程中最难水解, 而乙酸盐与硝酸盐都会发生更为严重的水解, 颗粒尺寸更大。我们对上述所有实验中浸渍制备的催化剂前驱体和还原后得到的催化剂进行了XRD测试。得到的谱图中仅有MgO与Mg(OH)₂的衍射峰, 没有任何Fe、Co物相的衍射峰。这说明Fe、Co均匀分散在了MgO载体表面, 没有发生明显团聚。由于Fe、Co物相

的晶粒尺寸较小, 并且可能晶化程度较低, 所以在XRD谱图中不能观测到Fe、Co物相的衍射峰。基于上述结果, 在后续实验中, 我们均采用硫酸盐前驱体生长碳纳米管。

浸渍过程的pH同样会影响碳纳米管的直径分布。在使用硫酸盐前驱体浸渍时, 当pH由10–11降低至9–10时, 生长出的碳纳米管RBM峰位明显更集中于高波数区域(图4), 管径变减小。这很可能是由于pH减小抑制了金属盐的水解, 造成催化剂尺寸减小所致。但是, 由于MgO载体在pH低于9时即开始溶解, 限制了pH的调节范围, 因此并未能在更低pH下进行浸渍实验。

我们进而研究了CVD生长过程中, 乙醇与氢气的比例对碳纳米管管径的影响。我们将Ar载乙醇的流量固定在200 sccm, 在0–80 sccm的范围内调节氢气流量。随着氢气流量由0开始逐渐增加, 拉曼光谱中100–180 cm⁻¹的RBM峰逐渐减弱或消失(对应直径在2.4–1.3 nm的单壁碳纳米管), 而200 cm⁻¹以上的RBM峰逐渐增强(对应直径小于1.2 nm的单壁碳纳米管, 如图5所示)。这说明, 随着CVD

图3 三种不同前驱体盐生长出碳纳米管的直径分布

Fig. 3 Diameter distribution of SWNTs grown from sulfate (a, b), acetate (c, d), and nitrate (e, f) precursors.

The relative abundances at each tube diameter were calculated based on the RBM peak areas from multi-peak fitting analysis of the Raman spectra.

图4 浸渍 pH 对碳纳米管直径的影响

Fig. 4 The influence of impregnating pH on the diameter of SWNTs.

Raman spectra of SWNTs grown by impregnating the sulfate catalyst precursors at different pH.

图5 碳氢比例对碳纳米管直径的影响

Fig. 5 The influence of carbon-hydrogen ratio on the diameter of SWNTs.

Raman spectra of SWNTs grown under a fixed ethanol flow and various hydrogen flows.

气氛中碳氢比的降低,生长的碳纳米管直径逐渐减小。这可能是由于氢气的相对含量影响了供碳速率,从而影响了生长碳纳米管的直径。由于催化剂的尺寸越小,其催化活性就越强,因此在一定的供碳速率下,只有尺寸合适、催化能力与供碳速率相匹配的催化剂颗粒,才能催化生长碳纳米管²¹。对于尺寸过小的催化剂而言,由于催化剂活性过高,生长出的石墨化碳层很快就会将催化剂包覆,阻隔催化剂接触新的碳源分子,因而发生失活;而对于尺寸过大的催化剂,由于催化活性不足,难以得到足够的碳,达到饱和,因此难以催化碳纳米管成核生长。随着供碳速率的降低,适宜生长碳纳米管的催化剂尺寸也减小,因此当氢气流量增加、供碳速率降低时,生长的碳纳米管直径也逐渐减小。当氢气流量过高时(大于40 sccm),由于氢气的刻蚀作用,碳纳米管的生长受到抑制,拉曼光谱中的RBM峰明显减弱,直至消失。上述实验中氢气流量为30 sccm时,生长出的碳纳米管主要集中在0.9–1.2 nm的范围之内,但仍然含有一些更大直径的碳纳米管(1.6 nm左右)。

最后,我们发现在制备催化剂前驱体时,加入具有配位络合作用的分子乙二胺四乙酸(EDTA),研究其对于碳纳米管直径分布的影响。我们在催化剂浸渍步骤前,向金属盐溶液中加入5倍于金属摩尔量的EDTA,并在相同的条件下制备催化剂、生长碳纳米管。与未加入EDTA的生长结果相比,加入EDTA后生长的碳纳米管拉曼光谱中的RBM峰向高波数区域集中(图6a–f)。经分峰拟合分析,我们计算出,在未加入EDTA时,样品中单壁碳纳米管的加权平均直径、加权平均标准差为 1.08 ± 0.09 nm (532 nm激发)、 1.26 ± 0.28 nm (633 nm激发)。其中,直径在0.9–1.2 nm的范围之内的单壁碳纳米管含量小于80% (532 nm激发为78%、633 nm激发为79%)。而加入EDTA后生长的单壁碳纳米管的加权平均直径、加权平均标准差为 0.99 ± 0.05 nm (532 nm激发)、 1.10 ± 0.16 nm (633 nm激发)。其中,直径在0.9–1.2 nm的范围之内的单壁碳纳米管占全部激发出的碳纳米管的含量接近100% (532 nm激发为100%、633 nm激发为97%)。为更充分地表征这一样品中碳纳米管的管径分布,我们将这一样品分散在1%的脱氧胆酸钠水溶液中,测试其紫外可见近红外吸收光谱(图6g)。光谱中S11区域主要的吸收峰来自(10,5)、(8,7)、(8,6)、(7,6)、(9,4)手性碳纳米管,其对应直径为1.04–0.88 nm。这部分碳纳米管可以与拉曼光谱中得到的直径范

图6 EDTA 络合剂对碳纳米管直径的影响

Fig. 6 The effect of EDTA complexing agent on the diameter of SWNTs.

Raman spectra (a, b) of SWNTs grown with or without EDTA as the complexing agent during the impregnation and the multi-peak fitting analysis results (c–f) of each spectrum, respectively. The absorption spectrum of the grown SWNTs is shown in panel (g).

围相吻合。由于1400 nm以上水分子出现吸收峰,因此噪音很大,难以获得有效信号。在我们的吸收光谱表征中,没有获得直径在1.0–1.2 nm范围碳纳米管的信号。此外,在1000 nm附近,还有较弱的来自(7,5)、(6,5)手性碳纳米管的吸收峰,其直径在0.8 nm左右。EDTA对直径的调控作用可能源于其与金属离子的配位络合能力。EDTA与Fe、Co等金属离子配位形成络合物时,可以抑制其水解沉淀,因此可能起到了限制催化剂颗粒尺寸的作用。加入EDTA络合剂生长出的单壁碳纳米管直径几乎全部落在0.9–1.2 nm的范围之内。该碳纳米管样品的直径分布可以很好地满足近红外荧光生物成像

和量子器件单光子光源对于碳纳米管样品的要求。

4 结论

我们使用MgO作为载体负载FeCo催化剂生长单壁碳纳米管,并研究了催化剂制备和CVD生长条件对碳纳米管直径的影响。使用干燥过程中水解能力较弱的硫酸盐前驱体生长得到的碳纳米管直径小于使用硝酸盐和乙酸盐前驱体生长的结果。降低浸渍pH、加入络合剂EDTA也有利于抑制前驱体的水解、控制催化剂的尺寸,从而生长出直径较小的单壁碳纳米管。在CVD生长过程中,使用乙醇作为碳源生长出的碳纳米管直径小于使用甲烷作为碳源生长的结果。较低的碳氢比例也有利于小直径碳纳米管的生长。在优化的条件下,直径在0.9–1.2 nm范围内的单壁碳纳米管含量很高。这一直径分布可以很好地满足近红外荧光生物成像和量子器件单光子光源等应用对于单壁碳纳米管样品的要求。

References

- (1) De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. *Science* **2013**, *339*, 535. doi: 10.1126/science.1222453
- (2) Hong, G.; Diao, S.; Antaris, A. L.; Dai, H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10816. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00008
- (3) Zhang, R.; Zhang, Y.; Wei, F. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3661. doi: 10.1039/C7CS00104E
- (4) He, X.; Htoon, H.; Doorn, S. K.; Pernice, W. H. P.; Pyatkov, F.; Krupke, R.; Jeantet, A.; Chassagneux, Y.; Voisin, C. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 663. doi: 10.1038/s41563-018-0109-2
- (5) Rao, R.; Pint, C. L.; Islam, A. E.; Weatherup, R. S.; Hofmann, S.; Meshot, E. R.; Wu, F.; Zhou, C.; Dee, N.; Amama, P. B.; *et al.* *ACS Nano* **2018**, *12*, 11756. doi: 10.1021/acsnano.8b06511
- (6) Zhang, S.; Zhang, N.; Zhang, J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 54. [张树辰, 张娜, 张锦. 物理化学学报, **2020**, *36*, 54.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201907021
- (7) Welsher, K.; Sherlock, S. P.; Dai, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 8943. doi: 10.1073/pnas.1014501108
- (8) Li, M.; Liu, X.; Zhao, X.; Yang, F.; Wang, X.; Li, Y. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 29. doi: 10.1007/s41061-017-0116-9
- (9) He, M.; Zhang, S.; Wu, Q.; Xue, H.; Xin, B.; Wang, D.; Zhang, J. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1800805. doi: 10.1002/adma.201800805
- (10) Yang, F.; Wang, M.; Zhang, D.; Yang, J.; Zheng, M.; Li, Y. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2693. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00835
- (11) Zhang, Z.; Yao, Y.; Li, Y. *Sci. China Chem.* **2020**, *50*, 1188. [张则尧, 姚艺希, 李彦. 中国科学: 化学, **2020**, *50*, 1188.] doi: 10.1360/SSC-2020-0115
- (12) Peng, F.; Luo, D.; Sun, H.; Wang, J.; Yang, F.; Li, R.; Yang, J.; Li, Y. *Chin. Sci. Bull.* **2013**, *58*, 433. doi: 10.1007/s11434-012-5588-y
- (13) He, M.; Jiang, H.; Liu, B.; Fedotov, P. V.; Chernov, A. I.; Obraztsova, E. D.; Cavalca, F.; Wagner, J. B.; Hansen, T. W.; Anoshkin, I. V.; *et al.* *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1460. doi: 10.1038/srep01460
- (14) He, M.; Jiang, H.; Kauppi, I.; Fedotov, P. V.; Chernov, A. I.; Obraztsova, E. D.; Cavalca, F.; Wagner, J. B.; Hansen, T. W.; Sainio, J.; *et al.* *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5883. doi: 10.1039/C3TA15325H
- (15) Maruyama, S.; Kojima, R.; Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Kohno, M. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 229. doi: 10.1016/S0009-2614(02)00838-2
- (16) Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Murakami, Y.; Hayashida, Y.; Maruyama, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 198. doi: 10.1016/j.cplett.2004.01.116
- (17) Lim, S.; Ciuparu, D.; Pak, C.; Dobek, F.; Chen, Y.; Harding, D.; Pfefferle, L.; Haller, G. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11048. doi: 10.1021/jp0304778
- (18) Chen, Y.; Ciuparu, D.; Lim, S.; Yang, Y.; Haller, G. L.; Pfefferle, L. *J. Catal.* **2004**, *226*, 351. doi: 10.1016/j.jcat.2004.04.022
- (19) Wang, B.; Poa, C. H. P.; Wei, L.; Li, L.-J.; Yang, Y.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9014. doi: 10.1021/ja070808k
- (20) He, M.; Magnin, Y.; Jiang, H.; Amara, H.; Kauppinen, E. I.; Loiseau, A.; Bichara, C. *Nanoscale* **2018**, *10*, 6744. doi: 10.1039/c7nr09539b
- (21) Lu, C.; Liu, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20254. doi: 10.1021/jp0632283
- (22) Wang, B.; Wei, L.; Yao, L.; Li, L.-J.; Yang, Y.; Chen, Y. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14612. doi: 10.1021/jp0762525
- (23) Zhang, G.; Mann, D.; Zhang, L.; Javey, A.; Li, Y.; Yenilmez, E.; Wang, Q.; McVittie, J. P.; Nishi, Y.; Gibbons, J.; *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 16141. doi: 10.1073/pnas.0507064102
- (24) Zhang, G.; Qi, P.; Wang, X.; Lu, Y.; Mann, D.; Li, X.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6026. doi: 10.1021/ja061324b
- (25) Hardeman, D.; Esconjauregui, S.; Cartwright, R.; Bhardwaj, S.; D'Arsié, L.; Oakes, D.; Clark, J.; Cepek, C.; Ducati, C.; Robertson, J. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 044308. doi: 10.1063/1.4906846
- (26) Chen, Y.; Wang, B.; Li, L.-J.; Yang, Y.; Ciuparu, D.; Lim, S.; Haller, G. L.; Pfefferle, L. D. *Carbon* **2007**, *45*, 2217. doi: 10.1016/j.carbon.2007.06.022
- (27) 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.; *et al.* *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 241403. doi: 10.1103/PhysRevB.77.241403
- (28) Zhang, D.; Yang, J.; Li, Y. *Small* **2013**, *9*, 1284. doi: 10.1002/sml.201202986
- (29) Ding, L.; Zhou, W.; Chu, H.; Jin, Z.; Zhang, Y.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4109. doi: 10.1021/cm061122e