

碳纳米管激光等离子体的质谱研究

吕建中* 朱雷 宋捷 李郁芬

(三束材料改性国家重点实验室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

黄丰 黄荣彬 郑兰荪

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 碳纳米管, 富勒烯

自从 1991 年 Iijima 发现碳纳米管^[1]和 1992 年 Ebbesen 等提出大规模合成碳纳米管的制备方法^[2]以来, 碳纳米管特殊的导电性能^[3,4]和机械性能正吸引着科学界广泛兴趣和研究, 人们期望碳纳米管在高强度纤维材料、复合材料以及纳米电子器件等方面的广阔应用前景. 目前研究碳纳米管主要是用高分辨率透射电镜 (TEM) 对其及它的掺杂复合材料进行结构分析^[2,5], 尚未见用飞行时间质谱仪分析其在激光作用下产生的等离子体质谱的报导, 本文尝试通过质谱分析对其结构特性作初步研究.

实验在厦门大学化学系自制的飞行时间质谱仪^[6]上进行, 所用脉冲激光是 DCR-11 调 Q YAG 的基频与倍频输出, 作用在样品表面的激光功率密度在 $10^8 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右. 碳纳米管样品在复旦大学物理系石墨电弧放电制备富勒烯的装置上制得.

实验结果如图 1. 我们可以发现, 图中从 C_{44} 到 C_{220} 左右有一个很大的包络分布, 其中主要集中在 C_{90} 到 C_{174} . C_{60} 和 C_{70} 峰明显强于周围其它峰, 说明 C_{60} 和 C_{70} 是相对稳定的分子, 但整个包络中最强峰并非是 C_{60} 或 C_{70} , 而是在 C_{134} 附近. C_{220} 以前相邻峰间隔为 C_2 , 而 C_{220} 以后弱信号分布, 其相邻峰间接近 C_1 . 这种分布特征不同于相同实验条件下纯 C_{60} 聚合生成 C_{118} 、 C_{168} 等多聚物的质谱, 见图 2^[7]. 另外与激光作用石墨产生的等离子体质谱^[8]相比也是不同的, 碳纳米管产生的富勒烯分子分布范围更大.

实验所用碳纳米管样品, 我们曾作过透射电镜实验, 发现其中富含长短粗细不一的碳纳米管 (直径在 10-30nm 之间, 长度 50-1000nm) 和少量的形状大小不一的碳纳米粒子 (20-50nm), 且碳纳米管基本上都封口. 我们将样品放入甲苯中, 待其完全沉淀后, 溶液呈无色透明. 这不同于碳弧放电烧制得到的富勒烯烟灰的甲苯溶液——呈棕褐色, 说明我们的碳纳米管样品中主要含量是碳纳米管和碳纳米粒子, 而不是富勒烯成份.

Ugarte 已报导在强电子束辐照下^[9], 碳纳米管和碳纳米粒子向碳洋葱^[10]——碳的多层球状同心结构的转化, 说明在高温状态下, 碳纳米管是相对不稳定的. 当然, 在我们这种较强功率密度的激光作用下, 可能还不至于使碳纳米管向碳洋葱转变 (质谱中没看到碳洋葱幻数峰, 60, 300, 840...), 但可能导致它部分裂解, 重新形成稳定结构, 如富勒烯分子. 日前在研究碳纳米管的金属或化合物掺杂材料时发现碳纳米管管壁一般不容易损坏,

而其两端很容易被打开 [5,11]。原因在于端面碳五元环的存在, 增强了它的反应活性, 在外界高温或其它反应物质存在的条件下, 很容易在端面处被打开。据此, 我们认为我们得到的碳纳米管样品质谱分布中的富勒烯分子可能是由碳纳米管断裂的半球面重组而成的。

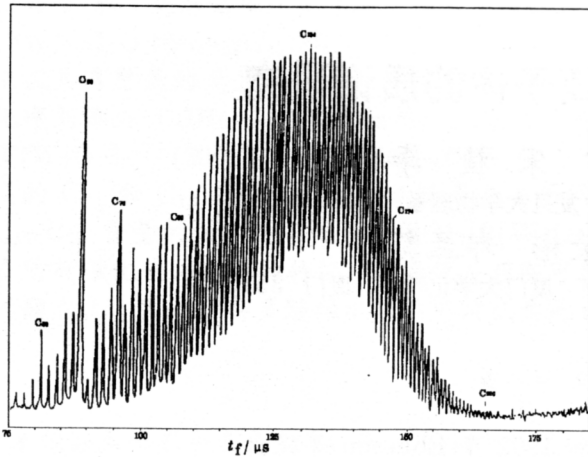


图 1 碳纳米管样品的正离子飞行时间 (t_f) 质谱
Fig.1 The time-of-flight (t_f) positive ion mass spectra of carbon nanotube, showing its main product is fullerenes between C_{90} and C_{174}

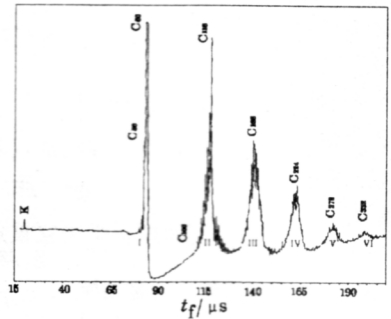


图 2 纯 C_{60} 样品的正离子飞行时间 (t_f) 质谱
Fig.2 The time-of-flight (t_f) positive ion mass spectra of pure C_{60} , showing C_{60} aggregating into C_{118} 、 C_{168} ...

理论计算最小的碳纳米管直径应与 C_{60} 的直径相符 [12], 约为 0.8nm, 其半球面的碳原子数大约为 30, 而我们所用的碳纳米管样品, 其直径在 10-30nm 之间, 其断裂的半球面所含碳原子数应远大于 30。实验表明, 我们质谱中富勒烯主要集中在 C_{90} - C_{174} 之间, 最大可到 C_{220} 。我们对其它两个不同条件下制得的碳纳米管样品进行了测试, 其特征基本与图 1 相符, 但最强峰和截止峰的位置有所变化, 分别在 C_{122} 与 C_{240} 和 C_{148} 与 C_{250} 处。

我们分析认为, 石墨、 C_{60} 、碳纳米管三种不同样品在相同的实验条件下, 得到不同的富勒烯分子分布, 在某种程度上反映出富勒烯分子形成的机理。石墨层的激光碎片为了增强其稳定性, 减小空悬的碳键数, 势必其中部分六元环蜕变成五元环, 使之弯曲, 逐步结合其它碎片趋向生成新的稳定结构 [13], 有时恰好形成封闭的空间结构—富勒烯, 消除所有空悬的碳键; 但更一般的情况是生长过快, 碎片不能遵循最小能量途径而形成一种有凹陷或覆盖层的开放结构, 这限制了富勒烯的形成, 尤其是巨富勒烯。然而, 如果样品本身就存在大量由五元环和六元环组成的弯曲碳层结构, 象碳纳米管和 C_{60} , 其形成封闭的巨富勒烯分子的可能性势必增大。实验表明, 碳纳米管样品得到的富勒烯分子范围比石墨大得多 [8]。

我们在实验中还发现, 碳纳米管负离子质谱中富勒烯分子信号强度明显弱于正离子谱。这是否与碳纳米管碎裂时得失电子特性有关, 尚待进一步研究。

通过对碳纳米管激光等离子源的质谱研究, 我们认为, 在我们较高功率密度的激光作用下, 很可能导致碳纳米管端面半球面的碎裂, 从而形成 C_{90} - C_{174} 较大的富勒烯分子, 并通过与 C_{60} 、石墨质谱的比较, 对富勒烯分子的形成有了较深的认识。有关碳纳米管的工作, 我们正在进一步开展。

参 考 文 献

- 1 Iijima S. *Nature*, **1991**, **354**:56
- 2 Ebbesen T W, Ajayan P M. *Nature*, **1992**, **358**:220
- 3 Mintmire J W, Dunlap B I, White C T. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, **68**:631
- 4 Dresselhus M S. *Nature*, **1992**, **358**: 195
- 5 Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T, *et al.* *Nature*, **1993**, **362**:522
- 6 郑兰荪. 分析仪器, **1990**, **2**:12
- 7 厦门大学化学系, 郑兰荪. 私人通讯
- 8 李文堂, 庄马展, 黄荣彬等. 物理化学学报, **1990**, **6**(5): 517
- 9 Ugarte E. *Nature*, **1992**, **359**:707
- 10 Kroto H W. *Nature*, **1992**, **359**: 670
- 11 Tsang S C, Harris P J F, Green M L H. *Nature*, **1993**, **361**: 520
- 12 Ajayan P M, Iijima S. *Nature*, **1992**, **358**:23
- 13 Curl R F, Smalley R E. *Science*, **1988**, **242**:1017

A Mass Spectra Study of Carbon Nanotube Plasma Produced by Laser

Lu Jianzhong* Zhu Lei Song Jie Li Yufen

(*Physics Department, Fudan University, Shanghai 200433*)

Huang Feng Huang Rongbin Zheng Lansun

(*Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract The time-of-flight mass spectra of carbon nanotube plasma produced by laser was first investigated in this paper. We found the hemi-spherical tips of carbon nanotube were easily fragmented and aggregated into fullerenes between C₉₀ and C₁₇₄ in high laser fluence.

Keywords: Carbon nanotube, Fullerene