

与富勒烯 C_{36} 直径 (0.5 nm) 相等的碳纳米管及其制备*

解思深 孙连峰

(中国科学院物理研究所 中国科学院凝聚态物理中心 北京 100080)

摘要 在电弧放电方法制备碳纳米管中,通过用碳纳米管填充阳极进行放电实验,成功地得到了小直径单层碳纳米管.同时在多层管的最内层得到了直径 0.5 nm 的碳纳米管.这个结果表明直径小于 C_{60} (直径 0.7 nm) 的碳纳米管是存在的.

关键词 碳纳米管, C_{36} , C_{60}

CARBON NANOTUBES WITH THE SAME DIAMETER AS THAT OF C_{36} (0.5 nm)

XIE Si-Shen SUN Lian-Feng

(Institute of Physics, Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract By an arc discharge technique we have grown carbon nanotubes with diameters of 0.5 nm using an anode filled with carbon nanotubes. These nanotubes are in the form of the innermost tube of multiwall nanotubes. This indicates that carbon nanotubes with diameters smaller than those of C_{60} are physically possible.

Key words carbon nanotubes, C_{60} , C_{36}

1991 年,日本 NEC 公司的饭岛(S. Iijima)教授用高分辨电镜研究石墨棒放电所形成的阴极沉积物时^[1],发现了直径为 4—30 nm、长度约为几十微米的碳纳米管,并证明碳纳米管中的石墨层可以因卷曲方式不同而具有手性.以后的实验和理论研究都表明碳纳米管可以因直径或手性的不同而呈现金属或半导体性^[2—6].

碳纳米管是由石墨层卷绕而成的圆管,这种卷绕使得石墨层中的 π 电子云形状发生变化.这种变化与形成的碳纳米管的直径有关,直径越小,弯曲度越大, π 电子云形状变化越大.相反,碳纳米管直径越大,弯曲度变小,其 π 电子云接近于石墨中的情形,因而其性质接近于石墨.那么,人们自然想到纳米管的最小直径会是多大呢?

这是一个十分重要的问题.因为碳纳米管的性质强烈地依赖其直径与手性,直径越小,电子的状态与 sp^2 差别越大,表现出的量子效应更明显.又如,对于半导体性的碳纳米管其禁带宽度与管的直径成反比,而与手性无关^[7].

另一方面,现在所有碳纳米管制备方法的一个重大难题是无法控制碳纳米管的直径与手性.直径的控制用化学气相沉积法模板制备碳纳米管的工作中已有了重要的进展^[8].而手性的控制仍然难以

实现.目前制备方法中得到的都是各种结构碳纳米管的混合物,现在尚没有有效的方法加以分离.电弧放电法与激光蒸发制备的碳纳米管由于结构完整、缺陷少而成为绝大多数碳纳米管性质研究的对象.用这些方法制备的碳纳米管绝大多数两端是封闭的,并且这种封闭与碳纳米管圆管平滑连接.较小直径的碳纳米管的封闭形式一般呈现半圆状,这对应于半个富勒烯笼.这种富勒烯结构可能的种类与碳纳米管的直径有关.直径小,则富勒烯可能的种类少;直径大,富勒烯可能的种类多.如直径与 C_{60} 相当的碳纳米管,有两种可能的半边富勒烯结构.于是,我们设想能否通过控制小碳纳米管的直径来控制生长得到的碳纳米管的手性呢?

在理论上,有两个研究小组从能量的角度出发,经过计算分别得到碳纳米管的最小直径应是 0.4 nm^[9]、0.6 nm^[10].但在实验上,文献报道的最小的碳纳米管是 0.7 nm^[11],与 C_{60} 直径相当.

1998 年,Zettl 研究小组制备出了 C_{36} 固体,并发现它与 C_{60} 具有十分不同的性质^[12].如 C_{60} 溶于甲苯,而 C_{36} 不溶; C_{60} 膜较软, C_{36} 膜坚硬等等.并确认

* 国家自然科学基金资助项目

2000-04-29 收到初稿,2000-06-05 修回

C_{36} 具有 D_{6h} 空间群,其具体结构如图 1 所示.

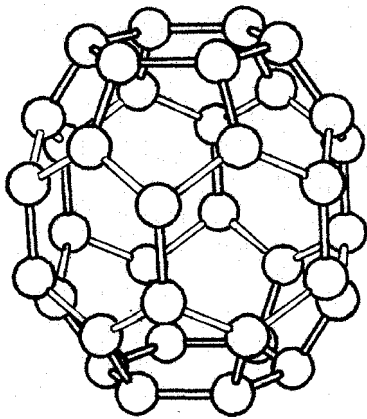


图 1 C_{36} 结构示意图

C_{36} 是人们至今在实验上发现的唯一小于 C_{60} 的富勒烯,直径为 0.5 nm.有趣的是由于 C_{36} 笼结构不是球状,而是纺锤形,由它来封闭的碳纳米管最可能沿平行于中部的 6 个六圆环的方向来与碳纳米管连接,因此碳纳米管可能只具有一种手性,即是(6,0)管.因此若能够生长得到由 C_{36} 来封闭两端的碳纳米管,其直径与手性将是唯一确定的,从而达到控制其结构的目的.

我们对石墨放电方法进行了改进^[13]:将直径是 6 mm 的石墨棒进行加工,沿石墨棒的轴线,在其一端钻出一直径 3 mm、深度 20 mm 的圆柱形空洞.在洞中装满碳纳米管与催化剂钴的混合物,然后将此石墨棒作为阳极进行放电实验.

图 2 是阴极沉积棒中碳纳米管的高分辨透射电镜像.由此我们看到,碳纳米管空心结构清晰可见,校准放大倍数后知道其层间距为 0.34 nm.图 2(a)中两根碳纳米管有些重叠.左边的碳纳米管在轴线方向内径有明显的变化:在“ A”点上方,内径为 0.7 nm;在“ A”点的下方,内径为 0.5 nm.右边的碳纳米管与图 2(b)中的碳纳米管相似,内径均一,也为 0.5 nm.在图 2(a)中,右边碳纳米管中最内层管的头部可以清晰地看出是一个半圆形,如图中箭头所示.

我们知道,碳纳米管是由多个同轴的圆柱体套构而成.多层管的内径就是最里边圆柱体的直径.也就是说,这些多层碳纳米管的最里边管的直径是 0.5 nm.原先文献报道中^[10]一般认为碳纳米管的最小尺寸是 0.7 nm,其两端的封闭结构是两半个 C_{60} .而我们得到的 0.5 nm 碳纳米管虽然是以多层管的最里边的形式存在,但由于多层碳纳米管中具有天然的标尺——外部的层间距 0.34 nm,使得结果令人

确信无疑.由于小于 C_{60} 富勒烯 C_{36} 的发现^[11],且 C_{36} 具有笼状结构,直径 0.5 nm.因此,我们认为直径 0.5 nm 的碳纳米管两端是由 C_{36} 的半个笼封闭的.从图 2(a)右边碳纳米管最内层管的封闭(半圆形)形式也证实了这种设想.同时,我们在以上的实验中得到了 0.5 nm 的碳纳米管,与理论预言比较吻合.

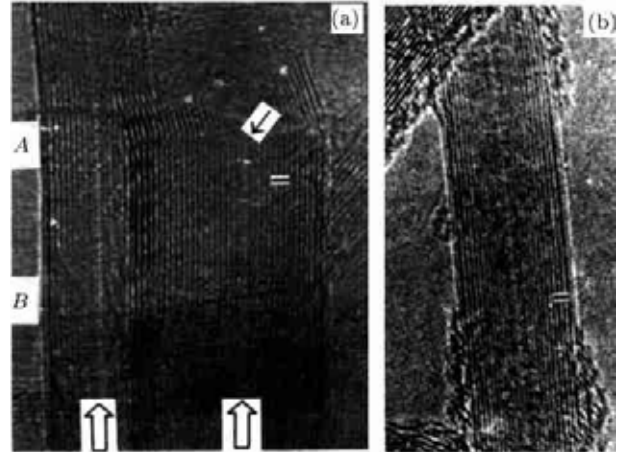


图 2 阴极沉积棒中碳纳米管的高分辨透射电镜像(标尺 1 nm)

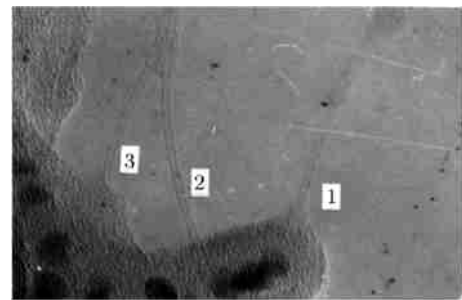


图 3 放电室器壁上得到单层碳纳米管 HRTEM 图像

同时我们在放电室的器壁上得到了直径较小的单层碳纳米管(图 3),其直径有待于进一步确认.

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354:56
- [2] Pederson M R, Broughton J Q. Phys. Rev. Lett., 1992, 69: 2689
- [3] Mintmire J W, Dunlap B I, White C T. Phys. Rev. Lett., 1992, 68:631
- [4] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. Phys. Rev. Lett., 1992, 68:1579
- [5] Wildoer H W G, Venema L C, Rinzler A G *et al.* Nature, 1998, 391:59
- [6] Odom T W, Huang J L, Kim P *et al.* Nature, 1998, 391:62
- [7] White C T, Robertson D H, Mintmire J W. Phys. Rev. B, 1993, 47:5485
- [8] Li W Z, Xie S S, Qian L X *et al.* Science, 1996, 274:1701
- [9] Sawada S, Hamada N. Solid State Commun., 1992, 83:917
- [10] Lucas A A, Lambin P H, Smalley R E. J. Phys. Chem. Solids, 1992, 54:587
- [11] Ajayan P M, Iijima S. Nature, 1992, 358:23
- [12] Piskoti C, Yarger J, Zettle A. Nature, 1998, 393:771
- [13] Sun L F, Xie S S, Liu W *et al.* Nature, 2000, 403:384