

文章编号: 1007-882X(2004)04-0312-07

碳纳米管溶解性及其化学修饰

晋卫军, 孙旭峰, 王 煜

(山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006)

摘 要: 详细评述了增加碳纳米管在水和有机溶剂中溶解性的途径, 包括单一溶剂直接分散、电子供-受体电荷转移、可溶性聚合物或表面活性剂筒状胶束包裹等非共价键相互作用和顶端开口、化学衍生以及侧壁化学修饰等共价化学修饰。指出今后一段时期碳纳米管化学的主要任务为通过非共价的或共价的化学修饰, 改善碳纳米管本身的性能和用途, 并耦合其他如化学的、生物的功能扩展其应用范围。进一步深入理解碳纳米管化学(尤其是其溶液化学)反应理论。

关键词: 碳纳米管; 溶解性; 分散; 化学修饰

中图分类号: TB 383 文献标识码: A

1 前言

碳纳米管独特的结构决定了其特殊的性质和用途, 由于其优良的力学、电学、光学、热学等性能^[1-4], 使其成为当今世界最受青睐的一种纳米级 (≤ 100 nm) 材料。在电子器件、复合材料、化学和生物传感器等方面^[5-17]显示出良好的应用前景。但由于碳纳米管难溶于有机溶剂及水, 对其化学性质的研究难以深入进行, 因此目前国内外科学家对碳纳米管的溶解性问题已进行了大量的探索。增溶途径大致可分为两类: 第一, 非共价相互作用。利用有效的溶剂化作用和表面活性剂或天然生物大分子化合物包裹在碳纳米管外壁以增加其溶解性; 第二, 共价相互作用。在碳纳米管的侧壁和/或顶端进行化学修饰以增加其溶解性。本文试图通过详细评述增加碳纳米管在水和有机溶剂中溶解性的途径, 期望人们对碳纳米管化学有更多的认识, 并了解在纳米水平是如何使用和处理这一奇特材料的, 如何经过化学修饰改善和扩展其性能和应用领域。

2 碳纳米管溶解性

2.1 在单一溶剂中的溶解性

J. L. Bahr 等^[18]通过超声处理首先把碳纳米管溶于各种不同的有机溶剂中, 然后在 130 °C 干燥 1 h, 称重得出碳纳米管的溶解度。实际上, 碳纳米管在溶剂中的分散状态不像普通的均相溶液那样稳定,

认为其悬浮于溶剂中更为贴切。进一步利用原子力显微镜观察表明, 在 < 5 mg/L 的较稀溶液中, 碳纳米管可能以单管形式 (Individual nanotubes) 存在, 而在更浓的溶液中, 主要是以绳 (Ropes) 或束 (Bundles) 形式存在, 这是由于碳纳米管间 Van der Waals 作用的结果。丁铎尔效应实验进一步证实了上述结论。碳纳米管与溶剂之间的溶剂化作用对于减弱管-管间 Van der Waals 作用力, 提高单管分散性是有利的。表 1 为碳纳米管在不同有机溶剂中的溶解度。

表 1 室温下单壁碳纳米管在各种溶剂中的溶解性^{[18]a}

Table 1 Room-temperature solubility of the SWNT in different organic solvents

Solvents	Solubility ρ /mg·L ⁻¹
1,2-Dichlorobenzene	95
Chloroform	31
1-Methylnaphthalene	25
1-Bromo-2-methylnaphthalene	23
N-Methylpyrrolidinone	10
Dimethylformamide	7.2
Tetrahydrofuran	4.9
1,2-Dimethylbenzene	4.7
Pyridine	4.3
Carbon disulfide	2.6
1,3,5-Trimethylbenzene	2.3
Acetone	b
1,3-Dimethylbenzene	b
1,4-Dimethylbenzene	b
Ethanol	b
Toluene	b

a. The sonicator bath water temperature rose to ca. 35 °C over the course of 1 h; b. Solubility in these solvents was < 1 mg/L.

收稿日期 2004-07-15; 修回日期 2004-08-20

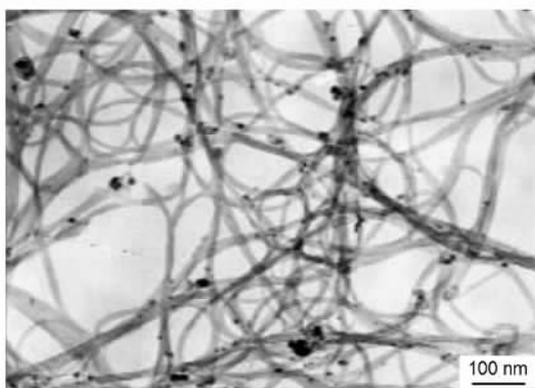
基金项目 国家教育部研究基金(2002)和山西归国留学基金(2001)

作者简介: 晋卫军(1960-), 男, 山西垣曲人, 教授、博导, 主要从事分子光谱分析和纳米科学与技术的研究。E-mail: wjj1959@yahoo.com

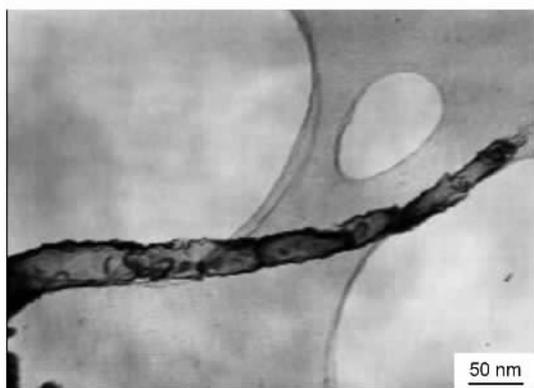
2.2 通过电子供-受作用增加溶解性

Ausman 等^[19]系统比较了各种溶剂的电子结构特征对碳纳米管在有机溶剂中溶解性的影响,他们借助紫外-可见光谱、近红外光谱、自旋共振谱(ESRS)等发现,具有强的电对授予能力和低氢键系数的有机胺,尤其是二甲基甲酰胺(DMF)和N-甲基吡咯啉(NMP)能够更好地分散碳纳米管。曹春华等^[20]用二胺在碳纳米管上引入胺基基团。先前研究已表明, C_{60} 与芳香胺之间存在着电荷转移作用^[21]。碳纳米管与 C_{60} 具有相似的富勒烯结构,也理应是好的电子受体^[22]。基于此,Sun^[23]等将碳纳米管置于苯胺中回流,随着回流时间增加,苯胺溶液的颜色逐渐加深,并最终变为暗红色,其溶解度达到

8 mg/mL。反应后的混合溶液在 310 nm ~ 400 nm 之间具有强吸收光谱,而在 530 nm 具有弱的吸收。前者为碳纳米管本身的吸收,后者为新形成的电荷转移配合物的吸收。图 1 是笔者课题组使用高分辨电子透射显微镜(TEM)所得到的单壁碳纳米管粉体(a)和溶于苯胺后(b)的照片。可以看出碳纳米管溶于苯胺后,可使相互缠绕的聚集体分散为单管形式(b)。图 2 则是在文献^[24]基础上,将碳纳米管置于苯胺中回流,然后用丙酮稀释反应混合物测到的荧光光谱。以 516 nm 为激发波长得到一强一弱两个发射峰。初步归属认为,564 nm 处的强荧光峰是由碳纳米管本身产生的,610 nm 处较弱的肩峰则是由碳纳米管溶于苯胺后形成电荷转移配合物产生的。



(a)



(b)

图 1 单壁碳纳米管的 TEM 照片(a. 粉体;b. 溶于苯胺后)

Fig.1 TEM images of SWNT(a. powder;b. in aniline solution)

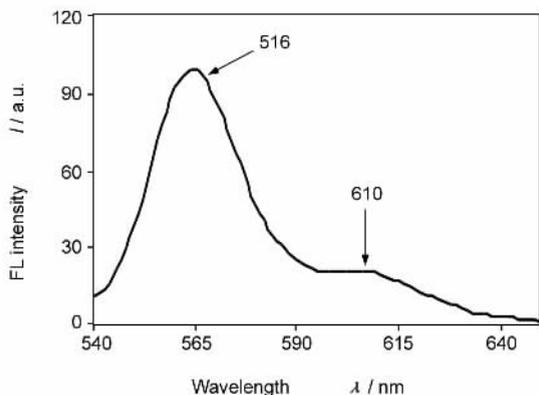


图 2 碳纳米管溶于苯胺丙酮稀释液荧光光谱

Fig.2 The fluorescence spectra of CNT-aniline in acetone diluted solution

2.3 通过包裹作用

以上各实验仅能使碳纳米管溶解于某些有机溶剂中,而利用可溶性聚合物包裹作用可使碳纳米管溶于水中。M. J. O'Connell 等^[25]先将碳纳米管分散

于质量分数为 1% 的十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液中,然后向其胶束溶液中添加足够的聚乙烯吡咯啉(PVP),在 50 °C 放置 12 h,用聚碳酸酯膜(1 μm)过滤掉不溶物和石墨碳,得到经 PVP 包裹的碳纳米管,溶解度可达到 1.4 g/L。将单壁碳纳米管分散在圆柱状胶束(Cylindrical micelle)介质中,通过离心分离得到胶束包裹的单体(Individual)碳纳米管分散相,由此诱导出位于近红外区(800 nm ~ 1600 nm)的带隙(Band-gap)荧光^[26],而这一区域对光纤通讯和生物成像是重要的。A. B. Dalton^[27]利用半共轭(Semi-conjugated)聚苯乙炔(PPV)包裹单壁碳纳米管,借助电子显微镜和喇曼(Raman)散射光谱表征了分散特征,结果显示纳米管聚集束被破坏,以单个碳纳米管形式分散于聚合物的基质中。而且该聚合物仅与一定直径或一定直径范围的碳纳米管优先作用。A. Star 等^[28]则用可溶性的直链淀粉包结碳纳米管,经包结的碳纳米管在水中溶解度达到 3 g/L(图 3)。

如图 4 所示, G. Chambers 等^[29]通过分子间 Van der Waals 相互作用力使 γ -环糊精(γ -CD)包裹于碳纳米管表面,为碳纳米管的水溶性研究开拓了新途径。Chen^[30]研究小组利用 π - π 堆积作用使聚合物聚丙烯酰胺杂化丙烷(PPEI)与碳纳米管相互作用,得到与先前不同的聚合物包裹的碳纳米管。即在增加碳纳米管水溶性的同时,还可进一步利用聚合物链中的活性基团或所带电荷结合生物大分子等。这或许会成为制备生物功能化材料或化学/生物传感器的有效途径。杨杰等^[31]则将聚苯胺原位包覆在碳纳米管表面,使包覆后的碳纳米管在水中和固体状态下分散性明显改善,而且聚苯胺包覆的碳纳米管有望成为一种电磁波屏蔽材料。总之,用表面活性剂或可溶性聚合物包裹碳纳米管增加了其水溶性,为在水体系中研究碳纳米管的物理化学性质提供了可能。

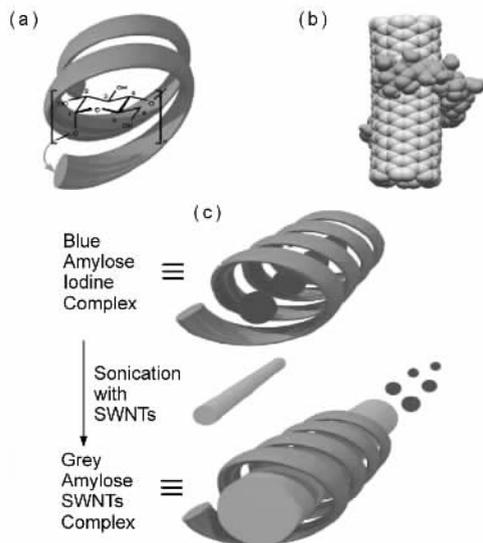


图 3 直链淀粉包结 SWNT 作用示意图

Fig.3 The interaction of wrapping SWNT by amylose

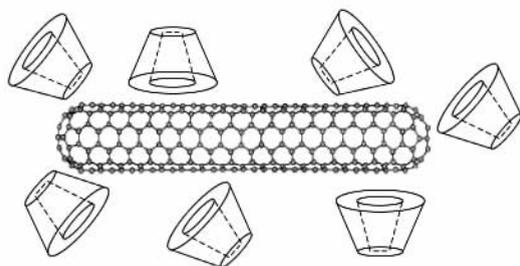


图 4 γ -CD 与单壁碳纳米管间的相互作用示意图

Fig.4 The interaction of γ -CD with single-walled carbon nanotubes

3 碳纳米管的化学修饰

碳纳米管具有超共轭的 π 电子体系,这决定了

其丰富的化学性质。通过化学修饰,不仅能改善碳纳米管在大多数溶剂中的溶解性,而且可以得到许多不同功能的碳纳米管基材料,并可深入研究碳纳米管及其衍生物的化学性质。

3.1 碳纳米管顶端开口及化学修饰

碳纳米管顶端是五边形或七边形结构,曲率和应力比较大,化学反应活性较管壁高,成为氧优先攻击的中心。浓酸氧化法^[32]、重铬酸钾氧化法^[33]、气相燃烧氧化法^[34]以及 CO_2 加热氧化法^[35]都能将顶端打开,而且有的方法可同时在顶端连上羧基^[36],为进一步的化学衍生提供了条件。

在各种顶端开口的化学方法中,最主要的是浓酸氧化法。若反应前后碳纳米管喇曼光谱未发生变化,表明碳纳米管整体结构没有被破坏,若红外谱发生变化则表明可能产生了新的基团。由于碳纳米管在合成过程中,其直径、长短、表面状态等受到多种因素制约,使其结构容易产生缺陷,因此氧化作用可能遮缺陷处“剪切”碳纳米管,使碳纳米管变短^[37]。氧化反应路线如图 5 所示,顶端打开的同时主要产生羧基,另外也可能有羟基以及酮等基团生成。

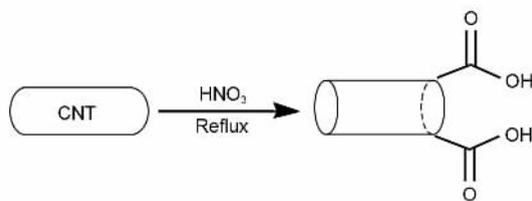


图 5 HNO_3 氧化 CNT 反应路线图

Fig.5 The scheme of HNO_3 oxidizing of CNT

碳纳米管端口的打开,意味着研究碳纳米管的化学性质尤其是光学性质的“大门”开启。首先,端口打开连上羧基^[37,38]成为顶端化学修饰的基础。图 6~图 8 是关于碳纳米管化学修饰反应的一部分路线图。

通过以上反应可以在碳纳米管顶端连接长的烷基链^[38-41]、有机胺^[42],或冠醚配体^[43]等功能性基团(如图 9)。这些基团有助于增加碳纳米管在有机溶剂和水相中的溶解度,并可用于制备化学和生物传感器^[44-46]。

其次,在与生物大分子反应方面,除了结合蛋白质外,碳纳米管和脱氧核糖核酸(DNA)的非共价键^[47-49]和共价键^[50,51]相互作用也有大量的研究。M. Hazani^[52]等通过共焦荧光成像研究了 DNA 功能化的碳纳米管特性,为研究 DNA 选择性杂交提供了

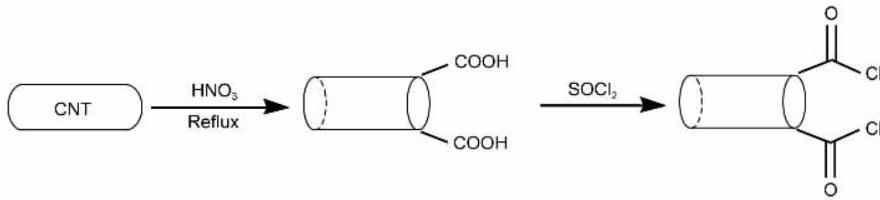


图 6 酰氯化反应

Fig.6 The acyl chloride route of CNT

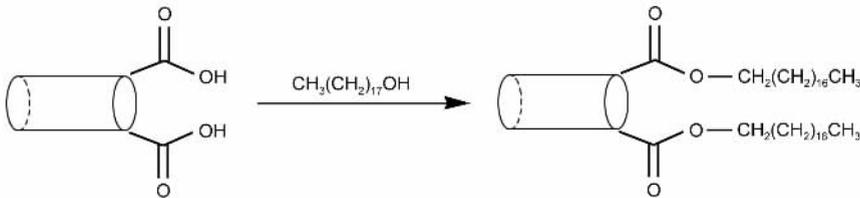


图 7 酯化反应

Fig.7 The esterification route of the CNT-bound carboxylic acids

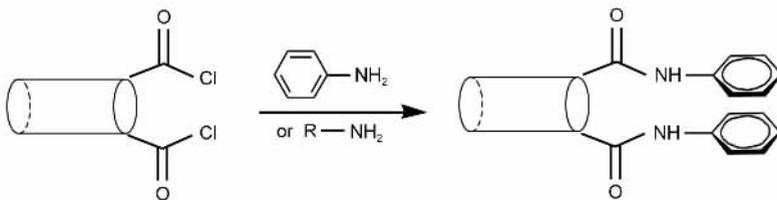


图 8 酰胺化反应

Fig.8 The amidation route of the CNT-bound carboxylic acyl chloride

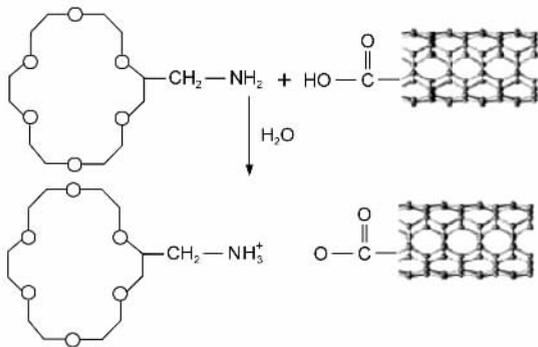


图 9 冠醚修饰 CNT 示意图

Fig.9 The functionalization of CNT by the crown ether

新的材料和方法。DNA 修饰的碳纳米管不仅增加了碳纳米管的水溶性,而且使碳纳米管成为生物传感器的重要元件。

此外,Zhao^[53]等用浓 H₂SO₄ 和质量分数为 30% 的 H₂O₂ 混合液氧化碳纳米管,将氧化后的碳纳米管分散于不同 pH 值的缓冲溶液中,然后测量其吸收光谱。发现当 pH > 3 时,碳纳米管的溶液能够稳定存在 12h,而当 pH ≤ 3 时,溶液不稳定,碳纳米管

易发生聚集。实验证明溶液中 H⁺ 或 OH⁻ 浓度的变化,引起羧基化碳纳米管电子结构改变,从而影响其吸收光谱。这对 pH 值传感具有潜在应用价值。

3.2 碳纳米管侧壁化学修饰^[54]

非平面共轭有机分子的应力主要产生于两个方面^[55]:共轭碳原子的锥形化和相邻共轭碳原子对的 π-轨道非线性化。这是导致碳纳米管加成反应的主要原因。因此通过加成反应可以对碳纳米管的侧壁进行修饰。Fu 等^[56]以氨丙基三乙氧基硅烷(Aminopropyltriethoxysilane)为媒介在碳纳米管表面生长 SiO₂。其重要性在于在不破坏碳纳米管的电子结构特性的情况下,为碳纳米管包裹一层 SiO₂,使碳纳米管表面能够固定特定的生物分子。

碳纳米管侧壁化学修饰始于氟化^[57]研究,氟化碳纳米管具有与原始碳纳米管不同的电学性质,而且氟化碳纳米管经超声处理可以溶于乙醇中。进一步用烷基锂或 Grignard 试剂可以取代氟为烷基^[58],并证明在碳纳米管上修饰烷基是通过化学吸附(Chemisorption)作用而不是物理吸附(Physisorp-

tion) V. Georgakilas^[59]等通过 α -氨基酸和醛的 1,3-偶极环加成形成的甲亚胺内盐对碳纳米管侧壁进行化学修饰,使其可溶于许多有机溶剂,同时改变修饰基团所产生的碳纳米管衍生物具有不同的发光性质。随后, Huang 等^[60]通过活性二酰亚胺胺化反应把蛋白质(BSA)耦合到碳纳米管上,而且 BSA 仍保持着活性。另外,对碳纳米管的亲核加成,芳基化作用,自由基加成,亲核取代等反应都有相应研究^[39]。

Chen^[61]将 1-芘丁酸琥珀酸亚胺醚经疏水和 π - π 堆积相互作用固定在碳纳米管的表面,为构建碳纳米管基生物传感器提供了可能(图 10)。

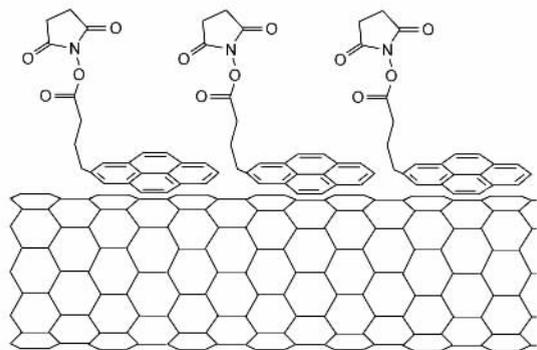


图 10 1-芘丁酸琥珀酸亚胺醚经 π - π 堆积作用固定在碳纳米管的表面

Fig. 10 1-Pyrenebutanoic acid, Succinimidyl ester irreversibly adsorbing onto the sidewall of a SWNT via π - π stacking

3.3 碳纳米管之间的“焊接”

F. Frehil^[62]等将 [Ru(4,4'-二乙酸-2,2'-二吡啶)(2,2'-二吡啶)] [PF₆]₂ 与经胺基化的多壁碳纳米管反应,得到了无机金属配合物修饰的碳纳米管(见图 11)。这个实验的成功为碳纳米管纳米器件传感器的研究(如氧化还原电压的监测或晶体管光电性质的开关控制等)提供了实验基础。

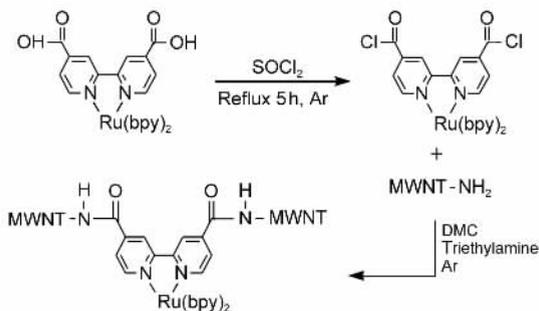


图 11 CNT 连接钌金属配合物反应路线图

Fig. 11 The scheme of covalent attachment between CNT and the metal complex of Ru

4 结论与展望

综上所述,通过非共价和共价的相互作用可以使碳纳米管很好地分散于各种溶剂体系,不仅使碳纳米管成为容易处理、使用方便的材料,也为碳纳米管化学理论研究奠定了基础。而且,在溶液中更容易通过各种谱学手段对碳纳米管的电子学和结构特征进行表征。化学修饰后,可以耦合碳纳米管本身不具有的一些功能,如碳纳米管的电学和光学吸收或发射行为耦合冠醚的超分子识别能力等在生物化学传感领域将发挥作用。在增强复合材料领域,所修饰的链状基团可以使碳纳米管在材料基体中“生根”,比单纯的包埋碳纳米管或碳纤维性能更佳。再者,化学修饰的碳纳米管可以作为神经生长的基质,对于脑科学、神经修复是有意义的。而且有可能利用碳纳米管的导电性(类似于纳米碳纤维电极)和耦合的荷电功能基团检测神经网络特征^[63]。

总之,碳纳米管科学今后一段时期的主要任务是在增加碳纳米管溶解性以便于操纵和处理这一新奇材料的同时,通过非共价的或共价的化学修饰,改善碳纳米管本身的性能和用途,并耦合其他如化学的、生物的或物理的功能扩展其应用范围。进一步深入理解碳纳米管化学(尤其是其溶液化学)反应理论。碳纳米管以及所有纳米材料在溶液中的分散特性与普通的小分子,如 NaCl 或生物分子的溶解显然不同。而且在同一分散体系纳米材料的尺寸、表面组成及其状态等不尽相同,传统的溶液化学(反应)理论是否完全适用于纳米粒子的分散体系等应是新的挑战课题。

致谢 感谢山西省运城高等专科学校弓巧娟教授的有益讨论。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] 刘忠范,朱涛,张锦. 纳米化学[J]. 大学化学, 2001, 16(5): 1-10. (LIU Zhong-fan, ZHU Tao, ZHANG Jin. Nano-chemistry[J]. College Chemistry, 2001, 16(5): 1-10.)
- [3] 邹汉波,董新法,林维明. 化工新型材料—碳纳米管[J]. 化工新型材料, 2002, 30: 6-8. (ZOU Han-bo, DONG Xin-fa, LIN Wei-ming. A new chemical industrial material — carbon nanotube[J]. New Chemical Materials, 2002, 30: 6-8.)
- [4] 李峰,白朔,成会明. 纳米碳管[J]. 新型炭材料, 2000, 15(3): 79-80. (LI Feng, BAI Shuo, CHENG Hui-ming. Carbon nanotube[J].

- New Carbon Materials, 2000, **15**(3):79-80.)
- [5] Collins P G, Zettl A, Bando H. Nanotube nanodevice[J]. Science, 1997, **278**:100-102.
- [6] De Heer W A, Chatelain A, Vgarte D. A carbon nanotube field-emission electron source[J]. Science, 1995, **270**:1179-1180.
- [7] Dai H, Hafner J H, Rinzler A G. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy[J]. Nature, 1996, **384**:147-150.
- [8] Collins P G, Bradley K, Ishigami M. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes[J]. Science, 2000, **287**:1801-1804.
- [9] Kong J, Franklin N R, Zhou Chongwu. Nanotube molecular wires as chemical sensor[J]. Science, 2000, **287**:622-625.
- [10] Belavoine F, Schultz P, Richard C. Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes: A first step towards the development of new biosensor[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1999, **38**:1912-1915.
- [11] Chopra S, Pham A, Gaillard J, *et al.* Carbon-nanotube resonant-circuit sensor for ammonia[J]. Appl Phys Lett, 2002, **80**:4632-4634.
- [12] Kim P, Lieber C M. Nanotube nanotweezers[J]. Science, 1999, **286**:21418-12419.
- [13] 李莉香, 李峰, 英哲, 等. 纳米碳管/聚合物功能复合材料[J]. 新型炭材料, 2003, **18**(1):69-74.
(LI Li-xiang, LI Feng, YING zhe, *et al.* Carbon nanotubes/polymer functional composite[J]. New Carbon Materials, 2003, **18**(1):69-74.)
- [14] 戴贵平, 刘敏, 王茂章, 等. 纳米碳管电化学储氢的研究进展[J]. 新型炭材料, 2002, **17**(3):70-74.
(DAI Gui-ping, LIU Min, WANG Mao-zhang, *et al.* Research progress of electrochemical hydrogen storage in carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials, 2002, **17**(3):70-74.)
- [15] 戴贵平, 赵志刚, 刘敏, 等. 纳米碳管储氢机理的电化学研究[J]. 新型炭材料, 2002, **17**(4):49-52.
(DAI Gui-ping, ZHAO Zhi-gang, LIU Min, *et al.* Electrochemical study of hydrogen storage mechanism of carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials, 2002, **17**(4):49-52.)
- [16] 王敏炜, 李凤仪, 彭年才. 碳纳米管—新型的催化剂载体[J]. 新型炭材料, 2002, **17**(3):75-79.
(WANG Min-wei, LI Feng-yi, PENG Nian-cai. Carbon nanotubes: A new catalyst support[J]. New Carbon Materials, 2002, **17**(3):75-79.)
- [17] 沈曾民, 赵东林. 电镀碳纳米管的微波吸收性能研究[J]. 新型炭材料, 2001, **16**(1):1-4.
(SHEN Zeng-min, ZHAO Dong-lin. Study on the microwave absorbing property of composite material containing carbon nanotubes with Ni coating[J]. New Carbon Materials, 2001, **16**(1):1-4.)
- [18] Bahr J L, Mickelson E T, Bronikowski M J. Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvent[J]. Chem Commun, 2001:193-194.
- [19] Ausman K D, Piner R, Lourie O, *et al.* Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: toward solutions of nanotubes[J]. J Phy Chem B, 2000, **104**:8911-8915.
- [20] 曹春华, 李家麟, 贾志杰, 等. 用二胺在碳纳米管上引入胺基团的研究[J]. 新型炭材料, 2004, **19**(2):137-140.
(CAO Chun-hua, LI Jia-lin, JIA Zhi-jie, *et al.* Decoration of carbon nanotubes with amine groups by reacting with diamine[J]. New Carbon Materials, 2004, **19**(2):137-140.)
- [21] Wang Y. Photophysical properties of fullerenes and fullerene/N,N-diethylaniline charge-transfer complex[J]. J Phys Chem, 1992, **96**:764-767.
- [22] Rao A M, Eklund P C, Bando S. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering[J]. Nature, 1997, **388**:257.
- [23] Sun Yi, Wilson S R, Schuster D I. High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvent[J]. J Am Chem Soc, 2001, **123**:5348-5349.
- [24] 孙旭峰, 王煜, 张昭, 等. 碳纳米管-苯胺电荷转移配合物荧光性质的研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2004, **27**:170-174.
(SUN Xu-feng, WANG Yu, ZHANG Zhao, *et al.* Study on fluorescence characteristics of carbon-aniline charge transfer complex[J]. Journal of Shanxi University(Nat. Ed.), 2004, **27**:170-174.)
- [25] O'Connell M J, Boul P, Ericson L M. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping[J]. Chem Phys Lett, 2001, **342**:265-271.
- [26] O'Connell M J, Bachilo S M, Huffman C B, *et al.* Band gap fluorescence from individual single walled carbon nanotubes[J]. Science, 2002, **297**:597.
- [27] Dalton A B, Stephan C, Coleman J N. Selective interaction of a semiconjugated organic polymer with single-wall nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2000, **104**:10012-10016.
- [28] Star A, Steuerman D W, Heath J R. Starched carbon nanotubes[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2002, **41**:2508-2512.
- [29] Chambers G, Carroll C, Farrell G F. Characterization of the interaction of gamma cyclodextrin with single-walled carbon nanotubes[J]. Nano Lett, 2003(3):843-846.
- [30] Chen Jian, Liu Haiying, Weimer W A. Functional conjugated polymer[J]. J Am Chem Soc, 2002, **124**:9034-9035.
- [31] 杨杰, 沈曾民, 熊涛. 聚苯胺原位包裹碳纳米管材料的制备及性能[J]. 新型炭材料, 2003, **18**(2):95-100.
(YANG Jie, SHEN Zeng-min, XIONG Tao. The preparation and properties of carbon nanotubes in-situ encapsulated by polyaniline[J]. New Carbon Materials, 2003, **18**(2):95-100.)
- [32] 余荣清, 程大典, 詹梦熊. 液相化学腐蚀法用于碳纳米管的纯化及顶端开口研究[J]. 化学通报, 1996(4):25-26.
(YU Rong-qing, CHEN Da-dian, ZHAN Meng-xiong. Purification and end-opening of carbon nanotubes by liquid chemical corrosion[J]. Hua Xue Tong Bao, 1996(4):25-26.)
- [33] 杨占红, 李新海, 王红强. 碳纳米管的提纯—重铬酸钾氧化法[J]. 化学世界, 1999(12):627-630.
(YANG Zhan-hong, LI Xin-hai, WANG Hong-qiang. Oxidation method of purifying carbon nanotubes with $K_2Cr_2O_7$ [J]. Chemistry World, 1999(12):627-630.)
- [34] Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling[J]. Nature, 1993, **362**:522-525.
- [35] Tsang S C, Harris P J F, Green M L H. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide[J]. Nature, 1993, **362**:520-522.
- [36] Sano M, Kamino A, Okamura J. Ring closure of carbon nanotubes[J]. Science, 2001, **293**:1299-1301.
- [37] Liu J, Rinzler A G, Dai H. Fullerene pipes[J]. Science, 1998, **280**:1253-1255.
- [38] Chen Jian, Hamon M A, Hu Hui. Solution properties of single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 1998, **282**:95-98.
- [39] Chen Jian, Rao A M, Lyuksyutov S. Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2001, **105**:2525-2528.
- [40] Riggs J E, Guo Zhixin, David L. Strong luminescence of solubi-

- lized carbon nanotubes[J]. *J Am Chem Soc* , 2000 , **122** : 5 879-5 880.
- [41] 李博, 廉永福, 施祖进. 单层碳纳米管的化学修饰[J]. *高等学校化学学报* , 2000 , **21** : 1 633-1 635.
(LI Bo , LIAN Yong-fu , SHI Zu-jin . Chemical modification of single-wall carbon nanotube[J]. *Chem J Chinese University* , 2000 , **21** : 1 633-1 635 .)
- [42] Hamon M A , Chen J , Hu H , *et al.* Dissolution of single-walled carbon nanotubes[J]. *Adv Mater* , 1999(11) : 834-840.
- [43] Kahn M G C , Banerjee S , Wong S S. Solubilization of oxidized single-walled carbon nanotubes in organic and aqueous solvents through organic derivatization[J]. *Nano Lett* , 2002(2) : 1 215-1 218.
- [44] 王宗花, 刘军, 颜流水. 羧基化碳纳米管嵌入石墨修饰电极对多巴胺和抗坏血酸的电催化[J]. *分析化学* , 2002(9) : 1 053-1 057.
(WANG Zong-hua , LIU Jun , YAN Liu-shui . Electrocatalytic oxidation of dopamine and ascorbic acid at carboxylic carbon nanotube-intercalated graphite electrode[J]. *Chin J Anal Chem* , 2002(9) : 1 053-1 057 .)
- [45] Moghaddam M J , Taylor S , Gao Mei , *et al.* Highly efficient binding of DNA on the sidewalls and tips of carbon nanotubes using photochemistry[J]. *Nano Lett* , 2004(1) : 89-93.
- [46] Baker S E , Lasseter T L , Smith L M , *et al.* Covalently-linked adducts of single-walled nanotubes with biomolecules : synthesis , hybridization , and biologically-directed surface assembly[C]. *Mat Res Soc Symp Proc* , 2003 . 737.
- [47] Williams K A , Veenhuizen P M , Dela Torre B G. Carbon nanotubes with DNA recognition[J]. *Nature* , **420** : 761.
- [48] Tsang S C , Guo Z , Chen Y K. Immobilization of platinated and iodinated oligonucleotides on carbon nanotubes[J]. *Angew Chem Int Ed Engl* , 1997 , **36** : 2 198.
- [49] Prakash R , Washburn S , Superfine R , *et al.* Visualization of individual carbon nanotubes with fluorescence microscopy using conventional fluorophores[J]. *Appl Phys Lett* , 2003 , **83** : 1 219-1 221.
- [50] Dwyer C , Guthold , M , Falvo M. DNA-functionalized single-walled carbon nanotubes[J]. *Nanotechnology* , 2002 , **13** : 601-604.
- [51] Baker S E , Cai W , Lasseter T L. Covalently bonded adducts of deoxyribonucleic acid (DNA) oligonucleotides with single-wall carbon nanotubes : synthesis and hybridization[J]. *Nano Lett* , 2002 (2) : 1 413-1 417.
- [52] Hazani M , Naaman R , Hennrich F. Confocal fluorescence imaging of DNA-functionalized carbon nanotubes[J]. *Nano Lett* , 2003(3) : 153-155.
- [53] Zhao Wei , Song Chulho , Pehrsson P E. Water-soluble and optically pH-sensitive single-walled carbon nanotubes from surface modification[J]. *J Am Chem Soc* , 2002 , **124** : 12 418-12 419.
- [54] Holzinger M , Vostrowsky O , Hirsch A. Sidewall functionalization of carbon nanotubes[J]. *Angew Chem Int Ed Engl* , 2001 , **21** : 4 002-4 005.
- [55] Niyogi S , Hamon M A , Hu H. Chemistry of single-walled carbon nanotubes[J]. *Acc Chem Res* , 2002 , **35** : 1 105-1 113.
- [56] Fu Qiang , Lu Chenguang , Liu Jie. Selective coating of single wall carbon nanotubes with Thin SiO₂ layer[J]. *Nano Lett* , 2002(2) : 329-332.
- [57] Michelson E T , Huffman C B , Rinzler A G , *et al.* Fluorination of single-wall carbon nanotubes[J]. *Chem Phys Lett* , 1998 , **296** : 188-194.
- [58] Boul P J , Liu J , Mickelson E T. Reversible sidewall functionalization of buckytubes[J]. *Chem Phys Lett* , 1999 , **310** : 367-372.
- [59] Georgakilas V , Kordatos K , Prato M. Organic functionalization of carbon nanotubes[J]. *J Am Chem Soc* , 2002 , **124** : 760-761.
- [60] Huang Weijie , Taylor S , Fu Kefu. Attaching proteins to carbon nanotubes via diimide-activated amidation[J]. *Nano Lett* , 2002 (2) : 311-314.
- [61] Chen R J , Zhang Yuegang , Wang Dunwei. Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization[J]. *J Am Chem Soc* , 2001 , **123** : 3 838-3 839.
- [62] Frehill F , Vos J G , Benrezzak S. Interconnecting carbon nanotubes with an inorganic metal complex[J]. *J Am Chem Soc* , 2002 , **124** : 13 694-13 695.
- [63] Hu Hui , Ni Yingchun , Montana V , *et al.* Chemically functionalized carbon nanotube as substrates for neuronal growth[J]. *Nano Lett* , 2004(4) : 507-511.

Solubilization and functionalization of carbon nanotubes

JIN Wei-jun , SUN Xu-feng , WANG Yu

(School of Chemistry and Chemical Engineering , Shanxi University , Taiyuan 030006 , China)

Abstract : This review introduces in detail the routes to improving the solubility of CNTs in water or organic solvents by noncovalent interaction , i. e. , straight dispersion in a single solvent , charge transfer between electron donor and acceptor , the wrapping effect of soluble polymers or cylindrical micelles , etc. , and by the covalent chemical modification of the carbon nanotubes , i. e. , end-opening , chemical derivitization and side-wall chemical modification etc. Finally , it points out that the focus of carbon nanotube science in future years should be on improving the properties of carbon nanotubes by noncovalent or covalent chemical modification , on extending the application fields of carbon nanotubes by coupling chemical , biological and physical function to carbon nanotubes , and also on a deeper understanding of the reaction theory of carbon nanotubes in solution.

Keywords : Carbon nanotube ; Solubility ; Dispersion ; Chemical modification

Foundation item : National Education Foundation of China (2002) and Abroad Foundation of Shanxi Province (2001)

Author Introduction : JIN Wei-jun (1960-) , male , Professor , majored in the molecular spectroscopy analysis as well as nanoscience and nanotechnology.

E-mail : wjj1959@yahoo.com