



单壁碳纳米管在单金属层状双氢氧化物上的手性选择性生长

李雅涵¹, 郝树兰¹, 徐宁宁¹, 高葵¹, 秦潇藩¹, 郝心砚¹, 何宁², 何茂帅^{1*}

1. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042;

2. 青岛科技大学中德工程学院, 青岛 266042

* 联系人, E-mail: hemaoshuai@qust.edu.cn

2023-08-10 收稿, 2023-10-12 修回, 2023-10-17 接受, 2023-10-18 网络版发表

国家自然科学基金(51972184)和山东省自然科学基金(ZR2019ZD49)资助

摘要 制备具有窄手性分布的单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)粉体是实现其潜在应用的基础和前提. 本文设计并开发了分别含有单金属钴(Co)和镍(Ni)的层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)催化剂前驱体, 利用一氧化碳作为碳源, 系统研究了碳纳米管在不同温度下的化学气相沉积合成. 在反应气氛下, 煅烧后的Co/Mg/Al LDHs催化剂在600°C即可活化, 进而选择性生长出小直径、富集(6, 5)手性的SWNTs产物. 而煅烧后的Ni/Mg/Al LDHs催化剂在600°C的低温下无法活化生长出SWNTs. 尽管进一步提升反应温度至700°C能够活化催化剂, 但是由于还原形成的Ni纳米粒子在较高反应温度下容易团聚, 所得到的SWNTs的手性分布相对较宽. 这项工作不仅实现了窄手性分布SWNTs在单金属LDHs上的催化生长, 同时还有助于加深对催化剂活化及SWNTs生长机制的理解.

关键词 单壁碳纳米管, 手性选择性生长, 层状双氢氧化物, 一氧化碳, 化学气相沉积

单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)由于具有独特的一维结构和优异的物化性能, 在电子、生物、能源和环境等领域都有着广阔的应用前景^[1,2]. SWNTs的几何构型和电子结构与其手性指数(n, m)密切相关, 不同(n, m)结构的SWNTs具有不同的光学和电学性能. 因此, 特定(n, m)结构和性能的SWNTs的可控制备是实现其在一些高端领域应用的前提和基础. 在众多合成SWNTs的方法中, 化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)因其成本低和可控性好等优点而被广泛应用于SWNTs的大规模合成^[3,4]. 此外, 特定(n, m)手性SWNTs的高选择性生长也主要依赖CVD反应过程中反应参数的调控^[5]. 尽管根据加热方式和系统压力等反应器配置的不同, 可以将CVD分

为多种类型, 但SWNTs成核生长的关键步骤通常都发生在具有适宜尺寸的催化剂纳米粒子上. 这些催化剂纳米粒子一方面是吸附和解离碳源分子的“活性中心”, 解离后的碳原子在催化剂颗粒表面聚集成核, 形成由碳原子以 sp^2 杂化形式构成的石墨碳层. 另一方面, 当这一石墨碳层能够克服离开金属表面所需的黏附能时, 就会发生SWNT的成核. 在此过程中, 催化剂的物理状态、元素组成、结构和形貌等因素都会影响成核SWNT的结构^[6,7]. 此外, 由于碳原子的添加速率和催化剂与SWNT之间的界面密切相关, 金属催化剂纳米粒子的物化性能也会影响后续SWNT的生长速率. 因此, 对新型催化剂体系的巧妙设计和制备是利用CVD合成结构可控SWNTs的重点.

引用格式: 李雅涵, 郝树兰, 徐宁宁, 等. 单壁碳纳米管在单金属层状双氢氧化物上的手性选择性生长. 科学通报, 2024, 69: 2288–2297

Li Y H, Hao S L, Xu N N, et al. Chirality-selective growth of single-walled carbon nanotubes from layered double hydroxide supported monometallic catalysts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2288–2297, doi: 10.1360/TB-2023-0823

自从使用过渡金属催化合成碳纳米管以来, 多种具有合适尺寸、含不同元素的纳米颗粒被证明可催化SWNTs的生长. 迄今为止, 除了元素周期表III~XII族的过渡金属外, 含有如Na、Mg、Al、Si和Pb等主族元素的纳米粒子也被用作CVD生长SWNTs的模板^[8~11]. 尽管在开发不同催化剂方面取得了显著进展, 但含有铁族元素, 包括Fe、Co和Ni等的纳米粒子, 依然是目前活性最高且被广泛应用于商业化大规模合成SWNTs的催化剂. 为获得具有均一直径或手性结构的SWNTs, 人们通常引入平面基底或多孔载体, 以此利用载体与金属催化剂之间的相互作用来抑制金属纳米颗粒在CVD反应过程中的团聚或熟化. 其中, 以多孔氧化物为载体、具有高金属分散度的负载型金属催化剂为合成高选择性手性的SWNTs粉体提供了可能^[12]. 在过去的20多年中, 研究人员开发了选择性合成近扶手椅型(6, 5)、(7, 5)和(7, 6)手性SWNTs的多种负载型催化剂, 例如CoMo/SiO₂^[13]、FeRu/SiO₂^[14]、CoMn/MCM-41^[15]、FeCo/沸石^[7]、Co/SiO₂^[16]、FeCu/MgO^[17]和Co/MgO^[18]等. 其中, 大多数负载型催化剂通过将多孔载体浸渍于含有金属前驱体的溶液中制备获得. 浸渍法制备的催化剂容易出现金属前驱物在载体表面的不均匀吸附, 导致CVD制备过程中形成的催化剂纳米粒子具有较宽的直径分布, 不利于管径分布均匀、窄手性分布的SWNTs生长.

层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一类重要的阴离子化合物, 是由带正电荷的板层和存在其中间平衡电荷的阴离子组成的粒子黏土^[19]. LDHs与传统的插层化合物相似, 具有高化学稳定性和良好的生物相容性等特点, 在生物医学、药物储存递送剂和催化等诸多技术领域引起了高度关注^[20]. 早在2010年, 清华大学魏飞课题组利用LDHs作为催化剂, 直接合成了碳纳米管阵列的双螺旋组装结构^[21]. LDHs经过煅烧后会转化为层状金属氧化物片, 在还原性气氛中氧化物片的两侧会形成高密度金属纳米颗粒, 这为碳纳米管的生长提供了大量位点. 此外, 由于金属元素在LDHs上的原子层次均匀分布, 还原后的金属纳米颗粒在载体上的钉扎作用能有效抑制纳米颗粒的聚集, 从而形成尺寸均匀、热稳定性高的纳米颗粒, 为SWNTs的生长提供了一种优异的催化剂^[22]. 然而, 由于对LDHs催化剂组分和CVD反应参数缺乏有效的调控, 用于生长SWNTs的纳米粒子尺寸分布通常较宽(3~20 nm). 最近, 我们课题组通过优化以Fe为活性组

分的LDHs催化剂的煅烧条件以及CVD反应气氛, 在高于700°C的反应温度下, 采用CO作碳源高效合成了亚纳米直径的SWNTs^[23]. 一般来说, CVD反应温度越低, 获得的SWNTs的直径越小、手性分布越窄. 因此, 寻求能够在较低温度下活化的催化剂是合成窄手性分布SWNTs粉体的主要策略之一.

在这项工作中, 我们采用共沉淀法合成了活性组分分别为Co和Ni的单金属LDHs催化剂, 并对煅烧后的LDHs在不同CVD温度下催化生长碳纳米管的性能进行了系统研究. 通过多种光学表征技术对合成的碳纳米管进行评估, 一方面探究了这两种单金属LDHs催化剂生长SWNTs所需的最低温度; 另一方面, 系统比较了不同温度下合成的SWNTs粉体的手性分布, 并基于对LDHs催化剂和碳纳米管产物的表征结果, 讨论了单金属LDHs催化剂的活化及催化生长SWNTs的机理.

1 实验

(1) Co/Mg/Al LDHs和Ni/Mg/Al LDHs催化剂的制备. Co/Mg/Al LDHs催化剂的制备是通过使用Co(NO₃)₃·6H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O和Al(NO₃)₃·9H₂O等作为原料, 采用共沉淀法进行的^[24]. 首先, 将Co、Mg和Al的硝酸盐以初始摩尔比为0.2:2:1的比例溶解于250 mL水中. 然后, 通过滴加浓度为3.0 mol/L的尿素溶液, 将混合硝酸盐水溶液的pH调至约4.0. 随后, 将混合液在100°C下回流处理12 h并在95°C下保持12 h. 所得Co/Mg/Al LDHs悬浮液经过进一步的过滤、洗涤和干燥后, 在1000°C的空气氛围中进行4 h的退火处理. 在制备Ni/Mg/Al LDHs的过程中, 除了将前驱物Co(NO₃)₃·6H₂O更换为Ni(NO₃)₂·6H₂O, 合成方法和元素比例都与合成Co/Mg/Al LDHs相同.

(2) 碳纳米管的CVD生长. 碳纳米管的合成是在常压水平CVD管式炉中进行的, 其中内置石英管的内径为40 mm. 首先, 在石英舟中称取约20 mg的LDHs催化剂, 并将其放置于管式炉的中央位置. 然后, 在石英管两端安装好进气口和出气口, 并在常温下通入氩(Ar)气冲洗. 待体系内的空气排尽后, 在300 sccm的Ar气流量下, 将系统升温至设定温度. 当达到目标温度后, 停通Ar气, 并将300 sccm的CO引入管式炉, CVD反应持续35 min. 反应结束后停止通入CO, 在300 sccm的Ar气气氛下将反应炉冷却至室温.

(3) 催化剂和碳纳米管的表征. 在室温下采用X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD, D/MAX/2500PC)对制

备的LDHs催化剂进行结构和成分的表征。为了比较CVD反应前后LDHs催化剂的物相及组分变化,使用X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250 Xi)进行测试。通过扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM, Regulus 8100)对LDHs催化剂和碳纳米管的形貌进行表征。利用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM, JEM-2100PLUS)对碳纳米管的结构进行表征。采用拉曼光谱(Raman spectroscopy, Renishaw inVia confocal)、紫外-可见-近红外吸收光谱(ultraviolet-visible-near-infrared absorption spectroscopy, UV-vis-NIR, Cary 5000)和光致发光光谱(photoluminescence spectroscopy, PL, Horiba Jobin-Yvon NanoLog)对所得SWNTs的管径和手性分布进行评估。在进行UV-vis-NIR吸收光谱和PL光谱表征之前,需要对SWNTs进行纯化、分散和离心等操作。首先,将获得的SWNTs浸入6.0 mol/L的HCl溶液中以去除催化剂。催化剂溶解后,用去离子水冲洗产物直至pH达到中性,然后在烘箱中干燥。称取20 mg干燥后的粉末,加入到约25 mL的脱氧胆酸钠水溶液(2 wt%)中,使用超声波细胞破碎仪(150 W)超声处理2.5 h进行分散。超声处理后,为去除未完全分散开的碳纳米管管束和无定形碳颗粒,使用超速离心机(Hitachi, CP70ME, P70AT rotor)以100000g的转速离心40 min。收集含有高分散SWNTs的上清液进行进一步的光学表征。

2 结果与讨论

采用共沉淀法制备的Co/Mg/Al LDHs催化剂具有层状结构,在1000°C下进行4 h的退火处理可以使氢氧

化物分解成氧化物。图1(a)展示了煅烧后Co/Mg/Al LDHs催化剂的SEM图像,高温处理后的氧化物催化剂大致保持了LDHs原有的片状形貌。然而,XRD和XPS分析发现催化剂的晶体结构和化学组成在煅烧后发生了明显变化。在Co/Mg/Al LDHs催化剂的XRD谱图(图1(b))中,所有的衍射峰都可归属于高温退火过程中形成的MgO和MgAl₂O₄。同时,在谱图中未观测到明显的CoO对应的衍射峰,表明Co元素均匀分散在混合氧化物载体中,使得Co/Mg/Al LDHs有可能成为碳纳米管生长的优良催化剂。图1(c)展示了催化剂在CVD生长前后的XPS谱图。结合催化剂位于781 eV的Co 2p_{3/2}结合能和相应卫星特征峰的存在说明,LDHs中的Co主要以CoO的形式存在^[25]。而CVD反应后催化剂的XPS谱图显示,在结合能位于778 eV附近出现了一个可指认为金属Co⁰的2p峰,表明在CVD反应过程中至少有部分CoO被还原为金属Co^[25,26]。基于上述分析得出,在CVD反应气氛下,由于还原性碳源CO的存在,近载体表面、高度分散的CoO可以被还原为金属Co,进而团聚形成Co纳米粒子,为后续SWNTs的合成提供了一种优异的催化剂。

图2(a)是Co/Mg/Al LDHs催化剂在700°C下利用CO作碳源进行CVD生长后的SEM图像,可以在片状催化剂表面观察到大量的网状结构。利用不同激发波长的激光获得的拉曼光谱图中均出现了径向呼吸振动模(radial breathing modes, RBMs),这证实了产物中SWNTs的存在(图2(b))^[27]。同时,G峰和D峰的强度比约为24.4(532 nm)和28.7(633 nm),表明所得SWNTs的纯度高、质量好。Co/Mg/Al LDHs在700°C下催化生长的SWNTs的RBM峰主要分布在164~300 cm⁻¹之间,由此

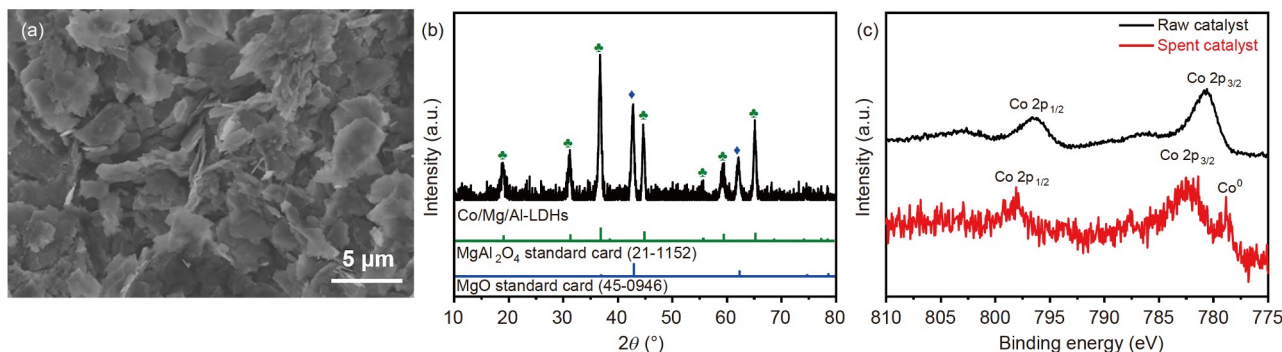


图1 (网络版彩色)Co/Mg/Al LDHs催化剂的表征。催化剂煅烧后的SEM图像(a)和XRD谱图(b); (c) 初始催化剂和800°C生长之后催化剂的XPS谱图

Figure 1 (Color online) Characterizations of Co/Mg/Al LDHs catalysts. SEM image (a) and XRD pattern (b) of Co/Mg/Al LDHs after calcination; (c) XPS spectra of Co/Mg/Al LDHs before and after CVD growth at 800°C

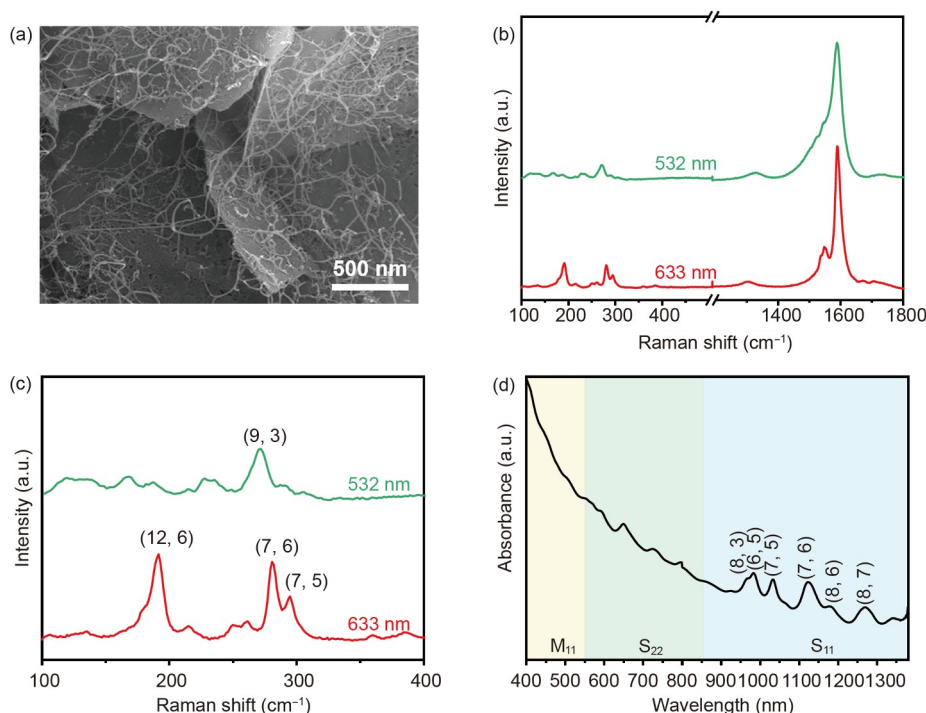


图2 (网络版彩色)Co/Mg/Al LDHs催化剂在700°C下进行CVD生长后得到的SWNTs的表征. (a) Co/Mg/Al LDHs催化剂生长碳纳米管的SEM图像; Co/Mg/Al LDHs在700°C生长获得的SWNTs的拉曼光谱(b)和RBMs手性指认(c); (d) 700°C下生长的SWNTs的UV-vis-NIR吸收光谱

Figure 2 (Color online) Characterizations of the as-obtained SWNTs after CVD process on Co/Mg/Al LDHs at 700°C. (a) SEM images of the carbon nanotubes grown on Co/Mg/Al LDHs catalysts; Raman spectra (b) and RBMs (c) of the SWNTs grown on Co/Mg/Al LDHs at 700°C; (d) UV-vis-NIR absorption spectrum of 700°C-grown SWNTs

推测大多数SWNTs的直径小于1.50 nm. 结合具有理论性和实证性的Kataura图, 我们指认了与激发波长共振的SWNTs的手性指数(n, m)(图2(c)), 其中峰强较高的SWNTs主要包括(12, 6)、(7, 5)、(7, 6)和(9, 3)型. 然而, 由于拉曼散射是一个共振过程, RBMs峰的强度在很大程度上取决于SWNTs的光学跃迁能 E_{ii} 与激光能量之间的匹配程度, 因此仅凭借拉曼光谱中RBMs峰的强度很难评估不同手性SWNTs的丰度. 为进一步分析SWNTs的手性分布, 我们利用UV-vis-NIR吸收光谱对分散在脱氧胆酸钠水溶液中的SWNTs进行了表征(图2(d)), 其中 S_{11} 和 S_{22} 分别表示半导体性SWNTs的第一和第二带间电子跃迁. 在 S_{11} 区域观测到的SWNTs的手性指数可以指认为(8, 3)、(6, 5)、(7, 5)、(7, 6)、(8, 6)和(8, 7), 吸收峰的相对强度反映了相对应SWNTs的丰度. 与之前的许多研究结果一致^[28-31], Co/Mg/Al LDHs催化剂催化生长的SWNTs表现出了对大手性角SWNTs的高选择性. 大手性角SWNTs的选择生长可以从SWNTs的成核热力学和生长动力学两个方面解释. 一方面, 根据He等人^[31]的研究报道, 由于高温下CO在金属纳米粒

子中的渗碳能力远高于其他碳氢化合物, 因此CVD反应过程中CO分子在金属Co粒子表面的大量吸附和解离使得催化剂具有高碳浓度, 进而促进了大手性角SWNTs以垂直模式在催化剂表面的成核和生长^[31]. 另一方面, SWNTs的生长速率及长度与其手性角密切相关. 早在2009年, Ding等人^[32]就提出, SWNTs的生长与其他晶体的生长类似, 也遵循螺旋位错理论. 在碳原子供给充足的情况下, SWNTs的生长速率与其开口端可接收碳原子的活性位点密度, 即SWNTs的手性角成正比. 因此, 在假定所有SWNTs生长时间都相同的前提下, 具有高生长速率的大手性角SWNTs的长度较小手性角SWNTs更长, 在最终产物中更容易富集.

在CVD反应过程中, 生长温度不仅决定了催化剂的物相和状态, 还影响着碳源在催化剂表面的吸附、裂解及SWNT的析出成核等过程, 因此在调控SWNTs的手性分布中起着重要作用. 前期大量的SWNTs生长研究工作证明, 随着反应温度的降低, SWNTs的直径变小并且手性分布变窄. 因此, 为获得窄手性分布的SWNTs, 我们尝试在更低的反应温度下利用Co/Mg/Al

LDHs催化剂进行碳纳米管的生长。图3(a)展示了催化剂在600°C下生长的碳纳米管的拉曼光谱。其中RBMs峰的出现证实Co/Mg/Al LDHs在较低的反应温度(600°C)下仍然可以催化生长出SWNTs。拉曼光谱中G峰与D峰的强度比约为28.5(532 nm)和24.1(633 nm),与700°C下生长的SWNTs的强度比(24.4(532 nm)和28.7(633 nm))接近,说明合成的SWNTs的质量没有随反应温度的降低而明显下降。更重要的是,拉曼光谱检测到在600°C下生长的SWNTs的RBMs峰位移大部分高于250 cm^{-1} 。这意味着在低温下生长的SWNTs直径大部分小于1 nm。图3(b)展示了分散在脱氧胆酸钠水溶液中SWNTs的UV-vis-NIR光谱。与拉曼光谱的分析结果一致,吸收光谱检测到的主要是手性指数为(7, 3)、(8, 3)、(6, 5)、(7, 5)等亚纳米级直径的SWNTs。图3(c)是SWNTs分散液的PL光谱图,其中(6, 5)型SWNTs表现出最强的发射强度,表明(6, 5)手性的SWNTs在600°C催化生长的碳纳米管产物中含量最高。此外,(7, 3)、(8, 3)和(7, 5)型SWNTs的发射强度也相对较强,这与吸收光谱的检测结果相吻合。与已经报道的单金属Fe/Mg/Al LDHs催化剂相比^[23], Co/Mg/Al LDHs催化剂可以在更低CVD反应温度,即600°C下生长出手性分布较窄的SWNTs,因此是选择性合成SWNTs的一种优异的催化剂。

金属催化剂的活性与金属原子的电子结构密切相关^[33~35]。金属原子中最外层d轨道的电子数太少时,碳源分子在其上的吸附分解比较容易。然而,裂解产生的碳原子容易与金属原子形成稳定的碳化物,不利于碳从金属纳米粒子表面或内部的析出。当金属原子中最外层d轨道填充的电子较满时,催化剂纳米粒子对碳源

分子的吸附和分解能力较弱,不能够提供满足碳纳米管生长所需的碳原子。因此,只有外层d轨道中的电子填充度比较合适的Fe族金属具有高的生长碳纳米管的催化活性。相对于活性最高的Fe和Co,金属Ni最外层3d轨道中电子填充度较高,因此其吸附裂解碳源分子的能力较差、活性较低,对其催化生长SWNTs的研究也相对较少^[36~38]。为了与单金属Fe和Co LDHs的催化性能进行比较,本工作制备了Ni/Mg/Al LDHs催化剂并对其催化生长的SWNTs进行了详细的表征。煅烧后Ni/Mg/Al LDHs催化剂的XRD谱图如图4(a)所示。与Co/Mg/Al LDHs催化剂相似,所有观测到的衍射峰均可归属于MgO和MgAl₂O₄。此外,通过对比催化剂在CVD生长前后的XPS谱图(图4(b)),可以推断出NiO在反应过程中的还原:在初始催化剂的Ni 2p谱图中观察到了在855.5和873.2 eV附近的特征峰,分别与Ni²⁺中Ni 2p_{3/2}和Ni 2p_{1/2}的特征结合能相对应,而在861.8和879.2 eV处出现的相应卫星峰也与Ni²⁺的存在相关^[38]。相比之下,在CVD生长后的催化剂的XPS谱图中,出现了结合能为852.2 eV的金属Ni⁰的特征峰。这些结果进一步证实了金属氧化物催化剂的还原是活化生长SWNTs的先决条件^[39]。

为探究反应温度对Ni/Mg/Al LDHs催化性能的影响,分别对600、700和800°C下CVD合成的碳纳米管进行表征。其中在600°C下获得的产物的拉曼光谱中未出现RBMs,说明没有SWNTs的生成。图5(a)和(b)分别是Ni/Mg/Al LDHs催化剂在700和800°C下生长的SWNTs的拉曼光谱图。通过RBMs的拉曼位移可以看出,在较低反应温度下生长的SWNTs具有相对较小的管径,这一趋势与温度的改变对Co/Mg/Al LDHs生长SWNTs产

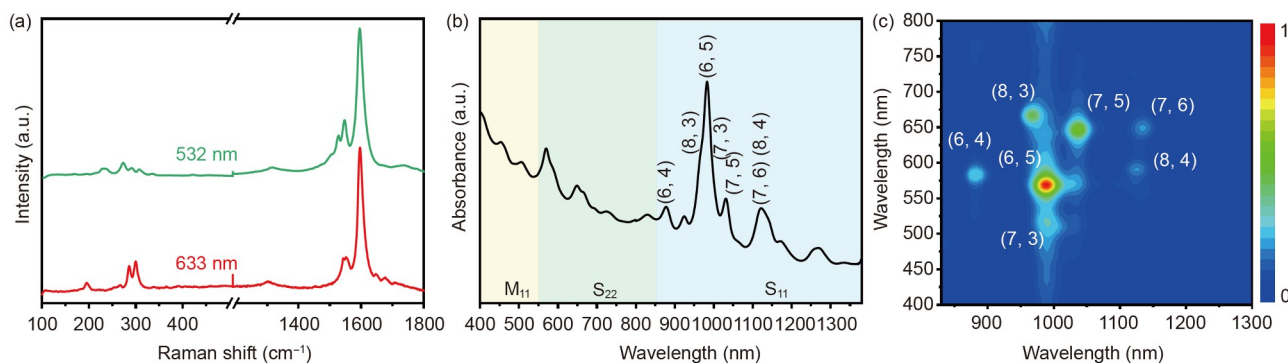


图3 (网络版彩色)Co/Mg/Al LDHs催化剂在600°C下生长的SWNTs的表征。(a) 拉曼光谱; (b) UV-vis-NIR吸收光谱; (c) PL光谱
Figure 3 (Color online) Characterizations of the as-obtained SWNTs on Co/Mg/Al LDHs at 600°C. (a) Raman spectra; (b) UV-vis-NIR absorption spectrum; (c) photoluminescence spectrum

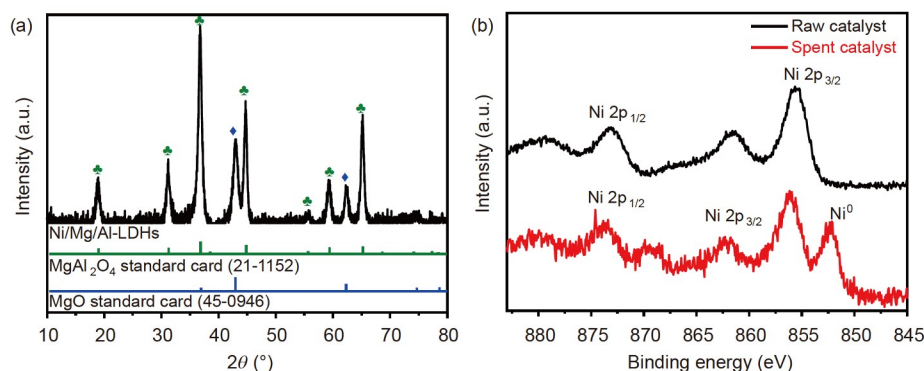


图 4 (网络版彩色)Ni/Mg/Al LDHs催化剂的表征. (a) Ni/Mg/Al LDHs的XRD谱图; (b) 800°C CVD生长前后Ni/Mg/Al LDHs的Ni 2p谱图
Figure 4 (Color online) Characterizations of Ni/Mg/Al LDHs catalysts. (a) XRD pattern of Ni/Mg/Al LDHs; (b) XPS spectra of Ni 2p of Ni/Mg/Al LDHs before and after an 800°C CVD process

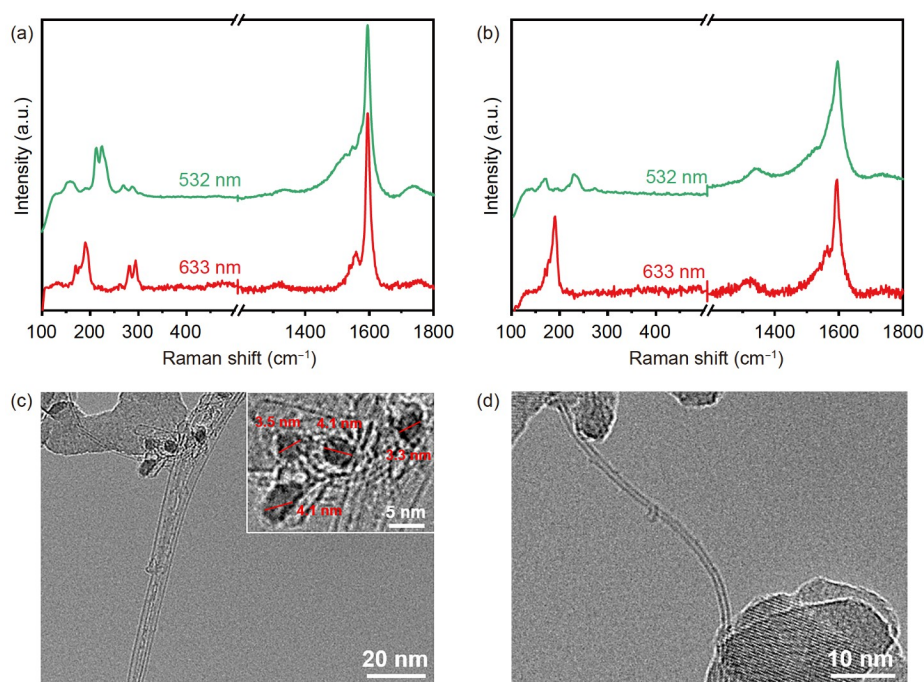


图 5 (网络版彩色)Ni/Mg/Al LDHs催化剂在不同温度下生长的SWNTs的表征. 反应温度为700°C(a)和800°C(b)时Ni/Mg/Al LDHs上生长的SWNTs的拉曼光谱; (c), (d) 700°C下在Ni/Mg/Al LDHs上生长的SWNTs的TEM图像. (c)中插图为催化剂纳米粒子的放大图像
Figure 5 (Color online) Characterizations of the as-obtained SWNTs on Ni/Mg/Al LDHs. Raman spectra of the SWNTs grown on Ni/Mg/Al LDHs at 700°C (a) and 800°C (b); (c), (d) TEM images of the SWNTs grown on Ni/Mg/Al LDHs at 700°C. Inset of (c) is a magnified image of catalyst particles

生的影响一致. 但是, 700°C下生长的SWNTs的拉曼光谱中, 尽管对应小直径SWNTs的高波数RBMs峰的强度增加, 但是其拉曼位移仍然分布在较宽的130~295 cm^{-1} 之间, 表明Ni/Mg/Al LDHs催化剂在700°C生长的SWNTs的手性分布较宽. 此外, 与Co/Mg/Al LDHs生长的SWNTs相比, 在相同的拉曼光谱采集条

件下, 使用Ni/Mg/Al LDHs催化生长的碳纳米管的拉曼信号强度较弱, 这可能是SWNTs的产量和密度较低导致的. 图5(c)和(d)是使用该催化剂在700°C下生长获得的SWNTs的TEM图像, 仅能观察到单根或小束的SWNTs, 进一步证实了SWNTs在Ni/Mg/Al LDHs催化剂上催化生长的产量不高.

在Fe、Co和Ni 3种单金属LDHs催化剂中, Co/Mg/Al LDHs催化生长的SWNTs具有较高的手性选择性, 其原因推测如下. 首先, Co/Mg/Al LDHs催化剂的活化温度为600°C, 低于Ni/Mg/Al LDHs和Fe/Mg/Al LDHs催化剂的活化温度(700°C). 在较低的反应温度下, 碳源分解产生的碳原子的化学势较大, 有利于小直径、大手性角的SWNTs在催化剂上以垂直模式成核生长^[31]. 其次, LDHs催化剂和MgO负载Co催化剂生长碳纳米管相似^[40,41], 还原后的Co纳米粒子与氧化物载体之间存在强的金属-载体间作用力, 其可以稳定地锚定在氧化物载体的表面. 这种钉扎作用会在一定程度上减弱金属粒子的熟化, 促进金属催化剂的分散, 进而形成尺寸均匀的Co纳米粒子, 有助于窄手性分布SWNTs的生长^[41]. 图S1(a)所示为Co/Mg/Al LDHs在600°C反应后的TEM图像, 对纳米粒子进行直径分布统计发现, Co纳米粒子的尺寸集中在3 nm以下. 相反地, 对于Fe和Ni单金属LDHs催化剂, 由于其活化温度较高, 在CVD反应过程中还原得到的Fe或Ni纳米粒子与载体作用力较弱, 容易导致金属颗粒的团聚, 进而形成大直径的金属纳米粒子. 图5(c)中的插图、图S2分别展示了反应后Ni纳米粒子的TEM图像及直径分布图, 大多数纳米粒子尺寸

大于3 nm, 不利于控制催化合成的SWNTs的直径和手性.

3 结论

本文利用共沉淀法制备了分别含有Co和Ni的单金属LDHs催化剂, 并将煅烧后的Co/Mg/Al LDHs和Ni/Mg/Al LDHs用于CVD生长碳纳米管. 利用CO作碳源, 系统探究了不同活性金属组分对催化剂活化温度和SWNTs生长的影响. 实验结果表明, 得益于Co/Mg/Al LDHs催化剂较低的活化温度和还原后的金属粒子在载体中的钉扎作用, 催化剂能够在600°C下生长具有窄手性分布、富集(6, 5)型SWNTs的产物. 同时, 分析了温度对SWNTs生长产生影响的规律: 随着CVD反应温度的升高, SWNTs的直径和手性分布变宽. 由于Ni/Mg/Al LDHs催化剂活化及生长SWNTs的温度较高, 导致还原后的Ni纳米粒子稳定性差, 容易团聚, 因此在最低生长温度下(700°C)获得的SWNTs的直径分布较宽. 本研究拓展了单金属LDHs在CVD选择性生长SWNTs方面的应用, 有助于深入了解单金属LDHs催化生长SWNTs的机制, 为窄手性分布SWNTs的大规模制备和应用奠定了基础.

参考文献

- 1 Yang F, Wang M, Zhang D, et al. Chirality pure carbon nanotubes: Growth, sorting, and characterization. *Chem Rev*, 2020, 120: 2693–2758
- 2 He M, Zhang S, Zhang J. Horizontal single-walled carbon nanotube arrays: Controlled synthesis, characterizations, and applications. *Chem Rev*, 2020, 120: 12592–12684
- 3 Sanchez-Valencia J R, Dienel T, Gröning O, et al. Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes. *Nature*, 2014, 512: 61–64
- 4 Wei Z, Chen Y, Liu Z F. CVD synthesis and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes (in Chinese). *Acta Phys-Chim Sin*, 2001, 8: 718–722 [魏忠, 陈言, 刘忠范. 单壁碳纳米管的CVD合成及管径分布. *物理化学学报*, 2001, 8: 718–722]
- 5 Yang F, Wang X, Zhang D, et al. Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts. *Nature*, 2014, 510: 522–524
- 6 Bachilo S M, Balzano L, Herrera J E, et al. Narrow (*n, m*)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11186–11187
- 7 Maruyama S, Miyauchi Y, Murakami Y, et al. Optical characterization of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of alcohol. *New J Phys*, 2003, 5: 149
- 8 Yuan D, Ding L, Chu H, et al. Horizontally aligned single-walled carbon nanotube on quartz from a large variety of metal catalysts. *Nano Lett*, 2008, 8: 2576–2579
- 9 Li P, Zhang X, Liu J. Aligned single-walled carbon nanotube arrays from rhodium catalysts with unexpected diameter uniformity independent of the catalyst size and growth temperature. *Chem Mater*, 2016, 28: 870–875
- 10 Li Y, Cui R, Ding L, et al. How catalysts affect the growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Adv Mater*, 2010, 22: 1508–1515
- 11 Takagi D, Homma Y, Hibino H, et al. Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles. *Nano Lett*, 2006, 6: 2642–2645
- 12 Wang H, Yuan Y, Wei L, et al. Catalysts for chirality selective synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2015, 81: 1–19
- 13 Maeda Y, Kanda M, Hashimoto M, et al. Dispersion and separation of small-diameter single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 12239–12242

- 14 Li X, Tu X, Zaric S, et al. Selective synthesis combined with chemical separation of single-walled carbon nanotubes for chirality selection. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15770–15771
- 15 Chen Y. Synthesis of uniform diameter single-wall carbon nanotubes in Co-MCM-41: Effects of the catalyst prereduction and nanotube growth temperatures. *J Catal*, 2004, 225: 453–465
- 16 Kohigashi Y, Yoshida H, Homma Y, et al. Structurally inhomogeneous nanoparticulate catalysts in cobalt-catalyzed carbon nanotube growth. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 073108
- 17 He M, Wang Y, Zhang X, et al. Stability of iron-containing nanoparticles for selectively growing single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2020, 158: 795–801
- 18 Zhang L, He M, Hansen T W, et al. Growth termination and multiple nucleation of single-wall carbon nanotubes evidenced by *in situ* transmission electron microscopy. *ACS Nano*, 2017, 11: 4483–4493
- 19 Feng J, He Y, Liu Y, et al. Supported catalysts based on layered double hydroxides for catalytic oxidation and hydrogenation: General functionality and promising application prospects. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5291–5319
- 20 Yang Z F, Zhang Y, Cai J X, et al. Recent advances in the preparation and application of layered double hydroxides and their composites (in Chinese). *Mater Rep*, 2021, 35: 19062–19069 [杨正芳, 张悦, 蔡金霄, 等. 层状双金属氢氧化物及其复合材料的制备与应用研究新进展. *材料导报*, 2021, 35: 19062–19069]
- 21 Zhang Q, Zhao M, Tang D, et al. Carbon-nanotube-array double helices. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3642–3645
- 22 Zhao M Q, Zhang Q, Zhang W, et al. Embedded high density metal nanoparticles with extraordinary thermal stability derived from guest-host mediated layered double hydroxides. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14739–14741
- 23 Hao S, Qian L, Wu Q, et al. Subnanometer single-walled carbon nanotube growth from Fe-containing layered double hydroxides. *Chem Eng J*, 2022, 446: 137087
- 24 Zhao M, Zhang Q, Jia X, et al. Hierarchical composites of single/double-walled carbon nanotubes interlinked flakes from direct carbon deposition on layered double hydroxides. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 677–685
- 25 Hawn D D, DeKoven B M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides. *Surf Interface Anal*, 1987, 10: 63–74
- 26 Hardeman D, Esconjauregui S, Cartwright R, et al. The synergistic effect in the Fe-Co bimetallic catalyst system for the growth of carbon nanotube forests. *J Appl Phys*, 2015, 117: 044308
- 27 Zhang Y Y, Zhang J. Application of resonance Raman spectroscopy in the characterization of single-walled carbon nanotubes (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2012, 70: 2293–2305 [张莹莹, 张锦. 共振增强拉曼光谱技术在单壁碳纳米管表征中的应用. *化学学报*, 2012, 70: 2293–2305]
- 28 He M, Yang T, Shang D, et al. High temperature growth of single-walled carbon nanotubes with a narrow chirality distribution by tip-growth mode. *Chem Eng J*, 2018, 341: 344–350
- 29 Ma C, Liu Y, Zhang L, et al. Bulk growth and separation of single-walled carbon nanotubes from rhenium catalyst. *Nano Res*, 2022, 15: 5775–5780
- 30 Han F, Qian L, Wu Q, et al. Narrow-chirality distributed single-walled carbon nanotube synthesized from oxide promoted Fe-SiC catalyst. *Carbon*, 2022, 191: 146–152
- 31 He M, Magnin Y, Jiang H, et al. Growth modes and chiral selectivity of single-walled carbon nanotubes. *Nanoscale*, 2018, 10: 6744–6750
- 32 Ding F, Harutyunyan A R, Yakobson B I. Dislocation theory of chirality-controlled nanotube growth. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 2506–2509
- 33 Robertson J. Heterogeneous catalysis model of growth mechanisms of carbon nanotubes, graphene and silicon nanowires. *J Mater Chem*, 2012, 22: 19858–19862
- 34 Maruyama T. Current status of single-walled carbon nanotube synthesis from metal catalysts by chemical vapor deposition. *Mat Express*, 2018, 8: 1–20
- 35 Wirth C T, Hofmann S, Robertson J. State of the catalyst during carbon nanotube growth. *Diamond Relat Mater*, 2009, 18: 940–945
- 36 Ryu K, Kang M, Kim Y, et al. Low-temperature growth of carbon nanotube by plasma-enhanced chemical vapor deposition using nickel catalyst. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: 3578–3581
- 37 He M, Wang X, Zhang L, et al. Anchoring effect of Ni²⁺ in stabilizing reduced metallic particles for growing single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2018, 128: 249–256
- 38 He M, Chernov A I, Obratsova E D, et al. Low temperature growth of SWNTs on a nickel catalyst by thermal chemical vapor deposition. *Nano Res*, 2011, 4: 334–342
- 39 Zhang S, Kang L, Wang X, et al. Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts. *Nature*, 2017, 543: 234–238
- 40 He M, Jiang H, Kauppi I, et al. Insights into chirality distributions of single-walled carbon nanotubes grown on different Co_xMg_{1-x}O solid solutions. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 5883–5889

- 41 Wu Q, Qiu L, Zhang L, et al. Temperature-dependent selective nucleation of single-walled carbon nanotubes from stabilized catalyst nanoparticles. [Chem Eng J](#), 2022, 431: 133487
-

补充材料

图S1 Co/Mg/Al LDHs催化剂在600°C下经过CVD反应后的TEM表征

图S2 Ni/Mg/Al LDHs催化剂在700°C下经过CVD反应后的TEM表征

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “单壁碳纳米管在单金属层状双氢氧化物上的手性选择性生长”

Chirality-selective growth of single-walled carbon nanotubes from layered double hydroxide supported monometallic catalysts

Yahan Li¹, Shulan Hao¹, Ningning Xu¹, Yan Gao¹, Xiaofan Qin¹, Xinyan Chi¹, Ning He² & Maoshuai He^{1*}

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

² College of Chinesisch-Deutsche Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

* Corresponding author, E-mail: hemaoshuai@qust.edu.cn

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) display exceptional electrical and optical properties, closely tied to chiral indices (n , m) that define their structures. To fully exploit these distinctive characteristics and push forward their applications, there is a significant demand for preparing SWNTs with specific chirality and controllable properties. In order to facilitate the separation of single-chirality SWNTs by postgrowth approaches, it is essential to synthesize bulk SWNTs with a narrow chirality distribution. This can be achieved through cost-effective techniques like chemical vapor deposition (CVD) by using solid supported catalysts, which is characterized by a well dispersed active catalyst component on a mesoporous support with a high surface area. However, it is important to address the challenge of nonuniform impregnation during the catalyst preparation process. This issue can lead to the formation of nanoparticles with varying diameters, which hinders the growth of uniform SWNTs. To overcome this hurdle, the development of novel supported catalysts specifically designed for chirality-selective SWNT synthesis becomes imperative.

Hereby, we prepared two types of layered double hydroxides (LDHs), which respectively consist of Co/Mg/Al and Ni/Mg/Al, as the catalyst precursors for catalytic growth of carbon nanotubes by CVD. As a structured catalyst, LDHs consist of positively charged brucite-like layers, which are built from metal hydroxide octahedra with hydroxyl groups (OH^-) at the corners. Through the process of calcination, the LDHs undergo transformations into mixed oxides. Importantly, the resulting mixed oxides retain a plate-like morphology and uniformly distributed metal cations. Upon reduction under the reaction temperature, metal cations, like Co^{2+} and Ni^{2+} , could be reduced and migrate into uniform metal clusters anchored by the underlying host materials for subsequent growth of carbon nanotubes. In this work, we systematically investigated the catalytic performances of calcined LDHs in which the respective catalyst components are Co and Ni. Notably, the annealed Co/Mg/Al variant could readily synthesize SWNTs at a reaction temperature of 600°C, which afforded the selective synthesis of small diameter SWNTs with dominant (6, 5) species. The remarkable chirality selection observed can be attributed to the intricate interplay between the catalyst composition and the reaction parameters. On one hand, the Co/Mg/Al LDHs exhibited effective reduction at 600°C, rendering them active at this reaction temperature. Coupled with the utilization of CO as the carbon source, the relatively low reaction temperature facilitated the creation of dissociated carbon atoms with elevated chemical potentials on the Co catalyst surfaces. This environment was conducive to the nucleation of subnanometer-sized SWNTs in a perpendicular growth mode. On the other hand, the reduced Co nanoparticles from the reduction of calcined Co/Mg/Al LDHs had strong metal-support interactions with the oxide support, which inhibited the formation of large diameter Co particles and subsequently prevented the growth of large diameter SWNTs.

Similar to previously reported Fe/Mg/Al LDHs, pre-annealed Ni/Mg/Al LDHs could only be activated at temperatures exceeding 700°C. This higher activation temperature potentially led to the coalescence of reduced Ni on the support surface, giving rise to the formation of large diameter particles, as revealed by transmission electron microscopy characterizations. Consequently, the chirality distribution of SWNTs determined by optical characterizations exhibited a broad diameter distribution. Furthermore, the yield of SWNTs obtained from the Ni/Mg/Al LDHs was found to be lower compared to the yield from Co/Mg/Al LDHs, highlighting the importance of the anchoring effect of the support materials in chirality-selective synthesis of SWNTs with a narrow chirality distribution. This study not only broadens the application of monometallic LDHs in the context of chirality-selective synthesis of SWNTs, but also provides valuable insights into the mechanisms governing the activation of catalysts for SWNT growth.

single-walled carbon nanotubes, chirality-selective growth, layered double hydroxide, carbon monoxide, chemical vapor deposition

doi: [10.1360/TB-2023-0823](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0823)