

蒽甲醇修饰单壁碳纳米管的研究

徐中辉, 邱复生, 姜芸, 牛海波, 陈信伟, 黄新刚

(西安交通大学理学院, 710049, 西安)

摘要: 利用蒽甲醇对单壁碳纳米管进行了化学修饰, 并利用透射电镜、紫外可见吸收光谱、荧光光谱、拉曼光谱对修饰后的单壁碳纳米管进行了表征分析. 通过对比吸附前后的紫外可见吸收光谱发现, 吸附后的光谱强度下降大约 57.1%, 说明单壁碳纳米管吸附上了蒽甲醇. 通过拉曼光谱分析发现, 吸附后单壁碳纳米管的拉曼光谱中主要峰的位置向长波方向移动了 $6\sim 7\text{ cm}^{-1}$, 认为拉曼光谱发生移动的原因是单壁碳纳米管吸附蒽甲醇前后状态的变化导致的.

关键词: 单壁碳纳米管; 化学修饰; 紫外可见吸收光谱; 荧光光谱; 拉曼光谱

中图分类号: O437 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)06-0746-04

Single-Wall Carbon Nanotubes Modified by Anthracene Carbinol

Xu Zhonghui, Qiu Fusheng, Jiang Yun, Niu Haibo, Chen Xinwei, Huang Xingang

(School of Sciences, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The single-wall carbon nanotubes were chemically modified by anthracene carbinol, analyzed with transmission electron microscope, and characterized via ultraviolet visual spectrum, fluorescence spectrum and Raman scattering spectrum. The strength of the ultraviolet visual spectrum after absorbing anthracene carbinol is weakened by 57.1% to indicate that anthracene carbinol adheres to the single-wall carbon nanotubes, and Raman scattering spectrum apex of the single-wall carbon nanotubes moves to the long wave range by $6\sim 7\text{ cm}^{-1}$.

Keywords: single-wall carbon nanotube; chemical modification; transmission electron microscope; fluorescence spectrum; ultraviolet visual spectrum; Raman scattering spectrum

近年来,碳纳米管(CNTs)的化学修饰成为纳米领域一大研究热点. 通过对碳纳米管进行化学修饰,使修饰后的碳纳米管在某些溶液环境或者纳米复合材料中的分散度得到明显改善,并且为碳纳米管的分离或提纯提供了更为有利的条件. 修饰后的碳纳米管不仅保持了原有的特性质,而且还表现出修饰基团参加反应的活性,为碳纳米管的分散、组装及表面反应提供了可能. 目前,对碳纳米管的功能化研究主要包括共价键功能化和非共价键功能化两个方面,其中共价键功能化研究已经取得很大进展,报道了很多种修饰方法,制备出了可溶性的碳纳米管,但是共价键功能化会对碳纳米管的管壁进行破坏,影响其相关性质. 相比之下,非共价键功能化有

其独特的优点:①不损伤碳纳米管的 π 体系;②有望将碳纳米管组装成有序网络. 非共价键功能化方法主要有聚合物功能化、淀粉功能化、环糊精功能化、芳香环化合物功能化等^[1-3]. 本文利用蒽甲醇对单壁碳纳米管管壁进行了功能化,并利用透射电镜(TEM)、紫外可见吸收光谱、荧光光谱、拉曼光谱(RBM)对功能化后的单壁碳纳米管进行了表征分析.

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

单壁碳纳米管(SWNTs)购自中科院成都有机化学所(质量分数为90%),采用催化裂解法制成,

9-蒽甲醇为分析纯,购自美国 Sigma-Aldrich 公司,三氯甲烷为分析纯,购自西安化学试剂厂.实验设备主要有拉曼光谱仪(法国 Jobin Yvon 公司,激光波长为 514.5 nm)、透射电子显微镜(日本,型号为 JEM-3010)、UV-2501 紫外可见分光光度计(岛津)、电子天平、恒温磁力搅拌器、超声波清洗器、红外干燥箱、真空抽滤装置.油系微孔滤膜孔径为 0.22 μm ,直径为 50 mm,购自陕西奥联科技有限公司.

1.2 实验过程

用电子天平称量 3 mg 的 SWNTs、5 mg 的蒽甲醇,先将蒽甲醇放入 40 ml 的三氯甲烷中,摇晃使蒽甲醇充分溶解,然后抽取 5ml 的溶液保存,在剩余的溶液中加入单壁纳米碳管,将混合物在功率为 100 W 的超声波清洗器中超声振荡 2 h,使团聚着的单壁纳米碳管充分分散.由于超声振荡时水温会逐渐升高,而温度的升高会使 SWNTs 加速团聚,因此要每隔 20 min 换一次水.超声分散时可以观察到团聚着的 SWNTs 逐渐分散开来,液体颜色变为浓黑色.随后利用恒温磁力搅拌器在室温下搅拌混合物 72 h,然后再静置 24 h,小心地抽去一部分上层黑色溶液保存,然后将剩余混合物用孔径为 0.22 μm 、直径为 50 mm 的油系滤膜进行真空抽滤,并将过滤物用大量的三氯甲烷进行冲洗,以除去未吸附的蒽甲醇.随后将收集到的产物在温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 的红外干燥箱干燥 24 h 备用.

2 实验表征

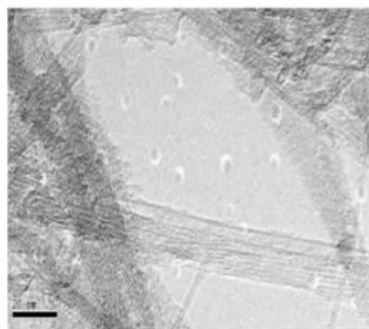
2.1 TEM 表征

通过图 1 可以发现,吸附前 SWNTs 的管壁呈浅色,吸附蒽甲醇后,管壁颜色变为深色,有些地方显得很粗糙,如图中箭头所指处,很明显这是蒽甲醇大量吸附在 SWNTs 的管壁上,层层覆盖导致,同时我们也观察到一些 SWNTs 管壁的某些地方颜色还是呈现浅色,这说明管壁的这些地方存在缺陷,破坏了其电子状态,或者是管壁此处的非晶碳没有完全被除掉,没有吸附上蒽甲醇,这也是为什么最后溶液中还有部分团聚着的 SWNTs 的原因之一.

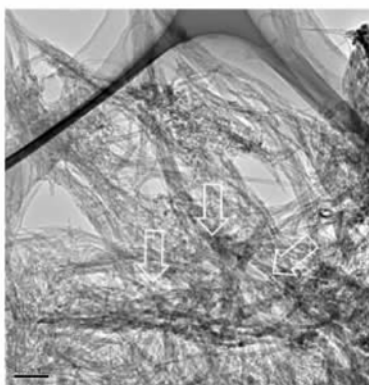
2.2 紫外可见吸收光谱

利用紫外可见吸收光谱仪(波长为 250~800 nm)分别测量了蒽甲醇纯溶液的吸收光谱以及 SWNTs 吸附蒽甲醇后上层溶液的吸收光谱.

图 2 是 SWNTs 吸附蒽甲醇后上层溶液的吸收光谱与纯蒽甲醇溶液吸收光谱的比较,各吸收峰的强度都不同程度地下降,说明溶液中的蒽甲醇含量



(a)SWNTs 吸附蒽甲醇前的 TEM 像



(b)SWNTs 吸附蒽甲醇后的 TEM 像

图 1 SWNTs 吸附蒽甲醇前后的 TEM 像

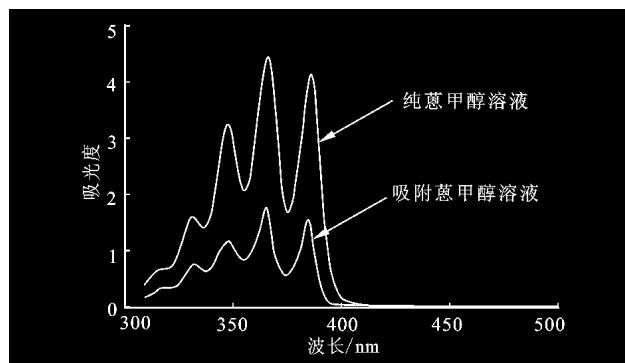


图 2 SWNTs 吸附蒽甲醇后的吸收光谱

降低,SWNTs 吸附了蒽甲醇.

2.3 荧光光谱

图 3 所示为吸附前后蒽甲醇溶液的荧光光谱,观察发现吸附前后荧光峰的位置没有改变.当将吸附蒽甲醇后的 SWNTs 颗粒重新分散到三氯甲烷溶液中,测量其荧光光谱,发现有较弱的荧光,其荧光峰的位置也没有改变.分析认为,纯蒽甲醇溶液 399 nm 左右荧光峰的位置与溶液的浓度有关,414 nm 和 437 nm 左右的峰的位置不受溶液浓度和 SWNTs 吸附的影响.这与文献[4]的 SWNTs 吸附蒽及其衍生物后荧光峰的位置均有不同程度红移的报道不一致,与 Hedderman^[5] 的相关研究一致.荧

光峰能否发生移动与有机物的结构有关,蒽是由3个苯环组成的,3个苯环紧紧连在一起,苯环之间不能自由转动,因此蒽是一个有着锁定的平坦结构的分子,这种结构使其可以理想地吸附在纳米碳管上,而不需要苯环间进行 π 电子的转移,因此没有红移或者蓝移现象的产生。

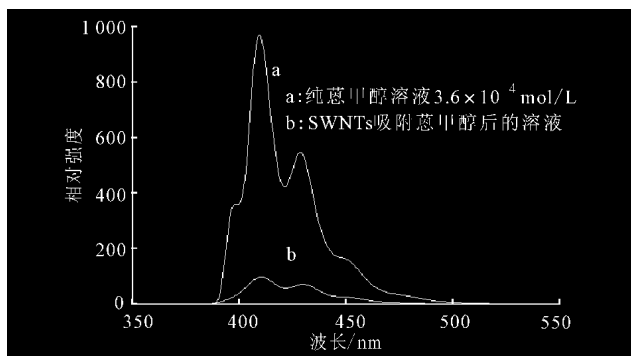


图3 激发波长为360 nm时,溶液的荧光光谱

2.4 拉曼光谱

由于单壁碳纳米管是典型的一维结构,考察其拉曼光谱可以发现许多新的物理现象,对SWNTs来说,其径向呼吸模(RBM, 350 cm^{-1} 以下)和SWNTs的直径成反比,而“G”带(1580 cm^{-1} 左右)与SWNTs的直径关系不大,它的线型与SWNTs是呈金属性还是半导体性有很大关系.利用拉曼光谱表征了吸附前后SWNTs的变化,采用的激光波长为514.5 nm,波数范围为 $50\sim 1800\text{ cm}^{-1}$.

从图4中SWNTs吸附蒽甲醇前后的拉曼光谱中,我们也发现了蒽甲醇的特征峰有消失的现象.原因可能是蒽甲醇与SWNTs之间发生 π - π 作用后,原有的拉曼振动受到了极大的限制,从而导致拉曼峰的消失.另外,由于SWNTs吸附蒽甲醇的产物是经过大量的三氯甲烷清洗后得来的,因此在清洗过程中有可能洗掉一部蒽甲醇.事实上,在测量最后收集到的SWNTs吸附蒽甲醇后的产物的吸收光谱时

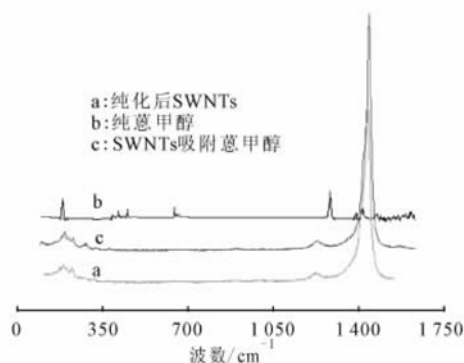


图4 激发光波长为514.5 nm时的拉曼光谱

发现,当颗粒分散到三氯甲烷中后,开始观察不到蒽甲醇的特征峰,但是经过一段时间其特征峰开始出现,逐渐加强,经过较长时间后吸收峰的强度稳定下来,这说明小相对分子质量的蒽甲醇与SWNTs之间的吸附是比较脆弱的.这可能是由于小相对分子质量的蒽甲醇中 π 电子的数目较少,因此是SWNTs之间的 π - π 键作用较弱导致的。

通过具体分析吸附前后SWNTs的径向振动呼吸模的变化,可以得到更多的小相对分子质量芳香环化合物和SWNTs之间的结合信息.图5中我们比较了吸附蒽甲醇的SWNTs与纯化后的SWNTs的振动呼吸模的变化,来分析吸附小相对分子质量芳香环化合物对SWNTs的影响。

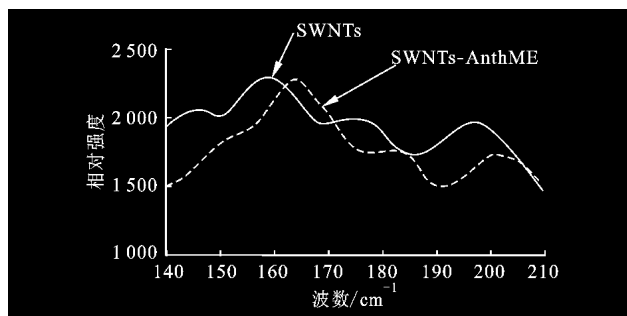


图5 吸附前后SWNTs的RBM

纯化后的SWNTs的拉曼特征峰主要集中在 $144\sim 198\text{ cm}^{-1}$ 之间,其中 144 cm^{-1} 、 177 cm^{-1} 以及 198 cm^{-1} 处峰的强度相当, 159 cm^{-1} 处峰的强度最高. SWNTs吸附蒽甲醇,RBM谱的轮廓与吸附前大致一样,但峰的位置都明显地向长波数方向移动,吸附蒽甲醇后拉曼峰的位置分别为 152 cm^{-1} 、 166 cm^{-1} 、 184 cm^{-1} 以及 204 cm^{-1} ,移动了 $6\sim 7\text{ cm}^{-1}$.对于为什么拉曼峰位置会有移动,有两种不同的解释,一种是引入蒽甲醇,使得SWNTs周围的环境发生了变化,产生了RBM的移动,比如利用聚间亚苯亚乙烯衍生物(PMPV)非共价键修饰SWNTs后,RBM产生了大约 7 cm^{-1} 的移动^[6],这种解释强调的是蒽甲醇分子的影响.另一种解释认为蒽甲醇是紧密覆盖在SWNTs的管壁上,使得部分以前成团聚状态的SWNTs在三氯甲烷中分散开来,也就是SWNTs的管束尺寸减小,SWNTs这种状态的改变导致产生了RBM的移动.我们发现吸附后 166 cm^{-1} 处的拉曼峰相对强度较高,可能是蒽甲醇的吸附行为对SWNTs的管径有选择性,被吸附的SWNTs管束中SWNTs的管径大致相同. Hedderman^[5]研究发现,在甲苯中SWNTs吸附蒽后,测量

上层液体的拉曼光谱,发现 RBM 均有大约 6 cm^{-1} 的移动,测量吸附后的 SWNTs 的 RBM 发现有大约 8 cm^{-1} 的移动. 移动量增加,因此他认为造成 RBM 移动的主要原因是 SWNTs 管束尺寸的减小. 对比 SWNTs 吸附蒽甲醇前后的拉曼光谱,其拉曼峰移动了 $6\sim 7\text{ cm}^{-1}$. 我们认为管束尺寸减小的解释比较符合这种现象.

3 结 论

利用透射电子显微镜、紫外可见吸收光谱、荧光光谱、拉曼光谱测量等方法,分析了 SWNTs 吸附蒽甲醇前后的变化,通过对比吸附前后的紫外可见吸收光谱发现,吸附后的光谱强度大约下降 57.1% 左右,说明单壁碳纳米管吸附上了蒽甲醇. 通过拉曼光谱分析发现,吸附后 SWNTs 的 RBM 谱中主要峰的位置向长波数方向移动了 $6\sim 8\text{ cm}^{-1}$,认为拉曼光谱发生移动的原因是单壁碳纳米管吸附蒽甲醇前后状态的改变导致的.

事实上,现在的单壁碳纳米管功能化修饰,不管是共价键功能化修饰还是非共价键功能化修饰,其分散度还是比较小的,也只是使 SWNTs 功能化后较功能化前在溶剂中的分散程度提高,单根碳纳米管存在的数目还是很少的,大部分 SWNTs 是成束状,只不过管束的尺寸有所减小. 不断提高 SWNTs 的分散程度还需要深入细致的研究.

参考文献:

- [1] Elena V, Vladimir A, Dwight A. Adsorption modification of single-walled carbon nanotubes with tetraazaannulene macrocyclic complexes[J]. Nano Lett, 2002, 2(11):1249-1252.
- [2] Stepanian S G, Karachevtsev V A, Glamazda A Y U, et al. Combined Raman scattering and abinitio investigation of the interaction between pyrene and carbon SWNT[J]. Molecular Physics, 2003, 101(16):2609-2614.
- [3] Baskaran D, Mays J W, Bratcher M S. Noncovalent and nonspecific molecular interactions of polymers with multiwalled carbon nanotubes[J]. Chem Mater, 2005, 17:3389-3397.
- [4] Zhang Jian, Lee J K, Wu Yue, et al. Photoluminescence and electronic interaction of anthracene derivatives absorbed on sidewalls of single-walled carbon nanotubes [J]. Nano Lett, 2003, 3(3):403-407.
- [5] Hedderman T G, Keogh S M, Chambers G, et al. Solubilization of SWNTs with organic dye molecules [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(49):18860-18865.
- [6] McCarthy B, Coleman J N, Czerw R, et al. A microscopic and spectroscopic study of interactions between carbon nanotubes and a conjugated polymer[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(9): 2210-2216.

(编辑 杜秀杰)