

多壁碳纳米管 γ 辐照后的化学修饰

郭金学 李宇国 吴胜伟 李文新

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 本工作用 ^{60}Co γ 射线辐照多壁碳纳米管,再对其进行有机化学修饰,每步化学处理的产物都用红外和喇曼光谱表征。修饰后多壁碳纳米管的元素分析和热重分析表明,连接在多壁碳纳米管上癸胺的浓度随 γ 辐照剂量的增加而增加,这与辐照所致碳纳米管结构缺陷有关。与未辐照进行化学修饰的碳纳米管相比较,辐照后修饰的多壁碳纳米管在丙酮、四氢呋喃等有机溶剂中的溶解度明显提高。这一研究为碳纳米管的功能化修饰及其应用提供了新思路。

关键词 多壁碳纳米管, γ 辐照, 化学修饰

中图分类号 O615.4

1991年11月日本电气公司(NEC)基础实验室的饭岛钝雄(Sumio Iijima)首先发现碳纳米管^[1],碳纳米管独特的物理和化学性质引起了众多研究者的关注。1992年,Ebbesen等^[2]用电弧法成功制出了克量级的碳纳米管,从而使碳纳米管在分子器件、电子、复合材料、化学催化以及生物医药等领域的应用成为可能。

碳纳米管可以看作是将石墨片折叠成碳圆柱体的结果,分为多壁碳纳米管(MWNTs)和单壁碳纳米管(SWNTs)。碳纳米管的分子量巨大,不溶于水和任何有机溶剂。但是,碳纳米管在许多应用领域研究都与其溶解性密切相关,甚至以溶解性为基础和前提,所以能否实现碳纳米管的溶解性已经成为碳纳米管应用研究领域一个亟待解决的问题。

目前,溶解碳纳米管的最主要方法,是在碳纳米管的表面修饰一些易溶解于水或有机溶剂的基团。1994年,Tsang等^[3-5]利用强酸对碳纳米管进行化学切割以得到开口的碳纳米管时,发现开口的碳纳米管顶端含有一定数量的活性基团,如羟基、羧基等。Liu等^[6]利用二氯亚砷将羧基转换成酰氯。1998年,Chen等^[7]的直接对SWNTs进行有机化学修饰的尝试受挫后,用Smalley的十八胺与碳纳米管的酰氯反应法,得到了SWNTs的十八胺的衍生物^[8]。这种SWNTs可以溶解于二硫化碳、氯仿、二氯甲烷等多种有机溶剂,是世界上首次得到的可溶

性碳纳米管。此后,以研制可溶性碳纳米管为目标的化学修饰迅速发展。但是,大部分研究对象是单壁碳纳米管,如Mark等^[9]通过羧基和氨基的反应在单壁碳纳米管的端口连接上十八烷基胺和十四烷基苯胺,李博等^[10]通过二环己基碳化二亚胺(DCC)将氨基和羧基连接。相比之下,多壁碳纳米管的化学修饰和可溶性研究的报道较少。2000年,Riggs等^[11]利用线性共聚物,聚丙烯酰氮丙啶-氮丙啶(poly-propionyl-ethylenimine)-co-ethylenimine, PPEI-EI与切割的碳纳米管反应,得到了可溶于有机溶剂和水的SWNTs和MWNTs。

基于碳纳米管的结构特点,功能化的化学修饰主要发生在碳纳米管的两个端口,因此,修饰后纳米管功能的变化相当有限。已经知道,高能光子和离子束辐照会造成纳米管壁的缺陷,甚至发生相变。预计此等缺陷浓度可能影响连接在单壁碳纳米管上化学基团的浓度。据此,Skakalova等^[12]用 SOCl_2 对 γ 射线辐照后的碳壁纳米管进行功能化化学处理,并发现处理后碳纳米管制成的纳米管纸(NT-paper)的杨氏模量与导电性都大大增加,此类变化的最大值出现在170 kGy处。

本工作对辐照100 kGy和200 kGy的多壁碳纳米管进行化学修饰,并用元素分析和热重分析研究连接在MWNTs管壁上的癸胺基团浓度变化,以期探索核辐射技术在碳纳米管化学修饰中的新应用。

中国科学院上海应用物理研究所创新前沿领域

第一作者:郭金学,男,1978年6月出生,中国科学院上海应用物理研究所读博士研究生,纳米材料和生物医用材料专业
收稿日期:初稿 2004-09-07,修回 2004-11-16

1 实验材料和方法

1.1 实验原料和仪器

碳纳米管(多壁、直径 60—100 nm、0.1—6 μm , 深圳纳米港), 硝酸、二氯亚砷、丙酮、四氢呋喃、癸胺、乙醇皆为分析纯, 发烟硫酸(20%)为化学纯, 实验用水为去离子水。

离心机(4000 r/min)、Percisa125A 电子天平、超声波清洗器(200 W)。钴源由中国科学院上海应用物理研究所辐照中心提供, 总源强为 2.3×10^{15} Bq。

显微拉曼光谱仪(Raman Sp.), Labram-1b 型, Dilor 公司; 红外光谱仪(FTIR), IR550 型, Nicolet Magna 公司; 元素分析 Varioel III, Elenentar 公司; 热分析仪(TGA), STA49C 型, Netasch 公司; 扫描电镜(SEM), 1530VP 型, LEO 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 碳纳米管辐照前化学修饰

(1) 碳纳米管的纯化。将 1 g 碳纳米管放入 50 mL 浓硝酸中, 140 $^{\circ}\text{C}$ 回流 4 h。冷却后, 4000 r/min 离心 2 min, 去掉上层暗褐色液体。用去离子水反复洗涤离心, 直至溶液 pH 值约为 6, 沉淀烘干。此法制备样品为样品 a。

(2) 碳纳米管的氧化。0.1 g 样品 a 中依次加入 15 mL 浓硝酸和 45 mL 20% 的发烟硫酸, 容器封口, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下超声波清洗 24 h。产物用去离子水洗涤, 4000 r/min 离心 2 min, 去掉上层酸液。用去离子水反复洗涤至中性, 烘干。此法制备样品为样品 b。

(3) 碳纳米管的酰氯化。0.1 g 样品 b 中加入 30 mL 二氯亚砷, 70 $^{\circ}\text{C}$ 回流 24 h, 4000 r/min 离心 2 min, 去掉上层液体。用四氢呋喃(THF)洗涤离心至上层液体为无色透明, 沉淀物烘干, 此法制备样品为样品 c。

(4) 碳纳米管的氨基化。0.1 g 样品 c 中加入 10 mL 癸胺, 90—100 $^{\circ}\text{C}$ 回流 96 h, 4000 r/min 离心 3 min, 去掉上层暗红色液体。用乙醇洗涤, 超声 2 min 后离心, 重复洗涤直到上层的液体为无色透明, 沉淀物烘干, 此法制备样品为样品 D1。

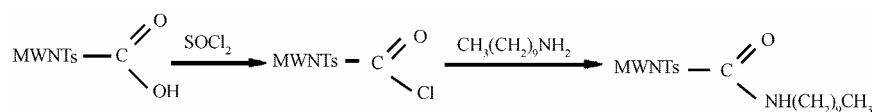
1.2.2 碳纳米管辐照和化学修饰 取 2 份重量均为 0.1 g 的样品 a, 置于钴源辐照 24 h, 吸收剂量分别为 100 和 200 kGy。按照上文描述的氧化、酰氯化 and 氨基化化学过程处理辐照样品, 制得样品 D2 和 D3。

1.2.3 溶解度的测定 将过量氨基化的碳纳米管分散于 20 mL 丙酮或 THF 中, 超声波处理 2 min, 用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤。滤液在室温下放置一周, 再用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤。将滤液作 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 称量干燥的碳纳米管, 计算其溶解度。

1.2.4 碳纳米管修饰后的表征 上述碳纳米管样品的化学修饰过程中和化学修饰后, 均进行拉曼光谱和红外光谱表征。分析修饰后碳纳米管样品的 H、N 元素, 并对其 TGA 分析, 以及 SEM 测试, 以观察纳米管在乙醇中分散度。

2 结果和讨论

通过酰胺化对碳纳米管进行化学修饰, 是研究可溶性单壁碳纳米管和多壁碳纳米管的常用方法^[11, 12], 其基本化学反应可描述如下:



本实验中, 经超声氧化后的 MWNTs(样品 b) 的 FTIR 光谱中存在羧基吸收 $\nu_{\text{C=O}} = 1738 \text{ cm}^{-1}$, 这与文献[12]报道相同, 同时也有 $\nu_{\text{OH}} = 3220 \text{ cm}^{-1}$ 。这表明, 经混合酸氧化后 MWNTs 的表面出现了羧基。化学修饰过程中间产物(样品 b、c 和 D1) 的红外和喇曼光谱与文献[12]报道基本一致。

图 1 为样品 D1 的 FTIR 谱, 羧基和氨基反应后羧基的吸收峰消失, 而在 1647 cm^{-1} 出现酰胺特征吸收带: 酰胺 I 带(羰基吸收)。在 3300 cm^{-1} 附近出现 N-H 的伸缩振动吸收峰, 在 2900 cm^{-1} 附近出现一组 C-H 的伸缩振动吸收峰。这些均证明缩合反应使碳纳米管和癸胺通过酰胺键结合起来。

大部分修饰的化学反应主要发生在碳纳米管的端口, 因为碳纳米管的端头是由碳的五元环和六元环组成的半球形, 氧化作用可将该端头打开并转化为羧基, 从而与其他的化学试剂发生反应。而碳纳米管的管壁主要是由六元环组成的, 不容易被氧化作用打开, 所以管壁不容易进行化学修饰。碳纳米管管径比极大, 仅在纳米管的两个端口连接上可溶性化学基团, 虽在一定程度上能提高碳纳米管在有机溶剂中的溶解度, 但是其作用相当有限, 对 MWNTs 更是如此。经 γ 射线辐照, MWNTs 的表面结构发生了一定程度的变化, 部分 C-C 键被打断, 从而在管壁表面出现像端口一样的缺陷, 更多的活

性碳原子裸露出来,为进一步的化学氧化和化学修饰提供了更大的可能。

辐照后碳纳米管化学修饰的中间产物和最终产物的喇曼光谱,与辐照前相比无可觉察到的差别,这表明 γ 辐照并未导致碳纳米管基本结构的崩溃。

图2是已修饰碳纳米管的N、H含量与辐照剂量的关系。辐照剂量为0、100、200 kGy时,N含量分别为0.38%、0.56%和0.75%;H含量分别为0.67%、0.90%和1.27%。N、H含量与纳米碳管上连接的癸胺数量线性相关,该分析表明,纳米碳管上连接的癸胺量随辐照剂量增加而增加。

图3为该碳纳米管样品的热重分析结果,也表明连接在其上的化学基团随辐照剂量的增加而增加。

由此可见,连接在碳纳米管壁上功能性化学基团的浓度对吸收剂量是灵敏的。在功能性的化学修饰前辐照碳纳米管,可增加连接在其管壁上的可溶性化学基团,从而增加碳纳米管的分散度或溶解度。本实验发现,经化学修饰后的碳纳米管易溶解于丙酮、四氢呋喃等溶剂,溶液放置数周无沉降,未辐照而修饰的碳纳米管在四氢呋喃中的饱和溶解度为0.38 mg/mL,辐照100 kGy可使其增至0.51 mg/mL。

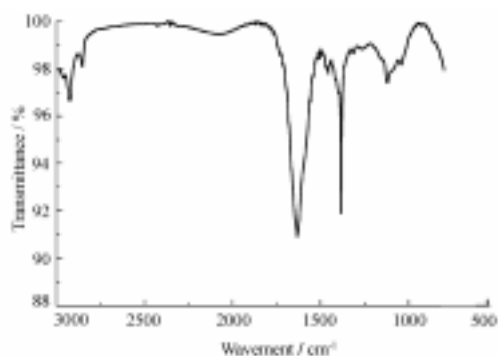


Fig.1 FTIR spectra of chemically modified MWNTs without irradiation

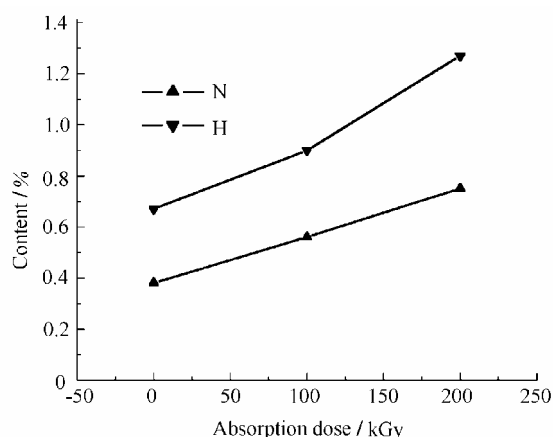


Fig.2 N and H contents in functional MWNTs irradiated to different doses by ^{60}Co gamma-rays

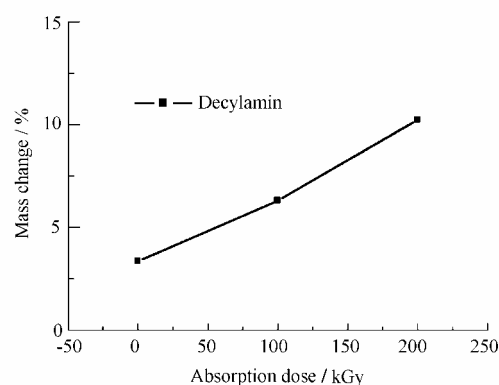


Fig.3 Mass change of functional MWNTs irradiated to different doses by ^{60}Co γ -rays

用扫描电子显微镜可直接观察纳米碳管,以考察、比较化学修饰前后的纳米碳管在有机溶剂中的分散性。图4左是未修饰碳纳米管的SEM图,大量碳纳米管缠绕在一起。图4右为样品D1的SEM图,纳米碳管的分散度明显改善,这是因为,纳米碳管表面连接癸胺后,它们间的静电排斥力增强。

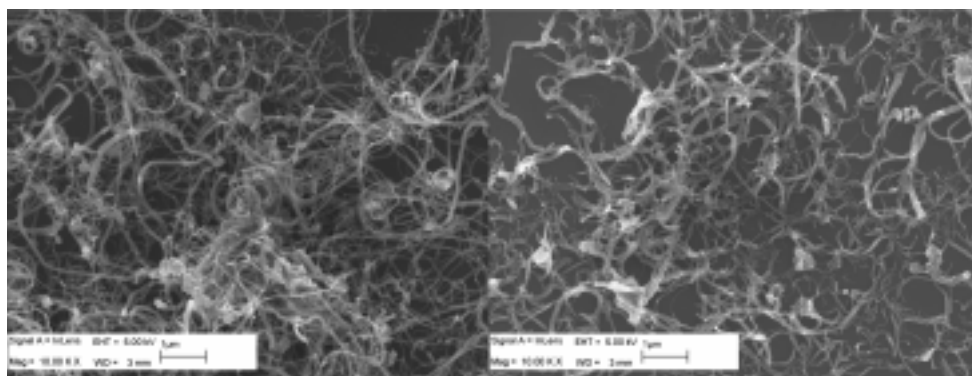


Fig.4 SEM images of functional MWNTs after 100 Gy irradiation (right) and the control (left, without irradiation)

3 结 论

在 200 kGy 剂量范围内,辐照后多壁碳纳米管经化学修饰,连接在其管壁上的羧基浓度随吸收剂量增加而增加,从而改善了多壁碳纳米管的分散性,提高了在有机溶剂中的溶解度。研究表明,化学处理前的 γ 辐照对于碳纳米管的功能化修饰及其在各个领域中的应用,具有重要潜在价值。

参考文献

- 1 Iijima S, Nature, 1991, **354**(6348): 56-58
- 2 Ebbensen T W, Ajayan P W. Nature, 1992, **358** (6383): 220-222
- 3 Tsang S C, Chen Y K, Green M L H, *et al.* Nature, 1994, **372**(6502): 159-162
- 4 Lago R M, Tsang M C, Green M L H, *et al.* Chem Commu, 1995, (13): 1355-1356
- 5 Hinra H, Ebbesen T W, Tanigaki K. Adv Mater, 1995, **7**(3): 275-276
- 6 Liu J, Pinzler A G, Smalley R E, *et al.* Science, 1998, **280**(5367): 1253-1256
- 7 Chen Y, Haddon R C, Smalley R E, *et al.* J Mater Res, 1998, **13**(9): 2423-2431
- 8 Chen J, Hamon M A, Haddon R C, *et al.* Science, 1998, **282**(5386): 95-98
- 9 Mark A Hamon, Chen Jian, HuiHu, *et al.* Adv Mater, 1999, **11**(10): 834-840
- 10 李博, 廉永福, 顾镇南, 等. 高等学校化学学报, 2000, **21**(11): 1633-1635
LI Bo, LIAN Yongfu, GU Zhennan, *et al.* Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, **21**(11): 1633-1635
- 11 Riggs J E, Guo Z X, Sun Y P, *et al.* J Am Chem Soc, 2000, **122**(24): 5879-5880
- 12 Skakalova V, Dettlaff-weglikowska U, Roth S. Diamond and Related Materials, 2004, **13**(2): 296-298

Modification of multi-wall carbon nanotubes, irradiated with γ -rays

GUO Jinxue LI Yuguo WU Shengwei LI Wenxin

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) irradiated with γ -rays were subjected to chemical modification. Products from each chemical treatment were characterized by FTIR and Raman spectroscopy. Elemental and TGA analyses of the modified MWNTs indicated that the concentration of functional groups bound on MWNTs increased with increasing doses, due to defects created on the MWNTs by γ -ray irradiation. Solubility in acetone and DMF of the irradiated and chemically modified MWNTs enhanced considerably in comparison with the control (without irradiation). The study will be of help for exploring novel applications of functional carbon nanotubes.

KEYWORDS MWNTs, γ -ray irradiation, Chemical modification

CLC O615.4