

文章编号: 1674-2869(2017)02-0153-05

醇溶性聚芴分散单壁碳纳米管的研究

侯业智¹, 王康¹, 李昱达², 汪锋^{1*}

1. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205;

2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640

摘要: 采用铃木缩聚反应设计和合成一种新型醇溶性聚合物(PFN), 利用PFN非共价修饰单壁碳纳米管(SWNTs), 实现SWNTs的分散. 复合物(PFN-SWNTs)放置30 d后, 没有沉淀产生, 性能稳定, 解决了SWNTs易聚集的问题. 通过透射电子显微镜、吸收光谱和荧光光谱对复合物进行了详细的表征. 结果表明: 多数SWNTs分散在PFN表面, 说明在超声法条件下PFN对SWNTs有很好的分散效果; PFN与SWNTs通过 π - π 相互作用导致PFN-SWNTs吸收光谱红移; 荧光测试发现部分光生电子转移到SWNTs表面, 聚合物的荧光强度减弱.

关键词: 单壁碳纳米管; 分散; 醇溶性聚芴; 非共价; 复合物

中图分类号: O625.63 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.02.009

Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes with Alcohol-Soluble Polyfluorene

HOU Yezhi¹, WANG Kang¹, LI Yuda², WANG Feng^{1*}

1. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract: As-prepared single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are typically grown as bundles, which offer a hindrance to their extensive applications. A novel alcohol-soluble polyfluorene (PFN) was designed and synthesized by the Suzuki polycondensation and used to solubilize SWNTs through non-covalent strategy in methanol solution. The SWNTs extract was quite stable for at least 30 days without sedimentation. The individualization of SWNTs in methanol after ultrasonication in the presence of PFN was characterized by transmission electron microscopy(TEM), absorption and photoluminescence (PL) spectroscopy. The TEM images of the PFN-SWNT complexes clearly exhibit that most of SWNTs were wrapped in a thin PFN layer, suggesting the PFN can easily disperse SWNTs by ultrasonication. The considerable red-shifts of the absorption spectra of PFN-SWNTs may be attributed to π - π interactions between PFN and SWNTs. The PL spectra reveal that the intensity of emission of the complexes relatively decrease as a result of photoinduced electron transferring between the PFN and SWNTs.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; disperse; alcohol-soluble polyfluorene; non-covalent; complexes

收稿日期: 2017-01-11

基金项目: 国家自然科学基金(51103111); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-0714); 发光材料与器件国家重点实验室开发基金(2014-skllmd-11)

作者简介: 侯业智, 硕士研究生. E-mail: pshouyz@163.com

*通讯作者: 汪 锋, 博士, 副教授. E-mail: pswang@wit.edu.cn

引文格式: 侯业智, 王康, 李昱达, 等. 醇溶性聚芴分散单壁碳纳米管的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(2): 153-157.

HOU Y Z, WANG K, LI Y D, et al. Dispersion of single-walled carbon nanotubes with alcohol-soluble polyfluorene [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(2): 153-157.

单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)自 1993 年被 Iijima 和 IBM 实验室的 Bethune 同时发现以来^[1], 由于具有独特的一维纳米结构及优异的力学、光学、电学和热性能, 激起了广大科研工作者的极大兴趣, 与石墨烯一样成为当前最热门的碳基纳米材料^[2-6]. SWNTs 可以看作是由单层石墨片按照一定的矢量方向卷曲而成的无缝圆筒. 由于碳管结构中存在大量共轭不饱和碳原子, 分子间范德华力作用很大, 极易团聚或缠绕在一起^[7]. 此外, SWNTs 的表面完整光滑, 几乎不溶于常见溶剂, 且在溶液中易聚集成束, 影响了它在复合体系或溶液中的分散性, 严重限制了 SWNTs 实际的应用价值. 因此, 如何对碳管进行表面修饰和功能化从而获得分散性良好的 SWNTs 成为碳管研究领域的走向实用的关键问题^[8-12].

SWNTs 表面引入功能性官能团增加其分散性主要有 2 种途径: 化学成键共价修饰和非共价修饰. 共价键改性法是对碳管表面进行改性处理, 使管壁或两端产生缺陷或引入其他官能团^[13]. 科研人员通常在 SWNTs 中加入硫酸、硝酸等强酸性物质, 使 SWNTs 表面形成亲水基团, 在水溶液中的分散性明显增加. 但是这种化学共价修饰方法往往会破坏碳管原有的 sp^2 结构, 在一定程度上损坏 SWNTs 的共轭体系完整性, 影响碳管的电子传输特性, 限制其在纳米电子器件中的应用. 非共价键修饰法主要通过改性分子与 SWNTs 之间的 π - π 键作用吸附在一起. 这种分子间相互结合力较化学共价结合的弱, 具有不损伤 SWNTs 的 π 电子云体系、保持 SWNTs 电子结构的完整性、操作简便等优点, 近年来受到科研人员的广泛关注^[13]. 非共价功能化一般使用共轭聚合物包裹、离子型表面活性剂助溶、多环芳烃吸附、生物分子缠绕等方法分散 SWNTs. 基于聚芳类共轭高分子与 SWNTs 的杂化材料性能的多样性的特点, 对于该类型非共价复合材料的研究主要集中于有机光电、生物传感、基体掺杂等领域. Fuming Chen 等^[14]使用聚芳类的共轭高分子 PFO、PFO-BT 和 PFO-A 与 HiPCO 方法合成的 SWNTs 进行相互作用, 分离得到大直径碳管的聚合物杂化材料. Nakashima 等^[15]使用手性识别的聚芳类高分子作为桥环, 首次制备了不同光学活性的 SWNTs 的聚合物复合材料.

然而, 目前该杂化材料的研究主要集中于传统的聚芳类聚合物, 复合过程使用大量的甲苯溶剂, 存在成本高、溶剂回收复杂的缺点. 近年来, 醇溶性共轭聚合物界面修饰材料由于在有机光电器

件上的成功应用, 获得了研究者的普遍关注. 该类聚合物的烷基链末端存在强极性基团, 使得聚合物具备一些独特的物理及化学特性. 此外, 聚合物较易溶解在甲醇、乙醇等醇类有机溶剂中, 这有利于降低生产成本及满足工业化生产要求^[16].

到目前为止, 发展一种简单易行而又高效的碳纳米管的复合方法仍然是碳纳米管研究领域的一个重要课题. 本文以分子识别的方法复合碳纳米管为主题, 采用新型醇溶性聚芳(alcohol-soluble polyfluorene, PFN)非共价修饰碳纳米管, 通过超声震荡减弱碳管间的范德华力, 将聚合物 PFN 包覆于 SWNTs 表面, 然后用高速离心法将 SWNTs 悬浮液进行纯化, 除去悬浮液中石墨碎片、金属及金属氧化物等杂质, 制备了一种分散性良好、能够长期稳定保存的醇溶性碳管复合材料(PFN-SWNTs). 最后, 通过紫外可见分光光度法、荧光分光光度法以及透射电镜等表征手段对复合材料的复合体系进行表征. 本文采用的研究方法不但适合于聚芳/碳纳米管杂化体系, 同时对其它化合物可控非共价修饰 SWNTs 的研究具有指导意义.

1 实验部分

1.1 试剂和原料

正丁基锂、2,7-二溴芴、2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷、四丁基溴化铵、三苯基硼四合钼为 TCI 公司产品; SWNTs 购于 Sigma-Aldrich 公司; 其他各种试剂均为市售分析纯. 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴的合成见参考文献^[16].

1.2 实验仪器

^1H -MNR 波谱使用 Agilent Technologies 400MR 核磁共振波谱仪进行材料表征, 内标为四甲基硅(TMS), 溶剂为氘代氯仿; 离心机使用日本 Hitachi 公司的 CR22G 型号的高速离心机; 透射电子显微镜(TEM)使用日本 JELO 公司的 100CX 透射电子显微镜进行材料测试; 紫外/可见(UV/Vis)吸收光谱使用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda 35 UV/Vis 紫外/可见吸收光谱仪进行材料测试; 光致发光光谱(PL)使用 Jobin-Yvan 荧光光谱仪进行材料测试.

1.3 材料的合成

2,7-二溴-9,9-双[3'-(*N,N*-二甲基氨基)丙基]芴和聚[9,9-二(3'-(*N,N*-二甲胺基)丙基)-2,7-芴]-交-2,7-(9,9-二辛基芴)(PFN)的合成路线如图 1 所示.

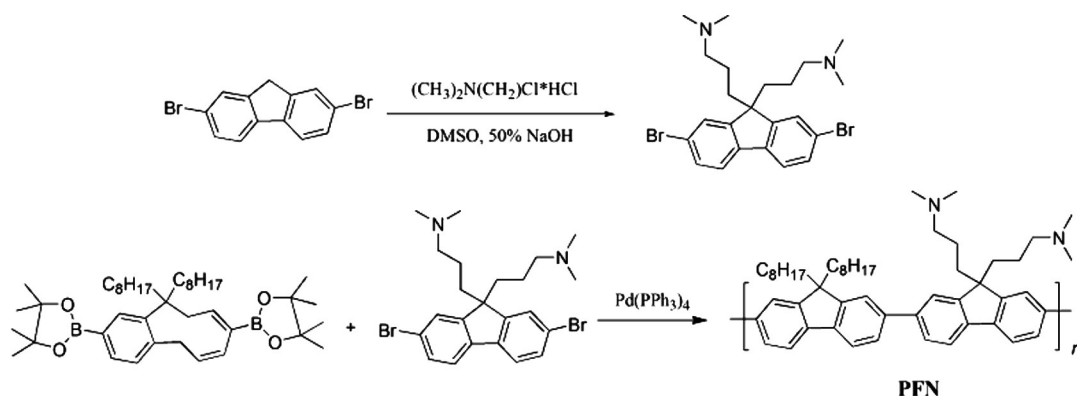


图1 单体和聚合物 PFN 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of the monomer and polymer PFN

1.3.1 2,7-二溴-9,9-双[3'-(*N,N*-二甲基氨基)丙基]芴的合成 在氮气保护的条件下,在圆底烧瓶中分别加入 2,7-二溴芴 4.0 g (12 mmol)、70 mL 二甲基亚砜和四丁基溴化铵 (80 mg). 搅拌均匀后,滴加 8.0 mL 的 50% 的氢氧化钠水溶液,室温反应 30 min,然后缓慢滴加 4.6 g (38 mmol) *N,N*-二甲基氯丙胺,反应混合物在室温下搅拌过夜. 反应物用三氯甲烷萃取、饱和食盐水洗涤、无水硫酸镁干燥后,蒸馏溶剂得到固体粗品. 用乙醇对粗品进行重结晶后得到白色的晶状固体 3.4 g,产率约 52%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), 7.81 (d, 2H, fluorene ring), 7.69 (s, 2H, fluorene ring), 7.54 (d, 2H, fluorene ring), 2.02 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{N}$), 1.90 (m, 16H, $-\text{NCH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 0.58 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$).

1.3.2 PFN 的合成 聚合物的合成是通过 Suzuki 偶联反应获得,将纯化后的 2,7-二溴-9,9-双[3'-(*N,N*-二甲基氨基)丙基]芴 (250 mg) 和 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴 (325 mg) 溶解在 10 mL 的甲苯和 2 mL 碳酸钠 (2 mol/L) 水溶液中,依次加入催化剂四(三苯基膦)钯 (10 mg) 和表面活性剂,随后将混合物在氩气氛围下搅拌回流 24 h. 反应完毕冷却至室温后,除去副产物和催化剂残余物等得到固体产品 PFN (0.31 g),产率约 79%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), 7.81 (4H, fluorene ring), 7.65 (8H, fluorene ring), 1.98 (24H, $-\text{NCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{N}$), 1.15 (m, 24H, H-alkyl), 0.79 (m, 10H, H-alkyl).

1.3.3 水/醇溶单壁碳纳米管复合材料的制备 准确称取 6 mg PFN 固体,加入 10 mL 甲醇,配制成质量分数约为 0.06 % 的 PFN 溶液. 将 SWNTs (4 mg) 加入 PFN 的甲醇溶液,超声 6 h,得到黑色悬浮液. 接着在 18 000 r/min 的转速下离心 24 h 分离得到杂质,干燥后质量为 7.2 mg. 取出上层黑色清液,得

到分散较为均匀的醇溶性 SWNTs 液体. 制备的复合材料记为 FPN-SWNTs, 收率为 28%.

2 结果与讨论

2.1 SWNTs 的分散

SWNTs 的分散方法见实验部分. 如图 2(a) 和图 2(c) 所示,即使是经过长时间的超声 SWNTs 在甲醇溶剂中仍然不能稳定分散,超声停止后碳管就絮沉. 其主要原因是 SWNTs 的光滑表面有较高的表面能,碳管分子间倾向于相互聚集以减少表面积,因此不容易被大多数有机溶剂浸润^[13]. 然而,聚合物 PFN 修饰的 SWNTs 在有机溶剂甲醇中的分散性明显提高,收集的上层清液呈黑色,如图 2(b) 所示. 清液放置 30 d 后,复合物的甲醇溶液仍然很稳定,瓶底没有沉淀产生,如图 2(d) 所示.

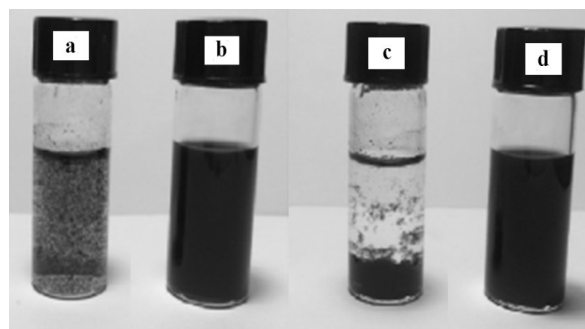


图2 (a) 甲醇和 SWNTs 的悬浮液, (b) PFN-SWNTs 的清液, (c) 甲醇和 SWNTs 的悬浮液放置 30 d, (d) PFN-SWNTs 的清液放置 30 d 的分散效果图

Fig. 2 Photographs of (a) suspension of SWNTs in methanol, (b) methanol extracts of SWNTs with PFN, (c) suspension of SWNTs in methanol after standing for 30 d and (d) methanol extracts of SWNTs with PFN after standing for 30 d

2.2 复合材料形貌

为了更深入地研究超声分散法对 SWNTs 分散

效果的影响,通过透射电镜对水/醇溶性的单壁碳纳米管复合材料 PFN-SWNTs 的薄膜进行表面形貌测试,如图3所示. 图3(a)、图3(b)和图3(c)分别是金属铜网衬底的 100 nm、200 nm 以及 500 nm 局部透射电镜图. 从图3可以清晰地看出,单壁碳纳米管以单根形式均匀分散在聚合物表面,超声波提供的能量比较大,震荡一定时间后,它可以使团聚的单壁碳纳米管分散成单根的碳纳米管,随后聚合物会迅速地包覆在碳纳米管的表面,减小或消除碳纳米管间的相互作用力,使团聚的碳纳米管分散成单根,聚合物与碳纳米管之间以较强的 π - π 相互作用,从而达到较为理想的分散碳纳米管效果^[13].

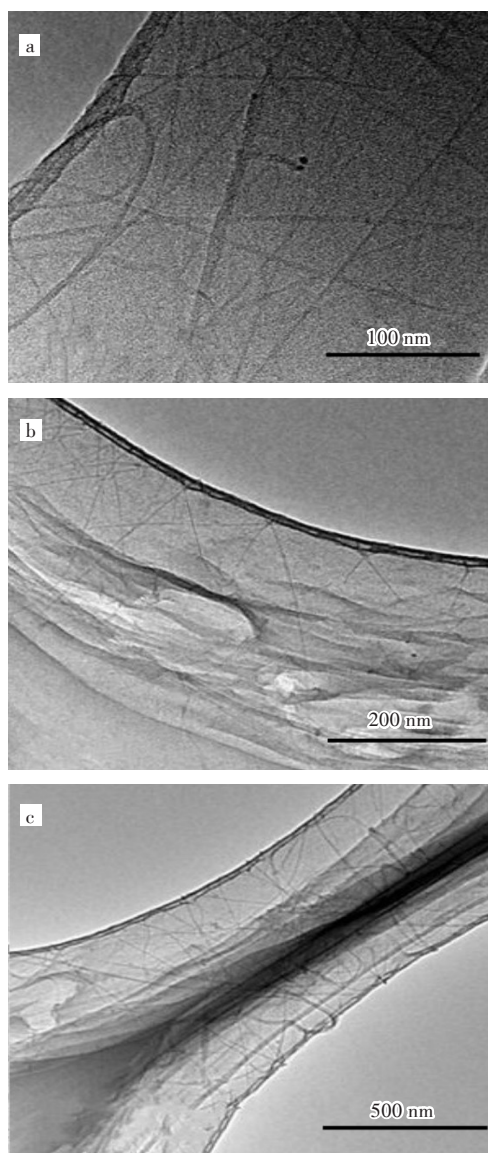


图3 不同放大尺寸下 PFN-SWNTs 的透射电镜图
(a) 100 nm; (b) 200 nm; (c) 500 nm

Fig. 3 TEM images of the PFN-SWNTs complex at different magnifications (a) 100 nm, (b) 200 nm and (c) 500 nm

2.3 紫外可见吸收光谱

聚合物 PFN 与 SWNTs 的相互作用可以通过吸收光谱表征,如图4所示. 从图4(a)可知,PFN 甲醇溶液分别在 220 nm、234 nm 及 408 nm 左右处有较强的吸收峰^[15]. 而当聚合物 PFN 包覆在 SWNTs 的表面上形成 PFN-SWNTs 复合物时,可见吸收光谱发生了显著的变化. 对比发现 PFN-SWNTs 在 408 nm 的吸收强度有所增强,并在 525 nm、611 nm、673 nm、748 nm、821 nm 及 890 nm 产生了新的吸收峰,如图4(b)所示. 新的吸收峰来自复合体系中碳纳米管的吸收. 紫外可见吸收光谱证明 PFN 与 SWNTs 存在较强的 π - π 相互作用,两者通过超分子相互作用形成比较稳定的复合物.

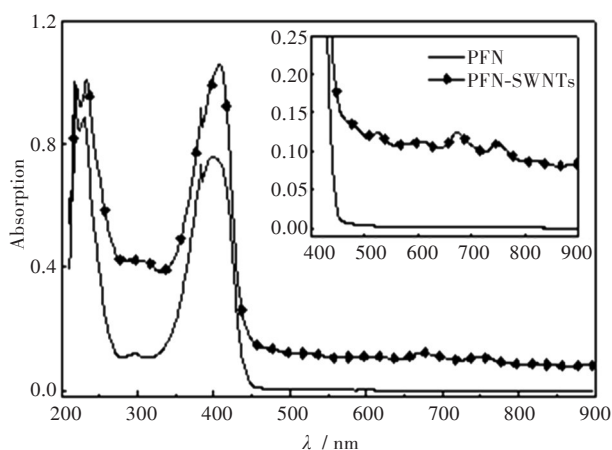


图4 PFN-SWNTs 和 PFN 在甲醇溶液中的紫外可见吸收光谱及 400 nm~900 nm 的局部放大图(插图)

Fig. 4 UV-Vis spectra of PFN-SWNTs and PFN in methanol solution and expansion of the spectra in the region of 400 nm~900 nm(inserted)

2.4 荧光光谱

PFN 和 PFN-SWNTs 的荧光(PL)光谱如图5所示. PFN 在 380 nm 紫外光的激发下,发射典型蓝色荧光,在甲醇溶液中的 PL 谱的峰值在 428 nm,荧光强度为 1 000,同时在 453 nm 处有一个电子振动引起的肩峰. 当 PFN 吸附在 SWNTs 表面,荧光强度减弱至 900,说明 PFN 与 SWNTs 形成光生电子转移复合物,即聚合物 PFN 在激发光源作用下,部分激子转移到 SWNTs,导致聚合物的荧光强度减弱. 目前多数有机芳香分子或聚合物吸附在 SWNTs 表面之后,荧光几乎完全发生淬灭,主要原因是有机芳香分子或聚合物与 SWNTs 形成不发荧光的基态复合物,导致有机分子荧光淬灭^[14]. 对于 PFN 吸附在 SWNTs 表面上仍保持一定强度荧光,将在 SWNTs 的荧光标记、可视化操纵和生物体系等方面具有一定的应用前景.

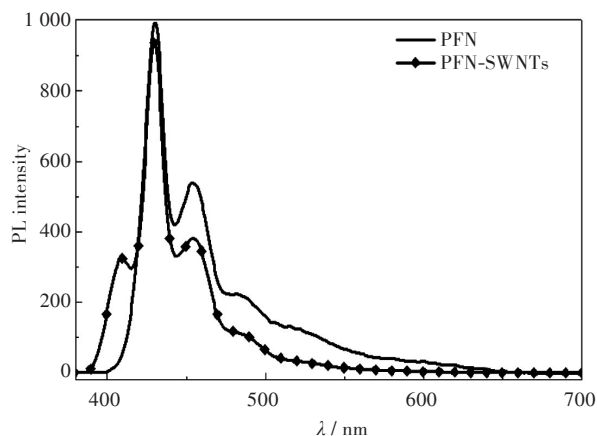


图5 PFN-SWNTs和PFN在甲醇溶液中的荧光光谱

Fig. 5 PL spectra of PFN-SWNTs and PFN in methanol solution

3 结 语

本文主要通过超声分散法将共轭聚合物PFN包覆在SWNTs表面,制备了一种具有醇溶性的复合材料PFN-SWNTs.通过TEM对复合材料的形貌进行了研究,发现SWNTs多以单根形式均匀分散在聚合物表面.从PFN复合前后吸收光谱变化可以看出聚合物与碳纳米管表面有较强的分子作用,形成较稳定的复合物.复合物PFN-SWNTs的荧光有所减弱,说明PFN与SWNTs之间可能存在电荷转移.采用的研究方法不但适合于PFN-SWNTs体系,同时对其它有机芳香分子可控修饰碳管的研究具有一定的指导意义.

参考文献:

- [1] IJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. *Nature*, 1993, 364 (6430): 603-605.
- [2] AITOLA K, SVEINBJÖRNSSON K, CORREA-BAENA J P, et al. Carbon nanotube-based hybrid hole-transporting material and selective contact for high efficiency perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(2): 461-466.
- [3] 张维, 王升高, 皮晓强, 等. 氨等离子体改性对碳纳米管氧还原性能的影响[J]. *武汉工程大学学报*, 2016, 38(3): 244-248.
ZHANG W, WANG S G, PI X Q, et al. Effect of ammonia plasma modification on oxygen reduction performance of carbon nanotube [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2016, 38(3): 244-248.
- [4] 王升高, 孔曾杰, 蒋宗炎, 等. 金属镍在碳纳米管薄膜上的电结晶[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(3): 48-51.
WANG S G, KONG Z J, JIANG Z Y, et al. Electrocrystallization of nickel on carbon nanotubes film [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2013, 35(3): 48-51.
- [5] ZHAO M Q, REN C E, LING Z, et al. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 339-345.
- [6] HUANG J Q, XU Z L, ABOUALI S, et al. Porous graphene oxide/carbon nanotube hybrid films as interlayer for lithium-sulfur batteries [J]. *Carbon*, 2016, 99: 624-632.
- [7] SHI Y H, REN L L, LI D Q, et al. Optimization conditions for single-walled carbon nanotubes dispersion [J]. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2013, 3(1): 6-12.
- [8] LAIRD E D, LI C Y. Structure and morphology control in crystalline polymer-carbon nanotube nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(8): 2877-2891.
- [9] POLO-LUQUE M L, SIMONET B M, VALCÁRCEL M. Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 47(6): 99-110.
- [10] CASTILLO J J, ROZO C E, CASTILLO-LEÓN J, et al. Computational and experimental studies of the interaction between single-walled carbon nanotubes and folic acid [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 564(10): 60-64.
- [11] HIRANO A, TANAKA T, URABE Y, et al. Purification of single-wall carbon nanotubes by controlling the adsorbability onto agarose gels using deoxycholate [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(17): 9816-9823.
- [12] SEO J-W T, YODER N L, SHASTRY T A, et al. Diameter refinement of semiconducting arc discharge single-walled carbon nanotubes via density gradient ultracentrifugation [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4: 2805-2810.
- [13] KOMATSU N, WANG F. A comprehensive review on separation methods and techniques for single-walled carbon nanotubes [J]. *Materials*, 2010, 3(7): 3818-3844.
- [14] CHEN F M, WANG B, CHEN Y, et al. Toward the extraction of single species of single-walled carbon nanotubes using fluorene-based polymers [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(10): 3013-3017.
- [15] OZAWA H, FUJIGAYA T, NIIDOME Y, et al. Rational concept to recognize/extract single-walled carbon nanotubes with a specific chirality [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2011, 133(8): 2651-2657.
- [16] HUANG F, WU H B, WANG D L, et al. Novel electroluminescent conjugated polyelectrolytes based on polyfluorene [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(4): 708-716.