

## $C_{60}/C_{70}$ 晶体形貌的研究

朱艳秋 李昌平 梁 吉 高志栋

宗俊锋 魏秉庆 吴德海

清华大学机械工程系, 北京 100084

惠 梦 君

中国科学院物理研究所, 北京 100080

1993 年 5 月 3 日收到

采用电弧法制备了  $C_{60}/C_{70}$ , 并用光学显微镜、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对其结晶形貌进行了研究. 研究结果表明,  $C_{60}/C_{70}$  晶体依平面状长大方式生长, 最终长成规则的四边形, 五边形和六边形晶体.

PACC: 3640

### 一、引 言

1985 年 Kroto 和 Smalley 等<sup>[1]</sup>就发现了  $C_{60}$  分子, 并预言  $C_{60}$  将有可能成为“超级润滑剂”, 把它命名为巴基球或富勒烯. 1990 年 Kratschmer 等<sup>[2]</sup>首次做出了  $C_{60}/C_{70}$  的混合物, 并证明其为碳的同素异构体, 为  $C_{60}$  的研究应用奠定了基础. 巴基球具有诸多奇特的物理化学性质, 其潜在的应用前景广泛, 因而迅速引起了国际学术界的普遍关注. 两年来, 国内外许多科学家竞相在超导体<sup>[3]</sup>, 半导体<sup>[4]</sup>和微电子各方面展开研究, 并取得进展. 但是, 从材料科学角度出发, 对巴基球晶体形貌的专门研究尚未见报道. 本文在光学显微镜、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 下, 研究了  $C_{60}/C_{70}$  的晶体特征, 旨在为晶体生长动力学的研究打下基础, 并为将来在工程材料中的应用, 提供科学依据.

### 二、实验材料

#### 1. $C_{60}/C_{70}$ 制取

采用电弧法制备  $C_{60}/C_{70}$ . 先将电弧室抽成 0.13 Pa 的真空, 后充入 1.3 Pa 的氦气 (动态). 在两根粗 6 mm 的普通石墨棒的两端接上电源, 起弧, 保持电弧稳定. 所得碳烟炱中约含 10% 的  $C_{60}$  及其同系物, 其中  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的含量 > 95 wt%. 用苯把碳烟炱中的  $C_{60}/C_{70}$  提取出来即得棕红色溶液, 蒸干溶剂后得到棕黄色  $C_{60}/C_{70}$  粉末.

#### 2. $C_{60}/C_{70}$ 的检测

图 1 给出  $C_{60}/C_{70}$  的高压液相色谱柱 (HPLC) 检测结果. 通过测量峰宽面积, 得到

$C_{60}$  与  $C_{70}$  的含量比大致为 80:20.  $C_{60}$  和  $C_{70}$  峰所对应的时间分别为 11.46 和 15.43 min (标样为北京大学样品).

图 2 给出以 N-Hexane 为溶剂得到的  $C_{60}/C_{70}$  的紫外/可见 (uv/vis) 谱线. 谱线中出现的“驼峰”形状, 即峰 1 和峰 2, 是由于  $C_{60}/C_{70}$  特殊的空心笼形结构造成的. 它在 328, 255 和 215 nm 的三个特征峰, 与文献[2]结果一致.

此外, 用  $CCl_4$  做溶剂的  $C_{60}/C_{70}$  的核磁共振谱 (NMR) 实验表明,  $C_{60}$  在 143 ppm 处的化学位移, 与文献报道数据一致<sup>[5]</sup>.

上述检测结果说明, 所得到的材料是  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的混合物, 其中以  $C_{60}$  为主.

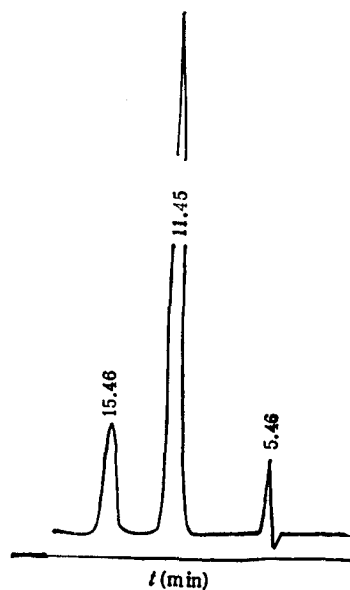


图1  $C_{60}/C_{70}$  的 HPLC 结果 流动相为 2-丙醇:  
甲苯=60:40; 流速为 0.2 ml/min; uv/vis 检测  
器波长 340 nm

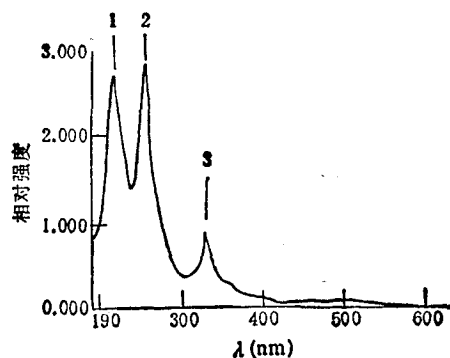


图2  $C_{60}/C_{70}$  的紫外谱 特征峰值为  
215, 255, 328 nm

### 三、实验方法

将浓缩的苯的  $C_{60}/C_{70}$  溶液滴于载玻片上, 溶剂挥发后得到棕色结晶体, 即为光学显微镜样品, 蒸镀喷金后成为 SEM 样品. 采取同样方法滴于 TEM 样品台上, 结晶后得到 TEM 样品.

分别用透光显微镜, SEM 和 TEM 对  $C_{60}/C_{70}$  的结晶体进行观察.

### 四、实验结果与讨论

在光学显微镜下,  $C_{60}/C_{70}$  的薄片结晶体呈棕黄色, 为规则的多边形, 典型的有四边形(含棒状)、五边形及六边形三种. 其中较大的晶体在透射光作用下, 有干涉现象发生.

图 3 给出 SEM 的观察结果。其中白色的四边形、五边形、六边形晶体,表明了  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的典型晶体形貌特征,进一步说明了  $C_{60}/C_{70}$  结晶的规则有序性。

图 4 表明为  $C_{60}/C_{70}$  的较小的晶体。它从晶体生长的角度说明,随着溶剂的挥发,  $C_{60}/C_{70}$  将首先按照规则有序的多边形结晶析出,进而长大。

由于样品中占主导地位的球形  $C_{60}$  分子具有面心立方结构<sup>[6]</sup>,其最密排面为(111)晶面,  $C_{60}/C_{70}$  的混合物为密排六方结构,其密排面为(001)。根据表面能最小法则,晶体生长时以密排面(001)为生长表面,最终长成以密排面构成的规则形状,亦即图中所观察到的六边形。由此可以认为,晶体的长大方式为平面状长大。

同时,杂质的存在又会改变晶体的生长习性,从而导致晶体生长时形态发生变化。首先,在样品制备过程中,便限制了  $C_{60}/C_{70}$  的自由发展,使其只能在二维空间内长大。其次,溶剂内部或其它外来质点的存在,在促进  $C_{60}/C_{70}$  非自发形核的同时,又会限制晶胚在某些方向上的自由长大,再加上局部过饱和度、温度等外界因素的共同作用,而使其最终长成四边形、五边形或为复杂的形状。

文献[2]中亦采用透射光显微镜对  $C_{60}/C_{70}$  晶体形貌作了观察,并指出晶体呈六边形、棒状及星形三种形态。然而 TEM 放大  $4 \times 10^4$  时的观察结果表明(如图 5),星形亦是由四边形(棒状)组成,本质上仍属于四边形。

图 6(a),(b),(c),(d) 是用 TEM 观察到的典型晶体及其电子衍射图像。图 8(b),(d) 的电子衍射结果,一方面证明了笼形  $C_{60}$  分子结构的对称性,另一方面还表明,无论是棒状的还是六边形的晶体,其组成是相同的。

## 五、结 论

本文在制备、检测了  $C_{60}/C_{70}$  的基础上,研究了其晶体形貌,分析了其长大机制,所得主要结论如下:

- 1)  $C_{60}/C_{70}$  晶体颜色呈棕黄色,形状为规则的四边形、五边形和六边形,其中以六边形为主。
- 2)  $C_{60}/C_{70}$  结晶时,无论表现为四边形还是表现为六边形,实质上均是由  $C_{60}/C_{70}$  的混合物所组成的。
- 3) 对晶体长大过程的分析表明,  $C_{60}/C_{70}$  的生长遵循平面状长大方式。

- [1] H.K. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **318** (1985), 162.
- [2] W. Kratschmer *et al.*, *Nature*, **347** (1990), 354.
- [3] A.F. Hebard *et al.*, *Nature*, **350** (1991), 600.
- [4] R.C. Haddon *et al.*, *Nature*, **350** (1991), 320.
- [5] Henry Ajie *et al.*, *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 8630.
- [6] P.A. Heiney *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991), 2911.

## STUDY ON THE CRYSTAL MORPHOLOGY OF $C_{60}/C_{70}$

ZHU YAN-QIU    LI CHANG-PING    LIANG JI    GAO ZHI-DONG    ZONG JUN-FENG

WEI BING-QING    WU DE-HAI

*Tsinghua University, Beijing 100084*

HUI MENG-JUN

*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*

(Received 3 May 1993)

### ABSTRACT

The  $C_{60}/C_{70}$  sample was prepared by carbon electric arc method, and its crystal morphology was studied by optical microscopy, SEM and TEM. The results indicate that the growth of  $C_{60}/C_{70}$  crystal obeys the rule of faceted growth, and it grows into regular quadrilateral, pentagon and/or hexagon-like crystals finally.

**PACC:** 3640