单壁碳纳米管的直径可控生长

张则尧^{1,2,3,4}, 姚艺希², 李彦^{2*}

1. 北京大学深圳研究院, 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. 北京大学工学院, 北京 100871

4. 深港产学研基地, 深圳 518057

*通讯作者, E-mail: yanli@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-07-02; 接受日期: 2020-08-12; 网络版发表日期: 2020-09-14

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

摘要 单壁碳纳米管具有十分独特的结构和优异的性质, 在许多领域都有重要的应用前景. 单壁碳纳米管的直径可控生长是碳纳米管合成中的基础问题之一. 在这篇综述中, 我们从催化剂的尺寸控制和生长条件的调控两个方面讨论了单壁碳纳米管直径可控生长的策略. 设计合成尺寸均一的催化剂, 防止催化剂的团聚和熟化, 是控制催化剂尺寸的主要问题. 碳源的种类与浓度、生长温度以及其他气体组分等化学气相沉积条件也会显著影响碳纳米管的直径分布. 有效控制催化剂的尺寸, 再结合对化学气相沉积生长条件的合理调控, 才能实现单壁碳纳米管的直径可控生长.

关键词 单壁碳纳米管, 化学气相沉积, 可控生长, 直径

1 引言

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)在过去的30年间跻身最受关注和被广泛研究的材料之列, 这是因为独特的结构所赋予碳纳米管的优异性质, 使其在诸多领域存在广阔的应用前景, 例如能量存储与转换、显示器件、电子学、光电子学、生物医药、功能复合材料等^[1-8]. 结构可控的合成是碳纳米管在许多高端应用中所面临的关键挑战.

单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)可以看作是由单层石墨烯按照一定的方向卷

曲形成的封闭的一维中空管. 卷曲矢量 C_h 可以使用石墨烯二维晶胞的基矢 a_1 和 a_2 的线性组合进行表示, 即 $C_h=na_1+ma_2$ (图1), (n,m) 被称为单壁碳纳米管的手性指数. 当卷曲矢量与 a_1 的夹角(即手性角)为 0° 时, 碳纳米管末端呈锯齿状, 被称为锯齿型(zigzag)碳纳米管; 当手性角为 30° 时, 碳纳米管末端呈扶手椅状, 被称为扶手椅型(armchair)碳纳米管. 对于一根理想无缺陷的单壁碳纳米管而言, 手性指数 (n,m) 可以唯一地确定其几何结构和电子结构. 当 $n-m$ 可以被3整除时, 碳纳米管的费米能级附近存在连续的电子态, 表现为金属性; 反之, 则为半导体性. 对于半导体性碳纳米管而言, 其带

引用格式: Zhang Z, Yao Y, Li Y. Diameter controlled growth of single-walled carbon nanotubes. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1188–1204, doi: [10.1360/SSC-2020-0115](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0115)

图 1 单壁碳纳米管的结构示意图。 a_1 与 a_2 为石墨烯二维晶胞的基矢; 碳纳米管的卷曲矢量 C_h 由红色箭头表示。图中所示的碳纳米管手性为 (6,5) (网络版彩图)

Figure 1 Schematic of the structure of single-walled carbon nanotubes (SWNTs). a_1 and a_2 are the lattice unit vectors of the graphene sheet. The chiral vector C_h is marked red. The chirality of the SWNTs in the figure is (6,5) (color online).

隙与直径大致呈负相关, 即直径越大, 带隙越小^[9]。

碳纳米管的合成方法主要有化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)、电弧法、激光烧蚀法等。其中, CVD是研究最多, 也是目前碳纳米管的工业化生产中主要采用的方法。商业化的碳纳米管样品中, 著名的高压一氧化碳歧化法(high pressure CO disproportionation)^[10]和基于CoMo催化剂的CoMoCAT方法^[11,12]都属于CVD生长方法。基于流化床的CVD生长方法已经可以实现高达千吨级的单壁碳纳米管年产能^[13,14]。在CVD生长方法中, 可以对催化剂、生长条件、载体等参数进行细致的调控, 从而控制碳纳米管的生长过程。所以, 对于碳纳米管的结构可控合成而言, CVD是最为合适的生长方法。

对碳纳米管直径的控制是单壁碳纳米管结构可控生长中最基础的一步。由于半导体性碳纳米管的带隙与直径直接相关, 通过对直径的控制, 就可以调控其带隙, 以匹配应用的要求。同时, 对于碳纳米管直径的控制, 还有助于在合成后通过溶液分离的方法, 更好地实现对不同导电性和手性指数碳纳米管的分离。特别是在目前, 碳纳米管的导电性控制生长还不能完全实现, 手性控制生长只能在部分手性指数上实现的现状之下, 通过溶液分离方法得到目标性质的碳纳米管是一种非常重要的手段。此外, 碳纳米管的反应性、分散性等性质也受直径的影响。单壁碳纳米管的直径可控生长对研究和应用而言均有着十分重要的意义。因此, 本文将总结碳纳米管直径可控生长领域的发现和

认识, 为今后的相关研究奠定基础。

本文首先介绍了碳纳米管的生长机理, 以便深入地讨论直径可控生长的问题。随后, 本文分别从对催化剂尺寸的控制和对CVD条件的调控这两个角度, 讨论了单壁碳纳米管直径可控生长。最后, 本文讨论了这一领域目前面临的挑战与机遇。

2 单壁碳纳米管的生长机理

在CVD生长碳纳米管的过程中, 催化剂起到了十分关键的作用, Fe、Co、Ni、Cu等过渡金属是最为常用的碳纳米管生长催化剂^[15~17]。碳纳米管的生长一般遵循气-液-固(vapor-liquid-solid, VLS)机理或者气-固-固(vapor-solid-solid, VSS)机理(图2)。具体按哪种机理进行, 由催化剂的性质与CVD生长条件所决定。一般来说, 生长石墨化结构完好的单壁碳纳米管, 需要800℃甚至更高的温度。在这一温度下, 大部分金属催化剂纳米颗粒都会变为液态, 碳纳米管按照VLS机理生长。催化剂首先催化碳源分子的裂解; 形成的碳物种溶解在催化剂中, 直至达到饱和; 随后, 碳开始从催化剂中析出, 碳纳米管的帽端在催化剂表面成核, 进而生长成为碳纳米管。当在较低温度下生长碳纳米管, 或者使用高熔点的催化剂时, 生长会遵循VSS模式。在这一过程中, 碳物种可能只在催化剂表面迁移, 并不会溶解至催化剂内部^[18,19]。

根据碳纳米管与催化剂颗粒的结合方式, 碳纳米管的生长可以分为相切模式与垂直模式两种情况(图2)^[20]。在相切生长模式中, 碳纳米管的管壁沿着催化剂颗粒表面的切向生长, 碳纳米管直径近似等于催化剂直径。在垂直生长模式中, 碳纳米管的管壁与催化剂表面垂直, 这意味着碳纳米管的直径小于催化剂的直径。此外, 根据生长时催化剂与碳纳米管的位置, 还可以将生长分为底端生长和顶端生长。当催化剂与载体或基底有较强的相互作用时, 生长过程中催化剂往往会被锚定在载体上, 使碳纳米管从载体表面生长出去。这种情况被称为底端生长模式。相反, 当催化剂与载体间的相互作用较弱时, 催化剂颗粒在生长时可以被碳纳米管抬起, 处于碳纳米管的顶端。这种情况被称为顶端生长模式。

催化剂的组成、尺寸、表面结构、溶碳能力、熔点、与载体的相互作用等性质都会影响碳纳米管的生

图2 碳纳米管生长的VLS机理与VSS机理、相切模式与垂直模式的示意图^[17] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic of VLS and VSS mechanism and tangential and perpendicular mode of SWNT growth ^[17] (color online).

长情况. 碳纳米管可控生长的核心, 就是对生长过程中催化剂上发生的一系列反应的调控.

总的来说, 碳纳米管的直径控制生长, 需要以对催化剂的尺寸控制为基础, 再辅以生长条件的调控才可以实现.

3 对于单壁碳纳米管生长催化剂的调控

碳纳米管的直径受到催化剂尺寸的直接影响. 因此, 为控制碳纳米管的直径分布, 合成尺寸均一的催化剂是十分重要的. 在本节中, 我们讨论了合成尺寸均一的碳纳米管生长催化剂或其前驱体的方法, 催化剂与载体的相互作用对碳纳米管生长的影响, 以及双金属催化剂体系中对催化剂尺寸的控制.

3.1 合成尺寸均一可控的催化剂或前驱体

合成尺寸均一而可控的催化剂前驱体是获得均匀的催化剂纳米粒子进而实现碳纳米管直径可控生长的第一步. 针对这一问题, 研究者发展了一系列方法, 如使用多酸团簇作为前驱体、使用具有空心球状结构的

蛋白或具有特殊设计的高分子限制每个前驱体颗粒中金属原子的数量, 使用保护剂限制前驱体颗粒的尺寸等. 无论采用何种方法, 都要求能够控制前驱体的尺寸分布, 得到尺寸均一、分散良好、不易团聚的前驱体纳米颗粒.

多酸团簇是由多个过渡金属含氧酸根共用氧原子彼此连接形成的团簇. 相比于尺寸总有一定分布的金属纳米颗粒和金属氧化物纳米颗粒, 每一种特定结构的多酸团簇都具有完全一致的尺寸. 多酸团簇种类繁多, 有各种组成、尺寸、结构可供选择. 因此, 对于碳纳米管的直径控制而言, 多酸团簇是一类良好的前驱体.

Liu等^[21]首先报道了使用多酸团簇作为催化剂前驱体, 控制所生长的碳纳米管直径的研究. 他们使用了一种含30个Fe和84个Mo^[22]的多酸团簇来制备催化剂, 生长出了直径分布为 1.05 ± 0.18 nm的碳纳米管(图3(a)). 碳纳米管直径分布的相对标准差仅为17%. Anderson等^[22]进一步研究了使用这种{FeMo}多酸团簇生长碳纳米管的过程. 他们发现, 单个团簇中所含的金属数量可能并不足以形成合适尺寸的生长催化剂. 当团簇发生轻微聚集时形成的金属纳米粒子才能催化生长碳纳米管. 这说明, 在选择多酸团簇时, 需要充分考虑其中金属原子数量对于形成的催化剂尺寸的影响. 除了上述{FeMo}多酸团簇以外, 单金属的Mo多酸团簇^[23]、其他Fe-Mo多酸团簇^[23,24]以及Fe-W多酸团簇^[25]都可以作为催化剂前驱体生长碳纳米管.

Dai等^[26]利用铁蛋白合成出尺寸均一且可控的 Fe_2O_3 纳米颗粒, 并生长得到了直径可控的碳纳米管(图3(b)). 铁蛋白具有空心球状结构, 内腔尺寸约8 nm, 可以在内部储存Fe离子. 通过控制向空心的脱铁铁蛋白内填入的Fe离子的量, 即可调节合成出的 Fe_2O_3 纳米颗粒的尺寸. 他们分别合成了尺寸为 1.9 ± 0.3 nm和 3.7 ± 1.1 nm的 Fe_2O_3 纳米颗粒, 并用这些催化剂前驱体还原制备催化剂并生长出直径为 1.5 ± 0.4 nm和 3.0 ± 0.9 nm的碳纳米管. 类似的策略也成功地拓展至Co^[27]、Au^[28]等碳纳米管金属催化剂. 通过对铁蛋白的离心沉降, 可以进一步缩窄铁蛋白中Fe负载量的分布, 从而得到尺寸更为均一的催化剂纳米颗粒^[29]. DNA结合蛋白与铁蛋白类似, 也具有内腔, 可以储存Fe化合物. 使用这种前驱体, 也可以得到直径分布较窄的氧化物纳米颗粒(2.4 ± 0.5 nm)和碳纳米管(1.1 ± 0.3 nm)^[30].

图 3 合成尺寸均一的催化剂前驱体的方法。(a) {FeMo}多酸团簇的结构示意图与生长出的碳纳米管尺寸分布(1.05 ± 0.18 nm)^[21]; (b) 使用铁蛋白前驱体合成尺寸均一可控的Fe₂O₃纳米颗粒, 进而生长碳纳米管的示意图^[26]; (c) Fe-Mo纳米颗粒的透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)照片和尺寸分布(插图标尺: 4 nm)^[35] (网络版彩图)

Figure 3 Methods for synthesizing catalyst precursors of uniform size. (a) Schematic of the polyoxometalate cluster and diameter distribution of the SWNTs (1.05 ± 0.18 nm) [21]. (b) Schematic of the process for SWNT synthesis from the ferritin precursor [26]. (c) TEM images and size distributions of Fe-Mo nanoparticles (the scale bars in the insert is 4 nm) [35] (color online).

高分子的官能团和分子量灵活可调, 可以用来控制催化剂前驱体的尺寸。在分子中设计一些易于Fe、Co、Ni等金属离子配位的官能团, 例如氨基, 再控制每个高分子彼此分离, 在后续的处理中单独形成催化剂前驱体, 即可有效控制前驱体的尺寸分布。Dai等^[31]设计合成了一种树枝状的聚酰胺——胺高分子。每个树枝状高分子中的氨基最多可以结合64个Fe(III)离子。灼烧后得到的Fe₂O₃纳米颗粒尺寸分布为 1.2 ± 0.5 nm, 并生长出直径分布为 1.4 ± 0.3 nm的碳纳米管。虽然并没有实现令树枝状大分子上的每一个氨基都结

合一个Fe(III)离子的理想情况, 但是该分子可以有效地结合Fe(III)离子并且将其均匀分散。Liu等^[32,33]使用聚苯乙烯——聚乙烯基吡啶嵌段高分子(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine), PS-*b*-PVP)合成出尺寸可控的金属氧化物纳米颗粒。PS-*b*-PVP嵌段高分子中的PVP段可以与金属离子配位结合, 而PS段极性更小, 因此可以在甲苯溶剂中形成PS段在外、PVP段在内并与金属离子结合的球状反胶束。这样的反胶束高分子小球易于均匀分散, 因此可以制备分离的纳米颗粒。通过控制PS-*b*-PVP与Fe离子的比例, 他们制备出平均尺寸依次为6.6、3.0和1.9 nm的Fe₂O₃纳米颗粒, 并以其作为催化剂前驱体生长出直径分布依次为 2.7 ± 0.3 nm、 1.2 ± 0.1 nm和 0.9 ± 0.1 nm的碳纳米管。类似的方法还可以应用于控制Co、Ni、Mo等金属催化剂, 乃至Fe-Mo双金属催化剂的尺寸分布。

一个相近的思路是将金属直接结合在分子中, 如使用聚苯乙烯——聚二茂铁基硅烷嵌段高分子(poly(styrene-*b*-polyferrocenylsilane, PS-*b*-PFS)^[34]。高分子中的PFS段含有Fe, 通过控制PFS段的聚合度, 即可控制得到的Fe₂O₃纳米颗粒的尺寸。

除了使用大分子来限制金属催化剂前驱体的尺寸以外, 用小分子保护剂调控纳米颗粒的大小也是一种常见的策略。Liu等^[35]使用辛酸和二异辛胺作为保护剂, 通过金属羰基配合物的热裂解反应, 在二辛醚中合成出了直径分布很窄的Fe-Mo纳米颗粒。在不同的实验条件下, Fe-Mo纳米颗粒的平均直径可以在3~14 nm之间调控。纳米颗粒直径分布的相对标准差仅为7%~8% (图3(c))。Lieber等^[36]发现, 当使用长链羧酸作为保护剂时, 羧酸碳链约长, 则合成出的Fe纳米颗粒尺寸越小。他们分别使用油酸(十八烯酸)、十二烷酸、辛酸作为保护剂, 合成的Fe纳米颗粒尺寸分布依次为 3.2 ± 0.8 nm、 9.0 ± 0.9 nm和 12.6 ± 1.7 nm的Fe纳米颗粒。相应生长出的碳纳米管直径分布依次为 2.6 ± 0.8 nm、 7.3 ± 2.2 nm和 11.7 ± 3.2 nm。

3.2 载体对金属催化剂尺寸的控制

催化剂前驱体通常需要经过灼烧、还原等处理才能转变为生长碳纳米管的催化剂。这一过程往往伴随着金属原子的迁移和向载体的扩散、纳米颗粒的团聚和熟化等现象。这些都会影响催化剂的尺寸分布, 从而改变生长出的碳纳米管的直径分布, 甚至在通入碳源

开始生长以后, 催化剂的尺寸分布仍然可能继续发生改变. 因此, 前驱体的尺寸均一, 并不意味着一定可以生长出直径均一的碳纳米管. 通过合理设计载体, 利用载体与催化剂之间的相互作用限制团聚和熟化, 对于控制金属催化剂的尺寸分布是十分重要的.

在负载型催化剂中, 载体表面的一些正氧化态的金属物种可以与催化剂金属形成较强的相互作用, 产生锚定作用, 这会在一定程度上减弱Ostwald熟化过程, 促进催化剂的稳定分散^[37]. 这种锚定作用有助于控制催化剂的尺寸. 以负载于SiO₂上的Co催化剂为例, 在高温下, Co会与SiO₂反应形成表面硅酸钴物种^[38,39]. 在还原过程中, 硅酸钴中的Co(II)被部分还原为金属Co^[40], 而未被完全还原的Co(II)、Co(I)物种可锚定金属Co (图4). 被锚定的金属Co纳米颗粒在还原过程中更加稳定, 不易团聚和熟化^[38,39,41]. 对于浸渍法制备的Co/SiO₂催化剂而言, Co前驱体的选择会对锚定作用强弱产生很大的影响. Li等^[38]比较了使用4种不同的Co盐前驱体(硝酸钴、乙酸钴、乙酰丙酮酸钴(II)、乙酰丙酮酸钴(III))浸渍制备的Co/SiO₂催化剂在生长碳纳米管时的区别. 程序升温还原实验的结果表明, 两种乙酰丙酮酸钴浸渍的Co/SiO₂催化剂中, Co与SiO₂结合得十分紧密, 而硝酸钴、乙酸钴浸渍的催化剂中, Co与SiO₂结合得较弱, 容易被还原. 他们认为, 这一结合力大小的差异, 正是源于不同Co前驱体在SiO₂表面形成表面硅酸钴物种多少的差异. 形成的表面硅酸钴物种越多, 则锚定作用越强, Co颗粒越不容易团聚、长大, 从而有更多的Co颗粒保持在适宜催化生长碳纳米管的尺寸范围内. 对Fe/SiO₂^[42]、Ni/SiO₂^[42]、Ni/MgO^[43]等催化剂体系而言, 也会在合适的条件下形成相应的金属硅酸盐, 并产生类似的锚定作用.

为促进表面硅酸钴物种的形成, 增强Co/SiO₂催化剂中的锚定作用, 研究者使用溶胶凝胶法^[44]、原子层沉积法^[45]等合成方法, 使前驱体中的Co离子与SiO₂中的O键合. 在高温还原的条件下, 这些方法合成出的Co/SiO₂催化剂中, 载体都对Co纳米颗粒表现出了很强的稳定和分散作用.

Chen等发现, S对稳定SiO₂载体表面的Co催化剂有一定的作用. S可以通过CoSO₄前驱体引入^[46-50], 也可以通过H₂S气体引入^[51]. 他们发现, S会与Co形成Co₉S₈中间体, 然后进一步被还原为金属Co颗粒^[51]. 这种Co₉S₈中间体可能起到了限制Co颗粒团聚、长大的

图4 SiO₂载体表面未被还原的Co物种对金属Co纳米颗粒锚定作用的示意图. (a) 还原开始时, 一部分金属Co颗粒被锚定, 另一部分并未被锚定. (b) 随着还原进一步进行, 被锚定的Co颗粒保持尺寸不变, 而未被锚定的Co颗粒尺寸不断变大^[41].

Figure 4 Schematic of the anchoring effect from the unreduced Co species on the surface of SiO₂ support to the metallic Co nanoparticles. (a) When the reduction begins, a part of the Co particles are anchored while the others are not. (b) As the reduction continues, the anchored Co particles remain their sizes while the unanchored ones grow larger^[41].

作用.

He等^[18,52]报道了一种利用载体与金属之间的外延结构与晶格错配限制金属纳米颗粒尺寸的方法. 他们先让CoO与MgO形成固溶体Co_xMg_{1-x}O, 再在CO气氛中使Co纳米晶在MgO表面形成. 这样形成的Co纳米晶与MgO晶体之间呈现出外延关系. 但是, 由于金属Co与MgO之间存在明显的晶格错配(16%), Co纳米晶出现了较大的晶格畸变, 并且因此保持了较小的尺寸和较窄的直径分布(图5). 他们统计了生长出的57根碳纳米管, 直径分布为0.77±0.05 nm.

不过, 金属与载体之间的强相互作用, 除了可以稳定金属催化剂, 还可能造成金属物种的亚表面扩散, 即向载体内部的扩散(图6)^[53,54]. SiO₂表面蒸镀的Fe薄膜在Ar气氛下经过900℃退火1 min, 就可以在截面TEM图像中观察到嵌入SiO₂的Fe颗粒^[55]. 类似的, 通过截面TEM^[56]和扫描透射电子显微镜电子能量损失谱mapping^[57], 研究者发现Fe也会在高温下向AlO_x内部

图 5 晶格畸变限制的具有外延结构的Co/MgO催化剂. MgO上负载的Co纳米晶的HRTEM照片(a)与示意图(b). Co的(200)晶面与MgO的(200)晶面形成外延结构, 但有着很大的晶格错配, 因此在界面处Co出现了明显的晶格畸变. (c) 在原位环境TEM照片中, 可以观察到从这样的Co颗粒上生长出碳纳米管的帽端^[18] (网络版彩图)

Figure 5 Co/MgO catalyst with epitaxial structure restrained by the lattice deformations. (a) HRTEM image and (b) schematic of the Co/MgO catalyst demonstrating the epitaxial structure between the Co(200) planes and the MgO(200) planes as well as the interfacial misfit dislocations and the severe lattice deformations in the Co nanoparticle. (c) *In situ* HRTEM images showed carbon nanotube cap formation on epitaxial Co nanoparticles ^[18] (color online).

扩散. Park等^[58]利用这一扩散过程, 在Fe薄膜上覆盖一层 Al_2O_3 , 以扩散到 Al_2O_3 表面的Fe作为催化剂生长碳纳米管. 通过控制退火条件, 他们生长出了平均直径在0.8~1.4 nm之间可调且直径分布标准差只有0.1 nm的碳纳米管.

除了通过载体和金属之间的相互作用限制金属催化剂颗粒长大, 在使用多孔的载体时, 载体的孔道也可以限制催化剂的尺寸. Haller等^[41]发展了基于MCM-41等一系列有序介孔 SiO_2 载体的碳纳米管生长催化剂. 这类载体在多次连续生长后, 仍然可以保持原有的有序多孔结构. Co^[38,40,41,44,59-65]、Fe^[66]、Ni^[41]、Mo^[67]、Nb^[67]、Fe-Zn^[68]等金属都可以负载在MCM-41上, 催化生长碳纳米管. MCM-41是以长链烷基季铵盐的胶束作为软模板合成有序介孔 SiO_2 . 通过选择不同碳链长度的烷基季铵盐, MCM-41的孔径可在2~10 nm之间调整^[59]. Co-MCM-41在被还原时, MCM-41的孔结构会限制其中Co颗粒的长大、迁移、团聚, 从而控制其尺寸分布. Lim等^[63]发现, Co颗粒的尺寸与MCM-41的孔道尺寸呈线性关系. 同时, Co-MCM-41还可以利用Co在 SiO_2 表面的锚定作用, 与孔道的限制一同发挥作用, 稳定Co颗粒^[41]. 此外, 程序升温还原实验发现, MCM-41会降低 CoO_x 被还原成Co的速率, 因此更容易产生小的Co团簇, 从而催化生长更小直径的碳纳米管^[60]. 为了充分发挥有序介孔载体孔道的限制作用以及锚定作用, 催化剂金属的前驱体最好与载体充分混

图 6 Fe催化剂在 Al_2O_3 载体上的亚表面扩散过程. Fe/ Al_2O_3 催化剂生长碳纳米管30 s (a)和30 min (b)后的截面TEM照片. 其中的白色方框标出了Fe颗粒的位置. 插图是白色方框区域的快速傅里叶变换(fast Fourier transform, FFT)图像(右上角)和反向快速傅里叶变换图像(右下角, 只采用FFT图像中的初级衍射进行处理). (c) Fe颗粒相对于 Al_2O_3 载体位置的示意图^[58] (网络版彩图)

Figure 6 Subsurface diffusion of Fe catalyst on Al_2O_3 support. Cross-sectional TEM images of the following CNT growth for 30 s (a) and 30 min (b). Insets are the fast Fourier transform (FFT) images (top corners) and the inverse FFT images (bottom corners, using only the primary diffraction from the FFT images) from the areas in white squares, indicating the position of Fe particles. (c) Schematic of the location of the Fe particles with respect to the Al_2O_3 support ^[58] (color online).

合. 通过溶胶凝胶法, 可以让Co离子混入 SiO_2 的O-Si-O网络中^[44,59,64]. 这样, 可以减少金属Co颗粒在载体外表面形成的情况. 因为载体外表面的Co颗粒无法受到孔道的限制, 也通常不会受到很强的锚定作用, 容易团聚、长大, 一般不利于控制碳纳米管的直径. 在金属-MCM-41负载型催化剂的合成过程中, 金属负载量^[64]、溶液pH^[69]等条件也会对金属在载体中的分散情况有着很大的影响.

除有序介孔 SiO_2 以外, 其他多孔载体也可以发挥类似的孔道限制作用, 如Y沸石^[70,71]、多孔MgO^[72]等.

3.3 双金属催化剂体系

在碳纳米管直径可控生长的研究中, 有许多工作使用了双金属催化剂. 在很多双金属催化剂体系中, 其中的一种金属都起到了分散、稳定另一种金属, 防止其团聚的作用.

Resasco等^[11,12,73-76]对Co-Mo双金属催化剂体系进行了一系列探究, 针对Co、Mo在前驱体制备、还原生

成催化剂、碳纳米管催化生长一系列过程中的物种变化过程给出了解释. 在Co-Mo催化剂体系中, Mo与C的结合能较高, 单独使用Mo作为催化剂时, 不适合生长单壁碳纳米管; Co与C的结合能适中, 既不会阻碍碳单质的析出也不会阻碍碳纳米管帽端从金属颗粒上脱离, 是良好的碳纳米管生长的催化剂. Mo同时起到了分散、稳定Co及助催化剂的作用. 他们认为, Co-Mo催化剂在还原、生长的过程中, Mo会以 MoO_x 、 MoC_x 物种的形式存在. 这些物种可以起到稳定Co纳米颗粒, 限制其迁移、团聚的作用(图7(a)). 这与Co/ SiO_2 催化剂中, SiO_2 表面的Co(II)、Co(I)物种对金属Co颗粒的锚定作用有一些相似. Maruyama等^[77]发现, 增加Mo的含量或降低Co的含量, 可以有效减小碳纳米管的尺寸. 这佐证了Mo物种限制Co颗粒长大的作用. 使用Co-Mo催化剂, 在合适的生长条件下, 可以得到直径集中在0.8 nm附近的碳纳米管, 其中(6,5)碳纳米管的含量可达55%^[76].

Pfefferle等发现, Mn^[78]、Cr^[79]等金属组分可以发挥类似上述Mo金属的作用: 分散金属Co或金属Ni催化剂颗粒和提供锚定位点.

Maruyama等^[80]在研究Co-Cu双金属催化剂时发现, 金属Cu也能起到分散和稳定金属Co纳米颗粒的作用. 他们发现, 在同样的制备条件下, 单金属Co催化剂的尺寸分布为 3.5 ± 0.4 nm, 而双金属Co-Cu催化剂的尺寸分布中出现了两个高斯峰, 分别为 1.7 ± 0.4 nm和 6.8 ± 1.7 nm. 通过EDS mapping分析发现(图7(b)), 在尺寸较大的Co-Cu催化剂颗粒中, 可以观察到Co纳米颗粒被Cu分散、锚定. 在这些颗粒中, Co的尺寸也落在 1.7 ± 0.4 nm这一分布内, 并且总是暴露在颗粒表面. 在所有颗粒中, 有超过70%的Co颗粒均被Cu分散. Cu对Co的分散作用与前文中表面金属氧化态物种的锚定作用并不相同, 因为这里Cu已经被还原为金属单质. 他们认为, Cu与Co之间有着较强的黏附力, 但又难以互溶, 因此Cu才能发挥分散、稳定Co的作用. 使用Co-Cu双金属催化剂, 他们在不同条件下生长出的碳纳米管直径可以在0.75~1 nm之间调变.

He等^[81]比较了Fe-Cu/MgO与Fe/MgO催化剂催化生长碳纳米管的情况以及催化剂物种的变化. 他们发现, 在相同的条件下, Fe-Cu/MgO催化剂可以高效地生长单壁碳纳米管, 而Fe/MgO催化剂只能生长多壁碳纳米管. 他们认为, Cu除了起到稳定Fe纳米颗粒的作

图7 双金属催化剂中, 一种金属组分对另一种金属组分的稳定、分散作用. (a) 不同Co、Mo比例的催化剂在还原后的物种组成示意图^[74]; (b) EDS元素mapping图像展示出, Co颗粒被Cu颗粒分散^[80] (网络版彩图)

Figure 7 The stabilization and dispersion of one metal component to another metal component in bimetallic catalysts. (a) Schematic of the species composition of catalysts with different Co/Mo ratios after reduction ^[74]. (b) The EDS elemental mapping image shows that Co particles are anchored by Cu particles ^[80] (color online).

用, 还起到了帮助Fe还原的作用^[82,83]. 在Fe-Cu/MgO催化剂的还原过程中, Cu物种首先被还原为金属Cu, 而 H_2 、CO等还原剂分子从金属Cu表面到 FeO_x 物种的溢流过程辅助了Fe的还原. 这种温和的还原过程有助于减缓Fe颗粒的团聚和长大, 因此可生长出单壁碳纳米管. 在Fe-Mn/MgO催化剂体系中, Mn物种也起到了类似的作用^[84].

总的来说, 在双金属催化剂体系中, 控制碳纳米管生长直径最常见的机制是其中一种金属起到稳定、分散另一种金属的作用, 从而限制其团聚长大. 这样的机制可以通过氧化态表面物种的锚定作用实现, 如Mo、Mn、Cr对Co、Ni的作用, 也可以通过金属物相之间较

强的相互作用实现, 如Cu对Co、Fe的作用. 此外, Cu、Mn等金属还可以通过影响Fe的还原过程, 控制其尺寸. 在设计双金属催化剂体系时, 一般也会从上述机制出发.

4 CVD条件对碳纳米管直径分布的影响

在CVD生长碳纳米管的过程中, 碳源气体的成分、浓度、生长温度等条件会影响催化剂上碳源供给的速率和催化剂的活性. 而这会进一步影响各种碳纳米管成核的概率、生长速率以及生长寿命, 从而影响不同直径的碳纳米管的含量. 因此, CVD条件的控制对于碳纳米管的直径可控生长是至关重要的. 通过控制CVD条件, 可以进一步选择性地生长特定直径范围的碳纳米管.

4.1 碳源的影响

烃类、醇类以及CO等许多含碳分子都可以作为碳源生长碳纳米管. 碳源的组成和浓度会直接影响催化剂的碳供给情况, 对碳纳米管成核和生长过程有很大的影响.

Chen等^[85]比较了CO、C₂H₅OH、CH₃OH、C₂H₂四种碳源分子在Co-Mo/SiO₂催化剂上生长碳纳米管的情况. 从荧光光谱数据的对数正态分布拟合得到的平均管径依次为0.881、0.97、0.982和0.984 nm, 对数标准差lnσ依次为0.0793、0.164、0.145、0.135 (图8). 可以发现, CO生长的碳纳米管直径明显小于另外三种碳源, 管径分布也更窄. 这可以由碳源化学性质的差异来解释. CO转变为C的歧化反应是放热反应, 在生长碳纳米管的高温下, 不利于反应平衡向C一侧移动. 而C₂H₅OH等其他三种碳源转变为C的裂解反应是吸热反应. 因此在相近的条件下, CO作为碳源的供碳速率要小于C₂H₅OH等碳源. 所以, 用CO作为碳源生长的碳纳米管直径较小, 而用另外3种生长的碳纳米管直径较大. 此外, 由于C₂H₂含碳量高, 并且非常容易裂解, 因此需要在充分稀释后才能生长单壁碳纳米管. 不过, 由于荧光光谱检测器在大管径碳纳米管的荧光峰处检测能力较弱, 因此, 该分析可能低估了大管径碳纳米管的含量. 这可能是C₂H₅OH、CH₃OH、C₂H₂这三种碳源的生长结果没有表现出明显差异的原因之一. Haller等^[86]比较了CO和C₂H₅OH作为碳源在Ni-MCM-41催

图8 碳源种类对碳纳米管生长的影响. CO、C₂H₅OH、CH₃OH、C₂H₂四种碳源分子生长出碳纳米管的荧光光谱数据(a)和相应计算出的碳纳米管管径分布情况(b). 管径分布使用对数正态分布拟合, 其中的虚线标出了zigzag型和近zigzag型碳纳米管的位置^[85] (网络版彩图)

Figure 8 Effects of carbon source types on the growth of carbon nanotubes. (a) Fluorescence spectra of SWNTs grown from four carbon source molecules, CO, C₂H₅OH, CH₃OH, and C₂H₂, and (b) the corresponding diameter distribution. The diameter distribution is fitted using a log-normal distribution, where the dotted line indicates the position of zigzag and near-zigzag SWNTs ^[85] (color online).

化剂上生长碳纳米管的情况, Kauppinen等^[87]研究了在以Fe为催化剂的漂浮催化剂CVD生长中, CO和C₂H₅OH作为碳源的差异, 也都观察到了类似的现象.

碳源的种类还会影响碳纳米管的生长模式, 从而影响碳纳米管的直径. He等^[88]发现, 碳纳米管生长所采用的垂直或相切模式会随着碳源种类的改变而变化. 使用CO作为碳源时, 碳纳米管倾向于采取垂直生长模式, 而当碳源变为CH₄时, 碳纳米管倾向于采取相切生长模式. 由于相切模式生长时, 碳纳米管的直径与

催化剂直径接近, 而垂直模式生长时, 碳纳米管直径明显小于催化剂的直径, 在生长过程中切换上述两种碳源, 就可以在同一根碳纳米管中观察到3.5~0.7 nm这样显著的直径变化(图9)。结合理论计算的结果^[89,90], 他们认为使用不同碳源时催化剂颗粒中的溶碳量是影响生长模式的关键因素。金属颗粒在溶碳量较高时更倾向于浸润碳纳米管管壁, 因此采取相切模式生长。反之, 则倾向于采取垂直模式。生长模式对于碳纳米管直径控制的影响是比较复杂的。一方面, 调控生长模式, 可以在不改变催化剂尺寸的情况下影响碳纳米管直径。另一方面, 只有采取相切模式生长时, 才能有效地通过催化剂尺寸控制碳纳米管直径。

CO与醇类、烃类碳源的区别并不仅限于供碳能力的差异。CO的还原性更强, 对于Ni-MCM-41催化剂而言, 可以还原其表面的Ni(I)、Ni(II)等锚定物种, 削弱金属Ni颗粒与MCM-41表面的相互作用。从这一角度来说, CO会促使催化剂在生长过程中发生团聚、长大^[86]。而C₂H₅OH在裂解时会形成高活性的·OH自由基, 可能会对小直径碳纳米管产生一定的刻蚀作用, 使得碳纳米管的平均直径增加^[91]。

Hata等^[92]比较了C₂H₄和C₂H₅OH两种碳源在数种方法制备的Fe或Co催化剂上生长碳纳米管的情况。他们发现在给定的生长条件下, Fe催化剂可以很好地催化C₂H₄生长碳纳米管, Co催化剂可以很好地催化C₂H₅OH生长碳纳米管, 反之则不行。这可能是由于碳源分子与金属催化剂化学性质的差异造成的。不过, 总的来说, Fe、Co都是生长窗口较宽的金属。上述差异还可能来源于供碳条件与催化剂催化活性的匹配程度差异。由碳源分子的化学性质差异导致的在不同催化剂上生长碳纳米管的反应情况差异仍需要更进一步的研究。

碳源的分压也会直接影响碳供给速率。Liu等^[93]发现, 使用C₂H₆作为碳源, 在其浓度依次为140、1600、14400 ppm时, 生长得到的碳纳米管直径分布依次为0.91±0.18 nm、1.07±1.12 nm、1.78±1.08 nm。他们认为, 催化剂颗粒越小, 催化活性一般越高, 那么在一定的供碳速率下, 就存在着某一催化剂颗粒的最优尺寸。这个尺寸的催化剂, 催化能力恰巧匹配供碳速率, 适合生长碳纳米管; 尺寸过小的催化剂催化活性过高, 生长出的石墨化碳很快将催化剂包覆, 无法接触新的碳源分子, 因而生长终止; 尺寸过大的催化剂

图9 碳源对碳纳米管生长模式的影响。使用供碳能力较弱的CO作为碳源时, 碳纳米管倾向于采取垂直生长模式(a), 而使用供碳能力较强的CH₄作为碳源时, 碳纳米管倾向于采取相切生长模式(b)。在生长过程中切换两种碳源, 可以观察到碳纳米管的直径随之发生可逆的改变(c, d)^[88]

Figure 9 The influence of carbon source on the growth mode of SWNTs. When using CO as the carbon source, which has a weaker carbon feeding capacity, SWNTs tend to grow in the perpendicular mode (a), while when using CH₄ as the carbon source, which has a stronger carbon feeding capacity, the tangential growth mode takes place (b). (c, d) Switching between the two carbon sources during the growth process, the diameter of the SWNTs can be altered reversibly^[88].

催化活性不足, 在给定的供碳速率下难以催化生长碳纳米管(图10(a))。因此, 随着碳源分压增加, 适宜生长碳纳米管的颗粒尺寸也增加, 致使碳纳米管的平均直径增大。Maruyama等^[94]发现, 在低C₂H₅OH分压(5 Pa)以及低生长温度(500℃)的条件下, 可以有效地生长出(6,4)、(7,3)等直径在0.7 nm的小直径碳纳米管, 甚至(5,4)这样直径仅0.62 nm的碳纳米管。这样的结果也符合上述供碳速率对碳纳米管管径的影响规律。

Chen等^[95]研究了使用Co-Mo/SiO₂催化剂时, CO压力对碳纳米管生长情况的影响。他们发现, 随着CO的压力由18 bar降低至2 bar, 碳纳米管的主要手性由(6,5)先变为(7,5)再变为(7,6), 直径逐渐增大(图10(b))。并且这样的选择性只与CO的分压有关, 不受气体总压强影响。具体到每种手性的碳纳米管而言, 直径较小的(6,5)手性含量随着CO压强增大而增大; 直径居中的(7,5)、(8,4)手性含量随着CO压强增大呈现先增大后减小的趋势; 而直径较大的(7,6)、(9,4)、(8,6)手性含量随着CO压强的增大而逐渐减小(图10(c))。类似地,

图 10 碳源浓度对碳纳米管生长情况的影响. (a) 一定的碳供给速率下, 不同尺寸催化剂生长碳纳米管情况模型的示意图. 只有尺寸适中、催化活性合适的颗粒才能有效催化生长碳纳米管^[93]. (b, c) CO分压由18 bar逐渐减小至2 bar时, 生长出纳米管的荧光光谱图. 随着CO分压减小, 样品中主要的手性由(6,5)变为(7,5), 再变为(7,6), 直径逐渐增大^[95] (网络版彩图)

Figure 10 Effect of carbon source concentration on the growth of SWNTs. (a) Schematic of an activation model of the catalysts with a proper size at a certain carbon feeding rate. Only the particles with the moderate size and proper catalytic activity can effectively catalyze the growth of CNTs^[93]. (b, c) Fluorescence spectra of SWNTs grown under different CO partial pressure. As the CO partial pressure decreases gradually from 18 to 2 bar, the predominant chirality in the sample changes from (6,5) to (7,5), then to (7,6), and the diameter gradually increases^[95] (color online).

Pfefferle等^[78,96]发现, 使用CoMn-MCM-41催化剂时, 可以在CO碳源压力较高(5.8 bar)时生长(6,5)手性富集的碳纳米管. 上述CO压力对碳纳米管直径的影响并不符合前文讨论的供碳速率对碳纳米管管径的影响规律. Chen等认为, 这样的现象并非是由供碳速率的变化所致, 而是由于催化剂颗粒开始形成到催化碳纳米管成核的时间不同所致. 在通入CO后, 金属前驱体开始还原为金属催化剂颗粒, 并且逐渐熟化、团聚、长大. 而催化剂以VLS机理生长碳纳米管时, 需要达到C饱和和后, 才会开始碳纳米管的成核^[97,98]. 当CO压力较低时, 由于供碳速率较低, Co颗粒需要更长的时间才能达到C饱和. 这就使得Co颗粒有更长的时间长大, 因此生长出更大直径的碳纳米管. Pfefferle等^[61]研究Co-MCM-41催化剂时发现, CO压力较低时, 碳纳米管的直径分布更宽. 这可能也是由于CO压力较低时, Co颗粒有更长的时间发生熟化, 因此分布更宽.

4.2 其他气相组分的影响

除了通入碳源之外, 生长过程中, 通常还会向CVD系统中通入Ar、N₂等惰性气体和H₂. 惰性气体一般作为载气, 起到稀释碳源气体、调节碳源浓度, 以及调节总流量的作用.

H₂具有还原性, 对碳纳米管有一定的刻蚀作用^[99,100]. 此外, 由于H₂是许多烃类、醇类碳源裂解反应的产物之一, 因此会影响裂解反应的平衡. 从刻蚀作用的角度出发, 由于小直径碳纳米管的反应活性较高, 更容易被刻蚀, 因此增加H₂浓度可以在一定程度上增大碳纳米管的管径^[87,101].

O₂^[102]、H₂O^[25,103,104]、CO₂^[105]等分子具有氧化性, 也可以刻蚀碳纳米管, 影响管径分布. O₂对碳纳米管的刻蚀作用很强, 因此需要精细地控制使用浓度. 在生长时加入少量的O₂, 碳纳米管的管径会出现明显增大^[102,106]. 在生长碳纳米管的高温条件下, H₂O也可以发挥其氧化性, 刻蚀碳纳米管, 增大平均管径^[25,103]. CO₂可以与C发生归中反应生成CO, 因此也可以起到刻蚀剂的作用^[107]. 由于CO₂是CO歧化反应的产物, 在使用CO作为碳源时, 加入CO₂还会对CO歧化反应的平衡有一定的影响. 在使用Fe为催化剂、CO为碳源生长碳纳米管时, 随着CO₂的浓度由0.25%提高至1.00%, 碳纳米管的平均直径会由1.2 nm逐渐增加至1.9 nm^[105].

含S组分会对碳纳米管的生长情况可产生很大影

响。研究者很早就发现S的加入可以提高催化剂的活性^[108,109], 增加单壁碳纳米管的产率^[110,111]。但是, 相关的机理仍有待进一步研究。在单壁碳纳米管的研究中, CS_2 ^[50]与噻吩^[112]的加入, 都可以使碳纳米管的直径增大。添加噻吩后, 甚至可以生长出2~4 nm的金属性碳纳米管^[112]。这可能是由于含S物质增加了催化剂的活性, 使得原本活性不足的大尺寸催化剂颗粒能够生长碳纳米管。S还可能与催化剂金属形成硫化物中间体, 例如前文所述的 Co_9S_8 ^[51], 这也可能影响碳纳米管的直径分布。此外, S的加入还可以促使碳纳米管采取垂直模式进行生长^[113]。这可能是由于S改变了催化剂的表面状态, 从而影响碳纳米管管壁与催化剂的结合方式。

Maruyama等^[114]发现, 在使用乙醇作为碳源生长碳纳米管时, 通过加入和去除乙腈能够可逆地调控碳

纳米管的直径。在生长时加入浓度为5%的乙腈, 碳纳米管的平均直径从 1.7 ± 0.5 nm减小至 1.1 ± 0.4 nm, 而去掉乙腈后, 碳纳米管的平均直径又会恢复到原来的水平(图11)^[115]。如果进一步增加乙腈的浓度, 碳纳米管的平均直径可以减小至1 nm以下, 但其中的缺陷也明显增多^[116]。乙腈带来的直径变化可能源于碳纳米管在催化剂上生长模式的改变。由于N与Co更为亲和, 可能会限制Co表面部分反应位点与C的结合, 从而使得碳纳米管倾向于采取垂直生长模式, 造成碳纳米管管径的减小。Bayer等^[117]发现, 使用 NH_3 对Co/ SiO_2 催化剂进行预处理后, 生长出的碳纳米管直径明显减小, 并且在分别使用乙醇和乙炔作为碳源时, 都观察到了这样的现象。这可能也是由于N处理后的催化剂生长碳纳米管时倾向于采取垂直模式所致。

图 11 碳纳米管生长的碳源调控与同位素编码。调变乙腈浓度生长出的碳纳米管垂直阵列的截面扫描电子显微镜照片(a)与相应位置的拉曼光谱图(b)。生长过程使用乙醇作为碳源, 在生长开始时, 首先加入5%的乙腈; 生长2 min后, 去掉乙腈; 再生长1.5 min后, 再次加入5%的乙腈。(a)图中箭头标出了上述三段生长出的碳纳米管的分界线。从拉曼光谱(b)中可以看出, 碳纳米管的直径发生了可逆的变化^[114]。(c, d)通过调节乙醇碳源中 ^{13}C 同位素标记分子的比例将生长过程编码, 从而在单根管的水平研究生长动力学。(c)图为碳纳米管阵列的拉曼光谱mapping, 颜色代表了碳纳米管G峰的峰位, 对应于碳纳米管中 ^{13}C 的含量。图中0、1、#分别标记了三种不同的 ^{13}C 比例, 这些编码的标记序列将生长过程中 ^{13}C 乙醇的比例变化与碳纳米管生长过程对应起来。(d)图为同一区域的扫描电子显微镜照片^[117](网络版彩图)

Figure 11 Carbon source adjustment and digital isotope coding during SWNT growth. Cross-sectional scanning electron microscopy image (a) and the Raman spectra (b) of the vertical array of SWNTs grown by modulating the concentration of acetonitrile. During the growth process, ethanol was used as a carbon source. At the beginning of growth, 5% acetonitrile was added. After 2 min of growth, acetylene was removed and the growth continue for another 1.5 min. Finally, the acetonitrile was reintroduced until the growth stopped. The arrows in panel (a) denote the dividing position those three stages. The Raman spectra demonstrate that the diameter of the SWNTs was changed reversibly^[114]. (c, d) By adjusting the proportion of ^{13}C isotope-labeled ethanol molecules in the carbon source, the growth process is digitally coded to study the growth kinetics at single SWNT level. (c) is the Raman mapping of the SWNT array. The color represents the peak position of the G band of SWNTs, corresponding to their ^{13}C content. The 0, 1, and # mark respectively three different ^{13}C ratios. These encoded labeling sequences relate the change in the ^{13}C content of ethanol to the growth process of SWNTs^[117] (color online).

4.3 生长温度的影响

生长温度直接影响催化剂颗粒的物相与状态, 影响碳源裂解、吸附及析出成核等过程, 是生长碳纳米管时较为复杂的一个条件参数. 不同催化剂、不同碳源生长碳纳米管的合适温度区间有较大的差别. 通过改变生长温度, 也可以对碳纳米管的直径分布进行调控.

Li等^[118]研究了不同生长温度下, 碳纳米管直径分布与催化剂颗粒尺寸分布的变化规律. 随着生长温度由920℃升高至970℃, 催化剂颗粒的尺寸由 0.73 ± 0.21 nm逐渐增大至 1.28 ± 0.52 nm, 碳纳米管的直径分布也由 0.86 ± 0.37 nm逐渐增大至 1.53 ± 0.55 nm (图12(a)). 这可能是由两方面的原因造成的. 从催化剂颗粒尺寸的角度来说, 升高生长温度会加剧Ostwald熟化, 使催化剂颗粒尺寸变大, 分布变宽. 从碳供给速率的角度来说, 升高温度会加剧碳源裂解, 增加供碳速率, 因此使得尺寸更大的催化剂颗粒适合催化生长碳纳米管. 因此, 随着温度升高, 催化剂颗粒与碳纳米管的平均直径都增大, 并且分布都变宽. 在数种不同催化剂体系以及使用数种碳源的研究工作中, 也都报道了碳纳米管直径随生长温度升高而增大的现象(图12(b, c))^[60,65,75,76,81,84,91,96,119]. 此外, 升高温度还可能改变催化剂的物相, 从而显著影响生长结果. 例如, 在Co-Mo/SiO₂催化剂体系中, 生长温度由700℃增加至850℃的过程中, 在温度超过800℃时, 碳纳米管的生长情况会发生突变^[76]. 较低温度下的主要手性(6,5)的含量由55%迅速降低至6%, 而直径较大的几种手性的含量明显上升. 这很可能是由于催化剂由固相转变为液相所致. 这样的相态变化不仅会显著加剧Ostwald熟化, 还可能会打破原本的锚定作用, 造成催化剂的尺寸分布出现显著变化. Liu等^[120]报道了一个不同的现象. 他们发现, 在生长碳纳米管时, 如果突然升高生长温度, 正在生长的碳纳米管直径会突然减小, 反之亦然. 2018年, Maruyama等^[116]利用同位素编码研究了碳纳米管生长过程的动力学, 通过调节乙醇碳源中¹³C同位素标记分子的比例将生长过程编码, 从而在单根管的水平上标记出生长温度发生变化的位置. 他们发现碳纳米管偶尔会在生长过程中发生结构的突变, 但是通过温度扰动主动诱发这一过程是比较困难的.

Maruyama等^[94]系统地研究了生长温度与碳源分

图12 温度对碳纳米管生长的影响. (a) 使用Fe-Mo催化剂分别在920、940、970℃生长碳纳米管时, 催化剂与碳纳米管的直径分布^[118]. 使用Co-Mo/SiO₂催化剂^[81] (b)和Co-Mn-MCM-41催化剂^[96] (c)在不同温度下生长碳纳米管时, 管径都随生长温度的升高而增大(网络版彩图)

Figure 12 Effect of growth temperature on the growth of SWNTs. (a) Size distributions of Fe-Mo catalyst and corresponding diameter distributions of SWCNTs grown at 920, 940, and 970 °C, respectively^[118]. Diameter of CNTs increases as the growth temperature increases when Co-Mo/SiO₂ catalyst (b)^[75] and Co-Mn-MCM-41 catalyst (c)^[96] were used (color online).

压这两个因素对于碳纳米管生长的影响. 他们发现, 生长窗口内, 碳源分压与生长温度呈正相关. 只有二者相匹配时才能生长高质量的碳纳米管(图13). 即便在一些极端条件下, 如400℃、0.02 Pa这样的低温低压条件, 当温度与碳源分压相互匹配时, 仍然可以生长质量较好的单壁碳纳米管. 这为碳纳米管的可控生长提供了更大的参数调变范围. 特别地, 在低温低压的条件下, 由于供碳速率较低, 适合小尺寸的催化剂生长碳纳米管, (6,4)、(7,3)等直径为0.7 nm的碳纳米管, 乃

图 13 关于生长温度和乙醇压力的生长实验等高线图。拉曼光谱测得的 G/D 比通过数据点的形状和颜色加以区分。图中分成三个区域，中间区域的条件适于生长碳纳米管(网络版彩图)

Figure 13 A contour plot of experimental map including growth temperature and ethanol pressure. Different G/D ratio measured by Raman spectroscopy are marked by different type and color of plots. Growth window is divided into three regions and the middle one is suitable for growth (color online).

至直径仅 0.62 nm 的 (5,4) 碳纳米管都可以有效的生长。这些手性的碳纳米管在生长温度较高的其他工作中，含量往往很低。

5 总结与展望

在单壁碳纳米管的直径可控生长中，对催化剂尺寸的控制和对 CVD 条件的调控，是控制直径分布的两个关键。合理地设计催化剂前驱体，充分发挥载体对催化剂颗粒的分散、稳定作用，以及使用双金属催化剂体系，是控制催化剂尺寸的主要策略。碳源的组成浓度、其他气体组分以及生长温度等 CVD 条件，会对碳纳米管的直径分布产生显著影响。合理调控这些 CVD 生长条件，结合对催化剂尺寸的有效控制，就可以实现单壁碳纳米管的直径可控生长。

关于这一领域接下来的研究重点，我们认为首先是单壁碳纳米管直径可控生长的规模化。目前关于直径可控生长，研究者已经在多种催化剂和碳源体系中，

积累了相当多的经验。在走向实际应用的过程中，势必需要在更大的规模上实践这些经验。规模化合成直径可控的单壁碳纳米管，会更好推动相关领域的应用和研究。对催化剂和载体的巧妙设计与对 CVD 条件的精细控制是相关研究的重点。

对于碳纳米管导电性和手性的控制，是单壁碳纳米管结构可控合成中，继直径控制之后的两大主要挑战。碳纳米管导电性的可控生长，主要利用金属性碳纳米管的反应活性高于半导体性碳纳米管这一特点，在 CVD 生长过程中通过选择性刻蚀实现^[103,121,122]。但是，小直径的半导体性碳纳米管也拥有相对较高的反应活性。在碳纳米管直径分布较宽时，很难实现高效的选择性刻蚀^[25]。因此，生长高纯度的半导体性碳纳米管，需要在控制好碳纳米管直径分布的基础上才能实现。目前，生长高半导体性纯度、高密度的碳纳米管平行阵列，仍然是极富挑战性的问题。

高纯度单一手性的碳纳米管在电子学与光电子学器件^[123,124]、生物传感与成像^[125,126]、量子信息处理^[127,128]等领域都有着良好的应用前景。作为对纳米材料在原子级尺度上的精确控制合成，可控生长单一手性的碳纳米管本身也具有很高的科学价值。对于碳纳米管的手性可控生长而言，目前选择性最高的方法是 Li 等^[129-132]发展的基于钨基双金属催化剂的生长策略。这一策略利用钨基双金属催化剂的高熔点带来的稳定性，以及低对称性带来的独特的原子排布，实现了催化剂晶面与特定手性碳纳米管的匹配，再通过优化 CVD 生长条件，调控碳纳米管成核和生长的动力学过程，以匹配目标手性碳纳米管的生长窗口，最终实现碳纳米管的手性选择性生长。这种从催化剂的设计入手，结合 CVD 条件调控，从而实现碳纳米管结构可控生长的思路，与本文所讨论的碳纳米管直径可控生长的思路是一脉相承的。

综上，单壁碳纳米管的直径可控生长研究已经取得了一系列的重要进展，未来的主要挑战是这些方法的规模化应用。同时，在单壁碳纳米管直径可控生长研究中形成的对可控生长机制的深入认识及经验积累为碳纳米管的导电性可控和手性可控生长奠定了基础。

参考文献

- 1 De Volder MFL, Tawfick SH, Baughman RH, Hart AJ. *Science*, 2013, 339: 535-539

- 2 Franklin AD. *Science*, 2015, 349: aab2750
- 3 Hong G, Diao S, Antaris AL, Dai H. *Chem Rev*, 2015, 115: 10816–10906
- 4 Yu LP, Shearer C, Shapter J. *Chem Rev*, 2016, 116: 13413–13453
- 5 Zhang R, Zhang Y, Wei F. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3661–3715
- 6 He X, Htoon H, Doorn SK, Pernice WHP, Pyatkov F, Krupke R, Jeantet A, Chassagneux Y, Voisin C. *Nat Mater*, 2018, 17: 663–670
- 7 Jeon I, Matsuo Y, Maruyama S. *Top Curr Chem*, 2018, 376: 4
- 8 Rao R, Pint CL, Islam AE, Weatherup RS, Hofmann S, Meshot ER, Wu F, Zhou C, Dee N, Amama PB, Carpena-Núñez J, Shi W, Plata DL, Penev ES, Yakobson BI, Balbuena PB, Bichara C, Futaba DN, Noda S, Shin H, Kim KS, Simard B, Mirri F, Pasquali M, Fornasiero F, Kauppinen EI, Arnold M, Cola BA, Nikolaev P, Arepalli S, Cheng HM, Zakharov DN, Stach EA, Zhang J, Wei F, Terrones M, Geohegan DB, Maruyama B, Maruyama S, Li Y, Adams WW, Hart AJ. *ACS Nano*, 2018, 12: 11756–11784
- 9 Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 2204–2206
- 10 Nikolaev P, Bronikowski MJ, Bradley RK, Rohmund F, Colbert DT, Smith KA, Smalley RE. *Chem Phys Lett*, 1999, 313: 91–97
- 11 Alvarez WE, Kitiyanan B, Borgna A, Resasco DE. *Carbon*, 2001, 39: 547–558
- 12 Bachilo SM, Balzano L, Herrera JE, Pompeo F, Resasco DE, Weisman RB. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11186–11187
- 13 Zhang Q, Huang JQ, Zhao MQ, Qian WZ, Wei F. *ChemSusChem*, 2011, 4: 864–889
- 14 Jia X, Wei F. *Top Curr Chem*, 2017, 375: 18
- 15 Li Y, Cui R, Ding L, Liu Y, Zhou W, Zhang Y, Jin Z, Peng F, Liu J. *Adv Mater*, 2010, 22: 1508–1515
- 16 Li M, Liu X, Zhao X, Yang F, Wang X, Li Y. *Top Curr Chem*, 2017, 375: 29
- 17 Yang F, Wang M, Zhang D, Yang J, Zheng M, Li Y. *Chem Rev*, 2020, 120: 2693–2758
- 18 He M, Jiang H, Liu B, Fedotov PV, Chernov AI, Obraztsova ED, Cavalca F, Wagner JB, Hansen TW, Anoshkin IV, Obraztsova EA, Belkin AV, Sairanen E, Nasibulin AG, Lehtonen J, Kauppinen EI. *Sci Rep*, 2013, 3: 1460
- 19 Raty JY, Gygi F, Galli G. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 096103
- 20 Fiawoo MFC, Bonnot AM, Amara H, Bichara C, Thibault-Pénisson J, Loiseau A. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 195503
- 21 An L, Owens JM, McNeil LE, Liu J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 13688–13689
- 22 Anderson RE, Colorado R Jr., Crouse C, Ogrin D, Maruyama B, Pender MJ, Edwards CL, Whitsitt E, Moore VC, Koveal D, Lupu C, Stewart MP, Smalley RE, Tour JM, Barron AR. *Dalton Trans*, 2006, 3097–3107
- 23 Edgar K, Spencer JL. *Curr Appl Phys*, 2006, 6: 419–421
- 24 Goss K, Kamra A, Spudat C, Meyer C, Kögerler P, Schneider CM. *Phys Status Solidi B*, 2009, 246: 2494–2497
- 25 Li J, Ke CT, Liu K, Li P, Liang S, Finkelstein G, Wang F, Liu J. *ACS Nano*, 2014, 8: 8564–8572
- 26 Li Y, Kim W, Zhang Y, Rolandi M, Wang D, Dai H. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 11424–11431
- 27 Jeong GH, Yamazaki A, Suzuki S, Yoshimura H, Kobayashi Y, Homma Y. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8238–8239
- 28 Takagi D, Yamazaki A, Otsuka Y, Yoshimura H, Kobayashi Y, Homma Y. *Chem Phys Lett*, 2007, 445: 213–216
- 29 Durrer L, Greenwald J, Helbling T, Muoth M, Riek R, Hierold C. *Nanotechnology*, 2009, 20: 355601
- 30 Jeong GH, Yamazaki A, Suzuki S, Yoshimura H, Kobayashi Y, Homma Y. *Carbon*, 2007, 45: 978–983
- 31 Choi HC, Kim W, Wang D, Dai H. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 12361–12365
- 32 Fu Q, Huang S, Liu J. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 6124–6129
- 33 Lu J, Yi SS, Kopley T, Qian C, Liu J, Gulari E. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 6655–6660
- 34 Lu JQ, Kopley TE, Moll N, Roitman D, Chamberlin D, Fu Q, Liu J, Russell TP, Rider DA, Manners I. *Chem Mater*, 2005, 17: 2227–2231
- 35 Li Y, Liu J, Wang Y, Wang ZL. *Chem Mater*, 2001, 13: 1008–1014
- 36 Cheung CL, Kurtz A, Park H, Lieber CM. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 2429–2433
- 37 Yermakov YI. *Catal Rev*, 1976, 13: 77–120
- 38 Li N, Wang X, Derrouiche S, Haller GL, Pfefferle LD. *ACS Nano*, 2010, 4: 1759–1767
- 39 He M, Chernov AI, Fedotov PV, Obraztsova ED, Rikkinen E, Zhu Z, Sainio J, Jiang H, Nasibulin AG, Kauppinen EI, Niemelä M, Krause AOI. *Chem Commun*, 2011, 47: 1219–1221
- 40 Ciuparu D, Haider P, Fernández-García M, Chen Y, Lim S, Haller GL, Pfefferle L. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 16332–16339
- 41 Lim S, Wang C, Yang Y, Ciuparu D, Pfefferle L, Haller GL. *Catal Today*, 2007, 123: 122–132

- 42 Wang H, Yang L, Sui X, Karahan HE, Wang X, Chen Y. *Carbon*, 2018, 129: 128–136
- 43 He M, Wang X, Zhang L, Wu Q, Song X, Chernov AI, Fedotov PV, Obratsova ED, Sainio J, Jiang H, Cui H, Ding F, Kauppinen E. *Carbon*, 2018, 128: 249–256
- 44 Lim S, Li N, Fang F, Pinault M, Zoican C, Wang C, Fadel T, Pfefferle LD, Haller GL. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 12442–12454
- 45 Wang C, Lim S, Du G, Loebicki CZ, Li N, Derrouiche S, Haller GL. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 14863–14871
- 46 Wang H, Wang B, Quek XY, Wei L, Zhao J, Li LJ, Chan-Park MB, Yang Y, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16747–16749
- 47 Wang H, Goh K, Xue R, Yu D, Jiang W, Lau R, Chen Y. *Chem Commun*, 2013, 49: 2031–2033
- 48 Wang H, Ren F, Liu C, Si R, Yu D, Pfefferle LD, Haller GL, Chen Y. *J Catal*, 2013, 300: 91–101
- 49 Wang H, Wei L, Ren F, Wang Q, Pfefferle LD, Haller GL, Chen Y. *ACS Nano*, 2013, 7: 614–626
- 50 Yuan Y, Wei L, Jiang W, Goh K, Jiang R, Lau R, Chen Y. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3310–3319
- 51 Yuan Y, Karahan HE, Yildirim C, Wei L, Birer Ö, Zhai S, Lau R, Chen Y. *Nanoscale*, 2016, 8: 17705–17713
- 52 He M, Jiang H, Kauppi I, Fedotov PV, Chernov AI, Obratsova ED, Cavalca F, Wagner JB, Hansen TW, Sainio J, Sairanen E, Lehtonen J, Kauppinen EI. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 5883–5889
- 53 Homma Y, Kobayashi Y, Ogino T, Takagi D, Ito R, Jung YJ, Ajayan PM. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 12161–12164
- 54 Jung YJ, Homma Y, Ogino T, Kobayashi Y, Takagi D, Wei B, Vajtai R, Ajayan PM. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 6859–6864
- 55 Jeong GH, Yamazaki A, Suzuki S, Kobayashi Y, Homma Y. *Chem Phys Lett*, 2006, 422: 83–88
- 56 Kim SM, Pint CL, Amama PB, Zakharov DN, Hauge RH, Maruyama B, Stach EA. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 918–922
- 57 Sakurai S, Nishino H, Futaba DN, Yasuda S, Yamada T, Maigne A, Matsuo Y, Nakamura E, Yumura M, Hata K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2148–2153
- 58 Song W, Jeon C, Kim YS, Kwon YT, Jung DS, Jang SW, Choi WC, Park JS, Saito R, Park CY. *ACS Nano*, 2010, 4: 1012–1018
- 59 Lim S, Ciuparu D, Pak C, Dobek F, Chen Y, Harding D, Pfefferle L, Haller G. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 11048–11056
- 60 Chen Y, Ciuparu D, Lim S, Yang Y, Haller G L, Pfefferle L. *J Catal*, 2004, 225: 453–465
- 61 Chen Y, Ciuparu D, Lim S, Yang Y, Haller G L, Pfefferle L. *J Catal*, 2004, 226: 351–362
- 62 Ciuparu D, Chen Y, Lim S, Haller GL, Pfefferle L. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 503–507
- 63 Lim S, Ciuparu D, Chen Y, Yang Y, Pfefferle L, Haller GL. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2285–2294
- 64 Chen Y, Ciuparu D, Lim S, Haller GL, Pfefferle LD. *Carbon*, 2006, 44: 67–78
- 65 Li N, Wang X, Ren F, Haller GL, Pfefferle LD. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 10070–10078
- 66 Amama PB, Lim S, Ciuparu D, Yang Y, Pfefferle L, Haller GL. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2645–2656
- 67 Subashini D, Pandurangan A. *Catal Commun*, 2007, 8: 1665–1670
- 68 Atchudan R, Pandurangan A, Somanathan T. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 309: 146–152
- 69 Lim S, Yang Y, Ciuparu D, Wang C, Chen Y, Pfefferle L, Haller GL. *Top Catal*, 2005, 34: 31–40
- 70 Maruyama S, Kojima R, Miyauchi Y, Chiashi S, Kohno M. *Chem Phys Lett*, 2002, 360: 229–234
- 71 Murakami Y, Miyauchi Y, Chiashi S, Maruyama S. *Chem Phys Lett*, 2003, 374: 53–58
- 72 Ago H, Imamura S, Okazaki T, Saito T, Yumura M, Tsuji M. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10035–10041
- 73 Kitiyanan B, Alvarez WE, Harwell JH, Resasco DE. *Chem Phys Lett*, 2000, 317: 497–503
- 74 Herrera JE, Balzano L, Borgna A, Alvarez WE, Resasco DE. *J Catal*, 2001, 204: 129–145
- 75 Alvarez WE, Pompeo F, Herrera JE, Balzano L, Resasco DE. *Chem Mater*, 2002, 14: 1853–1858
- 76 Lolli G, Zhang L, Balzano L, Sakulchaicharoen N, Tan Y, Resasco DE. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 2108–2115
- 77 Xiang R, Einarsson E, Murakami Y, Shiomi J, Chiashi S, Tang Z, Maruyama S. *ACS Nano*, 2012, 6: 7472–7479
- 78 Loebick CZ, Derrouiche S, Marinkovic N, Wang C, Hennrich F, Kappes MM, Haller GL, Pfefferle LD. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 21611–21620
- 79 Zoican Loebick C, Derrouiche S, Fang F, Li N, Haller GL, Pfefferle LD. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 368: 40–49
- 80 Cui K, Kumamoto A, Xiang R, An H, Wang B, Inoue T, Chiashi S, Ikuhara Y, Maruyama S. *Nanoscale*, 2016, 8: 1608–1617
- 81 He M, Chernov AI, Fedotov PV, Obratsova ED, Sainio J, Rikkinen E, Jiang H, Zhu Z, Tian Y, Kauppinen EI, Niemela M, Krause AOI. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13994–13996
- 82 He M, Liu B, Chernov AI, Obratsova ED, Kauppi I, Jiang H, Anoshkin I, Cavalca F, Hansen TW, Wagner JB, Nasibulin AG, Kauppinen EI,

- Linnekoski J, Niemelä M, Lehtonen J. *Chem Mater*, 2012, 24: 1796–1801
- 83 He M, Chernov AI, Obratsova ED, Jiang H, Kauppinen EI, Lehtonen J. *Carbon*, 2013, 52: 590–594
- 84 He M, Fedotov PV, Chernov A, Obratsova ED, Jiang H, Wei N, Cui H, Sainio J, Zhang W, Jin H, Karppinen M, Kauppinen EI, Loiseau A. *Carbon*, 2016, 108: 521–528
- 85 Wang B, Poa CHP, Wei L, Li LJ, Yang Y, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9014–9019
- 86 Chen Y, Wang B, Li LJ, Yang Y, Ciuparu D, Lim S, Haller GL, Pfefferle LD. *Carbon*, 2007, 45: 2217–2228
- 87 Ding EX, Jiang H, Zhang Q, Tian Y, Laiho P, Hussain A, Liao Y, Wei N, Kauppinen EI. *Nanoscale*, 2017, 9: 17601–17609
- 88 He M, Magnin Y, Jiang H, Amara H, Kauppinen EI, Loiseau A, Bichara C. *Nanoscale*, 2018, 10: 6744–6750
- 89 Diarra M, Zappelli A, Amara H, Ducastelle F, Bichara C. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 185501
- 90 Amara H, Bichara C. *Top Curr Chem*, 2017, 375: 55
- 91 Miyauchi Y, Chiashi S, Murakami Y, Hayashida Y, Maruyama S. *Chem Phys Lett*, 2004, 387: 198–203
- 92 Mizuno K, Hata K, Saito T, Ohshima S, Yumura M, Iijima S. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2632–2637
- 93 Lu C, Liu J. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 20254–20257
- 94 Hou B, Wu C, Inoue T, Chiashi S, Xiang R, Maruyama S. *Carbon*, 2017, 119: 502–510
- 95 Wang B, Wei L, Yao L, Li LJ, Yang Y, Chen Y. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 14612–14616
- 96 Zoican Loebick C, Podila R, Reppert J, Chudow J, Ren F, Haller GL, Rao AM, Pfefferle LD. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11125–11131
- 97 Shibuta Y, Maruyama S. *Chem Phys Lett*, 2003, 382: 381–386
- 98 Balbuena PB, Zhao J, Huang S, Wang Y, Sakulchaicharoen N, Resasco DE. *J Nanosci Nanotech*, 2006, 6: 1247–1258
- 99 Zhang G, Mann D, Zhang L, Javey A, Li Y, Yenilmez E, Wang Q, McVittie JP, Nishi Y, Gibbons J, Dai H. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 16141–16145
- 100 Zhang G, Qi P, Wang X, Lu Y, Mann D, Li X, Dai H. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6026–6027
- 101 Liu Q, Ren W, Chen ZG, Wang DW, Liu B, Yu B, Li F, Cong H, Cheng HM. *ACS Nano*, 2008, 2: 1722–1728
- 102 Yu B, Liu C, Hou PX, Tian Y, Li S, Liu B, Li F, Kauppinen EI, Cheng HM. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 5232–5235
- 103 Zhou W, Zhan S, Ding L, Liu J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14019–14026
- 104 Koyano B, Inoue T, Yamamoto S, Otsuka K, Xiang R, Chiashi S, Maruyama S. *Carbon*, 2019, 155: 635–642
- 105 Tian Y, Timmermans MY, Kivistö S, Nasibulin AG, Zhu Z, Jiang H, Okhotnikov OG, Kauppinen EI. *Nano Res*, 2011, 4: 807–815
- 106 Yu B, Hou PX, Li F, Liu B, Liu C, Cheng HM. *Carbon*, 2010, 48: 2941–2947
- 107 Nasibulin AG, Brown DP, Queipo P, Gonzalez D, Jiang H, Kauppinen EI. *Chem Phys Lett*, 2006, 417: 179–184
- 108 Cheng HM, Li F, Su G, Pan HY, He LL, Sun X, Dresselhaus MS. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3282–3284
- 109 Zhu HW, Xu CL, Wu DH, Wei BQ, Vajtai R, Ajayan PM. *Science*, 2002, 296: 884–886
- 110 Ren W, Li F, Bai S, Cheng HM. *J Nanosci Nanotech*, 2006, 6: 1339–1345
- 111 Wei J, Zhu H, Jia Y, Shu Q, Li C, Wang K, Wei B, Zhu Y, Wang Z, Luo J, Liu W, Wu D. *Carbon*, 2007, 45: 2152–2158
- 112 Li J, Otsuka K, Zhang X, Maruyama S, Liu J. *Nanoscale*, 2016, 8: 14156–14162
- 113 Zhang L, Hou PX, Li S, Shi C, Cong HT, Liu C, Cheng HM. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1427–1432
- 114 Thurakitseree T, Kramberger C, Kumamoto A, Chiashi S, Einarsson E, Maruyama S. *ACS Nano*, 2013, 7: 2205–2211
- 115 Otsuka K, Yamamoto S, Inoue T, Koyano B, Ukai H, Yoshikawa R, Xiang R, Chiashi S, Maruyama S. *ACS Nano*, 2018, 12: 3994–4001
- 116 Thurakitseree T, Kramberger C, Zhao P, Aikawa S, Harish S, Chiashi S, Einarsson E, Maruyama S. *Carbon*, 2012, 50: 2635–2640
- 117 Fouquet M, Bayer BC, Esconjauregui S, Thomsen C, Hofmann S, Robertson J. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 5773–5781
- 118 Peng F, Luo D, Sun H, Wang JY, Yang F, Li RM, Yang J, Li Y. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 433–439
- 119 Fouquet M, Bayer BC, Esconjauregui S, Blume R, Warner JH, Hofmann S, Schlögl R, Thomsen C, Robertson J. *Phys Rev B*, 2012, 85: 235411
- 120 Yao Y, Li Q, Zhang J, Liu R, Jiao L, Zhu YT, Liu Z. *Nat Mater*, 2007, 6: 283–286
- 121 Ding L, Tselev A, Wang J, Yuan D, Chu H, McNicholas TP, Li Y, Liu J. *Nano Lett*, 2009, 9: 800–805
- 122 Qin X, Peng F, Yang F, He X, Huang H, Luo D, Yang J, Wang S, Liu H, Peng L, Li Y. *Nano Lett*, 2014, 14: 512–517
- 123 Liu L, Han J, Xu L, Zhou J, Zhao C, Ding S, Shi H, Xiao M, Ding L, Ma Z, Jin C, Zhang Z, Peng LM. *Science*, 2020, 368: 850–856
- 124 Jain RM, Howden R, Tvrdy K, Shimizu S, Hilmer AJ, McNicholas TP, Gleason KK, Strano MS. *Adv Mater*, 2012, 24: 4436–4439
- 125 Diao S, Hong G, Robinson JT, Jiao L, Antaris AL, Wu JZ, Choi CL, Dai H. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16971–16974

- 126 Galassi TV, Jena PV, Shah J, Ao G, Molitor E, Bram Y, Frankel A, Park J, Jessurun J, Ory DS, Haimovitz-Friedman A, Roxbury D, Mittal J, Zheng M, Schwartz RE, Heller DA. *Sci Transl Med*, 2018, 10: eaar2680
- 127 He X, Hartmann NF, Ma X, Kim Y, Ihly R, Blackburn JL, Gao W, Kono J, Yomogida Y, Hirano A, Tanaka T, Kataura H, Htoon H, Doorn SK. *Nat Photon*, 2017, 11: 577–582
- 128 Saha A, Gifford BJ, He X, Ao G, Zheng M, Kataura H, Htoon H, Kilina S, Tretiak S, Doorn SK. *Nat Chem*, 2018, 10: 1089–1095
- 129 Yang F, Wang X, Zhang D, Yang J, Luo D, Xu Z, Wei J, Wang JQ, Xu Z, Peng F, Li X, Li R, Li Y, Li M, Bai X, Ding F, Li Y. *Nature*, 2014, 510: 522–524
- 130 Yang F, Wang X, Zhang D, Qi K, Yang J, Xu Z, Li M, Zhao X, Bai X, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8688–8691
- 131 Yang F, Wang X, Li M, Liu X, Zhao X, Zhang D, Zhang Y, Yang J, Li Y. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 606–615
- 132 Yang F, Wang X, Si J, Zhao X, Qi K, Jin C, Zhang Z, Li M, Zhang D, Yang J, Zhang Z, Xu Z, Peng LM, Bai X, Li Y. *ACS Nano*, 2017, 11: 186–193

Diameter controlled growth of single-walled carbon nanotubes

Zeyao Zhang^{1,2,3,4}, Yixi Yao², Yan Li^{2*}

¹ Peking University Shenzhen Institute, Shenzhen 518057, 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 College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

⁴ PKU-HKUST ShenZhen-HongKong Institution, Shenzhen 518057, China

*Corresponding author (email: yanli@pku.edu.cn)

Abstract: Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have a very unique structure and outstanding properties, showing great potential in a wide range of applications. The diameter controlled growth of SWNTs is one of the key issues in this field. In this review, we discussed the strategies for controlled growth of SWNTs from the perspective of catalyst size control and growth condition modulation. Designing and synthesizing catalysts of uniform size and preventing the agglomeration and ripening of the catalysts are the main issues of controlling the catalyst size. Chemical vapor deposition conditions such as the composition and concentration of the carbon source, growth temperature, and other gas components also significantly affect the diameter distribution of the SWNTs. Effective control of the size of the catalysts, combined with reasonable regulation of chemical vapor deposition growth conditions, can achieve the diameter controlled growth of SWNTs.

Keywords: single-walled carbon nanotubes, chemical vapor deposition, controlled growth, diameter

doi: [10.1360/SSC-2020-0115](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0115)