# 纳米碳管的选择性分离

# 报告人:吕劲,北京大学物理学院

#### 凝聚态计算物理组工作简介

在Physical Review Letters (2篇), Journal of the American Chemical Society (3篇), Journal of Physical Chemistry B (Letter), Physical Review B (Rapid Communications)等 SCI期刊发表文章50(国外49篇,第1或通讯作者45篇)余篇.

5. 2002-2006 年度论文收录与被引用情况统计表



• 尤其是被影响因子超过7的杂志引用44次。 其中, Nature Materials 1次, Nature Nanotechnology 2次, Chem. Rev.11次, Phys. Rev. Lett. 6次, JACS 13次, Nano Lett 6次, Adv. Mater. 1次, Angewandet Chemie 1次, Chem Soc Rev 2次, Acc. Chem. Research 1次。被International Journal of Modern Physics B邀请撰写编述 1 🔨 👘 y. In ijydol M. In Siglio - a. - R.

**肖景**: 经过十余年的广泛研究, 现在人们已经普遍意识到纳米碳管在未来的纳米 子学中极有可能作为重要的结构建筑单元。



Figure 4. Schematic representation of a 2D graphite layer with the lattice vectors  $a_1$  and  $a_2$  and the roll-up vector  $C_b = na_1 + ma_2$ . Achiral tubes exhibit roll-up vectors derived from (n,0) (zigzag) or (n,n) (armchair). The translation vector T is parallel to the tube axis and defines the 1D unit cell. The rectangle represents an unrolled unit cell, defined by T and  $C_b$ . In this example, (n,m) = (4,2).<sup>[6-4]</sup>

Martin Martin

#### 螺旋矢量

Ch=na<sub>1</sub>+ma<sub>2</sub> (n,m),  $a_1$ 和  $a_2$ 分别是石墨单层 结构的两个基本晶格矢量,

armchair (n, n)碳管皆为金属性,对一般(n,m)型, 如果(n-m)/3是整数,则为半金属性,其余皆为半导 体性。

半导体纳米碳管可以做成场效应管,而金属,半金属纳米碳管可以做导线。可以在较长的距离实现道输运。

#### 大规模器件制备要求纳米碳管有均匀的电子特性。

但是实验室合成的纳米碳管总是金属型和半导体型的混合物。

这成了阻碍纳米碳管广泛应用的主要因素。因此,从混合物中分 离出半导体管或者金属管具有特别重要的意义。 (Science 301 344 (2003); 301, 1519 (2003); 302, 1545 (2003); 314, 97 2006; Nature Nanotechnology 1, 60, 2006; JACS 125, 337 (2003); 126, 1014 (2004); 128, 6552 (2006); Maeda et al., 127 10287 (2005); Lu et al., 128, 5114 (2006); Maeda et al., JAC ພັນເວັເວັ

#### 直径通电流,可烧断金属管。



# 用电泳技术提纯金属管



从化学的角度讲,要想分离的话,金属管和半导体管的与表面分子的相互作用能应该存在一个差异,吸附能小的管子更容易重新聚合成束,变得更重,从而沉淀下来。而吸附能大的管子,则因为表面分子的的阻碍,不致聚合,而留在清夜里。

#### (1) 我们考虑铵分子与纳米碳管的相互作用。

从物理上看, 铵分子是有极性的分子。可以和纳米碳管发生 偶极矩-偶极矩相互作用。金属管的极化率比半导体管的大, 原则上讲,更容易被极化,因而可以与铵分子更强地相互作用。

# 方法和模型

#### DFT+LDA, 超软赝势平面波基组, CASTEP

We chose the (13,0) and (7,7) SWNTs with diameters d = 10. and 9.6 Å respectively as representative of semiconducting an metallic SWNTs, respectively.  $NH_2CH_3$  is chosen a representative of amines.



Figure 1. Optimized structures for the adsorption of NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> on a (13,0) SWNT under different interaction ways. Blue boll: N; grey boll: C; white ball: H.



Figure 2. Optimized adsorption configurations of NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> on a (7.7) SWNT under different interaction ways,

# 表1 NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>在半导体和金属纳米碳管的吸附能对比

	E <sub>s</sub> (	eV)
mode	(13,0)	(7,7)
(1)	-0.04	-0.11
(II)	-0.11	-0.18
(III)	-0.07	-0.17
(IV)	-0.07	-0.17
(V) -	-0.08	_e
(VI)	-0.08	-0.18



## 实验的验证

#### 筑波大学高科技国家实验室

The first step toward the separation is to disperse SWNT bundles. A typical dispersion procedure is as follows: 1 mg of SWNTs (HiPcoTM, Carbon Nanotechnologies)8 was added to 10 mL of a 1.0M solution of 1-octylamine in tetrahydrofuran (THF) and then sonicated for 2 h at room temperature (AP-SWNTs) followed by centrifugation (45620g, 12 h) of the suspension to remove nondispersible SWNTs.

## 吸收谱和Raman谱对分离 的表征



#### 电阻测量对分离的表征



(**Journal of the American Chemtical Society**, **127, 10287 (2006)**. 该工作引起较大反响被Nature nanotechnology, Nano Letter, JACS等引用21次

#### 今年这一工作被推广到CoMoCATO1方法产生的SWNT

CoMoCATO1 (0.76-0.92 nm) and HiPco-O1 (0.83-1.2 nm).

发现金属管和半导体管依然可以分离.发现铵分子与纳米碳 管相互作用与直径没有太大的关系。

ournal of the American Chemical Society, 128, 12239 (2006



# 大的芳香分子和氧化性分子与纳米碳管的选择性作用:取向的重要作用。

从理论上说,芳香分子与纳米碳管是通过 - 堆积作用的。而 - 堆积 作用是跟极化率有关的。金属管有大的极化率,因而应当有大的 - 堆积 作用,但先前的计算显示最小的芳香分子苯分子与纳米碳管不存在选择性 相互作用。

但这并不能排除其他大的芳香分子与纳米碳管选择性相互作用的可能。因 为虽尺寸的增大,吸附能的差距应该越大。

金属管比半导体管更容易丢失电子,因而与氧化性分子应该有更强的相互作用。 但理论上报道强的氧化性分子DDQ也与纳米碳管不存在选择性相互的。 在该计算中,DDQ分子长轴假定是垂直纳米碳管管轴的。 我们怀疑改变分子的取向也可能导致不同的结论。

模型

#### 选奈, 蒽, 联苯作为大的芳香分子的代表 TCNQ, DDQ作为有机氧化分子的代表。

考虑分子在纳米碳管表面的不同取向。分子长轴可以沿纳米管轴,也可以垂直 纳米管轴。

决定有利取向有两个因素:(1)有效接触面积。 (2)六元环的方向匹配。



(a)  $C_8H_{10}/(10,0)$  (b) TCNQ/(10,0) (c) DDQ/(10,0) (d)  $C_{14}H_{10}/(10,0)$  (e)  $C_{12}H_{10}/(10,0)$ 

(f) C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>/(6,6) (g) TCNQ/(6,6) (h) DDQ/(6,6) (i) C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>/(6,6) (j) C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>/(6,6)

üllm-

llm.

<u>A SUNT: For any Enure 1, Color online) Ortivized founded a generic configuration of any standards on the outpide sidengle of the COLOR (COLOR)</u> for a forgina of 10000 on for 30.2, 2000, the profile on generic decomposition on the provide siden of the forgin RE line (Rep: Electrical, March 10, 2001, 10, 2002, 2010, 2010, 2010).

dhu -

üllm-

Table 1. Adsorption Energy (E <sub>ad</sub> ), Equilibrium Molecule-Tube Distance (d) (Defined as the Shortest Atom-to-Atom Distance), and Mulliken
Charge (Q) of Aromatic Molecules on Outer Surface of the (10,0) and (6,6) SWNTs via Two Orientations: the Molecular Long Axis Parallel
and Perpendicular to the Tube Axis; the Calculated $E_{ad}$ of 1,2-Dichlorobenzene on the Pure (8,0) SWNT via $\pi - \pi$ Stacking Interaction Is
-0.31 eV <sup>28</sup>

						$E_{ad}$ (eV)		d (Å)		? (e)		
				Orientation	(10,0)	(6,6)	(10,0)	(6,6)	(10,0)	(6,6)		
		]	Benzene		$-0.11, -0.20^{\circ}$	-0.10,-0.19 <sup>4</sup>	3.16	3.28	0.05	0.02		
		J	Bibenzene	•	-0.29 (Mat d)	-0.27 (Mis)	3.12	3.24	0.03	0.03		
				b		-0.14 (Mat)		3.08		0.05		
Mils 11	-0.253 Mat	ني (	Qui Line	4. 0.04	ால் கொடற்ற			<u></u>	0.01	10.00 (	Rannfhalene	
					-0.15 (Mat) <sup>-</sup>	-0.22 (Mis)	3.10	3.16	0.01	0.02-		
		A	nthracene	1	-0.20 (Mis)	-0.29 (Mat)	3.19	3.10	0.03	0.05		
					-0.17 (Mat)	_	3.08	_	0.02	_		
		T	CNQ	1	-0.48 (Mat)	-0.59 (Mis)	3.07	3.18	-0.27	-0.35		
$-\eta_{\rm eff} / \eta_{\rm eff} \sim 191000~J$	2.537	3.396	$-i_{\theta e}$ ; $i_{\theta}$	-40.040	0.26 (0.6-)	0.00 (34-0)	2.00	2.08	0.10	0.40		
-1.14 (Mat)	3.10	3.19	-0.32	-0.55						DDQ	1	-0.57 (P
-0.76 (Mis)	2.89	3.26	-0.27,	-0.58							-	-0.79, -
			-0.2 <sup>r</sup>									

axis is perpendicular to the tube axis. e Reference 15. d The hexagonal ring of argonal ring of the arematic molecule mismatches that of the sidewall of the

\* The molecular long axis is parallel to the tube axis. \* The mothe aromatic molecule matches that of the sidewall of the narotunanoinles #Fisionness Pl.



#### 实验上,氧化分子(含TCNQ



最近用sodium dodecyl sulphate (SDS) and sodium dodecylbenzene sulphonate (SDBS) 分子,成功实现了金属 与半导体纳米碳管的分离。*Nat. Nanotech。* 2006, 1, 60。

## 该文指名引用我们的工作作为依据。

Semiconducting Metallic

electronic nature of the underlying SWNT. Lu and co-workers have suggested that metallic SWNTs interact more strongly with adsorbates via  $\pi$  interactions than semiconducting SWNTs, due to their larger electronic polarizability<sup>26</sup>. Additionally, the packing

# (3)供电子型分子TDAE与金属性和半导体性的SWNTs之间的选择性作用。

选择了 (10,0), (13,0)和(6,6)型纳米碳 管,其直径分别为7.86,10.2Å,和8.16 Å,分别代表小直径,大直径半导体和金属 性SWNTs



(b) TDAE/(6,6)



**Fig.1.** (Color on line) Optimized configurations of TDAE on the outside sidewalls of the (a) (10,0) and (b) the (6,6) SWNTs. The molecular long axis is parallel (para) or perpendicular (perpen) to the tube axis.

# Results

and the second sec				
		Q (e)	E <sub>ad</sub> (eV)	
	TDAE on (10, 0) 3 cell para	0.29e	0.02	
	TDAE on (10, 0) 3 cell perpen	0.22e	0.02	
	TDAE on (13, 0) 3 cell perpen	0.21e	-0.20	
	TDAE on (6, 6) 5 cell para TDAE on (6, 6)	0.40e		
100	5 cell perpen	0.000	0.00	Same North





octylamine (0.01 M) octylamine (0.01 M) + TDAE (10micro/0.01M) octylamine (0.01 M) + TDAE (30micro/0.01M) + TDAE (50midro/0.01M) octylamine (0.01M) 1.8 1.5 1.6 1.0 -0.5 -1.4 -0.0 1.2 400 600 800 1200 1400 1600 1000 speat

# 总结

- 1)极性胺分子可与金属纳米碳管选择性作用,利用这种选择性,实现了金属 纳米碳管的提纯。这种提纯方法简单经济。而且物理吸附的胺分子较容易移 走。
- 〔2〕在充分考虑分子取向后,大的芳香分子和氧化性分子与金属纳米碳管存在 选择性作用。可运用于纳米碳管的分离。
- (3)还原分子TADE与纳米碳管也存在选择性,其顺序为金属管 大直径半导体 纳米管 小直径半导体管,且小直径纳米管几乎不吸附。理论和实验吻合。有可能运用于纳米碳管的分离。