

纳米碳管的选择性分离

报告人：吕劲，北京大学物理学院

凝聚态计算物理组工作简介

在Physical Review Letters (2篇), Journal of the American Chemical Society (3篇), Journal of Physical Chemistry B (Letter) , Physical Review **B** (Rapid Communications)等SCI期刊发表文章50 (国外49篇 , 第1或通讯作者45篇) 余篇.

5. 2002-2006 年度论文收录与被引用情况统计表

	论文收录情况				SCI引用情况	
	CSCD	CSTPC D	《SCI》	《EI》	他人引 用次数	单篇被引 用最高次 数
第一作 者论文			16		195	44
非第一 作者论 文			7		20	17
总计			23		215	

- 尤其是被影响因子超过7的杂志引用44次。其中，Nature Materials 1次，Nature Nanotechnology 2次，Chem. Rev. 11次，Phys. Rev. Lett. 6次，JACS 13次，Nano Lett 6次，Adv. Mater. 1次，Angewandete Chemie 1次，Chem Soc Rev 2次，Acc. Chem. Research 1次。被International Journal of Modern Physics B邀请撰写综述1次。

背景：经过十余年的广泛研究，现在人们已经普遍意识到纳米碳管在未来的纳米子学中极有可能作为重要的结构建筑单元。

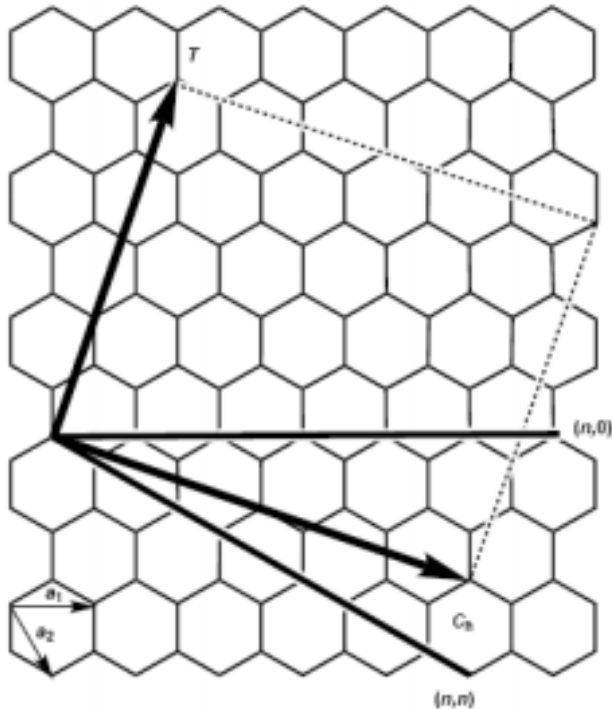


Figure 4. Schematic representation of a 2D graphite layer with the lattice vectors a_1 and a_2 and the roll-up vector $C_n = na_1 + ma_2$. Achiral tubes exhibit roll-up vectors derived from $(n,0)$ (zigzag) or (n,n) (armchair). The translation vector T is parallel to the tube axis and defines the 1D unit cell. The rectangle represents an unrolled unit cell, defined by T and C_n . In this example, $(n,m) = (4,2)$.^[3-4]

螺旋矢量

$C_h = na_1 + ma_2$ (n,m)， a_1 和 a_2 分别是石墨单层结构的两个基本晶格矢量，

armchair (n, n)碳管皆为金属性，对一般(n,m)型，如果 $(n-m)/3$ 是整数，则为半金属性，其余皆为半导体性。

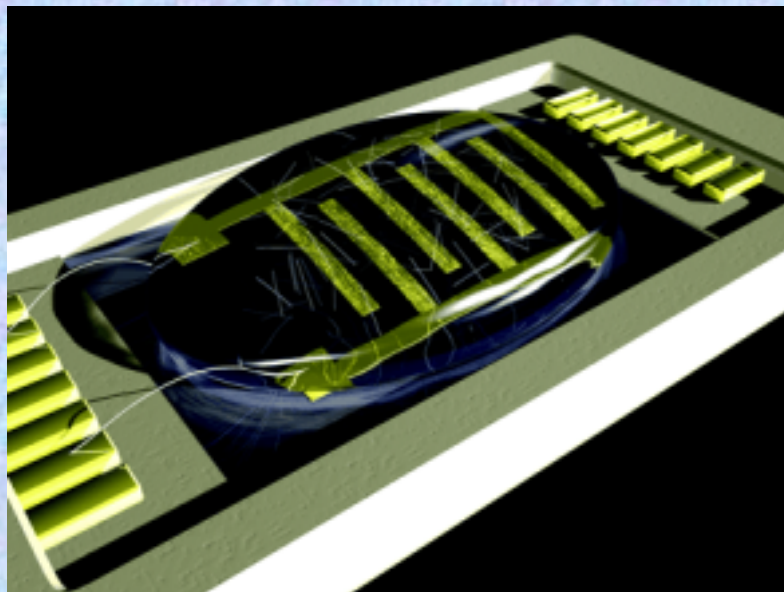
半导体纳米碳管可以做成场效应管，而金属，半金属纳米碳管可以做导线。可以在较长的距离实现管道运输。

大规模器件制备要求纳米碳管有均匀的电子特性。

但是实验室合成的纳米碳管总是金属型和半导体型的混合物。

这成了阻碍纳米碳管广泛应用的主要因素。因此，从混合物中分离出半导体管或者金属管具有特别重要的意义。 (Science 301, 344 (2003); 301, 1519 (2003); 302, 1545 (2003); 314, 97 (2006); Nature Nanotechnology 1, 60, 2006; JACS 125, 337 (2003); 126, 1014 (2004); 128, 6552 (2006); Maeda et al., 127, 10287 (2005); Lu et al., 128, 5114 (2006); Maeda et al., JACS 128, 12239 (2006).

直径通电流，可烧断金属管。



用电泳技术提纯金属管

$$\vec{F}_{\text{DEP}} \propto \epsilon_m \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \nabla E_{\text{rms}}^2$$

金属管的分离主要的问题是用电泳技术提纯金属管的分离效率还很低。

从化学的角度讲，要想分离的话，金属管和半导体管的与表面分子的相互作用能应该存在一个差异，吸附能小的管子更容易重新聚合成束，变得更重，从而沉淀下来。而吸附能大的管子，则因为表面分子的阻碍，不致聚合，而留在清夜里。

(1) 我们考虑铵分子与纳米碳管的相互作用。

从物理上看，铵分子是有极性的分子。可以和纳米碳管发生偶极矩-偶极矩相互作用。金属管的极化率比半导体管的大，原则上讲，更容易被极化，因而可以与铵分子更强地相互作用。

方法和模型

DFT+LDA ,
超软赝势平面波基组 ,
CASTEP

We chose the (13,0) and (7,7) SWNTs with diameters $d = 10.0$ and 9.6 \AA respectively as representative of semiconducting and metallic SWNTs, respectively. NH_2CH_3 is chosen as representative of amines.

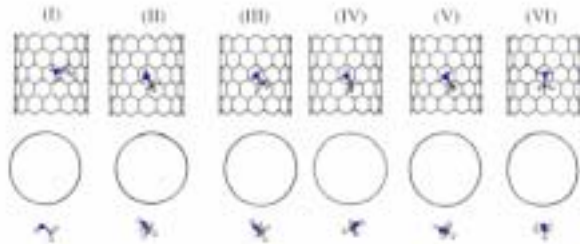


Figure 1. Optimized structures for the adsorption of NH_2CH_3 on a (13,0) SWNT under different interaction ways. Blue ball: N; grey ball: C; white ball: H.

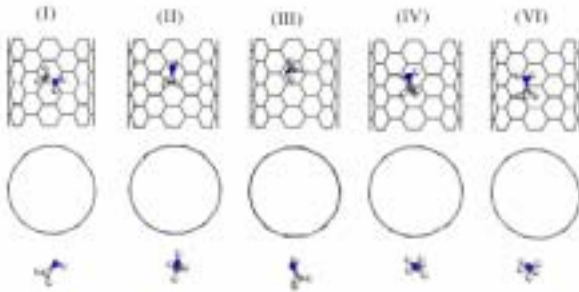


Figure 2. Optimized adsorption configurations of NH_2CH_3 on a (7,7) SWNT under different interaction ways.

表1 NH_2CH_3 在半导体和金属纳米碳管的吸附能对比

mode	E_a (eV)	
	(13,0)	(7,7)
(I)	-0.04	-0.11
(II)	-0.11	-0.18
(III)	-0.07	-0.17
(IV)	-0.07	-0.17
(V)	-0.08	- ^c
(VI)	-0.08	-0.18

上述吸附能的差异，可以被用来分离金属纳米碳管与半导体纳米碳管。

实验的验证

筑波大学高科技国家实验室

The first step toward the separation is to disperse SWNT bundles. A typical dispersion procedure is as follows: 1 mg of SWNTs (HiPco™, Carbon Nanotechnologies)⁸ was added to 10 mL of a 1.0M solution of 1-octylamine in tetrahydrofuran (THF) and then sonicated for 2 h at room temperature (AP-SWNTs) followed by centrifugation (45620g, 12 h) of the suspension to remove nondispersible SWNTs.

吸收谱和Raman谱对分离的表征

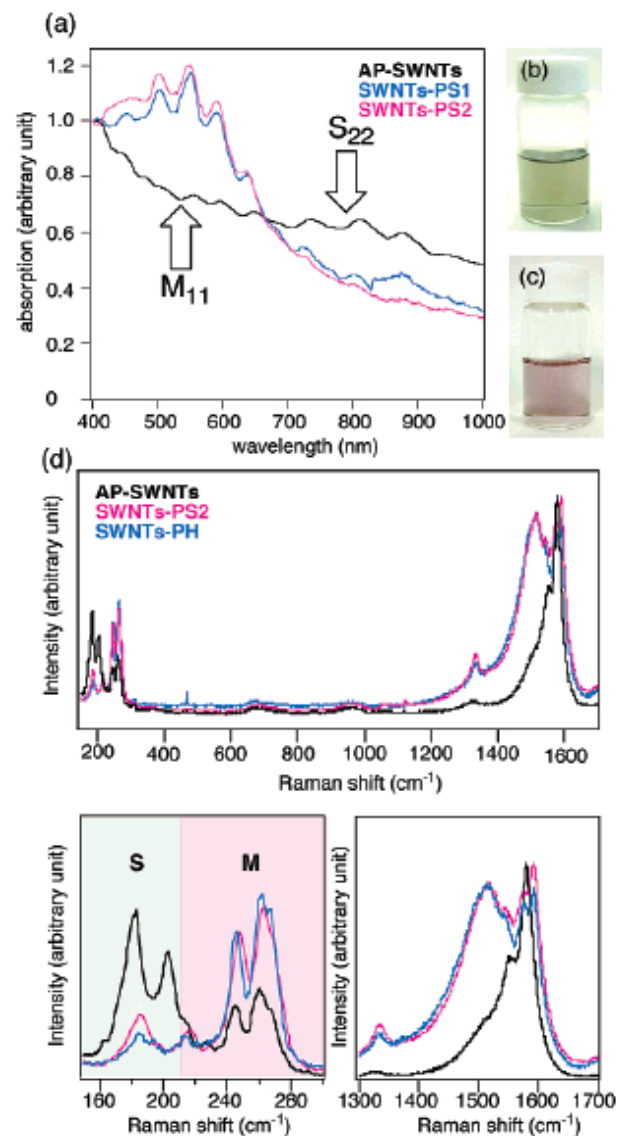
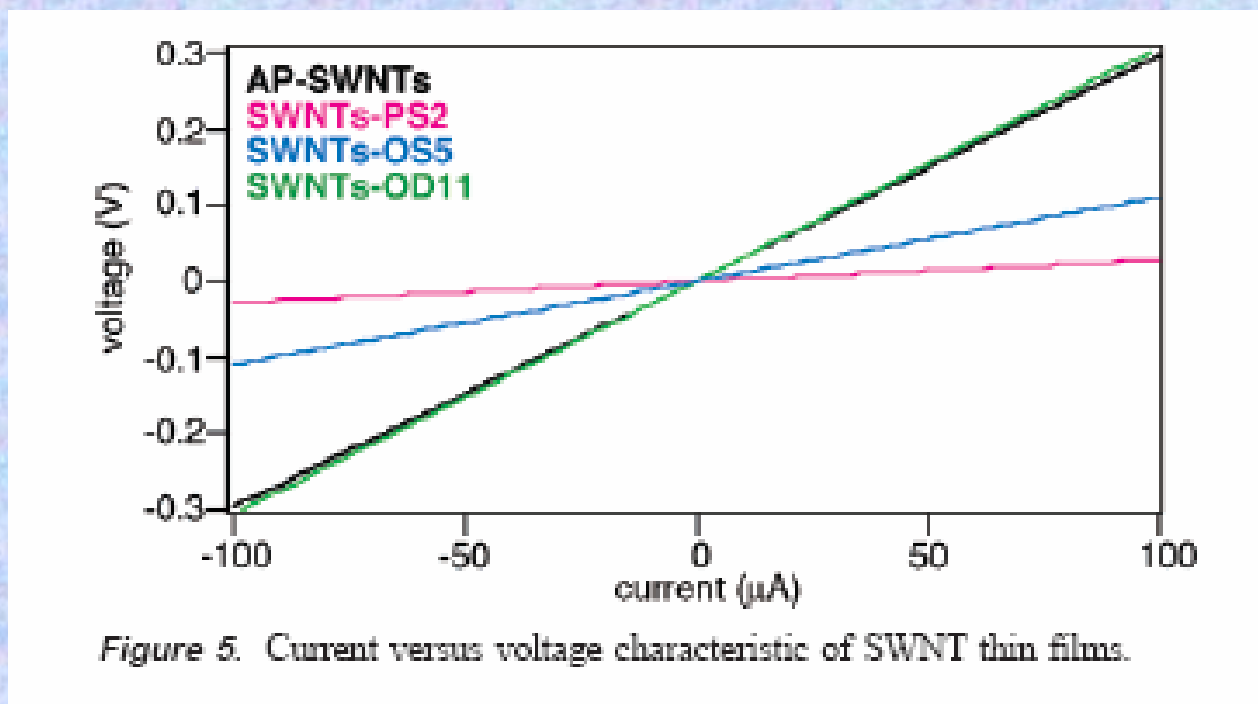


Figure 4. Structural characterization of SWNTs-PS, SWNTs-PS2, and SWNTs-PH. (a) Vis-NIR spectra of AP-SWNTs, SWNTs-PS1, and SWNTs-PS2. Photographs of (b) SWNTs-AP and (c) SWNTs-PS2. (d) Raman spectra of AP-SWNTs, SWNTs-PS2, and SWNTs-PH.

电阻测量对分离的表征



(**Journal of the American Chemical Society**, 127, 10287 (2005)).

该工作引起较大反响被Nature nanotechnology, Nano Letter, JACS等引用21次

今年这一工作被推广到CoMoCATO1方法产生的S W N T

CoMoCATO1 (0.76-0.92 nm) and HiPco-O1 (0.83-1.2 nm).

发现金属管和半导体管依然可以分离。发现铵分子与纳米碳管相互作用与直径没有太大的关系。

Journal of the American Chemical Society, 128, 12239 (2006)

大的芳香分子和氧化性分子与纳米碳管的选择性作用：取向的重要作用。

从理论上说，芳香分子与纳米碳管是通过 π - π 堆积作用的。而 π - π 堆积作用是跟极化率有关的。金属管有大的极化率，因而应当有大的 π - π 堆积作用，但先前的计算显示最小的芳香分子苯分子与纳米碳管不存在选择性相互作用。

但这并不能排除其他大的芳香分子与纳米碳管选择性相互作用的可能。因为虽尺寸的增大，吸附能的差距应该越大。

金属管比半导体管更容易丢失电子，因而与氧化性分子应该有更强的相互作用。

但理论上报道强的氧化性分子DDQ也与纳米碳管不存在选择性相互的。

在该计算中，DDQ分子长轴假定是垂直纳米碳管管轴的。

我们怀疑改变分子的取向也可能导致不同的结论。

模型

选奈，蒽，联苯作为大的芳香分子的代表
TCNQ，DDQ作为有机氧化分子的代表。

考虑分子在纳米碳管表面的不同取向。分子长轴可以沿纳米管轴，也可以垂直于纳米管轴。

决定有利取向有两个因素：（1）有效接触面积。
（2）六元环的方向匹配。

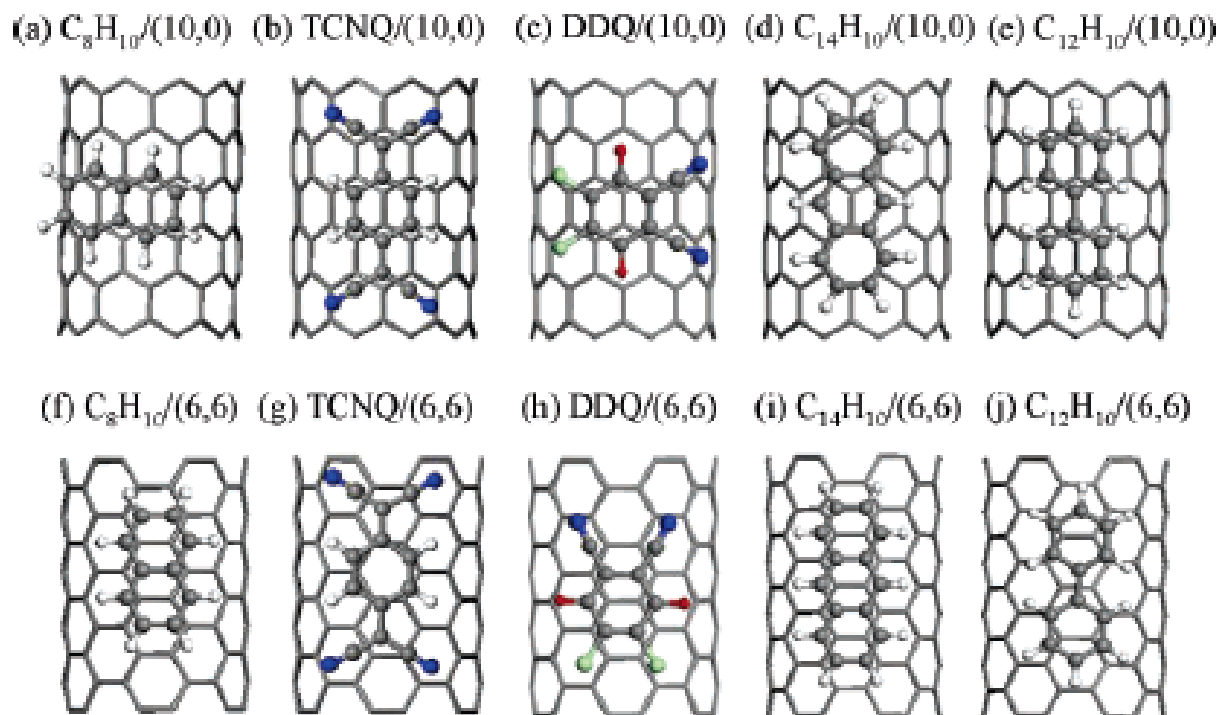


Figure 1. (Color on line) Optimized favorable adsorption configurations of aromatic molecules on the outside sidewalls of the (10,0) and (6,6) SWNTs. For the adsorption of TCNQ on the (6,6) SWNT, the parallel and perpendicular configurations are degenerate in energy. Grey ball, C; white (small white) ball, H; blue (large black) ball, N; red ball (small black), O; green (large white) ball, Cl.

Table 1. Adsorption Energy (E_{ad}), Equilibrium Molecule–Tube Distance (d) (Defined as the Shortest Atom-to-Atom Distance), and Mulliken Charge (Q) of Aromatic Molecules on Outer Surface of the (10,0) and (6,6) SWNTs via Two Orientations: the Molecular Long Axis Parallel and Perpendicular to the Tube Axis; the Calculated E_{ad} of 1,2-Dichlorobenzene on the Pure (8,0) SWNT via π - π Stacking Interaction Is -0.31 eV²³

	Orientation	E_{ad} (eV)		d (Å)		Q (e)	
		(10,0)	(6,6)	(10,0)	(6,6)	(10,0)	(6,6)
Benzene	— ^a	-0.11, -0.20 ^c	-0.10, -0.19 ^c	3.16	3.28	0.05	0.02
Bibenzene	— ^b	-0.29 (Mat) ^d	-0.27 (Mis)	3.12	3.24	0.03	0.03
	— ^b		-0.14 (Mat)		3.08		0.05
Naphthalene	— ^b	-0.14 (Mis) ^e	-0.25 (Mat)	3.14	3.14	0.04	0.04
	—	-0.15 (Mat)	-0.22 (Mis)	3.10	3.16	0.01	0.02
Anthracene	—	-0.20 (Mis)	-0.29 (Mat)	3.19	3.10	0.03	0.05
	—	-0.17 (Mat)	—	3.08	—	0.02	—
TCNQ	—	-0.48 (Mat)	-0.59 (Mis)	3.07	3.18	-0.27	-0.35
	—	-0.26 (Mis)	-0.59 (Mat)	3.09	3.08	-0.10	-0.50
DDQ	—	-0.57 (Mis)	-1.14 (Mat)	3.10	3.19	-0.32	-0.55
	—	-0.79, -0.61 ^f (Mat)	-0.76 (Mis)	2.89	3.26	-0.27,	-0.58
						-0.2 ^f	

^a The molecular long axis is parallel to the tube axis. ^b The molecular long axis is perpendicular to the tube axis. ^c Reference 15. ^d The hexagonal ring of the aromatic molecule matches that of the sidewall of the nanotube. ^e The hexagonal ring of the aromatic molecule mismatches that of the sidewall of the nanotube. ^f Reference 24.

发表于 **Journal of the American Chemical Society**, 128, 5514 (2006).

实验上，氧化分子（含TCNQ）与金属管的选择性相互作用已经被观测到 *Nat. Mater.* **2005**, 4, 412-418.

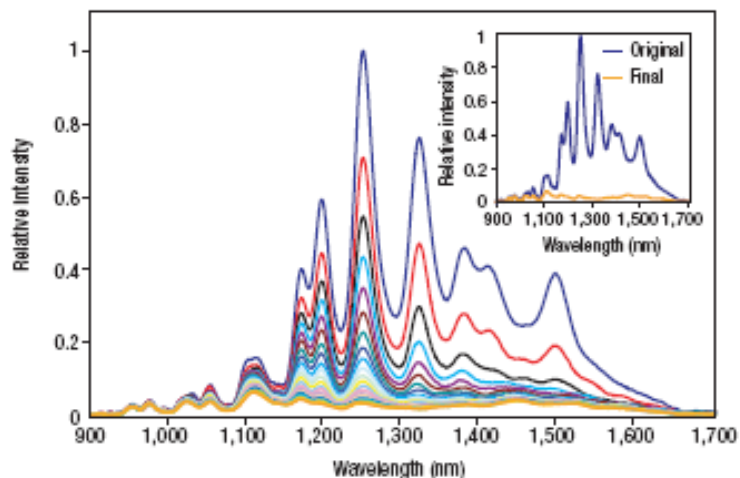
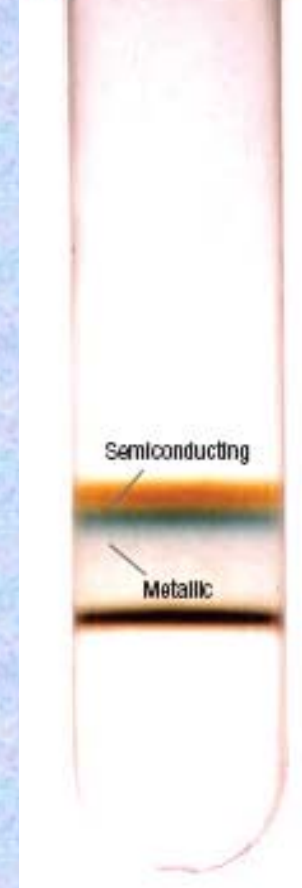


Figure 1 Time-dependent redox bleaching of fluorescence spectra. Spectra (with excitation at 785 nm) were taken every 15 seconds after the addition of 1 μmol of AB to 1 ml of 10 mg l^{-1} SWNTs suspended in 1% SDS/ D_2O . Long-wavelength emission is found to decay more rapidly than that at short wavelengths. The inset shows initial and final spectra.

最近用sodium dodecyl sulphate (SDS) and sodium dodecylbenzene sulphonate (SDBS) 分子，成功实现了金属与半导体纳米碳管的分离。 *Nat. Nanotech.* **2006**, 1, 60。



该文指名引用我们的工作作为依据。

electronic nature of the underlying SWNT. Lu and co-workers have suggested that metallic SWNTs interact more strongly with adsorbates via π interactions than semiconducting SWNTs, due to their larger electronic polarizability²⁶. Additionally, the packing

(3) 供电子型分子TDAE与金属性和半导体性的SWNTs之间的选择性作用。

选择了(10,0), (13,0)和(6,6)型纳米碳管, 其直径分别为7.86, 10.2 Å, 和8.16 Å, 分别代表小直径, 大直径半导体和金属性SWNTs

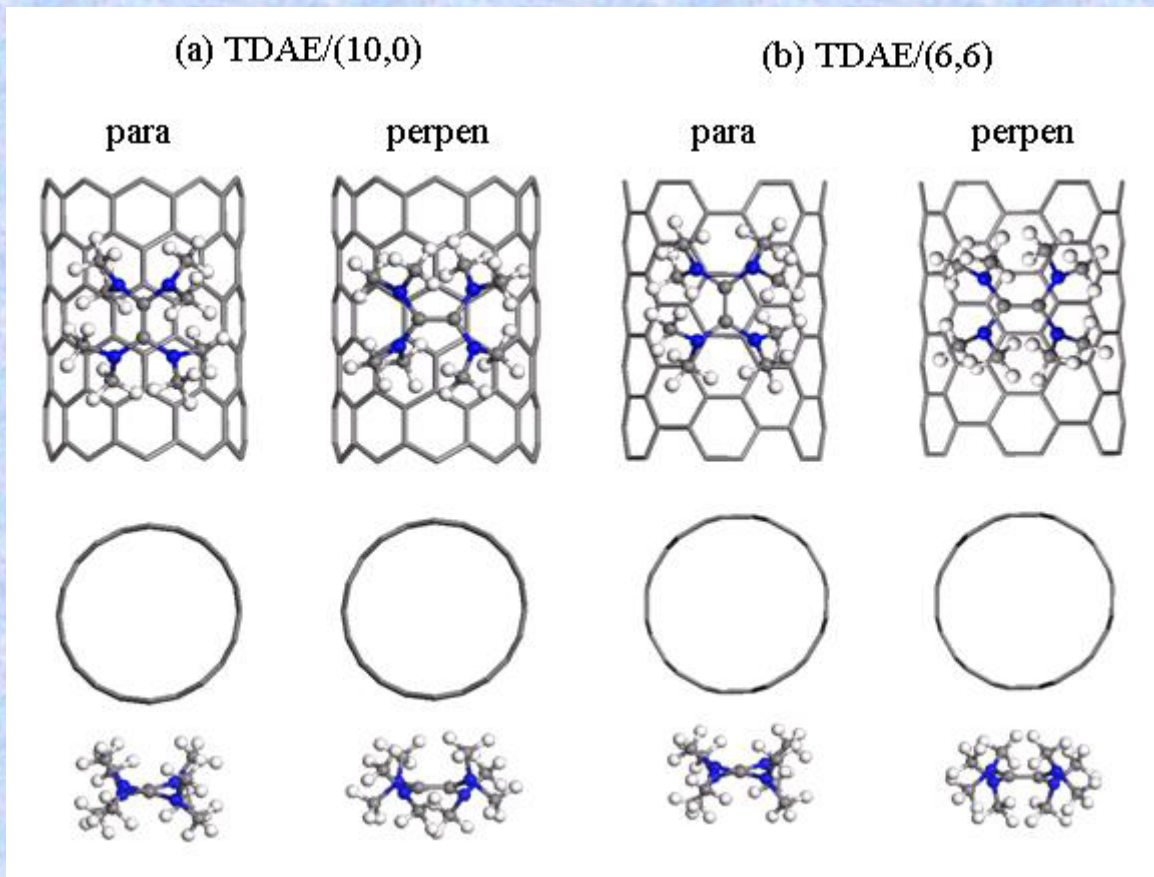
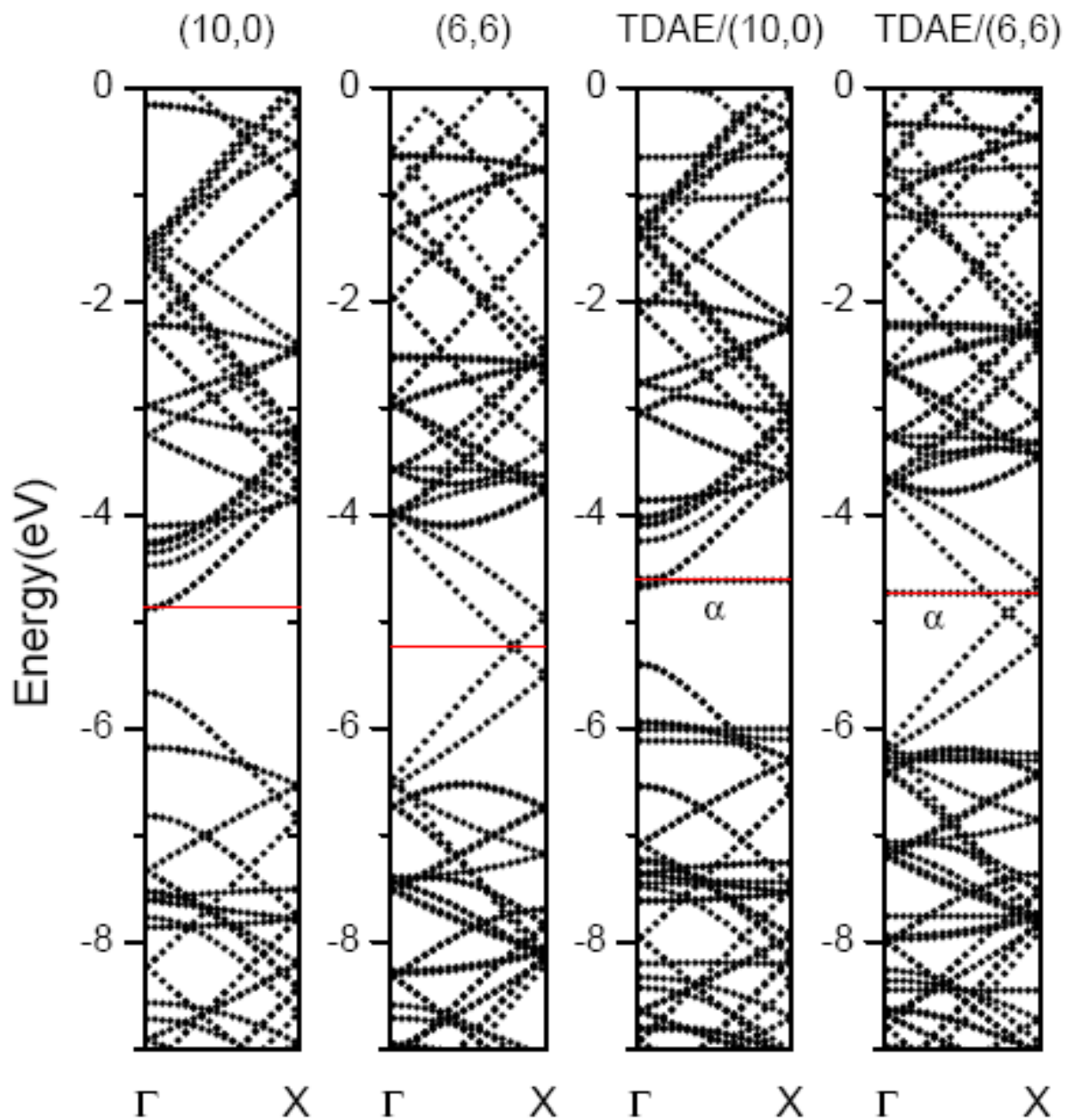


Fig.1. (Color on line) Optimized configurations of TDAE on the outside sidewalls of the (a) (10,0) and (b) the (6,6) SWNTs. The molecular long axis is parallel (para) or perpendicular (perpen) to the tube axis.

Results

	Q (e)	E_{ad} (eV)
TDAE on (10, 0) 3 cell para	0.29e	0.02
TDAE on (10, 0) 3 cell perpen	0.22e	0.02
TDAE on (13, 0) 3 cell perpen	0.21e	-0.20
TDAE on (6, 6) 5 cell para	0.40e	-0.37
TDAE on (6, 6) 5 cell perpen	0.38e	-0.38

能带结构图



实验

octylamine (0.01 M)

octylamine (0.01 M) + TDAE (10micro/0.01M)

octylamine (0.01 M) + TDAE (30micro/0.01M)

octylamine (0.01 M) + TDAE (50micro/0.01M)

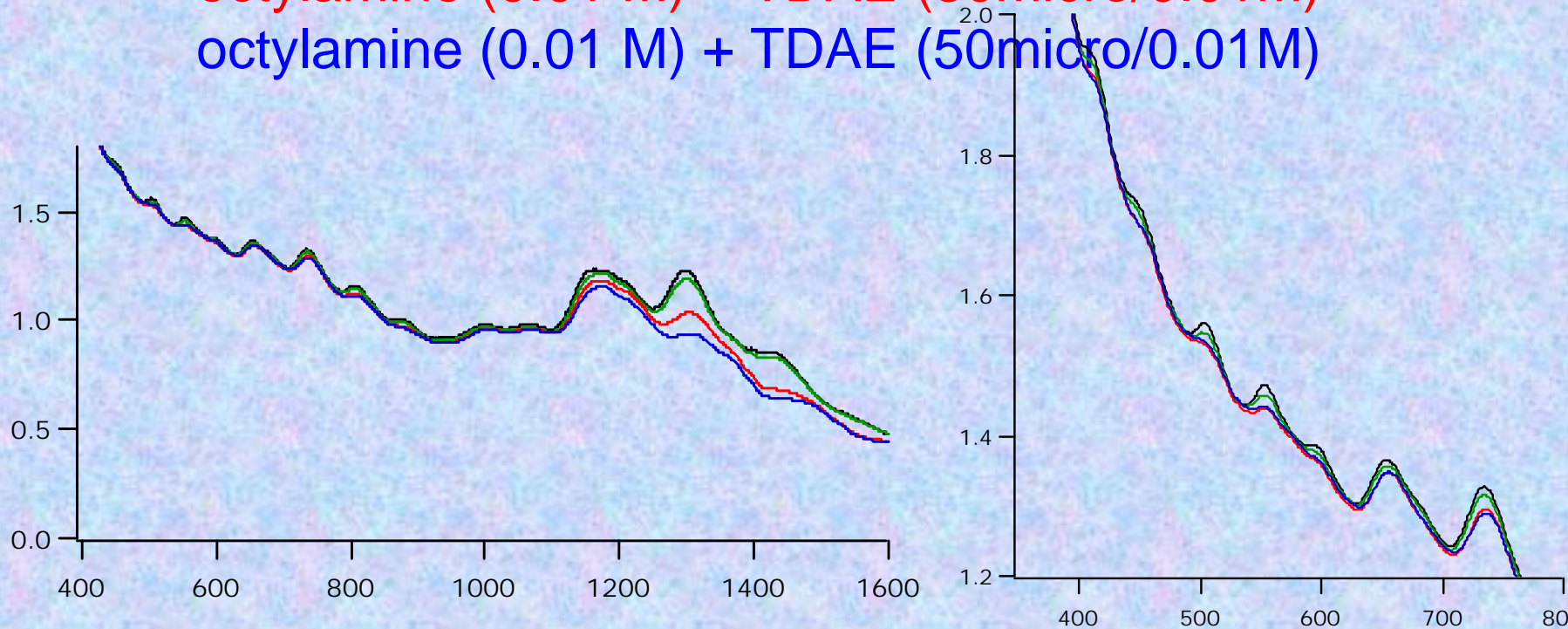


Figure. Absorption spectra of SWNTs in THF.

总结

- 1) 极性胺分子可与金属纳米碳管选择性作用，利用这种选择性，实现了金属纳米碳管的提纯。这种提纯方法简单经济。而且物理吸附的胺分子较容易移走。
- 2) 在充分考虑分子取向后，大的芳香分子和氧化性分子与金属纳米碳管存在选择性作用。可运用于纳米碳管的分离。
- 3) 还原分子TADE与纳米碳管也存在选择性，其顺序为金属管 > 大直径半导体纳米管 > 小直径半导体管，且小直径纳米管几乎不吸附。理论和实验吻合。有可能运用于纳米碳管的分离。