文章编号:1000-5773(2013)06-0793-09

一维碳纳米材料的高压结构相变*

姚明光,杜明润,朱陆尧,刘冰冰

(吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春 130012)

摘要:研究一维碳纳米材料高压结构的转变,能够加深对碳纳米材料新特性的认识,对制备一维超硬碳纳米材料具有重要意义。介绍了本研究组近年来在一维碳纳米材料方面开展的相关研究,包括富勒烯纳米管/棒、单壁碳纳米管,以及富勒烯填充碳纳米管形成的 C_{60} 填充单壁碳纳米管(Peapod)结构,在高压下的结构稳定性、结构相变、压致键合变化等;揭示了纳米尺寸效应和一维限域效应对富勒烯高压结构相变的影响;揭示了碳纳米管在高压下的结构相变过程,并给出了其发生管内和管-管间聚合成键的实验依据。

关键词:碳纳米管;富勒烯;高压相变;尺寸效应

中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

碳元素具有独特的成键能力,可形成 sp、sp^2、sp^3 键合状态,因此具有丰富多样的异构体。富勒烯 C_{60} 和碳纳米管都是具有典型代表意义的碳纳米结构,展现出独特的物理化学、电子及机械特性,具有重要的应用价值。常温常压下,C_{60} 分子/单壁碳纳米管(SWNTs)管-管间均通过弱的范德瓦尔斯力结合,形成的 C_{60} 晶体或碳纳米管聚集体是一种较脆、较软的材料。研究发现,在高压的作用下,C_{60} 之间能够形成共价键[1],从而大大增强了晶体的强度;研究结果表明,3D 聚合结构的 C_{60} 聚合物的体模量超过 300 GPa,形成了超硬结构[2]。另一方面,理论和实验研究都表明,单壁碳纳米管(SWNTs)的径向模量高达数太帕,但轴向较软,在较低压力下即会发生形变。近年来,大量工作致力于研究 SWNTs 的结构相变及提高其管-管间的相互作用,从而在宏观上使 SWNTs 的机械特性得到增强。最近的理论预言,高压下碳纳米管可以通过一系列转变而形成新型的聚合超硬碳结构[3]。此外,高压下富勒烯分子/碳纳米管的结构和键合状态都会发生改变,使得该体系存在丰富的高压结构相变;因此,富勒烯和 SWNTs 都是研究碳的结构相图的重要碳源,可作为构筑新结构和新特性碳材料的理想单元。利用高压技术不仅可以深入了解该体系材料的新特性,而且还可以探索合成新型超硬碳材料的可行途径。

富勒烯分子通过自组装形成不同结构和形貌的纳米晶体,并展现出不同于体材料的新特性,是最近研究的热点。本研究组近年来在富勒烯纳米晶的可控制备方面取得了一系列进展[4-6],为率先开展相关高压研究提供了重要基础;另外,还针对一些其它典型的碳纳米材料,包括碳纳米管、石墨烯等开展了高压结构相变研究,主要探索和研究了纳米尺度对纳米材料高压相变行为的影响[7-18]。由于一维富勒烯纳米晶体、单壁碳纳米管及其复合材料具有独特的结构,因此,在制备一维超硬纳米材料方面具有重要意义。本文扼要介绍近年来在高压研究中,在一维碳纳米材料方面取得的一些进展。

* **收稿日期**:2013-11-20;**修回日期**:2013-12-05

基金项目:973 计划(2011CB808200);国家自然科学基金(10979001,11104105,51025206,51032001);长江学者奖励计划、长江学者和创新团队发展计划(IRT1132)

作者简介:姚明光(1980—),男,博士,副教授,主要从事碳纳米材料的合成及高压研究. E-mail:yaomg@jlu.edu.cn

通讯作者:刘冰冰(1967—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事高压纳米材料结构和物性研究. E-mail:liubb@jlu.edu.cn

2 实 验

实验用 C_{60}/C_{70} 纳米管通过再沉淀法制得：将异丙醇与 C_{60}/C_{70} 间二甲苯饱和溶液混合进行超声振荡，便可生长出 C_{60}/C_{70} 纳米管；将获得的纳米管真空加热，以去除溶剂分子。C_{70} 纳米/亚微米棒采用溶剂挥发法制得：将饱和的 C_{70} 间二甲苯溶液挥发，便可在基底形成 C_{70} 纳米/亚微米棒。

单壁碳纳米管样品选用 0.6～1.3 nm 直径的 HiPco 碳管和直径为 1.3～1.5 nm、用电弧法制备的碳管(Arc-SWNTs)。C_{60} 填充单壁碳纳米管(C_{60}@SWNTs，Peapod)的样品通过气相扩散法制成，Peapod样品的填充比率和纯度都较高。

实验中，利用金刚石对顶砧压机产生高压，T301 钢作为封垫材料，使用红宝石荧光技术定压。采用两种方式填装样品进行高压实验：将样品填满压腔硬压，或装入少量样品再填满传压介质，封好。

3 一维碳纳米材料的高压结构相变

3.1 C_{60}/C_{70} 纳米棒、纳米管的高压相变

研究富勒烯纳米晶的结构稳定性及高压下结构变化的规律，对认识其结构和物理性质有重要帮助，特别是对于具有一维结构的富勒烯纳米晶，还可能是获得高维聚合超硬纳米线的潜在原材料，但是相关的高压研究还鲜有报道。在成功获得一维富勒烯纳米管/棒的基础上，我们开展了相关研究。

表 1 给出了不同富勒烯晶体材料在高压下结构转变的压力及体模量，图 1 是面心立方(fcc)结构 C_{60} 纳米管的高压 Raman 光谱以及特征模式 $A_g(2)$ 和 $H_g(8)$ 频率随压力变化的曲线。从图 1 中可以发现，fcc 结构 C_{60} 纳米管在 1.46～2.26 GPa 发生了结构转变，可归属为 C_{60} 分子取向有序化或分子停止转动引起的 fcc 结构向简单立方(sc)结构的转变。而在体材料中，该相变的压力约为 0.3 GPa[19]，表明 C_{60} 纳米管的转变压力比体材料提高了 1 GPa。当压力高于 20.4 GPa 时，C_{60} 纳米管发生压致非晶转变；当压力高于 34.4 GPa，非晶化变得不可逆，相比于体材料，C_{60} 纳米管不可逆非晶化转变的压力(28 GPa)提高了 6 GPa。通过拟合得到了高压相 sc 结构的 C_{60} 纳米管的体模量 B_0 及其压力导数 B_0'，分别为 B_0 =46 GPa 和 B_0'=5.17，比 C_{60} 体材料的体模量增加了 2 倍[20-22]，比 C_{60} 纳米片的体模量(29.0 GPa)提高了 50%(见表 1)[9]。

表 1 高压下不同富勒烯晶体材料的结构转变压力及体模量

Table 1 Structure transition pressure and bulk modulus of different fullerene crystal materials under high pressure

Material	Structure transition	Transition pressure/(GPa)	Bulk modulus B_0/(GPa)
C_{60} nanotubes	fcc-sc	1.46-2.26	46 (B_0'=5.17)
	Amorphization	≈20.4	
	Irreversible amorphization	≈34.4	
C_{60} nanoplates	fcc-sc	1.3	29.0 (B_0'=9.8)
	Irreversible amorphization	≈31	
C_{60} bulk materials	fcc-sc	≈0.3	23
	Irreversible amorphization	28	
C_{70} nanotubes	fcc-Rhombohedra	≈1.6	49.3 (B_0'=1.5)
	Amorphization	≈20	
	Irreversible amorphizationn	≈51.1	
C_{70} nanorods	Amorphizationn	≈23.3	
C_{70} bulk materials	fcc-Rhombohedra	≈1	25
	Amorphization	≈18(hcp)	
	Irreversible amorphization	35.1	

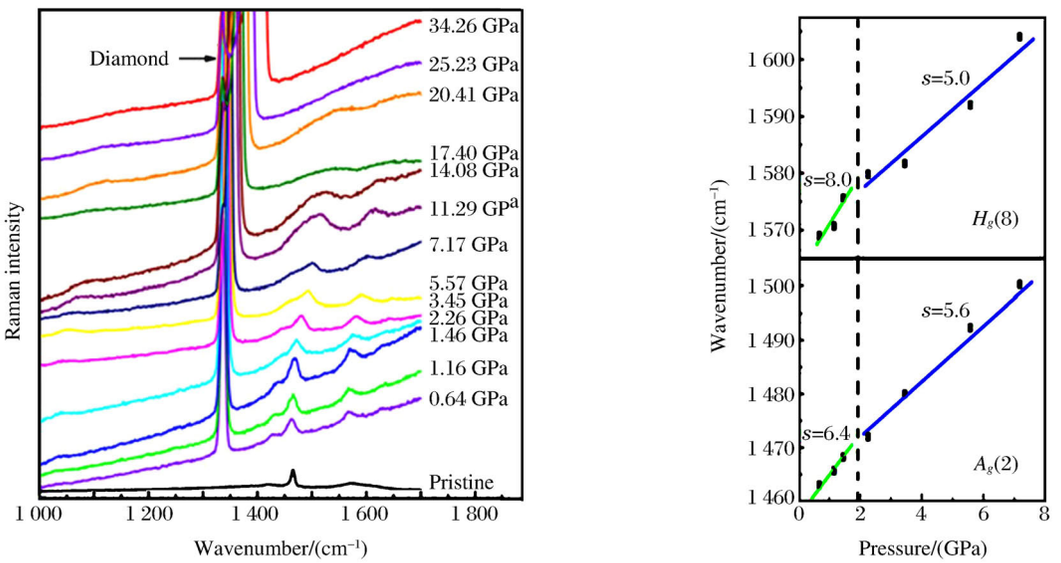


图 1 （a）C_{60} 纳米管在位高压拉曼光谱；(b) 特征峰位随压力变化的斜率拟合[10]

Fig. 1 (a) Raman spectra of C_{60} nanotubes under pressure and (b) the frequencies of A_g(2) and H_g(8) modes as functions of pressure[10]

通过对 C_{70} 纳米管、纳米棒高压相变的研究发现，C_{70} 纳米管在 1.6 GPa 左右发生了与分子取向有关的“面心立方－菱形”的结构相变（见图 2），其相变压力比 C_{70} 体材料提高了大约 1 GPa。在 20 GPa 左右时，C_{70} 纳米管发生了非晶化转变（见图 2），其发生完全非晶化所需要的压力高于 C_{70} 体材料[23]。该非晶化转变在 30.8 GPa 压力之下仍是可逆的，展现出比体材料更高的晶体结构稳定性。通过拟合发现，C_{70} 纳米管的体模量（49.3 GPa）比原始体材料提高了近一倍（见表 1）。由于其体模量的增加导致其更难被压缩，从而使 C_{70} 分子间的作用力在相同压力下弱于体材料，因此非晶化转变压力上升。对 C_{70} 纳米/亚微米棒的高压相变研究也发现了类似的现象，高压下密堆六方（hcp）结构的 C_{70} 纳米/亚微米棒在 23.3 GPa 发生了非晶化相变，高于 hcp 结构 C_{70} 体材料非晶化的压力（约 18 GPa）[23]。

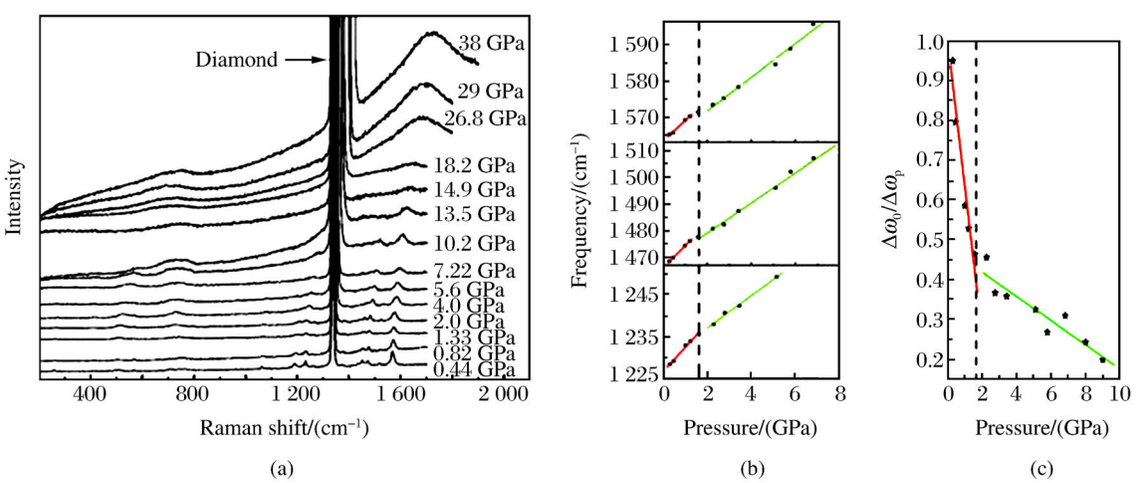


图 2 （a）C_{70} 纳米管的在位高压拉曼光谱；(b) 特征峰位随压力变化的曲线；(c) 1 567 cm^{-1} 的拉曼峰的半高宽随压力变化的曲线[11]

Fig. 2 (a) Raman spectra of C_{70} nanotube under pressure; (b) the frequencies of three characteristic Raman modes as a function of pressure; (c) the FWHM of 1 567 cm^{-1} mode as a function of pressure[11]

以上结果表明，C_{60}/C_{70} 纳米晶展现出较强的纳米尺寸效应，不仅使其相变压力升高，而且使其体模量大大增加，特别是纳米管的特殊中空结构导致其在管径方向上具有更小的尺寸，因此纳米尺寸效应更显著。特别值得注意的是，C_{60}/C_{70} 晶体的尺度在几百纳米时即表现出纳米尺寸效应，这是非常惊人的结果，这可能与富勒烯分子相对较大的尺寸以及其在作为晶体结构的构筑基元时，分子间只存在弱的范德华相互作用相关。

3.2 单壁碳纳米管的高压结构相变

单壁碳纳米管作为典型的准一维纳米材料的模型材料，其结构的稳定性和高压结构相变一直是人们关注的热点。尽管很多研究组对单壁碳管的高压相变进行了研究，然而，关于单壁碳管在高压下的相变过程以及如何判断相变发生，仍存在很大的争议。

Raman 光谱被认为是研究碳管在高压下变化最有效的手段。通过碳纳米管的 Raman 共振激发效应，我们采用多个激发波长的激光对样品进行了高压 Raman 光谱研究，从而研究不同直径的碳纳米管在高压下的变化。图 3(a)是采用 830 nm 激光测量的样品的基本呼吸模(RBM)和切向振动模 *G*-Band 随压力变化的曲线，其频率随压力变化的曲线如图 3(b)所示。从图 3(b)可以看到，*G*-Band 频率随压力变化的曲线在 8～15 GPa 出现了一个平台，然后随着压力的上升，*G*-Band 频率继续增加，但是 $d\omega/dp$ 变为 $(3.2\pm0.2)\ cm^{-1}\cdot GPa^{-1}$，接近于石墨的 *G*-Band 在高压下的变化。而 RBM 随压力升高频率一直保持着近直线的上升趋势，贯穿 *G*-Band 的平台区域，且没有明显的变化；进一步分析对应的基本呼吸模的强度随压力的变化(如图 3(c)所示)，发现 RBM 的强度随压力的升高而降低，但是它们降低的斜率分别在 7.3 和 9.5 GPa 附近出现了一个拐点，且在拐点之后 RBM 的强度变得很弱。出现拐点的压力值与 *G*-Band 平台出现的压力值非常接近，表明碳纳米管在 *G*-Band 平台附近出现了结构转变。

在用其它激发波长或变换传压介质的高压拉曼实验中也观察到类似的现象：在一定压力范围内，观察到 *G*-Band 频率随压力的升高存在反常的平台现象(*G*-Band 平台)；同时，在平台起始压力点附近，伴随有基本呼吸模强度的明显降低。为进一步研究碳纳米管发生的结构相变，采用第一性原理模拟了碳管在高压下的结构变化及其相应的拉曼光谱，发现高压下碳管在发生由圆到椭圆再到平的椭圆结构的形变时，其对应的拉曼光谱的变化趋势与实验观察

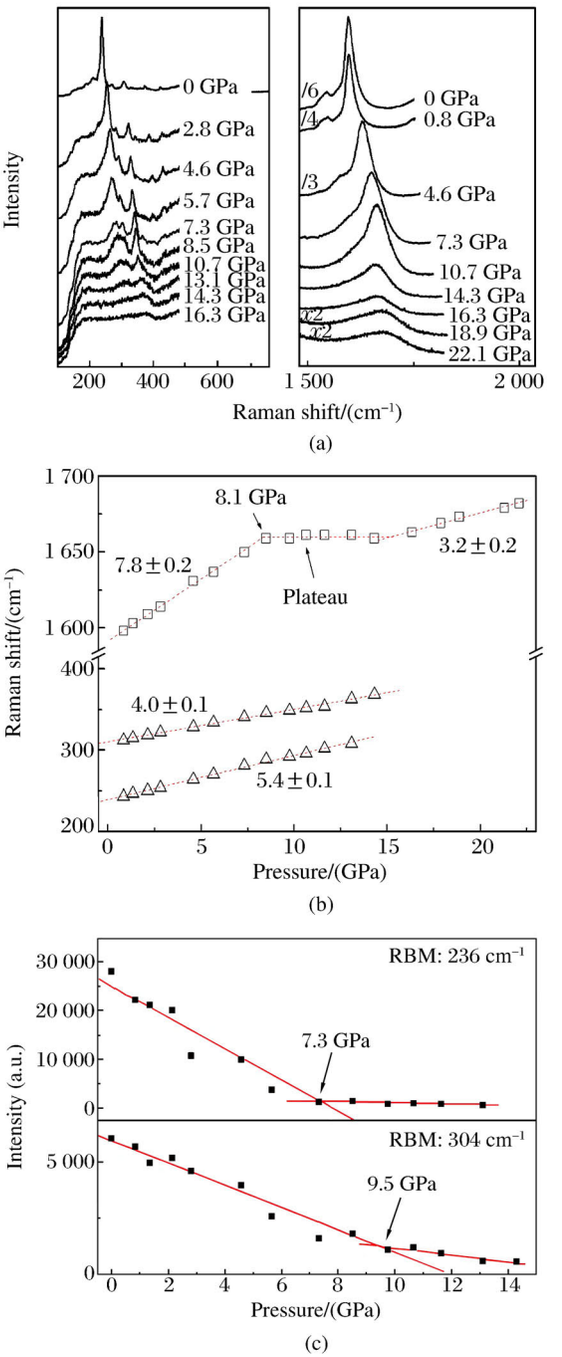


图 3 (a) 高压下碳管的 RBM 和 *G*-Band 随压力变化的 Raman 光谱图；(b) RBM 和 *G*-Band 频率随压力变化的曲线(液氩作传压介质)；(c) RBM 峰 236 和 304 cm^{-1} 强度随压力变化的曲线(激发波长 830 nm，液氩作传压介质)[13]

Fig. 3 (a) Raman spectra in the RBM and *G*-band regions for SWNTs; (b) the frequencies of two RBMs and the most intense *G*-band peak near 1594 cm^{-1} as a function of pressure; (c) the intensity of RBMs at 236 and 304 cm^{-1} as a function of pressure[13]

到的结果相一致(如图 4 所示,图 4 中的 d 表示模拟碳管形变的控制距离);因此,可以认定通过实验观察到的 Raman 光谱的变化特征可以作为判断碳纳米管发生相变的 Raman 光谱依据[13]。该结果随后也被国际上多个相关研究小组认可并采纳[24-26]。

对 HiPco-SWNTs 和 Arc-SWNTs 两种碳管的高压拉曼研究还发现,碳管 RBM 的频率随压力变化的斜率 $d\omega/dp$ 既依赖于碳管的直径,又依赖于实验的压力环境,而且小直径的单壁碳管与传压介质之间或者小直径碳管之间(无传压介质条件下)的相互作用,在高压下都强于大直径碳管[17]。对不同压力卸压的 HiPco-SWNTs 样品研究发现,碳纳米管的塌缩压力依赖于碳管直径。相比之下,Arc-SWNTs 样品在经过 31 GPa 的高压处理后,相变仍然可逆,具有很高的结构稳定性[17]。

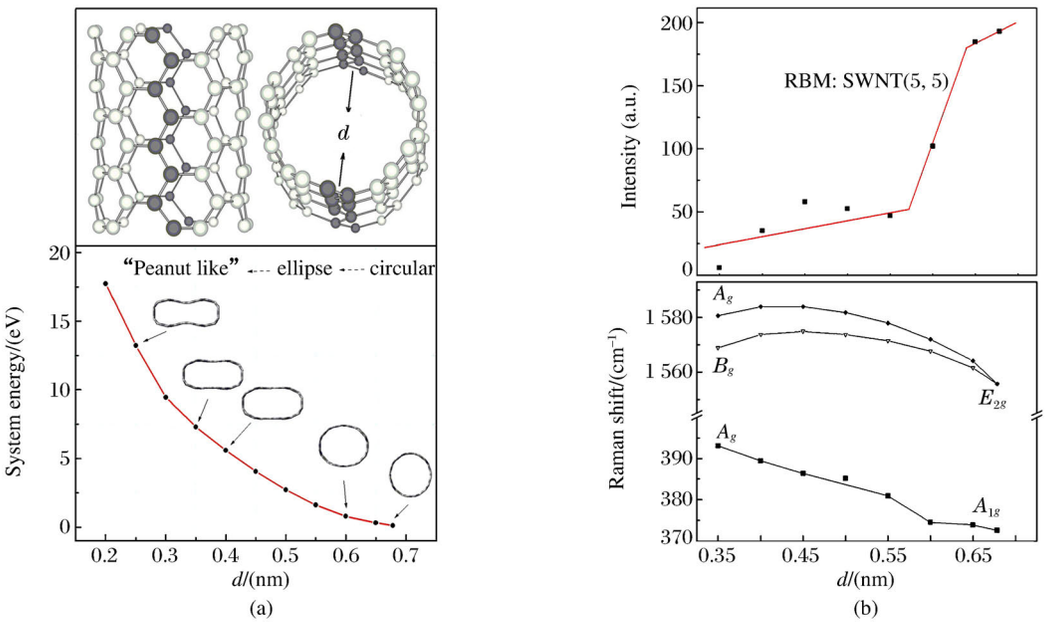


图 4　(a) 构建的 SWNT 模型及 d 与优化的碳管截面形状及系统能量的关系;
(b) 形变碳管 Raman 谱的 RBM 计算强度随 d 变化的曲线(上),RBM 以及 G-Band 频率随 d 变化的曲线[13]

Fig. 4　(a) Sketch of a (5,5) FSWNT model (upper panel), and the system energies of deformed nanotubes with different optimized structural shapes; (b) Calculated relative intensities and Raman shifts for the same nanotube[13]

最近理论上预言,SWNTs 管束在高压下能发生管间、管内的键合,然而由于碳管在高压下的 Raman光谱变得很弱,因而很难判断。针对这一问题,我们选用结晶性较好、尺寸分散相对集中的 Arc-SWNTs 样品进行了详细研究[18],获得了 SWNTs 在高压下较高质量的 Raman 光谱,如图 5 所示,图 5 中用垂直虚线标出了关键压力点。低压下,碳管经历了由圆向椭圆再向塌陷结构的转变过程。特别地,在更高压力下(大于 15 GPa),通过对 G-Band 的半峰宽和频率随压力变化的分析发现,G-Band 半峰宽的显著加宽及其频率随压力变化曲线出现拐点,表明塌陷的碳管间可能形成了进一步的 sp^3 杂化结构[18]。该转变使得塌陷的碳管在更高压力下不会出现结构无序和不可逆的破坏,从而解释了 SWNTs 高压结构稳定性远远高于传统的 sp^2 碳结构的原因,为超硬相形成机理提供了可能的实验依据,也为利用单壁碳纳米管的设计、合成超硬纳米材料提供了可能途径。最近通过在位电子显微镜研究发现,当电子辐照碳纳米管而使管间形成 sp^3 键合时,其弯曲模量可提高近 30 倍[28]。

3.3　C_{60}@SWNTs 一维限域全碳复合材料的高压相变

C_{60}@SWNTs 形成的 Peapod 结构(高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片如图 6 所示)是研究纳米材料微观特性最简单的一维模型,在各研究领域都具有重要的科学意义;然而,C_{60} 分子在单壁碳纳米管内以何种状态存在,仍然是有争议的问题。此外,室温下碳纳米管内的 C_{60} 是否能够实现压致共价键合,形成管内准一维链状聚合的 C_{60} 纳米线,也一直是人们关注的热点。2006 年,Kawasaki 等人采用 X

射线衍射方法研究了 Peapod 的高压相变[29]，发现随着压力的增加，C_{60} 分子间的距离逐渐减小，从 0.1 MPa 时的 0.956 nm 减小到 25 GPa 时的 0.845 nm，卸压后保持在 0.875 nm 左右，表明碳管内的 C_{60} 在高压作用下发生一维链状聚合，形成了 O 相。其聚合压力低于体材料 C_{60} 所需要的压力(35.5 GPa)。相比于 X 射线衍射方法，拉曼光谱测量可以探测 C_{60} 在单壁碳纳米管内的振动信息，以及 C_{60} 在聚合时所处的排列状态，因此，可以从微观上给出聚合相变的详细过程。

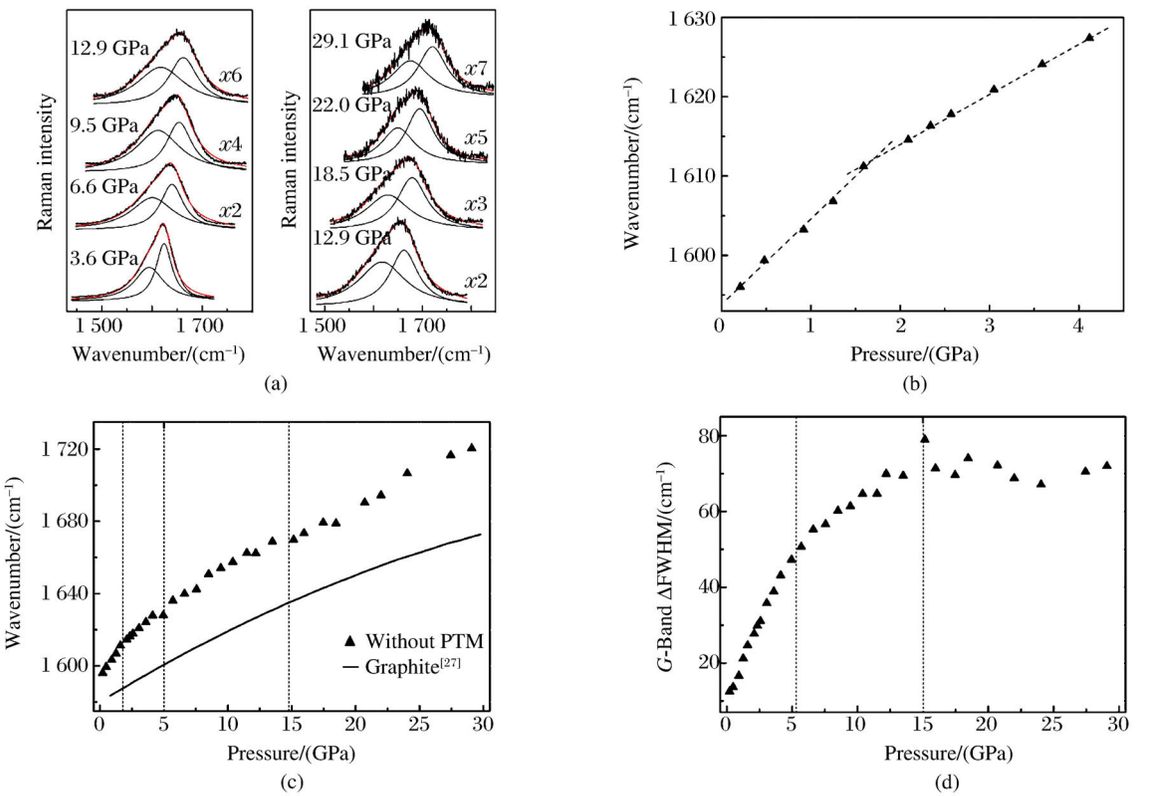


图 5 SWNTs 的高压拉曼光谱[18]((a) *G*-Band 随压力变化的谱图及其洛伦兹拟合；(b)和(c) *G*-Band 峰位随压力的变化曲线；(d) *G*-Band 峰宽随压力的变化曲线)

Fig. 5 (a) Raman spectra in the *G*-Band regions for SWNTs[18]; (b,c) Pressure dependence of the *G*-Band frequency[18]; (d) Pressure dependence of the *G*-Band linewidth[18]

我们率先采用近红外波长激发光拉曼谱研究了 SWNTs 内 C_{60} 的拉曼振动，该激发光的能量低于 C_{60} 发生光致聚合所需要的能量，在实验过程中可以有效避免因激光照射所引起的光致聚合，因此能够获得碳纳米管内部 C_{60} 的本征振动信息。通过常压拉曼测量发现，限域管内的 C_{60} 分子的 $A_g(2)$ 拉曼振动模式向高频移动，从原始样品的 1 469 cm^{-1} 移动到 1 474 cm^{-1}(见图 7，图 7 中箭头指示的为 $A_g(2)$ 模式的肩膀峰，位于 1 465 cm^{-1} 处)，而其它拉曼振动模式则表明，C_{60} 分子之间的相互作用仍为范德华力，没有发生键合；因此，$A_g(2)$ 的蓝移表明碳管和 C_{60} 之间的相互作用较强，相当于 C_{60} 分子受到 1 GPa 左右压力的作用[14]。

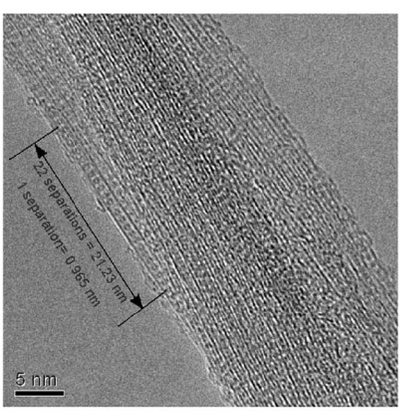


图 6 Peapod 样品的高分辨透射电镜照片[14]

Fig. 6 Typical HRTEM image of a purified bundle of C_{60} peapods[14]

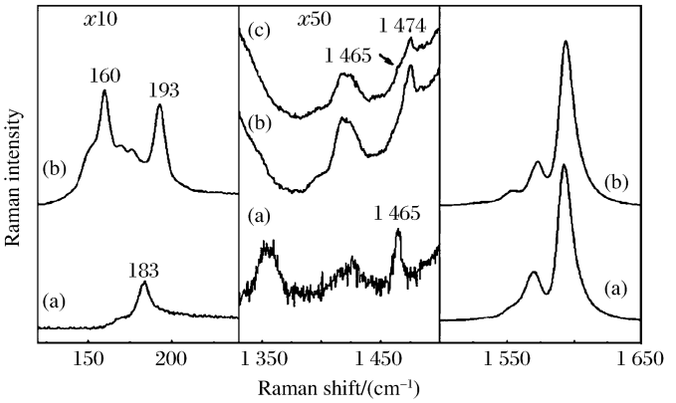
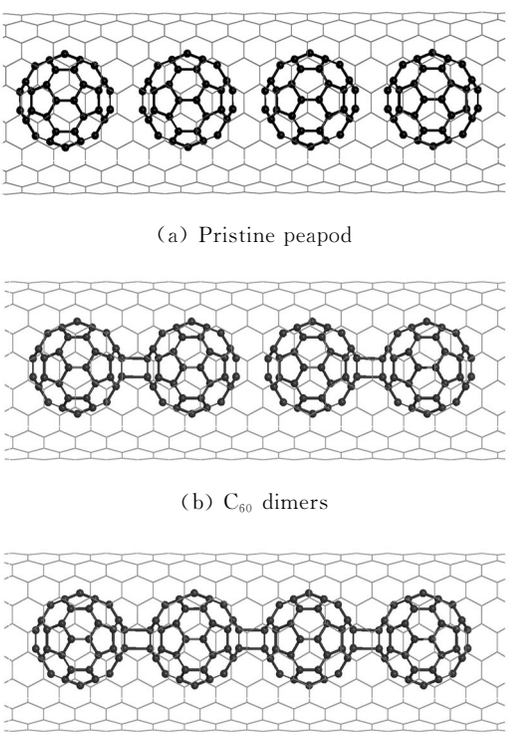


图 7　Peapod 样品的拉曼光谱[14]((a) 488 nm 波长激光;(b) 830 nm 波长激光;(c)经 488 nm 激光照射后,用 830 nm 波长激光进行拉曼测量)

Fig. 7　Raman spectra for C_{60} peapods using laser excitation[14]((a) 488 nm;(b) 830 nm; (c) 830 nm after photopolymerization by a low intensity 488 nm laser,in all cases under ambient conditions)

进一步采用近红外拉曼光谱,研究了 Peapod 仅在压力作用下的结构变化。研究发现,在外界压力和碳管限域的双重作用下,碳纳米管内的 C_{60} 在室温下即可以发生压致共价键合,形成限域在碳纳米管内的准一维链状聚合的 C_{60} 纳米线(如图 8 所示)。对该聚合过程的研究发现,在限域条件下 C_{60} 有着截然不同的相变规律:首先在较低压力下(约 1.1 GPa)发生了两-两聚合,形成二聚结构;其后,当压力增加到 23 GPa 时,进一步聚合成一维链状结构,聚合所需压力低于体材料 C_{60}。研究结果表明,利用压力的调制作用,可以在分子水平上调控并原位观察限域条件下的 C_{60} 聚合过程。为了降低管内 C_{60} 分子聚合所需的压力,我们进行了高压下激光辐照样品实验,发现在 21.5 GPa 的压力下,同时紫外激光(325 nm)照射 30 min 后,C_{60} 分子在碳管内可形成一维链状 O 相聚合结构,且该聚合相可以保留至常压[16]。



(a) Pristine peapod

(b) C_{60} dimers

(c) C_{60} linear chain formed in a peapod

图 8　peapod 聚合过程示意图

Fig. 8　Sketch for the polymerization of C_{60}s in a peapod

此外,还对碳管内 C_{60} 分子的动力学行为进行了分析。聚合状态的 C_{60} 分子拥有两种可能的对称方式,根据已知聚合结构 C_{60} 分子的排列方式反推出其最合理的运动状态。高压下碳管内聚合的 C_{60} 分子运动状态已发生改变,使其从单个旋转状态变成二聚或一维长链状结构。通过分析 Peapod 样品中频区域的拉曼光谱(见图 9)发现,C_{60} 分子在单壁碳纳米管内表现出不同寻常的锯齿阻碍型的准自由旋转[15]。这种特征的振动模式随着实验温度的降低而变得更加明显。

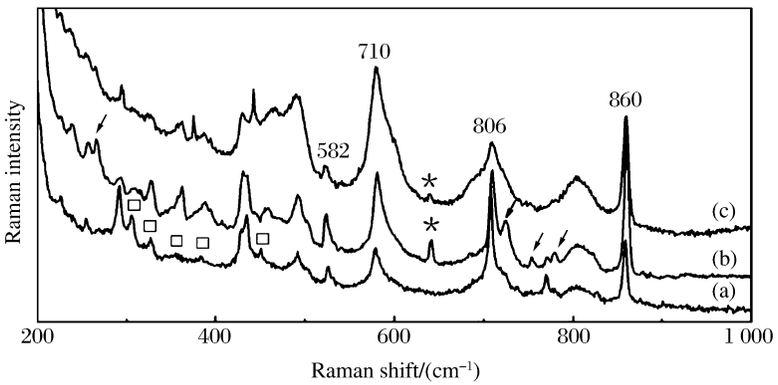


图 9 Peapod 样品拉曼光谱[15]((a) 原始样品;(b) 二聚结构;(c) 一维长链聚合结构)

Fig. 9 Raman spectra of peapod[15]((a) Pristine peapod;(b) C_{60} dimers;(c) C_{60} linear chain formed in a peapod)

4 结 论

富勒烯分子自组装形成的一维 C_{60} 和 C_{70} 纳米管/棒,在高压下都发生了分子旋转相变和压致非晶化转变,但转变压力均比相应的体材料高,表明纳米尺寸效应对富勒烯一维纳米晶体的高压稳定性、力学性质和光学性能都有重要的影响。单壁碳纳米管在高压的作用下,先发生径向形变,在更高的压力下发生管-管和管内的聚合成键,具有高的结构稳定性。填充单壁碳纳米管内的富勒烯分子表现出不同寻常的锯齿阻碍型的准自由旋转,仅在高压下发生聚合,形成一维链状聚合结构。这些研究结果加深了对一维碳纳米材料新特性的认识,也为制备一维超硬碳纳米结构材料提供了重要的实验参考。

References:

[1] Sundqvist B. Fullerenes under high pressures [J]. Adv Phys, 1999, 48(1): 1-134.

[2] Burgos E, Halac E, Weht R, et al. New superhard phases for three-dimensional C_{60}-based Fullerites [J]. Phys Rev Lett, 2000, 85(11): 2328.

[3] Hu M, Zhao Z S, Tian F, et al. Compressed carbon nanotubes: A family of new multifunctional carbon allotropes [J/OL]. Scientific Reports, 013, 3: 1331. http://www.nature.com/srep/2013/130225/srep01331/pdf/srep01331.pdf.

[4] Wang L, Liu B, Liu D, et al. Synthesis of thin, rectangular C_{60} nanorods using *m*-xylene as a shape controller [J]. Adv Mater, 2006, 18(14): 1883-1888.

[5] Wang L, Liu B B, Yu S D, et al. Highly enhanced luminescence from single-crystalline C_{60} · 1*m*-xylene nanorods [J]. Chem Mater, 2006, 18(17): 4190-4194.

[6] Yao M G, Fan X H, Liu D D, et al. Synthesis of differently shaped C_{70} nano/microcrystals by using various aromatic solvents and their crystallinity-dependent photoluminescence [J]. Carbon, 2012, 50(1): 209-215.

[7] Yao M G, Du M R, Liu B B. Controllable synthesis of fullerene nano/microcrystals and their structural transformation induced by high pressure [J]. Chinese Phys B, 2013, 22(9): 098109.

[8] Lu S C, Yao M G, Yang X G, et al. High pressure transformation of graphene nanoplates: A Raman study [J]. Chem Phys Lett, 2013, 585: 101-106.

[9] Wang L, Liu B B, Liu D D, et al. Synthesis and high pressure induced amorphization of C_{60} nanosheets [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(10): 103112.

[10] Liu D D, Yao M M, Li Q J, et al. *In situ* Raman and photoluminescence study on pressure-induced phase transition in C_{60} nanotubes [J]. J Raman Spectrosc, 2012, 43(6): 737-740.

[11] Liu D D, Yao M G, Wang L, et al. Pressure-induced phase transitions of C_{70} nanotubes [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(18): 8918-8922.

[12] Hou Y Y, Liu B B, Ma H A, et al. Pressure-induced polymerization of nano-and submicrometer C_{60} rods into a rhombohedral phase [J]. Chem Phys Lett, 2006, 423(1): 215-219.

[13] Yao M G, Wang Z G, Liu B B, et al. Raman signature to identify the structural transition of single-wall carbon nanotubes under high pressure [J]. Phys Rev B, 2008, 78(20): 205411.

[14] Zou Y G, Liu B B, Yao M G, et al. Raman spectroscopy study of carbon nanotube peapods excited by near-IR laser under high pressure [J]. Phys Rev B, 2007, 76(19): 195417.

[15] Zou Y G, Liu B B, Wang L C, et al. Rotational dynamics of confined C_{60} from near-infrared Raman studies under high pressure [J]. PNAS, 2009, 106(52): 22135-22138.

[16] Zou Y G, Liu B B, Yao M G, et al. Effective polymerization of C_{60} in SWNTs under high pressure and simultaneous UV light irradiation [J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(9): 5172-5175. (in Chinese)
邹永刚, 刘冰冰, 姚明光, 等. 紫外激光和压力共同作用下 C_{60}-peapod 的聚合相变研究 [J]. 物理学报, 2007, 56(9): 5172-5175.

[17] Yao M G, Lu S C, Xiao J P, et al. Probing factors affecting the Raman modes and structural collapse of single-walled carbon nanotubes under pressure [J]. Phys Status Solid (b), 2013, 250(7): 1370-1375.

[18] Lu S C, Yao M G, Li Q J, et al. Exploring the possible interlinked structures in single-wall carbon nanotubes under pressure by Raman spectroscopy [J]. J Raman Spectrosc, 2013, 44(2): 176-182.

[19] Pintschovius L, Blaschko O, Krexner G, et al. Bulk modulus of C_{60} studied by single-crystal neutron diffraction [J]. Phys Rev B, 1999, 59(16): 11020-11026.

[20] Ludwig H A, Fietz W H, Hornung F W, et al. C_{60} under pressure-Bulk modulus and equation of state [J]. Z Phys B (Conden Matt), 1994, 96(2): 179-183.

[21] Wang Y, Tomanek D, Bertsch G F. Stiffness of a solid composed of C_{60} clusters [J]. Phys Rev B, 1991, 44(12): 6562-6565.

[22] Li X P, Lu J P, Martin R M. Ground-state structural and dynamical properties of solid C_{60} from an empirical intermolecular potential [J]. Phys Rev B, 1992, 46(7): 4301-4303.

[23] Wasa S, Suito K, Kobayashi M, et al. Pressure—induced irreversible amorphization of C_{70} fullerene [J]. Solid State Commun, 2000, 114(4): 209-213.

[24] Araujo P T, Barbosa Neto N M, Chacham H, et al. In situ atomic force microscopy tip-induced deformations and Raman spectroscopy characterization of single-wall carbon nanotubes [J]. Nano Lett, 2012, 12(8): 4110-4116.

[25] San-Miguel A, Cailler C, Machon D, et al. Carbon nanotubes under high pressure probed by resonance Raman scattering [C]//Boldyreva E, Dera P. High-Pressure Crystallography: From Fundamental Phenomena to Technological Applications. Netherlands: Springer Science, 2010: 435-446.

[26] Liu Z F, Zhang J, Gao B. Raman spectroscopy of strained single-walled carbon nanotubes [J]. Chem Commun, 2009 (45): 6902-6918.

[27] Schindler T L, Vohra Y K. A micro-Raman investigation of high-pressure quenched graphite [J]. J Phys: Condens Matter, 1995, 7(47): L637.

[28] Kis A, Csányi G, Salvetat J -P, et al. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging [J]. Nature Mater, 2004, 3: 153-157.

[29] Kawasaki S, Hara T, Yokomae T, et al. Pressure-polymerization of C_{60} molecules in a carbon nanotube [J]. Chem Phys Lett, 2006, 418: 260-263.

High Pressure Induced Transformations in One-Dimensional Carbon Nanomaterials

YAO Ming-Guang, DU Ming-Run, ZHU Lu-Yao, LIU Bing-Bing

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

Abstract: High pressure studies on one-dimensional (1D) carbon nanomaterials can provide deep insight into the new properties of carbon nanomaterials, which is also important for the fabrication of 1D superhard carbon nanomaterials. Here we present our recent research progress on high pressure studies of 1D carbon nanomaterials, including the results on structure stability, structure transitions and bonding change of fullerene nanotubes/nanorods, single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and C_{60} filled SWNTs (C_{60}@SWNTs) under pressure. The effect of nanosize and 1D nanoconfinement on the transformations of fullerenes under pressure is revealed. We also show how the structures of SWNTs transform under pressure, and further present the experimental evidence for the bonding formation of inter- and intra-tubes in compressed SWNTs.

Key words: carbon nanotube; fullerene; high pressure transition; nano-size effect