

碳纳米管的非共价功能化研究进展

毛蕾蕾, 王宗花

(青岛大学化工学院化学系, 山东 青岛 266071)

摘要:综述了碳纳米管非共价功能化的一些新的研究进展情况,介绍了碳纳米管非共价功能化的种类、方法和意义,并对功能化后的碳纳米管的性能表征方法及应用前景进行了介绍。针对碳纳米管非共价功能化后虽可同时保持原有的物化性质和引入的物化性质,但表征非常困难这一矛盾进行了评述,并对今后的发展进行了展望。

关键词:碳纳米管;非共价;功能化

中图分类号:TB383

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)02-0029-04

Advances in noncovalent functionalization of carbon nanotube

MAO Lei-lei, WANG Zong-hua

(Department of Chemistry, School of Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The latest advances in noncovalent functionalization of carbon nanotubes were reviewed. The category, approaches, significance of noncovalent functionalization, and the characterization and prospects of the functionalized carbon nanotubes were introduced. It is pointed out that though both the original physical and chemical properties and the newly introduced ones may be maintained at the same time, it is difficult to be characterized after its noncovalent functionalization of carbon nanotubes.

Key words: carbon nanotube; noncovalent; functionalization

碳纳米管是由片层结构的石墨卷曲而成的纳米级管状结构,主体部分是由无缝中空的六角形环组成的同轴圆柱体,圆柱体的两端各有一个类似于半个富勒烯结构的“帽子”。根据组成碳纳米管管壁中碳原子的层数不同,碳纳米管可分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs) 2 种。由于其独特的内在结构,碳纳米管表现出奇特的物理化学性质,成为举世瞩目的新材料。但是由于碳纳米管是不含任何不稳定键的六角形环的无缝组合,化学稳定性很高,并且具有巨大的分子质量。它们之间较强的范德华力相互作用导致了合成后的碳纳米管以随机成束的形式存在,使其不溶于水及常用的有机溶剂,这给其进一步应用造成极大的困难。因此,长久以来,碳纳米管一直是物理学家和材料学家的研究领域,而化学家只是将其作为一种新型的无机材料来进行研究,这就大大限制了碳纳米管的发展。随着研究的不断深入,碳纳米管本身的反应性逐渐被人们所认识,1998 年以后有关碳纳米管的有机化学修饰研究逐步开展起来^[1]。功能化修饰可提高碳纳米管的溶解度,有助于碳纳米管的纯化,使其结构

发生特定的变化,在保持原有特性的基础上产生一些具有反应活性的官能团,从而引入新的性能。碳纳米管的功能化方法按其反应机理可分为共价功能化和非共价功能化 2 种,本文重点总结了碳纳米管非共价功能化的最新研究进展,并介绍了笔者所在课题组在这一领域的研究成果,旨在促进碳纳米管功能化研究的深入进行,推动这一新型材料在各领域的实用化进程。

1 共价功能化

由于碳纳米管的主体部分由稳定的六元环构成的无缝结构,化学性质非常不活泼,呈现惰性,而两端的类富勒烯结构的“帽子”却呈现出比主体活泼的性质。因此,对碳纳米管的修饰最初是从顶端功能化^[2]开始的。此种方法一般采用强氧化剂(HNO_3 、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 HClO_4 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$)切割打开端口,引入羧基和羟基,利用有机反应通过共价键合引入其他的修饰基团。由于端口功能化研究开展得较早,已经取得了很大的成功,随后侧壁功能化也取得了深入的研究成果。无论端口

收稿日期:2005-10-19;修回日期:2005-12-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20475029)和山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(2004BS04008)

作者简介:毛蕾蕾(1979-),女,硕士生,mao_kitty@163.com;王宗花(1964-),女,博士,教授,博士生导师,从事生命分析化学方面的研究,通讯联系人,0532-82258505, wang_zonghua@yahoo.com.cn。

功能化还是侧壁功能化,主要都是利用共价作用使修饰基团与碳纳米管接着。但是,共价作用势必会破坏碳纳米管的结构,从而大大减弱甚至消除了其独特的性质。于是,既可以保持碳纳米管的原有性质,又可以实现功能化的修饰方法便成为研究的核心课题,非共价功能化开始越来越多地被人们所认识。

2 非共价功能化

碳纳米管侧壁由 sp^2 碳原子构成,具有大量高度离域的 π 电子体系,这些 π 电子可以与含有 π 电子的其他化合物通过 $\pi-\pi$ 键作用而结合得到功能化的碳纳米管。碳纳米管也可通过自组装而形成热力学稳定结构,在不破坏纳米管原来结构的基础上,利用氢键、 $\pi-\pi$ 键、静电引力、范德华力、疏水和亲水作用来使小分子在其侧壁上吸附,而大分子通过高聚物链缠绕而实现修饰作用。非共价功能化的接着方式有其独特的优点:①不会损伤碳纳米管的 π 体系;②有望将碳纳米管组装成有序网络。这些优点是碳纳米管从实验室走向实用化的必不可少的性质。

2.1 双功能化小分子的吸附作用

Chen 等^[3]发现,一些芳香族化合物具有的 $\pi-\pi$ 键能够与碳纳米管侧壁 π 体系发生较强的吸附作用,构架新颖的立体结构,从而实现碳纳米管的非共价功能化。他们以双功能化分子 1-苊丁酸琥珀酰亚胺酯为原料,利用苊的芳香结构来实现不可逆的吸附作用。苊为含有 4 个苯环的稠环芳烃,具有 14 个 π 电子,将其溶解在有机溶剂二甲基甲酰胺(DMF)或甲醇中,使其与碳纳米管的主体石墨部分发生吸附,而琥珀酰亚胺酯中的 *N*-羟基琥珀酰亚胺键可以被亲核试剂所取代,从而实现生物分子的固定。他们将铁蛋白、抗生蛋白链菌素、金纳米颗粒等小生物分子及无机纳米颗粒固定于碳纳米管侧壁上,并用透射显微镜和原子力显微镜成功地进行了表征。由于这种非共价修饰保留了碳纳米管的电性质与被固定生物分子的特殊选择性,有可能获得理想的微型生物传感器。Petrov 等^[4]以苊为介质,合成含有悬垂苊基团的高聚物,然后通过碳纳米管与苊的吸附作用成功地将其修饰于碳纳米管上。

在前人的基础上,Zhu 等^[5]开发了双功能化分子修饰法,即首先将带有氨基和硅烷的双功能化分子与含有羟基的氧化基质进行反应,形成氨基覆盖的表面,然后再利用带有琥珀酰亚胺酯和苊的双功能化分子与氨基反应,这样就可以形成一面具有氧化基质,另一面覆盖苊的合成分子。利用碳纳米管

侧壁与苊的相互作用就可以实现碳纳米管的功能化,而且这种方法非常普遍,对于各种氧化基质(石英、硅上的二氧化硅层、氧化铟锡等)都能实现。

Zhao 等^[6]利用芳香有机分子对碳纳米管进行修饰,发现芳香族化合物与碳纳米管之间的电子耦合作用可影响碳纳米管的导电和电子传输性质。在梯度归纳(GGA)的水平上,利用密度功能化计算方法比较了不同的有机分子(C_6H_6 、 C_6H_{12} 、 $C_8N_2O_2Cl_2$)在与碳纳米管发生 π 电子耦合过程中的电子传输能力。结果表明,对碳纳米管而言, C_6H_6 、 C_6H_{12} 是很弱的电子给予体;而 $C_8N_2O_2Cl_2$ 是很强的电子接收体,其与碳纳米管之间的耦合作用可将碳纳米管由半导体变成了导体。

2.2 侧壁高聚物链的非共价包裹

与小分子的 π 键作用相似,许多大分子质量的高聚物能够缠绕、包覆在碳纳米管表面,降低碳纳米管间的范德华力,从而增加了碳纳米管的溶解度。共轭发光聚合物聚间亚苯亚乙烯(PmPV)能够与 MWNTs 通过 $\pi-\pi$ 键相互作用,形成 MWNTs-PmPV 复合材料。Curran 等^[7]测量了这种新材料的发光性质和光致导电性质。结果表明,其导电性较碳纳米管高 8~10 个数量级,并能提高发光二极管在空气中的稳定性。

Star 等^[8]制备了聚间亚苯亚乙烯衍生物,并用其对 SWNT 进行非共价功能化修饰,然后用紫外-可见光(UV-Vis)、核磁(NMR)进行了表征。UV-Vis 谱图表明,PmPV 已经缠绕在碳纳米管表面,NMR 谱图的共振位置也更加明确地解释了功能化的结合位置。他们进一步利用原子力显微镜(AFM)对单根功能化 SWNT 束进行了光电导及双光子荧光实验,结果证明,PmPV 衍生物与碳纳米管表面之间接触紧密,功能化产物是聚合物缠绕的 SWNTs 束,而不是聚合物包覆单根 SWNT 后聚集成束的束。此后,Star 等又将其他合成的高聚物(PAmPV)成功地修饰于碳纳米管上,为高聚物修饰碳纳米管奠定了基础。

O'Connell 等^[9]利用线性高聚物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚丙烯磺酸盐(PSS)来包裹 SWNTs,通过破坏碳纳米管表面的疏水作用以及碳纳米管间的聚集作用,使得 SWNTs 溶解于水中,而且通过变换溶剂可以消除这种修饰的包裹作用。这一可逆方法的出现打开了碳纳米管溶解化学的大门,也为更进一步的生物研究带来了希望。

Carrillo 等^[10]以双亲高聚物——聚苯乙烯顺丁烯二酸酐(h-PSMA)为原料,首先利用疏水作用与碳

纳米管表面接着,随后利用 h-PSMA 上的碳酸基团再次引入第 2 种高聚物——聚吡啶,从而形成彼此交错的双高聚物层,提高了高聚物层的稳定性。反复利用同样的方法可以不断接上各种高聚物,形成多层高聚物。通过这些高聚物就可以使碳纳米管与金纳米颗粒、生物分子及各种配体接着,从而达到各种功能化的需求。

2.3 生物分子功能化

Balavoine 等^[11]利用水溶性蛋白抗生链菌素与碳膜较强的结合能力,通过诱导作用将单层抗生蛋白链菌素固定于 MWNTs 表面,并用透射电子显微镜(TEM)进行表征,得到了清晰的图像。与此类似,他们又将另一种水溶性蛋白 HupR 固定于 MWNTs 表面,经这种蛋白质修饰的碳纳米管在纳米生物技术方面有潜在的应用前景。

Azamian 等^[12]在水溶液中将金属蛋白和酶分别吸附到经真空退火处理的 SWNTs 上,由 AFM 图可知,这种蛋白与碳纳米管的固定作用主要是物理作用,并不需要共价活化,经真空退火处理的 SWNTs 对金属蛋白具有同样强的固定作用。

Ito 等^[13]通过分子动力学模拟实验,利用范德华力和疏水作用使 DNA 分子在水溶液中自发地进入到碳纳米管内,形成管状包裹物。Dieckmann 等^[14]设计了双亲(两性) α -螺旋肽链,它不仅能溶解和包覆 CNT,而且可通过已被肽包覆的 CNT 之间的肽-肽作用来控制肽包覆的 CNT 自组装成超分子结构。透射电子显微镜和拉曼光谱表明,通过控制离子强度可促使肽包覆的 CNT 有规律地自组装成不同大小和形状的结构。这一组装技术有望应用于分子传感、DNA 电子排序以及基因传递的纳米技术等。

2.4 染料分子功能化

Zhang 等^[15]研究发现,染料分子(蒽的衍生物)可与 SWNTs 发生强烈的吸附作用,并通过红外表征对其吸附机理进行了深入探讨。蒽及其衍生物在 SWNTs 上的吸附量随芳环上取代基的不同而不同,吸附加合物发射峰的红移现象主要取决于吸附物的最低空分子轨道(LUMO)的能级,这与电荷转移作用所引起的吸附是一致的。其中蒽类化合物是电子接收体,而 SWNTs 是电子给予体。通过对蒽类化合物与蒽类化合物与碳纳米管的结合吸附能力的比较发现,蒽类化合物与碳纳米管的吸附加合物可以被蒽类化合物与之吸附所取代。

紫质(porphyrin)是一种功能染料,具有许多独特的物理、化学、生物等性质,通过 π - π 键相互作用

以及范德华力可以与碳纳米管的侧壁发生作用。Murakami 等^[16]在有机溶剂存在的情况下,利用紫质与碳纳米管结合而将纳米管溶解,并且成功将其从溶剂中分离。AFM 图表明,未溶解的单根碳纳米管和成束的碳纳米管同时存在于溶液中。利用锌卟啉(ZnPP)、氯高铁血红素以及卟啉二乙基酯等作为紫质的复合体,这种固态的杂化纳米物质在分离后经过处理,又可以溶解于二甲基甲酰胺中。以锌卟啉为例,荧光光谱显示 ZnPP-DMF 和 p-SWNT-ZnPP 在 588 nm 和 643 nm 处的吸收峰位置完全一样,这就给出了碳纳米管与紫质发生相互作用的证据。

2.5 淀粉功能化

Star 等^[17]以碘和正丁醇等小分子作为模板,先将直链淀粉预组装成左手螺旋结构,然后让碳纳米管与小分子竞相进入螺旋结构内部,从而使其溶于水。支链淀粉不能与碘形成复合物,因此不溶解碳纳米管,但其存在有助于直链淀粉与碳纳米管形成稳定的水溶液。

在此基础上,Kim 等^[18]首先将 SWNTs 在水中预超声进行分散,然后将直链淀粉及分散好的碳纳米管放入一定浓度的二甲基亚砜(DMSO)水溶液中,然后再超声,最大程度地协调碳纳米管与直链淀粉的作用,使纳米管能迅速、完全地溶解于 DMSO 水溶液及纯水中。与 Star 等的方法不同,Kim 等并不使用小分子诱导螺旋形成,而是使直链淀粉形成不连续的疏松螺旋状,从而证明了直链淀粉的螺旋状态并不是它包覆 SWNTs 的先决条件。

2.6 环糊精功能化

笔者所在课题组在碳纳米管非共价功能化方面做了大量的研究工作,具体研究有:①在使用环糊精(CDs)^[19-21]对碳纳米管进行非共价功能化方面进行了大量研究,发现环糊精可以利用自身的大环结构通过范德华力及疏水作用吸附在 CNT 表面,使其均匀分散于水中。环糊精功能化修饰赋予碳纳米管新的性能,如选择催化性能、分子认知能力等。并将环糊精修饰的碳纳米管构置了复合电极,且进行了电化学表征。结果表明,该修饰电极的电化学行为主要取决于其界面性质,立体性界面体现了新颖的建筑层——碳纳米管集合体的大孔隙充填有小孔的环糊精,可用于生物分子灵敏选择性的测定和异构体的分离。②利用 α -CD/CNT 修饰电极成功地实现了胸腺嘧啶的电化学测定。胸腺嘧啶在普通电极上没有电化学信号,但电极经 CNT 修饰后,对胸腺嘧啶的氧化表现了较强的电催化作用, α -CD 的参

与进一步提高了灵敏度。③利用 α -CD/CNT 复合电极对半胱氨酸较强的电催化行为进行测定,解决了各种电极对半胱氨酸氧化产物吸附而导致的信号逐渐减小的问题。④采用差示脉冲伏安技术实现了对半胱氨酸高灵敏度高选择性的测定^[22],并成功地应用于尿样中半胱氨酸含量的测定。⑤首次系统地研究了邻、间、对-硝基酚异构体在各种 CDs/CNT 电极上的电化学行为。该类型的修饰电极既具有 CNT 较好的催化性能,又因为 CD 的掺入使其展示了更为细致的识别能力。修饰电极可用于高选择性和高灵敏度地测定某种结构异构体,将为开发某些结构异构体的生物传感器提供一个起点和思路,甚至为同系物和手性物的分离测定提供一个新方法。

3 结语与展望

碳纳米管具有的一系列性质(如高的纵横比、良好的韧性)使其适用于各个研究领域,各种生物兼容性的多元功能化更加赋予了碳纳米管许多潜在的优势,使其有望用于制备成传感器、接收器、电子发射器和传导器。其高度的灵敏性和一定程度的分子选择性为进一步发展碳纳米管传感器阵列,实现气体或溶液中高灵敏度、专一的分子测定和认知开辟了道路^[23]。功能化后的碳纳米管具有良好的溶解性和分散性,可用于色谱、毛细管电泳等液相分离技术领域。与此同时,由于碳纳米管在功能化后具有修饰物和本身的双重性质,因此成为物理学、生物学、材料学、医药学以及其他相关学科争相研究的对象。然而,碳纳米管的非共价功能化是近几年发展起来的新兴研究方向,由于起步较晚,尚存在许多不足。例如,可溶性的碳纳米管的合成方法尚不完备,表征方法尚不成熟,许多功能化后的纳米管由于无法表征而不能得出令人信服的结论。而功能化后的碳纳米管组装问题也更待研究。

参考文献

- [1] 刘璐琪,郭志新,戴黎明,等.碳纳米管的有机化学修饰[J].科学通报,2001,19(46):1590-1595.
- [2] Lin T, Bajpai V, Ji T, *et al.* Chemistry of carbon nanotubes[J]. Aust J Chem, 2003, 56(7):635-651.
- [3] Chen R J, Zhang Y C, Wang D W, *et al.* Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(16):3838-3839.
- [4] Petrov P, Stassin F, Pagnoulle C, *et al.* Noncovalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes by pyrene containing polymers[J]. Chem Commun, 2003, (23):2904-2905.
- [5] Zhu J, Yudasaka M, Zhang M F, *et al.* A surface modification approach to the patterned assembly of single-walled carbon nanomaterials[J]. Nano Letters, 2003, 3(8):1033-1036.
- [6] Zhao Jijun and Lu Jianping. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(21):3746-3748.
- [7] Curran S A, Ajayan P M, Blau W J, *et al.* A composite from poly(*m*-phenylenevinylene-co-2, 5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics[J]. Adv Mater, 1998, 10(14):1091-1093.
- [8] Star A, Stoddart J F, Steuer D. Preparation and properties of polymer wrapped single-walled carbon nanotubes[J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40:1721.
- [9] O'Connell M J, Boul P, Ericson I M, *et al.* Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 342(3/4):265-271.
- [10] Carrillo A, Swartz J A, Gamba J M, *et al.* Noncovalent functionalization of graphite and carbon nanotubes with polymer multilayers and gold nanoparticles[J]. Nano Letters, 2003, 3(10):1437-1440.
- [11] Balavoine F, Schultz P, Richard C, *et al.* Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes: a first step towards the development of new biosensors[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(13/14):1912-1915.
- [12] Azamian B R, Davis J J, Coleman K S, *et al.* Bioelectrochemical single-walled carbon nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(43):12664-12665.
- [13] Ito T, Sun L, Crooks R M. Observation of DNA transport through a single carbon nanotube channel using fluorescence microscopy[J]. Chem Commun, 2003(13):1482-1483.
- [14] Dieckmann G R, Dalton A B, Johnson P A, *et al.* Controlled assembly of carbon nanotubes by designed amphiphilic peptide helices[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(7):1770-1777.
- [15] Zhang J, Lee J K, Wu Y, *et al.* Photoluminescence and electronic interaction of anthracene derivatives adsorbed on sidewalls of single-walled carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2003, 3(3):403-407.
- [16] Murakami H, Nomura T, Nakashima N. Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin-nanotube nanocomposites [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 378(5/6):481-485.
- [17] Star A, Liu Y, Grant K, *et al.* Layer-by-layer electrostatic self-assembly of polyelectrolyte nanoshells on individual carbon nanotube templates [J]. Macromolecules, 2003, 36(3):553-560.
- [18] Kim O-K, Je J, Baldwin J W, *et al.* Solubilization of single-wall carbon nanotubes by supramolecular encapsulation of helical amylase[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(15):4426-4427.
- [19] Wang Z H, Wang Y M, Luo G A. A selective voltammetric method for uric acid detection at β -cyclodextrin modified electrode incorporating carbonnanotubes[J]. The Analyst, 2002, 127:1353-1358.
- [20] Xiao S F, Wang Z H, Wang Y M, *et al.* Voltammetric behavior of ascorbic acid at α -cyclodextrin incorporated carbon nanotubes-coated electrode[J]. Journal of Qingdao University, 2002, 15(4):1-6.
- [21] 王宗花, 罗国安, 肖素芳, 等. α -环糊精复合碳纳米管电极对异构体的电催化行为[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(5):811-813.
- [22] 肖素芳, 王宗花, 罗国安. *L*-半胱氨酸在环糊精复合碳纳米管电极上的伏安测定[J]. 高等学校化学学报, 2004, 24(10):1833-1835.
- [23] 肖素芳, 王宗花, 罗国安. 碳纳米管的功能化研究进展[J]. 分析化学, 2005, 33(2):261-266. ■