

[研究快报]

# 针尖化学方法研究单壁碳纳米管 末端羧基的解离性质

杨延莲 张 锦 南小林 刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 纳米科学与技术研究中心, 北京 100871)

关键词 针尖化学; 力滴定; 单壁碳纳米管; 表面缩合; 粘滞力

中图分类号 O647.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)03-0469-03

针尖化学利用化学手段对扫描探针显微镜(SPM)的针尖进行功能化修饰, 将其作为化学反应的“探针”用于研究表面的局域化学反应性质、跟踪表面发生的化学反应过程等<sup>[1]</sup>. 用针尖化学技术来研究自组装膜(SAMs)表面酸碱基团的局域解离性质, 称之为化学力滴定<sup>[2-8]</sup>. 利用表面缩合方法将单壁碳纳米管短管组装到AFM针尖上, 通过测定针尖上碳纳米管的末端基团与羟基自组装膜表面之间的粘滞力, 研究碳纳米管末端羧基的解离性质, 可得到碳纳米管结构与化学性质的信息

## 1 实验部分

1.1 碳纳米管针尖和羟基末端自组装膜的制备 基底[Si(100)/10 nm Ti/100 nm Au]浸入1 mmol/L  $\omega$ -巯基正十一醇(自制)/乙醇溶液中组装24 h<sup>[2]</sup>, 得到羟基末端的自组装膜表面

镀金AFM针尖在1 mmol/L的 $\omega$ -巯基正十一胺盐酸盐(Dojindo, Japan)溶液中组装24 h, 依次用乙醇和超纯水洗净, 并用高纯N<sub>2</sub>气吹干, 然后将针尖浸入含有ca. 0.5 mg/mL表面缩合剂二环己基碳酰亚胺(DCC, 上海试剂公司, A. R. 级)的碳纳米管短管(自制)的DMF溶液中, 在50~60 °C下, SWNTs上的羧基和针尖上 $\omega$ -巯基正十一胺自组装膜的氨基之间进行表面缩合12 h, 所有碳纳米管针尖都用超纯水清洗, 并用高纯N<sub>2</sub>气吹干后待用

1.2 碳纳米管末端羧基 $pK_{1/2}$ 的测定 所有粘滞力均在Nanoscope E controller (Digital Instruments, USA)控制的原子力显微镜(Molecular imaging, USA)的液池中测定. 磷酸缓冲溶液的离子强度( $I$ )为0.01 mol/L.

## 2 结果与讨论

图1是表面缩合技术制备碳纳米管针尖过程示意图. 首先在镀金AFM针尖上组装巯基十一胺自组装膜, 通过针尖上氨基与单壁碳纳米管端口的羧基之间的缩合反应可将碳纳米管组装到针尖上

对于末端为氨基的针尖, 随着pH的增大, 氨基由NH<sub>3</sub><sup>+</sup>去质子化转变为NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>与基底—OH之间形成氢键使得粘滞力增大<sup>[3,4]</sup>. 而—COOH末端的针尖则正好相反, 由于—COOH的逐渐解离, 粘滞力会随着pH的增大而减小, 直至粘滞力为零<sup>[6,7]</sup>. 图2中的碳纳米管针尖表现出明显的—COOH特征, 与插图中氨基末端的自组装膜修饰的针尖比较可知, AFM针尖的末端基团已经由—NH<sub>2</sub>转变为—COOH, 说明碳纳米管已经联接到AFM针尖的尖端. 在力滴定前后对此针尖的尖端进行微区拉曼光谱表征(Renishaw 1000, UK). 单壁碳纳米管的特征环呼吸振动峰174和196 cm<sup>-1</sup>和2个拉曼活性的E<sub>2g</sub>振动模1558和1587 cm<sup>-1</sup>, 两个特征峰的峰位与二者的峰面积比均未发生变化, 这可以作为旁证说明碳纳米管针尖很稳定

收稿日期: 2001-09-11.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 6989002, 29803002, 29973001和30000044)和国家教育部博士学科点基金(批准号: 97000116)资助

联系人简介: 刘忠范(1962年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 长江特聘教授, 主要从事纳米化学研究. E-mail: lzf@chem.pku.edu.cn

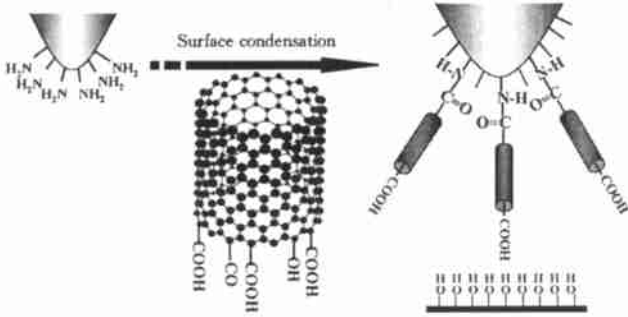


Fig 1 Schematic illustration of the preparation of single-walled carbon nanotube AEM tips and measurement of force titration

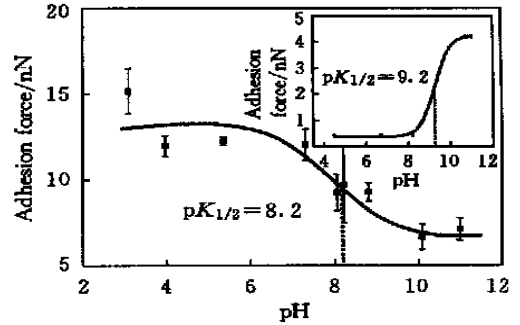


Fig 2 Force titration curve of SWNT tips vs OH-term inated SAM s

The force titration curve of  $\text{NH}_2$ -term inated tips vs OH-term inated SAM s

图 3(A) 和 (B) 示出两种典型的碳纳米管针尖在  $I = 0.01 \text{ mol/L}$  的磷酸缓冲溶液中的化学力滴定曲线。二者表现出同样的趋势, 即随着 pH 的增大粘滞力逐渐降低, 这可解释为  $-\text{COOH}$  解离的结果。在 pH 值较低时, SWNT 针尖尖端的羧基全部质子化, 在  $-\text{COOH}$  和  $-\text{OH}$  基团之间形成氢键, 所以粘滞力相对较大。在高 pH 下, 当  $-\text{COOH}$  基团全部解离时, 氢键难以形成, 粘滞力较小甚至为零。在力滴定曲线中可清楚地观察到羧基负离子与羟基的电负性氧原子之间的电荷斥力 (数据未列出)。

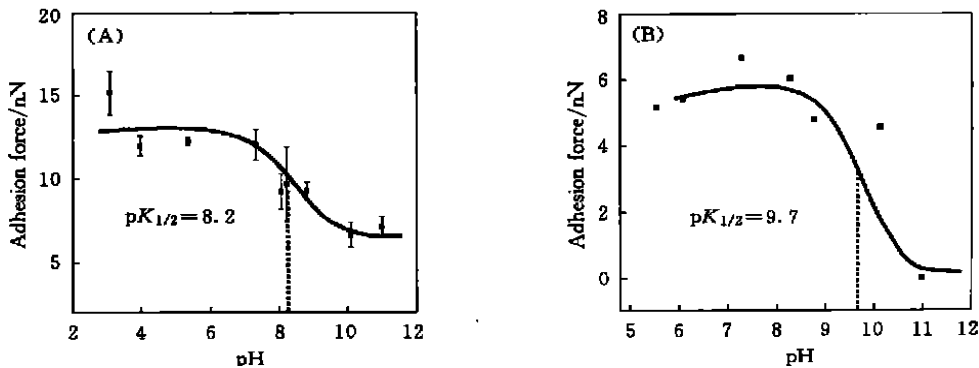


Fig 3 Two typical force titration curves of functional groups at the open ends of the SWNTs immobilized on AEM tips vs OH-term inated SAM s

由图 3(A) 可见, 高 pH 时, 针尖与基底之间的粘滞力仍较高 (ca. 7 nN), 而  $-\text{COOH}$  末端的 SAM s 的粘滞力在高 pH 时大约为零。羧基全部解离时, 针尖上的  $-\text{COO}^-$  与基底的  $-\text{OH}$  之间难以形成氢键, 粘滞力为零。考虑到碳纳米管的结构和化学氧化截短的过程可以推断, 碳纳米管的开口端存在  $-\text{CO}$  或  $-\text{OH}$ , 图 3(A) 中剩余的粘滞力 (7 nN) 应来自  $-\text{CO}/-\text{OH}$  基团与  $-\text{OH}$  SAM s 之间氢键的形成。已有文献报道, 在大量碳纳米管粉末样品中存在  $-\text{CO}$  或  $-\text{OH}$  基团<sup>[9]</sup>, 而本文从微观上证明了在氧化截短的单壁碳纳米管的开口端存在  $-\text{CO}$  或  $-\text{OH}$  基团。由图 3(B) 的结果可见, 在 pH 较高时, 粘滞力为零。较为合理的解释是在此碳纳米管针尖上没有  $-\text{CO}$  和  $-\text{OH}$  基团的存在,  $-\text{COOH}$  完全解离, 与  $-\text{OH}$  SAM s 之间难以形成氢键。由图 3 可知, 两种碳纳米管针尖都会存在, 这是由不同的碳纳米管之间氧化截短的程度不同引起的。已有文献采用粘滞力测量的方法证明碳纳米管开口端存在  $-\text{COOH}$ <sup>[10, 11]</sup>, 但并未对结果进行更进一步的深入研究, 也未发现高 pH 值时粘滞力仍然较大的现象, 这是由于在同一批样品中碳纳米管的氧化程度各不相同, 只有在多次重复实验的基础才能得出比较完整的结果, 而以表面缩合为基础的针尖化学方法的简单易行是我们获得此最新结果的关键。

根据 JKR 理论<sup>[12]</sup>, 缓冲溶液的离子强度较高时, 由于双电层效应, 表面  $pK_{1/2}$  应为表面基团全部质子化时 (最大粘滞力) 和全部解离时 (最小粘滞力) 的粘滞力加和的  $1/2$  处的 pH 值。由此得到图 3 中的两种不同的 SWNTs 针尖的  $pK_{1/2}$  (分别为 8.2 和 9.7,  $I = 0.01 \text{ mol/L}$ ) 远远高于羧基末端自组装膜的  $pK_{1/2}$  (5.3,  $I = 0.1 \text{ mol/L}$ )。当缓冲溶液的离子强度降低时,  $pK_{1/2}$  值向高 pH 移动<sup>[13, 14]</sup>。采用离子强度

0.01 mol/L 会造成  $pK_{1/2}$  值向高 pH 方向移动大约 1.5 pH 单位<sup>[13]</sup>。但即使考虑了这 1.5 pH 单位的差别, 碳纳米管末端羧基的  $pK_{1/2}$  值与—COOH 的 SAMs 相比仍然高 1.4 和 2.9 pH 单位。因此除离子强度因素之外, 还须考虑—COOH 周围的化学环境[包括管的长短和缺陷造成的共轭链的长短、周围是否存在其它功能团(—CO, —OH)以及存在的位置]等因素的影响。

由于碳纳米管的侧壁之间的疏水相互作用, 碳纳米管之间倾向于形成束状结构(bundle)<sup>[15,16]</sup>, 所以每个针尖上的碳纳米管的个数并不相同, 同一个Bundle 中的碳纳米管的长度也不相同, 而—OH 和—CO 的存在及其比例也会影响羧基的解离, 这些性质对于氧化截短的碳纳米管的研究和应用很重要。

综上所述, 通过化学力滴定研究氧化截短的碳纳米管的化学性质发现, 在高 pH 值时, 不同的单壁碳纳米管针尖粘滞力不同, 表明氧化截短的碳纳米管开口端存在—CO 和—OH 基团以及不同针尖氧化程度各不相同, 说明针尖化学方法是研究碳纳米管端口结构和性质的一种较有效的方法。

### 参 考 文 献

- 1 L U Zhong-Fan(刘忠范). Acta Sci Nat Univer Pekinensis(北京大学学报, 自然科学版) [J], 1998, **34**: 309—316
- 2 FU Qiang(傅 强), ZHANG Hua(张 华), HE HuiXin(何会新) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(11): 1738—1741
- 3 He H. X., Zhang H., Wang Y. C. *et al.*. Mol Cryst & Liq Cryst [J], 1999, **337**: 301—304
- 4 Zhang H., He H. X., Wang J. *et al.*. Appl Phys A Mater [J], 1998, **66**: S269—S271
- 5 Vezenov D. I., Noy A., Rozsnyai L. F. *et al.*. J. Am. Chem. Soc [J], 1997, **119**: 2006—2015
- 6 He H. X., Li C. Z., Song J. Q. *et al.*. Mol Cryst Liq Cryst A [J], 1997, **294**: 99—102
- 7 HE HuiXin(何会新), LI Chun-Zeng(李春增), WANG JunMei(王俊梅) *et al.*. Acta Phys Chim. Sinica(物理化学学报) [J], 1997, **13**: 136—139
- 8 Van der Vegte E. W., Hadziioannou G. J. Phys Chem., B [J], 1997, **101**: 9563—9569
- 9 Hiura H., Ebbesen T. W., Tanigaki K. Adv. Mater [J], 1995, **7**(3): 275—276
- 10 Hafner J. H., Cheung C. L., Lieber C. M. Nature [J], 1998, **398**: 761—762
- 11 Hafner J. H., Cheung C. L., Lieber C. M. J. Am. Chem. Soc [J], 1999, **121**: 9750—9751
- 12 Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. Proc. R. Soc London Ser A [J], 1971, **324**: 301—313
- 13 Smith D. A., Walkwork M. L., Zhang J. *et al.*. J. Phys Chem. B [J], 2000, **104**: 8862—8870
- 14 Zhang J., Kirkham J., Robinson C. *et al.*. Anal Chem. [J], 2000, **72**: 1973—1978
- 15 Chen J., Hamon M. A., Hu H. *et al.*. Science [J], 1998, **282**: 95—98
- 16 Liu Z. F., Shen Z. Y., Zhu T. *et al.*. Langmuir [J], 2000, **16**: 3569—3573

## Studies on the Dissociation Behavior of Carboxylic Groups at the Open End of Single-Walled Carbon Nanotubes by Tip Chemistry

YANG Yan-Lian, ZHANG Jin, NAN Xiao-Lin, L U Zhong-Fan\*

(College of Chemistry & Molecular Engineering,

Center for Nanoscale Science and Technology, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** We have demonstrated here the dissociation behavior of carboxylic groups at the open end of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) by tip chemistry. SWNTs were cut into short pipes by acid oxidation and thus carboxylic groups were produced at the end of the tubes. The SWNTs can be immobilized onto AFM tips by surface condensation between aminotermi-nated self-assembled monolayers (SAMs) on AFM tips and carboxylic groups at the end of SWNTs. The  $pK_{1/2}$  value of the SWNTs was then obtained from the force titration measurements of the SWNTs tips vs hydroxyl-terminated SAMs. The results showed a different force titration behaviour and variable  $pK_{1/2}$  values among different SWNTs tips, indicating the variations in the chemistry from tube to tube.

**Keywords** Tip chemistry; Force titration; Single-walled carbon nanotubes; Surface condensation; Adhesion force

(Ed: V, X)