

## $\gamma$ 辐照后 MWNTs 的水溶性修饰

郭金学<sup>1,2</sup> 李文新<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

<sup>2</sup> (中国科学院研究生院 北京 100049)

**摘要** 为开展碳纳米管的生物效应研究,多壁碳纳米管经 $\gamma$ 辐照后与葡糖胺进行共价连接,得到水溶性较好多壁碳纳米管。拉曼光谱显示, $\gamma$ 辐照影响了多壁碳纳米管的表面结构,在其表面产生了一定量的缺陷。元素分析和热重分析表明,经过 $\gamma$ 辐照后修饰的多壁碳纳米管表面连接了更多的葡糖胺,且其浓度随 $\gamma$ 辐照剂量的增加而增加,结果导致多壁碳纳米管在水中的溶解度相比未辐照进行修饰的多壁碳纳米管有明显提高。利用 $\gamma$ 辐照后多壁碳纳米管表面缺陷增多,为碳纳米管的修饰和进一步应用提供了新的思路。

**关键词** 多壁碳纳米管,  $\gamma$ 辐照, 水溶性, 化学修饰

**中图分类号** TB383, O612.4, TL1

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)发现于1991年<sup>[1]</sup>,1992年电弧放电法制备克量级的碳纳米管获得成功<sup>[2]</sup>。CNTs系由单层或多层石墨片围绕中心按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米管<sup>[3]</sup>,包括单壁碳纳米管(Single-walled carbon nanotubes, SWNTs)和多壁碳纳米管(Multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)。CNTs结构以六边形为主,还包括五边形和七边形的不规则结构,碳原子以 $SP^2$ 杂化为主,网格结构的弯曲和缺陷可形成一定结构的 $SP^3$ 杂化键<sup>[4-10]</sup>。CNTs的特殊准一维中空管结构使其具有独特的电学、磁学、场力学性能,有望在分子器件、电子、复合材料、化学催化以及生物医药等领域得到应用<sup>[6-10]</sup>,但CNTs溶解性较差的缺点,严重影响其应用前景。

CNTs的结构使之具有特殊的化学反应性,这为改善和消除CNTs的缺点提供了可能。CNTs管壁主要由 $SP^2$ 杂化碳原子构成,但在管壁缺陷与端口裸露处是 $SP^3$ 杂化键,有较高的化学活性,可由各种化学对CNTs进行化学修饰,使CNTs功能化。 $SP^3$ 杂化碳原子氧化得到羧基,再作功能化修饰,可得到能溶解于有机溶剂或水的CNTs,这方面的研究已经取得很大进展<sup>[11-15]</sup>。然而,功能化修饰的CNTs在水或有机溶剂中的溶解度,尚不能令人满意,解决这一难题的途径,可能还在于增加CNTs的 $SP^3$ 杂化碳原子数量,以提高CNTs功能化

修饰程度。我们曾用癸胺修饰 $\gamma$ 射线辐照的MWNTs<sup>[16]</sup>,发现其在丙酮和四氢呋喃中的溶解度有较大幅度的提高,且修饰基团浓度与吸收剂量成线性关系。近年来碳纳米材料的生物效应和毒性研究发现,修饰有不同化学基团的富勒烯的细胞毒性明显不同,且水溶性越好的富勒烯衍生物的细胞毒性越小<sup>[17,18]</sup>。因此,使用 $\gamma$ 辐照技术研制不同水溶性的CNTs,可深入了解碳纳米管的生物效应和毒性。

本工作用 $\gamma$ 射线辐照的MWNTs进行水溶性功能化修饰,用元素分析和热重分析等手段研究功能化修饰基团数量与 $\gamma$ 射线吸收剂量之间的关系,最后对吸收不同剂量后的MWNTs的溶解度进行比较,以研究 $\gamma$ 射线辐照对MWNTs功能化修饰的影响,为研究不同水溶解度CNTs的生物效应奠定基础。

### 1 实验

#### 1.1 实验原料和仪器

碳纳米管(多壁、直径60—100nm、长度0.1—6 $\mu$ m,深圳纳米港有限公司),葡糖胺(99%,ALDRICH),金属钠,硝酸、二氯亚砷、四氢呋喃、乙醇皆为分析醇,发烟硫酸(20%)为化学纯,实验室用水为去离子水。

离心机(4000r/m)、Percisa125A电子天平、超声波清洗器(200W),真空干燥箱。钴源强

国家自然科学基金(10475109)资助

第一作者:郭金学,男,1978年6月出生,2001年毕业于山东师范大学,现为中国科学院上海应用物理研究所博士研究生,纳米材料和生物医用材料专业

收稿日期:初稿 2005-12-22,修回 2006-04-28

$2.3 \times 10^{15} \text{Bq}$ 。

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 VARIOELIII, Elenentar 公司; 热分析仪 (TGA), STA49C 型, Netasch 公司; 扫描电镜 (SEM), 1530VP 型, LEO 公司; 透射电镜 (TEM), JEM-2010, JEOL 公司。

## 1.2 实验方法

**1.2.1 MWNTs 的纯化** 将 1g 碳纳米管放入 50mL 的浓硝酸中,  $140^\circ\text{C}$  回流 4h。冷却后, 4000r/m 离心 5min, 去掉上层暗褐色的液体。用去离子水反复洗涤离心, 直至溶液 pH 值约为 6, 沉淀烘干, 得到纯化后的碳纳米管。

**1.2.2 MWNTs 的  $\gamma$  射线辐照** 0.5g 纯化后的碳纳米管 5 份, 在钴源中辐照至 50、100、150、200 或 250kGy。

**1.2.3 MWNTs 的氧化** 未辐照和 5 个辐照碳纳米管各取 0.1g, 加入 15mL 浓硝酸和 45mL 20% 的发烟硫酸, 容器封口,  $60^\circ\text{C}$  下在超声波清洗器中超声 24h。用去离子水洗涤, 4000r/m 离心 5min, 去掉上层的酸液。用去离子水反复洗涤至中性, 烘干, 得到 6 份氧化的碳纳米管。

**1.2.4 MWNTs 的酰氯化** 6 份氧化后的碳纳米管各取 0.1g, 加入 30mL 二氯亚砷,  $70^\circ\text{C}$  回流 24h, 4000r/m 离心 5min, 去掉上层液体。然后用四氢呋喃 (THF) 洗涤离心至上层液体为无色透明, 沉淀物烘干, 得到 6 份酰氯化碳纳米管。

**1.2.5 MWNTs 修饰葡糖胺** 按照文献[15]所报道的方法, 取 6 份酰氯化碳纳米管各 0.1g, 分散到 50mL THF 中, 加入约黄豆粒大小的金属钠, 以去掉溶液中的水, 然后加入 1.5g 葡糖胺在室温 (约  $25^\circ\text{C}$ ) 下回流搅拌 48h。产物在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥, 然后超声分散在去离子水中, 用  $0.22\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤, 得到 6 份葡糖胺修饰的碳纳米管。

**1.2.6 溶解度的测定** 分别取过量的 6 份葡糖胺修饰的碳纳米管分散于 100mL 水中, 超声处理 2min, 然后用  $0.22\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤。滤液在室温下放置一周后再用  $0.22\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤, 滤液在  $60^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥, 称量干燥后的碳纳米管, 得到其溶解度。

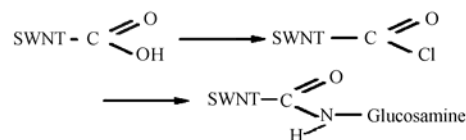
## 2 结果和讨论

经 250kGy 辐照的 MWNTs 的 TEM 照片 (见图 1) 显示, 碳纳米管依然保持其基本结构, 这表明在本实验的吸收剂量范围内, 碳纳米管的结构未遭破坏。



Fig.1 TEM image of MWNTs irradiated to 250kGy by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays

MWNTs 酰胺化是化学修饰碳纳米管的常用方法<sup>[11-15]</sup>, 葡糖胺修饰的碳纳米管也可由此反应机理实现, 其基本化学反应是碳纳米管表面的  $\text{SP}^3$  杂化碳原子氧化为羧基, 然后酰氯化后再与氨基结合成酰胺键, 从而把葡糖胺共价连接到纳米管上:



葡糖胺修饰后样品的 FTIR 谱中 (图略), 在  $1647\text{cm}^{-1}$  是酰胺 I 带 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 的特征吸收带,  $1540\text{cm}^{-1}$  是酰胺 II 带 ( $\text{C}-\text{N}$ ) 的特征吸收峰, 说明碳纳米管的表面已修饰有葡糖胺。

多壁碳纳米管的拉曼光谱有两个特征吸收峰: D 峰和 G 峰, D 峰代表  $\text{SP}^3$  杂化的碳原子数目, G 峰代表  $\text{SP}^2$  杂化的碳原子数目。图 2 为辐照前后样品的拉曼光谱图。从图 2 可见, 辐照前的 D 峰低于 G 峰, 辐照后的 D 峰增至高于 G 峰, 表明  $\gamma$  射线辐照使碳纳米管的表面缺陷增多, 也增多了  $\text{SP}^3$  杂化的碳原子数目, 这为提高碳纳米管表面修饰效果提供了可能。

从碳纳米管与葡糖胺的连接反应可知, 碳纳米管上修饰的葡糖胺浓度与元素 N、H 的含量线性相关, 可用修饰后碳纳米管中 N、H 的含量反映碳纳米管表面修饰的葡糖胺的浓度。葡糖胺修饰后的碳纳米管的 N、H 元素含量 (见图 3) 表明: N、H 的含量随吸收剂量的增加而增加, 可见在本实验剂量范围内, 碳纳米管上修饰的葡糖胺浓度随剂量增加而线性增加。

热重分析中, 样品在氩气气氛中加热到  $800^\circ\text{C}$  时, 碳纳米管未受损坏, 但其连接的基团均从其表面脱落, 因此用热重分析可通过功能基团的退修饰分析或表征碳纳米管表面修饰功能基团数量。葡糖

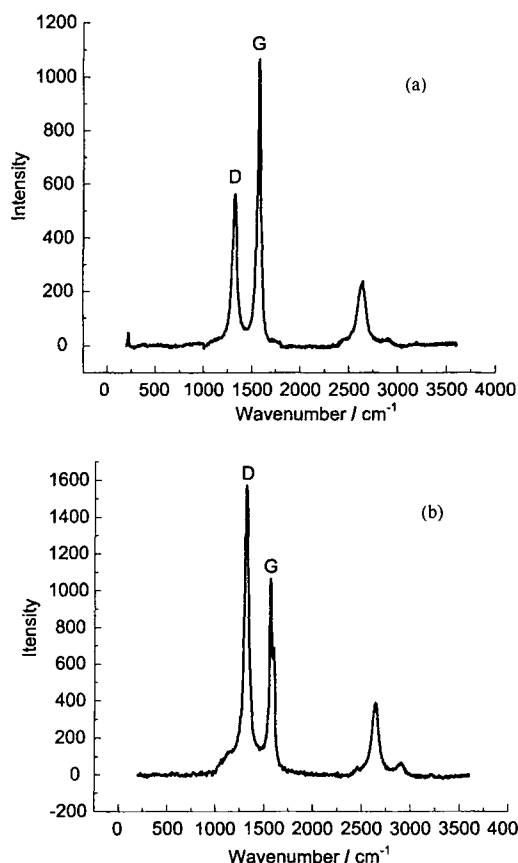


Fig.2 Raman spectra of MWNTs before (a) and after (b) 250kGy irradiation

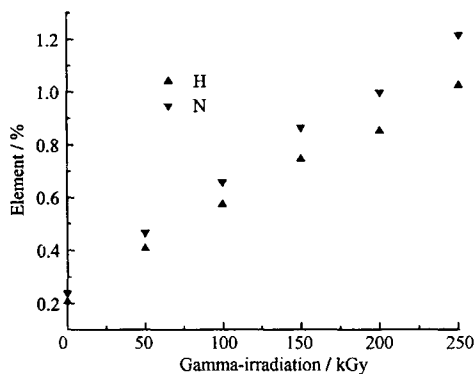


Fig.3 N and H contents in functional MWNTs irradiated to different doses

胺修饰后碳纳米管的热重分析的结果 (见图 4), 也表明连接在碳纳米管上葡糖胺数量随着吸收剂量的增加而线性增加。

碳纳米管连接上水溶性的葡糖胺后, 应可改善其水溶性。图 5 所示, 未辐照碳纳米管的水溶解度是 0.087mg/mL, 辐照并化学修饰后, 碳纳米管溶解度显著提高, 且随剂量增加而增加, 250kGy 时溶解度达到 0.161mg/mL。由此可见, 辐照处理后的化学功能修饰技术可增加碳纳米管上共价连接的功能基

团葡糖胺浓度, 提高碳纳米管在水中的溶解度。现有纳米碳簇的毒理实验表明, 溶解性对于细胞毒性的影响甚大<sup>[17,18]</sup>, 研制水溶性碳纳米管, 特别是溶解度可控的碳纳米管, 对于碳纳米管生物效应研究及其生物医药领域应用具有重要意义。

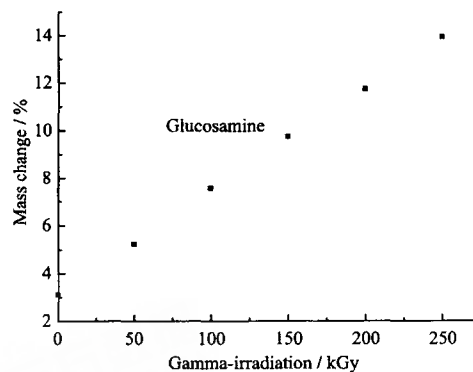


Fig.4 Mass loss of functional MWNTs irradiated to different doses

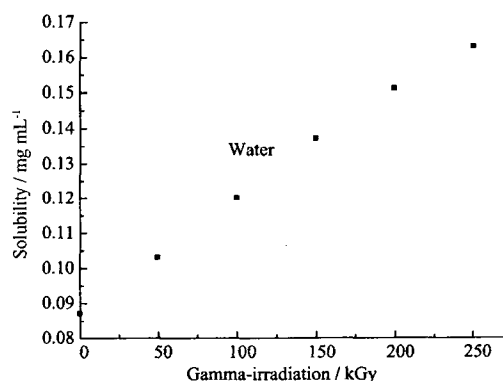


Fig.5 Water solubility of functional MWNTs irradiated to different doses

### 3 结论

在 250kGy 的剂量范围内,  $\gamma$  射线辐照会使 MWNTs 的表面产生缺陷, 碳纳米管表面  $SP^3$  杂化的碳原子增加。辐照后的 MWNTs 经过葡糖胺修饰后, 共价连接在其表面上的葡糖胺官能团数量随剂量增加而线性增加, 其水溶性也随着剂量增加而增加。利用  $\gamma$  射线辐照技术提高碳纳米管的水溶性, 研制不同水溶性的纳米管, 对于研究纳米管的生物效应和毒性具有重要的意义, 相关研究工作已在进行中。

### 参考文献

- 1 Iijima S. Nature, 1991, 354(6348): 56-58
- 2 Ebbesen T W, Ajayan P W. Nature, 1992, 358(6383): 220-222

- 3 Thomas W E. Phys Today, 1996, **49**(6): 26-31
- 4 Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Physical properties of carbon nanotubes. 北京世界图书出版公司北京公司, 2003. 25-32
- 5 Mintmire J W, White C T. Carbon, 1995, **33** (7): 893-902
- 6 Yamabe T. Synth Met, 1995, **70** (1-3): 1511-1518
- 7 Cook J S J, Green M L. Chem Ind, 1996, **8**(16): 600-603
- 8 Rao C N R, Sen R, Govindaraj A. Curr Opin Solid State Mater Sci, 1996, **1**(2): 279-284
- 9 Thomas W E. Annu Rev Mater Sci, 1994, **24**(8): 235-236
- 10 Philip B. New Sci, 1996, **151**(2037): 28-31
- 11 Hinra H, Ebbesen T W, Tanigaki K. Adv Mater, 1995, **7**(3): 275-276
- 12 Liu J, Pinzler A G, Smalley R E, *et al.* Science, 1998, **280**(5367): 1253-1256
- 13 Chen Y, Haddon R C, Smalley R E, *et al.* J Mater Res.1998, **13**(9): 2423-2431
- 14 Chen J, Hamon M A, Haddon R C, *et al.* Science, 1998, **282**(5386):95-98
- 15 Pompeo F, Resasco D E. Nano Letters, 2002, **2**(4): 369-373
- 16 GUO Jinxue, LI Yuguo, WU Shengwei, *et al.* Nanotechnology, 2005, **16**(10): 2385-2388
- 17 Sayes C M, Fortner J D, Colvin V L, *et al.* Nano Letters, 2004, **4**(10):1881-1887
- 18 Sayes C M, Gobinb A M, Colvin V L, *et al.* Biomaterials, 2005, **26**(36):7587-7595

### Modification of water-soluble MWNTs after $\gamma$ -irradiation

GUO Jinxue<sup>1,2</sup> LI Wenxin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

<sup>2</sup>(Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**ABSTRACT** Water-soluble multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were obtained by functionalizing MWNTs with glucosamine after  $\gamma$ -ray irradiation. Products after 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 irradiation dose, due to increased defects of the MWNTs induced by  $\gamma$ -irradiation. Water solubility of MWNTs modified with glucosamine after irradiation enhanced considerably. The results provide a novel access for functionalizations and applications of carbon nanotubes.

**KEYWORDS** MWNTs,  $\gamma$ -ray irradiation, Water solubility, Chemical modification

**CLC** TB383, O612.4, TL1



## $\gamma$ 辐照后MWNTs的水溶性修饰

作者: [郭金学](#), [李文新](#), [GUO Jinxue](#), [LI Wenxin](#)

作者单位: [郭金学, GUO Jinxue \(中国科学院上海应用物理研究所, 上海, 201800; 中国科学院研究生院, 北京, 100049\)](#), [李文新, LI Wenxin \(中国科学院上海应用物理研究所, 上海, 201800\)](#)

刊名: [辐射研究与辐射工艺学报](#) **ISTIC PKU**

英文刊名: [JOURNAL OF RADIATION RESEARCH AND RADIATION PROCESSING](#)

年, 卷(期): 2006, 24(4)

引用次数: 0次

### 参考文献(18条)

- [Iijima S 查看详情](#) 1991(6348)
- [Ebbesen T W, Ajayan P W 查看详情](#) 1992(6383)
- [Thomas W E 查看详情](#) 1996(6)
- [Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S Physical properties of carbon nanotubes](#) 2003
- [Mintmire J W, White C T 查看详情](#) 1995(7)
- [Yamabe T 查看详情](#) 1995(1-3)
- [Cook J S, J. Green M L 查看详情](#) 1996(16)
- [Rao C N R, Sen R, Govindaraj A 查看详情](#) 1996(2)
- [Thomas W E 查看详情](#) 1994(8)
- [Philip B 查看详情](#) 1996(2037)
- [Hinra H, Ebbesen T W, Tanigaki K 查看详情](#) 1995(3)
- [Liu J, Pinzler A G, Smalley R E 查看详情](#) 1998(5367)
- [Chen Y, Haddon R C, Smalley R E 查看详情](#) 1998(9)
- [Chen J, Hamon M A, Haddon R C 查看详情](#) 1998(5386)
- [Pompeo F, Resasco D E 查看详情](#) 2002(4)
- [GUO Jinxue, LI Yuguo, WU Shengwei 查看详情](#) 2005(10)
- [Sayes C M, Fortner J D, Colvin V L 查看详情](#) 2004(10)
- [Sayes C M, Gobinb A M, Colvin V L 查看详情](#) 2005(36)

### 相似文献(10条)

- 会议论文 [郭金学, 李宇国, 吴胜伟, 李文新 多壁碳纳米管  \$\gamma\$  辐照后的化学修饰](#) 2004  
 本工作通过对 $\gamma$ 辐照后的多壁碳纳米管进行有机化学修饰, 每步化学处理后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羧基的浓度随 $\gamma$ 辐照剂量的增加而增加, 其原因与 $\gamma$ 射线辐射在碳纳米管上产生结构上的缺陷有关。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有明显的提高。这一结果为碳纳米管的其他功能化修饰提供了新思路。
- 会议论文 [郭金学, 李宇国, 吴胜伟, 李文新 多壁碳纳米管  \$\gamma\$  辐照后的化学修饰](#) 2005  
 本工作通过对 $\gamma$ 辐照后的多壁碳纳米管进行有机化学修饰, 每步化学处理后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羧基的浓度随 $\gamma$ 辐照剂量的增加而增加, 其原因与 $\gamma$ 射线辐射在碳纳米管上产生结构上的缺陷有关。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有明显的提高。这一结果为碳纳米管的其他功能化修饰提供了新思路。
- 期刊论文 [闫隆, 周广颖, Ahrnad Ishaq, 何绥霞, 巩金龙, 朱德彰 质子束轰击下MWCNTs无定形结构的转变 -核技术2010, 33\(1\)](#)  
 在室温下用70 keV质子束轰击多壁碳纳米管(MWCNTs), 研究了多壁碳纳米管从石墨结构向无定形结构的转变过程。轰击后, MWCNTs外围的石墨结构变成均匀的无定形结构包裹着内部的石墨结构。增大照射量, 这种无定形化的过程继续向MWCNTs内层推进, 直至形成一个中空的中空无定形纳米线结构。质子束轰击引入的MWCNTs的结构转变, 是从外层向内层逐步推进的石墨结构向无定形结构的转变过程。本文对这种结构演化的机理进行了讨论。
- 期刊论文 [郭金学, 李宇国, 吴胜伟, 李文新, GUO Jinxue, LI Yuguo, WU Shengwei, LI Wenxin 多壁碳纳米管  \$\gamma\$  辐照后的化学修饰 -辐射研究与辐射工艺学报2005, 23\(3\)](#)  
 本工作用 $^{60}\text{Co}$  $\gamma$ 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羧基的浓度随 $\gamma$ 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。
- 学位论文 [万小娟 二氧化钛/多壁碳纳米管复合材料的合成、表征及光催化性能研究](#) 2008  
 光催化研究已开展30多年, 取得了一些研究成果, 但仍然存在很多急需解决的关键性问题。本文针对光催化技术在实际应用中存在的催化剂的固定与活性之间的矛盾这一问题, 利用溶胶-凝胶法和电子束辐照水解脱法制备了锐钛矿型TiO<sub>2</sub>/MWCNTs复合纳米材料, 并使用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)紫外-可见分光光度计(UV-vis)、傅里叶红外光谱(IR)、X射线衍射光谱(XRD)、热重分析(TG)等对样品进行了形貌与结构的表征, 同时探讨合成材料的反应过程与机理, 具体研究内容如下: 1、首次采用电子束辐照合成锐钛矿型TiO<sub>2</sub>/MWCNTs复合纳米材料, 考察不同制备条件对其物理结构和光催化性能的影响。采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进行表面形貌表征, 分别用紫外-可见分光光度计(UV-vis)、傅里叶红外光谱(IR)、X射线衍射光谱(XRD)、热重分析(TG)等对样品进行结构方面的表征, 结果表明电子束辐照水解法反应条件温和, 不需加表面分散剂和进行煅烧处理, 合成出锐钛矿型TiO<sub>2</sub>均匀密集地覆盖在碳纳米管表面, 呈花瓣状定向生长, 具有化学稳定性和结构稳定性。 2、研究了合成的TiO<sub>2</sub>/MWCNTs复合纳米材料对模拟印染废水的催化降解作用。光催化性能评价结果显示, 以酸化MWCNTs为载体, 在300kGy剂量辐照下, 60℃加热24h制备出的样品催化活性最佳, 60min降解率达94.378%。在此基础上考察催化活性最佳材料的重复催化性能, 结果显示60min降解率达91.163%, 第二次重复利用的光催化效果都优于溶胶-凝胶法合成材料的光催化效果。 3、探讨合成材料的反应过程与机理。通过对照实验, 我们发现, 电子束辐照水解法反应体系中加入羟基自由基清除剂异丙醇后合成出的材料TiO<sub>2</sub>沉积量少而且严重团聚, 说明合成过程羟基自由基(EB作用于溶液中的水分子产生的)发挥了重要作用; 通过对比水解脱法结合辐照与不辐照两种条件制备纯TiO<sub>2</sub>的红外图谱, 我们发现电子束辐照所得纯TiO<sub>2</sub>的红外特征吸收相对仅用水解脱法制备TiO<sub>2</sub>峰位红移, 红外透过率降低, 这说明辐照不仅作用于溶液中的水分子, 亦作用于溶质, 即EB在反应过程中的作用模式既存在直接作用, 又存在间接作用, 只是特定时间段特定

作用占主导地位。

## 6. 学位论文 吴永庆 离子束作用下碳纳米材料的合成及其微观结构研究 2004

碳纳米材料是当今材料科学最为活跃的前沿领域之一,研究这样一种材料不仅具有技术上的重要性,还具有物理上的意义。质量分离的离子束技术由于其优越的参数可控性可以制备出各种不同的碳纳米材料。该文结合中科院上海应用物理研究所的同位素分离和离子注入装置等设备,利用离子束与碳靶、多壁碳纳米管的相互作用,研究在离子束作用下,碳纳米材料的合成、改性乃至相变过程。实验过程中,不仅研究了惰性气体离子、金属离子以及其它非金属离子等单种离子对碳靶和多壁碳纳米管的辐照效应,也研究了多种离子组合对碳靶和碳纳米管的辐照效应。用扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)等表征手段对这些结构体进行形貌和结构分析,在用TRIM(the Transport of Ions in Matter)程序模拟的基础上对这些纳米结构体的合成机制进行了探讨。所取得的主要结果如下:(1)用金属离子 $Fe^{+}$ 、 $Ni^{+}$ 、 $Ag^{+}$ 和惰性气体离子 $Ar^{+}$ 双离子辐照碳靶,产生了大量含 $Ar$ -泡的纳米材料。这不仅在量子点生长方面开发了新的方法,而且使量子点领域拓宽,也有助于合成新的气泡材料,如D-泡。(2)在 $Ar^{+}$ 轰击多壁碳纳米管过程中,当离子剂量高达 $1 \times 10^{19}$  ions/cm $^2$ 时,获得了大量填充 $Ar$ -泡的碳材料,但对其性质以及功能应用还需要进一步研究。(3)研究了各种离子对多壁碳纳米管的轰击作用,发现使碳纳米管无定形化的临界剂量随离子的种类和能量不同而改变。

## 7. 期刊论文 李宏伟.高绪珊.童俨.李瑞霞.吴大诚.LI Hong-wei.GAO Xu-shan.TONG Yan.LI Rui-xia.WU Da-cheng 聚丙烯接枝多壁碳纳米管的结构表征-四川大学学报(工程科学版)2006,38(6)

聚丙烯/多壁碳纳米管的混合液,在光引发剂存在下,经紫外光照射24 h,通过自由基的反应,制备了聚丙烯接枝多壁碳纳米管(PP-g-MWNT),并用透射电子显微镜(TEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、广角X射线衍射(WAXD)、热重分析仪(TGA)、激光拉曼光谱(Raman)进行了表征。结果表明:PP包覆在短的MWNT上,PP-g-MWNT出现PP的特征FTIR峰及WAXD衍射峰,说明PP接枝到MWNT上;连接于MWNT上的PP具有不同的微晶型;PP-g-MWNT的接枝率为10.4%左右;经PP接枝后,MWNT本身的结构未发生变化。

## 8. 学位论文 耿翔 多壁碳纳米管的功能化修饰及生物相容性 2007

本文研究了多壁碳纳米管的功能化修饰及生物相容性,首先从多壁碳纳米管的化学纯化和活化着手,比较了不同混酸处理工艺对多壁碳纳米管纯化、化学活化的效果和对形貌结构的影响。研究表明,混酸回流处理碳纳米管对碳管的结构损伤较为严重,大量碳管被氧化成无定型碳和碳纳米颗粒。混酸超声处理能除去原始碳纳米管中的杂质,并且对碳纳米管的结构损伤较小。同时混酸超声处理能有效改善碳纳米管的团聚现象,提高碳纳米管在水中的溶解性,并在碳纳米管上引入羧基和羟基等功能基团。在碳纳米管表面引入羧基的基础上,采用两种不同的合成方法在碳纳米管上接枝修饰聚乙二醇(PEG),并比较了接枝效果。结果表明,先酰氯化碳纳米管再接枝PEG的方法对碳管上羧基的利用率较低,条件控制苛刻,接枝反应时间较长,接枝率较低。而用碳二亚胺(EDC)和N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)缩合法接枝PEG对碳纳米管上羧基的利用率高,反应时间缩短,接枝效果有明显的提高。同时,利用碳纳米管表面引入的羧基为反应活性点,以硫代硫酸钠为硫源,采用电子束辐照的手段在碳纳米管上修饰上纳米硫化镉颗粒。研究表明,在辐照条件下,硫代硫酸根离子通过两步反应释放出 $S^{2-}$ 与吸附在羧基上的 $Cd^{2+}$ 发生反应,在碳纳米管表面修饰上了尺寸较小,分布较为致密的硫化镉纳米颗粒。在用顺磁共振(ESR)对混酸超声处理前后的多壁碳纳米管进行的过程中发现,混酸超声处理能在碳纳米管上产生未成对电子(unpaired electron),并且引入的未成对电子数量随着超声处理时间的延长而增加。利用这一点,在碳纳米管表面接枝上丙烯酸酯,并用AFM观测这种修饰的结果,发现了一种交联的网状结构。利用体外评价方法(Plasmid DNA assay)和原子力显微镜直接观测相结合研究了原始碳纳米管、纯化后碳纳米管以及PEG修饰的碳纳米管的生物相容性。结果表明,原始碳纳米管对质粒的损伤较为严重。纯化后的碳纳米管对质粒的损伤有所减弱,而经PEG修饰的碳纳米管对质粒的损伤非常小,体现出良好的生物相容性。原子力显微镜观测的结果与体外评价方法的结果非常吻合。

## 9. 学位论文 梅启林 纳米碳纤维的表面处理及其聚合物复合材料的性能研究 2008

纳米碳纤维是通过裂解气相碳氢化合物制备的一种非连续石墨纤维,是近年来兴起的一种新型亚微米增强材料。准一维结构的纳米碳纤维不仅具有气相生长碳纤维所具有的特性,而且在结构、性能和应用等方面与碳纳米管相似,其优异的物理和化学性能是制备高性能聚合物基复合材料和功能复合材料的理想材料。但纳米碳纤维间较强的相互作用导致其在聚合物基体中难于分散,限制了其应用。本文从纳米碳纤维的表面处理出发,对纳米碳纤维复合材料的力学性能、电学性能、电阻-应变特性及其增强增韧机理和应变传感机理等进行了较为系统的研究,主要获得了以下几个方面的研究成果:(1)采用浓硫酸/浓硝酸混合酸(体积比为3:1)处理、等离子处理及 $60Co \gamma$ -射线处理等三种方法对纳米碳纤维进行了表面处理。研究表明,上述方法均能降低纳米碳纤维缠结程度,减少残留的催化剂颗粒和杂质,并在纳米碳纤维表面引入了一定数量的羧基和羟基等官能团,从而改善纳米碳纤维在环氧树脂基体中的分散状况及其与基体树脂的界面结合状况,在较大程度上提高复合材料的断裂韧性。其中,等离子处理效果最佳,当纳米碳纤维含量为0.5wt%时,采用等离子处理制备的纳米复合材料的断裂韧性较纯环氧树脂提高44.6%,较未处理纳米碳纤维/环氧树脂复合材料提高25.3%。(2)根据高韧性天然贝壳类材料微观结构的启示,采用有机蒙脱土和多壁碳纳米管混杂对环氧树脂进行增韧,发现有机蒙脱土和多壁碳纳米管对环氧树脂具有协同增韧和增强的作用。X-ray衍射和SEM研究结果表明多壁碳纳米管和纳米有机蒙脱土片层在树脂基体中能够形成类似贝壳类材料平面互锁结构的相互穿插结构。多壁碳纳米管和纳米有机蒙脱土协同增韧增强环氧树脂的主要原因是微裂纹增韧、剪切屈服和纤维拔出。(3)采用四引线法对纳米碳纤维/环氧树脂复合材料的电性能进行了研究。研究表明,复合材料的电阻率随纳米碳纤维含量的增加呈几何级数递减,其渗透区域在0.1%~0.2wt%之间;在0.2~1.2 $\mu$ A的电流范围内,纳米碳纤维/环氧树脂复合材料的电阻基本不受外加电流和电压的影响,总体上符合欧姆定律;且纳米碳纤维/环氧树脂复合材料在升温降温过程中均呈现出PTC效应和NTC效应,并具有良好的回复稳定性。(4)采用四点弯曲法和循环拉伸法研究了纳米碳纤维/环氧树脂复合材料的电阻-应变特性。发现纳米碳纤维/环氧树脂复合材料具有良好的静态应变传感特性,随着纤维含量的增加,纳米碳纤维/环氧树脂复合材料传感器的线性度上升,灵敏度下降;石墨的混杂改善了纳米碳纤维/环氧树脂复合材料传感器的线性关系,同时降低了灵敏度;纳米碳纤维的酸化和辐照处理提高了纳米碳纤维/环氧树脂复合材料传感器的稳定性与重复性,且酸化处理的效果优于辐照处理。

## 10. 期刊论文 郭金学.李宇国.吴胜伟.李文新.GUO Jinxue.LI Yuguo.WU Shengwei.LI Wenxin CNTs化学修饰的 $\gamma$ 剂量效应-辐射研究与辐射工艺学报2005,23(2)

实验证明荷能粒子和高能光子在碳纳米管(CNT)上产生结构性缺陷,根据缺陷浓度可能影响连接在纳米管上功能基团浓度的假设,Skakalova等[1]用SOC12对 $\gamma$ 射线辐照以后的碳壁纳米管进行功能化化学处理。结果发现,由这些碳纳米管制成的纳米管纸(NT-paper),无论是杨氏模量还是导电性都大大增加,但是没有给出的关于辐照剂量和连接在纳米管上功能基团浓度关联的直接证据。本工作对多壁碳纳米管进行剂量分别为50、100、150、200、250kGy的 $\gamma$ 辐照。拉曼光谱显示,碳纳米管的结构没有被破坏。将 $\gamma$ 辐照后的碳纳米管进行超声氧化,后经酰氯化反应使直链的羧基被连接到碳纳米管的表面,从而得到有机基团功能化化学修饰的多壁碳纳米管。红外光谱显示,羧基是通过酰胺键和碳纳米管连接在一起的。元素分析和TGA(热重)分析表明随着辐照剂量的增加,N和H元素的含量增加,提示连接到碳纳米管表面的羧基的浓度也随着辐照剂量的增加而增加。功能化修饰后的多壁碳纳米管能够溶解于四氢呋喃和丙酮等有机溶剂中,并且它们的溶解度也随辐照剂量而增加。结果证明辐照剂量和连接在纳米管上功能基团浓度直接有关联。但是Skakalova等[1]的实验显示纳米管纸的杨氏模量和导电性在辐照剂量大约为170kGy时达到极大值,作者认为是由于纳米管的缺陷随剂量增加到170kGy时出现的饱和所致。但是我们实验发现,在高达250kGy的剂量范围内,N和H元素的含量、热重失重和有机溶剂中的溶解度均随辐照剂量的增加而单调增加,不存在所谓饱和效应。本文研究结果对碳纳米管的化学功能化修饰、纳米管的辐照效应研究和纳米管的应用具有重要应用和理论意义。

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_fsyjyfsyxb200604001.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_fsyjyfsyxb200604001.aspx)

下载时间: 2010年4月13日