

# 紫外激光和压力共同作用下 $C_{60}$ -peapod 的聚合相变研究\*

邹永刚<sup>1)</sup> 刘冰冰<sup>1)†</sup> 姚明光<sup>1)</sup> 侯元元<sup>1)</sup> 王霖<sup>1)</sup> 于世丹<sup>1)</sup> 王鹏<sup>1)</sup> 崔田<sup>1)</sup>  
邹广田<sup>1)</sup> B. Sundqvist<sup>2)</sup> 王国瑞<sup>3)</sup> 刘益春<sup>3)</sup>

1) 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) 瑞典 Umeå 大学物理系, S-90187)

3) 东北师范大学物理学院, 长春 130024)

(2007 年 1 月 10 日收到, 2007 年 1 月 15 日收到修改稿)

采用气相扩散方法将  $C_{60}$  分子填充到单壁碳纳米管(SWNTs)中, 制备出高填充比率的豆荚形纳米材料  $C_{60}$ @SWNT, 又称为 peapod. 用金刚石对顶砧(DAC)装置获得高压, 在高压下同时利用紫外激光处理样品, 通过激光和压力的共同作用研究了  $C_{60}$  分子在碳管内的聚合相变. 在 21.5 GPa 高压下, 同时紫外激光(325 nm)照射 30 min 后, 拉曼光谱表明  $C_{60}$  分子在碳管内发生了聚合, 形成一维链状 O 相聚合结构, 且该相变是不可逆的. 紫外激光的引入使样品发生 O 相聚合所需的压力值低于仅由压力诱导的聚合压力.

关键词:  $C_{60}$  peapod, 紫外激光, 高压, 拉曼光谱

PACC: 0735, 6148

## 1. 引言

将  $C_{60}$  分子填充到单壁碳纳米管(SWNTs)内部, 形成豆荚形结构的纳米材料  $C_{60}$ @SWNT, 称为 peapod. 这种独特的一维纳米结构一经发现便引起了各国科学家的极大兴趣, 很快成为纳米材料最前沿的研究领域之一<sup>[1]</sup>.  $C_{60}$  分子在 SWNTs 内部规则排列, 形成间距约 0.97 nm 的链状结构, 分子间孤立存在没有形成化学键<sup>[2]</sup>. 理论计算和实验的结果都表明, 填充了  $C_{60}$  分子的 SWNTs 有多方面性能的提升, 比如更强的机械性能、较高的超导温度、更好的化学稳定性等<sup>[3,4]</sup>. 我们知道  $C_{60}$  分子可以通过共价键结合形成二聚、一维链状( $\alpha$  orthorhombic)相聚合, 甚至聚合成二维、三维结构<sup>[5]</sup>. 聚合后的  $C_{60}$  在物理性质和化学性质上都表现出吸引人的变化. 近来,  $C_{60}$  分子在 SWNTs 内是否能发生聚合形成 O 相一维链状结构成为科学家们研究的热点. Pichler 等人<sup>[6]</sup>掺杂

K 离子使  $C_{60}$  分子在 SWNTs 内聚合成链, 这些掺杂后的  $C_{60}$  不能够在空气中稳定存在, 将其填充到 SWNTs 中后则变得很稳定, 然而这种做法同时也引入了新的物质. 高压作为研究物质结构相变的有力工具也被广泛的应用于  $C_{60}$ , SWNTs 等<sup>[7-10]</sup>碳材料的结构相变研究上. 最近, Kawasaki 等人<sup>[7]</sup>在常温下仅利用高压在位 X 射线衍射观察到在 25 GPa 压力时,  $C_{60}$  分子间距离从 1.0 nm 减小到 0.845 nm, 卸压后分子间距离略微增大到 0.855 nm, 由此推断碳管内的  $C_{60}$  分子仅在压力作用下发生了 O 相聚合. 通过共价键结合形成一维链状结构. Chorro 等人<sup>[8]</sup>在高温高压下通过在位 X 射线衍射观察到 4 GPa 时 SWNTs 内的  $C_{60}$  分子即发生了 O 相聚合. Kataura 等人<sup>[11]</sup>则仅利用可见光(488 nm)照射 peapod 样品时即发现  $C_{60}$  分子在碳管内发生了二聚, 形成二聚 D (dimer) 相, 而不是 O 相. 可见光照、压力和温度都能够在  $C_{60}$  的聚合相变中起到重要的作用. 目前, 紫外光照和压力共同作用下  $C_{60}$ -peapod 的聚合相变研究

\* 国家自然科学基金(批准号: 10674053, 10204010, 10574053), 跨世纪优秀人才培养计划(批准号: 20020183050), 教育部科技创新工程重大培育项目(批准号: 2004-295), 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2005 CB724400, 2001CB711201)和吉林省科技发展计划项目以及 Swedish research council 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liubb@jlu.edu.cn

还未见报道.

本文在高压下同时利用紫外激光( He-Cd 激光器 325 nm)照射样品, 通过紫外光照和压力的共同作用研究 C<sub>60</sub> 分子在 SWNTs 内的聚合相变, 探索了 C<sub>60</sub> 分子在 SWNTs 内发生 O 相聚合可能性.

## 2. 实验方法

填充实验采用的单壁碳纳米管是本实验室用电弧放电法合成的, 经过氧化、酸洗等纯化步骤得到高纯度的样品<sup>[12, 13]</sup>. 我们采用气相扩散法制备 peapod 样品, 将 C<sub>60</sub> 粉末(纯度 99.9%) 和单壁碳纳米管粉末在  $1.2 \times 10^{-4}$  Pa 的真空中加热到 823 K 维持 96 h. 冷却后在甲苯溶液中超声处理 1 h, 除掉在单壁碳纳米管表面上吸附的 C<sub>60</sub>, 再用甲苯清洗两次, 干燥后得到纯度较高的 peapod 样品. 采用金刚石对顶砧(DAC)装置获得高压, 金刚石上砧面直径为 500 nm, 在高压下同时利用紫外激光(325 nm)照射样品 30 min. 传压介质为甲醇乙醇(体积比 4:1), 采用红宝石压标技术定压, 最高压力为 21.5 GPa; 利用拉曼光谱(Renishaw inVia)对经激光和压力共同作用后的样品进行结构分析, 激发波长为 325 nm 和 488 nm.

## 3. 实验结果与讨论

图 1 是典型的填充 C<sub>60</sub> 后的单根 SWNT 的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像, 从图中可以清晰地看出, 我们获得了高填充比例的 C<sub>60</sub> peapod 样品, 估计填充比例达 80% 以上. 我们从图中可以直接测量出 C<sub>60</sub> 分子的直径约为 0.7 nm, SWNT 的管径约为 1.3 nm, 与文献中报道的最佳填充直径为  $1.37 \pm 0.08$  nm 是一致的<sup>[14]</sup>. C<sub>60</sub> 分子在 SWNT 中等间距排列, 通过直接对多个 C<sub>60</sub> 分子间平均距离的测量, 可以测出在 SWNT 中 C<sub>60</sub> 分子间的距离约为 0.965 nm, 这个距离小于面心立方(fcc)C<sub>60</sub> 晶体中的约 1.00 nm, 而大于发生 D 相聚合后的 C<sub>60</sub> 分子间距离约 0.92 nm<sup>[15]</sup>, 这也说明 C<sub>60</sub> 分子在 SWNTs 内没有发生聚合独立存在.

为了进一步证实实验所得的产物为 peapod, 我们对样品进行拉曼光谱表征. 本实验中主要采用 325 nm(紫外)波长的激光进行拉曼测试, 为便于和文献报道的数据相比较, 同时还使用了 488 nm(蓝

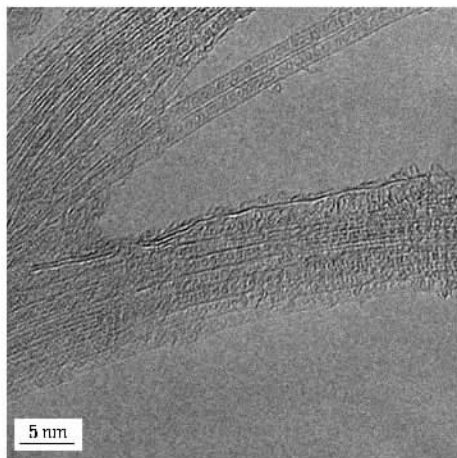


图 1 C<sub>60</sub>@SWNTs 样品的 HRTEM 图像

光)波长的激光进行测试.

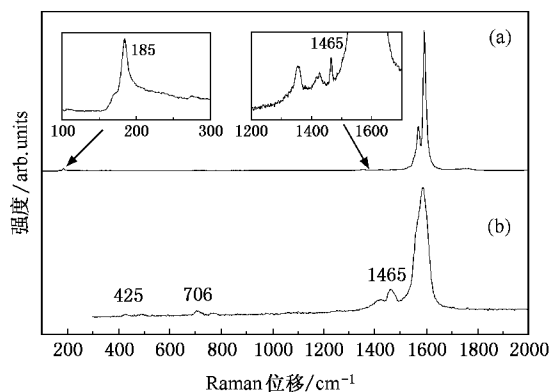


图 2 peapod 原始样品的拉曼光谱, 激发波长为(a)488 nm (b)325 nm

图 2 所示为室温下进行拉曼测试 C<sub>60</sub> peapod 样品得到的典型光谱, 所用激发波长分别为 325 nm 和 488 nm. 图中两个区域对应着单壁碳纳米管的特征振动: 高频区域在  $1594 \text{ cm}^{-1}$  附近的切向伸缩振动模式, 这个振动模式来源于碳原子的切向位移, 是由于石墨片层 E<sub>g2</sub> 模劈裂的结果. 低频区域在  $100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$  之间的呼吸振动模式(RBM), 从 488 nm 激发波长的拉曼光谱可以看到主要拉曼峰位在  $185 \text{ cm}^{-1}$ , 通过单壁碳纳米管的直径与低频段呼吸模式频率的关系为<sup>[16]</sup>

$$d = 224(\omega - 14), \quad (1)$$

其中  $d$  是单壁碳纳米管的直径,  $\omega$  是呼吸振动模式的频率, 可以得到单壁碳纳米管的直径主要分布在  $1.32 \text{ nm}$  附近, 这个结果和高分辨透镜的结果是一致的, 表明了我们的样品中单壁碳纳米管的直径范围

符合  $C_{60}$  分子填充的管径要求.

除这两个频率范围之外,我们还观察到在  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  频率范围内有和  $C_{60}$  分子振动相对应的拉曼峰.已知  $C_{60}$  分子是  $I_h$  对称,拥有 10 个特征拉曼振动活性 ( $2A_g \oplus 8H_g$ ),其中最主要的振动模式  $A_g(2)$  模式表征  $C_{60}$  分子球上五边形环中碳原子的切向运动,峰位为  $1469\text{ cm}^{-1}$ ,我们可以通过它的移动来判断  $C_{60}$  分子的聚合相变<sup>[5]</sup>.从图 2 可以看到在这两种激发光的作用下  $C_{60}$  的主要振动模式  $A_g(2)$  出现在  $1465\text{ cm}^{-1}$ ,说明紫外光和蓝光在拉曼测试过程中能使  $C_{60}$  分子在 SWNTs 内发生 D 相聚合,这与 Kataura 等人<sup>[8]</sup>给出的结果一致.

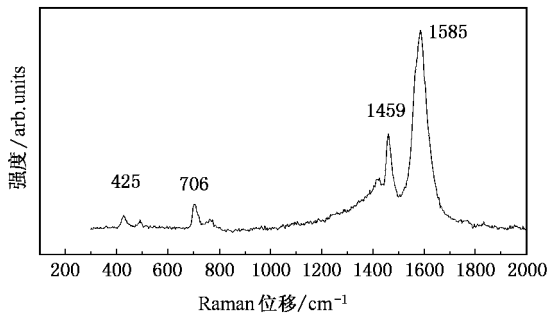


图 3 peapod 样品在室温下经 21.5 GPa 处理过的拉曼光谱,激发波长为 325 nm

为了进一步研究  $C_{60}$  分子在碳管内的聚合相变,我们对样品进行了高压处理,高压下同时用紫外激光照射样品 30 min.由于 peapod 样品装入金刚石对顶砧压机中后在高压下的拉曼信号几乎测试不到,所以我们对卸压后的样品在室温常压下进行拉曼测试,实验中最高压力值为 21.5 GPa.当压力值低于 17.8 GPa 时,卸压后的样品的主要拉曼振动模式和原始样品相比没有峰位变化,因此推测  $C_{60}$  分子仍是以 D 相聚合存在,没有发生进一步的变化.

图 3 所示为 peapod 样品室温经 21.5 GPa 高压下,同时利用紫外激光照射 30 min 处理卸压后的拉曼光谱,可以看到卸压后碳纳米管内  $C_{60}$  分子的主要振动模式  $A_g(2)$  的峰位明显移动到  $1459\text{ cm}^{-1}$ ,说明此时  $C_{60}$  分子在碳管内部发生了进一步的聚合,形成和  $C_{60}$  体材料相似的 O 相一维链状结构<sup>[5]</sup>.此压力值低于 Kawasaki 等人<sup>[7]</sup>用在位 X 射线衍射方法观察到

的  $C_{60}$  分子在单壁碳纳米管内发生相同聚合相变的压力值 25 GPa,这说明光照和压力共同作用促使  $C_{60}$  分子在碳管内发生了不可逆的 O 相聚合,其发生聚合所需的压力降低.我们知道,一般情况下要使  $C_{60}$  体材料发生 O 相聚合需要同时实现高温高压的条件,很难仅仅在压力的作用下发生<sup>[5]</sup>.我们通过分析实验结果认为:一旦  $C_{60}$  分子填充到单壁碳纳米管中之后,由于受到管壁的约束直接排列成一维结构, $C_{60}$  分子间的距离已经明显小于其在体材料中的间距,这为  $C_{60}$  分子间发生聚合提供了有利条件.当我们对样品施加压力时,已经具有一维方向性的  $C_{60}$  分子间直接发生作用,不同于  $C_{60}$  体材料受到压力作用时每个  $C_{60}$  分子和周围各个方向的  $C_{60}$  分子发生作用,因此其聚合更容易发生.本文中由于引入了紫外激光对 peapod 样品进行照射,对单壁碳纳米管内的  $C_{60}$  分子的聚合又有了进一步的促进作用,所以在较低一点的压力下使  $C_{60}$  分子在单壁碳纳米管中发生了不可逆的 O 相聚合.

由图 3 还可以看出,聚合后  $C_{60}$  分子的拉曼振动的相对强度发生了明显变化, $A_g(2)$  模式除发生频移之外其相对强度也明显增强, $H_g(2)$  ( $425\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $H_g(3)$  ( $706\text{ cm}^{-1}$ ) 两个振动模式在原始样品中只得到较弱的信号,而在压力处理后发生聚合的样品中也有了明显的增强.这可能是由于在单壁碳纳米管内聚合成一维长链状的  $C_{60}$  分子更容易通过拉曼光谱探测其振动信息.

## 4. 结 论

我们利用气相扩散法合成出高填充比例的  $C_{60}$ -peapod,首次通过紫外激光和压力的共同作用研究了单壁碳纳米管内  $C_{60}$  分子的聚合相变.卸压后样品的拉曼光谱结果表明,当压力达到 21.5 GPa 时,在紫外激光照射的作用下  $C_{60}$  分子在单壁碳纳米管内部发生了不可逆的 O 相聚合形成一维链状结构.这说明,紫外光照射和压力共同作用可以促使  $C_{60}$  分子在单壁碳纳米管内发生 O 相聚合相变,而且聚合相变是不可逆的.聚合相变所需的压力要低于仅通过高压作用引起的压力.

- [ 1 ] Smith B W , Monthioux M , Luzzi D E *et al* 1998 *Nature* ( London ) **396** 323
- [ 2 ] Smith B W , Russo R M , Chikkannanavar S B *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9333
- [ 3 ] Monthioux M 2002 *Carbon.* **40** 1809
- [ 4 ] Krive I V , Shekhter R I , Jonson M *et al* 2006 *Low Temp. Phys.* **32** 887
- [ 5 ] Sundqvist B 2004 *Struct. Bond.* **109** 85
- [ 6 ] Pichler T , Kuzmany H , Kataura H *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 267401
- [ 7 ] Kawasaki S , Hara T , Yokomae T 2005 *Chem. Phys. Lett.* **418** 260
- [ 8 ] Chorro M , Rols S , Cambedouzou J *et al* 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205425
- [ 9 ] Cai J Z , Zhu H W , Wu D H *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6585 ( in chinese ) [ 蔡建臻、朱宏伟、吴德海等 2006 物理学报 **55** 6585 ]
- [ 10 ] Kawasaki S , Matsuoka Y , Yokomae T *et al* 2005 *Carbon.* **43** 37
- [ 11 ] Kataura H , Maniwa Y , Abe M *et al* 2002 *Appl. Phys. A* **74** 349
- [ 12 ] Yao M G , Liu B B , Zou Y G *et al* 2005 *Carbon.* **43** 2894
- [ 13 ] Yao M G , Liu B B , Zou Y G *et al* 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 15284
- [ 14 ] Liu X , Pichler T , Knupfer M *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045419
- [ 15 ] Hirahara K , Bandow S , Suenaga K *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 115420
- [ 16 ] Rao A M , Chen J , Richter E *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3895

## Effective polymerization of C<sub>60</sub> in SWNTs under high pressure and simultaneous UV light irradiation \*

Zou Yong-Gang<sup>1)†</sup> Liu Bing-Bing<sup>1)‡</sup> Yao Ming-Guang<sup>1)</sup> Hou Yuan-Yuan<sup>1)</sup> Wang Lin<sup>1)</sup> Yu Shi-Dan<sup>1)</sup>  
Wang Peng<sup>1)</sup> Cui Tian<sup>1)</sup> Zou Guang-Tian<sup>1)</sup> B. Sundqvist<sup>2)</sup> Wang Guo-Rui<sup>3)</sup> Liu Yi-Chun<sup>3)</sup>

1 *† National Laboratory of Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130012 , China )*

2 *‡ Department of Physics , Umeå University , S-90187 Umeå , Sweden )*

3 *‡ Centre for Advanced Optoelectronic Functional Material Research , Northeast Normal University , Changchun 130024 , China )*

( Received 10 January 2007 ; revised manuscript received 15 January 2007 )

### Abstract

The C<sub>60</sub>@SWNT( peapod ) samples were prepared by the vapor diffusion method. Polymerization of C<sub>60</sub> molecules in single walled carbon nanotubes( SWNTs ) under high pressure and simultaneous irradiation of UV laser( 325 nm ) has been carried out for the first time by using diamond anvil cell. Raman spectra of the peapod samples decompressed from high pressure indicated that C<sub>60</sub> molecules form one-dimensional orthorhombic polymer in SWNTs under UV laser irradiation at a high pressure of 21.5 GPa , which is lower than that for the polymerization of samples induced by high pressure only. The polymerization is an irreversible phase transition in the peapod.

**Keywords :** C<sub>60</sub> peapod , UV laser , high pressure , Raman spectra

**PACC :** 0735 , 6148

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10674053 , 10204010 , 10574053 ) , the Trans Century Training Programme Foundation for the Talents , RFDP ( Grant No. 20020183050 ) , the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project ( Grant No. 2004-295 ) of MOE of China , the National Basic Research Program of China ( Grant Nos. 2005 CB724400 , 2001CB711201 ) , and the Project for Scientific and Technical Development of Jilin Province and also by an Exchange Grant from the Swedish Research Council through the SIDA-Swedish Research Links Exchange Program.

† Corresponding author. E-mail : liubb@jlu.edu.cn