纳米材料和纳米结构是当今新材料领域中十分重要的研究对象,特别是纳米 材料由于其新颖的物理、化学和生物学特性以及在纳米器件中的潜在用途成为当 今纳米技术的研究热点。本论文在课题组原有工作的基础上,以制备可溶、易加 工的有机-无机复合纳米材料为应用目标,选择具有自己课题组研究特色的 CNTs/CdS 核壳纳米线结构作为无机材料,选择带巯基的聚苯甲醚树枝状分子作 为有机增溶剂,通过带巯基的聚苯甲醚树枝状分子对 CNTs/CdS 核壳纳米线的化 学作用,改善了核壳纳米线在常用有机溶剂中的溶解性能,为材料的湿法加工提 供了基础,也为类似纳米材料的应用开拓了一种新的方法。 论文的主要工作总 结如下:

 1. 用内向收敛法,采用保护、去保护方法,以 3,5-二羟基苯甲酸为支化单 元合成了两种带烷基链的聚醚树枝状硫醇分子,并用红外光谱和核磁共振氢谱对 其结构进行了表征。

2. 以 CNTs 纳米线为模板,采用简单、温和的室温氧化还原发制备了功能 化的 CNTs/CdS 核壳异质结纳米线,通过多种表征手段对其结构进行了确认, TEM 照片清楚地表明核壳结构的存在,EDX 给出 Cd、S、C 这些元素的存在, XRD 图样证明壳层的 CdS 为六方晶型。

3. 采用带巯基的聚苯甲醚树枝状分子和 CNTs/CdS 核壳纳米线在有机溶剂中 作用,通过调节反应时间和温度,成功制备了可溶性 CNTs/CdS 核壳纳米线结构。 溶解度实验清楚地表明外围修饰有效地改善了 CNTs/CdS 核壳纳米线在有机溶剂 中溶解度, XRD 测试结果表明外围有机物的修饰不影响 CNTs/CdS 核壳纳米线的 内部结构。

I

关键词: 纳米材料, 树枝状分子, 巯基化合物, 核壳结构, 溶解性

Abstract

Nanostructures with various morphologies have attracted great interests due to their significant potential applications. Nanomaterials have received intensive interests due to their novel physical, chemical, and biological properties as well as the potential applications in nonodevices. Based on the previous experiments, we choose CNTs/CdS core-shell nanowires as inorganic materials and poly(benzyl-ether) dendrons with thiol functionalities as organic solubilizer. The solubility of CNTs/CdS core-shell nanowires in normal solvents was expected to improve through chemical interactions between core-shell nanowires and solubilizer. The enhanced solubility can improve facility in processability. It also provides a new application method in nanomaterials. The research works are summarized as following:

1. Poly(benzyl-ether) dendrons with functionalities have been synthesized by using 3,5-dihydroxybenzoic acid as starting material by convergence method. Their properties have been characterized by IR and ¹H NMR spectroscopy.

2. Using CNTs nanowires as template, through simple, facile chemical-reduction method, functional CNT/CdS core-shell nanostructures have been prepared. The results are identified by various measurements. The TEM images obviously show the core-shell structure. EDX test indicates the existence of Cd, S, C elements. XRD patterns reveal the hexagonal lattice of CdS.

3. Using poly(benzyl-ether) dendrons with thiol functionalities and CNTs/CdS core-shell nanowires as reactants, using chloroform as solvent, through adjusting the temperature and time, soluble CNTs/CdS core-shell nanowires have been obtained. Solubility test clearly shows that the peripheral decoration can greatly improve the solubility of CNTs/CdS core-shell nanowires in normal organic solvents. XRD patterns show that peripheral decoration does not change the intrinsic structure of CNTs/CdS core-shell nanowires.

Key Words: Nanomaterials, dendron, thiol, core-shell structure, solubility

第一章 文献综述

1.1 引言

纳米材料是 20 世纪 80 年代中期诞生并正在不断崛起的新兴科学技术, 纳米材料是 80 年代中期发展起来的新型材料。纳米材料是指三维空间尺寸中至 少有一维处于纳米尺度(1-100nm)的材料。纳米材料根据空间维数又可分为零维 材料(纳米粒子)、一维材料(纳米线、棒、管)以及二维材料(纳米薄膜),该定义中 的空间维数是指未被约束的自由度,纳米粒子是处在原子和宏观材料的过度区 域,赋予了既有别于体相材料又不同于单个分子的特殊性质,这样的系统既非典 型的微观系统亦非典型的宏观系统,是一种典型的介观系统。它通常具有一系列 新颖的物理化学特性,涉及到体相材料中所忽略的或根本不具有的基本物理化学 问题。在纳米材料中,界面原子占了极大的比例,而原子的排列互不相同,界面 周围的晶格原子结构互不相关,构成了与晶态和非晶态不同的一种新的结构状 态,使其具有独特的光、电和磁等性能。纳米技术为发展新的材料提供了新途径。 极大地丰富了纳米材料制备科学,纳米材料己成为材料科学研究的前沿热点领域 之一,受到国际上的广泛重视^[1,2]。

纳米材料在光学材料、催化剂、隐身材料、医药及环保工程等方面都具有广 泛的应用^[3,4],纳米功能材料有很大的潜在市场需求;纳米材料特殊的光、电、 巨磁阻现象,非线性光学现象与非线性电阻现象,为新产品开发打开了广阔天地; 纳米材料作为添加剂加入到其它材料中用于改性,也已经引起了各方面的关注。

纳米材料科学的研究主要包括两个方面:一是系统地研究纳米材料的性能、 微结构和谱学特征,通过与其块材对比,找出纳米材料特殊的构建规律,建立描述和表征纳米材料的新概念和新理论,发展和完善纳米材料科学体系;二是发现 与合成新型的纳米材料及新颖的纳米结构。

1.2 纳米材料的结构、性质和应用

1.2.1 纳米材料的结构

纳米材料主要由晶粒和晶粒界面两部分组成

(1)纳米晶粒的微观结构

纳米材料是纳米尺寸的原子与分子的集合体,其界面原子所占的比例很大。 这与普通多晶材料明显不同。每个粒子都是结构上完整的小晶粒,它可以看成是 由两部分原子集合而成的,即体相中配位饱和、作用力场对称的原子和粒子表面 具有不饱和键、作用力非对称的原子组成。纳米粒子的表面原子数与总原子数之 比随着粒径的变小而急剧增大,表面原子数占全部原子数的比例和粒径之间的关 系如图 1.1,据估算当纳米固体材料的粒径为 5nm 时,则处于晶面上的原子数约 占原子总数的 50%。每立方厘米中则有 10¹⁹种不同的边界原子的排列方式,边 界上的原子采取择优最邻近排列结构,因此可以认为界面部分的微结构与长程有 序的晶态不同,也和短程有序的非晶态不同。纳米微粒内部的原子排列比较整齐, 但其表面用高分辨电镜(HRTEM)可以观察到原子台阶、表面层缺陷等细微结构。



表明原子数与粒径之间的关系

图 1.1 表面原子数占全部原子数的比例和粒径之间关系

横坐标:表面原子数相对总原子数(%);纵坐标:粒径(nm)

(2) 纳米晶界的结构

纳米晶界的原子结构相当复杂,在 80 年代末到 90 年代初曾一度成为纳米材 料研究领域的一个热点。纳米晶界结构模型最初有由 Gleiter 等人提出的类气态 (gas-like)模型,即完全无序说^[5,6-10]认为纳米晶界既不表现出晶态的长程有序也不 具备非晶态的短程有序,是一种类气态的、无序程度很高的结构。近年来人们提 出了两个更为合理的常用的模型:即纳米晶界的有序说与有序无序说。前者认为 纳米晶界处的原子结构与传统粗晶晶界结构并无太大差别,纳米晶界上原子排列 是有序的或者是局域有序的^[11-16]。后者则认为纳米晶界结构受晶粒取向和外场作 用等因素的影响在有序和无序之间变化,有序结构与无序结构并存^[17]。

目前很难用一个统一的模型来描述纳米晶界的微观结构。事实上纳米材料中 的晶界结构可能非常复杂,它不但与材料的成分、键合类型、制备方法、成型条 件以及所经历的热历史等因素密切相关,而且在同一块材料中不同晶界之间也各

2

有差异,可以认为纳米材料中的界面存在着一个结构上的分布,它们处于无序到 有序的中间状态,有的与粗晶界面结构十分接近,而有的则更趋于无序状态。

(3) 纳米材料的电子结构

由于颗粒尺寸逐步减小到纳米量级,其物理长度与电子自由程相当,电子被 局限在一个体积十分小的空间内。从电子云的分布来看,纳米粒子的表面电子运 动的方向性更强,且尺寸越小,越容易与电子受体发生相互作用,粒子不再遵守 Fermi 统计,宏观固体的准连续能带消失,电子能级表现为不连续的离散分布。

金属超微粒,能级间距可用 Kubo 的电子模型^[18]进行估算: $\delta = 4E_F/3N$

其中 δ 为能隙, E_r 为费米势能, N 为电子总数。

半导体量子化计算模型常见的有 Brus 根据球箱势阱模型确定的 Brus 公式 ^[19-21]和 Y. Wang 由电子有效质量近似推导出的纳米粒子的激子能量与尺寸的紧 束缚带模型^[22]。

1.2.2 纳米材料的性质

1.2.2.1 量子尺寸效应

半导体纳米微粒的电子态由体相材料的连续能带过渡到分立结构的特征吸收,即量子尺寸效应,表现在光学吸收谱上从没有结构的宽吸收过渡到具有结构的特征吸收^[23-25]。这是由于在纳米尺度半导体微晶中,光照产生的电子和空穴不再是自由的,存在库仑作用,此电子-空穴对类似于大晶体中的激子。由于空间的强烈束缚导致激子吸收峰蓝移,带边以及导带中更高激发态均相应蓝移。直观上表现为样品颜色的变化。如 CdS 微粒由黄色变为浅黄色,金的微粒失去金属的光泽变为黑色。而当 Cd₃P₂ 微粒的尺寸降至 1.5nm 时,其颜色从黑变到红、橙、黄,最后变为无色^[26,27]。量子尺寸效应带来的效应不仅导致了纳米微粒的光谱性质的变化,同时也使半导体纳米微粒产生大的光学三阶非线性响应。此外,量子尺寸效应带来的能隙变宽,使半导体纳米微粒还原及氧化能力增强,从而具有更优异的光电催化活性^[24,28]。

1.2.2.2 小尺寸效应

当纳米粒子的尺寸与光波的波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透 射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏;纳米微 粒的表面层附近原子密度减小,导致声、光、电、磁、热力学等特性呈现出新的 小尺寸效应,亦即体积效应。它是其他效应的基础,如随纳米粒子尺寸减小,光

3

吸收显著增加,产生吸收峰等离子共振频移,由磁有序向磁无序、由超导相向正 常相的转变和声子谱的改变等。例如纳米尺度的强磁性颗粒(Fe-C 合金,氧化铁 等),当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有甚高的矫顽力,可制成磁性信用卡、 磁性钥匙、磁性车票等,也可以制成磁性液体,广泛用于电声器件、阻尼器件、 旋转密封、润滑、选矿等领域。当粒径继续减小到一定临界值时它们又进入超顺 磁状态,例如α-Fe、Fe₃O₄和α-Fe₂O₃粒径分别为 15nm、16nm 和 20nm 时变成 顺磁体,磁化强度在居里点附近没有明显的值突变。

1.2.2.3 界面表面效应29

界面与表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随着粒子尺寸的减 小而大幅度增加,粒子的表面能及表面张力亦随之增加,从而引起纳米粒子性质 的变化^[30]。表面效应使纳米粒了的比表面积、表面能及表面结合能都有迅速增 大。由于表面原子数的增多,原子配位不满及高的表面能,导致了纳米微粒表面 存在许多缺陷,使这些表面具有很高的活性,这种表面原子的活性不但引起纳米 粒子表面原子输运和构型的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变 化,对纳米微粒的光学、光化学、电学及非线性光学性质等具有重要影响。纳米 粒子的表面原子所处的晶体场环境及结合能与内部的原子有所不同,存在许多悬 空键,并具有不饱和性质,因而极易与其他原子相结合而稳定下来^[31],故具有 很大的化学活性。由于纳米粒子存在界面效应与表面效应,因而产生了粒子表面 过剩电荷、电荷载流子的相互作用与粒子稳定性以及粒度控制等研究课题。

纳米粒子尺寸小,表面能高,位于表面的原子占很大的比例。这些表面原子 因周围缺少相邻的原子而带有许多悬空键,故具有较高的化学活性,极不稳定, 很容易与其它原子结合。例如金属的纳米粒子在空气中会燃烧,无机的纳米粒子 暴露在空气中会吸附气体,并与气体进行反应等。

由于表面能的影响,纳米颗粒的熔点可以从 1173K 降低到 373K,此特性为 粉末冶金工业提供了新工艺。在火箭固体燃料中掺杂铝(Al)纳米晶,可大大提高 其燃烧效率。

(1) 粒子表面过剩电荷

目前纳米粒子作为非线性光学材料(如光学开关)的研究处于某种热烈状态, 对这类材料的要求之一就是要在光子吸收之后吸光度发生变化,这意味着电子/ 空穴对的形式。Albery 等人^[32]首次发现了胶体的 CdS 粒子瞬间激发后在吸收几 乎开始时的瞬时漂白(bleaching)作用,这种漂白作用的主要内因归因于粒子表面 上存在的过剩电荷^[33-39]。此外,也具有光致变色、光电变色效应^[33]。电荷之间 的分离过程对于太阳能的利用有着至关重要的影响,因为研究清楚电荷分离过程 机理则有利于理解光电转化机制,从而达到实用目的。

(2) 粒子稳定性

由于纳米微粒具有强烈的不稳定性,因此在放置或热处理时会发生凝聚或团 聚,存在着所谓神奇的"魔"聚集数问题^[40],人们一直从理论上探讨这一过程 并设法用各种方法消除团聚现象,以获取理想的纳米材料。根据热力学原理,超 细粒子团聚现象是体系自由焓降低的一种自发趋势。通过改善胶体的均匀性和分 散性,可有效地控制粉末的团聚状态。采用有机溶剂收集保存纳米粒子能使纳米 粒子团聚度大幅度下降^[41],这是一种有效途径。表面改性课题就是在此基础上 提出的。目前化学法采用添加稳定剂使晶粒稳定,这些添加剂大多为有机高分子 稳定剂。如苯乙烯/顺丁烯二酸酐共聚物^[42]、聚磷酸钠、聚乙烯醇、聚乙二醇^[43]、 聚乙烯基吡咯烷酮^[44]或反相胶束^[45,46],也有以磷酸钠作添加剂^[40]的探讨。制备 方法本身对团聚度影响极大,应设法采用适宜的合成方法降低团聚度,如爆炸法 制备纳米粒子具有明显降低团聚度的优点。此外,扫描隧道显微镜(STM)^[47] 对纳米粒子亦具有改性作用。某些外界试剂也能对纳米粒子表面进行有效处理, 而使其表面改性,如HAc^[48]、C₂H₅OH^[49]、硬脂酸修饰^[50]及 DBS 表面包覆^[51], 这些修饰后的纳米粒子,反应活性提高或呈现顺磁性,而由 DBS 表面修饰的纳 米粒子呈现更好的电化学可逆性。有关外界试剂影响机理及规律尚待形成。

(3) 粒度控制

纳米粒子尺寸均一,同时能够按自身需要随意调整粒度,这是达到粒度控制 的最理想境界。实际上,影响粒度的因素有很多,譬如化学合成条件^[52]、添加 物^[53-56]以及煅烧温度^[49, 53-57,58]等都对纳米粒子及纳米晶有较大影响。化学法通过 控制制备时的酸度、介质、反应物浓度配比及热力学因素^[59]可达到控制纳米粒 子粒度的目的。纳米晶体烧结温度对粒度影响较大。一般而言,升高温度,粒度 增大,而适当降低烧结温度,则有利于晶体尺寸的减小。纳米晶的烧结温度^[60] 低于传统温度。添加物对粒度影响研究表明,在氧化铁超微粒烧结过程中,掺杂 碱土金属离子^[54]则可有效地抑制烧结中 Fe₂0₃ 长大行为。用柠檬酸法合成的含 Sn²⁺的 ZnO 纳米晶,比未掺杂的氧化锌纳米晶晶粒小^[56],导电率低,对 CO 选择 性高,材料工作电压亦较常规体材料低,表现出优异性能。

(4) 介质限域效应

在半导体纳米材料表面修饰一层某种介电常数较小的介质时,相对裸露于半 导体材料周围的其他介质而言,被包覆的纳米材料中电荷载体的电力线更容易穿 过这层包覆膜。因此屏蔽效应减弱,同时带电粒子间的库仑作用力增强,结果增强了激子的结合能和振子强度。这就是介电限域效应。对于介电限域效应的解释, Takagkhara 等人^[61]采用有效质量近似法,把不同介质中的超微粒系统的能量近似 表达为(以有效里德保能量为单位):

 $Eg = Eg' + \pi^2 / \rho^2 - 3.572 / \rho - 0.248\varepsilon_1 / \varepsilon_2 + \Delta E$ $\rho = R / a_B$

其中 $\rho = R/a_B$, R 为粒子半径, a_B 为体相材料激子的玻尔半径, Eg' 为体相 材料的吸收带隙, ε_1 、 ε_2 分别为超微粒和介质的介电常数; 第二项是导致蓝移的 电子-空穴空间限域能, 第三项是导致红移的电子-空穴库仑作用能, 第四项是考 虑介电限域效应后的表面极化能, 最后一项是能量修正项, 对于超微粒来说, 随 着粒径减小, 和块体相比红移和蓝移同时起作用, 一般导致蓝移的电子-空穴空 间限域能起主导作用, 因而主要观察到的为量子效应。但是当对超微粒表面进行 化学修饰后, 如果 ε_1 和 ε_2 相差较大, 便产生明显的介电限域效应, 屏蔽效应减弱, 从而使上式的第四项就成为影响超微粒能隙的重要因素, 而第二项变为影响能隙 的次要因素, ε_1 和 ε_2 差值越大, 介电限域效应越强, 红移越大, 所以当表面效应 引起的能量变化大于由于空间效应所引起的变化时超微粒的表观带隙将减小, 反 映到吸收光谱上就表现出明显的红移现象。

(5) 宏观量子隧道效应^[62]

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来的研究发现表明某些宏观量如微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量以及电荷等也具有穿越宏观系统的势垒而产生的隧道效应-宏观量子隧道效应。其研究对基础研究及实际应用都有重要意义,它限定了磁带、磁盘进行信息储存的时间极限。

1.2.3 纳米材料的应用

由于纳米微粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应 等使得它们的光、电、磁等方面呈现常规材料不具备的特性。随着纳米技术的飞 速发展,纳米材料的应用主要侧重于催化材料^[63]、非线性光学材料^[64]、光敏传 感器材料^[65]等方面。

1.2.3.1 催化性能

6

过这层包覆膜。因此屏蔽效应减弱,同时带电粒子间的库仑作用力增强,结果增强了激子的结合能和振子强度。这就是介电限域效应。对于介电限域效应的解释, Takagkhara 等人^[61]采用有效质量近似法,把不同介质中的超微粒系统的能量近似 表达为(以有效里德保能量为单位):

 $Eg = Eg' + \pi^2 / \rho^2 - 3.572 / \rho - 0.248\varepsilon_1 / \varepsilon_2 + \Delta E$ $\rho = R / a_B$

其中 $\rho = R/a_{B}$, R 为粒子半径, a_{B} 为体相材料激子的玻尔半径, Eg'为体相 材料的吸收带隙, ε_{1} 、 ε_{2} 分别为超微粒和介质的介电常数; 第二项是导致蓝移的 电子-空穴空间限域能, 第三项是导致红移的电子-空穴库仑作用能, 第四项是考 虑介电限域效应后的表面极化能, 最后一项是能量修正项, 对于超微粒来说, 随 着粒径减小, 和块体相比红移和蓝移同时起作用, 一般导致蓝移的电子-空穴空 间限域能起主导作用, 因而主要观察到的为量子效应。但是当对超微粒表面进行 化学修饰后, 如果 ε_{1} 和 ε_{2} 相差较大, 便产生明显的介电限域效应, 屏蔽效应减弱, 从而使上式的第四项就成为影响超微粒能隙的重要因素, 而第二项变为影响能隙 的次要因素, ε_{1} 和 ε_{2} 差值越大, 介电限域效应越强, 红移越大, 所以当表面效应 引起的能量变化大于由于空间效应所引起的变化时超微粒的表观带隙将减小, 反 映到吸收光谱上就表现出明显的红移现象。

(5) 宏观量子隧道效应^[62]

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来的研究发现表明某些宏观量如微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量以及电荷等也具有穿越宏观系统的势垒而产生的隧道效应-宏观量子隧道效应。其研究对基础研究及实际应用都有重要意义,它限定了磁带、磁盘进行信息储存的时间极限。

1.2.3 纳米材料的应用

由于纳米微粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应 等使得它们的光、电、磁等方面呈现常规材料不具备的特性。随着纳米技术的飞 速发展,纳米材料的应用主要侧重于催化材料^[63]、非线性光学材料^[64]、光敏传 感器材料^[65]等方面。

感器材料[65]等方面。

1.2.3.1 催化性能

纳米粒子由于尺寸小,表面占很大的体积分数,表面键态和电子态与颗粒内 部不同,表面原子配位不全等导致表面的活性中心增加,这就使它具备了做催化 剂的基本条件。最近,关于纳米徽粒表面形态研究指出,随着粒径的减小,表面 光滑程度变差,形成了凹凸不平的原子台阶。这就增加了化学反应的接触面。有 人预计超微粒子催化剂在下一个阶段很有可能成为催化反应的主要角色。在一般 情况下粒径越小的纳米颗粒作催化剂的产物收率越高^[66-68]。纳米 Cu, Ni, Fe 粒子 催化乙炔聚合^[69]都取得了满意的效果。日前,关于纳米粒子的催化剂有以下几 种: 1)金属纳米粒子催化剂,主要以贵金属为主,例如 Pt, Rh, Ag, Pd,非贵金属 还有 Ni, Fe, Co 等。2)以氧化物为载体把粒径为 1-10nm 的金属粒子分散到这种 多孔的衬底上。衬底的种类有氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、沸石等。3) WC、 Y-Al₂O₃、Y-Fe₂O₃等纳米粒子聚合体或者分散于载体上。

1.2.3.2 医学领域

纳米微粒的尺寸一般比生物体内的细胞、红血球小得多,这就为生物学研究 提供了一个新的途径,即利用纳米微粒进行细胞分离、细胞染色及利用纳米微粒 制成特殊药物或新型抗体进行局部定向治疗等。贵金属 Cu, Ag, TiO₂ 复合纳米粒 子有杀菌功效,可用于保鲜冰箱。关于这方面的研究现在处于初级阶段,但却有 广阔的应用前景。

1.2.3.3 光化学领域

纳米材料具有特殊的光学性能,已用作光电转换薄膜及光催化太阳能转换 ^[70,71]。这方面的研究尤以 CdS 和 TiO₂ 纳米粒子居多,其界面电荷转移机理仍在 探求之中。纳米微粒在日常生活用品中也有应用。例如 TiO₂ 与高分子的复合纳 米粒子可用于化妆品,其中 TiO₂ 用于吸收紫外线。半导体纳米粒子的能带随粒 径的变化而变化,例如 CdS 纳米晶的能带可以随粒径不同在 2.5-4.5e V 之间变化, 而且纳米晶的发光带很窄,这些性质使它成为制备发光二极管的合适材料。现在 基于纳米级发光二极管(Nanocrystal-based Light-emitting diodes)已有报道^[72]。

1.2.3.4 材料学领域

纳米材料在光学材料、气敏材料、合金以及电子元件等领域获得了广泛应用。 研究表明,纳米半导体材料中电荷分离速度决定其光学非线性,Fe₂0₃ 溶胶微粒^[73] 的电荷扩散到表面的时间比直接复合的时间短得多,致使电荷分离,这也正是材 料具有非线性光学特性的主要原因。有机溶胶的颗粒表面包覆一层极性很强的表 面活性剂后形成一强的偶极层,从而加速了光激发电荷的快速分离,其三阶非线 性系数较水溶胶大两个数量级,因而更适用于光学材料。复合钙钛矿型结构^[74] 氧化物 La_{1-x}Sr_xFeO₃纳米晶体材料^[75]和四方锡石构型纳米 SnO₂ 粉体具有用做气 敏材料的应用前景。某些纳米合金表现出高效磁性或超顺磁,且具有相当好的延 展性^[76-77],可望应用于高技术领域。在碳纳米管末端打开并装填各种金属氧化物, 可以得到新型的电磁性能材料^[78]。

1.3 新型纳米材料-纳米碳管的概述

1.3.1 纳米碳管的结构和分类

碳元素作为自然界中最普遍的元素之一,以其特有的成键轨道可形成丰富多 彩的碳族材料。但一直以来,人们认为自然界只存在着三种碳的同素异形体:金 刚石、石墨、无定形碳。在 1970 年日本的大泽映二就在"化学"杂志上发表的 "非苯系芳烃化学:超芳香族"论文中,预示由 SP²键合可形成球形分子,并准 确地画出了 C60 的图形^[79]。1985 年 H. W. Kroto 和 R. E. Smalley 等在用质谱仪研 究激光蒸发石墨电极时发现了 C60。其 60 个碳原子分别位于由 20 个六边形环与 12 个五边形环组成的足球状多面体的顶点上, 其后 C34, C36 等的相继出现, 标 志着碳的同素异形体中又一家族的出现,并将这种具有类似笼状结构的物质命名 为富勒烯。当 1991 年日本 NEC 公司电镜专家饭岛(Sumio. Iijima)博士考查了电 弧蒸发后在石墨阴极上形成的硬质沉积物,在高分辨电镜下观察,发现了由碳原 子形成了一种管状结构,命名为纳米碳管(carbon nanotubes, CNTs)。纳米碳管是 一种新型的碳结构,它是由碳原子形成的石墨烯片层六边形网格卷成的无缝、中 空管体。由于其组成元素为碳目是直径在纳米尺度的管状结构,因此被命名为纳 米碳管。其长约数微米至数毫米,直径在几纳米到几十纳米之间^[80]。根据构成 管壁碳原子的层数不同,一般可分为单壁纳米碳管(single-wall carbon nanotube, SWNT)和多壁纳米碳管(multi-wall carbon nanotube, MWNT)。由于纳米碳管的直 径很小,长径比大,故可视为准一维纳米材料。纳米碳管是碳的一种同素异性体 ^[81]。在纳米碳管被发现后短短的几年里,其各种优异性能被相继发现,从而引 起了科学家的广泛关注和浓厚兴趣。

1.3.2 纳米碳管的特性

纳米碳管独特的结构造就了其独特的性能,纳米碳管具有很强的导电性和力 学性能。同时由于其为中空管状结构,所以具有非常大的比表面积,使其具有很 大的吸附能力。下面着重介绍纳米碳管的电学性能和力学性能。

1.3.2.1 纳米碳管的电性能

8

碳的同素异性体中除了没有π电子的金刚石外,其他大多属π电子物质。苯 分子是最简单的多环芳烃,各自形成价带和导带的π,π*能带,在费米能级处 分开成为能隙大的绝缘体。随苯环数目的增加π,π*间的能隙将逐渐减少,无 限个苯环形成的石墨烯,其π,π*能带在费米能级处连接在一起,成为能隙为 零的半导体。同时石墨烯的π电子相互连接在同一碳原子平面层时,可形成大π 键(分子轨道)分布在石墨烯片的上下。这种离域π电子在碳网平面内可自由流动, 类似自由电子,因此在石墨烯片内具有类似于金属导电性和导热性。当石墨烯片 层与片层之间由范德华力维系在一起时就会堆叠成石墨,成为传导载流子的电子 和孔穴。纳米碳管是石墨烯片层六边形网格卷成管体,因而具有导电性^[82]。

1.3.2.2 纳米碳管的力学性能

石墨烯平面内的 SP² 杂化碳碳双键是自然界中最强的化学键之一,纳米碳管 的基本网络和石墨烯一样。单层纳米碳管的轴向扬氏模量,可以高达 1TPa 到 1.8TPa 之间。力学性能比钢强 100 倍,而其密度却只有钢的 1/6^[83]。而且纳米碳 管从其结构来看即使某个碳碳双键在受到拉伸时断裂,其他键还可以均匀分散其 拉力, 使其结构稳定。理论表明纳米碳管具有较高的模量而且断裂过程具有一定 的塑性,不是脆性断裂。在超出弹性形变以后,纳米碳管呈现较为特殊的塑性变 形来改变形状以消除应力,即通过 STONE-WALES 变形来完成。在完整的石墨 烯晶格中,通过一个碳碳键围绕着其中心旋转 90 度就可以得到 STONE-WALES 结构。STONE-WALES 变形在纳米碳管应力释放中起重要的作用,是纳米碳管 可发生较大塑性形变的原因。这个特性使之特别适用于作高级复合材料的增强材 料。纳米碳管的断裂过程也比较特殊,在拉伸过程中首先出现大量的 STONE-WALES 变形,而且碳原子出现无序现象,然后少数碳碳键几乎同时断 裂,在管壁上出现空洞,随着应力的增加会加剧原子在纳米碳管轴向的无序迅速 扩散,导致纳米碳管最终断裂。由于纳米碳管中碳原子间距短,单层纳米碳管的 直径小,使得结构中的缺陷不易存在^[84]。纳米碳管被认为是强化相的终极形式. 纳米碳管在复合材料中的应用前景将十分广阔。

1.3.3 纳米碳管的纯化改性预处理

1.3.3.1 纳米碳管的纯化处理

目前纳米碳管的大量制备为研究其物理和化学特性及实际应用提供了可能, 但利用电弧法和流动催化剂法等制备方法合成出的纳米碳管常常伴生有相当数 量的杂质,如碳纳米颗粒、无定形炭、碳纳米球及催化剂粒子等。这些杂质的存 在极大得阻碍了纳米碳管的研究和实际应用。因此对纳米碳管的纯化研究已经得 到了越来越多的重视。目前纯化的途径主要是利用纳米碳管与无定形炭等杂质的物理化学等方面的微小差别来达到提纯的目的,提纯的方法主要有:气相氧化法^[85,86]、液相氧化法^[87-89]、插层氧化法及其他方法。

气相氧化法:纳米碳管的制备过程中会有碳纳米颗粒、无定形炭等粘附在纳 米碳管四周,它们有着和纳米碳管封口相似的五元环、七元环的结构。纳米碳管 的六元环与五元环、七元环相比,稳定性好。在氧化剂存在的情况下,五元环和 七元环首先被氧化。因此纳米碳管的氧化温度比碳纳米颗粒、无定形炭、碳纳米 球的氧化温度高。气相法就是利用纳米碳管和纳米碳颗粒,无定形炭、碳纳米球 的这一差异,通过精确控制反应温度,反应时间及气体流速等实验参数达到提纯 目的的。气相氧化法根据氧化气氛的不同可分为空气氧化法和二氧化碳氧化法。

液相氧化法:液相氧化法与气相氧化法的原理相同,也是利用纳米碳管比无 定形炭、超细石墨粒子、碳纳米球等杂质的拓扑类缺陷(五元环,七元环)少这一 差异,来达到提纯的目的。但是液相氧化法的反应条件较温和,易于控制。目前 主要的氧化剂有:硝酸、高锰酸钾和重铬酸钾等^[90]。如 Ebbesen 将由激光法制备 的样品浸在浓硝酸中,超声震荡几分钟,在磁力搅拌下于 393K--403K 回流 4 小 时,然后进行离心洗涤。这种方法大大降低了样品的损失率,但该方法提纯后的 样品仍含有大约 1%的催化剂粒子。

插层氧化法:根据某些金属能够插入到石墨片层之间,形成石墨插层化合物 (GIC),使原始石墨在空气中氧化的温度降低,另外金属原子也易于在石墨边缘 及石墨缺陷处形成插层化合物,故易插入碳纳米颗粒、无定形炭等杂质中,这样 通过杂质先与金属氧化物反应生成石墨插层化合物,就可提高纳米颗粒与碳管之 间反应的选择性,从而有效去除碳纳米颗粒。

纳米碳管纯化还包括一些其他方法,如空间排斥色谱法、离心和微过滤法和 改进气相氧化法等等,在就这里不一一说明了。

综合各种氧化法的优点,候鹏翔和成会明等人将氢电弧法制备的单壁纳米碳 管进行纯化,步骤包括把单壁纳米碳管浸泡在无水乙醇中进行超声,然后在混合 气氛中进行氧化,最后浸泡在盐酸中。大部分的无定形炭,碳纳米颗粒以及金属 颗粒在这个过程中被除去。从电镜、热失重、激光拉曼分析可以得出,纯化前后 单壁纳米碳管的重量百分含量从41%提高到96%^[91]。对于多壁碳管纯化,他们 是采取将碳管水煮一天,在溴水中浸泡至溶液由橙色转为无色,洗涤过滤后在空 气中,升温至 823K 恒温 20 分钟。最后在盐酸中浸泡三天。此方法虽然纯化效 果非常好,但碳管损失率较大,约为 70%。 Dillon 等人将激光蒸发法制备的样

10

品在 3M 的 HN0₃ 溶液中,于 393K 回流 16 小时,经过滤、干燥后,将剩余的样 品在空气中于 823K 灼烧 30 分钟,最后在 1773K 抽真空处理。最后剩余的产物 占初始产物的 20%。经电感藕合等离子谱测定,表明其中金属含量仅占最终产物 的 0.2%^[89]。

1.3.3.2 纳米碳管的表面改性处理

纳米碳管的表面改性处理可以使纳米碳管在某方面的性能更为突出,或使碳 管具有了原本并不具有的性能。针对不同方面的应用,对纳米碳管进行不同方法 的改性处理能够扩大碳管的应用范围,提高碳管的应用价值。作为填料是纳米碳 管的作用之一。纳米碳管虽然性能非常优越,但在共混应用中与聚合物间的界面 结合、极性关系、团聚体尺度大小等多方面的因素很大程度的决定了共混材料的 性能。因此通过对纳米碳管的改性处理,使碳管能够满足各种应用要求具有重要 意义。碳管的表面改性方法有很多。

(1) 纳米碳管的镀镍处理

由于纳米碳管与金属基体的润湿性很差,一般不发生化学反应,而且互扩散 系数小,所以在制备成复合材料时,纳米碳管与基体难以形成牢固的结合。为了 改善这一情形,势必要对纳米碳管表面进行涂覆处理,以涂覆层作为中间介质, 使得两者紧密结合^[92]。纳米碳管的化学镀镍处理能达到这一目的。同时在纳米 碳管表面进行镀镍处理,还能增强纳米碳管的导电性并使纳米碳管具有了磁性 能。



图 1.2 MWNT 化学镀镍过程示意图 (a) 敏化 (b) 活化 (c) 化学镀

迄今为止,对于纳米级颗粒的化学镀镍研究进行的很少,对于纳米碳管来说, 表面曲率大,分散困难,技术要求更高,其高度的石墨化结构使得表面反应活性 很低,很难获得连续性致密性较好的镀层^[93]。即使这样,也已有科学家成功地 在纳米碳管表面上镀了一层均匀、致密的金属镍层。并对各种因素的影响作了系 统的分析,研究影响纳米碳管化学镀镍溶液稳定性的主要因素。纳米碳纤维 (VGCNF)和碳管结构有相似之处,可参考碳纤维镀镍方法进行研究。纳米碳纤维 经过活化,敏化和催化的预处理后,用化学电镀(自催化沉淀)的方法,在碱性镀 液中实施化学电镀。图 1.2 是纳米碳管镀镍过程示意图。由图可以反映敏化过程 (a)中,纳米碳管表面吸附了 Sn²⁺;活化过程(b)中,Pd²⁺作为氧化剂被 Sn²⁺还原, 以胶体状纳米颗粒形式沉积,使得纳米碳管表面具有较强的催化活性;在随之进 行的化学镀(c)中,这些颗粒成为催化中心,促进化学镀覆层的成核及生长。

(2) 纳米碳管的酰胺化处理

纳米碳管其结构属于非极性,在与极性材料结合或极性溶剂的溶解过程中表现为非良好亲合性。同时纳米碳管是一种无机材料,在与有机材料的配合使用上也会出现类似的亲合问题。Ran Chen 等人通过对纳米碳管酸化,二氯亚砜处理最终酰胺化,在纳米碳管上引入了十八碳胺。纳米碳管的酰胺化处理使纳米碳管具有了有机性^[94]。产物可溶于 CS₂, CHCl₃, CH₂Cl₂等有机溶剂中。顾展南等人将纯化后的单壁纳米碳管加入二环己基碳二亚胺(DCC)后再经十六胺反应,可以得到黑色碳管溶液,它们也能溶于 CH₂Cl₂等有机溶剂中。

(3) 纳米碳管的有机非共价功能化

在各种纳米碳管的改性过程中,纳米碳管的表面性质会发生改变,为了得到 表面结构和性质均不破坏、结构得到保持的功能性纳米碳管,可利用纳米碳管表 面高度离域的大π键与其它含共扼体系的高分子化合物进行π-π非共价结合使 高分子包覆在纳米碳管上来达到。例如 S. A. Curren 等人将少量多壁纳米碳管采 用物理掺杂法渗入到共轭发光聚合物 PmPV(聚苯乙炔衍生物)中得到了纳米碳管 /聚合物复合材料。PmPV 是共轭发光聚合物,纳米碳管与 PmPV 复合物的导电 性比原始的 PmPV 大 8~10 个数量级,单壁纳米碳管在与 PmPV 复合后,可制 成光电器件,具有光放大功能而且碳管的电学性质基本不受包覆聚合物的影响。

(4) 纳米碳管的氟化

纳米碳管的氟化是将纯化后的碳管通入氟和氦的混合气体,得到侧面氟化的 碳管。近期对烷基氟化物氢键性能的研究表明,烷基氟化物中氟不是氢键的良好 受体,但氟离子(F)却是氢键的最好接收者。氟管上的 C-F 键离子性增强,可以 使氟管上的氟成为氢键较好的受体。将氟管在醇溶剂中超声处理可得到亚稳态溶 液,估计是溶液中醇所带的羟基氢与在纳米碳管壁上成键的氟形成氢键的原因。

1.4 Ⅱ-VI族半导体材料的结构化学特征^[95]

半导体可以分为有机半导体和无机半导体。在无机半导体中又可分为元素半导体和化合物半导体,现代工业中主要应用的为无机半导体材料。半导体从结构 形态来看又可分为晶态半导体和非晶态半导体,元素半导体材料主要是以 Si, Ge 为基的半导体材料,而化合物半导体材料主要是指III-V、II-VI族化合物。

II 族元素的金属性强, VI 族元素的非金属性强。二者结合成为很强的离子型晶体, 是 NaCl 型或者 CsCl 型晶体结构的绝缘体, II 族和 VI 族也较多地形成强离子性 NaCl 型化合物, 而 III 族和 V 族形成的化合物离子性减小。

1.4.1 Ⅲ-V 族化合物半导体

III 族和 V 族元素化合物中为 SP 杂化轨道结构,4 个相邻原子共价键合。与 元素半导体的性质比较可以发现,化合物半导体禁带宽度大,禁带宽度从 InSb 的 0.16eV 到 GaP 的 2.24eV 变化,而像 *GaAs*_xP_{1-x}这类固溶体化合物其禁带宽度 可以用成分的变化加以控制。另一个特点是它属于直接带隙半导体,所谓直接带 隙半导体就是它的导带极小值和价带极大值对应于同一波矢量的位置,而间接带 隙半导体的导带与价带的极值点位置不一致(例如元素半导体 Si 和 Ge)。前者电 子和空穴对更易形成,这正是激光材料需求的重要性质。如果在这种化合物中加 入1 族元素作为掺杂,那么它们将成为受主;如用 IV 族元素去置换化合物中的 V 族元素,则 IV 族元素也成为受主。用 VI 族元素去置换 V 族元素时,则成为 施主;如果半导体化合物各元素成份不满足化学计量比,则过剩量成为受主或施 主。

1.4.2 Ⅱ-VI族化合物半导体

ZnS 可视为具有 Zn²⁺S²⁻结构的离子晶体,晶体结构具有闪锌矿结构或者接近 于 纤 锌 矿 结 构 。 从 电 子 结 构 上 看 , 负 电 性 从 S 向 Zn 转 移 形 成 Zn²⁺[(4s)¹(4p)³]S²⁻[(3s)¹(3p)³]的结构,实际上每个 Zn 给出半个电子、每个 S 给 出 1.5 个电子,与 4 个相邻原子形成共价键合,但是由于 VI 族元素负电性高, 所以 II-VI族化合物半导体离子性比III-V 族化合物强。这类半导体带隙比III-V 族 类稍宽,更接近于绝缘体。如果III、V 族元素作为杂质进入这类半导体中,则它 们将成为施主,II 和VI族元素作为杂质进入这类半导体,则这类杂质将成为受主。

13

CdS 晶体是一种较典型的压电半导体材料,也是一种半导体光敏材料。自本 世纪 60 年代起,CdS 晶体又被人们作为一种非线性光学材料来使用。CdS 主要 有两种晶体结构 α 型(立方硫化锌结构)和 β 型(六方硫化锌结构)。 α 型 CdS 晶体 结构为立方面心点阵,点群为 T_d-43m;空间群为 T_d²-F43m,晶胞中化学式分子 数目 Z=4。

α型 CdS 晶体结构如同 1.3 所示:



图 1.3 α型 CdS 晶体结构模型

β型 CdS 晶体属于六方晶系,点群为 C_{4*}^{-1} – *P6mc*,晶胞中含有两个化学式 分子 Z=2。β型晶体结构如图 1.4 所示:



图 1.4 β型晶体结构模型

1.5 本论文的研究目的及意义

碳纳米管是制备技术最成熟、被研究最多的一维纳米材料,以其为模板衍生 无机半导体@CNTs 核-壳一维纳米结构的方法近年来得到广泛应用,获得的无机 半导体@CNTs 核-壳纳米材料表现出特殊的光电功能^[96,97]。由于这些纳米材料溶 解性能差,难以进行分离、提纯、组装和加工,因此通过有机化合物的外围修饰 改善无机半导体@CNTs 核壳纳米材料的溶解性能是该研究领域的重要课题。目 前常用的有机增溶分子还有若干需要改进之处,有接枝点少、接枝效率低下等缺 点,如用具有光电活性的大π共轭结构代替饱和分子,则可望获得有机半导体与 无机半导体纳米复合材料。我们在用化学还原方法制备 CdS@CNTs 纳米结构的 基础上,合成了外围为苯环的带巯基聚醚树状分子,尝试用外围为苯环的带巯基 聚醚树状分子通过巯基-Cd 离子相互作用实现树状分子与 CdS@CNTs 纳米结构 的原位复合,制备结构可控,性能优异的纳米复合材料。

参考文献

- 1. 翟庆洲, 裘式纶, 肖丰收.纳米材料进展 [.*化学研究与应用*, **1998**, 10(3): 226-234
- 2. 裘式纶,肖丰收,翟庆洲.纳米材料进展 II. *化学研究与应用*, 1998, 10(4): 331-339
- Y. Wang, W. MAHLER. Degenerate four-wave mixing of CdS/polymer composite. Opt. Commun., 1987, 61(3): 233-236
- G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, I. B. Koutselas. Some new organic-inorganic hybrid semiconductors based on metal halide units: structural, optical and related properties. *Adv. Mater. Opt. Electron*, **1999**, 9: 265-271
- A. M. Popov, A. T. Rakhimov, N. V. Suetin. The propagation of vibration-translation relaxation waves in molecular gases. *Phys. Lett.*, 1984, 102A(2), 36
- 6. X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials. *Phys. Rev.*, **1987**, B35, 9085
- T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler, H. Gleiter. Extend X-ray absorption fine structure studies of nanocrystalline materials exhibiting a new solid state structure with randomly arranged atoms. *J.Less-Comm Metals*, 1988, 145, 557
- H-E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer, H. Gleiter. Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy. *Phys. Rev.*, 1988, B38, 9545
- J. Rupp, R. Birringer. Enhanced specific-heat-capacity (c_p) measurements (150-300 K) of nanometer-sized crystalline materials. *Phys. Rev.*, **1987**, B36, 7888
- L. M. Hsiung, J. Z. Zhang, D. C. McIntyre, J. W. Golz, B. L. Halpern, J. J. Schmitt, H. N. G. Wadley. *Scripta Metall.*, **1987**, 21, 135
- 11. L. Wen, C. A. Melendres. On the mechanism of hematite deposition on a metal surface under nucleate boiling conditions. J. Mater. Res., 1989, 4, 1246
- E. Manor, D. Eliezer. Hydrogen effects in titanium-aluminide alloy stabilized by Nb, V, and Mo. Scripta Metallet Mater., 1990, 24, 106
- M. R. Fitzsimmons, J. A. Eastman, M. Müller-Stach, G. Wallner. Structural characterization of nanometer-sized crystalline Pd by x-ray-diffraction techniques. *Phys. Rev. B*, 1991, 44, 2452
- S. Bandyopadhyay, A. E. Miller, H. C. Chang, G. Banerjee, V. Yuzhakov, D. F. Yue, R. E. Ricker, S. Jones, J. A. Eastman, E. Baugher, M. Chandrasekhar. Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays. *Nanotechnology*,

1996, 7(4), 360

- 15. W. Wunderlich, Y. Ishida, R. Mauver. Hrem-studies of the microstructure of nanocrystalline palldium. *Scripta Metallet Mater.*, **1990**, 24, 403
- Y. Ishida, J. Matsuzaki, T. Kizuka, H. Ichinose. Structure and properties of a Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃Ox-Ag nanocomposite. *Physica C*, **1991**, 190(1-2), 67
- 17. Y. Fang, D. K. Agrawal, D. M. Roy. Fabrication of transparent hydroxyapatite ceramics by ambient-pressure sintering. *Mater. Lett.*, **1995**, 23, 147
- R. Kubo. Electronic properties of metallic fine particle. I. J. Phys. Soc. Jpn., 1962, 17(6), 975
- D. A. Rabenold. Linear response theory of dye-polymer complex circular dichroism. J. Chem. Phys., 1984, 80(3), 1326
- L. E. Brus, J. A. W. Harkless, F. H. Stillinger. Theoretical Metastability of Semiconductor Crystallites in High-Pressure Phases, with Application to β-Tin Structure Silicon. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118(20), 4834
- 21. J. M. Jasinski. Absolute rate constant for the reaction silylene + molecular deuterium. J. Phys. Chem. ,1984, 90(2), 555
- 22. Y. Wang, N. Herron. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. J. Phys. Chem., 1991, 95, 525
- 23. A. Henglein. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.*, **1989**, 89(8), 1861
- Y. Wang, N. Herron. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. J. Phys. Chem., 1991, 95 (2), 525
- 25. H. Weller, A. Eychmuller. Adv. in photochemistry, Vol.20. New York, John wiley&Sons. In 1995
- J. Detlev, T. Carsten, M. Henning, J. H. Wendorff, L. Schneider, R. Kleppinger. Molecular Self-Organization of Amphotropic Cyanobiphenyl Mesogens. *Angew. Chem.*, 1993, 105, 43
- H. Weller, A. Fojtik, A. Henglein. Photochemistry of semiconductor colloids: properties of extremely small particles of Cd₃P₂ and Zn₃P₂. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 117,485
- 28. A. Hagfeldt, M. Graetzel. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. Chem. Rev., 1995, 95 (1), 49
- 29. M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, P. Meakin. Universality in colloid aggregation. *Nature*, **1989**, 339, 360
- 30. 贺集诚一朗. 表面, 1988, 26(1), 27
- 31. 王大志. 纳米材料结构特征. 功能材料, 1993, 24(4), 303

- M. Kimura, T. Horai, K. Hanabusa, H. Shirai. Fluorescence Chemosensor for Metal Ions Using Conjugated Polymers. *Adv. Mater.*, 1999, 10(6), 459
- 33. I. Bedja, S. Hotchandani, P. V. Kamat. Photoelectrochemistry of quantized tungsten trioxide colloids: electron storage, electrochromic, and photoelectrochromic effects. J. Phys. Chem., 1993, 97(42), 11064
- 34. O. I. Micic, M. Meglic, D. Lawless, D. K. Sharma, N. Serpone. Semiconductor photophysics. 5. Charge carrier trapping in ultrasmall silver iodide particles and kinetics of formation of silver atom clusters. *Langmuir*, **1990**, 6(2), 487
- 35. C. Y. Liu, A. J. Bard. Effect of excess charge on band energetics(optical absorption edge and carrier redox potentials) in small semiconductor particles. J. Phys. Chem., 1989, 93(8), 3232
- 36. R. Buchet, C. H. Luan, K. U. Prasad, R. D. Harris, D. W. Urry. Dielectric relaxation studies on analogs of the polypentapeptide of elastin. J. Phys. Chem., 1988, 92(2), 511
- M. Haase, H. Weller, A. Henglein. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization. J. Phys. Chem., 1989, 92(2), 482
- 38. M. W. Wanlass, J. S. Ward, K. A. Enery, T. A. Gessent, C. R. Osterwald, T. J. Coutts. High-performance concentrator tandem solar cells based on IR-sensitive bottom cells. Solar Energy Mater. Solar Cells, 1992, 30, 363
- 39. 李萍, 江雷, 邹炳锁, 王德军, 肖良质, 李铁津. TiO₂ 超微粒子界面电荷行 为的研究. 高等学校化学学报, 1991, 12 (8): 1105
- A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein. Photo-Chemistry of Colloidal Metal Sulfides 8. Photo-Physics of Extremely Small CdS Particles Q-State CdS and Magic Agglomeration. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 969
- 41. 左都罗,李适民,许振鄂,文捷,李道火,刘宗才. SiH4 / C2H4 体系激光合成 SiC 超细粉. *无机材料学报*, 1995, 9 (3), 301
- 42. R. Rosseti, R. Hull, J. M. Gibson, L. E. Brus. Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the ≈15 to 50Å size range: Evolution from molecular to bulk semiconducting properties. J. Chem. Phys., 1985, 82(1), 552
- R. McIntyre, H. Gerischer. Electron Transfer Reaction at n-GaP(100) and (111) in Acetonitrile Solutions Faciliated by Cation Adsorption. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1984, 88, 963
- A. Henglein, M. Gutierrez, H. Weller, A. Fojtik, J. Jirkovsky. Photochemistry of Colloidal Semiconductors 30. Reactions and Fluorescence of AgI and AgI-Ag₂S Colloids. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1989**, 93(5) 593
- 45. P. Lianos, J. K. Thomas. Cadmium sulfide of small dimensions produced in

inverted micelles. Chem. Phys. Let., 1986, 125(3), 29

- 46. M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, L. E. Brus. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110(10), 3046
- J. H. Ye, F. Perez-Murano, N. Barniol. Nanoscale Modification of H-Terminated n-Si(100) Surfaces in Aqueous Solutions with an in Situ Electrochemical Scanning Tunneling Microscope. J. Phys. Chem., 1995, 99(49), 17650
- 48. 黄军华,高濂,陈锦元,严东生. 纳米 TiO2 粉体制备过程中结晶度的控制. 无机材料学报,1996,11(1),51
- 49. 徐跃萍, 郭景坤, 李包顺, 黄校先, 冯楚德. Y-TZP 超细粉料性能的研究. *无机材料学报*, **1992**, 7(1), 13
- 50. 杨迈之,张雯,蔡生民. 包覆硬脂酸膜 a -Fe₂O₃ 超微粒子的光谱及光电化学研究. 高等学校化学学报,1996,17(2),274
- 51. 李泉, 曾广斌, 席时权. 表面修饰的二氧化锡纳米粒子的制备及微结构表征. 高等学校化学学报, 1995, 16(9), 1339
- 52. N. Herron, Y. Wang, and H. Eckert. Synthesis and characterization of surface-capped, size-quantized cadmium sulfide clusters. Chemical control of cluster size. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112(4), 1322.
- 53. 陈大明,张晨,孟国文,韩栋,曾燮榕,康沫狂. 粒径与掺杂对 ZrO₂纳米粉 相结构的影响. *材料研究学报*, **1995**, 9 (3), 259
- 54. 沈瑜生, 胡松凌, 陈春华. SnO₂ 膜的 CSD 法制备及其结构. *无机材料学报*, **1993**, 8(2), 211
- 55. 沈俭一,张庆红,李智瑜,陈懿. 超细非晶镍合金的化学制备及类金属元素 对性质的影响. 化学学报, 1995, 53(12), 1168
- 56. 张丽华,王子忱,赵纯,赵慕愚,索辉,徐宝琨. 掺杂 Sb³⁺的 ZnO 纳米晶敏 感材料的性能. *材料研究学报*, **1994**, 8(4), 348
- 57. 王晓慧,王子忱,李 熙,张丽华,肖良质. 胶溶法合成 TiO₂ 超微粒子. 材料 科学进展, 1992, 6(6), 533
- 58. 丁星兆,罗莉,程黎放,马学鸣,董远达.纳米 TiO₂的结构相变和锐钛矿晶 粒长大动力学. 无机材料学报,1993,8(1),114
- D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart. Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory. J. Phys. Chem., 1995, 99(18), 7036
- 60. 王晓慧,赵纯,王子忱,吴凤清,赵幕愚.BaTiO₃纳米晶的合成与表征. 高等 学校化学学报, 1994, 15 (2), 159
- 61. T. Takagahara. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange

interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. Phys. Rev., 1993, B47, 4569

- 62. S. Linderoth, S. Morup. Chemically prepared amorphous Fe-B particles: Influence of pH on the composition. J. Appl. Phys., **1990**, 67, 4472
- M. Mark, G. Schulz-Ekloef, N. J.Jaeger. Particles size and Photoabsorption of NaX Encapsulated CdS and PbS. *Catal. Today.*, **1991**, 8, 467
- 64. H. E. Schaefer, R. Wurschum. Positron lifetime spectroscopy in nanocrystalline iron. *Phys. Lett.*, **1987**, 1 19(A), 370
- 65. G. N. Hassold, E. A. Holm, D. J. Srolovitz. Scripta Metall. Et Mater., 1990, 24, 201
- A. Henglein. Catalysis of photochemical reaction by colloidal semiconductors. Pure & Appl. Chem., 1984, 56(9), 1215
- 67. E. Meirovitch, J. H. Freed. Analysis of slow-motional electron spin resonance spectra in smectic phases in terms of molecular configuration, intermolecular interactions, and dynamics. J. Phys. Chem., **1984**, 88(21), 4995
- M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. J. Phys. Chem., 1987, 91(16), 43050
- 69. 王彦妮, 张志琨, 崔作林. 纳米粒子在乙炔聚合反应中的催化作用. 催化学报, 1995, 16(4), 304
- 70. 吴锦雷,刘惟敏,董引吾,石自光,庞世谨,赵兴钰,薛增泉,吴全德,超 微粒光电转换薄膜的实验研究. *科学通报*, 1993, 38(3), 210
- P. V. Kamat, N. M. Dimitrijevic. Colloidal semiconductor as photocatalysts for solar energy conversion. *Solar Energy*, 1990, 44(2), 83
- V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, **1994**, 370, 354
- 73. E. Garmire, N. M. Jokerst, A. Kost, A. Danner, P. D. Dapkas. Optical nonlinearities due to carrier transport in semiconductors. J. Opt. Soc. Am., B 1989, 6(4), 579
- 74. 费浩生,韩力,艾希成,邹炳琐,肖良质,李铁津.偶极增强的金属氧化物超 微粒的三阶非线性光学特性. *科学通报*, **1992**, 37 (13), 1177
- 75. 吴凤清,徐宝琨,李熙,索辉,杨桦,赵慕愚. 纳米晶 La_{1-x}Sr_xFeO₃ 的合成及 气敏特性的研究. *高等学校化学学报*, **1994**, 15 (6), 803
- 76. 杨桦,宋利珠,裘晓辉,王子忱,赵幕愚. ZnFe₂O₄纳米晶的性能. 材料研究 学报, 1994, 8 (3), 242
- 77. 张延忠. 新型纳米晶 Fe69.4Cu0.6Cr3.2V0.8Si14B12 软磁合金的研究. 科学通报,

1995, 40 (14), 1289

- 78. S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature*, **1994**, 372, 159
- 79. 大泽映二. 化学, 日本, 1970, 25:854
- 80. 李峰, 白朔, 成会明. 纳米碳管及其应用. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 95-96
- 81. 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002: 前言
- 82. 吴音, 缪卫国, 周和平. 纳米碳管及相关材料的电性能. *电子元件与材料*, 1977, 16(1): 9-12
- 83. 梁勇, 战可涛. 纳米碳管的研究发展概况. 粉体技术, 1998.4(4): 22-29
- 84. 成会明, 纳米碳管制备、结构、物性及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002:
 39-40
- T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura. Purification of nanotubes, *Nature*, 1994, 367(10): 519
- K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi. Purifying single-walled nanotubes. *Nature*, 1993, 262: 520
- 87. H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. *Adv Mater.*, **1995**, 7(3): 275
- 88. 李新海,杨占红,陈志国,王红强,李添宝,沈宁一,李 晶. 碳纳米管的提 纯-重铬酸钾法. *新型炭材料*, **1999**, 14(3):32
- E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, M. J. Treacy. Purification of sing-shell nanotubes. Adv. Mater., 1998,10(8):611
- 90. 候鹏翔,白朔,成会明.纳米碳管提纯的研究进展. 炭素技术, 2001,4: 30-33
- P. X. Hou, L. Ch. Purification of single-wall carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method. *Mater. Res.*, 2001,16(9): 2526-2529
- 92. 唐春华. 化学镀镍配方优化及质量的控制. 腐蚀与防护, 2002,23(6): 275-278
- 93. 孔凡志,熊文庆,黄宛真,张孝彬. 纳米碳管的表面化学镀镍. 杭州电子工业 学院学报, 2000, 20(3): 88-90
- 94. J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. S. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Hamon. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, **1998**,10(282): 95-98
- 95. 张克从, 王希敏.《非线性光学晶体材料》, 科学科学技术出版社, 2001:56
- 96. J. Cao, J. Z. Sun, J. Hong, H. Y. Li, H. Z. Chen, M. Wang. Carbon Nanotube/CdS Core-Shell Nanowires Prepared by a Simple Room-Temperature Chemical Reduction Method. Adv. Mater., 2004,16,84
- 97. Bae SY, Seo HW, Choi HC. Single- and Double-Shelled Coaxial Nanocables of GaP with Silicon Oxide and Carbon. J. Phys. Chem. B, 2005,109, 8496

第二章 带巯基树枝状聚醚的合成与表征

树状分子是结构规整、分子量确定的超支化分子,它不同于分子量分布具有 多分散性的传统的高分子,树状分子的大小、结构、拓扑形态、表明化学、内部 空腔等设计参数,可以在分子水平上得到控制。对树枝分子的有序组装,可望构 造有机量子器件、多孔超薄膜等功能材料。Fréchet 教授等采用 3,5-二羟基苯甲 酸为起始原料,用 2,2,2-三氯乙醇保护羧基,然后与溴化苄反应,得到 3,5-二苄 氧基苯甲酸三氯乙酯,再用锌粉在四氢呋喃和冰醋酸体系中去掉保护基,得到 3,5-二苄氧基苯甲酸,此酸与 3,5-二羟基苯甲酸 2,2,2-三氯乙酯缩和得到第二代树 枝,然后去保护基、缩和,如此重复得到三代的树枝分子,再将此连结到一个核 上制得外层为醚键内层为酯键的树状高分子;或者与苯甲酸反应得到聚酯树状高 分子^[1-3]。Neena 和 Miller 曾用二甲基叔丁基硅烷保护 5-羟基间苯二甲酸,然后 酰氯化作为支化单体,用内向收敛发也得到了聚酯树枝状高分子^[4]。在本章中, 我们采用新的保护、去保护方法,用内向收敛发合成了一系列的外围为苯环的聚 醚树状分子,并利用红外光谱(IR)和核磁共振氢谱对其结构和纯度进行了表征。

2.1 药品与测试仪器

3,5-二羟基苯甲酸为 Alfa 公司商品;氯化苄为分析纯,上海爱思试剂有限公司产品;硼氢化钾(KBH₄)为国药集团化学试剂有限公司产品;氯化锂(LiCl H₂O)为分析纯,上海化学试剂有限公司产品,150℃下真空除水 2h;硫脲为分析纯,宁波化学试剂有限公司产品;碘化钾为分析纯,杭州化学试剂有限公司产品; 18-Crown-6 为 ACROS 公司产品。四氢呋喃和甲苯都是先用分子筛进行干燥 24h后,然后用钠钾合金进行回流除水再使用,其它溶剂都是杭州化学试剂有限公司 产品,均为分析纯。

实验中所合成的化合物分别用红外光谱、核磁共振氢谱、元素分析和熔点等 方法进行结构与纯度表征,使用的仪器分别为德国 BRUKER VECTOR22 型傅立 叶红外光谱仪、BRUKER ADVANCE DMX-500 核磁共振仪、意大利产 Flash EA1112 型元素分析仪和 XNR-400 熔点仪。

2.2 内向收敛法合成带巯基树枝状聚醚分子

带巯基的树枝状聚醚分子的合成路线如 Scheme 2.1 所示,前后共分 8 个步骤进行。





Scheme 2.1 Synthetic route to thiol containing polyphenylether dendrons

2.2.1 3,5-二羟基苯甲酸甲酯(DHBE,化合物 2-1)的合成

3,5-二羟基苯甲酸 20g(129mmol), 甲醇 100mL, 对甲苯磺酸 5g, 在氦气(N2)

保护下,回流24h,蒸干甲醇。加入80mL水溶解固体,用40mL乙醚萃取水层, 然后再用3×30mL乙醚萃取水层,合并有机相,用30mL饱和NaHCO₃溶液洗 涤醚层,用无水硫酸镁干燥24h,过滤,然后蒸去乙醚,粗产品用乙酸乙酯/石油 醚过柱得到产品19.1g,收率87.54%。熔点测试得m.p 164-165℃,与文献报道 结果相符^[1]。

2.2.2 化合物 2-2 的合成

3,5-二羟基苯甲酸甲酯 18g(107mmol),氯化苄 23g(246mmol),溶于 150mL 丙酮中,加入 1g KI,无水 K₂CO₃ 30.5g (221mmol)。在氦气保护下,加热、搅 拌回流 24h 后,过滤,收集滤液,蒸干丙酮,得到的固体用二氯甲烷和水分散, 分出有机层。用无水硫酸镁干燥 24h 后,蒸去溶剂,得到粗产品,用甲苯/正已 烷(4:1)混和溶剂重结晶,重结晶产物用无水乙醚洗涤,低温静置,然后过滤, 收集滤饼,得到乳白色产物 31.1g,收率 83.42%。红外吸收光谱见图 2.1, IR: 3092cm⁻¹; 3068 cm⁻¹; 2949 cm⁻¹; 2849 cm⁻¹; 1715 cm⁻¹; 1598 cm⁻¹; 1444.5 cm⁻¹; 核磁共振 H 谱如图 2.2 所示,¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 7.43-7.33ppm(m, 10H, He); 7.30-7.29ppm (m, 2H, Hb); 6.80ppm (m, 1H, Hc); 5.07ppm (s, 4H, Hd); 3.90ppm (s, 3H, Ha)。红外光谱和核磁共振 H 谱证明所得到的产物是目 标产物。



图 2.1 化合物 2-2 的红外吸收光谱



图 2.2 化合物 2-2 的核磁共振氢谱

2.2.3 化合物 2-3 的合成

KBH, 13. 5g(250mmol)、LiCl 10. 5g(250mmol)中加入 150mL 无水 THF, 氮 气保护下搅拌回流 2h 后,冷却至室温,滴加溶于 50mL 无水 THF 中的 G₁-COOCH₃ 33. 8g(97mmol)。再在氦气保护下回流 10h 后,旋转蒸发干 THF。残余固体加 15 %稀盐酸分解,加入二氯甲烷,过滤,分出有机相。用无水硫酸镁干燥 24h 后蒸 去二氯甲烷,粗产品用无水乙醇重结晶,干燥后得纯品 26. 8g,收率 86. 26%。 红外光谱表征如图 2. 3, IR: 3092 cm⁻¹; 3068 cm⁻¹; 2945 cm⁻¹; 2859 cm⁻¹; 1593 cm⁻¹; 1435 cm⁻¹; H核磁谱图 2. 4, ¹H NMR (CDCl₃) δ; 7. 41-7. 32ppm (m) (10H, He); 6. 60ppm (m) (2H, Hb); 6. 53ppm (m) (1H, Hc); 5. 01ppm (s) (4H, Hd); 4. 59ppm (s) (2H, Ha)。通过红外光谱和 H 核磁共振谱证明所得到的产物是目标 产物。



图 2.3 化合物 2-3 的红外吸收光谱



图 2.4 化合物 2-3 的核磁共振氢谱



图 2.5 化合物 2-4 的红外吸收光谱

2.2.4 化合物 2-4 的合成

将 9.6g(30mmol)化合物 2-3 溶于 60mL 无水甲苯中,在 0℃下搅拌溶解, 然后滴加 1mL (10.5mmol) PBr₃。滴加完毕后,于室温下搅拌 6h,然后旋转蒸 发除去甲苯。在得到的残余物加入二氯甲烷和水,分出有机相,用无水硫酸镁干 燥,用正己烷重结晶,得纯品 7.7g,收率 67%。红外吸收光谱见图 2.5, IR: 3093 cm⁻¹; 3067 cm⁻¹; 2926 cm⁻¹; 2878 cm⁻¹; 1596 cm⁻¹; 1446 cm⁻¹; 核磁共振 H 谱 如图 2.6 所示,¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 7.45-7.29ppm(m, 10H, He); 6.64ppm (m, 2H, Hb); 6.55ppm (m, 1H, Hc); 5.02ppm (s, 4H, Hd); 4.41ppm (s, 2H, Ha)。红外光谱和核磁共振 H 谱证明所得到的产物是目标产物。

2.2.5 化合物 2-5 的合成

将 2.78g(16.6mmol)3,5-二羟基苯甲酸甲酯、15g(39.2mmol)化合物 2-4 溶于 150mL 丙酮中,加入约 50mg18-冠-6,4.2g(30.5mmol)无水 K₂CO₃。在氦 气保护下加热搅拌回流 24h 后,旋转蒸发除去丙酮,得到的固体分散在二氯甲烷 和水中,分成有机相,用无水硫酸镁干燥 24h,然后用体积比为 1:1→2:1 乙酸乙酯/石油醚混和溶液做淋洗液过柱,最后得产物 7.2g,收率 56.4%。



图 2.6 化合物 2-4 的核磁共振氢谱



图 2.7 化合物 2-5 的红外吸收光谱



图 2.8 化合物 2-5 的核磁共振氢谱

红外光谱表征见图 2.7, IR: 3089 cm⁻¹; 3063 cm⁻¹; 2950 cm⁻¹; 2870 cm⁻¹; 1721 cm⁻¹; 1594 cm⁻¹; 1441 cm⁻¹; 核磁共振 H 谱如图 2.8 所示, ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 7.41-7.29ppm (m, 20H, Hh); 7.18ppm (m, 2H, Hb); 6.77ppm (m, 1H, Hc); 6.68ppm (s, 1H, He); 6.57ppm (s, 2H, Hf); 5.03ppm (s, 8H, Hg); 4.99ppm (s, 4H, Hd); 3.90ppm (s, 3H, Ha)。红外光谱和核磁共振 H 谱证明所得到的产物是目标产物。

2.2.6 化合物 2-6 的合成

在 KBH₄ 0.91g(17.5mmol)、LiCl 0.77g(17.5mmol) 中加入 50mL 无水 THF, 氦气保护下搅拌回流 2h 后,冷却至室温,滴加溶于 50mL 无水 THF 中的 G₂-COOCH₃ 4.5g(5.83mmol)。再在氦气保护下回流 10h 后,旋转蒸发干 THF。 残余固体加 15%稀盐酸分解,加入二氯甲烷,过滤,分出有机相。用无水硫酸 镁干燥 24h 后蒸去二氯甲烷,粗产品用无水乙醇重结晶,干燥后得纯品 2.28g, 收率 52.5%。红外光谱表征见图 2.9, IR: 3030 cm⁻¹; 2909 cm⁻¹; 2867 cm⁻¹; 1600 cm⁻¹; 1450 cm⁻¹;核磁共振 H 谱如图 2.10 所示,¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 7.41-7.29ppm (m, 20H, Hh); 6.67ppm (m, 4H, He); 6.60ppm (m, 2H, Hb); 6.56ppm (m, 2H, Hf); 6.51ppm (m, 1H, Hc); 5.03ppm (s, 8H, Hg); 4.97ppm (s, 4H, Hd); 4.62ppm (s, 2H, Ha)。红外光谱和核磁共振 H 谱证明所得到 的产物是目标产物。







图 2.10 化合物 2-6 的核磁共振氢谱



图 2.11 2-7 的红外吸收光谱



图 2.12 化合物 2-7 的核磁共振氢谱

2.2.7 化合物 2-7 的合成

将 3.35g (4.5mmol) G₂-CH₂OH 溶于 30mL 无水甲苯中,在 0℃下搅拌溶解, 然后滴加 PBr₃ 0.3mL (3mmol)。滴加完毕后,于室温下搅拌 6h,然后将甲苯旋 转蒸发干。得到的残余物加入二氯甲烷和水,分出有机相,用无水硫酸镁干燥。 蒸去部分溶剂后,用装有适量硅胶的柱子过滤,蒸干后用无水乙醚-正己烷重结 晶得到纯品 1.66g,收率 45.6%。红外光谱表征如图 2.11,IR: 3032 cm⁻¹; 2914 cm⁻¹; 2872 cm⁻¹; 1595 cm⁻¹; 1450 cm⁻¹; 核磁共振 H 谱如图 2.12 所示,¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 7.42-7.30ppm (m, 20H, Hh); 6.66ppm (m, 4H, He); 6.61ppm (m, 2H, Hf); 6.57ppm (m, 2H, Hb); 6.51ppm (m, 1H, Hc); 5.03ppm (s, 8H, Hg); 4.96ppm (s, 4H, Hd); 4.41ppm (s, 2H, Ha)。红外光谱和核磁共振 H 谱证明所得到的产物是目标产物。



图 2.13 目标产物 1 的核磁共振氢谱

2.2.8 目标产物1的合成

将 0.46g (1.2mmol) 化合物 2-4、183mg (2.4mmol) 硫脲溶于 30mL 无水乙 醇及 15mL 无水四氢呋喃 (THF) 中,在氮气保护下,搅拌回流 6h。冷却,加入 KOH 水溶液 15mL (1M),在氮气保护下继续回流反应 4h 后,然后用 15%稀盐 酸中和至酸性,再在氮气保护下回流 3h,将得到的反应混和物在氮气保护下, 水浴蒸去乙醇和 THF 后,用氯仿溶解、水洗、分出有机相,用无水硫酸镁干燥。 蒸去溶剂后,以硅胶为固定相, 二氯甲烷-环己烷 (v: v=1: 1→2: 1) 过柱提 纯。核磁共振氢谱见图 2.13, ¹H NMR (500MHz, CDCl₃)δ: 7.42-7.30ppm (m, 10H, Hf); 6.58ppm (m, 2H, Hc); 6.50ppm (m, 1H, Hd); 5.02ppm (s, 4H, He); 3.66ppm (m, 2H, Hb); 1.75ppm (m, 1H, Ha)。根据核磁共振氢谱给 出的化学位移,可以判断得到了预期产物。

2.2.9 目标产物 2 的合成

将 0.52g (0.65mmol) 化合物 2-7, 100mg (1.3mmol) 硫脲溶于 20mL 乙醇 及 10mL 无水四氢呋喃 (THF) 中,在氦气保护下,搅拌回流 6h。冷却后,加 KOH 水溶液 10mL (1M),在氦气保护下继续回流反应 4h 后,然后用 15%稀盐 酸中和至酸性,再在氦气保护下回流 3h,将得到的反应混和物在氦气保护下, 水浴蒸去乙醇和 THF 后,用氯仿溶解、水洗、分出有机相,用无水硫酸镁干燥。 蒸去溶剂后,以硅胶为固定相,三氯甲烷-环己烷 (v: v=1: 1) 过柱提纯。核 磁共振氢谱如图 2.14 所示,¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 7.42-7.30ppm (m, 20H, Hi); 6.67ppm (m, 4H, Hf); 6.61ppm (m, 2H, Hg); 6.57ppm (m, 2H, Hc); 6.50ppm (m, 1H, Hd); 5.04ppm (s, 8H, Hh); 4.96ppm (m, 4H, He); 4.41ppm (s, 2H, Hb); 1.68ppm (s, 1H, Ha)。



图 2.14 目标产物 2 的核磁共振氢谱



图 2.15 树枝状硫醇分子的红外光谱

树枝状硫醇分子 G₁-CH₂SH 和 G₂-CH₂SH 的红外光谱结果非常相似,这是因 为这些树枝状硫醇分子的结构非常相似。用红外光谱很难将它们区分开。树枝状 硫醇分子的主要红外光谱数据(图 2.15)如下: 3067 cm⁻¹; 3030 cm⁻¹; 2927 cm⁻¹; 2872 cm⁻¹; 2564 cm⁻¹; 1593 cm⁻¹。

2.3 树枝状硫醇分子与双硫化合物

树枝状硫醇分子在空气中很容易被氧化成双硫化合物,因此如果要避免硫醇 的氧化,则需要在制备和纯化时用惰性气体保护。以目标产物1为例:如果硫醇 未被氧化成双硫化合物,则与巯基相连的亚甲基的化学位移在3.66ppm处,且受 巯基上氢的影响裂为双重峰。巯基上氢的化学位移在1.75ppm左右,受相邻亚甲 基的影响裂分为三重峰。如果巯基全部被氧化成双硫化合物,则在3.66ppm处的 双重峰和1.75ppm处的三重峰消失,而在3.54ppm处出现一条单峰,这是由于硫 醇转化为双硫化合物的缘故。如果树枝状硫醇分子放置时间过长需要再次使用 是,可以用硫代硫酸钠水溶液和树枝状硫醇分子的乙醚溶液一起搅拌,即可将双 硫化合物还原成树枝状硫醇分子。

2.4 本章小结

考虑到收率的问题,我们用内向收敛法,采用保护、去保护方法,以 3,5-二羟基苯甲酸为支化单元合成了两种聚醚树枝状硫醇分子,并用红外和核磁共振 氢谱对其结构进行了表征,证明得到了预期产物。

参考文献

- 1. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 7638
- 2. C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet. J. Am. Chem. Soc., 1990, 113, 4583
- 3. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 8405
- 4. E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller. Chem. Mater., 1991,3,775

第三章 CNTs/CdS 核壳纳米线的制备

近年来,有机/一维无机半导体复合材料的研究引起了人们的极大研究兴趣, 相比于零维的量子点而言,一维纳米材料(包括纳米管、纳米线、纳米棒、纳米 带)具有独特的光、电、磁、化学性能,而且采用一维材料人们更为容易来研究 纳米材料热、电传输和力学性能对纳米材料直径和尺寸的依赖性,而这些性能对 制备纳米尺度的光电器件非常重要^[1,2]。虽然目前来说对有机/一维无机半导体复 合材料的研究还处于起步阶段,但是一些报道的研究结果已经给人们展示出了美 好的情景。



Figure 3.1 Cadmium Selenide nanocrystals with respect rations ranging from 1 to 10



Figure 3.2 TEM images of CdSe nanocrystals with different aspect rations

dispersing in P3HT

一个典型的例子是 UC-Berkeley 化学系的 Alivisatos 研究小组 2002 年在 Science 上发表的有关论文^[3]。他们制备了如图 3.1 所示的、不同长径比的 CdSe 纳米棒,并制备了它们和聚噻吩衍生物的纳米复合材料用于太阳能电池。其中直 径为 7nm、长度为 60nm 的 CdSe 形成的复合材料在 A.M.1.5 的标准条件下的光电 转化效率为 1.7%,在 550nm 单色光照的条件下,转化率是 6.9%,是同期报道的 聚合物-无机半导体纳米复合太阳能电池单色光转化效率最高的之一。图 3.2 为 制备太阳能电池所采用的 CdSe 纳米棒和聚噻吩衍生物的器件微观形貌。从图中 可见具有更大长径比的 CdSe 纳米棒在有机材料中具有更好的分散性,所以获得 了更好的光电转换性能。

碳纳米管 (CNTs) 自从被发现以来,就以其独一无二的光、电、磁和力学性 能引起了人们极大的研究兴趣,采用 CNTs 制备的原型器件如全色显示、场效应 晶体管、分子计算机等已有报道,而且研究发现 CNTs 的电子结构对这些器件功 能的发挥起了决定性的作用^[4+3]。碳纳米管的电子结构一般受其自身的螺旋、直 径和表面缺陷影响,要想获得特定电子结构的 CNTs 非常不容易,所以人们往往 通过采用有机、无机和生物材料对碳管的表面进行改性从而可以应用在特定的场 合,在这其中尤以具有光电活性的无机纳米晶对碳管表面改性的研究最为活跃 ^[7-10],这种方法的优越性在于纳米晶的光学和电子结构可以通过其晶型和尺寸来 调节,这是其它方法所很难具备的优点。

半导体硫化物纳米粒子具有很多特性与功能。如量子尺寸效应和表面效应, 量子尺寸效应带来能级改变,能隙变宽,使微粒的发射能量增加,光学吸收向短 波方向移动,直观上表现为样品颜色的变化。表面效应使纳米粒子的比表面积、 表面能及表面结合能都迅速增大,对纳米微粒的光学、光化学、电学及非线性光 学性质等具有重要影响。因而在催化,非线性光学,磁性材料等新材料方面有广 阔的应用前景,其中 CdS 纳米材料更是半导体硫化物纳米材料应用中的佼佼者。

本章采用非常简易的常温化学还原方法分别制备了 CdS 一维纳米材料以及 CNTs/CdS 核-壳结构的纳米线,希望这种新颖的同轴电缆结构纳米材料能够给纳 米材料的应用提供新的途径。

3.1 测试仪器及方法

3.1.1 X 射线衍射(XRD)

X 射线衍射法是目前测定晶体结构的重要手段,应用极为广泛。各类晶体结构都可用 X 射线衍射法测定。

当 X 射线作用于晶体时,大部分射线将穿透晶体,极少量射线产生反射, 一部分被晶体吸收。由于 X 射线是一种能量高、波长短、穿透力强的电子波, 它在晶体内会产生周期性变化的电磁场,迫使原子中电子也作周期振动(原子核 质量比电子的大的多,故其振动可忽略不计),因此每个振动着的电子就成为一 个新的电磁波发射源,以球面波方式发射出与入射 X 光波长、频率、周期相同 的电磁波。由于晶体中原子散射的电磁波相互干涉和叠加,在某个方向上产生加 强或抵消的现象就称为衍射,其相应的方向称为衍射方向。用一定波长的 X 射 线照射晶体样品,则根据布拉格公式:

 $2d\sin\theta = \lambda$

通过测量掠射角(入射或衍射 X 射线与经面间夹角)θ,即可计算出样品 晶体结构的晶面间距 d,这就是 X 射线衍射法结构分析的依据。

本论文中使用的测试仪器是 Rigaku D/max 型 X 射线衍射仪, CuK。靶,其 扫描速度 4 度/分,操作电流 30mA,操作电压 36kV, X 射线的波长=1.5405Å。 本论文中的粉末样品,直接对干燥后的样品压片进行扫描测试。

3.1.2 透射电子显微镜(TEM)

透射电子显微镜是以波长极短的电子束做辐照源,用电磁透镜聚焦成像的一 种具有高分辨本领、高放大倍数的电子光学仪器。它可以直接对纳米材料的形貌、 结构进行观察,获取直观的信息。

电子衍射几何学与 X 射线衍射完全一样,都遵循布拉格方程所规定的衍射 条件和几何关系。

电子衍射与 X 射线衍射的主要区别在于电子波的波长短,因而受到物质的 散射强(原子对电子的散射能力比 X 射线高一万倍)。电子波长短,决定了电子 衍射的几何特点,它使单晶的电子衍射和晶体倒易点阵的二维截面完全相似,从 而使晶体几何关系的研究变得简单多了。

根据电子衍射的几何关系,可以得到电子衍射的基本公式为:

 $Rd = L\lambda$

其中 R 为相邻衍射斑点之间的距离, d 为晶面间距, L 为相机长度, λ 为电 子波长。通过在物镜像平面插入选区光阑可以实现选区形貌和选区电子衍射分 析。由于图像和衍射花样均来自选区以内, 从而实现了选区像观察和选区衍射分 析的对称性, 这对于分析微小沉淀相结构、取向以及晶体学特征都是非常重要的。 而在选区电子衍射时, 绕某一个或几个特定轴进行倾转, 分析不同倾转角度时形 成的电子衍射花样,可以构造出相应材料的倒空间结构,从而确定晶体的实空间 结构。这种方法称为系列倾选区电子衍射。

本论文中使用的透射电镜是 JEM200 CX,加速电压 200kV。本论文中的粉 末样品,是将粉末在乙醇中超声振荡后滴在具有碳膜支撑的铜网上制得的。

3.1.3 扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电子显微镜利用扫描电子束从样品表面激发出各种物理信号来调制成像,放大倍数远远超过了传统的光学显微镜,可从数倍原位放大到 20 万倍左右, 非常适合测定样品的表面和界面形貌。如果附带 EDAX 附件,还可以同时测定 样品的元素组成和分布。本论文中使用的扫描电镜是 FEI SIRION,并同时带有能 谱附件。本论文中的粉末样品,是将粉末在乙醇中超声振荡后滴在铝支架上制得 的。

3.2 实验部分



3.2.1 一维 CdS 纳米材料的制备

Figure 3.3 TEM images of typical samples of nanocrystalline selenides (a) ZnSe, (b) CdSe,

(c) Bi₂Se₃, (d) SnSe, and (e) Cu_{2-x}Se

在 II-VI 族纳米材料的制备方面,我国中国科学技术大学的钱逸泰院士研究小组做出了突出的贡献,他们采用溶剂热合成的方法制备了各种 II-VI 族一维

半导体材料^[11,12]。他们用溶剂热法制备了如图 3.3 所示的各种硒化物的纳米晶材料。本文采用改进的溶剂热方法来制备 CdS 一维纳米材料。实验用 CdCl₂、S 粉和乙二胺都为分析纯试剂。将适量 CdCl₂和 S 粉放入一定量的去离子水和乙二胺的混合溶液中,搅拌混合均匀后转移到带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中,将高压釜密封后置于烘箱中,缓慢升温到预定温度保持约 24 小时,然后将高压釜在空气中自然冷却到室温。产物采用离心分离方法取出,然后反复用 CS₂、乙醇和去离子水洗涤样品,真空烘干后在高温下热处理 1 小时,最终得到淡黄色蓬松的粉末样品。

3.2.2 CNTs/CdS 核-壳结构纳米线的制备

该种核-壳结构的纳米线采用室温氧化还原法制备^[13.14]。首先将一定量的高 纯 S 粉溶解在无水 THF 中,然后在超声及高速搅拌的情形下将纯化的多臂纳米 碳管分散在该溶液中,然后向溶液中加入无水 CdCl₂,在强烈搅拌下向体系中逐 步缓慢的加入溶解在无水 THF 中 KBH₄,溶液逐渐变黄,室温下反应过夜后离心 分离得到产物。产物经 THF、无水乙醇、去离子水反复洗涤以除去未反应的物 质,然后真空烘干后在高温下进行退火处理用于表征和测试。

3.2.3 一维纳米材料的表征

样品的微观结构和形貌分别采用 JEOL JEM-200CX 型透射电镜和 JEOL JSM-5510LV 高分辨扫描电镜观察。将少量样品超声分散在无水乙醇中,然后滴 加到带有支撑碳膜的铜网上制备透射电镜用样品,滴加到载玻片上制备扫描电镜 用样品。粉末 X-射线衍射测试在 Rigaku D/max 型 X 射线衍射仪上进行。

3.3 结果与讨论

3.3.1 CdS 纳米棒的微观形貌与结构

我们采用改进的溶剂热的方法合成了 CdS 纳米棒,采用乙二胺诱导 CdS 的 取向生长,最后获得产物的扫描电镜和透射电镜照片如图 3.4 所示。在图 (a) 中我们可以观察到大量的针状物出现,呈现出纳米棒的特征,透射电镜照片(b) 更清楚的揭示了我们获得的 CdS 纳米材料的形貌,与纳米线相比,我们所得到 纳米棒材料比较短,直径大约在 40nm 左右,长度为几百纳米。CdS 纳米棒的粉 末衍射 (XRD) 如图 3.5 所示,与标准卡片对比后可以发现,我们得到的是六方 晶型的 CdS,晶胞参数为*a* = 4.1Å 和*c* = 6.7Å (JCPDS 75-1545)。同时与标准 图谱比,我们制备的 CdS 纳米棒 (100) 的峰更强,说明材料沿 (100) 方向有 一定的择优生长。



Figure 3.4 Images of CdS one-dimensional nanorods: (a) SEM; (b) TEM



Figure 3.5 X-ray diffraction pattern of one-dimensional CdS nanorods

3.3.2 CNTs/CdS 核-壳纳米线的微观形貌与结构

自从 NEC 公司的 lijima 博士在 1991 年合成出纳米碳管以来,科学界就把纳 米碳管作为最有前途的纳米材料加以研究。由于其奇异的电学、化学和机械性能, 纳米碳管被认为具有很多潜在的应用价值。科学家们在纳米碳管的合成制备、生 长机理以及其在电子、化学和机械方面的应用研究都取得了巨大的进展。同时, 纳米碳管和其它材料之间的复合研究工作^[15-20]也开展的如火如荼。

考虑到 CdS 纳米材料的广泛应用以及在材料复合方面的优异表现,我们制备了 CNTs/CdS 核壳纳米线。碳管被 CdS 包覆前后的形貌如 3.6 所示。从图(a) 看见纯的 CNTs 很长,像绳子一样缠绕在一起,具有相对比较平滑的表面。当它 被



Figure 3.6 TEM images of MWCNTs and CNTs/CdS core/shell heterostructure nanowires:(a) CNTs; (b) CNTs/CdS core/shell heterostructure nanowires



Figure 3.7 EDX spectrum corresponding to single CNTs/CdS composite nanowire showing its chemical composition

CdS 包覆后,形貌发生了很大的变化(图 b)。首先,从 TEM 图上可以非常清楚的看到产物径向上内外层的尖锐对比,这表明纳米线径向上存在不同的相组成,也即存在着核壳结构,所以我们认为获得了 CNTs/CdS 核-壳纳米线结构。另外,碳管的表面变得非常粗糙,而且其中间管的空心结构也不能分辩,说明 CNTs 已 经被 CdS 完全包覆。另外,外面的壳层材料可以在长时间的超声作用下也不发 生剥离,显示了良好的结构稳定性。采用 EDX(能量散射 X 射线谱)对单根复

合纳米线的成分分析如图 3.7。从图中可以看出复合材料的元素组成为 C, Cd, S, 其中 Cu 的峰来自于我们所使用的支撑 Cu 网,这一数据更证实了我们所获得的为 CNTs/CdS 核壳异质节纳米线。对纯 CNTs 及复合纳米线的 XRD 分析如图 3.7。多壁碳管在 26.2 和 44.6°的峰分别对应(002)和(101)衍射,与文献报道相符。

从 CNTs/CdS 核壳纳米线的衍射图样可以看出为 CNTs 和六方 CdS 衍射的叠 加(JCPDS 75-1545), 六方晶型的 CdS 在太阳能电池中有广泛的应用,因此我 们制备的复合纳米线有望应用在这方面。



Figure 3.8 XRD patterns of (a) MWCNTs and (b) CNTs/CdS composite nanowires

进一步研究发现 CdS 壳层的厚度和前驱物 S 以及对应的 CdCl₂的浓度有关。 图 3.9 给出了一系列我们制备的 CNTs/CdS 核壳纳米线的 TEM 照片^[21]。当前驱物 S 的浓度从 0.1mmol 变化到 0.4mmol 时, CdS 壳层的厚度从 10nm (a) 变化到 20nm (b) 最后到约为 30nm (c)。表明随前驱物浓度的增加,包覆的 CdS 壳层的厚度 也逐渐增加,更进一步的研究发现, CNTs/CdS 核-壳纳米线包覆的多少及包覆的 均匀程度不但和前驱物浓度关系很大,而且还和纳米碳管的质量,譬如催化剂颗 粒多少,杂质粒子含量以及分散程度很有关系。如图 3.10 给出了用两种不同来 源的纳米碳管所制备的 CNTs/CdS 核壳纳米线的电镜照片。其中 (a) 和 (c) 分 别是竹节状多臂纳米碳管 (B-MWCNTs) 和良好分散的多臂纳米碳管 (D-MWCNTs) 的单根碳管形貌, (b) 和 (d) 分别是用这两种纳米碳管制备的 CNTs/CdS 核壳 纳米线的形貌。从中我们可以看出,竹节状碳管所制备的 CNTs/CdS 核壳纳米线 外表凹凸不平,并且能够看到很明显的竹节特性,而用分散性良好的纳米碳管时, 包覆得就比较均匀,且纳米线外表相对平滑。



Figure 3.9 TEM images of CNTs/CdS core/shell nanowires prepared with different S concentration. (a) 0.1mmol S precursor; (b) 0.2mmol S precursor; (c) 0.3mmol S precursor and (d) 0.4mmol S precursor

当我们在用竹节状纳米碳管制备 CNTs/CdS 核-壳纳米线结构的过程中,核-壳结构的成功如否和碳管在 THF 中超声分散的时间长短也有关系,当超声的时间 少于 30min 时,很难得到 CNTs/CdS 核-壳纳米线结构,而是出现了大量的 CdS 纳米粒子,甚至形成了碳管包裹 CdS 粒子的情形,如图 3.11 所示,图 (a) 是在 低倍数下面看到的形成的大量的 CdS 颗粒,图 (b) 是碳管缠绕 CdS 颗粒的电镜 照片。我们认为由于竹节状碳管的本身存在很多弯曲的错节和管端,在 CdS 粒子 的形成过程中,由于 CdS 粒子的诱导作用,这些错节和管端相当于起到了一个模 板的作用,碳管的管臂随着 CdS 粒子的形成慢慢缠绕到 CdS 粒子的周围,但确切 的形成机理有待更进一步的深入研究。





Figure 3.11 TEM images of CdS@B-MWCNTs

3.4 本章小结

本章采用改进的溶剂热的方法制备了六方晶型的 CdS 纳米棒,并用电镜 (TEM、SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对其结构和形貌进行了测试和表征。

以 CNTs 纳米线为模板,采用简单、温和的室温化学还原方法制备了 CNTs/CdS 核-壳异质结纳米线,通过 TEM 照片清楚地表明核壳结构的存在,EDX 给出 Cd、S、 C 这些元素的存在, XRD 图样证明壳层的 CdS 为六方晶型。

化学还原方法操作简单、条件温和,并且外壳层的厚度及包覆程度可以非常 容易地通过调节前驱物 S 和相应的 CdCl₂的浓度来调节。

采用不同形态的纳米碳管进行核壳纳米线的制备,发现纳米碳管的纯化程度、杂质粒子的含量及外表平滑程度都对核壳结构的形成起到至关重要的作用。例如,当采用竹节状碳纳米管为模板时,调节反应条件,不仅可以得到模仿竹节形态的 CdS/CNTs 核壳纳米线,而且容易卷曲竹节状碳纳米管可以环绕到 CdS 纳米晶体上。这是第一次发现碳纳米管包裹无机纳米粒子的实验现象。

参考文献

- Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.*, 2003,15:353
- X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles, J. L. Goldman. High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons. *Nature*. 2003, 425:274
- W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. Science. 2002, 295:2425
- 4. S.lijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991,354:56
- T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, C. M. Lieber. Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing. *Science*. 2000, 289:94
- S. Saito. Carbon Nanotubes for Next-Generation Electronics Devices. Science. 1997, 278:77
- R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. J. Dai. Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization. J. Am. Chem. Soc., 2001,123:3838
- N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, M. Rühle, D. R. M. Walton, H. W. Kroto, J. L. Hutchison. Alloy nanowires: Invar inside carbon nanotubes. *Chem. Commu.*, 2001 (5), 471
- S. Banerjee, S. S. Wong. In Situ Quantum Dot Growth on Multiwalled Carbon Nanotubes. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125:10342
- J. M. Haremza, M. A. Hahn, T. D. Krauss, S. Chen, J. Calcines. Attachment of Single CdSe Nanocrystals to Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano. Lett.*, 2002,2:1253
- W. Wang, Y. Geng, P. Yan, F. Liu, Y. Xie, Y. Qian. A Novel Mild Route to Nanocrystalline Selenides at Room Temperature. J. Am. Chem. Soc., 1999,121:4062
- Y. D. Li, H. W. Liao, Y. Ding, Y. T. Qian, L. Yang, G. E. Zhou. Nonaqueous Synthesis of CdS Nanorod Semiconductor. *Chem. Mater.*, **1998**,10:2301
- J. Cao, J. Z. Sun, J. Hong, H. Y. Li, H. Z. Chen, M. Wang. Adv. Mater., 2004,16:84

- J. Cao, J. Z. Sun, H. Y. Li, J. Hong, M. Wang. A facile room-temperature chemical reduction method to TiO₂@CdS core/sheath heterostructure nanowires. J. Mater. Chem., 2004,14:1203
- 15. 黄锐,王旭,张玲,王港,蔡碧华,芦艾.熔融共混法制备聚合物/纳米无机粒 子复合材料. *中国塑料*, **2003**, 17(4):27-32
- 16. P. Pötschke, T. D. Fornes, D. R. Paul. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*. **2002**, 43:3247-3255
- C. Stephan, T. P. Nguyen, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier. Characterization of singlewalled carbon nanotubes-PMMA composites. Synth. Met., 2000,108:139-149
- 18. 李莉香,李峰,英哲,杨全红,成会明.纳米碳管/聚合物功能复合材料. 新型炭材料, 2003, 18(1):69-74
- B. H. Chang, Z. Q. Liu, L. F. Sun, D. S. Tang, W. Y. Zhou, G. Wang, L. X. Qian, S. S. Xie, J. H. Fen, M. X. Wan. Conductivity and Magnetic Susceptibility of Nanotube/Polypyrrole Nanocomposites. J. Low. Temp. Phys., 2000,119:41-48
- 20. 辜萍,王宇,李广海. 碳纳米管的力学性能及碳纳米管复合材料研究. 力学进 展. 2002, 32(4):563-578
- 21. 曹健. 酞菁基复合半导体材料中的光伏极性反转. 浙江大学博士学位论文, 2004

第四章 可溶性巯基聚醚树枝状分子修饰的 CNTs/CdS 核壳纳米线

有机-无机半导体复合材料是材料领域研究的一个新热点,有机分子和无机 分子之间的作用力有很多种,但主要以化学键合力为主,常用的有机小分子改性 无机纳米颗粒就是化学健合力起主要作用。印地安那州立大学化学系的 Shuming Nie 等人⁽¹⁾就通过酸性巯基化合物与 ZnS 包裹 CdSe 量子点的作用,形成溶于水的、 并且生物相容的量子点,这些量子点可用于生物检测和标记。如图 4.1 所示,图 (A) 是巯基化合物和量子点作用的示意图,图 (B) 是形成的水溶性量子点的 TEM 照片。从图 (B) 我们可以看出,通过巯基化合物的作用,这些量子点分散的比 较均匀,表明巯基化合物对和纳米晶作用后能阻止其团聚,使之均匀分散而用于 生物检测应用。其它一些通过巯基化合物与无机纳米粒子作用来增加无机材料溶 剂性,提高其加工性能的报道^[2-4]也很多。

(A) (B)

图 4.1 (A) 巯基化合物与量子点作用示意图; (B) 水溶性量子点的 TEM 照片

碳纳米管 (CNTs) 是制备技术最成熟、被研究最多的一维纳米材料,以其为 模板衍生无机半导体@CNTs 核壳一维纳米结构的方法近年来得到广泛应用,获得 的无机半导体@CNTs 核壳纳米材料表现出特殊的光电功能。由于这些纳米材料溶 解性能差,难以进行分离、提纯、组装和加工,因此通过有机化合物的外围修饰 改善无机半导体@CNTs 核壳纳米材料的溶解性能是该研究领域的重要课题。目前 常用的有机增溶分子还有若干需要改进之处,如果用具有光电活性的大π共轭结 构代替饱和分子,则可望获得有机半导体与无机半导体纳米复合材料。我们在用 化学还原方法制备 CdS@CNTs 纳米结构的基础上,尝试用巯基花酰亚胺通过巯基 -Cd 离子相互作用实现花酰亚胺与 CdS@CNTs 纳米结构的原位复合。考虑到刚性 结构的巯基花酰亚胺也难溶于通常有机溶剂,本研究采取一种新的策略——用含 巯基的第二代树枝状聚苯甲醚与巯基花酰亚胺共同修饰 CdS@CNTs 纳米结构。结 合一个树枝状分子获得的增溶效果等价于结合多个线形分子,预期在结合较大量 的花酰亚胺和少量的树枝状聚苯甲醚后仍有足够的溶解度。为制备结构可控,可 以进行湿法加工,性能优异的纳米复合材料提供基础。

4.1 实验部分

我们采用第二章所合成的巯基树枝状分子(第一代记为 G₁CH₂SH、第二代 记为 G₂CH₂SH)和第三章制备的 CNTs/CdS 纳米线结构在 DMF 或者氯仿等极性溶 剂中搅拌反应 24h,反应后体系洗涤、过滤,收集滤渣粉末,真空烘干,用于测 试和表征。

4.2 结果和讨论

4.2.1 反应溶剂对产物形貌的影响



图 4.2 CNTs/CdS 和 G1CH2SH 回流后的电镜照片: (a) DMF; (b) CHCl3



图 4.3 CNTs/CdS 和 G₂CH₂SH 回流后的电镜照片: (a) DMF; (b) CHCl₃

4.2.2 反应温度对产物形貌的影响

考虑到前面用 DMF 作为溶剂时,对纳米材料的形貌破坏作用比较大,所以我 们采用氯仿作为反应溶剂,分别在室温和 50℃的条件下进行反应,反应时间均 为 24h,最后发现,在 50℃下反应的结果不太理想,而在室温下搅拌反应则能够 得到比较满意的结果。



图 4.4 不同温度下 CNTs/CdS 纳米线和第 ② 代巯基树枝状聚苯甲醚分子反应后的 透射电镜照片: (a) 50℃; (b) 室温



图 4.5 不同温度下 CNTs/CdS 纳米线和第二代巯基树枝状聚苯甲醚分子反应后的 透射电镜照片: (a) 50℃; (b) 室温

从上面我们可以看出, CNTs/CdS 纳米线不管是和第一代巯基树枝状聚苯甲 醚分子反应还是和第二代巯基树枝状聚苯甲醚分子反应,50℃时得到的都是比较 短的纳米管,而在室温下反应后得到的纳米线就比较长,也就是说基本上没有破 坏纳米线的原先形貌,可以保持比较好的形貌,能够用于后续加工。 从反应后的产物的 XRD 谱图(图 4.6 和图 4.7)中我们可以发现,树枝状分子和 CNTs/CdS 纳米线的作用对 CNTs/CdS 核壳纳米线的衍射影响不大,即对多臂 碳纳米管和包覆的 CdS 晶形基本没有什么破坏作用。



图 4.6 XRD patterns of (a) CNTs@CdS and (b) CNTs@CdS+G1CH2SH



图 4.7 XRD patterns of (a) CNTs@CdS and (b) CNTs@CdS+G2CH2SH

4.2.3 反应后产物在各种有机溶剂中的溶解情况

反应后的产物经过洗涤、过滤后,能够溶解在常用的有机溶剂中,有利于进 一步的提纯、组装及湿法加工等。



图 4.8 CNTs/CdS+G1-CH2SH 在有机溶剂中溶解后的照片



图 4.9 修饰前后的照片: (a) 未修饰的 CNTs/CdS 纳米线在氯仿中的溶解情况; (b) 修饰后的 CNTs/CdS 纳米线在 THF 中的溶解情况; (c) 修饰后的 CNTs/CdS 纳米线在 CHCl₃中的溶解情况; (d) 修饰后的 CNTs/CdS 纳米线在 DMF 中的溶解情况

如图 4.8—4.11 所示,分别为用巯基树枝状分子修饰改性后的 CNTs/CdS 核 壳纳米线在有机溶剂中的溶剂情况,图 4.8 是 CNTs/CdS 核壳纳米线和 G₁-CH₂SH 在氯仿溶剂中回流后得到的产物在几种常用有机溶剂中的溶剂情况,图 4.9 是未 修饰巯基化合物 CNTs/CdS 核壳纳米线和 G₁-CH₂SH 修饰 CNTs/CdS 核壳纳米线在有 机溶剂中的对比情况,从中我们可以看出,没有修饰的 CNTs/CdS 核壳纳米线基 本上步溶于有机溶剂,而修饰改性后的 CNTs/CdS 核壳纳米线却能很好的溶剂在 各种常用有机溶剂。

图 4.10 是 CNTs/CdS 核壳纳米线和 G₂-CH₂SH 在氯仿溶剂中回流后得到的产物在几种常用有机溶剂中的溶剂情况,图 4.11 是未修饰巯基化合物 CNTs/CdS 核壳纳米线和 G₂-CH₂SH 修饰 CNTs/CdS 核壳纳米线在有机溶剂中的对比情况,从中我们可以看出,没有修饰的 CNTs/CdS 核壳纳米线基本上步溶于有机溶剂,而修饰改性后的 CNTs/CdS 核壳纳米线却能很好的溶剂在各种常用有机溶剂。



图 4.9 CNTs/CdS+G2-CH2SH 在有机溶剂中溶解后的照片



图 4.11 修饰前后的溶解性对比:(a) 未修饰的纳米线在氯仿中的溶解情况;(b) 修 饰改性后的纳米线在 THF 中的溶解情况;(c) 修饰改性后的纳米线在 CHCl₃中的 溶解情况;(d) 修饰改性后的纳米线在 DMF 中的溶解情况

4.3 小结

成功地制备了带巯基的聚苯甲醚树枝状分子外围修饰的 CNTs/CdS 核壳纳米 线,溶解度实验清楚地表明外围修饰有效地改善了 CNTs/CdS 核壳纳米线在有机 溶剂中溶解度,而且 XRD 实验证明外围有机物的修饰不影响 CNTs/CdS 核壳纳米 线的内部结构。

本章比较研究了反应时间和温度对可溶性 CNTs/CdS 核壳纳米线修饰情况和 微观形态的影响,为其进一步的加工、组装以及纳米器件的制备奠定了良好的基 础。

参考文献

- C.W.C. Warren, S. Nie. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. *Science*. 1998, 281 (25), 2016.
- 2. J. Aldana, Y. A. Wang, X. Peng. Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophile Thiols. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 8844.
- S. Pathak, S.-K. Choi, N. Arnheim, M. E. Thompson. Hydroxylated Quantum Dots as Luminescent Probes for in Situ Hybridization. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4103.
- H. Mattoussi, J. M. Mauro, E. R. Goldman, G. P. Anderson, V. C. Sundar, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi. Self-Assembly of CdSe-ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 12142.

第五章 结论与展望

本文围绕制备可溶的、易加工的且具有良好应用前景的有机-无机复合纳米 材料这个主题,选择具有自己课题组研究特色的 CNTs/CdS 核壳纳米线结构作为 无机材料,选择带巯基的聚苯甲醚树枝状分子发挥有机增溶修饰作用,取得以下 主要研究结果:

1、用内向收敛法,采用保护、去保护方法,以3,5-二羟基苯甲酸为支化单 元合成了两种带烷基链的聚醚树枝状硫醇分子,并用红外光谱和核磁共振氢谱对 其结构进行了初步的表征。

2、以 CNTs 纳米线为模板,采用简单、温和的室温氧化还原法制备了功能化的 CNTs/CdS 核壳异质结纳米线,通过多种表征手段对其结构进行了确认,TEM 照片清楚地表明核壳结构的存在,EDX 给出 Cd、S、C 这些元素的存在,XRD 图样 证明壳层的 CdS 为六方晶型。

3、采用带巯基的聚苯甲醚树枝状分子和 CNTs/CdS 核壳纳米线在有机溶剂 中作用,通过调节反应时间和温度,成功制备了可溶性 CNTs/CdS 核壳纳米线结 构。溶解度实验清楚地表明外围修饰有效地改善了 CNTs/CdS 核壳纳米线在有机 溶剂中溶解度, XRD 测试结果表明外围有机物的修饰不影响 CNTs/CdS 核壳纳 米线的内部结构。这些工作为今后的有序组装和纳米器件制备提供了材料基础。

本论文的研究工作基本上解决了 CNTs/CdS 核壳纳米线在有机溶剂中溶解性 问题,再进一步深入研究,预期将在以下几方面取得突破:

1、带巯基的聚苯甲醚树枝状分子上的巯基与 CNTs/CdS 核壳纳米线外层的 CdS 相互作用,可以形成牢固的化学键,因此,本研究得到的产物可以用于气- 液或液-液界面的纳米结构的有序组装。

2、目前常用的有机增溶分子还有若干需要改进之处,如用具有光电活性的 大π共轭结构代替饱和分子,则可望获得有机半导体与无机半导体纳米复合材料。 在用化学还原方法制备 CdS@CNTs 纳米结构的基础上,可尝试用巯基苝酰亚胺通 过巯基-Cd 离子相互作用实现苝酰亚胺与 CdS@CNTs 纳米结构的原位复合。考虑 到刚性结构的巯基苝酰亚胺也难溶于通常有机溶剂,采取含巯基的枝状聚苯甲醚 与巯基苝酰亚胺共同修饰 CdS@CNTs 纳米结构。结合一个树枝状分子获得的增溶 效果等价于结合多个线形分子,预期在结合较大量的苝酰亚胺和少量的树枝状聚 苯甲醚后仍有足够的溶解度。

攻读硕士期间完成的论文

- **陈顺国**,孙景志,黄骥,汪茫,衬底温度对全氟带酞菁锌薄膜的微观结构的 影响,高等学校化学学报,2005,26(3):511-514.
- 2. Sun J. Z., Chen S. G., Xie B. Y., Cao Y. F., CdS nanoparticles wrapped with bamboo-like carbon nanotubes, Submitted to *Chemical communications*.
- 陈顺国,解波雨,宋学良,曹亚峰,曹健,汪茫,孙景志,可溶性[树枝状聚 苯甲醚/花酰亚胺]@[CdS@CNTs]核壳纳米结构,高分子学术论文报告会, 2005年10月9日~13日,北京,G-P-1672.

致 谢

值此论文完成之际, 谨向在硕士期间所有关心我的老师、同学和朋友表达最 诚挚的谢意。

首先要感谢的是我的导师孙景志副教授。本论文是在孙老师的精心指导和严 格要求下完成的,论文中所取得的研究成果都凝聚着孙老师的智慧和心血。在两 年多的求学路上,孙老师渊博的学识、高效的工作方式、忘我的工作精神,以及 在科学研究中的远见卓识、求是创新,都给我留下了深刻的印象,为我树立了一 个优秀学者和科研工作者的典范,他永远是我学习的楷模。同时孙老师在生活上 平易近人、豁达大度,是师生,更像是朋友,这些优良品质将一直伴随我今后的 工作和生活,是我学习的最宝贵的精神财富。在此谨以此文向尊敬的导师致以学 生深深的谢意。

衷心感谢课题组汪茫教授和陈红征教授对我研究工作的关心和帮助!汪老师 和陈老师为课题组的发展和壮大倾注了大量的精力,为我们科研工作的顺利进行 努力创造着条件。感谢课题组施敏敏老师和吴刚老师在实验工作上对我的帮助和 指导。

感谢材料系张孝彬老师为实验提供材料以及在电镜测试和分析方面给予的 指导和帮助。

感谢高分子系的方佐老师、曹苏华老师、陈军老师、赵晖老师以及浙江大学 分析测试中心的王佑文老师等在样品分析和测试上提供的帮助和指导。

感谢课题组曾经帮助过我的同学和朋友们,他们是:曹健博士、曹雷博士、 徐清博士、荣字博士、马兴法博士、莫雄博士、徐海鹏博士、白茹博士、郑莹莹 博士、杨峰博士、杨志胜博士、邓萌博士、黄冀硕士、洪剑硕士、李忠阳硕士、 袁芳硕士、李寒莹硕士、许华兵硕士、肖泽龙硕士、王咏硕士、杨慧英硕士、宋 学良硕士、施跃文硕士、徐文君硕士、曹亚峰硕士、黄永光硕士、解波雨硕士等, 谢谢你们对我的帮助和支持。

感谢我含辛茹苦的父母和一直支持我的姐姐,他们永远在我需要帮助的时候 给予我最大的支持,使我能够面对各种挫折,并顺利完成学业。

最后再一次感谢所有关心和帮助过我的人!

陈顺国

2006年2月于求是园

59