



## 用于制备手性选择性和导电性选择性单壁碳纳米管的催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

- 5 本发明涉及单壁碳纳米管，特别涉及用于制备具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的催化剂，以及其制备方法和应用。

### 背景技术

10 作为典型的纳米材料，碳纳米管，特别是单壁碳纳米管由于具有优异的性能而成为当今研究的重点。

单壁碳纳米管具有高的长径比，是典型的一维纳米材料。由卷成圆筒状的石墨层构成的单壁碳纳米管具有极高的长径比，这种特殊的管状结构决定了碳纳米管具有优异的物理、化学、电学和机械性能，例如：极高的杨氏模量、抗拉强度和热导率，理想的一维量子线和直接带隙光学性能，能修饰  
15 上其它分子并有较好的生物兼容性。与结构相对单一的笼状富勒烯分子相比，这些优点赋予了碳纳米管在纳米电子器件、光学器件、化学生物传感器和复合材料等诸多领域更为广阔的应用前景。

单壁碳纳米管由于其石墨层卷曲方向的不同而具有手性。单壁碳纳米管的手性以 $(n, m)$ 表示，如图1所示，碳纳米管可以看成是二维石墨烯在圆柱  
20 体表面的投影，当圆柱体的圆周刚好与石墨烯片层的某一个布里渊晶格矢量 $R$ 重合时，才能实现石墨烯在圆柱体表面的投影。每一个布里渊晶格矢量 $R$ ，是由两个石墨烯原胞矢量 $R_1$ 和 $R_2$ 以及一对整数 $(n, m)$ 组成： $R = nR_1 + mR_2$ ，其中 $(n, m)$ 定义为碳纳米管手性。需要特别指出的是手性角 $\theta$ 为 $0^\circ$ 或 $30^\circ$ 的两类单壁管，分别对应 $(n, 0)$ 和 $(n, n)$ 管，它们都具有一个对称面，因而  
25 是非手性的。其中， $(n, 0)$ 型称为锯齿型（Zigzag）； $(n, n)$ 型称为扶手椅型（Armchair）。除这两种结构以外，其他的单壁管都是手性的。作为单壁碳纳米管的基本性质，手性决定了其物理和化学性质，例如导电性等。当 $n-m=3q$ ， $q$ 为整数时，单壁碳纳米管为金属性的，否则，单壁碳纳米管为半导体性的。因此，通常制备得到的单壁碳纳米管中，有 $1/3(33\%)$ 为金属性碳  
30 纳米管，另外 $2/3(66\%)$ 为半导体性碳纳米管。

可控制备高纯度的手性、半导体性/金属性单壁碳纳米管（SWNTs）是目前碳纳米管研究领域的核心技术，决定了其在碳基电子学领域的应用前景。半导体性单壁碳纳米管可以用作构筑纳米级逻辑电路的基本单元，如场效应晶体管、 $p$ - $n$ 结二极管和存储器件等；金属性单壁碳纳米管具有电流密度承受力强、直径小、化学稳定性高以及热稳定性高等优良性能，在逻辑电  
35

路和分子器件中，它是最好的连接用导线。但是，这些应用在很大程度上取决于单壁碳纳米管的性质，如直径、手性、导电性等等，所以选择性生长SWNT具有重要意义。

5 虽然现有技术中已经有关于物理化学法可控选择性分离单壁碳纳米管的报道，但这些文献中报道的技术步骤复杂，而且分离效果不理想。

10 目前，研究者通过等离子增强技术、紫外光刻蚀、掺杂氧化性碳源前驱体、调节碳源分压等方法，可以直接生长具有半导体性选择性的单壁碳纳米管；通过在碳源中添加含硫元素的化合物可以得到较高选择性的金属性单壁碳纳米管。但是这些方法都只能得到体相型单壁碳纳米管，而体相单壁碳  
10 纳米管在硅基底上的单分散又是一大难题，阻碍了其在场效应晶体管器件中的应用；在基底上利用克隆法可控生长单壁碳纳米管也可以得到较好的导电性、手性选择性，但是该法较难实现大规模可控制备，限制了进一步应用。

为了适应于表面电学器件研究，直接在基底生长具有手性选择性和导电性选择性（即半导体性/金属性）单壁碳纳米管具有更大挑战和研究意义。

15

## 发明内容

为了解决上述问题，本发明人进行了锐意研究，结果发现：通过将高沸点金属钨和其它金属形成的化合物通过氢气还原，得到由钨和其它金属形成的合金，将所得合金用作催化剂，可以在基体上生长得到具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管，从而完成本发明。

20 本发明的目的在于提供一种用于制备手性选择性和导电性选择性单壁碳纳米管的催化剂，该催化剂为具有下式（I）所示的化学组成的合金：



其中，A表示金属钨W；

25 B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、铑（Rh）、钌（Ru）、钯（Pd）、铂（Pt）、金（Au）、银（Ag）、铼（Re）、锇（Os）、铱（Ir），和镧系稀土金属；

y为0.01-20.0。

30 本发明的另一目的在于提供用来生长具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的催化剂的制备方法，所述催化剂为具有上述式（I）所示的化学组成的合金，该方法包括以下步骤：

在氢气氛下，在300~1500℃温度内，在10-100℃/min的升温速率下程序升温，将具有下式（II）所示化学组成的金属氧化物还原，得到具有上述式  
35 （I）所示化学组成的催化剂，



其中，A表示金属钨W；

B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、铑（Rh）、钌（Ru）、钯（Pd）、铂（Pt）、金（Au）、银（Ag）、铼（Re）、锇（Os）、铱（Ir），和镧系稀土金属；

a为金属A的氧化数数值；

b为金属B的氧化数数值；

y为0.01-20.0。

10 本发明的再一目的在于提供上述催化剂用于制备具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的用途。

本发明的再一目的在于提供制备具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的方法，该方法包括以下步骤：

15 在600~1500℃温度下，在10~1000 ml/min的碳源气体流速下，通过化学气相沉积，在负载有上述催化剂的基体上生长单壁碳纳米管。

本发明提供的催化剂，具有催化剂金属组分难挥发、金属元素组成固定、颗粒尺寸大小可控、双/多金属协同效应等优点，生产设备简单，成本低，通过该催化剂可以选择性生长具有期望的手性和导电性的单壁碳纳米管。

20

#### 附图说明

图1示出石墨片沿手性矢R方向卷曲形成碳纳米管手性（n，m）示意图

图2示出实施例1中所得碳纳米管的扫描电子显微镜照片；

25 图3示出实施例2中所得碳纳米管的扫描电子显微镜照片；

图4示出实施例1中所得碳纳米管的激发波长532 nm的拉曼光谱；

图4b示出实施例1中所得碳纳米管的激发波长为633 nm的拉曼光谱；

图5示出实施例2中所得碳纳米管的拉曼光谱；

30 图6示出对比例1中所得碳纳米管的拉曼光谱；

图7示出对比例2中所得碳纳米管的拉曼光谱；

图8示出实施例6所得单壁碳纳米管水平阵列的扫描电子显微镜照片；

图9示出试验例中所得催化剂的X-射线粉末衍射（XRD）谱图；

35 图10示出试验例中所得催化剂的高分辨透射电镜元素分析能谱图；

图11示出试验例中所得催化剂的高分辨透射电镜(HRTEM)图。

### 具体实施方式

下面通过对本发明进行详细说明，本发明的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

根据本发明的一方面，提供一种用于制备手性选择性和导电性选择性单壁碳纳米管的催化剂，该催化剂具有下式(I)所示的化学组成：



其中，A表示金属钨W；

B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、铑(Rh)、钌(Ru)、钯(Pd)、铂(Pt)、金(Au)、银(Ag)、铼(Re)、锇(Os)、铱(Ir)，和镧系稀土金属；

y为0.01-20.0。

作为镧系稀土金属，具体提及镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)。

在优选的实施方式中，在式(I)中，B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、钒(V)、铑(Rh)、钌(Ru)；更优选地，B表示选自以下中一种或多种的金属：锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)；进一步优选地，B表示选自以下中一种或多种的金属：铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锰(Mn)、铬(Cr)。

在优选的实施方式中，在式(I)中，y为0.1-6.0，优选0.2-4.0，更优选0.2-1.0。

作为上述催化剂的实例，具体提及具有以下化学组成的物质：

二元催化剂：WV、WFe<sub>1.17</sub>、WFe<sub>2</sub>、WFe、WCo<sub>1.17</sub>、WCo<sub>3</sub>、WCo、WNi、WNi<sub>4</sub>、WNi<sub>5.67</sub>、WCu<sub>0.67</sub>、WCu<sub>5.25</sub>、WRe、WRe<sub>3</sub>、WRe<sub>0.25</sub>、WRe<sub>10.11</sub>、W<sub>13</sub>Re<sub>7</sub>、WOS<sub>0.5</sub>、WOS<sub>2</sub>、WIr、WPt<sub>2</sub>、WRh<sub>3</sub>、WRh<sub>4</sub>、WRu<sub>0.18</sub>、WRu<sub>1.5</sub>、WEu<sub>0.18</sub>、WCe<sub>3</sub>、WPr<sub>3</sub>；

三元催化剂：WCoNi、WFeNi<sub>5</sub>、WMn<sub>3</sub>Fe、WPtNi<sub>10</sub>、WRu<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>、WRhCo、WCu<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>、WFeV<sub>4</sub>、WRe<sub>0.125</sub>Ni<sub>0.125</sub>、WRu<sub>3</sub>Cu<sub>12</sub>、WPtCu<sub>10</sub>、WMn<sub>1.5</sub>V<sub>0.63</sub>、WLaFe<sub>3</sub>；

多元催化剂：WFeCoNi、WFeCoMn、WFeCu<sub>3</sub>Ru、WMn<sub>5</sub>V<sub>3</sub>Cr、WRuPtAu、WFe<sub>0.1</sub>Au<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>、WFeRe<sub>2</sub>Mn、WOSCu<sub>3</sub>Mn<sub>8</sub>。

根据本发明的另一方面，提供用来生长具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的催化剂的制备方法，所述催化剂具有上述式（I）所示的化学组成，该方法包括以下步骤：

在氢气气氛下，在300~1500℃温度内，在10-100℃/min的升温速率下程序升温，将具有下式（II）所示化学组成的金属氧化物还原，得到具有上述式（I）所示化学组成的催化剂，



其中，A表示金属钨W；

B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属过渡金属钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、铑（Rh）、钌（Ru）、钯（Pd）、铂（Pt）、金（Au）、银（Ag）、铼（Re）、锇（Os）、铱（Ir），和镧系稀土金属；

a为金属A的氧化数数值；

b为金属B的氧化数数值；

y为0.01-20.0。

在优选的实施方式中，在式（II）中，B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属锰（Mn）、铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、铬（Cr）、钒（V）、铑（Rh）、钌（Ru）；更优选地，B表示选自以下中一种或多种的金属：锰（Mn）、铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、铬（Cr）；进一步优选地，B表示选自以下中一种或多种的金属：铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、铬（Cr）。

在优选的实施方式中，在式（II）中，y为0.1-6.0，优选0.2-4.0，更优选0.2-1.0。

本发明人经过研究发现，制备方法对于所得催化剂性能是非常重要的，如果使用其他方法，所得催化剂并不具有手性选择性和导电性选择性的催化效果，虽然为此的原因尚不清楚。

在所述方法中，氢气作为还原性气体，用于还原式（II）的金属化合物，随着反应进行，金属A和B不断被还原并形成具有特殊结构形态和尺寸的合金，其结构单一、尺寸均匀，对于单壁碳纳米管的选择性生长具有优良的催化作用，能催化生长出具有期望的手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管。

在优选的实施方式中，氢气流速为10~1000 ml/min，更优选为20-600 ml/min，还更优选100~200 ml/min，最优选约200ml/min。如果氢气流速高于1000 ml/min，则由于氢气流速过高导致还原反应进行得不均匀，所得合金选择性催化效果不佳；反之，如果氢气流速低于10 ml/min，则由于氢气流速过

低导致还原反应进行得不彻底，反应速率过慢，合金颗粒易团聚，所得合金的尺寸过大，选择性催化效果不佳。

在所述方法中，还原温度为300~1500℃。如果还原温度低于300℃，会由于温度过低导致部分金属不能还原出来，得到各自的金属单质颗粒，而不能形成金属间化合物（合金），不具有催化性能；反之，如果还原温度高于1500℃，则会由于温度过高使得还原形成的金属气（熔）化，合金的元素组成和结构形貌无法固定，不能起到金属协同催化的作用，另外，温度过高，合金相组成会发生变化，导致部分单质金属的相态出现，影响催化效果。优选的实施方式中，还原温度为900~1100℃，更优选约1000-1100℃。

在所述方法中，程序升温对于所得催化剂的性能是关键因素。在本发明中，所用术语“程序升温”是指以设定的升温速率升温。就整个升温过程而言，可以包括一个或多个程序升温阶段，优选地，整个升温过程仅包括一个升温阶段，即整个升温过程中的升温速率是恒定的。在整个升温过程包括多个升温阶段的情况下，每个升温阶段的升温速率不同。在本发明中，升温速率在10-100℃/min范围内，优选在10-80℃/min范围内，更优选在10-60℃/min范围内，还更优选在40-60℃/min范围内。

至于具有式（II）所示化学组成的金属氧化物，可以通过将含有元素A和元素B的溶液煅烧获得，优选在200~900℃，更优选在500~700℃的温度下煅烧。煅烧在有氧条件下进行，例如，可以在空气中进行，也可以在氧气中进行。煅烧时间没有特别限制，不过优选不低于2分钟，更优选3-10分钟。

至于含有元素A和元素B的溶液，可以通过已知方法进行。所述方法例如：

（1）分别将钨的钠盐和金属B的氯化物按期望比例混合，充分研磨，得到二元或多元金属混合盐，将其溶于水/乙醇溶液；

（2）将钨和金属B的盐溶液混合搅拌，在一定温度下水解；

（3）将钨的化合物如钨酸盐等和金属B的盐溶液混合，在一定pH值条件下反应，蒸发、结晶、过滤，得到钨和金属B形成的化合物晶体，将其溶于溶剂如水和乙醇的混合溶剂。

关于上述已知方法，具体可参见例如 *Dalton Trans.*, 2010, 39, 3884、*Chem. Mater.*, 2005, 17, 1367、*Appl. Catal. A: Gen.*, 1998, 172, 265、*Inorg. Chem.*, 2010, 49, 4949、*Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 1186、*Inorg. Chem.*, 2009, 48, 6452、*Dalton Trans.*, 2010, 39, 6460、*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1445、*J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 11410、*Chem. Asian. J.* 2006, 1, 352、*Chem. Commun.* 2007, (41), 4254、*Chem. Eur. J.* 2008, 14, 1186、*Dalton Trans.* 2010, 39 (28), 6460、*Inorg. Chem.* 2009, 48, 6452、*Inorg. Chem.* 2011, 50 (1), 136、

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3072、*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6984、*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6881、*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7016。

根据本发明提供的催化剂能够选择性催化生长具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管，为此的原因可能是：对于由钨与其他的过渡金属、  
5 贵金属或镧系稀土金属等形成的二元以上金属合金，由于金属钨的熔点和沸点都非常高，使得合金的熔点和沸点相应升高，合金的金属组分难以挥发，从而具有固定的金属元素组成，所得合金的颗粒尺寸大小、组成、结构得以控制，进而发挥钨与其他金属的协同效应，从而选择性催化生长单壁碳纳米管。

10 不过，需要说明的是，上述机理仅是一种可能性推测，本发明并不限于此。

根据本发明的再一方面，提供上述催化剂用于制备具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的用途。本发明人进行了大量试验和研究，  
15 结果发现，当使用通过本发明方法获得的具有式(I)所示的化学组成的合金作为催化剂时，能够在基体上直接生长出具有期望的手性和导电性的单壁碳纳米管。

特别地，本发明提供了提供制备具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的方法，该方法包括以下步骤：

20 在600~1500℃温度下，在10~100 ml/min碳源气体流速下，通过载气通入碳源气体，通过化学气相沉积，在负载有上述催化剂的基体上生长单壁碳纳米管。

在所述方法中，通过化学气相沉积生长单壁碳纳米管的温度为600~1500℃，优选为800-1300℃，更优选900-1100℃。在所述温度范围内，  
25 能够生长出期望的单壁碳纳米管。如果温度低于600℃，则会由于生长温度过低致使碳源气体裂解为无定形碳或形成多壁碳纳米管；反之，如果温度高于1500℃，则会由于温度过高导致催化剂活性降低，进而硬性催化效果，手性选择性和导电性选择性降低，而且难以生长单壁碳纳米管，还有可能高温导致碳源剧烈分解，使催化剂中毒，不利于碳管成核生长。

30 在所述方法中，碳源气体流速为10~1000 ml/min，优选为10-800 ml/min，还更优选为50~200 ml/min。当碳源气体流速在该范围内时，所得碳纳米管具有期望的手性选择性和导电性选择性。如果碳源气体流速高于1000 ml/min，会导致供碳速率过大，生成无定形碳包裹住催化剂，使其中毒；反之，如果碳源气体流速低于10 ml/min，供碳速率减小，无法满足特定手性和导电性碳管生长的供碳速率。

35 在所述方法中，作为碳源气体，并没有特别限制，可以使用本领域常

用的碳源气体，例如低分子有机物，如甲醇、乙醇、甲烷、乙烷、乙炔等。

在所述方法中，碳源气体可以通过载气鼓入。作为载气，并没有特别限制，可以使用本领域中常用的碳源气体载气，例如惰性气体诸如氮气、稀有气体（氦气、氖气、氩气等），在此不做赘述。载气流速可以根据需要加以选择，例如50~200 ml/min。作为替换，也可以不需载气而直接通入碳源气体。

在所述方法中，作为基体，可以使用本领域常见的平整、耐高温的金属基底或非金属基底。

在所述方法中，生长时间并没有特别限制，只要能满足可以生长得到具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管即可。不过，生长时间优选5~30 min，更优选15-25 min。这是因为，如果生长时间太短，可能会导致单壁碳纳米管生长不够完全，如果生长时间太长，会浪费反应原料和时间。

在所述方法中，对于进行化学气相沉积的反应容器并没有特别限制，可以使用本领域常用的反应容器，如石英管。

在生长完成后，可以进行后处理，例如在还原性气体如氢气和/或惰性气体气氛下降温。这些后处理都是本领域中已知的，在此不做赘述。

通过所述方法，能够在基体上直接生长得到具有期望的手性和导电性的单壁碳纳米管，可以根据需要作为期望的表面电学器件使用。

#### 实施例

以下通过具体实例进一步描述本发明。不过这些实例仅仅是范例性的，并不对本发明的保护范围构成任何限制。

#### 实施例1 钨-钴催化剂催化选择性生长半导体性单壁碳纳米管

称取1.5 g  $K_{12}[H_2P_2W_{12}O_{48}] \cdot 24H_2O$  溶解于75 mL去离子水，在搅拌条件下分别加入0.125 g  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 和1.0 g NaCl；然后用  $4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的HCl将溶液pH值调至1.0；继续搅拌8小时后过滤溶液，然后将滤液在室温下缓慢蒸发溶剂；两周后，过滤、洗涤得到褐色块状晶体，其为  $(Na_{18}[\{Co^{II}(H_2O)_4\}_6\{W^{IV}O(H_2O)\}_3(P_2W^{IV}_{12}O_{40})_3] \cdot xH_2O)$ ，简称为 $\{W_{39}Co_6\}$ ；

将 $\{W_{39}Co_6\}$ 溶于10 ml水和40ml乙醇的混合溶剂中，配置成浓度为0.1 mmol/L的溶液；

蘸取少量溶液滴在置于石英管反应器中的基底单晶硅片上，使溶剂迅速铺展、挥发，升温至700℃，在空气中煅烧2min，得到钨和钴的氧化物，通入氢气，进行升温速率为50℃/min的程序升温还原，将温度升至950℃，进行还原，得到钨-钴催化剂 $WCo_{0.15}$ ；

用100 ml/min氢气鼓泡乙醇，并将蒸汽通入反应器，调节反应器中心温

度在950℃，生长15min；

停止鼓泡，在100 ml/min H<sub>2</sub>和300 ml/min Ar保护下冷却至室温，得到单壁碳纳米管。

5 所得单壁碳纳米管的扫描电子显微学(SEM)照片如图2所示。由图2可知，所生长的碳纳米管密度较大，呈薄膜状分布于硅片表面。

所得单壁碳纳米管的拉曼光谱如图4a和图4b所示(图4a示出激发波长532 nm的光谱，图4b示出激发波长为633 nm的光谱)。由图4a和图4b可知，该单壁碳纳米管具有较高的半导体选择性。

10

#### 实施例2 钨-钴催化剂催化选择性生长手性单壁碳纳米管

按照与实施例1中类似的方法生长单壁碳纳米管，区别仅在于：生长温度为1050℃而不是950℃，用200 ml/min氩气鼓泡乙醇并混合150 ml/min氢气来代替100ml/min氢气鼓泡乙醇。

15

所得单壁碳纳米管的扫描电子显微学(SEM)照片如图3所示。由图3可知，所生长的碳纳米管密度较大，呈薄膜状分布于硅片表面。

所得单壁碳纳米管的拉曼光谱如图5所示(图5示出激发波长633nm的光谱)。由图5可知，该单壁碳纳米管具有较高的手性选择性。

20

通过拉曼光谱表征的单壁碳纳米管的模呼吸振动峰(RBM)，其一般出现在100 cm<sup>-1</sup>-400 cm<sup>-1</sup>之间，分别对应着不同单壁碳纳米管的直径和手性。在633 nm波长激光共振的单壁碳纳米管的模呼吸振动峰(RBM)均在同一波数(197 cm<sup>-1</sup>)，这种单壁碳纳米管对应为(12,6)手性，但也还含有少量的其他波数(手性)RBM的单壁碳纳米管存在，说明样品中197 cm<sup>-1</sup>对应着手性(12,6)的单壁碳纳米管具有较高的选择性。

25

#### 实施例3 钨-钴催化剂催化选择性生长半导体性单壁碳纳米管

按照与实施例1中类似的方法生长单壁碳纳米管，区别仅在于：用50 ml/min氢气鼓泡乙醇代替100 ml/min氢气鼓泡乙醇，生长温度控制在1200℃而不是950℃。

30

#### 实施例4 钨-镍催化剂催化选择性生长半导体性单壁碳纳米管

称取0.0029 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>和0.0018 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>固体分别溶解在10 ml水和40 ml乙醇的混合溶剂中，配成镍元素浓度为0.2 mmol/L的溶液；

35

蘸取少量溶液滴在置于石英管反应器中的基底单晶硅片上，使溶剂迅速铺展、挥发，升温至900℃，在空气中煅烧3min，得到钨和镍的氧化物，

通入氢气，进行升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温，温度升至 $1000^{\circ}\text{C}$ ，进行还原，得到钨-镍催化剂 $\text{WNi}$ ；

用 $200\text{ ml}/\text{min}$ 氢气鼓泡乙醇，并将蒸汽通入反应器，调节反应器中心温度在 $1000^{\circ}\text{C}$ ，生长 $15\text{min}$ ；

5 停止鼓泡，在 $100\text{ ml}/\text{min}\text{ H}_2$ 和 $300\text{ ml}/\text{min}\text{ Ar}$ 保护下冷却至室温，得到单壁碳纳米管。

#### 实施例5 钨-锰-钒催化剂选择性生长金属性单壁碳纳米管

10 称取 $0.0058\text{ g Na}_2\text{WO}_4$ 、 $0.0052\text{ g Mn}(\text{Ac})_2$ 和 $0.0023\text{ g Na}_3\text{VO}_4$ 固体分别溶解在 $10\text{ ml}$ 水和 $40\text{ ml}$ 乙醇的混合溶剂中，配成钨元素浓度为 $0.4\text{ mmol}/\text{L}$ 的溶液；

蘸取少量溶液滴在置于石英管反应器中的基底单晶硅片上，使溶剂迅速铺展、挥发，升温至 $800^{\circ}\text{C}$ ，在空气中煅烧 $5\text{min}$ ，得到钨-锰-钒的氧化物，  
15 通入氢气，进行升温速率为 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温，温度升至 $1400^{\circ}\text{C}$ ，进行还原，得到钨-锰-钒金属催化剂 $\text{WMn}_{1.5}\text{V}_{0.63}$ ；

再将管式炉温度降至 $800^{\circ}\text{C}$ ，用 $500\text{ ml}/\text{min}$ 氢气鼓泡乙醇，并将 $300\text{ sccm}$ 氢气混合通入反应器，调节反应器中心温度在 $800^{\circ}\text{C}$ ，生长 $15\text{min}$ ；

20 停止鼓泡，在 $100\text{ ml}/\text{min}\text{ H}_2$ 和 $300\text{ ml}/\text{min}\text{ Ar}$ 保护下冷却至室温，得到单壁碳纳米管。

#### 实施例6 钨-镧-铁催化剂选择性生长手性单壁碳纳米管水平阵列

25 称取 $0.029\text{ g Na}_2\text{WO}_4$ 、 $0.033\text{ g La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $0.048\text{ g FeCl}_3$ 固体分别溶解在 $10\text{ ml}$ 水和 $40\text{ ml}$ 乙醇的混合溶剂中，配置成钨元素浓度为 $2.0\text{ mmol}/\text{L}$ 的溶液；

蘸取少量溶液滴在置于石英管反应器中的基底石英片（ $(110)$ 晶向）上，使溶剂迅速铺展、挥发，升温至 $900^{\circ}\text{C}$ ，在空气中煅烧 $5\text{min}$ ，得到钨-镧-铁的氧化物；通入氢气，进行升温速率为 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温，温度升至  
30  $1500^{\circ}\text{C}$ 还原，得到钨-镧-铁三元金属催化剂 $\text{WLaFe}_3$ ；

再将管式炉温度降至 $650^{\circ}\text{C}$ ，用较大流量的 $800\text{ ml}/\text{min}$ 氢气鼓泡乙醇混合 $800\text{ sccm}$ 氢气通入反应器，调节反应器中心温度在 $650^{\circ}\text{C}$ ，生长 $30\text{min}$ ；

停止鼓泡，在 $100\text{ ml}/\text{min}\text{ H}_2$ 和 $300\text{ ml}/\text{min}\text{ Ar}$ 保护下冷却至室温，得到单壁碳纳米管。

35 所得单壁碳纳米管水平阵列的扫描电子显微学(SEM)照片如图8所示。

由图8可知，所生长的单壁碳纳米管密度较大，呈水平阵列生长与石英基底表面。

5 对比例1

在一个基底单晶硅片上分别层叠负载钨-钴合金 $WCo_{1.17}$ 和 $WCo_3$ （根据文献*Z. Anorg. Chem.* 1938, 238, 270 合成），将其置于石英管反应器中，用100ml/min氢气鼓泡乙醇，并将蒸汽通入反应器，调节反应器中心温度在950℃，生长15min；

10 停止鼓泡，在100 ml/min  $H_2$ 和300 ml/min Ar保护下冷却至室温，得到单壁碳纳米管。

所得单壁碳纳米管的拉曼光谱如图6所示（图6示出激发波长为633 nm的光谱）。由图6可知，该单壁碳纳米管同时具有半导体性和金属性，不具有选择性。

15 对比例2

在基底单晶硅片上负载钨-镍合金 $WNi_4$ （根据文献*J. Met.* 1949, 1, 267 合成），将其置于石英管反应器中，用200 ml/min氢气鼓泡乙醇，并将蒸汽通入反应器，调节反应器中心温度在1000℃，生长15min；

20 停止鼓泡，在100 ml/min  $H_2$ 和300 ml/min Ar保护下冷却至室温，得到单壁碳纳米管。

所得单壁碳纳米管的拉曼光谱如图7所示（图7示出激发波长为633 nm的光谱）。由图7可知，该单壁碳纳米管同时具有半导体性和金属性，不具有选择性。

试验例

25 将实施例1中所得钨-钴粉末浸渍负载于 $SiO_2$ 球载体上，负载量为10 wt.%，溶于10 ml水和40 ml乙醇的混合溶剂中，蘸取少量溶液滴在置于石英管反应器中的基底单晶硅片上，使溶剂迅速铺展、挥发，升温至700℃，在空气中煅烧3min，得到钨和钴的氧化物，通入氢气，进行升温速率为50℃/min的程序升温用，将温度升至1030℃，进行还原，得到钨-钴催化剂负载的 $SiO_2$

30 球粉末。

催化剂的X-射线粉末衍射（XRD）

将所得钨-钴催化剂负载的 $SiO_2$ 球粉末进行X射线衍射测试，角度扫描范围 $10^\circ$ - $80^\circ$ ，结果示于图9中。

35 从图8中可以看出，随着还原温度的升高，出现箭头所示的衍射峰，

与XRD标准卡片数据库比对,其中 $2\theta=38^\circ$ 附近的衍射峰对应着合金相 $WCo_{1.17}$ 的(110)晶面。说明随着还原温度的升高, WCo双金属催化剂出现了WCo合金相。

#### 5 催化剂的高分辨透射电镜(HR-TEM)

将实施例1中的 $\{W_{39}Co_6\}$ 溶于10 ml水和40 ml乙醇的混合溶剂中,配置成浓度为0.1 mmol/L的溶液;将溶液滴在 $Si_3N_4$ 薄膜(厚度200 nm)表面,待溶剂挥发后,升温至 $700^\circ C$ ,在空气中煅烧2min,得到钨和钴的氧化物,通入氢气,进行升温速率为 $50^\circ C/min$ 的程序升温用,将温度升至 $1050^\circ C$ ,进行  
10 还原,得到催化剂。

对其进行高分辨透射电镜(HRTEM)分析,结果示于图10中。图10所示为还原后的WCo双金属催化剂颗粒元素组成的EDX谱,说明催化剂颗粒中包含WCo两种金属元素。

高分辨透射电镜图示于图11中。如图11所示,纳米颗粒的晶面间距为  
15 0.23 nm,与标准卡片数据库中[所引文献 *Z. Anorg. Chem.* 1938, 238, 272]合金相 $WCo_{1.17}$ -(110)晶面的晶面间距(0.235 nm)相对应,这与图6催化剂XRD谱中的(110)衍射峰互相吻合。说明在 $1050^\circ C$ 条件下 $H_2$ 还原后得到的金属纳米颗粒为WCo双金属组成的合金结构。

综上所述,用XRD、HR-TEM两种手段表征的催化剂结构在 $1050^\circ C H_2$   
20 还原后形成了WCo合金相结构。

以上接合具体实施方式和范例性实例对本发明进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本发明精神和范围的情况下,可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本发明的范围内。本发明的保护范围以所  
25 附权利要求为准。

文中提及的所有文献,在此全文引入作为参考。

## 权 利 要 求 书

1. 一种用于制备手性选择性和导电性选择性单壁碳纳米管的催化剂，该催化剂为具有下式 (I) 所示的化学组成的合金：



其中，A表示金属钨W；

5 B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、铬 (Cr)、钒 (V)、铑 (Rh)、钌 (Ru)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、金 (Au)、银 (Ag)、锇 (Os)、铱 (Ir)，和镧系稀土金属；

y为0.01-20.0。

10 2. 如权利要求1所述的催化剂，其通过以下方法制备：

在氢气氛下，在300~1500℃温度下，在10-100℃/min的升温速率下程序升温，将具有下式 (II) 所示化学组成的金属氧化物还原，得到具有上述式 (I) 所示化学组成的催化剂，



15 其中，A表示金属钨W；

B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、铑 (Rh)、钌 (Ru)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、金 (Au)、银 (Ag)、铼 (Re)、锇 (Os)、铱 (Ir)，和镧系稀土金属；

20 a为金属A的氧化数数值；

b为金属B的氧化数数值；

y为0.01-20.0。

3. 根据权利要求1所述的催化剂，其中，根据权利要求1所述的催化剂，其中，B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属锰 (Mn)、铁 (Fe)、25 钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、铬 (Cr)、钒 (V)、铑 (Rh)、钌 (Ru)；更优选地，B表示选自以下中一种或多种的金属：锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、铬 (Cr)；进一步优选地，B表示选自以下中一种或多种的金属：铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、铬 (Cr)；

30 y为0.1-6.0，优选0.2-4.0，更优选0.2-1.0。

4. 根据权利要求1所述的催化剂，其具有如下任一项所述的化学组成：

WV、WFe<sub>1.17</sub>、WFe<sub>2</sub>、WFe、WCo<sub>1.17</sub>、WCo<sub>3</sub>、WCo、WNi、WNi<sub>4</sub>、WNi<sub>5.67</sub>、  
 WCu<sub>0.67</sub>、WCu<sub>5.25</sub>、WRe、WRe<sub>3</sub>、WRe<sub>0.25</sub>、WRe<sub>10.11</sub>、W<sub>13</sub>Re<sub>7</sub>、WOS<sub>0.5</sub>、WOS<sub>2</sub>、  
 WIr、WPt<sub>2</sub>、WRh<sub>3</sub>、WRh<sub>4</sub>、WRu<sub>0.18</sub>、WRu<sub>1.5</sub>、WEu<sub>0.18</sub>、WCe<sub>3</sub>、WPr<sub>3</sub>； WCoNi、  
 35 WFeNi<sub>5</sub>、WMn<sub>3</sub>Fe、WPtNi<sub>10</sub>、WRu<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>、WRhCo、WCu<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>、WFeV<sub>4</sub>、

WRe<sub>0.125</sub>Ni<sub>0.125</sub>、WRu<sub>3</sub>Cu<sub>12</sub>、WPtCu<sub>10</sub>； WMn<sub>1.5</sub>V<sub>0.63</sub>、WLaFe<sub>3</sub>、WFeCoNi、WFeCoMn、WFeCu<sub>3</sub>Ru、WMn<sub>5</sub>V<sub>3</sub>Cr、WRuPtAu、WFe<sub>0.1</sub>Au<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>、WFeRe<sub>2</sub>Mn、WOsCu<sub>3</sub>Mn<sub>8</sub>。

5 5. 一种用来生长具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的催化剂的制备方法，所述催化剂为具有上述式（I）所示的化学组成的合金，该方法包括以下步骤：

在氢气氛下，在300~1500℃温度下，在10-100℃/min的升温速率下程序升温，将具有下式（II）所示化学组成的金属氧化物还原，得到具有上述式（I）所示化学组成的催化剂，

10 
$$AB_yO_{(a+by)/2} \quad \text{式（II）}$$

其中，A表示金属钨W；

B表示选自以下中一种或多种的金属：过渡金属钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、铑（Rh）、钌（Ru）、钯（Pd）、铂（Pt）、金（Au）、银（Ag）、铼（Re）、锇（Os）、铱（Ir），  
15 和镧系稀土金属；

a为金属A的氧化数数值；

b为金属B的氧化数数值；

y为0.01-20.0。

6. 根据权利要求5所述的方法，其中，氢气流速为10~1000 ml/min，优选20-600 ml/min，还更优选100~200 ml/min，最优选为200 ml/min；

还原温度为900~1100℃；

程序升温速率为10-80℃/min，优选10-60℃/min的，更优选40-60℃/min。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的催化剂用于制备具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的用途。

25 8. 制备具有手性选择性和导电性选择性的单壁碳纳米管的方法，该方法包括以下步骤：

在600~1500℃温度下，在10~1000 ml/min的碳源气体流速下，通入碳源气体，通过化学气相沉积，在负载有权利要求1-4中任一项所述的催化剂的基体上生长单壁碳纳米管。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中，

通过化学气相沉积生长单壁碳纳米管的温度为600-1300℃，更优选900-1100℃；

碳源气体流速为10-800 ml/min，优选为50~200 ml/min；

基体为平整、耐高温的金属基底或非金属基底；

35 生长时间为5~30 min。

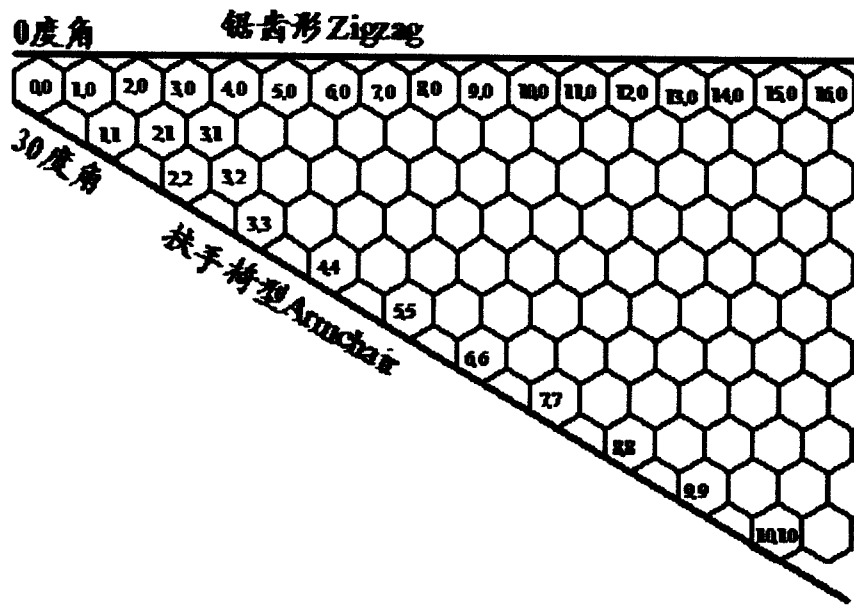


图 1

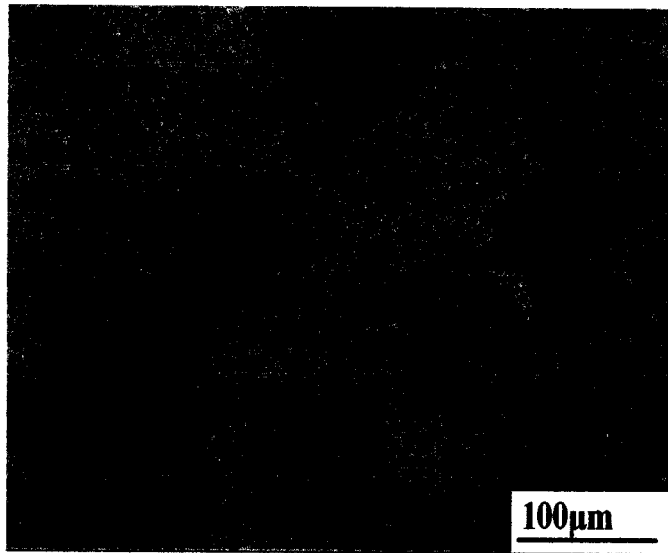


图 2

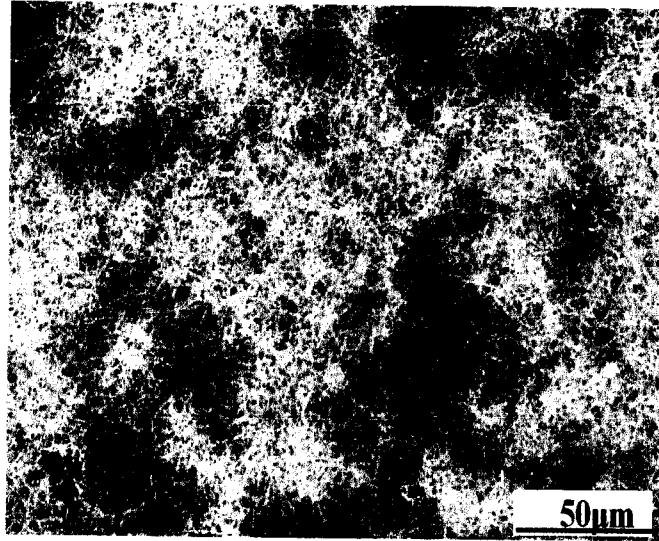


图 3

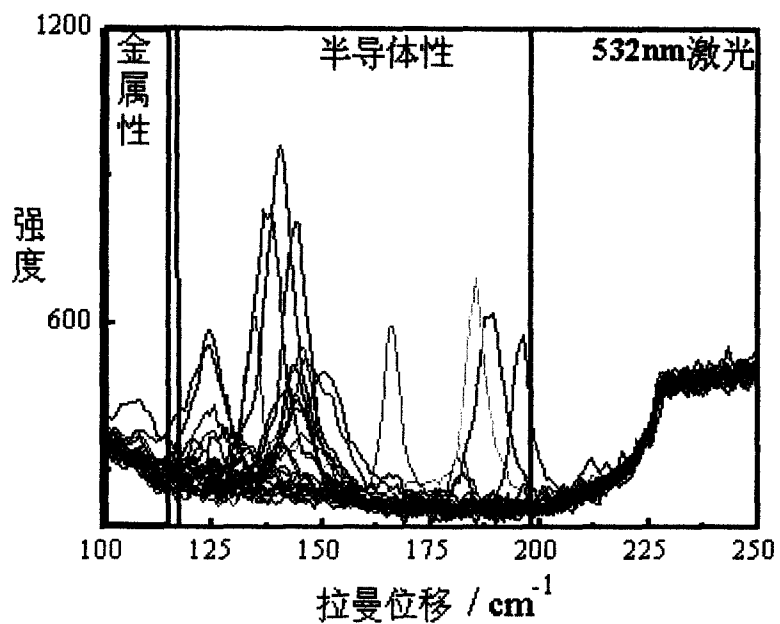


图 4a

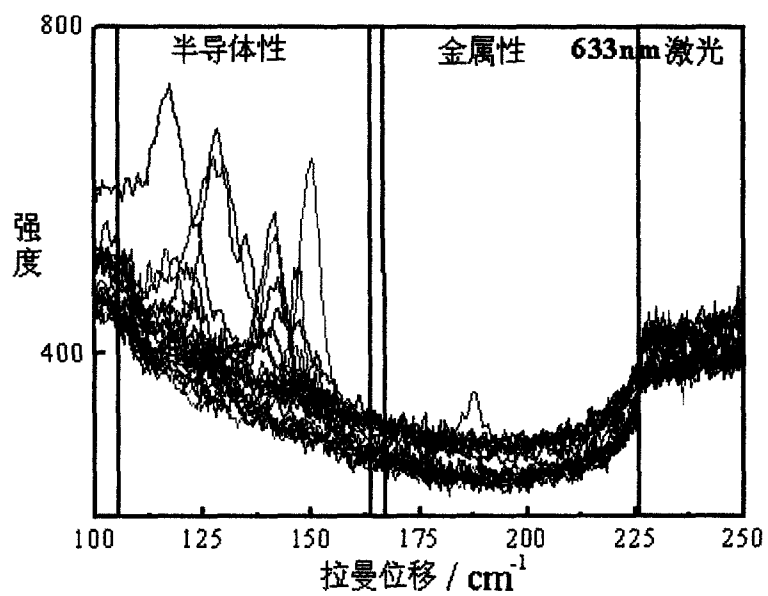


图 4b

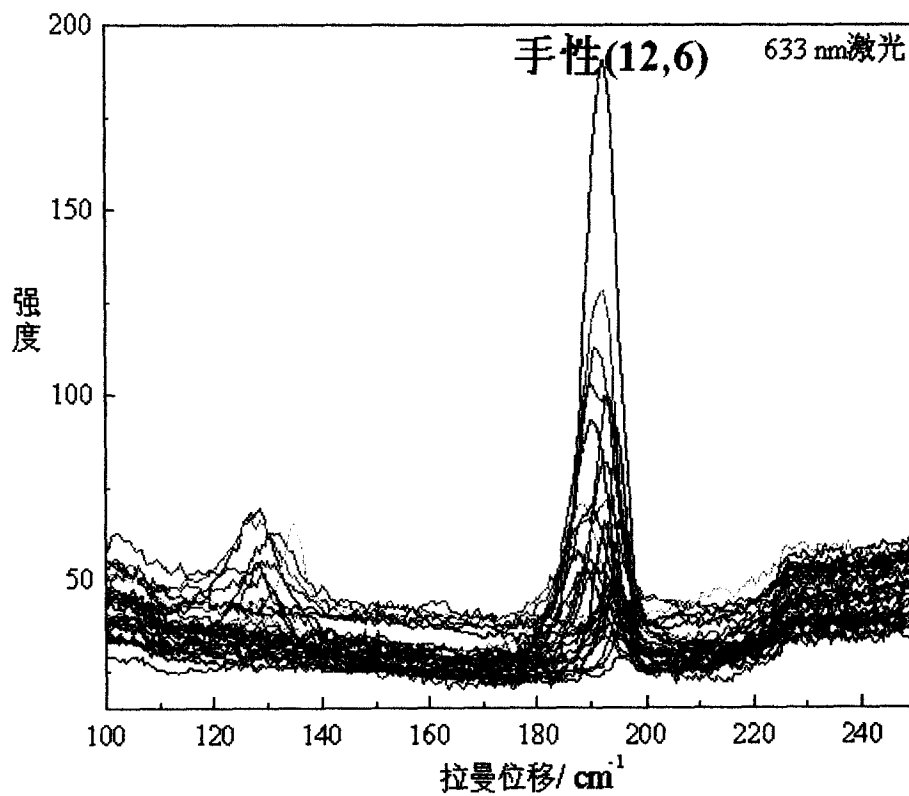


图 5

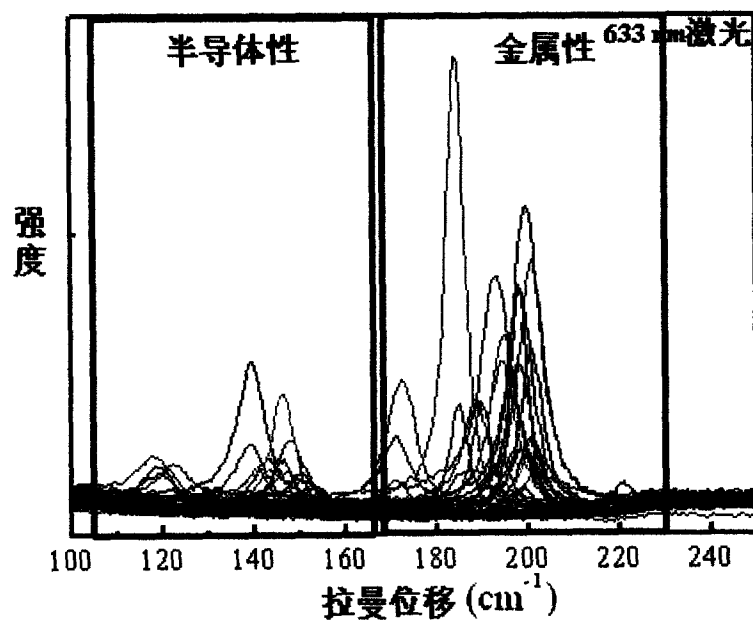


图 6

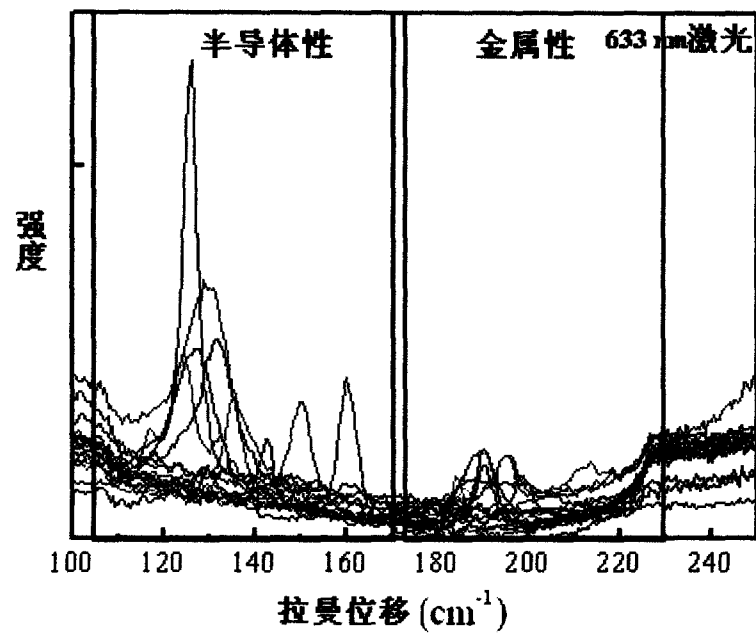


图 7

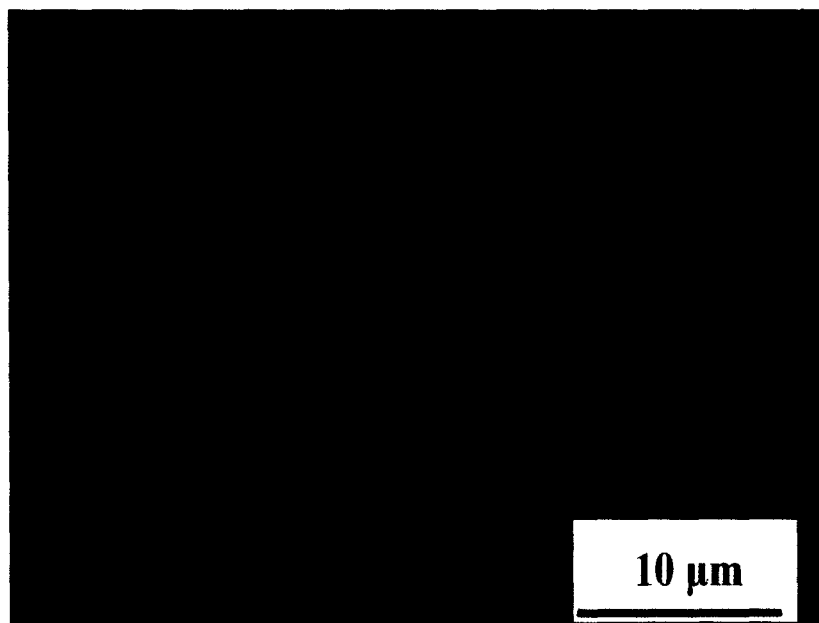


图 8

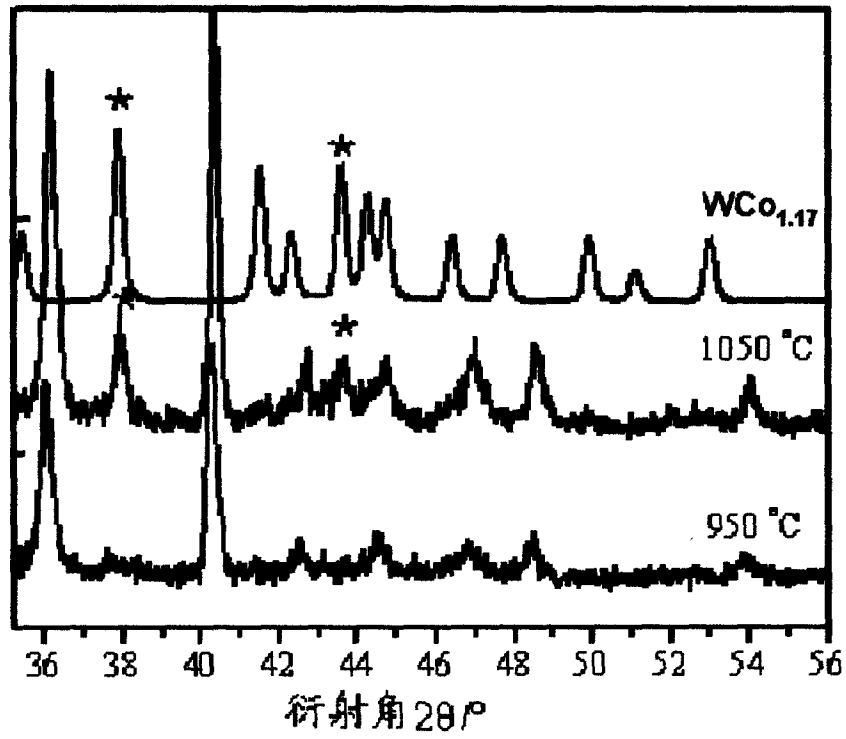


图 9

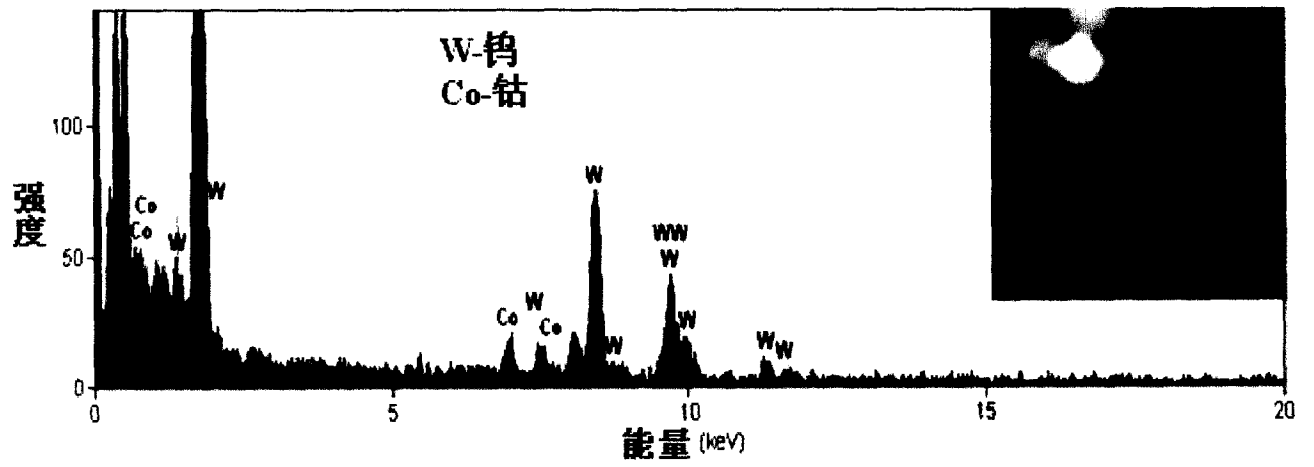


图 10

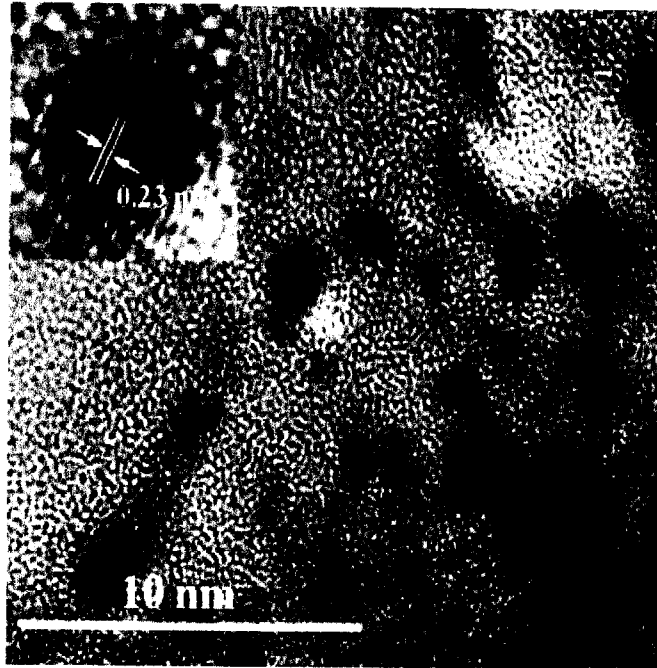


图 11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2013/000830

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J 37/-; B01J 23/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE SCHOLAR: single walled carbon nanotube?, catalyst, alloy, chiral+, conduct+, tungsten, manganese, iron, cobalt, nickle, copper, zinc, chromium, vanadium, rhodium, ruthenium, palladium, platinum, gold, silver, osmium, iridium, lanthanide, rare earth, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cr, V, Rh, Ru, Pd, Pt, Au, Ag, Os, Ir, RE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005112052 A1 (MOLECULAR NANOSYSTEMS INC et al.) 26 May 2005 (26.05.2005) the whole document	1-9
A	LEE, C. J. et al., Carbon Nanotubes Produced by Tungsten-based Catalyst Using Vapor Phase Deposition Method, Chemical Physics Letters, 06 August 2002, no. 361, pages 469-472, ISSN 0009-2614	1-9
A	KIANG, C.-H. et al., Carbon Nanotubes with Single-Layer Walls, Carbon, 1995, vol. 33, no. 7, pages 903-914, ISSN 0008-6223	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;”document member of the same patent family</p>
---	--

<p>Date of the actual completion of the international search 26 September 2013 (26.09.2013)</p>	<p>Date of mailing of the international search report 24 October 2013 (24.10.2013)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer  YANG, Ying  Telephone No. (86-10) 62084851</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2013/000830

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NIU, Zhiqiang et al. The effect of composition of the catalysts on the preparation of single-walled carbon nanotubes, Acta Physica Sinica, March 2007, vol. 56, no. 3, pages 1796-1801, ISSN 1000-3290	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2013/000830

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2005112052 A1	26.05.2005	WO 2005025734 A2	24.03.2005
		US 2005214197 A1	29.09.2005
		US 7235159 B2	26.06.2007
		US 2008159943 A1	03.07.2008
		WO 2005025734 A3	29.06.2006

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/000830

Continuation of : the second sheet, A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/30 (2006.01) i

B01J 23/85 (2006.01) i

B01J 23/28 (2006.01) i

B01J 23/34 (2006.01) i

B01J 23/745 (2006.01) i

B01J 23/75 (2006.01) i

B01J 23/755 (2006.01) i

B01J 23/72 (2006.01) i

B01J 23/06 (2006.01) i

B01J 23/64 (2006.01) i

B01J 23/648 (2006.01) i

B01J 23/46 (2006.01) i

B01J 23/63 (2006.01) i

B01J 23/48 (2006.01) i

B01J 23/42 (2006.01) i

B01J 23/44 (2006.01) i

B01J 37/16 (2006.01) i



C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	牛志强等, 催化剂组分对制备单壁碳纳米管的影响, 物理学报, 3 月 2007, 第 56 卷, 第 3 期, 第 1796-1801 页, ISSN 1000-3290	1-9

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2013/000830**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US2005112052A1	26.05.2005	WO2005025734A2	24.03.2005
		US2005214197A1	29.09.2005
		US7235159B2	26.06.2007
		US2008159943A1	03.07.2008
		WO2005025734A3	29.06.2006

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01J23/30(2006.01)i  
B01J23/85(2006.01)i  
B01J23/28(2006.01)i  
B01J23/34(2006.01)i  
B01J23/745(2006.01)i  
B01J23/75(2006.01)i  
B01J23/755(2006.01)i  
B01J23/72(2006.01)i  
B01J23/06(2006.01)i  
B01J23/64(2006.01)i  
B01J23/648(2006.01)i  
B01J23/46(2006.01)i  
B01J23/63(2006.01)i  
B01J23/48(2006.01)i  
B01J23/42(2006.01)i  
B01J23/44(2006.01)i  
B01J37/16(2006.01)i