

金属催化轴向解链法制备窄石墨烯纳米带

王 锴^{1,2}, 周庆萍², 陈志刚², 陈由馨², 贺志岩², 江圣昊², 陈 杰², 陈长鑫^{1,2}

(1. 江苏科技大学,材料科学与工程学院,江苏 镇江 212001;

2. 上海交通大学,电子信息与电气工程学院微纳电子学系,微米/纳米加工技术国家级
重点实验室,薄膜与微细技术教育部重点实验室,上海 200240)

摘 要: 窄石墨烯纳米带(GNR)因具有较大带隙使其在电子和光电器件中有广阔的应用前景。然而目前仍缺乏良好的方法来制备高质量、窄 GNR。本文研发了一种过渡金属轴向解链单壁碳纳米管(SWCNT)制备窄的高质量 GNR 和 GNR/SWCNT 分子内异质结的方法。通过研究,获得了该方法解链 SWCNT 的最佳工艺,通过控制 H₂ 流量能调节 SWCNT 的解链速率。窄 GNR 和 GNR/SWCNT 分子内异质结有望被用于下一代电子和光电器件。

关键词: 单壁碳纳米管; 石墨烯纳米带; 异质结

中图分类号: TQ127.1⁺1

文献标识码: A

收稿日期: 2020-02-02; 修回日期: 2020-04-22

基金项目:国家自然科学基金优秀青年科学基金(61622404);教育部长江学者奖励计划青年学者项目(Q2017081);国家自然科学基金面上项目(62074098);上海市“科技创新行动计划”国际合作项目(15520720200)。

通讯作者:陈长鑫,教授. 博士. E-mail: chen.c.x@sju.edu.cn

作者简介:王锴,周庆萍为共同第一作者。

Synthesis of narrow graphene nanoribbons by a metal-catalyzed axial unzipping method

WANG Kai^{1,2}, ZHOU Qing-ping², CHEN Zhi-gang², CHEN You-xin², HE Zhi-yan²,
JIANG Sheng-hao², CHEN Jie², CHEN Chang-xin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212001, China;

2. National Key Laboratory of Science and Technology on Micro/Nano Fabrication, Key Laboratory for Thin Film and Micro fabrication of the Ministry of Education, Department of Micro/Nano Electronics, School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Narrow graphene nanoribbons (GNRs) have great prospects for use in electronic and optoelectronic devices owing to their sizable band gap. However, there has been no good way to prepare high-quality GNRs with a narrow width. Here, a method is reported to prepare narrow, high-quality GNRs and single-wall carbon nanotube (SWCNT)/GNR intramolecular heterojunctions by the metal-catalyzed axial unzipping of SWCNTs, using sputtered Pd as the catalyst at 750 and 800 °C under a mixed gas flow of Ar and H₂. The unzipping process parameters were optimized. It was found that the unzipping rate of SWCNTs can be adjusted by controlling the hydrogen flow rate. The prepared narrow GNRs and GNR/SWCNT intramolecular heterojunctions are promising for use in next-generation electronic and optoelectronic devices.

Key words: Single-walled carbon nanotube; Graphene nanoribbon; Heterojunction

Foundation item: National Natural Science Foundation of China for Excellent Young Scholars (61622404); Chang Jiang (Cheung Kong) Scholars Program of the Ministry of Education of China (Q2017081); National Natural Science Foundation of China (62074098); Science and Technology Innovation Action Program from the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (15520720200).

Corresponding author: CHEN Chang-xin, Ph. D, Professor. E-mail: chen.c.x@sju.edu.cn

Author introduction: WANG Kai and ZHOU Qing-ping contributed equally to this work.

1 前言

石墨烯因其优异的特性和独特的结构在电子学和

光电子学领域有着良好的应用前景^[1]。二维石墨烯为半金属,带隙为零,这限制了其在电子及光电器件中的

应用^[2]。为了打开石墨烯的带隙,一种好的解决方案是将石墨烯制备成窄的一维条带状的石墨烯纳米带(GNR)。GNR的带隙与其宽度具有反比的依赖关系($\Delta E \sim 1/w$)^[3]。此外,研究表明宽度小于10 nm的GNR全部为半导体性^[4]。而当GNR的宽度小于5 nm时,可以得到较大的带隙^[5-7]。这使得亚~5 nm宽的GNR可望用于下一代的逻辑器件和电路中,或应用于各种光电子器件中^[8]。因此,探索亚~5 nm宽度的窄GNR的制备方法具有重要意义。

目前,已有一些方法用于制备GNR,包括光刻法^[9]、气相沉积法^[10]、表面辅助合成法^[11]等。使用图案化光刻法制备的GNR边缘粗糙,导致GNR迁移率降低^[8]。化学气相沉积(CVD)法可以制备边缘光滑的GNR,但是这种方法很难制备出10 nm以下的GNR。表面辅助合成法可以制备只有5个原子宽且边缘光滑的GNR,也可获得大的GNR带隙,但是合成的GNR长度很短,最大只有几百个纳米^[12-14]。而且,此方法在合成时需要贵金属作为基底不能直接用于电子器件制作,需要进行衬底转移,GNR在转移过程中容易产生缺陷。而解链SWCNT是一种很有前景的制备边缘光滑的、高质量的、窄GNR的方法。目前,已有强氧化剂湿化学解链^[15]、超声解链^[16]、电化学解链^[17]等方法用于碳纳米管的解链。强氧化剂湿化学解链可以大规模的解链碳纳米管,但因为刻蚀过程中碳纳米管被酸根离子攻击氧化,得到的GNR电学性能下降。超声解链法制得的GNR具有光滑边缘,但GNR的宽度一般在10~20 nm^[16]。而理论研究表明,过渡金属催化解链SWCNT的方法可以得到窄的、边缘光滑的、高质量GNR^[18]。在氢气气氛中,过渡金属颗粒能够沿着SWCNT的轴向解链并形成GNR^[19]。制得的GNR边缘光滑、边缘结构明确。该方法制得的GNR宽度取决于SWCNT的直径,可达到亚5 nm。而探索好的金属催化剂和解链工艺对制得高质量的GNR至关重要。

在本文中,笔者所在课题组使用过渡金属作为断开C—C的催化剂,解链SWCNT制备窄GNR。研究表明,当SWCNT被过渡金属完全解链,可制得窄的GNR;当SWCNT被过渡金属部分解链,可制得无缝连接的GNR/SWCNT分子内异质结。研究也显示在该方法中,通过控制氢气流量能调节SWCNT的解链速率。

2 实验

实验使用平均直径为1.4 nm的SWCNT(Carbon Solutions, P3型碳纳米管, 1 mg)。将SWCNT和聚[(间亚苯基亚乙烯基)-共-(2,5-二辛氧基-对亚苯基亚乙烯基)]表面活性剂(PmPV, Aldrich, 555169-1G, 37.5 mg)溶在20 mL 1,2-二氯乙烷(DCE)中,超声2 h分散。随后,将溶液以2 000 r/min的速率滴涂到图案化的SiO₂/Si基底上。为了固定SWCNT,将样品在80 °C下烘干。样品分别用DCE和异丙醇洗涤8和2 min,然后用N₂吹干。为了进一步去除多余的表面活性剂,将样品放在管式炉中于空气中350 °C煅烧20 min。

接着,在样品表面沉积Pd金属催化剂。使用低速沉积的磁控溅射机(MPS-3000-HCS, Ulvac)将合适密度的Pd金属颗粒(约为55个/ μm^2)溅射沉积在样品上,溅射功率6 W、溅射时间2 S。使得在SWCNT上沉积一些催化剂颗粒。然后,进行SWCNT的过渡金属解链反应。样品被放置到管式炉中,通入70 mL/min的氢气、200 mL/min的Ar,其中H₂作为解链反应的气体、Ar作为H₂的保护气。之后,将温度从25 °C升高到750或800 °C,升温时间1 h,反应时间15 min。反应结束后停止H₂的输入,然后将样品在200 mL/min Ar气氛的保护下冷却至室温。为了研究了H₂流量对SWCNT解链速率的影响,在Ar流量不变的情况下也研究了H₂流量分别为70、100、130 mL/min时的解链结果。

3 结果与讨论

图1为钯纳米颗粒解链SWCNT制备GNR或GNR/SWCNT分子内异质结的原理示意图。钯纳米颗粒被沉积到SWCNT的上表面。在H₂氛围中,

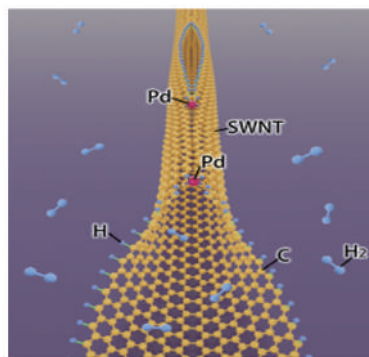


图1 H₂气氛中钯金属催化解链SWCNT的示意图
Fig. 1 Schematic diagram of Pd-metal-catalyzed unzipping of SWCNT in H₂ atmosphere.

钯金属作为催化剂从 SWCNT 的端部和中部刻蚀，制得了 C—H 终端的 GNR。理论研究表明，解链 SWCNT 制得的 GNR 更容易形成锯齿形边缘，钯纳米颗粒沿着 SWCNT 轴向刻蚀最有利于 SWCNT 曲率能量的释放^[18-19]。

利用扫描电子显微镜 (SEM) 照片中样品的亮暗对比度可以初步区分 SWCNT 与 GNR^[20]。图 2a,b 分别为沉积有钯纳米颗粒的 SWCNT 在 750 和 800 °C 下进行解链反应后的 SEM 照片, Pd 纳米颗粒均匀的分布在样品上 (白色箭头所指颗粒)。使用 SEM 观察 SWCNT, 由于 SWCNT 类似一维的圆柱, 中部较高、两侧较低, 显示效果上中部较亮; 而

解链后的 SWCNT 中部相对两侧较暗, 此时判断样品两侧较高。研究表明, 解链 SWCNT 制得的 GNR 是边缘较高、中部较低的一维窄条^[16,21], 因此解链后的 SWCNT 为 GNR。在图 2a 中, 样品中部较亮、两侧较暗, 为典型的管状结构。这表明, 在 750 °C 下 Pd 纳米颗粒未能对 SWCNT 进行解链; 而在图 2b 中, 样品边缘较亮, 中部较暗, 根据上述讨论初步判断该样品为被解开的纳米带。这表明在 800 °C 下, Pd 纳米颗粒可以将 SWCNT 解链为 GNR。Pd 纳米颗粒在 750 °C 下没能解链 SWCNT 的原因, 可能是此温度下提供的能量不足, Pd 颗粒不能越过势垒刻蚀 SWCNT^[23]。

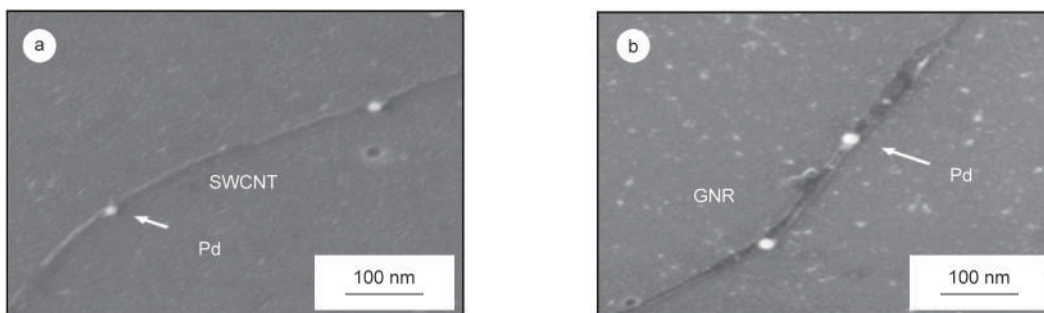


图 2 解链反应后 SWCNTs 的 SEM 照片: (a) 解链温度为 750 °C; (b) 解链温度为 800 °C

Fig. 2 SEM image of the SWCNTs after unzipping reaction: (a) Unzipping temperature is 750 °C, (b) Unzipping temperature is 800 °C.

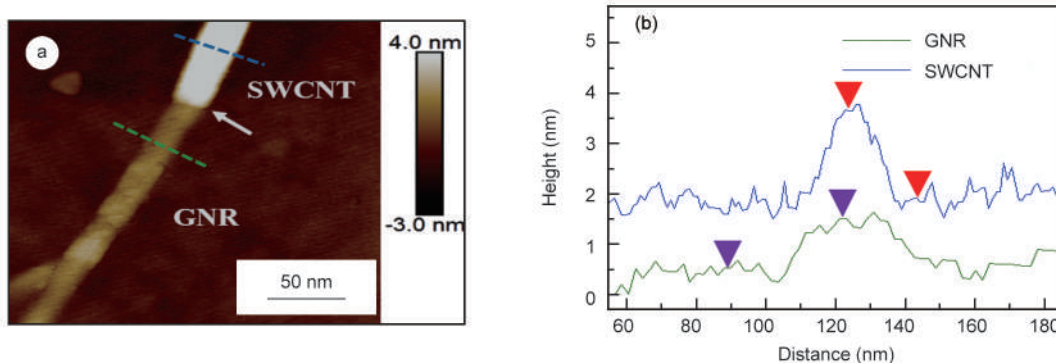


图 3 (a) GNR/SWCNT 分子内异质结的 AFM 照片; (b) 沿着 (a) 中相应虚线的高度轮廓曲线。

异质结的位置如白色箭头所指; SWCNT 和 GNR 高度轮廓分别沿蓝色和绿色虚线测量

Fig. 3 (a) AFM image of the GNR/SWCNT intramolecular heterojunction, (b) Corresponding height profile. The position indicated by the white arrow is the heterojunction. The height profile of SWCNT and GNR were measured along the blue and green dashed lines, respectively.

原子力显微镜 (AFM) 被用来表征部分解链的 SWCNT。先前的研究表明, 解开 SWCNT 的部分段可以形成 GNR/SWCNT 分子内异质结^[22]。图 3a 为 SWCNT 部分解链后的 AFM 照片, 样品上半部分颜色较亮, 下半部分颜色较暗, 这种明暗度的差异, 是由两部分之间的高度差造成的。图 3b 为图 3a 中

样品表面虚线位置对应的高度轮廓曲线。样品上半部分的轮廓曲线沿着蓝色虚线所示的路径, 高度被测量为 1.8 nm, 样品表面上凸, 表明此部分为 SWCNT; 样品下半部分的轮廓曲线沿着绿色虚线所示的路径, 高度被测量为 0.8 nm, 样品表面相对较为平坦, 表明此部分为单层 GNR^[4,22]。使用 AFM 测量

高度时,样品与基底之间有范德华间距,SWCNT 部分的实际高度约为 1.5 nm ^[4,22]。使用 AFM 测量宽度时,探针的针尖会带来展宽效应^[4,22]。测量 GNR 的宽度时需要进行矫正,矫正扣除的值为 SWCNT (高约为 0.8 nm)的半高宽减去自身的高度,展宽约为 15 nm 。图 3a 中 GNR 段的宽度约为 3.7 nm ,这一结果比 $w = \pi d$ 的理论值小,可能的原因有:(1) 先前的研究表明,在过渡金属刻蚀 SWCNT 的过程中,会溶解 GNR 边缘少量的碳原子^[23-24]。(2) GNR 的半高宽比相同高度的 SWCNT 的半高宽偏小,矫正展宽后得到的 GNR 的宽度比实际值要小一些。

拉曼光谱用来进一步表征部分解链的 SWCNT。图 4a 为部分解链的 SWCNT 的 AFM 照片。图 4b 是对图 4a 中样品做的拉曼 mapping,扫描的位置与样品 AFM 照片中的对应。图 4c 是图 4b 位置 1 和位置 2 两点的拉曼光谱。由于部分解链的 SWCNT 尺寸非常小,难以测试样品的单点拉曼光谱。因此,需要对样品进行 mapping,通过 mapping

成像来分析异质结的结构。拉曼光谱中的 D 峰 ($\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$)和 G 峰 ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)是 SWCNT 与 GNR 的特征峰^[25-27]。可以通过拉曼光谱的 I_D/I_G 区分 SWCNT 与 GNR^[28-29]。与 SWCNT 相比,GNR 有更高的 I_D/I_G 。使用 D 峰和 G 峰强度积分之和来画图,可得到对应 AFM 照片的拉曼图像,如果将 D 峰的强度积分指定为红色、 G 峰的强度积分指定为绿色。GNR 部分因为有更高的 I_D/I_G ,在强度积分叠加后,显示为红色(偏黄);SWCNT 部分由于 D 峰强度较弱的缘故,在强度积分叠加后,显示为绿色(偏黄)^[29]。Mapping 的结果证实了部分解链的 SWCNT 是由 GNR 段与 SWCNT 段组成的 GNR/SWCNT 分子内异质结,如图 4b 所示。这与 AFM 表征的结果一致。在图 4c 中,位置 1 的拉曼光谱显示, I_D/I_G 较小,为典型的 SWCNT 的拉曼光谱。而在位置 2 的拉曼光谱中, I_D/I_G 明显增大,这归因于 GNR 边缘的存在,说明此部分的 SWCNT 被解开形成 GNR^[30]。

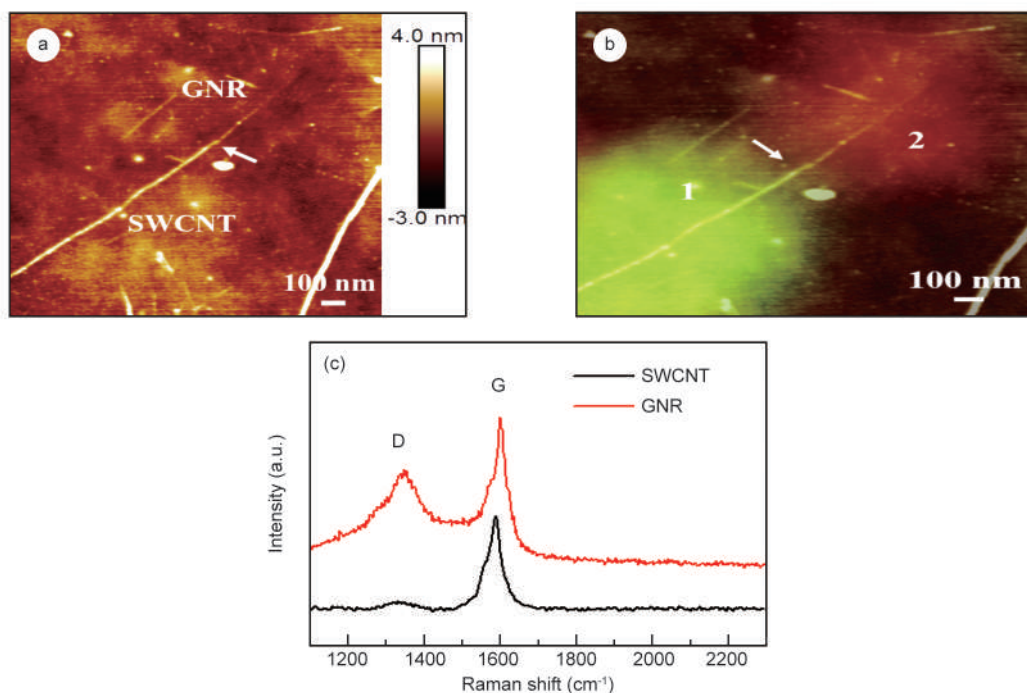


图 4 GNR/SWCNT 分子内异质结的 AFM 图像和与之对应的拉曼光谱图。(a)GNR/SWCNT 分子内异质结的 AFM 图像;(b)GNR/SWCNT 分子内异质结的拉曼图像和 AFM 图像的叠加图;(c)对应于图 a-b 中的位置 1 和 2 的拉曼光谱
Fig. 4 AFM images of individual GNR/SWCNT intramolecular heterojunction and corresponding Raman spectroscopic mapping. (a) AFM image of individual GNR/SWCNT intramolecular heterojunction, (b) An overlay of a Raman image and an AFM image for GNR/SWCNT intramolecular heterojunction, (c) Raman spectrum corresponding with positions 1 and 2 in Fig. 4b.

实验证明,Pd 纳米颗粒成功地将 SWCNT 催化解链为 GNR 或 GNR/SWCNT 分子内异质结,其解链的原理被解释如下:一方面,在 SWCNT 解链的过

程中,Pd 原子与 SWCNT 中的 C—C 键结合并形成了 C-Pd-C 中间产物^[18]。C—Pd—C 中的 Pd 会吸附氛围中的 H_2 ^[31]。Pd 原子独特的电子排布可以降低

低 H_2 分子断键的势垒^[18]。随着解链反应的进行, C—Pd—C 与 H—H 键同时断裂, 两个 C 原子与两个 H 原子生成饱和的 C—H 键作为 GNR 的边缘终端^[18]。Pd 被释放并与下一个 C—C 键进行反应。另一方面, SWCNT 的解链会带来 SWCNT 内部应力的变化, 从而释放曲率能, 这一能量是推动 Pd 逐步刻蚀 SWCNT 的关键^[18,19]。

随着对 SWCNT 解链的机理的深入了解, 发现 H_2 流量影响 SWCNT 的解链速率。这一解链速率可以根据 GNR/SWCNT 分子内异质结 GNR 部分的长度与解链反应时间的比值来计算。分别对 H_2 流量为 70、100、130 mL/min 时 SWCNT 的解链速率进行了分析。每种 H_2 流量下, 随机挑选了 20 根部分

解链的 SWCNT 并计算其解链速率。图 5a 为其中的一张 AFM 高度图, 此 SWCNT 在 H_2 流量为 70 mL/min 下进行解链反应。AFM 高度图显示, SWCNT 在解链反应完成后出现明显的高度差。这说明 SWCNT 被部分解链, 形成了 GNR/SWCNT 分子内异质结, SWCNT 与 GNR 为白色虚线分隔。对不同 H_2 流量下的解链速率进行统计, 其统计结果如图 5b 所示。结果表明, 改变 H_2 流量的速率可以调控 SWCNT 的解链速率。理论计算指出, 在形成 C—H 终端时, 高浓度的 H_2 含量使得 GNR 边缘 C—H 终端更快速形成, 从而更快速地释放了过渡族金属并促进了过渡族金属的移动^[19]。

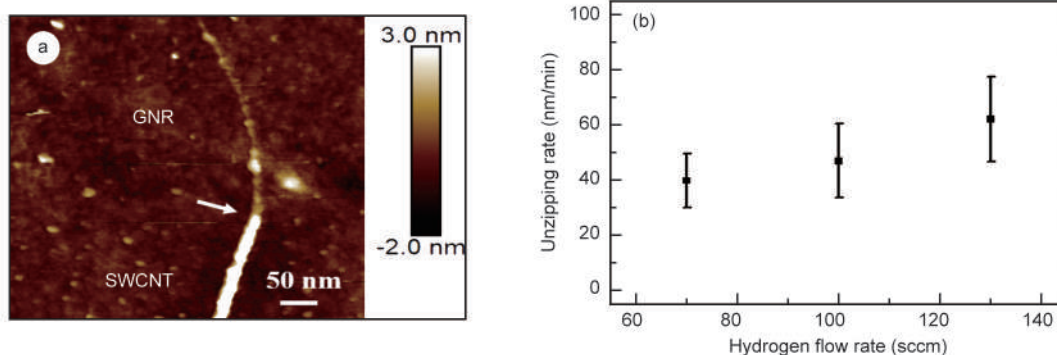


图 5 (a) GNR/SWCNT 分子内异质结的 AFM 照片; (b) 解链速率和氢气流量的关系图

Fig. 5 (a) AFM image of the individual GNR/SWCNT intramolecular heterojunction, (b) Diagram of the relationship between the rate of unzipping of SWCNTs and hydrogen flow rate.

4 结论

本文发展了一种使用过渡金属催化解链 SWCNT 制备窄 GNR 和 GNR/SWCNT 分子内异质结的方法。研究表明, 在 800 °C 和 70 ~ 130 mL/min H_2 的条件下, 过渡金属可以沿着轴向逐步解链 SWCNT, 形成 GNR 或者 GNR/SWCNT 分子内异质结。当 SWCNT 被完全解开时, 可得到高质量的、窄的 GNR; 当 SWCNT 被部分解开时, 可得到由 GNR 段和 SWCNT 段组成的无缝连接的 GNR/SWCNT 分子内异质结。研究也发现, SWCNT 的解链速率受到氢气流量的调控, 解链速率随氢气流量增加而增大。制作的窄 GNR 和 GNR/SWCNT 分子内异质结为其在下一代的电子器件和光电子器件的应用奠定了基础。

参考文献

[1] Schwierz F. Graphene transistors[J]. Nature nanotechnology, 2010, 5(7): 487.

[2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[M]//Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals. 2010: 11-19.

[3] Wakabayashi K, Fujita M, Ajiki H, et al. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons[J]. Physical Review B, 1999, 59(12): 8271-8282.

[4] Li X, Wang X, Zhang L, et al. Chemically derived, ultra-smooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. Science, 2008, 319(5867): 1229-1232.

[5] Son Y, Cohen M L, Louie S G, et al. Energy gaps in graphene nanoribbons [J]. Physical Review Letters, 2006, 97(21): 216803-216803.

[6] Wang X, Ouyang Y, Li X, et al. Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors [J]. Physical review letters, 2008, 100(20): 206803-206803.

[7] Yan Q, Huang B, Yu J, et al. Intrinsic current-voltage characteristics of graphene nanoribbon transistors and effect of edge doping[J]. Nano Letters, 2007, 7(6): 1469-1473.

[8] Wang X, Dai H. Etching and narrowing of graphene from the edges[J]. Nature Chemistry, 2010, 2(8): 661-665.

[9] Bai J, Duan X, Huang Y. Rational fabrication of graphene na-

- noribbons using a nanowire etch mask[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 2083-2087.
- [10] Jacobberger R M, Kiraly B, Fortin-Deschenes M, et al. Direct oriented growth of armchair graphene nanoribbons on germanium[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-8.
- [11] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons[J]. *Nature*, 2010, 466(7305): 470-473.
- [12] Ribeiro R, Poumirol J M, Cresti A, et al. Unveiling the magnetic structure of graphene nanoribbons[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(8): 6801-6807.
- [13] Sun K, Ji P, Zhang J, et al. On-Surface Synthesis of 8- and 10- armchair graphene nanoribbons[J]. *Small*, 2019, 15(15): 1804526-1804526.
- [14] Zhang H, Lin H, Sun K, et al. On-surface synthesis of rylene-type graphene nanoribbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(12): 4022-4025.
- [15] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitzki A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons[J]. *Nature*, 2009, 458(7240): 872-876.
- [16] Jiao L, Wang X, Diankov G, et al. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(5): 321-325.
- [17] Lim J, Maiti U N, Kim N Y, et al. Dopant-specific unzipping of carbon nanotubes for intact crystalline graphene nanostructures [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 10364-10364.
- [18] Wang J, Ma L, Yuan Q, et al. Transition-metal-catalyzed unzipping of single-walled carbon nanotubes into narrow graphene nanoribbons at low temperature[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(35): 8041-8045.
- [19] Ma L, Zeng X C. Unravelling the role of topological defects on catalytic unzipping of single-walled carbon nanotubes by single transition metal atom [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(23): 6801-6807.
- [20] Wei D, Xie L, Lee K K, et al. Controllable unzipping for intramolecular junctions of graphene nanoribbons and single-walled carbon nanotubes [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1374.
- [21] Tao C, Jiao L, Yazyev O V, et al. Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons [J]. *Nature Physics*, 2011, 7(8): 616-620.
- [22] Parashar U K, Bhandari S, Srivastava R K, et al. Single step synthesis of graphene nanoribbons by catalyst particle size dependent cutting of multiwalled carbon nanotubes [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(9): 3876-3882.
- [23] Datta S S, Strachan D R, Khamis S M, et al. Crystallographic etching of few-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(7): 1912-1915.
- [24] Elias A L, Botellomendez A R, Menesesrodriguez D, et al. Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 366-372.
- [25] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R, et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes [J]. *Physics Reports*, 2005, 409(2): 47-99.
- [26] Cancado L G, Pimenta M A, Neves B R, et al. Influence of the atomic structure on the raman spectra of graphite edges [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(24): 247401-247401.
- [27] Casiraghi C, Hartschuh A, Qian H, et al. Raman spectroscopy of graphene edges [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1433-1441.
- [28] Jiao L, Zhang L, Ding L, et al. Aligned graphene nanoribbons and crossbars from unzipped carbon nanotubes [J]. *Nano Research*, 2010, 3(6): 387-394.
- [29] Chen C, Wu J Z, Lam K T, et al. Graphene nanoribbons under mechanical strain [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 303-309.
- [30] Xie L, Wang H, Jin C, et al. Graphene nanoribbons from unzipped carbon nanotubes: Atomic structures, Raman spectroscopy, and electrical properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(27): 10394-10397.
- [31] Kong J, Chapline M G, Dai H. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(18): 1384-1386.