

单壁碳纳米管的结构控制生长方法*

李 盼 张 锦**

(北京大学纳米化学研究中心 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 单壁碳纳米管在原子尺度的结构变化即可导致其电学、光学方面等性质的多样性和非连续的变化——如电学性质上可呈现半导体性或金属性。然而,在单壁碳纳米管表现出诸多优异性能的同时,如何实现碳纳米管的结构控制制备仍面临严峻的挑战。本文以单壁碳纳米管的管径、导电属性和手性控制为目标,介绍单壁碳纳米管的结构控制生长方法,主要包括温度扰动法、金属催化剂结构设计法、生长气氛调控法、外场辅助法、基底诱导法、非金属粒子催化法和 sp^2 碳结构模板法等。并在此基础上总结了单壁碳纳米管结构控制生长的基本思路及实现途径,以期为后续单壁碳纳米管的规模化应用奠定基础。

关键词 单壁碳纳米管 结构控制 催化剂设计 非金属催化 sp^2 碳结构模板法 基底诱导法 外场辅助法

中图分类号:O613.71

文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2013)02/3-0167-12

Structure Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes

Li Pan Zhang Jin**

(Center for Nanochemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering,
Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have been regarded as one of the promising candidates for further applications in nanoelectronic devices, including field-effect transistor, transparent film and chemical sensor. However, as device performance urges many challenging requirements on the material synthesis, researchers have been aggressively seeking the potential strategies for preparing samples of SWNTs with well-defined structures (geometry, location, diameter, length, wall number, metallic/semiconducting and chirality) on surfaces. Herein, this review highlights in situ approaches towards selective growth of mono-disperse SWNT samples—including temperature mediated method, catalyst structure engineering, gas ambient tuning, external field assisted chemical vapor deposition (CVD) method, surface atomic arrangement induction method, nonmetal catalyzing and sp^2 carbon nano-structure templated growth to get SWNTs samples with controlled diameters, chiralities and electronic properties (metallic or semiconducting) and special morphology. The majority of the growth methods covered here are CVD growth carried on the substrates, for its capacity of growing high-purity, well arranged and aligned samples. Based on the understanding of the growth mechanism of those strategies, we try to propose the general guideline on that how can we develop the optimal solution for controlled growth of SWNTs. It is expected that SWNTs samples with controlled structures will see ubiquitous applications in future nano-electronic devices.

Key words single-walled carbon nanotubes; structure-controlled growth; catalyst structure engineering; nonmetal catalyzing; sp^2 carbon nano-structure template; substrate induction method; external field assisted CVD

收稿:2012年7月,收修改稿:2012年10月(特约)

* 国家自然科学基金项目(No. 50972001, 51121091)和国家重大科学研究计划项目(No. 2011CB932601)资助

** Corresponding author e-mail: jinzhang@pku.edu.cn

Contents

- 1 Introduction
- 2 Temperature-mediated growth of carbon nanotubes
- 3 Metal catalyst structure engineering method
- 4 Gas ambient tuning method
- 5 External field assisted CVD method
 - 5.1 Plasmon enhanced CVD method
 - 5.2 Electric field-assisted CVD method
 - 5.3 UV-assisted CVD method
- 6 Substrate induction method
- 7 Nonmetal catalyzing method
- 8 sp^2 carbon nano-structure templated growth method
- 9 Conclusions and outlook

1 引言

碳纳米管可看作是由石墨层卷曲而成的无缝管,当石墨层为单层时,对应的为单壁碳纳米管(SWNT)^[1];当石墨层为两层或多层时,则分别对应双壁或多壁碳纳米管^[2]。用石墨烯的单位向量 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 , 其卷曲方式可以用定义卷曲手性向量 \mathbf{C}_h 的一对整数 (n, m) 进行唯一描述(一般 $n > m$)^[3], 如图 1 所示, $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ 。图中以 $(5, 3)$ 碳管为例具体说明卷曲方式与 (n, m) 之间的关系。根据卷曲方式不同可以形成三种类型的碳纳米管。向量 $(n, 0)$ 对应锯齿型(zigzag)碳管, (n, n) 管则为扶手椅型(armchair)碳管, 其他 (n, m) 向量标注的均为手性碳管。碳纳米管的直径由下式给出

$$d_i = \sqrt{3}a_{C-C} (m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi = C_h / \pi$$

C_h 为向量 \mathbf{C}_h 的长度, a_{C-C} 是 C—C 键的平均长度 (1.42 Å), 手性角 θ 定义为向量 \mathbf{C}_h 与向量 \mathbf{a}_1 (zigzag 方向, $\theta = 0^\circ$) 的夹角, 取值范围在 $0-30^\circ$ 。 θ 角大小可由下式得出

$$\theta = \tan^{-1} [\sqrt{3}m / (2n + m)]$$

碳纳米管管径 d_i 和手性角 θ 的不同导致碳纳米管表现出结构和性质的多样性, 手性指数 (n, m) 直接与碳纳米管的电子学和光学性质相关^[4]。例如, Dresselhaus 等证明当 $n - m \neq 3q$ (q 为整数) 时, SWNT 的电子态密度(density of states, DOS)在费米能级附近表现出明显的能带间隙, 因此呈现半导体性; 当 $n - m = 3q$ 时, SWNT 的价带和导带相互重叠, 从而呈金属性^[5]。因此手性碳纳米管中约 1/3 是金属性的, 约 2/3 是半导体性的。

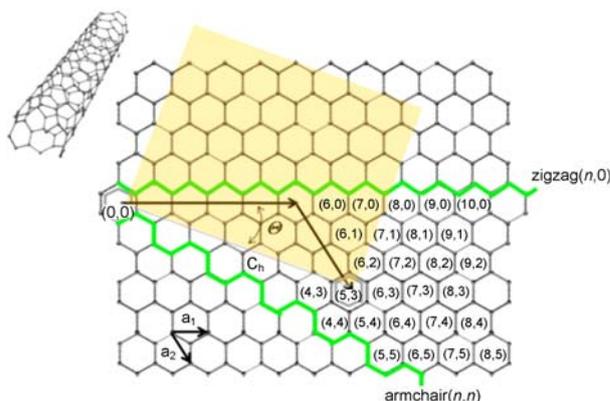


图 1 由石墨烯片层卷曲成 SWNT 的示意图

Fig. 1 Schematic model for single-wall carbon nanotubes rolled by single-layer graphene

由上面的介绍可以看出, 原子尺度的变化即可导致 SWNT 性质的变化。由此带来的 SWNT 性质的多样性使其在包括高迁移率晶体管、逻辑电路^[6]、导电薄膜^[7]、场发射源^[8]、红外发射器^[9]、传感器^[10]、扫描探针针尖、机械强度增强^[11]、太阳能电池^[12]和催化剂载体等多个领域有潜在应用^[13]。然而性质均一的碳纳米管样品的获得是 SWNT 走向实际应用急需解决的一大瓶颈问题。为此, 如何获得在管径、导电属性和手性等方面结构性质的单一的 SWNT 样品是其控制生长的重要目标。

在管径控制方面, 由于 SWNT 的能带结构与管径有直接依赖关系, $E_{ii} = C_{ii} / d$ (C_{ii} 为与碳管的导电属性相关的系列常数)^[14], 管径大小将决定 SWNT 的光学及电学性质, 具体在器件应用中, 则会影响具体的器件响应和接触界面性质^[15,16]。管径控制生长的目标是获得管径分布集中的样品。在导电属性控制方面, 则是希望制备含高比例, 甚至全金属性或半导体性的 SWNT 样品。事实上, 半导体性和金属性的 SWNT 两种类型的碳管中各自又包含系列 (n, m) 值, 即多种手性的 SWNT。考虑到 (n, m) 值与能带结构的唯一、直接的对应关系, 手性控制制备, 即单一手性 SWNT 的获得可被视为 SWNT 结构控制制备的终极目标。

自碳纳米管被发现以来, 有多种材料的纳米颗粒被发现可用在 CVD 体系中催化碳纳米管的生长, 碳源的选择也扩展到了多种含碳物质。与此同时, 对碳纳米管生长机理的理解也因控制生长的需要而变得更为关键。对于最常用的 Fe、Co、Ni 等铁族金属催化的 CVD 生长体系来说, 碳纳米管的成核模型中最广为接受的是 VLS (vapor-liquid-solid) 机

制^[17,18],即高温下处于液态的催化剂辅助碳源裂解,溶解碳或形成金属-碳化物,碳在其中达到饱和后,在体相材料表面生成石墨层。随着催化剂材料种类的扩展^[19,20],包括 Pd, Pt, Au, Ag, Cu, Al 等碳溶解度很低的金属^[21],甚至于 Si, Ge, SiC, Al₂O₃^[22], SiO₂^[23-25], C^[26] 等非金属颗粒也已被报道可用于催化 SWNT 的生长。考虑到这些材料,尤其是非金属材料,对碳的溶解度、形成金属-碳化物的能力和在高温下的相态^[27], SWNT 在这类催化剂上的成核生长可能遵循一个脱离 VLS 设定框架的新生长机制。该生长机制下,液态催化剂和催化剂对碳的溶解可能不再是催化生长的必要条件。

一般而言, VLS 生长机制中, SWNT 的生长过程被分为三个阶段:“cap 前驱体”的成核、“由 cap 到管”的转变以及后续的碳纳米管生长^[28]。VLS 机理认为, SWNT 成核生长过程始于活性炭碎片溶解在催化剂粒子中所形成的碳-金属溶液达到过饱和时。过饱和度(温度和碳原子浓度的函数)决定了不同的成核行为并导致形成不同的碳纳米管结构,如单壁、双壁、多壁以及竹节状碳纳米管等。这一模型对于碳溶解度很低但仍可催化 SWNT 生长的非铁族金属(如铜、金等)也是适用的。

对过渡金属表面碳纳米管的成核、生长的(QM/MD)理论计算表明^[28],与传统实验假设不同,过渡金属碳化物的形成并非 SWNT 成核的必要前提。首先发生聚炔烃链在金属表面形成和聚合,然后依次发生碳“cap 前驱体”的形成、“环凝聚”和 sp² 碳结构的形成。这一模型对近几年发现的非金属在 SWNT 生长过程中的催化行为(作为催化剂或成核点)的解释有一定借鉴意义。

值得一提的是,在非金属催化 SWNT 生长的机理研究方面, Homma 等将单壁碳纳米管在半导体(Si、Ge 和 SiC)和金刚石、三氧化二铝纳米粒子的成核机制分为两类:一类与碳形成低共熔混合物液体或可移动性很高的合金,碳原子从低共熔合金中析出;另一类是保持在固相,在生长中形成碳表层。基于对非金属催化碳纳米管过程的观察, VSSS(vapor-solid surface-solid)机理被提出^[20]。遵从 VLS 机理的金属纳米颗粒及其碳合金在高温下形状、组成上易发生波动,这给控制生长带来很大不确定性和难度,因此,遵从 VSSS 机理的非金属催化剂(或成核点)被认为可能更有利于实现 CVD 生长过程中碳纳米管的结构控制。

针对以上两种不同的生长机制,要控制碳纳米

管的结构,需要在 cap 形成阶段、由 cap 向管状结构的转化阶段以及后续的生长阶段进行干预。可借助的手段/相互作用有:在成核阶段, SWNT 结构对于催化剂形貌、晶格、金属-碳混合物/化合物组成状态的依赖关系;由 cap 到碳管的转化阶段,碳自由基(碎片)堆积方式相关的能量差别及其受外界,如基底诱导作用的影响;SWNT 继续生长阶段,由其结构决定的整体物理/化学性质对外场或特殊化学作用的响应。通常的 SWNT 生长过程中,催化剂形貌结构处于动态变化中,同时碳碎片溶解和析出受多种因素影响,因此,理论上,在各个阶段形成不同结构 SWNT 的几率相对随机。然而,若利用 SWNT 在成核、生长时能量改变与结构的潜在对应关系,对生长条件参数的调节或引入外加作用/影响因素,均可以增强或削弱形成某一结构 SWNT 时的能量优势,从而实现控制生长。本文将根据控制生长方法所针对的生长阶段及参数的不同,对当前发展的 SWNT 结构控制生长技术方法进行概述,并总结各类方法所依据的控制机制。

2 温度扰动法

温度作为 SWNT 生长过程中的关键条件参数,对于 SWNT 的获得和结构控制影响都非常重要。研究发现,温度越高, SWNT 的平均直径越大;温度越低, SWNT 的直径分布越向细管径方向移动^[29]。

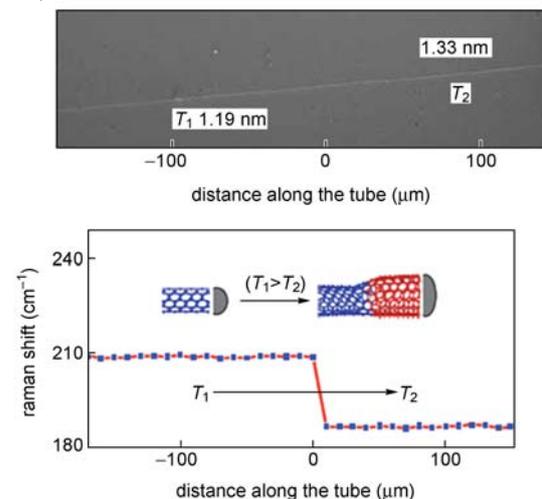


图2 温度扰动法制备单壁碳纳米管分子内结^[30]

Fig. 2 Temperature-mediated growth of single-walled carbon-nanotube intramolecular junctions. The growth was achieved by a consistent variation in the SWNT diameter and chirality with changing growth temperature while the catalyst particles remained the same^[30]

目前普遍认为这是由于高温导致催化剂纳米粒子更易聚集,在一定尺寸范围内,催化剂粒子尺寸越大则 SWNT 管径越粗。

在大部分管径调控生长工作致力于得到管径集中分布的 SWNT 样品时,运用温度调控 CVD 生长 SWNT 分子内结的研究取得了令人兴奋的结果^[30]。所谓 SWNT 分子内结即同一根 SWNT 上不同直径的部分构成的异质结。如图 2 所示,对同一个催化剂纳米粒子生长的 SWNT,当温度快速升高时,其管径变细;当温度快速降低时,其管径变粗。无论是快速升温 and 快速降温交替进行,还是递升或递降温度,都可得到对应温度趋势而变化直径的 SWNT。相应的理论计算支持来自于对由 Kanzow 提出的 SWNT 的成核生长模型^[31]的利用和推导——要形成 SWNT,需满足的条件是:石墨烯和催化剂界面上单位面积的动能与石墨烯和催化剂之间粘附能的差值大于单位面积的张力能。生长温度

越高,使这一条件得以满足的 SWNT 的直径越小。

通过对 SWNT 生长过程的原位 Raman 监测,Maruyama 小组考察了碳纳米管生长速度与其手性角度之间的关系^[32],发现二者紧密相关。该工作从实验上验证了 SWNT 生长的位错理论^[33],即 SWNT 的手性在晶体学上等价于沿轴线的螺型位错,其上具备供碳加成的各类边缘位点,加成 C 的活泼程度从高到低依次为:扭结形(kink) > 扶手椅形(armchair) > 锯齿形(zigzag) (如图 3 所示)。结合实验结果和位错理论,由几何上的推导和简单的数学计算即可得出生长速度与手性角之间的关系。实验观察和理论计算的高度一致,这为通过动力学手段直接进行手性选择性的控制生长或分离提供了可靠的依据和基础。例如,在生长初始阶段进行温度扰动,改变不同手性 SWNT 的运动轨迹,抑制或促进具有某一种手性角 SWNT 的后续生长,考虑到 SWNT 的生长与时间的关系,扰动时机的选择十分关键。

3 金属催化剂结构设计法

尽管有理论计算表明,Cu、Ag、Au 等金属催化剂在催化碳纳米管的生长时会体现出一定程度的手性选择性^[34],实验上也观察到,未经过特殊尺寸结构设计的 Cu、Pd、Au 等金属所制备的管径要小于 Fe、Co、Ni 等铁族金属所催化生长的 SWNT 的管径^[35],但对于碳纳米管生长这种异相催化过程,使用尺寸和组成精确控制的金属纳米粒子作为催化剂是最为理想的控制途径。2001 年,Dai 等发现 SWNT 的直径与催化剂尺寸大小直接相关^[36],其他研究小组也相继报道了利用特殊含铁蛋白质获得的铁催化剂催化生长 SWNT 时,SWNT 的管径分布随铁原子数目变化,并可借此调控管径分布的实验结果^[37,38]。通过调节嵌段共聚物长度中含铁与不含铁片段长度制得不同尺寸纳米结构,进而制备特定管径 SWNT 的工作亦有报道^[39]。然而,在常规 CVD 生长条件下进行 SWNT 的控制生长时,催化剂结构的重要性常被来自生长温度的限制削弱——纳米粒子的热稳定性一般并不理想。生长温度须被保持在很低,以避免催化剂液化并将热波动最小化,如图 4 所示,已证明较低温度可制备小管径和手性分布均一的样品^[40,41]。

有报道利用纳米结构的氧化物来稳定嵌入其中的金属纳米粒子,尽管实验表明此类体系中纳米粒子在高温下具备了相当的稳定性,但仅对大尺寸($\sim 10\text{--}15\text{ nm}$)的纳米粒子有效^[42]。虽然由氧化物

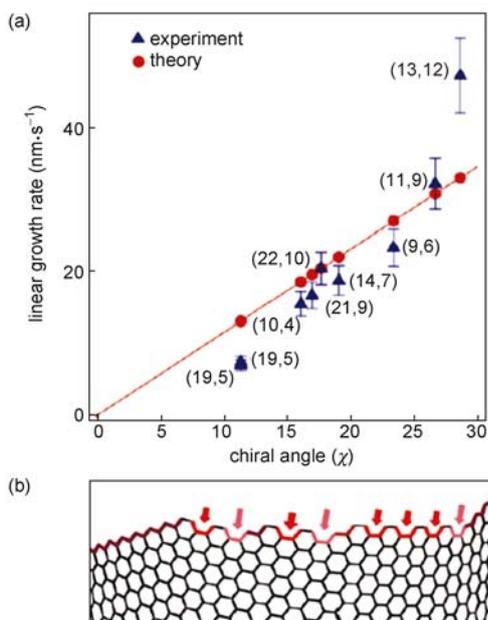


图 3 单壁碳纳米管的手性依赖生长:(a)生长速度与手性指数(n, m)关系图;(b)单壁碳纳米管边缘结构示意图,箭头所指位置为对碳加成高度活泼的(kink, 浅红色)、比较活泼的(armchair, 红色)和不活泼的(zigzag, 深红色)位点^[32]

Fig. 3 Chirality-dependent growth of SWNTs. (a) The linear growth rates (blue triangles) along with assigned (n, m) chiral indices are plotted against the chiral angle. (b) A schematic of the structure of a SWNT edge. The arrows indicate sites that are highly active (kinks, light red), moderately active (armchair, red) and inactive (zigzag, dark red) for carbon addition^[32]

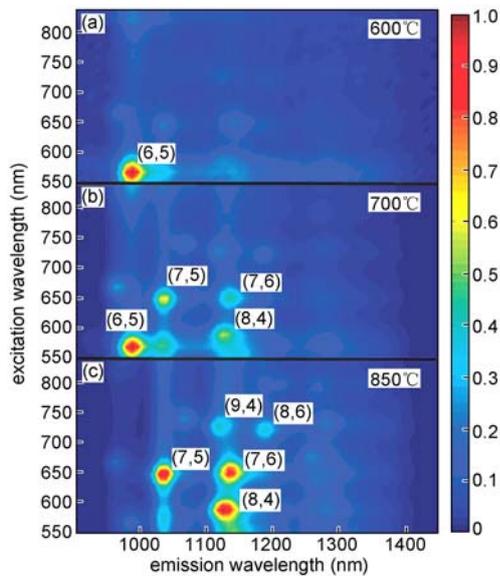


图4 生长温度对SWNT手性分布的影响^[40]

Fig. 4 Contour plots of normalized photoluminescence emission intensities for the Fe-Ru SWNTs grown at various temperatures^[40]

支撑的双金属催化剂早在2003年就被用于生长窄手性分布的SWNT^[43],但直到2010年,Veser等才通过对PtRh双金属体系的研究发现,变化金属纳米颗粒的组成可影响其热稳定性及优势晶格结构。PtRh纳米粒子可在高达850℃的烧结温度下保持小至4nm的粒径^[44]。双金属催化剂组成设计对于催化剂形貌、尺寸的影响由此被明确,进而被认为是其在SWNT生长过程中体现出独特催化特性的重要起源。

理论计算研究指出,在SWNT成核阶段,催化剂的重要作用是结合和稳定初始的cap结构^[35,45,46]。特定手性SWNT的生长可能取决于其与固态催化剂表面的外延(取向附生)关系^[47]。尽管在催化SWNT生长时,双金属催化剂表面不同SWNT的界面能还需要更多计算来确定,Sankaran等的实验观察已表明手性分布与催化剂结构相关^[48]。当Fe被包含进Ni的晶格时,Ni(111)晶面的原子间距变大,除了fcc面的扩张,在高Fe含量时,bcc面也开始出现。催化剂组成的调整将对晶体结构造成扰动,因此影响催化剂与特定手性的晶格匹配度,诱导手性分布发生变化。

催化剂退火气氛或生长气氛亦会影响催化剂形貌和微观粗糙结构的形成过程(粗化过程),调节生长气氛也是SWNT控制生长的途径之一。可通过控制碳碎片在催化剂中的溶解、析出和催化剂表面

cap构建等方式选择性生长某类型SWNT。Harutyunyan等报道了通过调节生长前催化剂退火过程中的气氛来选择性制备金属性碳纳米管的工作^[49]。尽管催化剂结构与碳纳米管导电属性之间的关系尚不清楚,但实验中观察到,当改变退火气氛中惰性气体和氧化/还原性气氛的组成时,催化剂粗化行为会受到影响,进而改变生长结果中金属性/半导体性碳纳米管比例。能生长出金属管含量最高的退火气氛是He、H₂O和H₂的混合气氛。

以上工作意味着,对纳米尺度催化剂尺寸和组成上的精确设计,以及CVD还原/生长过程中对催化剂结构的动态调节都将实现手性选择性生长的重要途径。通过常用催化剂无法大量合成的某些手性SWNT,也可能通过这些途径实现大量合成。

4 生长气氛调控法

生长气氛中碳源种类和供给速率对CVD生长的SWNT效率有着关键影响,具体体现在藉由对生长气氛组成、压力和流速等方面因素的调节来控制长度和管径分布上。引入水汽刻蚀催化剂表面无定形碳被认为可以提高催化剂活性^[50],也被报道用于生长超长少壁碳纳米管^[51],这对基底表面SWNT的长度控制生长有重要借鉴意义。Zhu等则认为在气流定向生长SWNT的过程中,气氛组成和气体流速与温度、催化剂组成一起对催化剂颗粒的飞行和着落过程产生综合影响,从而影响生长效率。保持催化剂粒子在基底表面附近飞行将有利于超长SWNT^[52]。

研究发现,不同供给速度会对不同尺寸催化剂颗粒选择性活化,即使其进行碳析出和cap形成时具备选择性。因此,碳源供给速度与SWNT管径紧密相关,也影响不同类型SWNT的生长效率^[53]。Chen等系统研究了使用不同碳源CO、C₂H₅OH、CH₃OH和C₂H₂等对SWNT手性分布的影响^[54],他们认为手性选择性生长是动力学控制的过程,碳源生长SWNT所需分压和碳源裂解产物是关键影响因素。两个因素分别由碳源分子的分解速率和化学组成决定。几种碳源中,只有高压CO作为碳源时生长具有最佳手性选择性,这与碳源裂解速率对不同尺寸纳米粒子的选择性活化有关;而从碳源分子的裂解产物考虑,裂解时生成·OH的C₂H₅OH和CH₃OH碳源可加速无定形碳的刻蚀,并平衡C/H比例,相对于C₂H₂更利于生长SWNT,从而促进某些手性SWNT的优先生长。在碳源的选择上应考

虑和调节以上两种因素,为 SWNT 的手性选择性提供可能性。

碳纳米管的生长一般在还原性气氛下进行,而少量可与碳反应的气态试剂的引入将刻蚀某些反应活性较高的碳纳米管,进而改变不同碳纳米管的生长速率,获得富集某类结构 SWNT 的样品。

生长过程中气氛的调节较多被用于富集金属性/半导体性 SWNT。利用金属性和半导体性的碳纳米管在化学反应活性上的差别^[55],Liu 等通过使用甲醇-乙醇混合碳源方法选择性合成了半导体性碳管比例达 95% 的单壁碳纳米管阵列^[56]。生长过程中甲醇分解产生的少量羟基自由基被认为可能会对金属性碳纳米管造成刻蚀而留下半导体性管,另外生长基底单晶石英的晶格方向也被认为会影响生长选择性。也有报道发现,作为碳源的一元醇的碳链长度增加时,可提高样品中金属性 SWNT 比例^[57]。富集效果来源于长碳链碳源分解产生更多的无定形碳对金属性 SWNT 的保护作用,这些无定形碳阻碍金属性 SWNT 被活泼的 $\cdot\text{OH}$ 氧化,如图 5 所示。

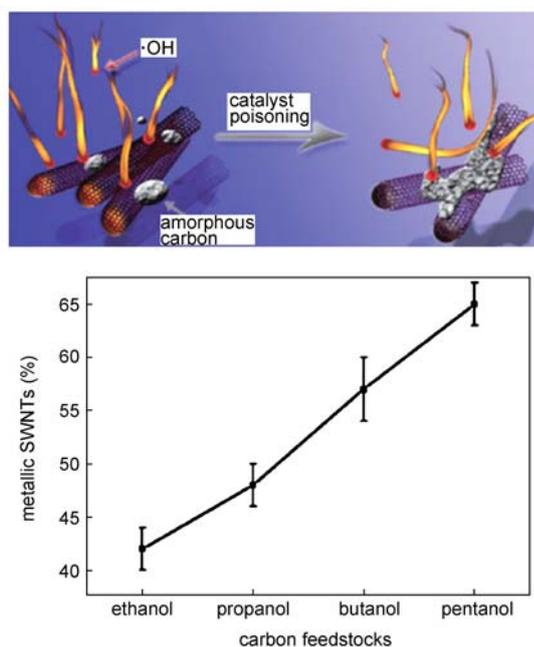


图 5 使用高 C/H 比一元醇碳源富集金属性 SWNT^[57]

Fig. 5 Enrichment of metallic single-walled carbon nanotubes by using monohydroxy alcohol homologues with increasing C/H ratio^[57]

Cheng 小组报道了使用氧气作为刻蚀剂生长 SWNT 的方法,发现在生长温度下进行的氧刻蚀实现了导电属性选择性的控制生长,但同时也伴随着

大量小管径半导体性 SWNT 的损失^[58]。笔者所在小组将水这种弱氧化剂^[59]在生长过程引入,也发现了伴随管径选择性的选择性生长结果,可制备大管径半导体性 SWNT^[60]。选择性生长机制是,对于管径相当的碳纳米管,水会优先与活泼的金属性碳纳米管发生水煤气反应而将其刻蚀。生长所使用的高温是管径选择性的主要原因。在较高温度下,氧化剂的反应活性增加,同时热扰动带来的半导体性 SWNT 内自由载流子浓度增加,这样将导致半导体性碳纳米管反应活性更接近金属性碳纳米管,此时卷曲效应带来的局部张力给小管径 SWNT 带来的反应活性提高变得明显。各类型碳纳米管的被刻蚀速率从大到小依次为:小管径半导体性 SWNT > 金属性 SWNT > 大管径半导体性 SWNT。由此可制备大管径半导体性 SWNT 阵列。

在 CVD 生长过程中通入 NH_3 也被尝试用于辅助单手性 SWNT 的生长^[61]。尽管 NH_3 对于催化形成的影响及对某类 SWNT 的刻蚀作用尚不清楚,但该工作在 880 °C 下获得了半导体性碳纳米管中 (13, 12) 管含量超过 90% 的样品。这一思路为发展在较高温度下进行单手性 SWNT 提供了一条潜在途径。

5 外场辅助法

在 SWNT 生长过程中,可在小幅度偏离理想生长窗口的前提下,引入力、热、光、电等外场,利用不同 SWNT 在形成时的热力学能量差异、或继续生长过程中物理、化学性质等方面的差异来富集或刻蚀某一类型的 SWNT,从而达到针对特定 SWNT 的控制生长效果。

5.1 等离子体辅助法

2004 年, Dai 研究小组首次报道了利用外场辅助方法选择性生长半导体性碳纳米管的工作,他们使用等离子体辅助增强 CVD 方法,在 600 °C 的低温下制得了半导体性 SWNT 比例高达 90% 的样品^[62]。第一性原理计算 (first-principles calculation) 表明,对拥有同样直径的金属性碳管和半导体性碳管来说,后者表现出更低的生成热,因而更稳定^[63]。同时,生成半导体管时的能量优势对小管径碳管来说更为明显,因此对于同一种合成方法来说,小管径的碳管是半导体性的可能性更大。等离子体源被用于解离碳源时,碳源的分解温度大大降低,从而可以在低温下进行 SWNT 的生长。实验证明,较低温度是保证获得稳定小尺寸催化剂,从而

获得小管径 SWNT 的关键。由此可以看出,管径控制将是最终实现导电属性控制生长的重要前提。

Kato 等发现使用非磁性的 Au 纳米粒子作为催化剂,在等离子体辅助 CVD 中,可以实现 SWNT 的手性选择性生长^[64]。其中合适的氢气浓度被认为利于特定管径和结构的 cap 的形成,另一个重要因素是,由于可以在基底置于等离子体中的 1 min 后即开始生长,催化剂的聚集因此被减弱,由此保证小管径 SWNT 的获得。

5.2 电场辅助法

虽然金属性和半导体性碳纳米管在电场中所受到的力不同这一点已被预见^[65],且已应用于溶液相两种碳管的分离^[66],但直到 2011 年才开始尝试用电场辅助原位分离金属性/半导体性碳纳米管的 CVD 生长,并取得初步成果^[67]。如图 6 所示,在 CVD 生长过程中将电场引入,碳纳米管因被极化而受到电场力作用,从而飞入生长气氛的“平流层”。金属性碳纳米管由于具备比半导体管更大的极化率而更易被“拔高”进入更高的层流层中,半导体管则因受到电场力较小而在强烈热扰动下接触基底并停止生长。因此在远离催化剂的区域,随着电场强度的增加,金属管含量有增加趋势,最高可达 80%。

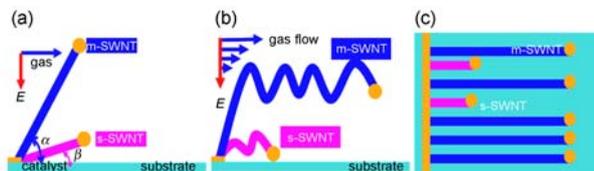


图 6 电场辅助 CVD 法选择性生长金属性 SWNT 阵列机理示意图^[67]

Fig. 6 Sketch of the in situ enrichment of metallic SWNTs in electric field-assisted CVD growth. (a) Initial stage of the SWNTs growth under the electric field; (b) the stage of elongation of SWNTs; (c) growth result under the electric field^[67]

5.3 紫外光辅助法

紫外光辅助 CVD 方法是一种基于对金属性碳纳米管的选择性破坏来直接生长半导体性碳纳米管阵列的方法(图 7)^[68]。紫外光已被报道可用于激发针对某一类型 SWNT 的反应^[69,70]。紫外光辅助 CVD 方法的主要原理是紫外光的照射在反应腔体内的石英管中引入自由基,自由基再进一步选择性破坏反应活性更高的金属性碳纳米管。该方法在生长的初始阶段对金属性碳纳米管进行破坏,从而抑

制其生长。所制备的碳纳米管阵列中半导体性碳管比例高达 95% 以上,且不会在基底表面残留金属性碳纳米管片段或无定形碳,利于后续器件制备。

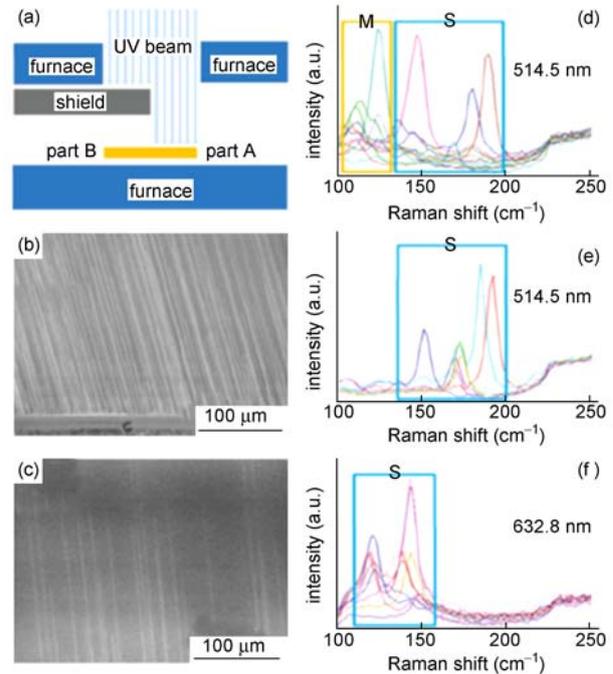


图 7 紫外光辅助生长半导体性碳纳米管阵列^[68]

Fig. 7 UV-assisted growth of semiconducting SWNT array. (a) Sketch map of the comparison experiment for SWNT growth with and without UV irradiation. (b, c) SEM images of the growth result without/with UV irradiation. (d) Raman spectrum for part B with 514.5 nm excitation. (e, f) Raman spectra for part A with 514.5/632.8 nm excitation^[68]

6 基底诱导法

单晶基底被发现可以定向生长 SWNT^[71],常用的单晶基底有石英^[72]和蓝宝石^[73]。单晶基底表面的规则原子排布对碳纳米管的宏观形貌和结构的形成有重要影响。对这种定向作用的微扰可被用于 SWNT 的长度控制生长,Zhang 等利用碳纳米管自身作为纳米级障碍,制备了特定长度的 SWNT 阵列,避免了生长后切割方法带来的污染和对 SWNT 自身的破坏^[74]。

大量实验表明单晶基底表面得到的碳纳米管基本上为 SWNT。基底晶格对于 SWNT 特殊局部形貌的获得以及手性选择性(定向)生长方面的应用将通过以下实例说明。

石墨的二维晶格被发现对 SWNT 有定向作用,Strachan 等报道了碳纳米管在少层石墨烯上的晶格

定向生长,主要的定向方向是少层石墨烯的 armchair 轴^[75]。因为这种晶体学上的定向排布在层数小于 6 的少层石墨烯上比较显著,因此他们认为可能是催化剂颗粒和石墨烯之间的静电相互作用在生长中起了重要作用。

笔者所在研究小组则发现,机械剥离石墨烯可以实现生长过程中对 SWNT 的手性选择性定向^[76]。手性角度的不同使得 SWNT 的排布方向与石墨烯的特定晶格方向成系列不同角度,主要是 120°, 150°, 60° 和 30°。STM 用于精确考察手性角及石墨烯晶格排布,相应的理论计算支持了能量最低的排布方向与手性角相关的假设。

以蓝宝石或石英作为生长基底时,不同晶面也可能诱导催化剂形成特定形貌和取向,甚至直接通过与不同 cap 结构的外延匹配关系影响手性分布^[56]。Ago 等的研究表明,不只是 SWNT 的水平取向,其管径和手性也受到蓝宝石基底晶面的影响^[77]。在 A 面和 R 面上 SWNT 定向生长且管径分布更窄,而 C 面蓝宝石基底上得到的则是散乱排布的碳管。荧光测试表明, A 面上多获得近 zigzag 型 SWNT, R 面上获得的则多为近 armchair 型 SWNT。这意味着可能通过控制单晶基底表面原子排布来实现 SWNT 管径和手性的控制生长。

不同对称晶面的单晶基底被用于控制 SWNT 的取向和局部弯折结构^[78]。分别具备三重、四重、六重对称晶格表面的石英、MgO 和云母单晶基底被用在 SWNT 的气流定向和晶格定向的生长中时,三种基底上所得到的 SWNT 均沿着晶格对称方向排布,每种基底上单根 SWNT 有各自的转折角度且同一基底上的彼此一致,石英、MgO、云母单晶基底分别对应 120°, 90°, 60° 的角度。具体排布机制被认为是氧化物单晶表面的低凹处 (valleys) 对碳纳米管的定向作用^[79,80]。

气流定向和晶格定向的结合可用于同时生长两个方向的 SWNT 阵列,即“一锅法”制备碳纳米管交叉网络 (crossbar) 结构^[81]。Joselevich 等则利用这两种定向作用的动态结合制备了蛇形碳纳米管^[82]。一般认为 SWNT 着落阶段受基底晶格和气流定向的综合作用而形成蛇形结构。为获得蛇形碳纳米管的振幅和周期的控制,笔者所在小组则利用温度对于局部气流和着落过程动力学的影响,通过调节生长后降温速率实现了高产率、大振幅和小周期蛇形碳纳米管的制备^[83]。电学测量表明同一根管上的各平行碳纳米管段具有相同电学响应,使得蛇形管

构筑的场效应晶体管 (FET) 显示出高的输出电流和高的开关比。此类结构的控制制备对于蛇形碳纳米管基的大电流和高频器件的构建及特殊光谱学研究等都有重要意义。

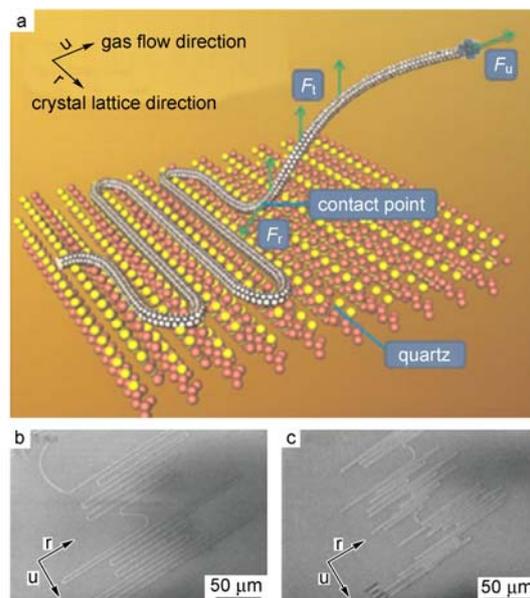


图 8 (a) 蛇形碳纳米管的生长机制——与基底接触点晶格定向力 F_r 与剪切力 F_u 同时作用的结果。(b) 和 (c) 由 975 °C 降到 775 °C 所用时间分别为 30 和 60 min 时获得的蛇形管的典型 SEM 图片^[83]

Fig. 8 (a) The growth mechanism of serpentine CNTs. Serpentine structure formed due to the competition between the lattice-alignment force F_r and the shear-friction force F_u at the contact point. (b, c) Typical SEM images of serpentine CNTs prepared by slow cooling (b. 30 min, c. 60 min) from 975 °C to 775 °C^[83]

7 非金属纳米粒子催化法

在使用金属催化剂生长 SWNT 时,通过限制催化剂颗粒尺寸以合成特定管径的尝试有很多,例如利用特殊蛋白质^[36,84]、嵌段共聚物^[85]对金属催化剂的配位作用、介孔材料 1D 孔洞^[86]对催化剂的空间限制作用调节获得的催化剂粒径,以期获得较窄特定管径分布的 SWNT 样品。但即便是可在原子尺度调节催化剂颗粒的大小,所得到的 SWNT 直径也并非单分散,这证明 CVD 生长使用的高温造成的催化剂颗粒在生长过程中的形状改变和扩散聚集十分显著。然而此过程对金属或金属-碳液态低共熔物来说不可避免,此时非金属催化剂因其 VSS (vapor-surface-solid)^[87]或 VSSS^[26]催化机制显现出在包括管径的结构控制方面的优势。

对金刚石纳米颗粒^[26]、 SiO_2 ^[23-25]、 SiC ^[88, 89]等可作为 SWNT 生长的成核点的非金属催化剂来说, 金刚石颗粒因其高熔点而在用于 CVD 生长时不与任何物质融合, 这意味着碳纳米管是在固态碳纳米颗粒上形成的; 对 SiO_2 纳米粒子催化生长 SWNT 过程的原位透射电镜观察表明, 无定形的 SiO_2 纳米粒子一直保持在固态^[90]; 对于类似体系的原位 Raman 表征也并未发现 SiC 的形成, 这说明催化剂并未经过化学组成上的变化^[91]。非金属纳米颗粒的此类催化特点使得通过控制其结构组成来控制生长的 SWNT 结构这一构想变得更加可行。

Zhang 等通过气相热裂解 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)分子得到 SiO_2 纳米粒子, 并通过调节鼓泡所用 APTES 溶液的原始浓度或 APTES 自组装膜厚度来控制得到 SiO_2 粒子的尺寸, 所制得的 SWNT 管径分布与 SiO_2 粒子的尺寸分布有很好的对应关系^[91]。

尽管与传统的金属催化剂相比, 非金属作为催化剂时 SWNT 的生长速度非常缓慢, 但这一点正在被研究者们加以利用, 可控制制备长度在纳米尺度的 SWNT。以 SiO_2 纳米粒子为例, Cheng 等观察到 SWNT 的生长速度仅为 8.3 nm/s, 是使用传统铁族金属作为催化剂时速度的约 1/30, 但缓慢的生长速度恰有利于获得特殊长度 SWNT 的制备^[92]。

8 sp^2 碳结构模板法

有理论计算认为, SWNT 的手性在其成核阶段已经形成并在生长阶段固定下来^[93], 因此要想控制 SWNT 的手性, 必须首先控制其成核阶段形成的 cap 结构。从高温下催化剂的稳定性和结构控制难易程度的角度看, SWNT 本身应该是最理想的“种子”^[94]兼“模板”。本着这一理念设计的 SWNT 的克隆生长方法使用开口的 SWNT 作为“种子”或“催化剂”来生长手性可控的 SWNT(图 9b)^[95]。该工作通过对氧化得到的开口端的进一步活化、提高生长温度、使用更为高效的碳源来提高克隆生长的效率。基底对克隆效率有巨大影响, 能够大量吸附碳碎片的单晶石英基底可将生长效率由 Si/SiO_2 基底上的 9% 提高至 40%。克隆成长出来的 SWNT 具备与母体 SWNT 相同的管径和手性, 但长度一般在微米量级, SWNT 与基底的相互作用可能是限制其长度的主要原因。

目前的生长后单手性 SWNT 分离方法已达到较高效率并可大量产出^[96], 可以预见, 两种方法的

结合有望实现单手性 SWNT 的规模选择性“克隆”生长。而使用热氧化开口的 C_{60} 作为催化剂时(图 9a)^[97], C_{60} 同时可作为 SWNT 起始生长的 cap 结构, 因此可以通过对热氧化温度的调节来控制得到不同尺寸和结构的开口 C_{60} 碎片。氧化开口制造笼状结构的温度直接影响得到的 SWNT 管径大小, 根据统计, 较高的氧化温度利于生长较小管径的 SWNT, 而较低的氧化温度下得到的 C_{60} 碎片则倾向于催化生长较大管径的 SWNT。使用 C_{60} 碎片作为 SWNT 生长起始的 cap 所得到的 SWNT 管径分布呈现出台阶状分布, 相比之下, Fe 催化生长的 SWNT 管径在一定范围内连续分布。这被认为可能与特定氧化及退火条件下笼状结构选择性地断裂的 C—C 键处开始形成, 从而限制了可能得到的 cap 结构的种类。

在 sp^2 纳米碳结构表现出对 SWNT 结构的特殊控制效果的同时, 研究者们也正在考虑使用金刚烷

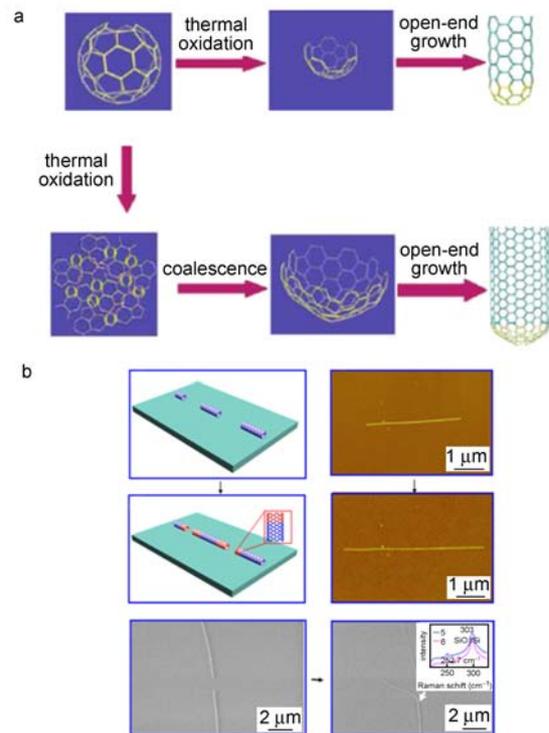


图9 (a) 使用热开口 C_{60} 生长单壁碳纳米管机制示意图^[97]; (b) “克隆”生长单壁碳纳米管概念图示及典型生长结果^[95]

Fig. 9 (a) Proposed mechanism of growing SWNT using thermally opened C_{60} caps^[97]. (b) The concept of “cloning”. SWNTs with controlled chirality were grown via an open-end growth mechanism by using open-end SWNTs as “seeds/catalysts” (without metal catalysts)^[95]

分子^[98]聚集体来催化生长 SWNT。金刚烷分子中碳为 sp^3 杂化, 但具备独特的手性结构, 加上由此导致的聚集体中分子的特定堆叠形式, 被寄望于用作 SWNT 控制生长的催化剂或“种子”结构。

9 结论与展望

如何实现基底表面单壁碳纳米管的结构控制生长是其基础研究和应用研究领域共同关注的问题, 主要包括: 管径控制、导电属性和手性选择性、局部特殊结构的获得等。其中管径控制方面, 样品平均管径可经由温度、碳源等的调节在一定范围内调节, 但管径分布的可控性尚不明显, 而单根管内管径的调控取得了很好的结果, 但特殊结构如 SWNT 分子内异质结的大量制备后续跟进方面尚有不足; 导电属性选择性生长方面, 最好的生长效率也只能与生长后分离方法所取得的相当, 因此对生长后分离方法的借鉴、生长条件参数调变或外场干扰等措施将促进这方面工作的进展; 手性选择性生长方面, 基底表面上此类控制生长报道很少, 表征的难度可能是主因, 表征手性分布常用的光谱手段主要是荧光光谱和紫外光谱, 前者对测量环境的要求和后者所需的样品量都较难达到。

关于控制生长涉及的机理, 根据方法类别而言, 气氛调节方法一般与催化剂催化能力相配合, 或者直接通过气氛调节影响催化剂性质, 从而实现结构控制生长; 通过设计催化剂结构来控制所制得的碳纳米管结构看似是一条直接的途径, 但高温带来的金属催化剂陈化聚集抵消了设计合成所带来的控制效果, 非金属催化剂则因其独特的催化特性避免了高温反应过程的不利影响, 其中和碳纳米管具有类似结构的纳米碳材料因可成为天然的模板而成为最有前途的“种子”; 基底诱导法控制生长一般在单晶表面实现, 控制效率取决于碳纳米管局部原子排布与晶格相互作用类型、强度; 温度扰动和外场的引入则通常针对不同碳纳米管物理性质或化学反应活性上的区别将其分离, 或据此抑制/促进某一种碳管的生长, 在控制局部特殊结构时, 则一般还要借助其他作用力。

从现有控制生长方法及其控制效果看, 新型高效控制生长方法应遵循以下原则以取得更好的控制效果及重复性: (1) 催化剂设计方面, 应采用在高温下结构和组成可控性高的催化剂, 如合金催化剂和全碳催化剂; (2) 鉴于温度对生长过程的重要影响, 温度选择应以不模糊不同碳纳米管之间差别为前

提, 另外, 温度扰动的具体方式和扰动时机也应根据具体目标而仔细选择; (3) 基底的选择则应优先选择表面具备晶格取向的基底, 再根据需要选择不同对称类型、与碳纳米管相互作用的基底。

目前的控制生长方法在明确反应机理和发展更可靠的表征手段方面仍需更多努力, 以实现可重复、可扩大化利用的普适性控制方法, 其最终目标是获得密度、形貌、位置可控的单一性质的碳纳米管样品。

参 考 文 献

- [1] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, 1993, 363: 603—605
- [2] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56—58
- [3] Jones D E H. *Nature*, 1996, 381: 384—384
- [4] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R, Jorio A. *Phys. Rep.*, 2005, 409: 47—99
- [5] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60: 2204—2206
- [6] Ding L, Zhang Z, Liang S, Pei T, Wang S, Li Y, Zhou W, Liu J, Peng L M. *Nat. Commun.*, 2012, 3: 677—683
- [7] Wu Z, Chen Z, Du X, Logan J M, Sippel J, Nikolou M, Kamaras K, Reynolds J R, Tanner D B, Hebard A F. *Science*, 2004, 305: 1273—1276
- [8] Service R F. *Science*, 1995, 270: 1119—1119
- [9] Avouris P, Freitag M, Perebeinos V. *Nat. Photonics*, 2008, 2: 341—350
- [10] Wong H S P, Akinwande D. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. New York: Cambridge Univ. Pr., 2010
- [11] Ajayan P M, Tour J M. *Nature*, 2007, 447: 1066—1068
- [12] Yang L, Wang S, Zeng Q, Zhang Z, Pei T, Li Y, Peng L M. *Nat. Photonics*, 2011, 5: 672—676
- [13] Harris P J F. *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press & Science Press, 2009
- [14] Odom T W, Huang J L, Kim P, Lieber C M. *Nature*, 1998, 391: 62—64
- [15] Chen Z, Appenzeller J, Knoch J, Lin Y, Avouris P. *Nano Lett.*, 2005, 5: 1497—1502
- [16] Kim W, Javey A, Tu R, Cao J, Wang Q, Dai H J. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87: art. no. 173101
- [17] Wagner R S, Ellis W C. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4: 89—90
- [18] Gavillet J, Loiseau A, Journet C, Willaime F, Ducastelle F, Charlier J C. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87: art. no. 275504
- [19] Yuan D, Ding L, Chu H, Feng Y, McNicholas T P, Liu J. *Nano Lett.*, 2008, 8: 2576—2579
- [20] Homma Y, Liu H P, Takagi D, Kobayashi Y. *Nano Res.*, 2009, 2: 793—799
- [21] Takagi D, Homma Y, Hibino H, Suzuki S, Kobayashi Y. *Nano Lett.*, 2006, 6: 2642—2645
- [22] Liu H, Takagi D, Chiashi S, Chokan T, Homma Y. *J. Nanosci.*

- Nanotechnol. , 2010, 10: 4068—4073
- [23] Liu B L, Ren W C, Gao L, Li S, Pei S, Liu C, Jiang C, Cheng H M. *J. Am. Chem. Soc.* , 2009, 131: 2082—2083
- [24] Huang S, Cai Q, Chen J, Qian Y, Zhang L. *J. Am. Chem. Soc.* , 2009, 131: 2094—2095
- [25] Liu B L, Ren W C, Liu C, Sun C H, Gao L B, Li S S, Jiang C B, Cheng H M. *ACS Nano*, 2009, 3: 3421—3430
- [26] Takagi D, Kobayashi Y, Hommam Y. *J. Am. Chem. Soc.* , 2009, 131: 6922—6923
- [27] Okamoto H, Massalski T. *J. Phase Equilib.* , 1984, 5: 378—379
- [28] Page A J, Ohta Y, Irls S, Morokuma K. *Accounts Chem. Res.* , 2010, 43: 1375—1385
- [29] Bandow S, Asaka S, Saito Y, Rao A M, Grigorian L, Richter E, Eklund P C. *Phys. Rev. Lett.* , 1998, 80: 3799—3782
- [30] Yao Y, Li Q, Zhang J, Liu R, Jiao L, Zhu Y T, Liu Z. *Nat. Mater.* , 2007, 6: 283—286
- [31] Kanzow H, Ding A. *Phys. Rev. B*, 1999, 60: 11180—11186
- [32] Rao R, Liptak D, Cherukuri T, Yakobson B I, Maruyama B. *Nat. Mater.* , 2012, 11: 213—216
- [33] Hamblin S E, Finch C K, Hurdle A C, Broyles J E, Deaton P R, Boswell R, Nuckolls J, Wan J Y. *Crit. Care Med.* , 2008, 36: A108—A108
- [34] Yazyev O V, Pasquarello A. *Phys. Rev. Lett.* , 2008, 100: art. no. 156102
- [35] Ding F, Larsson P, Larsson J A, Ahuja R, Duan H M, Rosen A, Bolton K. *Nano Lett.* , 2008, 8: 463—468
- [36] Li Y M, Kim W, Zhang Y G, Rolandi M, Wang D W, Dai H J. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 11424—11431
- [37] Durrer L, Greenwald J, Helbling T, Muoth M, Riek R, Hierold C. *Nanotechnology*, 2009, 20: art. no. 355601
- [38] Jeong G H, Yamazaki A, Suzuki S, Yoshimura H, Kobayashi Y, Homma Y. *Carbon*, 2007, 45: 978—983
- [39] Jennifer Q, Lu D A R, Emanuel O, Wang H, Mitchell A W, Manners I, Cheng Q, Fu Q, Liu J. *Langmuir*, 2006, 22: 5174—5179
- [40] Li X L, Tu X M, Zaric S, Welscher K, Seo W S, Zhao W, Dai H J. *J. Am. Chem. Soc.* , 2007, 129: 15770—15771
- [41] He M, Chernov A I, Fedotov P V, Obratsova E D, Sainio J, Rikkinen E, Jiang H, Zhu Z, Tian Y, Kauppinen E I, Niemela M, Krauset A O I. *J. Am. Chem. Soc.* , 2010, 132: 13994—13996
- [42] Joo S H, Park J Y, Tsung C K, Yamada Y, Yang P D, Somorjai G A. *Nat. Mater.* , 2009, 8: 126—131
- [43] Bachilo S M, Balzano L, Herrera J E, Pompeo F, Resasco D E, Weisman R B. *J. Am. Chem. Soc.* , 2003, 125: 11186—11187
- [44] Cao A, Veser G. *Nat. Mater.* , 2010, 9: 75—81
- [45] Kanzow H, Lenski C, Ding A. *Phys. Rev. B*, 2001, 63: art. no. 125402
- [46] Gomez-Gualdrón D A, Balbuena P B. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 698—709
- [47] Reich S, Li L, Robertson J. *Chem. Phys. Lett.* , 2006, 421: 469—472
- [48] Chiang W H, Sankaran R M. *Nat. Mater.* , 2009, 8: 882—886
- [49] Harutyunyan A R, Chen G G, Paronyan T M, Pigos E M, Kuznetsov O A, Hewaparakrama K, Kim S M, Zakharov D, Stach E A, Sumanasekera G U. *Science*, 2009, 326: 116—120
- [50] Yamada T, Maigne A, Yudasaka M, Mizuno K, Futaba D N, Yumura M, Iijima S, Hata K. *Nano Lett.* , 2008, 8: 4288—4292
- [51] Wen Q, Zhang R F, Qian W Z, Wang Y R, Tan P H, Nie J Q, Wei F. *Chem. Mater.* , 2010, 22: 1294—1296
- [52] Zheng L X, Connell M J, Doorn S K, Liao X Z, Zhao Y H, Akhadov E A, Hoffbauer M A, Roop B J, Jia Q X, Dye R C, Peterson D E, Huang S M, Liu J, Zhu Y T. *Nat. Mater.* , 2004, 3: 673—676
- [53] Lu C G, Liu J. *J. Phys. Chem.* , 2006, 110: art. no. 20254
- [54] Wang B, Poa C H P, Wei L, Li L J, Yang Y, Chen Y. *J. Am. Chem. Soc.* , 2007, 129: 9014—9019
- [55] Strano M S, Dyke C A, Usrey M L, Barone P W, Allen M J, Shan H W, Kittrell C, Hauge R H, Tour J M, Smalley R E. *Science*, 2003, 301: 1519—1522
- [56] Ding L, Tselev A, Wang J Y, Yuan D N, Chu H B, McNicholas T P, Li Y, Liu J. *Nano Lett.* , 2009, 9: 800—805
- [57] Wang Y, Liu Y Q, Li X L, Cao L C, Wei D C, Zhang H L, Shi D C, Yu G, Kajiura H, Li Y M. *Small*, 2007, 3: 1486—1490
- [58] Yu B, Liu C, Hou P X, Tian Y, Li S S, Liu B L, Li F, Kauppinen E I, Cheng H M. *J. Am. Chem. Soc.* , 2011, 133: 5232—5235
- [59] Hata K, Futaba D N, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S. *Science*, 2004, 306: 1362—1364
- [60] Li P, Zhang J. *J. Mater. Chem.* , 2011, 21: 11815—11821
- [61] Zhu Z, Jiang H, Susi T, Nasibulin A G, Kauppinen E I. *J. Am. Chem. Soc.* , 2011, 133: 1224—1227
- [62] Li Y M, Mann D, Rolandi M, Kim W, Ural A, Hung S, Javey A, Cao J, Wang D W, Yenilmez E, Wang Q, Gibbons J F, Nishi Y, Dai H J. *Nano Lett.* , 2004, 4: 317—321
- [63] Li Y M, Peng S, Mann D, Cao J, Tu R, Cho K J, Dai H J. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 6968—6971
- [64] Ghorannevis Z, Kato T, Kaneko T, Hatakeyama R. *J. Am. Chem. Soc.* , 2010, 132: 9570—9572
- [65] Benedict L X, Louie S G, Cohen M L. *Phys. Rev. B*, 1995, 52: 8541—8549
- [66] Krupke R, Hennrich F, Lohneysen H, Kappes M M. *Science*, 2003, 301: 344—347
- [67] Peng B, Jiang S, Zhang Y, Zhang J. *Carbon*, 2011, 49: 2555—2560
- [68] Hong G, Zhang B, Peng B H, Zhang J, Choi W M, Choi J Y, Kim J M, Liu Z F. *J. Am. Chem. Soc.* , 2009, 131: 14642—14643
- [69] Zhang Y Y, Zhang Y, Xian X J, Zhang J, Liu Z F. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 3849—3856
- [70] Alvarez N T, Kittrell C, Schmidt H K, Hauge R H, Engel P S,

- Tour J M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 14227—14233
- [71] Su M, Li Y, Maynor B, Buldum A, Lu J P, Liu J. *J. Phys. Chem.*, 2000, 104: 6505—6508
- [72] Ismach A, Segev L, Wachtel E, Joselevich E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 116: 6266—6269
- [73] Han S, Liu X L, Zhou C W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 5294—5295
- [74] Feng C Q, Yao Y G, Zhang J, Liu Z F. *Nano Res.*, 2009, 2: 768—773.
- [75] Hunley D P, Johnson S L, Stieha J K, Sundararajan A, Meacham A T, Ivanov I N, Strachan D R. *ACS Nano*, 2011, 5: 6403—6409
- [76] Chen Y B, Hu Y, Guo X L, Xu Z W, Xu W G, Li P, Shen Z Y, Ding F, Zhang Y F, Zhang J. submitted.
- [77] Ishigami N, Ago H, Imamoto K, Tsuji M, Iakoubovskii K, Minami N. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 9918—9924
- [78] Chen Y, Hu Y, Fang, Y, Li P, Feng C, Zhang J. *Carbon*, 2011, 50: 3295—3297
- [79] Han S, Liu X, Zhou C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 5294—5295
- [80] Liu X, Ryu K, Badmaev A, Han S, Zhou C. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 15929—15933
- [81] Zhang B, Hong G, Peng B H, Zhang J, Choi W, Kim J M, Choi J Y, Liu Z F. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 5341—5344
- [82] Geblinger N, Ismach A, Joselevich E. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3: 195—200
- [83] Yao Y, Dai X, Feng C, Zhang J, Liang X, Ding L, Choi W, Choi J Y, Kim J M, Liu Z. *Adv. Mater.*, 2009, 21: 4158—4162
- [84] Jeong G H, Yamazaki A, Suzuki S, Yoshimura H, Kobayashi Y, Homma Y. *Carbon*, 2007, 45: 978—983
- [85] Lu J, Yi S S, Kopley T, Qian C, Liu J, Gulari E. *J. Phys. Chem.*, 2006, 110: 6655—6660
- [86] Kobayashi K, Kitaura R, Kumai Y, Goto Y, Inagaki S, Shinohara H. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 458: 346—350
- [87] Persson A I, Larsson M W, Stenström S, Ohlsson B J, Samuelson L, Wallenberg L R. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 677—681
- [88] Takagi D, Hibino H, Suzuki S, Kobayashi Y, Homma Y. *Nano Lett.*, 2007, 7: 2272—2275
- [89] Derycke V, Martel R, Radosavljevic M, Ross F M, Avouris P. *Nano Lett.*, 2002, 2: 1043—1046
- [90] Liu B L, Tang D M, Sun C H, Liu C, Ren W C, Li F, Yu W J, Yin L C, Zhang L L, Jiang C B. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 197—199
- [91] Chen Y B, Zhang J. *Carbon*, 2011, 49: 3316—3324
- [92] Liu B L, Ren W C, Liu C, Sun C H, Gao L B, Li S S, Jiang C B, Cheng H M. *ACS Nano*, 2009, 3: 3421—3430
- [93] Reich S, Li L, Robertson J. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: art. no. 165423
- [94] Wang Y H, Kim M J, Shan H W, Kittrell C, Fan H, Ericson L M, Hwang W F, Arepalli S, Hauge R H, Smalley R E. *Nano Lett.*, 2005, 5: 997—1002
- [95] Yao Y, Feng C, Zhang J, Liu Z. *Nano Lett.*, 2009, 9: 1673—1677
- [96] Liu J, Wang C, Tu X, Liu B, Chen L, Zheng M, Zhou C. *Nat. Commun.*, 2012, 3: art. no. 1199
- [97] Yu X, Zhang J, Choi W M, Choi J Y, Kim J M, Gan L, Liu Z. *Nano Lett.*, 2010, 10: 3343—3349
- [98] Dahl J, Liu S, Carlson R. *Science*, 2003, 299: 96—99