

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

利用新穎非共價方法改質奈米碳管

A new strategy for non-covalently modifying carbon
nanotubes



研究生：范舒慈

指導教授：張豐志 教授

中華民國一百零一年六月

利用新穎非共價方法改質奈米碳管

A new strategy for non-covalently modifying carbon nanotubes

研 究 生：范舒慈

Student：Hsu-Tzu Fan

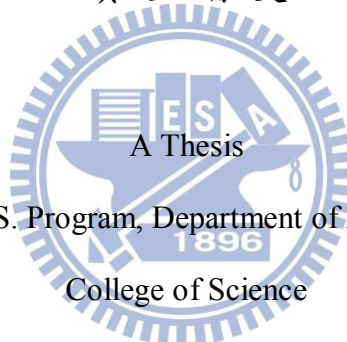
指導教授：張豐志

Advisor：Feng-Chih Chang

國 立 交 通 大 學

應 用 化 學 系

碩 士 論 文



Submitted to M.S. Program, Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Applied Chemistry

June 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年六月

利用新穎非共價方法改質奈米碳管

學生:范舒慈

指導教授:張豐志 教授

國立交通大學理學院應用化學系碩士班

中文摘要

在本研究中，我們以新合成之改質劑(UPEO)分散奈米碳管，改質劑一端為超分子官能基[尿嘧啶(uracil)]與奈米碳管有相互吸引作用力，另一端為聚乙二醇(PEG)幫助奈米碳管分散在溶劑中。此改質劑不僅可以幫助奈米碳管分散在去離子水中，也可以分散在有機溶劑當中。在拉曼光譜中可以觀察尿嘧啶與奈米碳管相互之間有作用力存在，由穿透式電子顯微鏡中也可以看到奈米碳管的表面形貌。此外，尿嘧啶在酸鹼下擁有特殊性質，導致被UPEO修改的奈米碳管具有立即 PH 回應的行為。此外，更將已分散之奈米碳混摻於高分子中，證實其可有效地升高分子性質。

此外，尿嘧啶對汞金屬具有特殊選擇性，我們利用此特點，測試汞金屬與其他金屬對於尿嘧啶不同樣貌，將被含有尿嘧啶的高分子修改的奈米碳管做鑑定，由掃描式電子顯微鏡可以看到它們的形貌。

A new strategy for non-covalently modifying carbon nanotubes

Student: Hsu-Tzu Fan

Advisor : Dr. Feng-Chih Chang

M.S. Program, Department of Applied Chemistry College of Science

National Chiao Tung University

Abstract

In this study, a new modifier of multi-walled carbon nanotubes (L-MWCNT406) possessing a supramolecular functionality has been discovered. A supermolecule, UPEO, possessing an uracil head group with a short PEG tail has been non-covalently incorporated to the L-MWCNT406, resulting in substantially stable dispersion in several hydrophilic (water) and hydrophobic (chloroform) solvents. The association existing between the uracil and MWCNT is firstly observed by the Raman spectroscopy. Can also see the surface morphology of carbon nanotubes by transmission electron microscopy (TEM). Furthermore, the nature of the uracil leads the UPEO modified MWCNTs to possessing instantly PH responsive behavior. The incorporation of the UPEO modified MWCNT into polymers results in improved properties (e.g. thermal property).

Uracil specificity of mercury metal, we take advantage of this feature, test mercury and other metals for different uracil appearance, containing uracil polymer modified carbon nanotubes identified by scanning electron microscopy see their morphology.

誌謝

時間過的很快，在交大的兩年生活咻一下就過了，碩士畢業了，也代表即將跨上人生另一段的旅程。在交大的日子裡因為有許多人的陪伴以及幫助，才讓我在這兩年過的開心以及完成碩士的學位。

首先要感謝我的指導教授張豐志老師，給了我進入實驗室學習的機會，並且提供許多寶貴的學習資源以及良好的學習環境，在此表達對張豐志老師誠摯的尊敬與感謝。在口試當天，感謝口試委員百忙之中撥空參加口試且給我許多寶貴的指導與建議讓我受益良多，使我的論文更加完善。

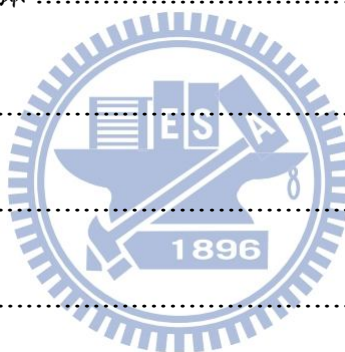
在實驗方面以及撰寫論文期間感謝英傑學長的指導與教誨，讓我的實驗能如期完成，同時也要感謝智嘉學長、狗弟、小朱、業昇、耀正、阿賢、史岡岡給我的經驗分享及幫助，和同一屆的小高、豐駿、建佑、安迪、宗益在修課以及大大小小的幫助及陪伴，和學妹交大三分頭-資、涵、金-瑜珈運動夥伴，和學弟偉阿、修哲平日的喇咧，和助理徐捷的關心以及 ALEX 的英文教學，還有畢業的學長姊在我剛進時的引領，因為有以上實驗室的大家，讓我在這兩年的碩士生活才更加的豐富及歡笑。還要感謝范士岡老師實驗室的耀文學長及偉忠實驗的幫忙，因為有你們我的實驗才更加完整。最後我要感謝我的家人，給我鼓勵與支持，讓我無憂無慮的完成我的學業。另外感謝清交以及中原的同伴一路上的陪伴，在我煩惱時給我鼓勵，讓我更有信心突破困難，也謝謝親密好友們的關心。

范舒慈 2012 於交大

目錄

中文摘要	I
ABSTRACT.....	II
誌謝	III
圖目錄	VIII
表目錄	X
第一章緒論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機.....	3
第二章簡介	4
2-1 奈米碳管	4
2-1-1 奈米碳管結構.....	4
2-1-2 奈米碳管的性質	6
2-1-3 奈米碳管合成技術.....	7
2-2 化學改質奈米碳管	9
2-3 缺陷官能化(DEFECT FUNCTIONALIZATION).....	10
2-3-1 酯化反應	10
2-3-2 胺化反應	12

2-4 非共價官能化(NON-COVALENT FUNCTIONALIZATION).....	14
2-4-1 界面活性劑	14
2-4-2 高分子包覆奈米碳管表面	17
2-5 奈米碳管的在藥物釋放的應用	20
2-6 超分子化學 (SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY)	22
2-6-1 分子識別 (molecular recognition)	25
2-6-2 氫鍵 (Hydrogen bond).....	27
第三章實驗儀器與實驗步驟	29
3-1 藥品	29
3-2 實驗儀器設備	32
3-3 實驗原理與操作	34
3-4 UPEO 的合成流程	40
3-5 奈米碳管改質方法	42
3-5-1. 用 UPEO 改質	42
3-5-2.用 PVBU 改質	43
3-6 PMMA/UPEO/L-MWCNT406 奈米複合材料製備	43
3-7 PVBU/L-MWCNT406 串在電極 GAP 上	44
3-7-1 儀器架設	44
3-7-2 電極架設並串 PVBU/L-MWCNT406 在電極上	44



3-7-3 電極在不同金屬溶液下的形貌	44
第四章結果與討論	45
4-1 奈米碳管的分散	45
4-1-1 使用不同的分子分散的比較	45
4-1-2 UPEO/L-MWCNT406 在不同溫度下的穩定性	48
4-1-3 UPEO/L-MWCNT406 分散在不同的溶劑	49
4-2 UPEO/L-MWCNT406 的鑑定	51
4-2-1 熱重分析鑑定	51
4-2-2 拉曼光譜儀的鑑定	52
4-2-3 穿透式電子顯微鏡的鑑定	54
4-2-4 對導電度的影響	55
4-3 尿嘧啶與多層碳管表面的作用力	56
4-4 新穎性多層奈米碳管對 PH 值改變之連續觀測	58
4-5 複合材料	60
4-5-1 POLYMER/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料之 TGA 鑑定	60
4-5-2POLYMER/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料之 DSC 鑑定	63
4-6 PVBU/L-MWCNT406 的鑑定	65
4-6-1 拉曼光譜儀的鑑定	65
4-6-2 循環伏安法測定	66

4-6-3 掃描式電子顯微鏡.....	68
4-7 利用電極觀察尿嘧啶吸附汞.....	70
第五章結論	74
參考文獻	75



圖目錄

圖 2.1 奈米碳管的結構圖	5
圖 2.2 利用酯化反應修改奈米碳管	11
圖 2.3 原位聚合製作 CNT-PSS:PEDOT 材料	11
圖 2.4 利用胺化反應修改奈米碳管	13
圖 2.5 5TN-PEG 的結構圖	16
圖 2.6 奈米碳管分散在乙醇的 TEM 圖	16
圖 2.7 利用 BLOCK COPOLYMER 分散奈米碳管以及 P3HT-B-PS 的結構	19
圖 2.8 TEM 圖 (A) P3HT-B-PS/MWCNT(1:1 重量比) 在 100NM 尺寸	19
(C)用 P3HT-B-PS 改質的 MWCNT HRTEM 在 5NM 尺寸	19
圖 2.9 利用 ALG、CHI 以及 DOX 來修改奈米碳管	21
圖 2.10 兩分子利用共價鍵與非共價鍵結合之示意圖	23
圖 2.11 懸掛核甘酸分子識別組成之奈米級螺旋堆疊	24
圖 2.12 利用氫鍵作用力進行分子自組裝所構成規律結構	24
圖 2.13 多點式氫鍵作用力	28
圖 3.1 UPEO 合成方程式	40
圖 3.2 UPEO 之 ^1H NMR 光譜圖	41
圖 3.4 原始電極 GAP	44
圖 4.1 分散 UPEO/L-MWCNT406 照片圖	46

圖 4.2 分散 UPEO/L-MWCNT406 照片圖 靜置 6 個月之後	47
圖 4.3 UPEO/L-MWCNT406(1/10)在不同溫度.....	48
圖 4.4 UPEO/L-MWCNT406(1/10)不同溶劑下	50
圖 4.5 UPEO/L-MWCNT406(1/10)不同溶劑下 靜置 3 個月	50
圖 4.6 奈米材料熱重分析	52
圖 4.7 奈米材料拉曼光譜	53
圖 4.8 穿透式電子顯微鏡	54
圖 4.9 UPEO 在酸性下質子化反應及 UPEO 在鹼性下鈉化反應	56
圖 4.10 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)用去離子水在不同的 PH 下	57
圖 4.11 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)在不同 PH 連續情形	59
圖 4.12(A) PC/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料 TGA 圖.....	61
圖 4.12(B) PMMA/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料 TGA 圖.....	61
圖 4.12(C) PS/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料 TGA 圖	62
圖 4.12(A) PC/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料 DSC 圖	63
圖 4.13(B) PMMA/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料 DSC 圖	64
圖 4.13(C) PS/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料 DSC 圖.....	64
圖 4.14 PVBU/LMWCNT406 不同比例的拉曼光譜圖	66
圖 4.15 PVBU/LMWCNT406 不同比例的循環伏安圖	67
圖 4.16 PVBU/LMWCNT406 不同比例的 SEM 圖	69

(A) 1/10(B) 3/10(C) 10/1	69
圖 4.17 在 OM 尺度下 PVBU/L-MWCNT406 的電極滴上金屬鹽類溶液	
(A)HgCl ₂ (B) CaCl ₂ (C) CoCl ₂ (D) CuCl ₂	71
圖 4.18(A) PVBU/L-MWCNT406 的電極的 SEM 圖	72
圖 4.18(B) PVBU/L-MWCNT406 的電極滴上 HgCl ₂ 的 SEM 圖	73
圖 4.18(C) PVBU/L-MWCNT406 的電極滴上 CuCl ₂ 的 SEM 圖	73
圖 4.18(D) PVBU/L-MWCNT406 的電極滴上 CoCl ₂ 的 SEM 圖	73



表 2.1 超分子化學常用非共價鍵作用力之能量值以及示意圖[62]	26
表 4.1 複合材料的組成	45
表 4.2 L-MWCNT406 及 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)的導電性	55
表 4.3 PC/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料	62
表 4.4 PMMA/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料.....	62
表 4.5 PS/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料	62

第一章緒論

1-1 前言

隨著科技進步，科學家發現，物質在一個的特定範圍下擁有不同的特殊性質，此尺度稱為「奈米」是介於巨觀和微觀之間的範圍，此範圍定義為介觀。Nano 在希臘文是侏儒的意思，就字面上而言有很小的涵義，奈米做為長度的度量單位是 $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ，以原子排列來比喻大約為 3~4 個的原子。相同的物質在大尺度下與奈米尺度下，物質氧化、腐蝕等化學作用的穩定性會有所不同。此外，物理性質包括:透光、導熱、導電、磁性等的展現也不相同，當物質進入奈米尺度，其特性與大尺度狀態全然不同，彷彿變成另一種新物質。

所謂「奈米級」，一般定義為小於一百奈米的顆粒，製作出來的產品就屬於奈米產品，大部分的奈米用於材料上，當材料的尺寸縮小到奈米尺寸會產生特殊效應，例如: 小尺寸效應、表面效應、庫倫堵塞效應、量子尺寸效應、量子穿隧隧道。因為奈米尺度下有不同於巨觀下的特性，奈米材料被廣泛的應用，這些材料可以使產品更輕薄、更能節約能源、使性能及功能最佳化、且降低公害。

複合材料是由不同的材料通過複合技術而組成的，材料包括:無機非金屬、金屬或高分子等。複合材料可以保有原組成材料的主要特性，通過設計材料的組成，使材料之間互相取長補短，而獲得優於原材料的複合材料。

有機材料優點為:高柔性及可加工性；無機材料的優點:高強度、高硬度、高剛度、高穩定性；奈米材料的優點:特殊光學、電學、磁學。不同性質的材料擁有的優點也大大不同，依照所需材料的性質，複合不同材料創造出多樣化的材料。

在聚合物材料當中通常會加入一些奈米粒子升高分子物理性質，奈米粒子通常為無機材料(如:Clay、Carbon nano tube、POSS…等等)，藉此可以提升高分子的機械性質、熱性質等等。分散奈米粒子在聚合物當中，一般僅能分散到微米級(μm)，但若分散至奈米級(nm)的程度，則會產生優越於一般傳統的複合材料，稱為奈米複合材料，此一新穎材料對於未來材料領域的發展佔據重要的角色。

因為奈米碳管具有好的耐熱性、導電性、強的機械性質、可撓性、高表面積等等，使之成為近幾年新穎性材料之一。在聚合物複合材料中導入奈米碳管因奈米碳管比重輕，若導入聚合物中，只需要添加少許的量，即可發揮效果。奈米碳管的特殊性質如:機械性質、抗電磁輻射性質、電導熱導性質、耐熱難燃性質、光電性質、防腐蝕性質。應用這些特殊性質造出新穎的複合材料，在未來的應用上有很大的發展性。奈米碳管不僅僅應用在複合材料，在電子及光學元件、生物醫學的應用也很廣泛。

1-2 研究動機

有鑑於近年來奈米材料領域的研究蓬勃發展，若將奈米材料導入高分子中，補足高分子缺陷的地方，使其高分子使用性可以發揮到極致。

奈米碳管是具有許多特殊性質，可以補強高分子不足，形成的奈米複合材料應用更廣泛。雖然奈米碳管具有很好的特殊性質，但它在溶劑中的分散性差，在許多研究當中，利用共價方式改質奈米碳管使之分散在溶液當中，但由於步驟繁雜，且會損害奈米碳管，使其不是分散奈米碳管最佳選擇，為了克服這個困難，我們使用非共價鍵結方式，如此就不會損害奈米碳管表面且實驗步驟也簡易許多，受到相關研究的啟發下，我們使用改質劑與奈米碳管表面形成 $\pi-\pi$ 作用力，藉此將奈米碳管分散在溶劑中。非共價鍵結的方式具有可逆性，利用此項優點來發展感測器是不錯的選擇。在以往的研究當中，很少可以將奈米碳管同時分散在水和有機溶劑中，本實驗發展出新穎的改質劑分散奈米碳管，可以分散在水中和有機溶劑中。而藉由本實驗室之新型改質劑，更可使被改質之奈米碳管具備PH響應特性。

第二章簡介

2-1 奈米碳管

奈米碳管、鑽石、石墨、 C_{60} 皆是碳的同素異形體，由於時代的前進，材料的發展也越來越蓬勃，很多科學家關注奈米碳管，因為奈米碳管有多重的特殊性質，使之成為新穎且具有發展性的材料之一。在 1991 年奈米碳管意外的被 Sumio. Iijima[1]利用穿透式電子顯微(Transmission Electron Microscope, TEM)發現，當時 Sumio. Iijima 是以電弧放電法製備 C_{60} ，而使用穿透式電子顯微鏡觀察，意外的觀察到奈米碳管，因此在 1991 年的 Nature 的論文中發表。



2-1-1 奈米碳管結構

奈米碳管的結構係由 sp^2 方式所構成單層或多層的石墨平板以相同的軸心所捲曲而成的，其結構的中心為中空，石墨平板是由六邊形的格子所組成的，碳管管柱的兩端是由五邊形圍成(或是 C_{60})。它的直徑可以達到奈米級程度，而長度大約微米級[2, 3]。

在電子顯微鏡下觀察奈米碳管，會發現奈米碳管不是筆直的狀態，局部地方可能有凹凸的現象，是因為在六邊形結構中混雜了五邊形或七邊形。五邊形的部份，由於張力的關係導致奈米碳管向外凸出；而七邊形的部份，奈米碳管則向內凹進。當五邊形剛好位於奈米碳管的頂端，就形成奈米碳

管的封口。

奈米碳管依層狀數分類分為單層奈米碳管(Single-Wall Carbon Nanotube) 圖 2.1(b.c.d)所示與多層奈米碳管(Multi-Wall Carbon Nanotube) 圖 2.1(a)所示，若依照碳管表面列舉可分為伏椅型(Armchair)、曲折型(Zigzag)、不對稱型(Chair)三類，圖 2.1(b.c.d)所示，伏椅型為金屬特性；曲折型與不對稱型為半導體特性，而有些部分的曲折型為金屬特性。隨照成長條件不同，奈米碳管的外形也會不同，有標準管型、螺旋型、Y 字型、竹節型、T 字型等等 [3, 4]。奈米碳管因為互相之間有吸引的作用力，所以大部分以群聚形成管束狀，圖 2.1(e)所示。

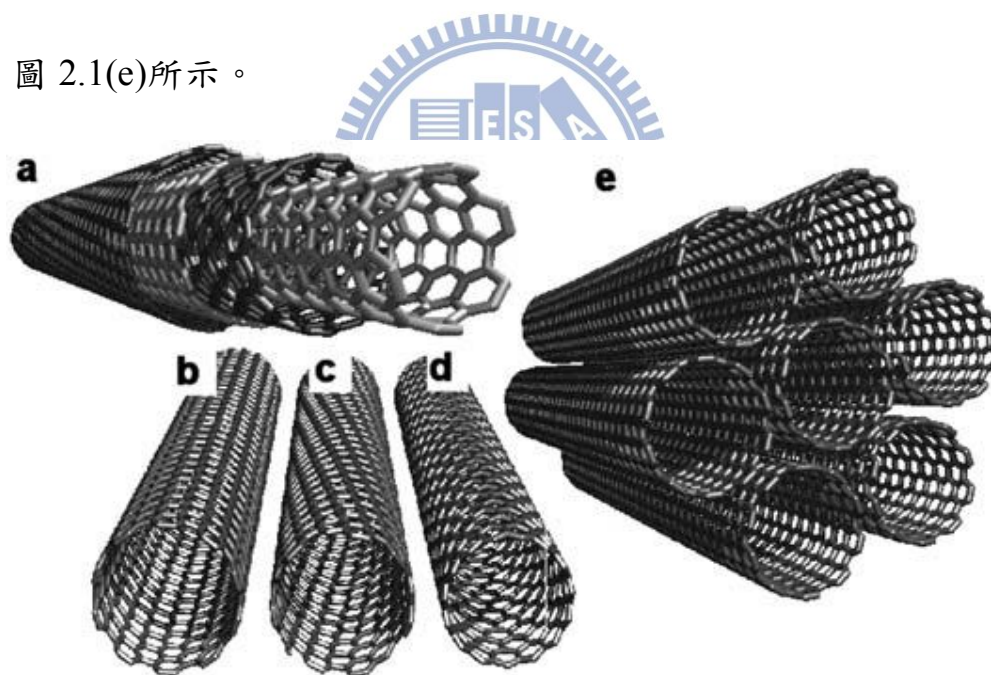


圖 2.1 奈米碳管的結構圖 (a)多層的奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes (MWCNT))(b) 伏椅型(armchair) single-walled carbon nanotubes (SWCNT). (c) 不對稱型(chiral) SWCNT (d) 曲折型(Zigzag) SWCNT (e) 單層奈米碳管束 SWCNT bundle[5]

2-1-2 奈米碳管的性質

1.熱膨脹性(Thermal expansion) [4]:奈米碳管因捲曲的平片在徑向的膨脹完全受碳碳共價鍵所控制，它的熱膨脹性是等向性的。奈米碳管用在有機高分子複合材料中會比碳纖維來的恰當，因為奈米碳管與有機高分子的熱膨脹性皆為等向性，而碳纖維為非等向性，如果使用碳纖維在有機高分子裡會熱膨脹不均而產生熱應力問題。

2.熱穩定性[4]:奈米碳管因為表面沒有未鍵結的電子且大部分為六元環所組成的，所以可以有高度的化學穩定性。由熱重分析研究大約在700°C，會先由較大應力的五元環開始裂解，所以含越多五元環的奈米碳管它的熱穩定性越不好，所以C₆₀的熱穩定性較奈米碳管差[6]。

3.機械性質:奈米碳管可以吸收外在能量，由於特殊表面與共價鍵結的幫助使之即使在強烈的彎曲下也不會斷裂。Treacy等人[7]量測得知奈米碳管的彈性模數比碳纖維高出許多。與相同尺寸下的鋼材相比，楊氏係數比鋼材高於500倍但比重為鋼材六分之一，所以奈米碳管的機械性質佔據複合材料很重要的角色。

4.導電性:奈米碳管的導電性與與其結構有跟大的關連，會受直徑與螺旋性的影響。它的表面有特殊的SP₂及P軌域生成共軛現象，使之傳輸速度比

金屬材質還要快。電子在奈米碳管中傳遞中若是以高電流傳導不易有發熱的狀況產生，若經過長距離也不易消散。

5.儲存氫氣:奈米碳管結構有足夠的表面積和碳類奈米級的中空管狀空間，可以當作儲存氫氣的工具，由於碳管密度低，儲氫量受限制，但如果與金屬氫化物結合，可以幫助提升氫的儲存量。

發光性質:奈米碳管具有螢光特性，如果用在生物醫學上的追蹤感應，會有很大的幫助。

2-1-3 奈米碳管合成技術

1.電弧放電法 (arc-discharge):此方法是製作奈米碳管最早方法。

製程中[8]陰陽極皆為石墨為電極，將系統抽真空在通入惰性氣體，在導入高壓於陽極，在將陽極慢慢接近陰極，當陰陽極的距離為1mm時，此時會產生電弧，電弧會使碳原子重新排列，陽極的碳原子電離化然後在陰極沉積行程奈米碳管，電極必須有適當的距離，不然就容易產生有雜質-奈米碳粒。如果要得到單層的奈米碳管，在陽極添加催化劑(鐵、鈷、鎳)即可獲得。

2.化學氣相沉積法:

化學氣相沉積法起初是製作碳纖維，若以此方法是可以應用於大面積的製備，也是目前最有效率的方法。化學氣相沉積法與其他兩者方法最大的差

異是供給碳的來源不同，化學氣相沉積法是用含碳氫化合物的氣體當供碳來源，而另兩者用石墨固體。裝置[9]首先於基板上已鍍覆金屬催化劑，並在高溫爐中產生金屬微粒，再把碳氫化合物的氣體導入高溫的石英管爐中反應，此時碳氫化合物的氣體遇到高溫而分解成碳，這些碳會吸附在基板上，而受到基板上的金屬微粒催化而進行沉積成長，此方法可製作出的長度較長的奈米碳管。

3.雷射蒸發法：

雷射蒸發法[10]是在通有惰性氣體的環境下，利用高能的雷射(Nd YAG laser)激發，此激發能量與電弧產生激發能量的方式有所不同，當激發能量打在的靶材是石墨與金屬混合體，而後靶材的物質離子化並隨著惰性氣體的氣流移動至爐的後端，因爐的後端較低溫，碳原子就在爐的後端沉積排列產生奈米碳管，產生的碳管直徑較平均，雜質也較少，但設備的價格太昂貴且產率少，所以此方法比較不普遍。

2-2 化學改質奈米碳管

奈米碳管有很多特殊特性可以增強材料的性質，如機械性質、導電性、熱穩定性等等[11-14]，奈米碳管對現在科技的發展，佔據很重要的角色，但因為奈米碳管互相之間有 π - π 作用力[15]，使得奈米碳管互相吸引，造成聚集的現象，不易分散在水中和有機溶劑中，假若材料中要添加奈米碳管，奈米碳管分散不均勻而有聚集的現象，會使材料的性質不增反減，所以解決奈米碳管分散為目前研究的重要課題。在奈米碳管與材料的基質之中如有界面活性劑存在，會使奈米碳管在基質中分散的較均勻，所以在奈米碳管表面做改質是目前分散奈米碳管的方法之一。奈米碳管表面改質是在奈米碳管表面接上特殊的官能基，再利用這特殊官能基作不同的反應，使奈米碳管容易分散在水或有機溶劑中。目前奈米碳管化學改質可分為兩種，一種為在奈米碳管表面缺陷的地方酸化，再進行官能基化，另一種是直接

在奈米碳管表面供價鍵結接上特殊官能基。

2-3 缺陷官能化(defect functionalization)

奈米碳管在製作過程中會使用一些催化劑幫助奈米碳管的成長，在最後收集奈米碳管時，不僅收集到奈米碳管而且也會收集到雜質，例如：催化劑、未反應完的含碳化合物，為了要去除這些雜質必須多加純化的動作，把雜質去除之後可得到的奈米碳管純度較高，而氧化反應是一個很好純化的方式，透過氧化反應，把多餘的含碳化合物氧化以及催化劑氧化然後去除。加入了氧化劑不僅會氧化雜質，連奈米碳管也會一起被氧化，但奈米碳管被氧化的程度少於雜質許多，且研究發現被氧化的地方通常出現於末端或是有缺陷的地方，五圓環或是七圓環都為不規則之結構且容易造成缺陷。奈米碳管在有缺陷的地方氧化容易使奈米碳管的長度變短[16]，且被氧化的地方會形成 COOH 的官能基[17]。被酸化的奈米碳管較原本未處理過的奈米碳管容易分散在溶劑中，但由於酸化過後的分散性也不是到最佳的狀態，許多研究者利用 COOH 官能基再做後續的反應，讓奈米碳管在溶劑中的分散性增加許多。在缺陷官能化較常見的為酯化反應及胺化反應。

2-3-1 酯化反應

奈米碳管酸化過後會產生 COOH 官能基，在進行氯化反應將 OH 官能基置換成 Cl 的官能基[16, 18]，再加入含氧的親核性試劑，氧可以接上所需的取代基，親核性試劑去攻打碳氧雙鍵取代 Cl 的位子，即可成功利用酯化反應將

奈米碳管表面改質。圖2.2[19]為利用酯化反應將奈米碳管表面官能基化的示意圖，本篇利用原位聚合方式如圖2.3，製作CNT-PSS:PEDOT的複合材料，有效的將奈米碳管分散在 PEDOT:PSS材料之中，並提升材料的電性但不遺失材料的光學活性。

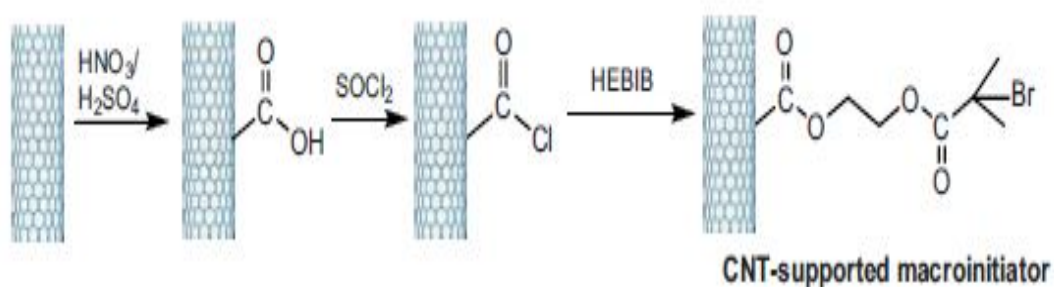
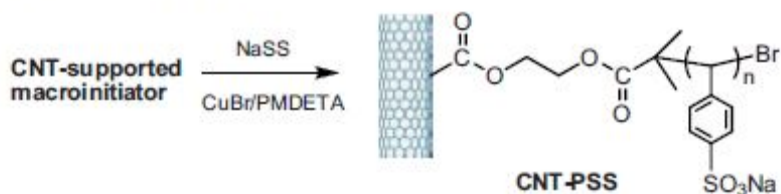


圖2.2利用酯化反應修改奈米碳管

Step 2: PSS-functionalized CNT



Step 3: CNT-PSS:PEDOT composite

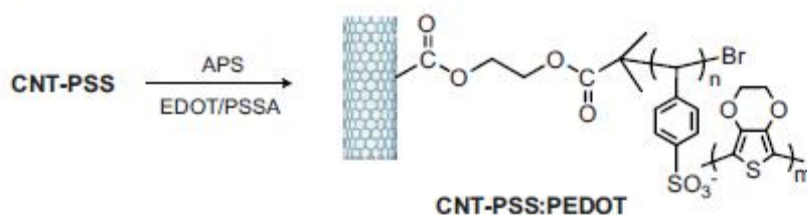


圖2.3原位聚合製作CNT-PSS:PEDOT材料

共軛高分子因為具有共軛結構，此類型的高分子具有導電性，常用於光電元件上[20, 21]。有規則性的P3HT(poly(3-hexylthiophene))具有光電特性[22, 23]，在共軛高分子材料當中是常被廣泛使用，而奈米碳管具有良好的導電性[24, 25]，若把奈米碳管添加在P3HT當中，想要增進材料的光電特性。過去文獻指出，將奈米碳管與P3HT利用物理性混合[26, 27]雖然有增加材料的導電性但無法有效的提升光電性質。所以Liming等人嘗試[28]先將P3HT的末端修改成CH₂OH，再利用酯化反應成功的將P3HT價接在奈米碳管上，改質後的奈米碳管稱P3CNTs，P3CNTs與P3HT可以溶在相同的有機溶劑中，即使要使用溶劑製作元件也不會有困難。製作出新的材料用在雙層太陽能電池(bilayer solar cell)，電荷轉換效率增加了40%，有效的提升元件的光電特性。



2-3-2 胺化反應

奈米碳管醯氯化過後，再加入含氮的親核性試劑，含氮的親核性試劑可為一級、二級及三級，以親核性試劑去攻打碳氧雙鍵取代 Cl 的位子[5]。Haddon等人[18]是最先使用胺化反應將含氮的化合物共價鍵結在奈米碳管上，此化合物是分子量較小的化合物，圖 2.4[18]所示，他們利用近紅外線光譜儀證實含氮化合物成功被鍵結在奈米碳管上，改質過後的奈米碳管也可以有效分散在一些有機溶劑中，如：氯仿、二氯甲烷、含苯的有機溶劑等等。Alberto

等人[29]利用胺化反應成功將奈米碳管接上末端含有鹼基的官能基，使用固態核磁共振儀以及拉曼光譜儀證實奈米碳管有被改質成功，此研究利用鹼基之間互相有氫鍵作用力[30]及自組裝能力將改質過後的奈米碳管形成一個環，現今奈米環(nano ring)在生物醫學以及奈米技術中有很大的應用[31-33]。

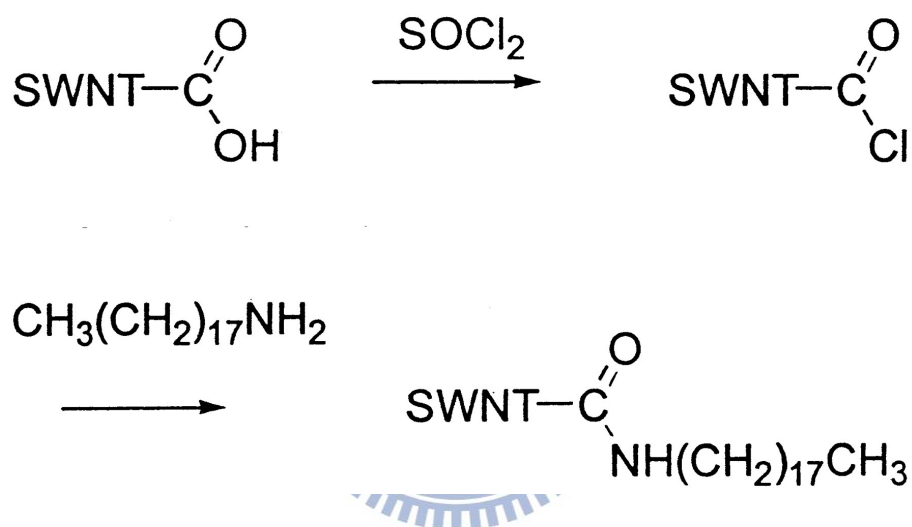


圖2.4利用胺化反應修改奈米碳管

2-4 非共價官能化(non-covalent functionalization)

常見之方法為以震盪的物理方式混摻奈米碳管到溶劑或是基材中，效果不是很好，經震盪後，奈米碳管仍會快速沉澱下來，改質過程必須加入分散劑幫助奈米碳管分散在溶劑或是基材當中。非共價官能化是利用奈米碳管與分子之間的凡得瓦力(van der Waals)或共軛之間的作用力(π -stacking)將奈米碳管的表面做修改，相較於共價官能化，非共價官能化的製程簡易許多。此外，共價官能化較容易使碳管的表面結構受到損害[34]，而降低奈米碳管的特性，尤其是影響奈米碳管的熱傳導性特別嚴重[35]，若破壞到共軛雙鍵則會影響導電性以及機械性質[36]，因非共價官能化不易使奈米碳管表面受到破壞，成為近幾年許多學者之研究方向。若要利用非共價官能化來分散碳管，芳香團[37-39]以及共軛高分子[37, 40, 41]為較好的選擇，由於芳香團分子以及共軛高分子皆有很多 π 鍵容易與奈米碳管形成吸引的作用力。藉此分子修改奈米碳管的表面，增加奈米碳管在溶劑中的溶解度。non-covalent functionalization改質奈米碳管可分為界面活性劑改質及高分子包覆奈米碳管表面改質。

2-4-1 界面活性劑

假使兩個互相不互溶的物質(A和B)，仍可以經由界面活性劑的作用使其混合。一般而言，界面活性劑有兩端，其中一端可以與A相容，另一端可以

與B相容，就因為界面活性劑的特殊性質，可以將原本難以互溶的物質，混合成均勻狀態。奈米碳管的表面結構為超級疏水，不易溶在水中，不僅不易於水中分散，在有機溶劑中亦是如此，又因奈米碳管彼此之間具有互相吸引的作用力且產生聚集現象。遵循界面活性劑的原理，我們可以設計出一個分子，一邊為與奈米碳管互溶，另一邊與溶劑互溶，並可以有效的分散奈米碳管。sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS)為常使用的界面活性劑[42-45]，雖然SDS及SDBS可以有效的分散奈米碳管由於他們為陰離子型的界面活性劑，如果使用spin coating的方式製作薄膜容易造成電荷排斥，使薄膜的厚度受到限制。以spin coating製作薄膜有許多優點，如：厚度均勻且容易控制、花費時間少、可以在低溫下製作，若要量產或是工業化是可以被認可的[46]。在2010年ACS NANO的期刊中[46]，作者成功製備高導電性及透明性的薄膜，而他們的界面活性劑是使用非離子型的界面活性劑，用此界面活性劑來製作薄膜，薄膜的厚度不會受到限制。(5TN-PEG)如圖2.5[46]為他們所使用的界面活性劑，5TN(oligothiophene系列)與奈米碳管之間有 π - π 作用力，藉此作用力使5TN-PEG吸附在奈米碳管表面，PEG的作用是帶領它們分散在溶劑中。將奈米碳管以及5TN-PEG依照1:10的重量比放入溶劑中並在超音波震盪器震盪8個小時，再用離心機以每分鐘5500轉的轉速離心90分鐘，取上層50%的溶液即可獲得，不同溶劑中奈米碳管分散的情形也會不同，本篇作者發現

若要以5TN-PEG來分散奈米碳管，乙醇是最佳溶劑選擇。圖2.6[46]為利用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察奈米碳管藉由界面活性劑分散在乙醇之形貌。由圖可以看出，奈米碳管束有效的被脫層且分散的均勻。若使用5TN-PEG製作的薄膜經由HNO₃及SOCl₂化學處理不僅可以去除多餘的界面活性劑且可以使薄膜的導電度提升許多，拿取薄膜也只要放入水中，薄膜便可以輕易的與基質分離，若要轉移至其他基質上也很方便。

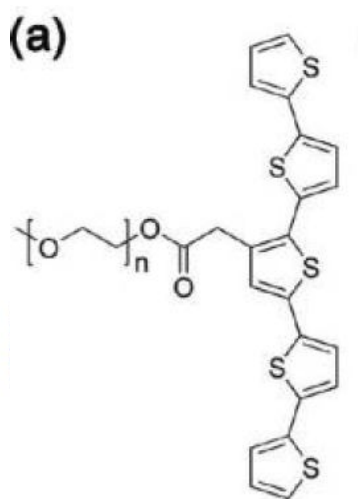


圖2.5 5TN-PEG的結構圖

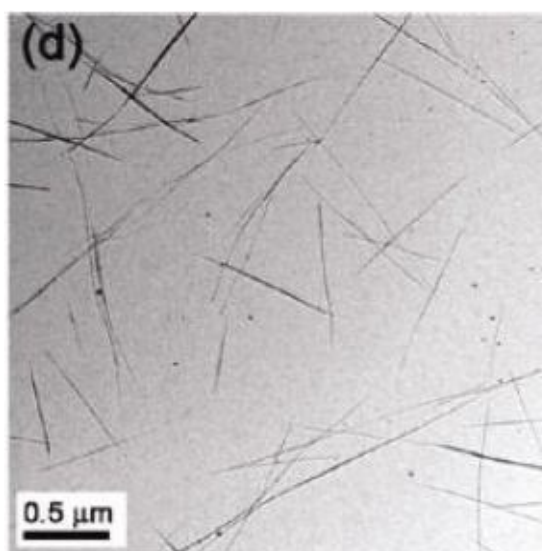


圖2.6奈米碳管分散在乙醇的TEM圖

2-4-2 高分子包覆奈米碳管表面

若要使用高分子為分散劑的話，此高分子的結構必須具備共軛結構，因為共軛結構可與奈米管表面形成穩定且強烈的 π - π 作用力，如：

poly(m-phenylene vinylene)[47], poly(3-alkylthiophene)[48], 以及

poly(aryleneethynylene)[49]。然而這些共軛高分子鏈與鏈之間也有強烈的 π - π 作用力，使之溶解度以及穩定性受到限制，此時block copolymer是可以

解決這樣的問題。block copolymer的作用類似界面活性劑，一端可以藉由 π - π 作用力吸附在碳管表面，另一端不僅提昇奈米碳管的溶解度也排斥高分子與高分子間的 π - π 作用力，常被使用之高分子有poly(ethylene oxide)

(PEO) with poly(propylene oxide) (PPO) (PEOPPO- PEO)、 polystyrene (PS)

with poly(t-butylacrylate) (PBA)[50] or poly(vinyl pyridine) (PVP)[51]。Jianhua

Zou[52]嘗試以block copolymer (P3HT-b-PS)來分散奈米碳管，圖2.7[52]為結構以及說明圖，共軛端以P3HT所構成，可利用 π - π 作用力吸附在奈米碳管

上，非共軛端PS將奈米碳管溶解在溶劑或是基質中，本篇提及之由

P3HT-b-PS block copolymer改質過後的奈米碳管可以分散在氯仿。此外，不僅在氯仿中，如可溶polystyrene之溶劑像: tetrahydrofuran(THF)、toluene等，

皆可以有好的分散，即使一年後也不會有沉澱的現象產生。本篇作者用P3HT以及P3HT-b-PS當作分散劑將奈米碳管溶在THF以及toluene在來做比較，得

知用P3HT-b-PS當作分散劑有較好的分散較果，因為以P3HT改質的碳管在

幾天後就可以明顯的看出沉澱，若以P3HT-b-PS改質，用每分鐘13200轉的轉速轉30分鍾，大部份的奈米碳管還是保留在溶液中。由穿透式電子顯微鏡，圖2.8[52](a)，可看出奈米碳管是單獨一根一根存在，證實奈米碳管已被分散，圖2.8(c)是在高解析穿透式電子顯微鏡下之形貌，可以看出奈米碳管表面覆蓋了大約有2nm的P3HT-b-PS。由核磁共振儀的鑑定、螢光光譜儀的吸收、拉曼光譜儀的偏移，皆可以證實P3HT-b-PS透過 π - π 作用力吸附在奈米碳管的表面。 Jianhua Zou之後，有許多相同的研究[36]，下列的block copolymer皆可以使奈米碳管分散均勻在溶劑或是基材中，如：

poly(3-hexylthiophene)-b-poly(methyl methacrylate), poly(3-hexylthiophene)-b-poly(acrylic acid), and poly(3-hexylthiophene)-bpoly(poly(ethylene glycol) acrylate) block copolymer 等。

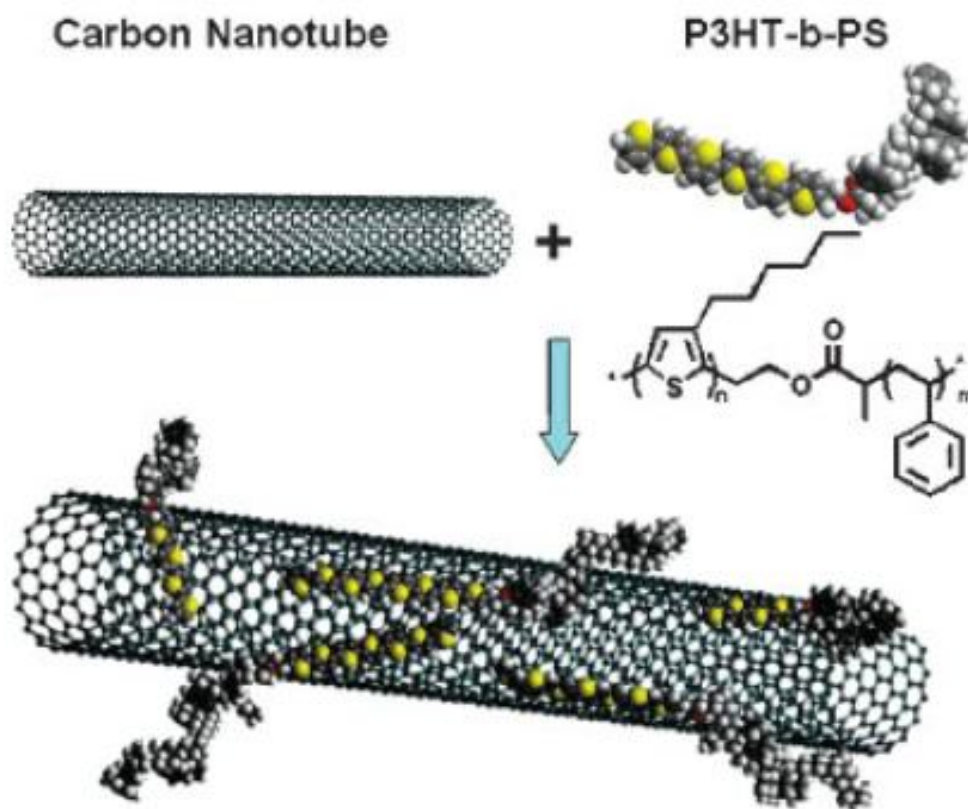


圖2.7利用block copolymer分散奈米碳管以及P3HT-b-PS的結構

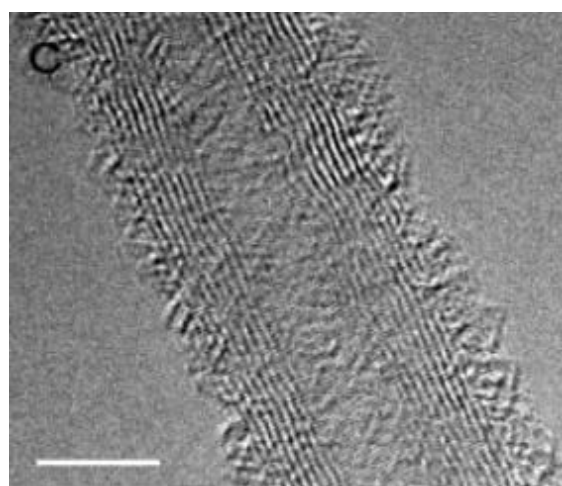
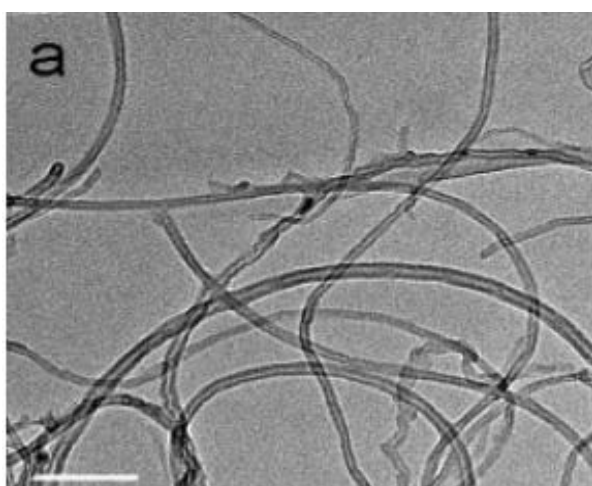


圖2.8 TEM圖 (a) P3HT-b-PS/MWCNT(1:1 重量比) 在100nm尺寸

(c)用P3HT-b-PS改質的MWCNT HRTEM 在5nm尺寸

2-5 奈米碳管的在藥物釋放的應用

在治療疾病的過程當中，常常產生變動的藥物血漿濃度，如：藥物濃度太快降低到最小有效濃度以下，而失去作用或藥物濃度超過安全治療劑量。這些變動的發生是受到供給頻率、釋放速率和半衰期的影響。而藥物的劑量多寡會影響藥物血漿濃度，若藥物劑量太多會造成血液濃度過高而產生毒性或讓器官和鄰近部位的傷害，此外，太低的藥物濃度則無法達到治療效果。將病患的血漿藥物濃度長期保持在有效又安全的範圍是相當重要的。現今醫學領域，若將靶向給藥與好的藥物傳輸系統結合且有效的釋放控制，更能把藥物帶入所要攻擊的細胞，便可大大降低副作用的產生。若使用此系統不僅可以提升藥效且可以減少藥物的毒性讓病患的治療品質提升。

最近使用許多奈米材料做為藥物載體[53]，但值得注意的是奈米碳管，因為奈米碳管具有高的裝載運輸能力，而內在的穩定性及結構的靈活性可以延長循環時間，所以是具有潛力的傳遞藥物分子[54, 55]，已經有許利用奈米碳管當做藥物載體的文獻發表[56, 57]。

Xiaoke Zhang[58]以非供價的方式修改奈米碳管表面，修改過後的奈米碳管可做為傳遞藥物的載體且可利用靶向傳遞藥物並控制藥物的釋放。

在Xiaoke Zhang所發表的文獻中指出，將抗癌藥物doxorubicin(DOX)利用 π - π 作用力附載到奈米碳管表面，雖然它的附載效果不錯，但由於在水中的

溶解度不好，所以在藥理的使用性不大。作者為了克服這樣的缺陷，改以多醣(polysaccharide)物質包覆在奈米碳管表面，進而增進奈米碳管在水中的溶解度且可使用在生理環境中。

雖然奈米碳管作為藥物載體已有好的開始，但需要更多的研究，讓此藥物載體更具有選擇性地積聚在病變組織，並有效的控制及釋放藥物的毒性。

本篇的作者利用海藻酸鈉(sodium alginate (ALG))和殼聚糖(chitosan(CHI))修改奈米碳管並於奈米碳管上也包覆了葉酸(folic acid(FA))，葉酸為靶試劑，可以將載體選擇性的引導到癌細胞上，此機制有效的傳輸藥物以及釋放藥物到癌細胞中，大大增進治療的可能性。圖2.9[58]為修改奈米碳管表面以及附載DOX的機制圖。

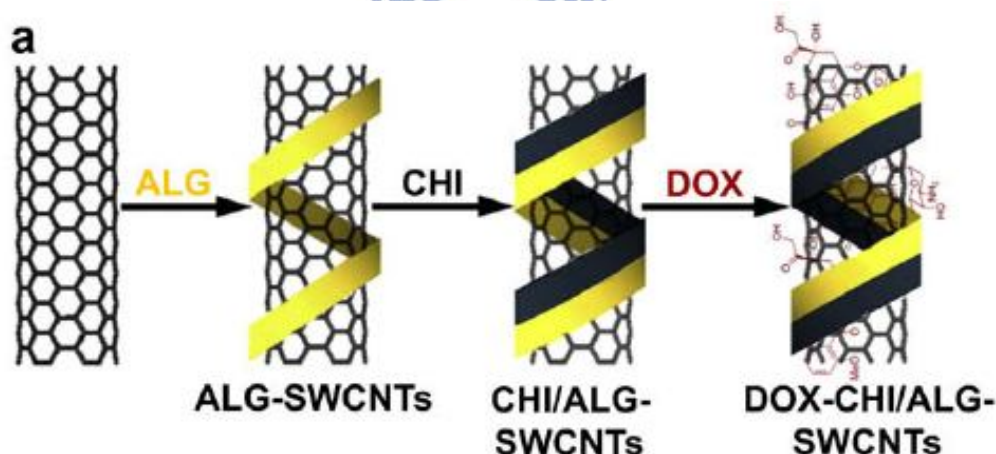


圖2.9利用ALG、CHI以及DOX來修改奈米碳管

該系統採用兩個不同的多醣（ALG和CHI）互補方式來促進靶向劑（FA）和抗癌藥物（DOX）進一步官能化。整個系統的顯示，依照PH值的變化可

以吸載以及釋放藥物，在生理條件下($\text{pH}=7.4$)具有很好的穩定性，但當減少 pH 值，如同在典型的腫瘤環境下和細胞內的溶酶體及內涵體，DOX有效地釋放並進入細胞核和誘導細胞死亡。葉酸(FA)是許多腫瘤靶向劑，可以加栓到了奈米碳管上選擇性地送入HeLa細胞中的溶酶體，比起單獨的使用DOX來的還有效果。使用此系統可以減少藥物的劑量也不會造成其他器官或是細胞的傷害所引發的副作用，釋放DOX已經被證實可以破壞核DNA和抑制癌細胞的增殖。

2-6 超分子化學 (Supramolecular chemistry)

化學是物質與其轉變的科學，即是分子組合而成基團後的特性表現，而生物體是化學所代表的最高境界。超分子化學是化學的一門分支，如果分子化學是研究共價鍵的化學，那超分子化學則是研究分子間以非共價鍵相互作用的化學。超分子化學的研究對象是一些較弱且較具可恢復性的分子間作用，例如氫鍵、凡得瓦爾力、金屬配位、 π - π 堆疊、分子極性、化學結構的立體障礙、光學活性中心以及親疏水性等。超分子化學藉由這些研究闡明一些新概念，例如分子自組裝(self-organization)、摺疊(replication)、分子識別(molecular recognition)、合作現象(cooperativity) 以及主-客體化學(host-guest chemistry)。超分子是分子之間的結合，藉助的結合力是非共價鍵力，非共價鍵連接現象和分子聚集體也在生物結構中發揮重要

的作用，許多生物大分子如蛋白質、核酸等，都是利用了多種分子間或分子內非共價鍵相互作用來達到高度有序、互相配合的高級結構。

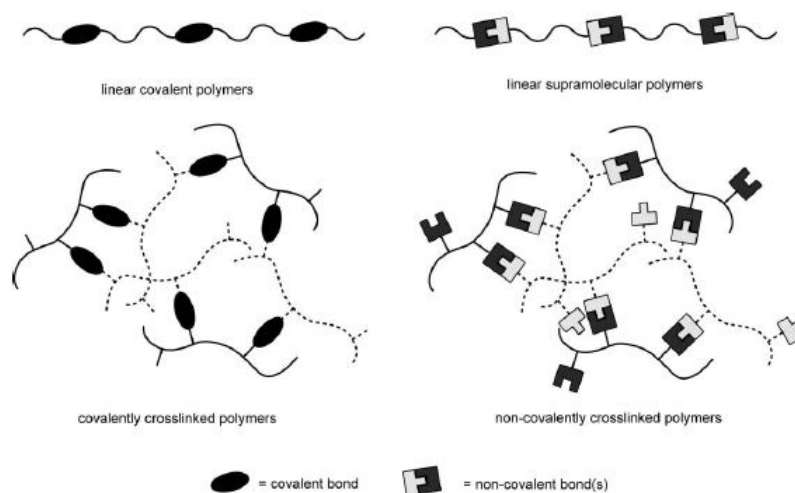


圖2.10兩分子利用共價鍵與非共價鍵結合之示意圖[59]

1967年，C. J. Pederson發表了關於冠醚選擇性錯合金屬離子的重要工作，暗示了分子聚集體的形態對化學反應的選擇性所起到的重要作用，這可以說是第一個在人工合成中的自組裝作用。而D. J. Cram等受到和核酸的晶體結構以及免疫系統專一性的啟發，從 1950 年代起就想設計和合成較簡單的有機化合物來模仿自然界存在的一些化合物的功能，且Pederson意識到這是一個入口，並首次提出了主客體的概念以及主客體化學，開展了一系列主客體化學的研究。主客體也就是生物學中常採用的受體與基質，它們間的作用是典型的自組裝作用。Lehn還提出了超分子的概念，按Lehn的定義，超分子化學為高於分子層次的化學，其研究物件為兩種或者兩種以

上化學物種依靠各種分子間力結合在一起，具有高度複雜性組織的實體。

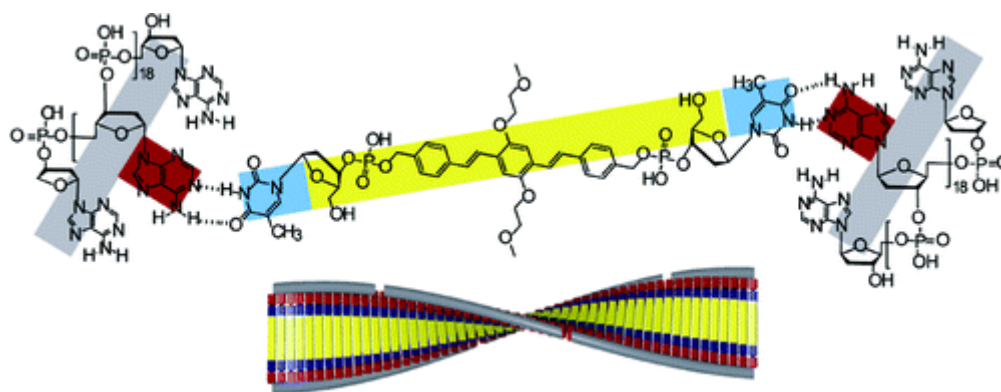


圖2.11懸掛核苷酸分子識別組成之奈米級螺旋堆疊[60]

超分子化學具有協同作用的特性，通過協同作用，分子之間能克服弱作用力的不足，形成有一定方向性和選擇性的強作用力，成為超分子形成、分子識別和分子組裝的主要因素。分子組裝的超分子體系可以具有完全不同與原組成分子的全新性能。

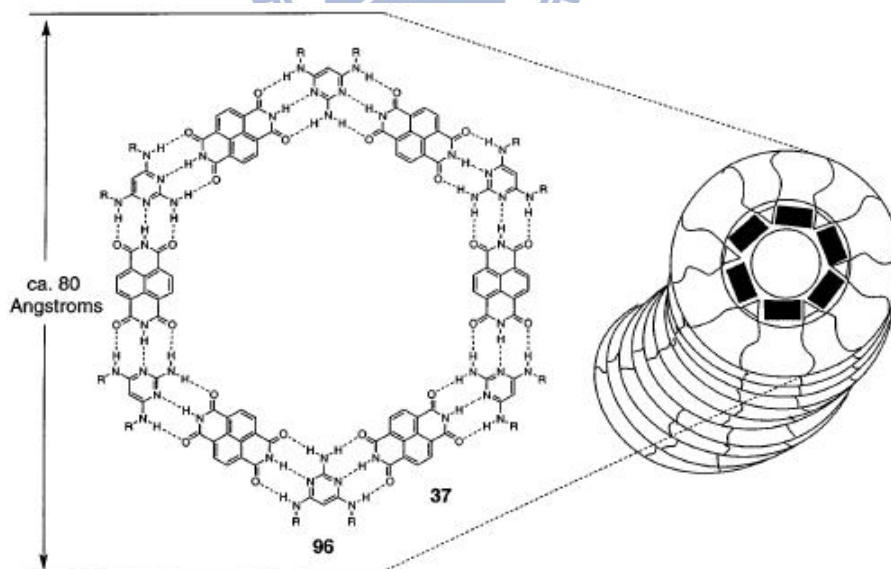


圖2.12利用氫鍵作用力進行分子自組裝所構成規律結構[61]

應用超分子自組裝現象的原理、理論以及技術的闡述，材料科學將超分子的思想運用到新型功能的材料的製備上，發展了諸如自組裝單分子

膜、無機/有機奈米複合薄膜等具有特殊功能和性質的材料。通過主鏈上各種不同的非共價鍵結合力，合成了具有特殊結構與性能的超分子聚合物。三種主要類型的非共價鍵聚合物結合形式包括配位聚合物、 π - π 堆積聚合物、氫鍵結合聚合物。

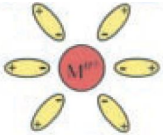
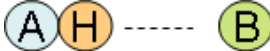
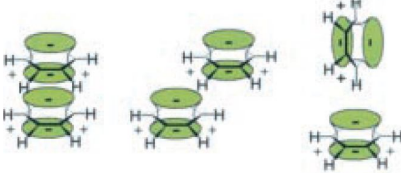
2-6-1 分子識別 (molecular recognition)

所謂分子識別是指主體對客體選擇性結合並產生某種特定功能的過程，分子識別是組裝高級結構的必要途徑和研究組裝體功能的基礎。主體分子通過氫鍵、凡得瓦爾力、金屬配位、 π - π 堆疊等非共價鍵弱作用力與客體分子相互識別。作為超分子化學的核心，超分子的設計需要對分子間鍵的本質、強度和空間的特徵有清楚的認識。將分子識別作用引入到奈米材料體系中，可以實現奈米材料的組裝，並且在某種條件下可以實現組裝的智慧化。組裝所得到的材料體系具有獨特的光、電、催化等功能，在分子元件、分子調控等領域有著巨大的應用價值。

在無機體系中，金屬原子常常起到連接配位體的作用，因此中心原子—配位原子之間的配位鍵也應包含在內。對於有機化合物而言，主要含有以下兩類分子間相互作用：其中之一各向同性且一般為中程的作用力。這些力一般限定了分子的形狀以及密堆積模式；另一類為各向異性且一般為長程的作用力，這類力包含靜電力和涉及雜原子（C，N，O，F，Cl，Br，

I, P, S, Se等) 之間或雜原子與C、H原子之間的相互作用，主要包括包括離子間力，強定向的氫鍵 (O-H...O, N-H...O)，弱定向的氫鍵 (C-H...O, C-H...N, C-H...X, X為鹵素) 及其他弱作用力，如X...X, N...N, S...X等。其中，氫鍵是超分子識別和自組裝中最重要的一種分子間相互作用，在超分子化學，分子識別，晶體工程等各個領域中，氫鍵都是設計分子聚集體不可缺少的手段，而多點式氫鍵作用力因作用力較強、具有方向性以及明確性，在超分子組裝結構應用更是普遍。

表 2.1 超分子化學常用非共價鍵作用力之能量值以及示意圖[62]

Interaction	Energy (kcal/mol)	Illustration
Ion-Ion	10-90	
Ion-Dipole	10-50	
Hydrogen Bond	1-15	
Dipole-Dipole	1-10	
π - π stacking	1-5	
Dispersion	1-5	
Solvent Effect	1-10	

2-6-2 氫鍵 (Hydrogen bond)

氫鍵依IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 中的定義為，具強電負度 (electronegativity) 原子和氫原子之間的鍵結。另一種定義是由Pauling所提出。在特殊環境下，一個氫原子會受到其他兩個原子的吸引，造成此兩個原子之間好像有鍵結形成，這種作用即稱為氫鍵。氫鍵可以是分子間或分子內的，分子間的氫鍵可用下面這形式來表示：



$\cdots$ 代表氫鍵；X和Y是電負度較大的原子。通常X與Y屬於F、O及N原子中的一員時，即具明顯氫鍵結。在各種非共價作用中，氫鍵作用一般為

$4.2-29.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，且鍵長較長，是典型的非共價鍵。為了使X和Y原子中電子雲之間斥力最小，在 $R1-X-H\cdots Y-R2$ 中，X和Y應儘量遠離，故

$R1-X-H\cdots Y-R2$ 必預在同一直線上，這表明氫鍵具有方向性。氫鍵在原子X及Y之間建立一個作用力，其中Y電負度大於氫原子，而XH基團通常作為質子提供者 (proton donor, D)，而Y則為質子接受者 (proton acceptor, A)。

氫鍵強度隨著XH鍵結的偶極矩 (dipole moment) 及Y原子上的孤對電子 (electron lone pair) 增強而增強。由於氫鍵的作用較強，涉及面較廣，在生命超分子體系以及新型材料分子中都極為重要。

在分子識別的許多實例中，例如蛋白質—DNA絡合物的組裝，基因密碼的讀取酶—底物中間物的形成中都涉及到氫鍵的作用。自從1953年由James

Watson等人於Nature期刊上發表DNA雙股螺旋構造的核心結構為腺嘌呤

(A)-胸腺嘧啶(T)以及胞嘧啶(C)-鳥嘌呤(G)所組成之核酸鹼基對後，啟發了大眾對於生命藍圖的認知，更引起了生化與製藥等巨大的變革。核酸鹼基通過多點氫鍵配對具有高度嚴密的選擇性和識別性，核酸鹼基對的概念可以被引入生物化學、超分子化學以及新穎材料製造等。自然界中已有相當多氫鍵作用力為主的小分子被人所發現並且精確的合成出來。

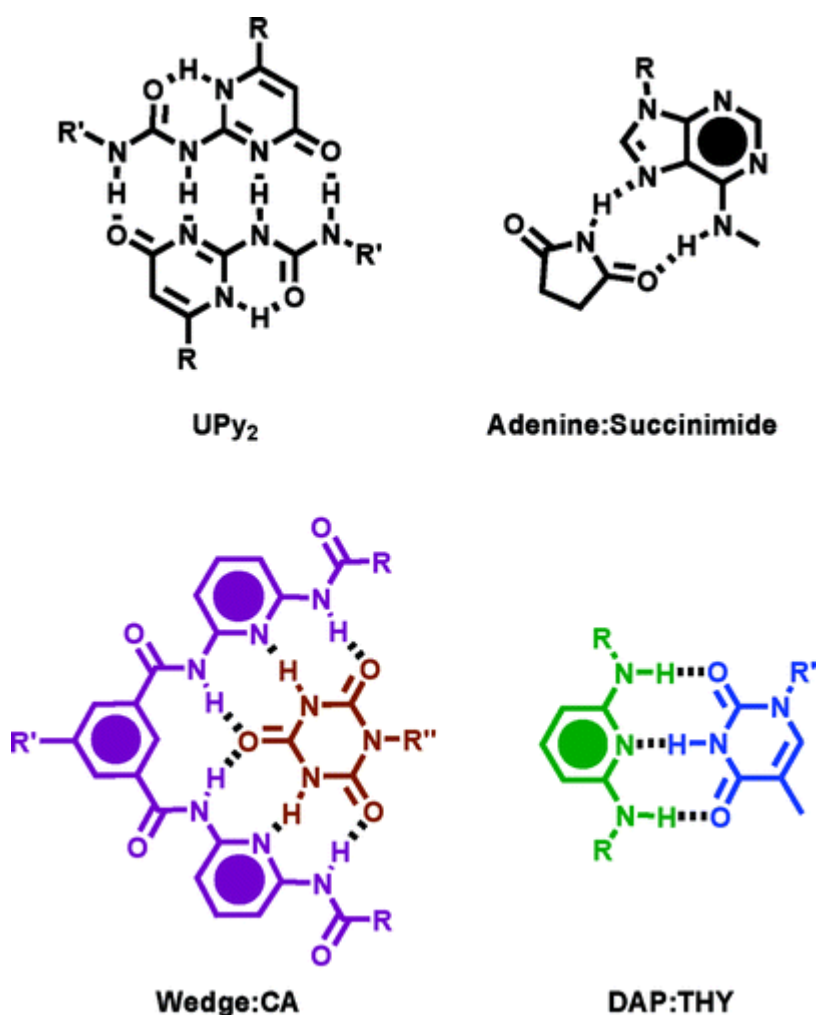


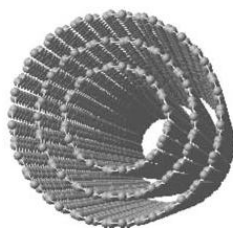
圖2.13多點式氫鍵作用力[63]

第三章實驗儀器與實驗步驟

3-1 藥品

1. 多層奈米碳管(Multi-walled carbon nanotube , L-MWCNT406)

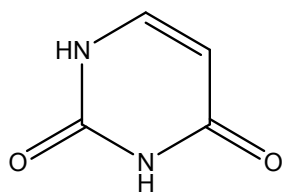
購自 Sciencetech (Taiwan)，純度 $\geq 95\%$ ，直徑約 40-60 nm，長度約 5-15 μm



結構: [64]

2. 尿嘧啶(Uracil)

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ，購自 Alfa Aesar，純度 99%，分子量:112 熔點: 338 $^{\circ}\text{C}$

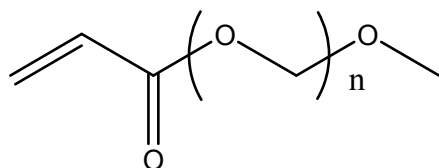


結構式:

3. 聚乙二醇甲基丙烯酸酯(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate)

MW=350

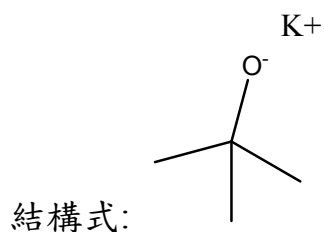
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，購自 Aldrich，分子量 350



結構式:

4. 正丁醇鉀(potassium-tert-butoxide, t-BuOK)

C₄H₉KO, 購自 ACROS, 分子量112 熔點240°C 沸點275°C

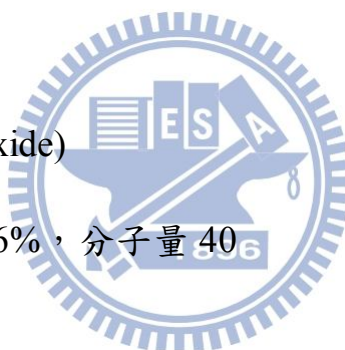


5. 鹽酸(Hydrochloric acid)

HCl, 購自 SHOWA, 35%, 分子量 36.46

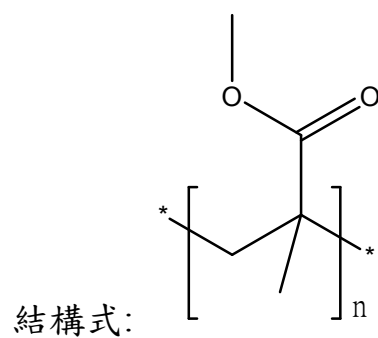
6. 氫氧化鈉(Sodium Hydroxide)

NaOH, 購自 SHOWA, 96%, 分子量 40



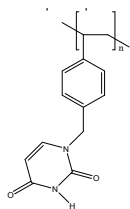
7. 聚甲基丙烯酸甲酯(Poly(methyl methacrylate), PMMA)

(C₅H₈O₂)_n, 購自 T



8.聚苯乙醯尿嘧啶 (poly 1-(4-vinylbenzyl) Uracil , PVBU)

本實驗室聚合而成



結構式:

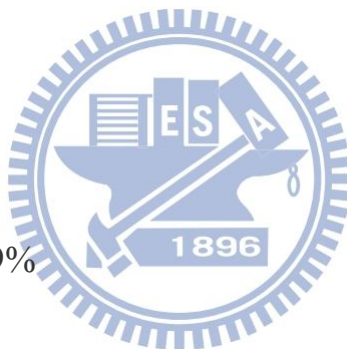
10.二甲基甲醯胺(N,N-Dimethylformamide , DMF)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{CNO}$ ，購自 ECHO，99%，分子量 73.09 密度 0.944

熔點 -61°C 沸點 153°C

11.氯仿(chloroform)

CH_3Cl ，購自 TEDIA，99.9%



12 正己烷(Hexane)

C_6H_{14} ，購自 ECHO

13.二氯甲烷(Dichloromethane)

CH_2Cl_2 ，購自 ECHO，99.9%

14.丙酮(Acetone)

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ，購自 TEDIA

3-2 實驗儀器設備

1.核磁共振光譜 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) :

機型:Varian Inova 500 MHz

2.熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer , TGA) :

機型: Seiko TG/DTA 200

3.拉曼光譜儀(Raman Spectrometer)

機型: Spectra Pro-2300i

4. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope , TEM)

機型: Hitachi H-600 在 100KV 下操作和 JEOL-2010 TEM 在 200KV 下操作

5.酸鹼度計(PH meter)

機型: SUNTEX SP-701

6.震盪粉碎機

機型: misonix sonicator XL-2000

7.離心機

機型：Hettich EBA21

8.倒立式螢光顯微鏡(Inverted fluorescence microscope, IX71, Olympus)

機型：IX71(范士岡老師實驗室)

9.訊號產生器(Function generator, 33220A, Agilent)

機型：型號 33220A(范士岡老師實驗室)

10.訊號放大器(Amplifier, A304, A. A. Lab- Systems)

機型：型號 A304(范士岡老師實驗室)



11.四點探針

機型：Keithely 2400

3-3 實驗原理與操作

1.核磁共振光譜 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

氫核磁共振光譜 (^1H NMR) 與碳核磁共振光譜 (^{13}C NMR) 乃 Varian Unitynova 300 以及 Varian Unitynova 500 來進行測定，取待測物 5 mg 溶於 0.5 mL 氘溶劑 (d-solvent) 後滴入 NMR tube，藉由所測得的光譜來判斷待測物的結構及純度。化學位移單位：ppm，耦合常數單位：Hz。實驗室多以 CDCl_3 作為標準，氫譜上化學位移 $\delta=7.24$ ，乃單峰 (s)，亦有利用 $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ 做標準，氫譜上化學位移 $\delta=2.50$ ，乃多重峰 (m)，還有 $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ 作為標準，氫譜上化學位移 $\delta=6.0$ ，其他分列型態尚有：s，單峰 (singlet)；d，二重峰 (doublet)；t，三重峰 (triplet)；m，多重峰 (multiplet)；br，寬峰 (broad)。碳譜化學位移亦多以 CDCl_3 作為標準， $\delta=77.0$ ppm，亦有利用 $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ 做標準， $\delta=39.51$ ppm，利用 $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ 做標準，氫譜上化學位移 $\delta=74$ ppm。

2.熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

操作程序：使用 Seiko TG/DTA 200 機型。樣品 3~5 毫克放入白金盤中，在通氮氣的環境下，以每分鐘 20°C 升溫速率至 800°C ，並記錄熱重損失與溫度的關係。

原理：熱重分析儀基本原理將待測物置於耐高溫容器中，此容器置於一可經由程式控制溫度的高溫爐內，待測物被置於高敏感高精密的天秤秤台上，在加熱和冷卻的過程中，此待測物會產生重

量的變化。這個因溫度引起的重量變化可以被精密天平測出。本

實驗中取樣品約 810mg 置於耐高溫容器中，通 N_{2x} 流量為 40ml/min，升溫速率調整為 20°C/min，由 30°C 加熱升溫至 800°C，進行測試。

3. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡和掃描式電子顯微鏡相似，均能以電子形成影像來進行材料微結構的觀察，所不同之處是 TEM 成像是以相當高能量的電子 (80~400keV) 穿透過非常薄的試片而投影到偵測器的影像。TEM 整個設備的架構相當複雜，主要分為電子槍系統、電磁透鏡系統、試片室、影像偵測及記錄系統等。

穿透式電子顯微鏡的解像能力主要與電子的加速電壓(意即波長)和像差(aberration)有關。加速電壓愈高，波長愈短，解析度也愈佳，同時電子動能增高，電子對試片的穿透力也增加，能觀察的厚度也相對增加，但加速電壓太高，容易對所觀察的試片造成原子移位(atomic displacement)的損傷，或產生樣品融解，甚至蒸發造成儀器內部污染的危險。一般的穿透式電子顯微鏡，在 100keV 下操作，解像能力即可達點影像 2.93Å，線影像 1.4 Å。

穿透式電子顯微鏡除了可觀察材料微結構外，還可以對晶體進行電子

繞射，以得知其繞射面間距(d-spacing)。而以中間鏡的孔徑選取試片中特定區域而獲得此微小區域(< 1 μ m)之繞射資料的技巧，我們稱之為選區繞射(selected area electron diffraction, SAED)，可得到微小區域顯像與繞射圖形之相互關係。利用 TEM 電子繞射的公式

$$RD=\lambda L$$

λ 為電子波長、L 為 camera Length、R 為相片中穿透電子束到繞射電子束的距離。一般 λ 與 L 為儀器的參數，我們只要量得 R，經計算即可求得晶面間距(d-spacing)，再經由 PDF 卡的比對，即可求得個繞射點或環所代表的晶。

因穿透力有限，使用穿透式電子顯微鏡前需將樣品製成相當薄的試片，若為良好分散的液體樣品，則將其直接滴於銅網上，馬上用濾紙將多餘的液滴吸乾，再進行乾燥處理。如果欲得到薄片的樣品是較小的塊狀、薄膜、粉體或是沒有適當的夾具，則必須利用環氧樹脂等進行超薄切片，而得到厚度約 70nm 的薄膜，用銅網直接將此薄膜撈取至銅網上，乾燥後即可以 Hitachi H-600 以 100keV 的電壓進行 TEM 分析。

4.掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡的基本原理是利用加熱燈絲所發射出來的電子束，經柵極 (Wehnelt cylinder) 聚焦，形成一約幾十 μ m 大小之光源點，在陽極之加速電壓的作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統，匯聚成一細小約幾個 nm 的電子射束，再聚焦至試件表面。由於在末

端透鏡上裝有掃描線圈，使電子射束在試件上掃描，而藉高能電子射束與物質之交互作用，產生各種訊號，如二次電子（secondary electrons, SE）、背向散射電子（backscattered electron, BE）、吸收電子（absorbed electrons, AE）、透射電子（transmitted electrons, TE）、X 射線（X-ray）及陰極螢光（cathode luminescence）等。訊號經由適當之檢測器（detector）接收後經放大器放大，然後送到顯像管上成像。由於掃描線圈上的電流與顯像管相對應偏轉線圈上的電流是同步的，因此，試件表面上任意點所產生之訊號與顯像管之螢光屏上對應點的亮度一一對應，且隨著相對應檢視器所接收訊號之強弱，而有不同之亮度。因此，試樣的特徵、形貌藉由此亮點組合成像，可一一表現出來。SEM 可用來探究樣品表面的情形，顯微結構分析上，我們以掃描式電子顯微鏡(SEM)進行試片觀察，觀察時我們分別以各種不同倍率觀察之，我們可觀察晶粒的大小、形狀、及排列方式。本研究採用 Hitachi，S-4700I 之機型。

5.微差掃描熱卡計（Differential Scanning Calorimeter，DSC）

使用Du-Pont DSC-9000 機型。測量進入樣品和參比物熱流的差異，以樣品之溫度最為函數。而樣品與參比物的溫度則以溫控程式操作。當樣品吸熱或放熱時，就會產生一尖峰即焓發生變化。但如特定的溫度 T_g 則沒有尖峰的產生而有一轉折現象，這代表焓沒有變化而僅比熱改變。差式溫度紀錄圖中的尖峰面積是依樣品的質量， m ，化學或物理步驟的熱焓， ΔH ，

及某些幾何的導熱性的因素而定。透過DSC可得知高分子的結晶狀況及其熔融溫度或測得玻璃轉移溫度。

操作程序：取3~5毫克之樣品放入鋁盤中，利用壓盤機密封。起始溫度為40℃，第一次掃描先以每分鐘20℃的速度升溫，再用液氮降回-90℃，第二次掃描同樣以每分鐘20℃升溫，並紀錄熱焓變化與溫度的關係。

6.倒立式螢光顯微鏡(Inverted fluorescence microscope)

購自 Olympus，型號為 IX71，具有鹵素燈供一般光學觀察與汞燈與濾鏡組供螢光觀察，以及具有相位差鏡頭適用於細微樣本觀察，搭載黑白 CCD (DP30BW, Olympus)，同樣購自 Olympus，型號為 DP20BW 用於擷取實驗過程之影片或像片，搭配軟體 DP71 即可進行錄像。

7.訊號產生器(Function generator)

購自 Agilent，型號 33220A，可輸出 AC 及 DC 電壓，具有弦波、方波、鋸齒波、脈衝等波型可選用。主要作為電壓訊號之來源，提供 AC 正弦波電壓至訊號放大器中。

8.訊號放大器(Amplifier)

購自 A. A. Lab- Systems，型號 A304，可將輸入之訊號放大四十倍後輸出，但對高頻訊號會有失真的狀況，無法輸出四十倍大之訊號。連接訊號

產生器，輸出放大四十倍之訊號至平行板電極中做為極化乳液之電場來源。



3-4 UPEO 的合成流程

合成步驟:將尿嘧啶(8 g, 0.00712 mol)，聚乙二醇甲基丙烯酸酯(1 g, 0.00285 mol)，及正丁醇鉀(0.05 g)放入反應瓶並且加入 100ml 的 DMF 當作溶劑使之溶解，再將反應瓶通入氫氣並維持在 60°C 下用磁石攪拌。反應 48 小時之後去除溶劑，然後將殘留物再加入氯仿，所要的產物會溶於氯仿，不溶物為雜質，利用過濾去除雜質，再把溶劑蒸除，即可得到產物 UPEO，利用在正己烷溶劑將產物再結晶純化產物。

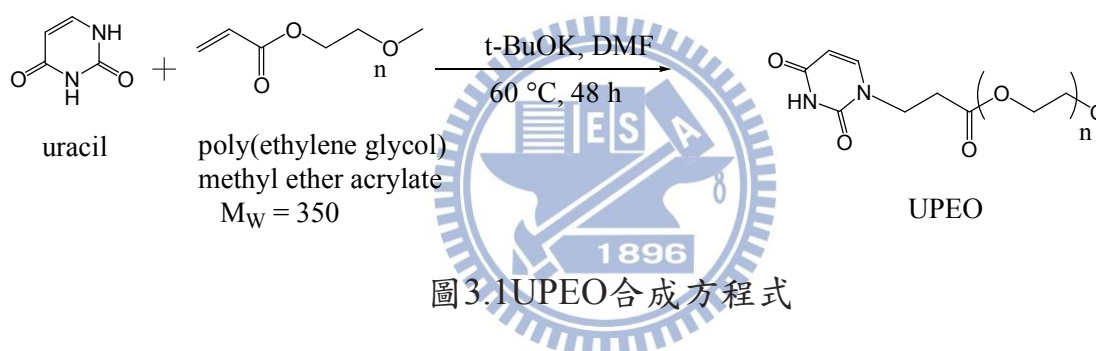


圖3.1UPEO合成方程式

NMR測定:此光譜圖是用Varian Inova 500 MHz核磁共振光譜儀，溶劑使用 D_2O ，樣品大約5毫克，在室溫下。

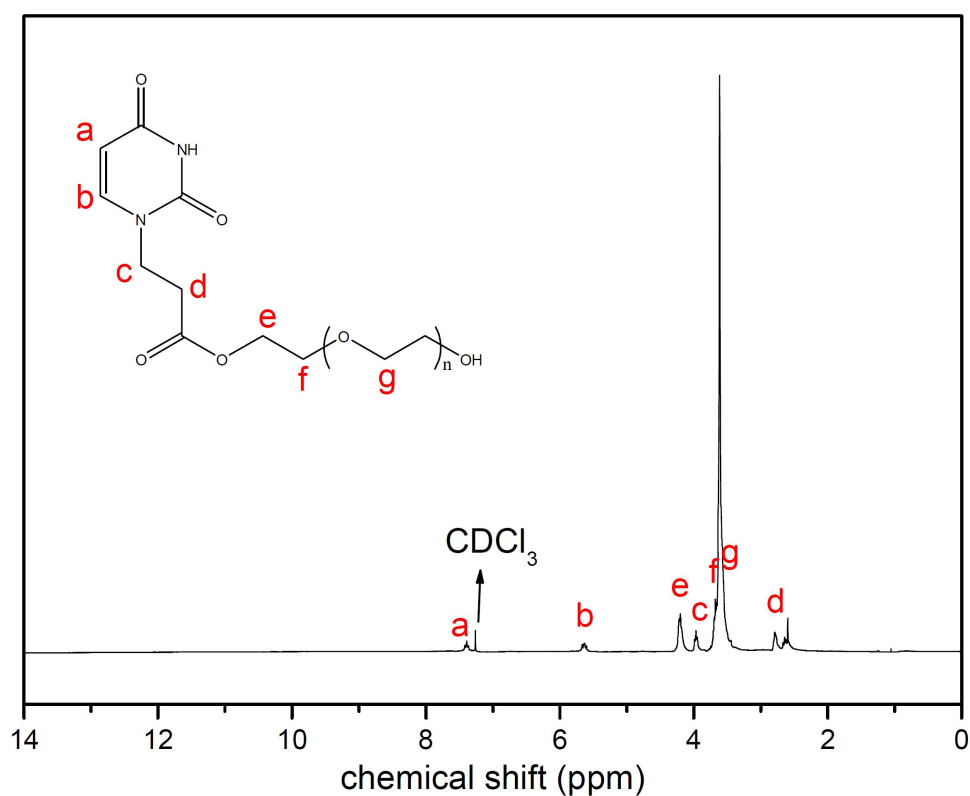


圖3.2 UPEO之¹H-NMR光譜圖

NMR:

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ 11.24 (1H, -OCNHCO-), 7.41 (1H, -OCCHCHN-), 5.63 (1H, -HCCHN-), 4.21 (2H, -NCH₂CH₂COO-), 3.97 (2H, -OCOCH₂CH₂-), 3.79~3.33 (mH, -OCH₂CH₂O-), 2.79 (2H, -CH₂CH₂COO-), 2.60 (-OH)

特性:UPEO 是含有超分子的分子，一端為尿嘧啶，另一端為親水的聚氧乙稀。

3-5 奈米碳管改質方法

3-5-1. 用 UPEO 改質

在室溫下，先將0.5mgUPEO與5mg L-MWCNT406放入裝有15ml 去離子水樣品瓶中，並放入磁石攪拌16個小時，然後把混合物放入震盪棒震盪20分鐘，可獲得分散的碳管溶液。之後把混合溶液過濾(0.2 μ m PVDF filter)，且用去離子水清洗多餘的UPEO，再把濾紙上的收集起來並在60°C的真空下乾燥，24小時之後即可得到用UPEO改質的多層碳管。

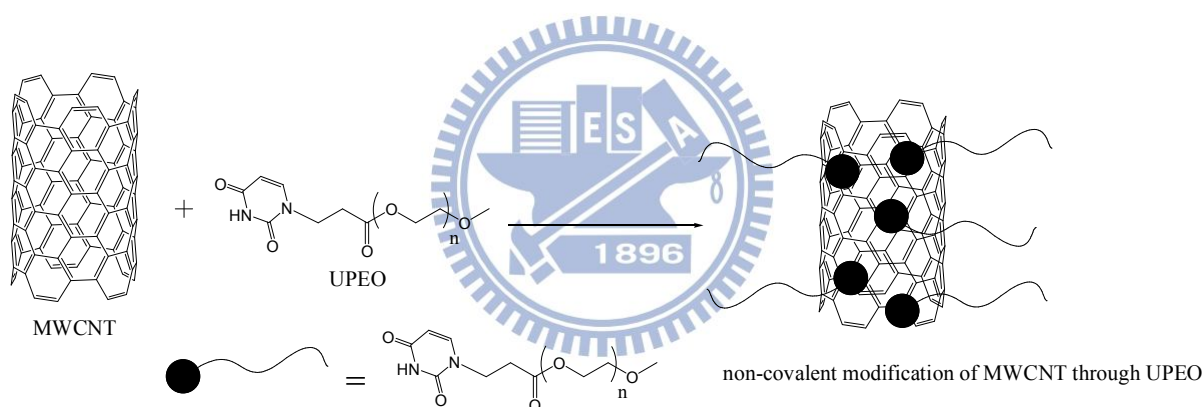


圖 3.3.UPEO 吸附在多層碳管示意圖

改質過後的奈米碳管，簡稱 UPEO/L-MWCNT406

3-5-2. 用 PVBU 改質

在室溫下，先將0.5mg聚苯乙醯尿嘧啶(PVBU)放入裝有15ml DMF樣品瓶中加熱溶解，等待PVBU完全溶入DMF中，再將1mg L-MWCNT406放入容器中，並放入磁石攪拌16小時，之後將混合物放入震盪棒震20分鍾，再用離心機離心以每分鐘6000轉的轉速轉5分鍾，之後取上層的溶液，即可得到分散均勻且穩定的奈米碳管溶液。

改質過後的奈米碳管，簡稱PVBU/L-MWCNT406。

3-6 PMMA/UPEO/L-MWCNT406 奈米複合材料製備

以溶劑混摻(solvent blending)法將新穎改質奈米碳管以不同比例導入高分子材料，選用的溶劑是 DMF，再將所得到的奈米複合材料進行熱性質檢測。將 UPEO/L-MWCNT406 依照 0.02wt%、0.04wt%、0.08wt%、0.10wt%、0.15wt%比例加入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，之後在常溫下將混合物用磁石攪拌約 3 小時，再導入模具放在烘箱 60℃下烘乾，再放入抽真空系統，將溶劑用真空把他完全抽乾，所得到的材料及可做量測與分析。

3-7 PVBU/L-MWCNT406 串在電極 GAP 上

3-7-1 儀器架設

1. 先架波型產生器和放大器，然後互相接好，將放大器接出兩個供電，上面並用電線纏好，在開啟波形產生器及放大器的電源
2. 波形產生器設定在 300KHZ 、500MVPP
3. 再開倒立式，燈源先開左邊再開機台上的電源
4. 再開電腦程式 DPC，用錄影檔，拉到最後，load 資料

3-7-2 電極架設並串 PVBU/L-MWCNT406 在電極上

5. 把電極架上倒立式(左綠右藍)，放入溶液再按錄影，在按波形產生器的 output 等時間一到再按除，之後把多餘的溶劑烘乾移除

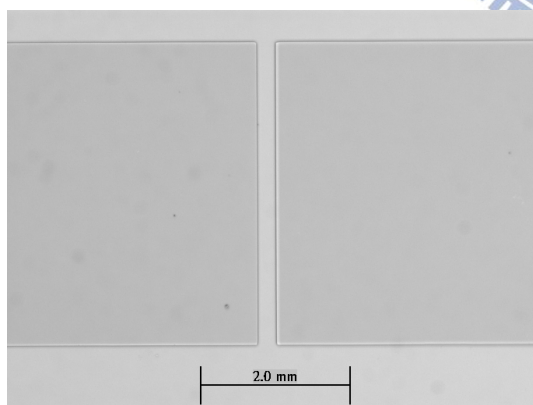


圖 3.4 原始電極 gap

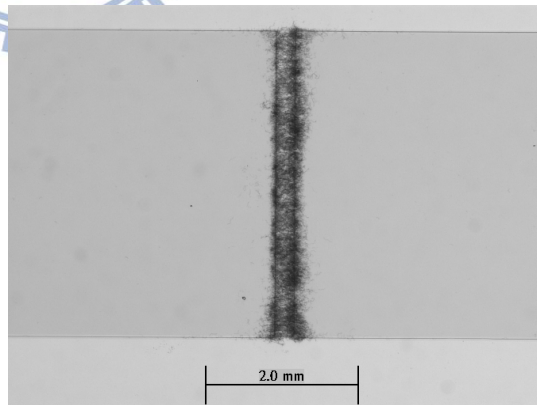


圖 3.5 奈米碳管串聯在電極 gap

3-7-3 電極在不同金屬溶液下的形貌

將串有 PVBU/L-MWCNT406 的電極上，滴上 1000ppm 的金屬溶液 $10\mu\text{L}$ ，利用 OM 及 SEM 觀察型貌的不同。

第四章結果與討論

4-1 奈米碳管的分散

4-1-1 使用不同的分子分散的比較

利用 PEG 及 UPEO 分別分散多層奈米碳管，並依照不同比例，觀察他們分散在水中的情形。作法:將聚乙二醇或 UPEO 和多層奈米碳管加入去離子水，攪拌約 8 小時之後用震盪棒震盪 20 分鍾，再用離心機以每分鐘 6000 轉的轉速離心 3 分鐘。

表 4.1 複合材料的組成

	UPEO (mg)	PEG350 (mg)	L-MWCNT406 (mg)
L-MWCNT406	-	-	5
UPEO/L-MWCNT406 (1/10)	0.5	-	5
PEG350/L-MWCNT406 (1/10)	-	0.5	5

由圖4.1可以看出L-MWCNT406, UPEO/L-MWCNT406(1/10), 和 PEG350/L-MWCNT406 (1/10)分散在去離子水的情形，明顯可以看出 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)為均勻的分散在去離子水而呈現黑色,另外

L-MWCNT406及PEG350/L-MWCNT406完全不能分散在水中而多層碳管沉降在水底，由此可知UPEO可以幫助奈米碳管分散在水中。UPEO中尿嘧啶的與多層奈米碳管之間似乎存在著某種特殊關係，而另一端為PEO的親水端，使經UPEO改質之奈米碳管可被均勻分散於去離子水；L-MWCNT406及PEG350/L-MWCNT406因為沒有包含可以與奈米碳管之間有作用力的官能基，且奈米碳管的表面也極為疏水，所以造成奈米碳管無法分散。由圖4.2的結果可知，將製備之樣品存放於室溫下六個月UPEO改質之奈米碳管仍無明顯沉澱。

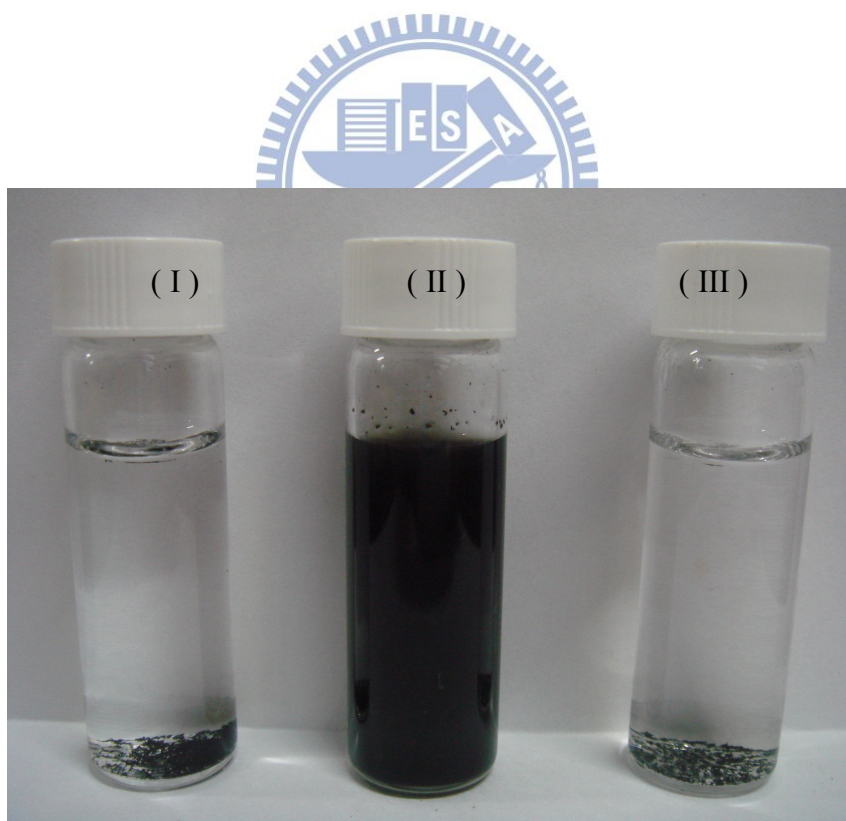


圖4.1 分散UPEO/L-MWCNT406照片圖

(I) L-MWCNT406(II) UPEO/L-MWCNT406 (1/10)

(III) PEG350/L-MWCNT406 (1/10)

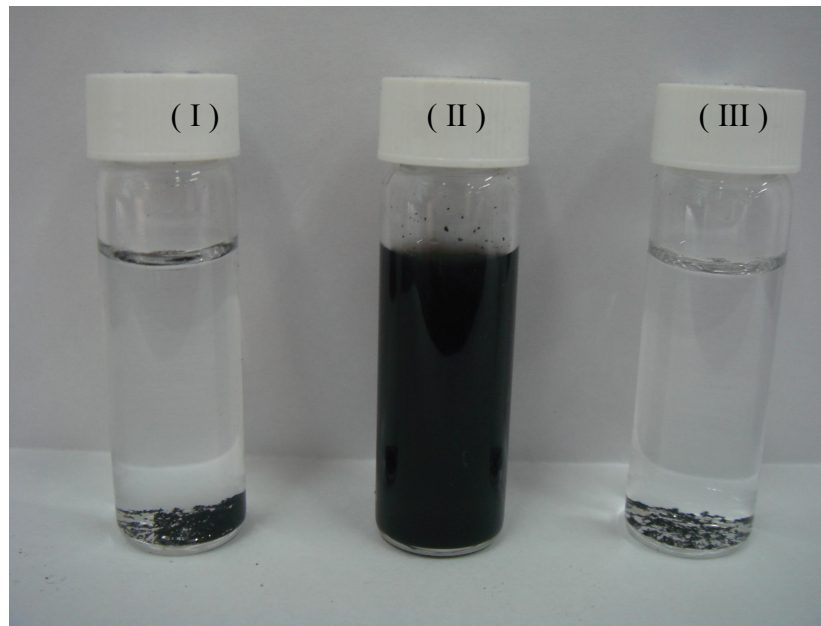


圖4.2分散UPEO/L-MWCNT406照片圖 靜置6個月之後

(I) L-MWCNT406(II) UPEO/L-MWCNT406 (1/10)

(III) PEG350/L-MWCNT406 (1/10)

4-1-2 UPEO/L-MWCNT406 在不同溫度下的穩定性

測試此改質過後的奈米碳管會不會因為受到熱的影響而造成分散不均的現象，所以將2mg的UPEO/L-MWCNT406(1/10)放入去離子水並在30°C~100°C下1個小時，由圖4.3可知，即使在不同溫度下，奈米碳管也可以均勻的分散在去離子水，即使在三個月後，奈米碳管分散的情形也是很均勻，證實此超分子在碳管表面俱有良好堅固的熱穩定性，也證實尿嘧啶與多層碳管有一定的作用力。

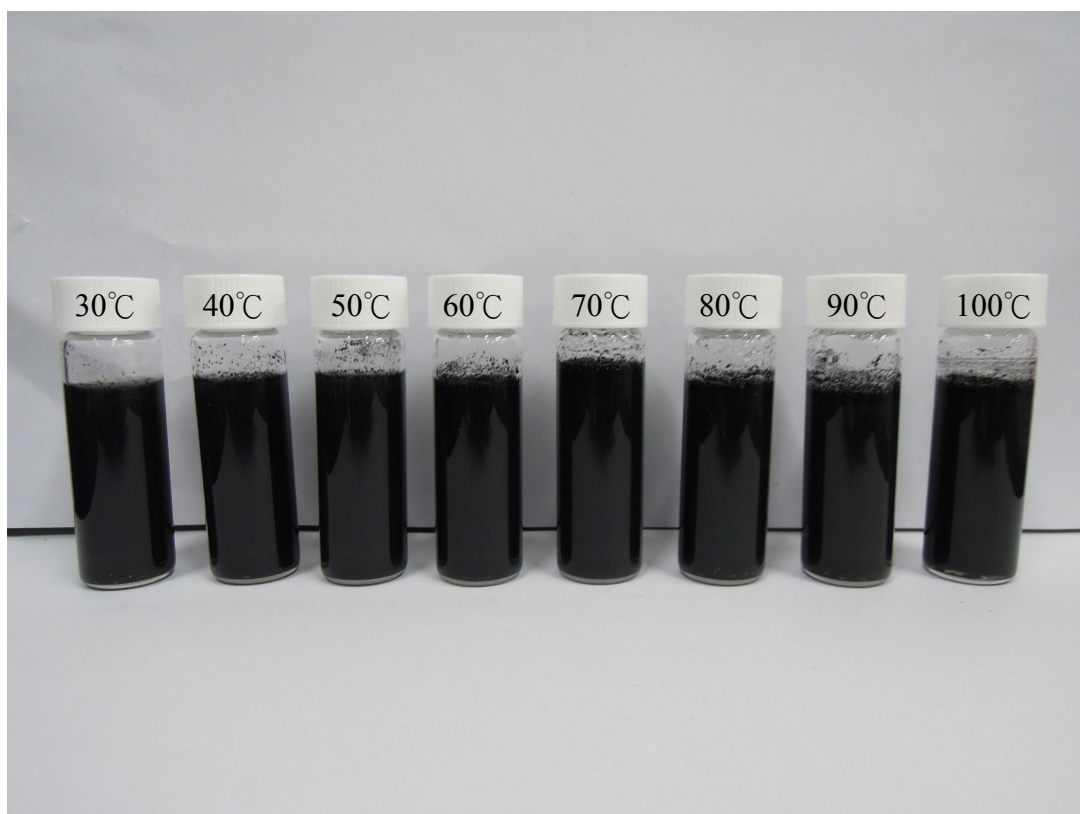


圖4.3UPEO/L-MWCNT406(1/10)在不同溫度

4-1-3 UPEO/L-MWCNT406 分散在不同的溶劑

UPEO的長鏈段是PEG，具有親水的性質，所以用UPEO改質的多層碳管可以分散在水溶液中，不僅如此，由於UPEO之PEG鏈較短，其也可以溶在一些有機溶劑中，例如：二甲基甲醯胺、氯仿、二氯甲烷等等。本實驗欲測試用以UPEO改質的多層奈米碳管是否可以分散在其他有機溶劑中，故將2mg的UPEO/L-MWCNT406(1/10)經由前述之分散步驟分於數種有機溶劑中，由圖4.4可知UPEO/L-MWCNT406(1/10)可以非常均勻分散在二甲基甲醯胺、二氯乙烷、氯仿、丙酮。此結果得知UPEO/L-MWCNT406(1/10)不僅可以分散在親水性連疏水性的有機溶劑皆可以分散在其中，經過了3個月，也是分散的均勻，穩定性好，可由圖4.5得知。過去研究所改質之奈米碳管，常只能分散於親水或疏水之溶劑，以此一簡單之物理改質而得到可分散於水及數種有機溶劑(可分散於水及氯仿)之多層奈米碳管為一極新之發現。

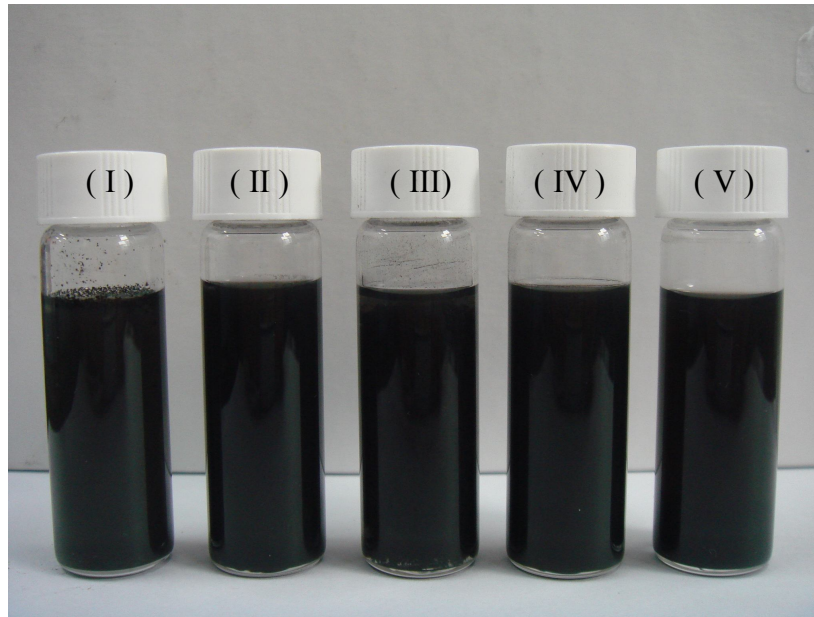


圖4.4 UPEO/L-MWCNT406(1/10)不同溶劑下

[(I)去離子水(II) 二甲基甲去離子水胺(III)二氯乙烷

(IV) 氯仿(V) 丙酮]

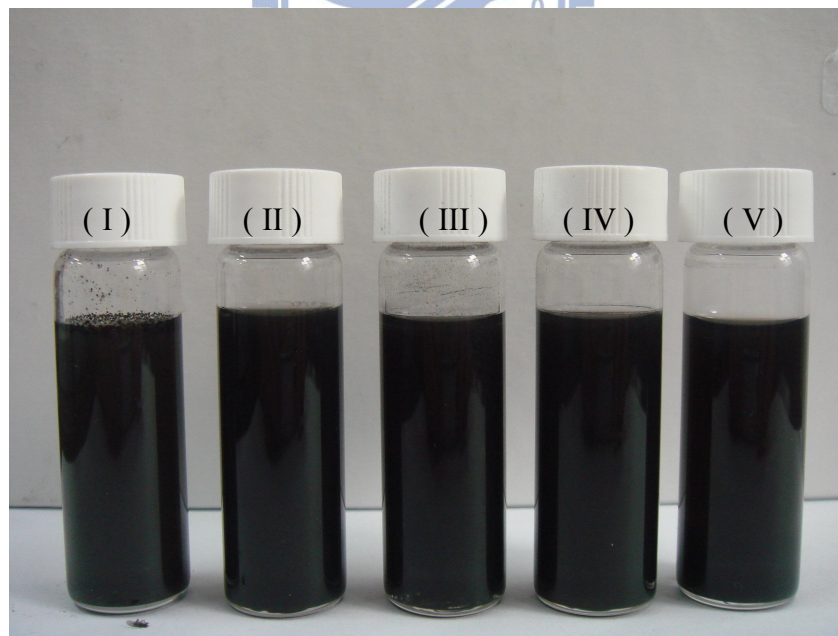


圖4.5UPEO/L-MWCNT406(1/10)不同溶劑下 靜置3個月

[(I)去離子水(II) 二甲基甲去離子水胺(III)二氯乙烷

(IV) 氯仿(V) 丙酮]

4-2 UPEO/L-MWCNT406 的鑑定

4-2-1 熱重分析鑑定

如同上述實驗中，用UPEO修改奈米碳管的方法來製備出製備L-MWCNT406, PEG350/LMWCNT406 (1/10), 和UPEO/L-MWCNT406 (1/10)的奈米材料，由熱重分析圖4.6可看出L-MWCNT406擁有最好的熱穩定性當在800°C時還有98.5%，而PEG350/L-MWCNT406 (1/10)在800°C時還有98.12%，UPEO/L-MWCNT406 (1/10)在800°C時還有97.21%。依照在800°C地殘留量，得知熱穩定性最好的是L-MWCNT406，再來是PEG350/L-MWCNT406 (1/10)最後是UPEO/L-MWCNT406 (1/10)，PEG350/L-MWCNT406 (1/10)會比L-MWCNT406來的差，可能在製備過程中，有一點點的PEG350殘留在多層的奈米碳管上，UPEO/L-MWCNT406 (1/10)的殘留量較PEG350/L-MWCNT406 (1/10)少，因為尿嘧啶與多層奈米碳管的表面之間有作用力，使UPEO附在多層奈米碳管表面的量也越多，導致重量流失較多。這也可以呼應到上述UPEO/L-MWCNT406 (1/10)可分散均勻在去離子水之結果。

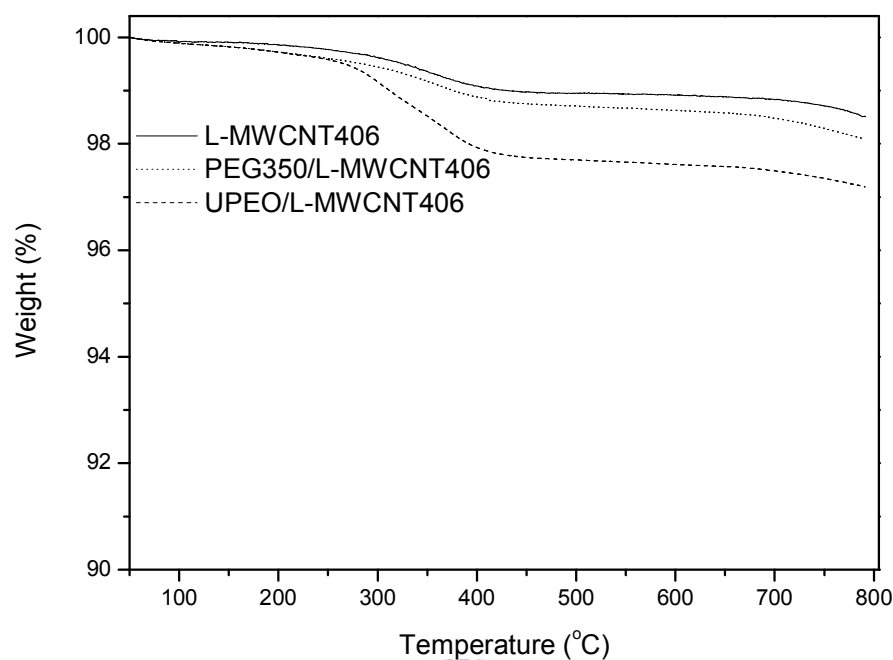


圖4.6奈米材料熱重分析

4-2-2 拉曼光譜儀的鑑定

圖 4.7 為奈米碳管的拉曼光譜，將之前所做 L-MWCNT406, PEG350/LMWCNT406 (1/10), 和 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)的奈米材料再一次分散在水中，並用拉曼光譜測定奈米碳管的特徵峰 D-band 及 G-band 的位子。在圖 4.7 當中可以看出 L-MWCNT406 的 D-band 在 1323cm^{-1} 、G-band 在 1565cm^{-1} ，PEG350/LMWCNT406 (1/10)的奈米材料在拉曼光譜上的 D-band 及 G-band 與 L-MWCNT406 的相比沒有明顯改變，但 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)的 D-band 及 G-band 與原先的 L-MWCNT406 有明顯偏移的結果，D-band 在 1335cm^{-1} 的位置，比原先往右偏移了 12cm^{-1} ，

而其 G-band 在 1580 cm^{-1} 的位置，比原先往右偏移 15 cm^{-1} ，依照 UPEO/L-MWCNT406 (1/10) 在拉曼光譜圖的偏移結果，由上述結果可知，PEG 不會造成多層奈米碳管 D-band 及 G-band 偏移的現象，但若將 PEG 接上 U 的官能基成為 UPEO 就可以造成 D-band 及 G-band 偏移，由此可以證實 UPEO 的尿嘧啶與多層碳管之間有具一定強度的作用力，來自於 U 的官能基與多層奈米碳管互相之間的作用力[65]。因為尿嘧啶與多層碳管有吸引力，而另一端的 PEG 可把奈米碳管帶入不僅是親水性溶劑，也可以帶入一些有機溶劑中。

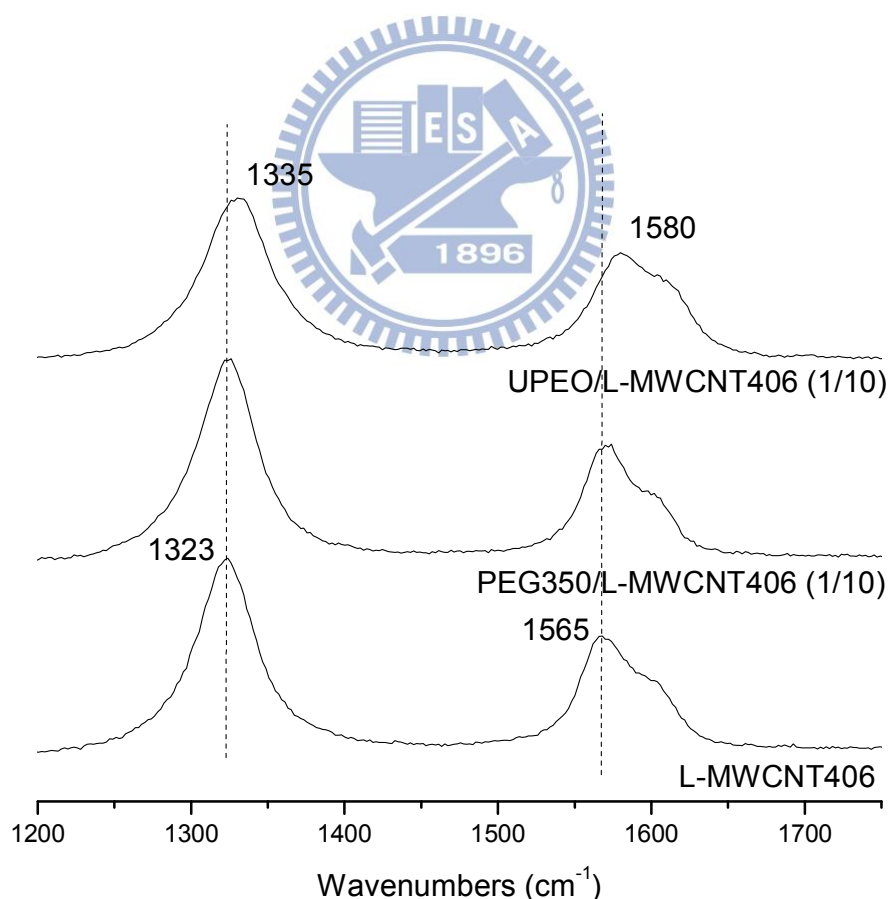


圖4.7奈米材料拉曼光譜

4-2-3 穿透式電子顯微鏡的鑑定

利用穿透式電子顯微鏡可以觀察多層奈米碳管的表面形貌，先將 UPEO/L-MWCNT (1/1) 分散於去離子水，然後將溶液滴在銅網上並乾燥，再以穿透式電子顯微鏡觀察。圖 4.8 為觀察中所拍攝的相片，在相片中觀察發現奈米碳管表面有一明顯薄層，證實 UPEO 吸附在多層奈米碳管的表面，UPEO 的厚度約 3.3nm。

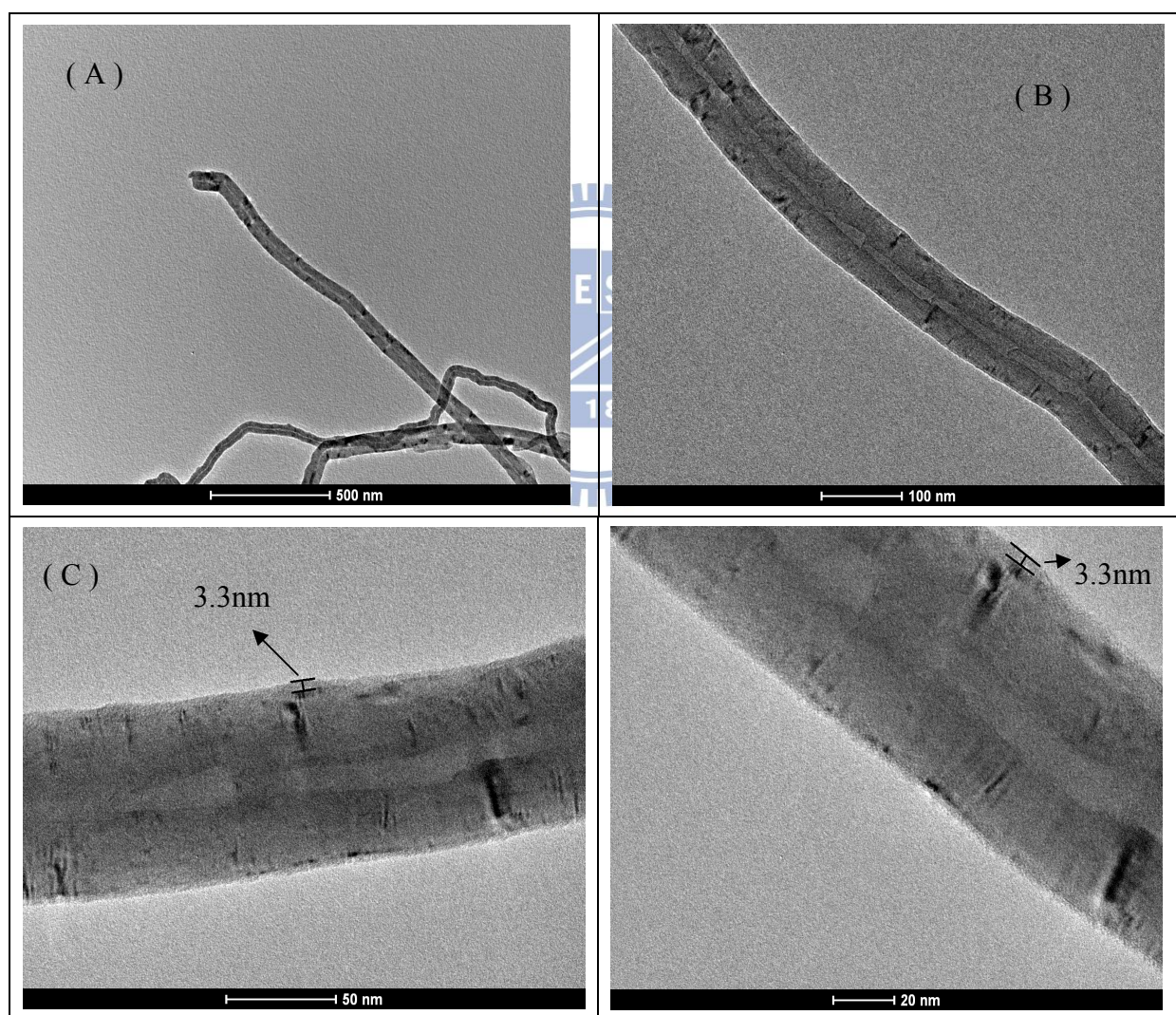


圖4.8穿透式電子顯微鏡 UPEO/L-MWCNT (1/1) 以不同尺寸觀察

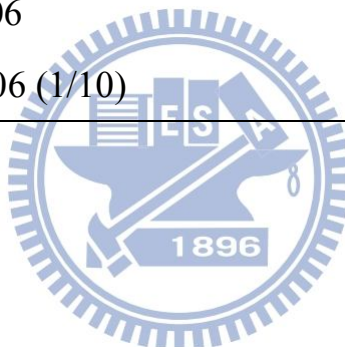
[比例尺:(A) 500nm, (B) 100nm, (C) 50nm, and (D) 20 nm]

4-2-4 對導電度的影響

把 L-MWCNT406、UPEO/L-MWCNT406 (1/10)的奈米材料用四點探針測量其電阻值，表 4.2 是將電阻值代入四點探針的公式，算出的導電度，由表 4.2 得知導電度不會因為 UPEO 的改質而下降，反而使多層奈米碳管的導電度些許提升。

表 4.2 L-MWCNT406 及 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)的導電性

	conductivity (S/cm)
L-MWCNT406	3.1
UPEO/L-MWCNT406 (1/10)	5.6



4-3 尿嘧啶與多層碳管表面的作用力

尿嘧啶於 UPEO 之作用，除可做為吸附於多層碳管表面之介質外，其於不同的 PH 值下會有不一樣的反應產生，產生不一樣的結構，當加入鹽酸時第三個 N 原子會被質子化形成鹽類，若加入氫氧化鈉時 NH 基會被鈉化形成鹽類[66]。圖 4.9 的反應方程式可知道 UPEO 被質子化與鈉化的情形。

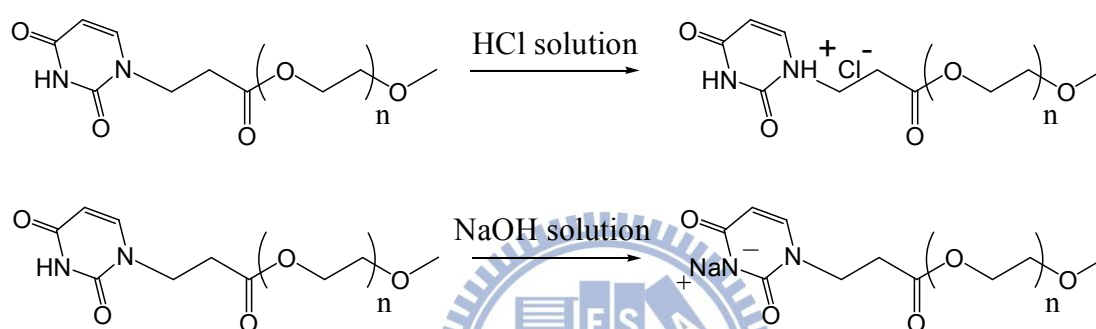


圖4.9UPEO在酸性下質子化反應及UPEO在鹼性下鈉化反應

此外，上述實驗鑑定指出，UPEO 與多層奈米碳管的表面互相之間有連結存在，這個連結為尿嘧啶與多層奈米碳管的共軛結構，因為共軛結構使尿嘧啶與多層奈米碳管之間有吸引的作用力。此共軛結構會因為存在於鹼性或酸性下有不同的情形發生。圖 4.10 為 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)在不同的 PH 時，所產生的變化。圖 4.10(A)為在去離子水的狀態下分散，可以看出是均勻的黑色，圖 4.10(B)為加入 0.1M 鹽酸至 PH=2.1 時，此時磁石正在攪拌，由圖發現有黑色聚集產生，讓溶液變成部分的澄清狀，燒杯上的 NCTU PRC 可以明顯的看到，由於尿嘧啶的第三個 N 被質子化，使之共軛系統被

破壞，尿嘧啶與多層奈米碳管之間的作用力變弱，UPEO 便從多層奈米碳管下剝落，多層奈米碳管就慢慢形成聚集，使溶液慢慢澄清，即使震盪也不會改變，圖 4.10(C)為 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)加入 0.1M 氫氧化鈉，當 PH 在到達 11 時的狀態，可以清楚看見依然是黑色的混合溶液，雖然 NH 官能基被鈉化，但不影響共軛結構的改變，尿嘧啶依然可以與多層奈米碳管互相吸引，NH 官能基並不會使 UPEO 從多層奈米碳管表面剝離，根據以上得知尿嘧啶的第三個 N 是扮演尿嘧啶吸附在多層奈米碳管的。

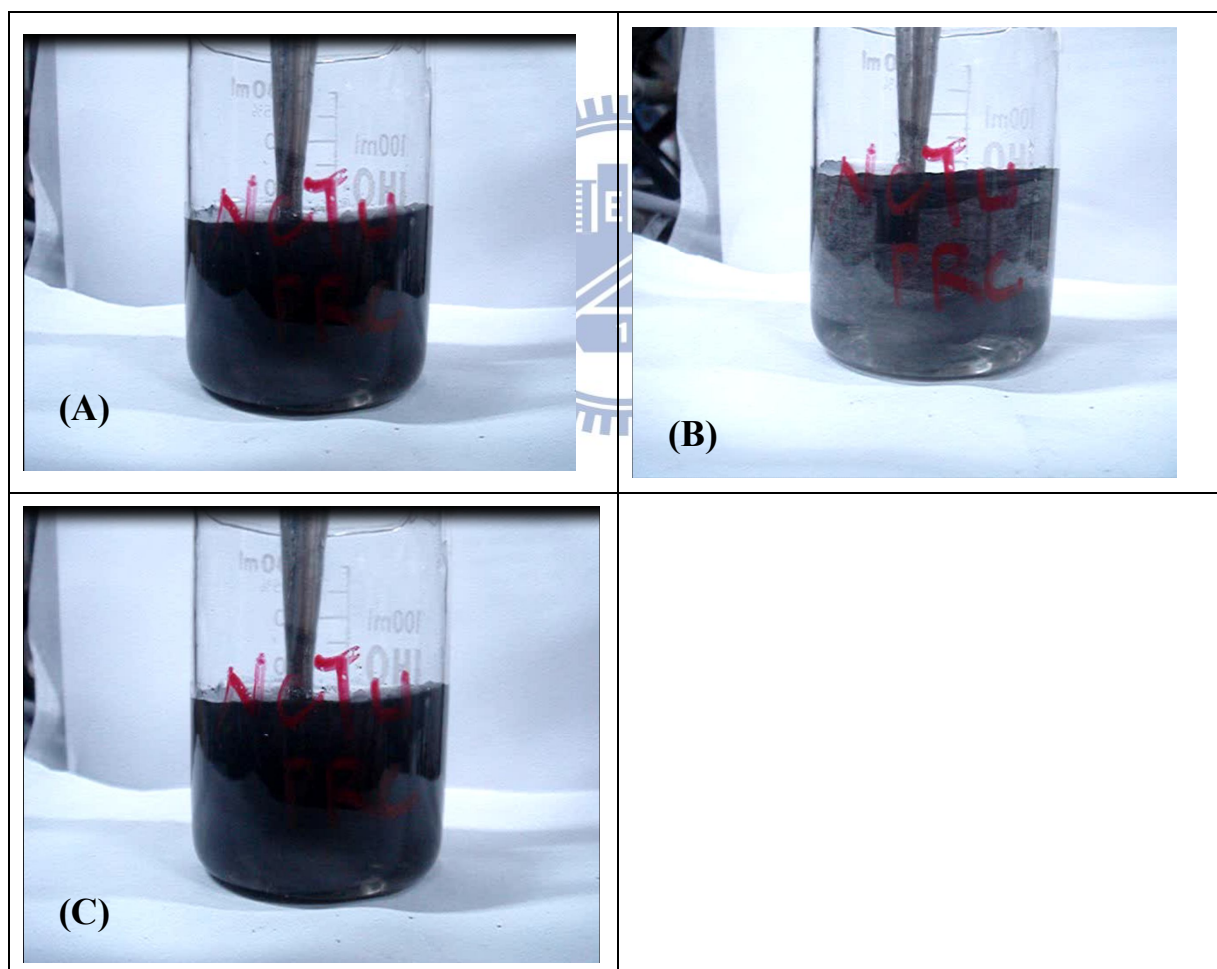


圖4.10 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)用去離子水在不同的PH下

(A)去離子水(B)PH=2.1(C)PH=11

4-4 新穎性多層奈米碳管對 PH 值改變之連續觀測

UPEO/L-MWCNT406 (1/10)的尿嘧啶中的 NH 官能基與第三的 N 原子，在加入 HCl 或是 NaOH 時在不同 PH 值下會被質子化或是鈉化，共軛結構會因為被質子化而破壞，使之在不同的 PH 值產生特別且立即性的回應，這個特點可使 UPEO 改質之多層奈米碳管成為一智慧型材料。本實驗測試可逆反應，圖 4.11(A) UPEO/L-MWCNT406 (1/10)黑色混合溶液加入 0.1M 鹽酸，PH 值大約在 6 的位置，此時沒什麼變化，當 PH 到達 2.1 時圖 4.11(B)，黑色溶液並沒有明顯的改變，但過了大約 20 秒鐘之後圖 4.11(C)，黑色混合溶液慢慢開始聚集產生變化，溶液變較透明澄清，在燒杯上的 NCTU PRC 字樣也看的一清二楚，再用震盪棒震盪也不會改變聚集的現象。若再加入 0.1M 的氫氧化鈉如圖 4.11(D)所示，之後溶液的顏色由透明澄清慢慢變成黑色圖 4.11(E)，最後在震盪約 25 秒依然還是呈現黑色溶液圖 4.11(F)。所以 UPEO/L-MWCNT406 (1/10)溶液對於 PH 值是可逆的反應。

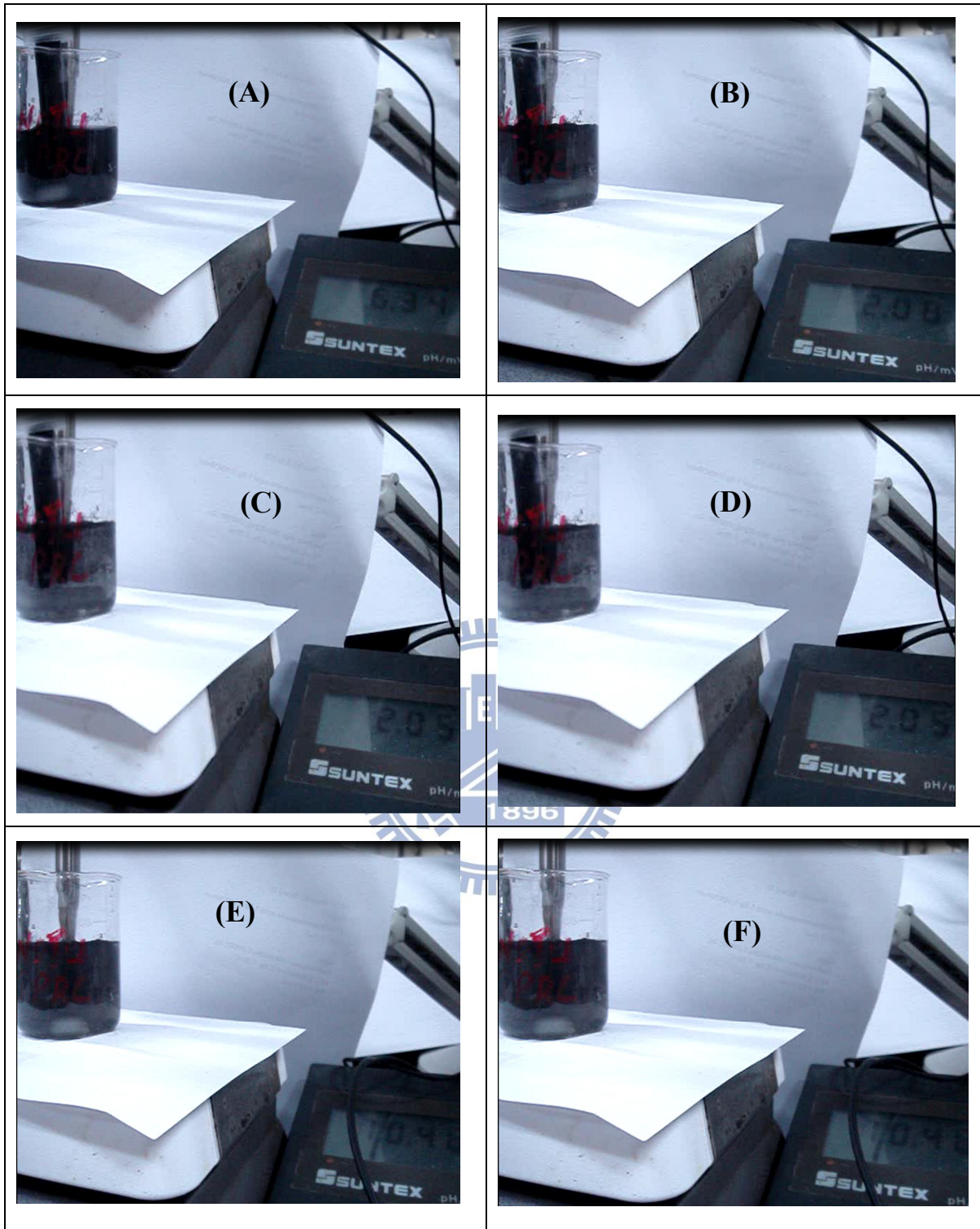


圖4.11UPEO/L-MWCNT406 (1/10)在不同PH連續情形

4-5 複合材料

4-5-1 POLYMER/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料之 TGA 鑑定

當奈米碳管分散均勻在分子中可以提升分子的熱穩定性，由圖4.12(A)及圖4.12(B)可以看到當加入奈米碳管確實可以幫助提升分子的熱穩定性，而在PC系統中可以大大提升分子的熱性質，次之的為PMMA系統，u然而由圖4.12(C)PS系統當中，加入奈米碳管不會改變熱性質的變化，不會上升也不會下降。由表4.3中可以明顯看出在PC系統當中，只是要加入奈米碳管，皆可以提升分子的熱性質，當加入0.02%的奈米碳管時是最佳的比例，熱性質上升的幅度可以到達44°C，由表4.4的PMMA系統當中，由趨勢看出當加入0.04%的奈米碳管時的效果是好的，此為奈米複合材料之常見特性。如果再加多的話，則因為部份聚集而造成熱性質上升結果不明顯。由表4.5可以發現若將改質的奈米碳管加入分子，對於PS的熱性質並沒有提升或下降的效果。我們推測會有這樣的情形，是因為我們的改質劑UPEO在末端具有OH官能基，由於這官能基與不同的高分子相容性不同，所以才造成熱性質提升程度不同，UPEO末端的OH官能基與PC的氫鍵作用力較強所以相容性較好，PMMA次之，而PS與UPEO相互之間沒有氫鍵作用力，所以相互之間作用力很小，所以相容性較不好，造成即使加入奈米碳管，也不會使熱性質改變。

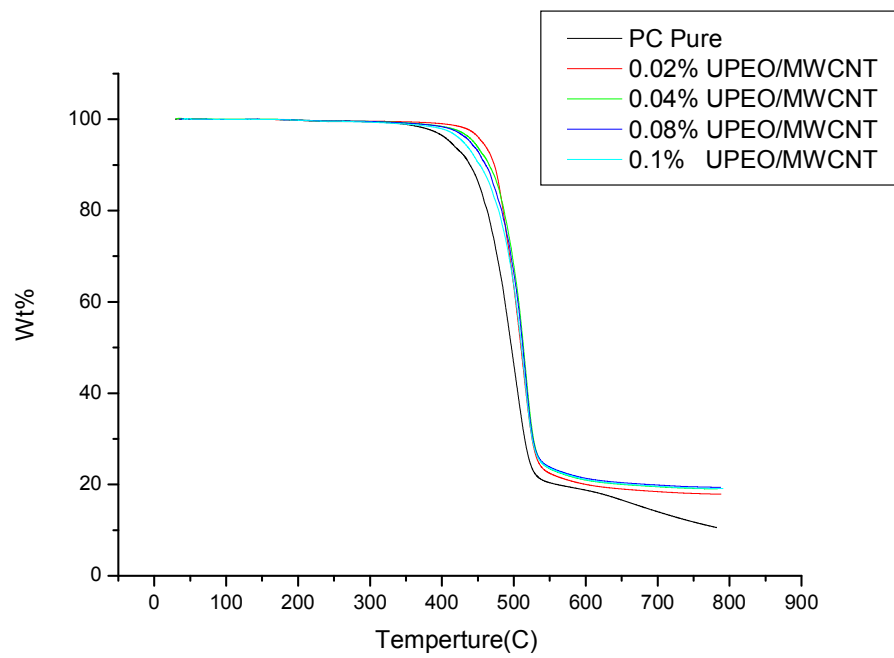


圖4.12(A) PC/ UPEO/L-MWCNT406複合材料TGA圖

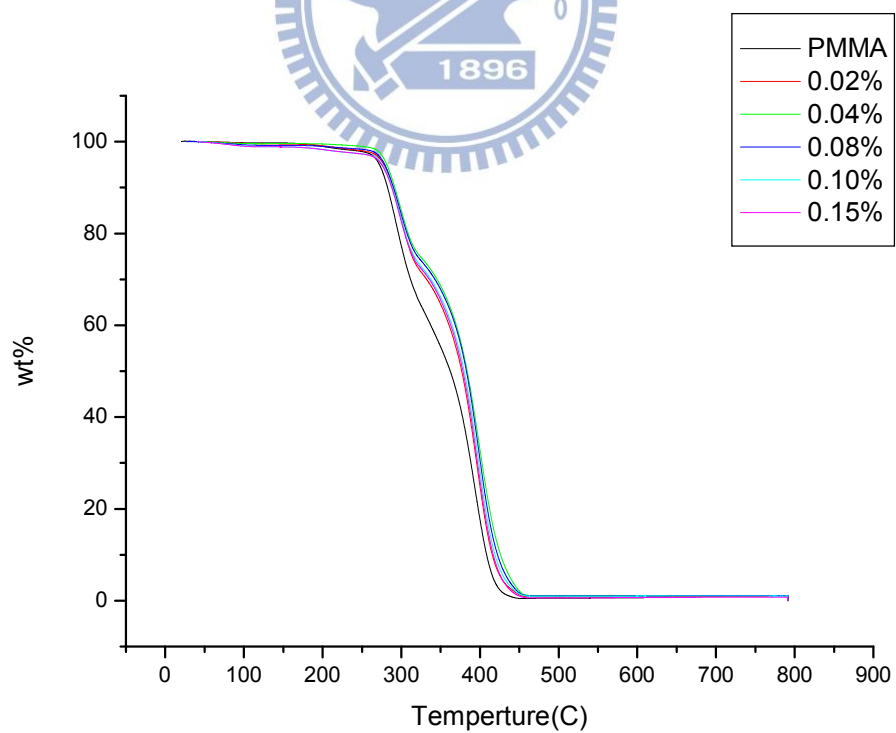


圖4.12(B) PMMA/ UPEO/L-MWCNT406複合材料TGA圖

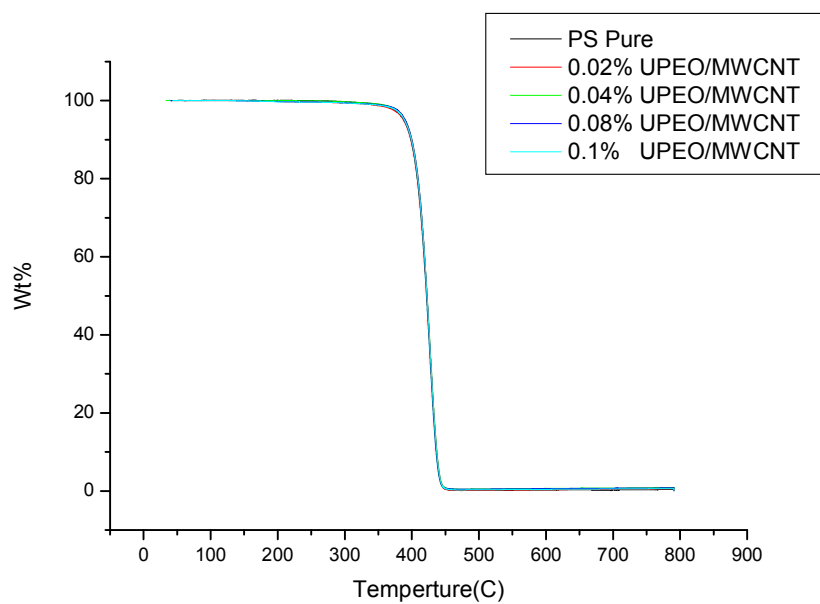


圖4.12(C) PS/ UPEO/L-MWCNT406複合材料TGA圖

表 4.3 PC/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料

Sample	PC	0.02%	0.04%	0.08%	0.1%
T95wt%(°C)	411.9	456.2	444.5	439.7	429.9
T90wt%(°C)	439.0	472.9	465.7	460.8	452.8

表 4.4 PMMA/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料

Sample	PMMA	0.02%	0.04%	0.08%	0.10%
T95wt%(°C)	272.2	277.9	281.6	279.0	276.1
T90wt%(°C)	282.5	289.4	291.8	290.1	288.6

表 4.5 PS/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料

Sample	PS	0.02%	0.04%	0.08%	0.1%
T95wt%(°C)	388.5	388.5	388.5	388.5	388.5
T90wt%(°C)	398.7	398.7	398.7	398.7	398.7

4-5-2POLYMER/ UPEO/L-MWCNT406 複合材料之 DSC 鑑定

利用DSC觀察奈米碳管複合材料相轉變情形，由圖4.13(A)及圖4.13(B)皆可以提升高分子玻璃轉移溫度(T_g)，但圖4.13(C)當中 T_g 的溫度沒有改變，與上述有類似相同的情形。可以發現若加入奈米碳管，高分子的 T_g 比原本來的高，由於奈米碳管會阻礙高分子鏈的移動使之 T_g 升高[67]。而改質奈米碳管之量增加將產生聚集而造成 T_g 上升現象不明顯。

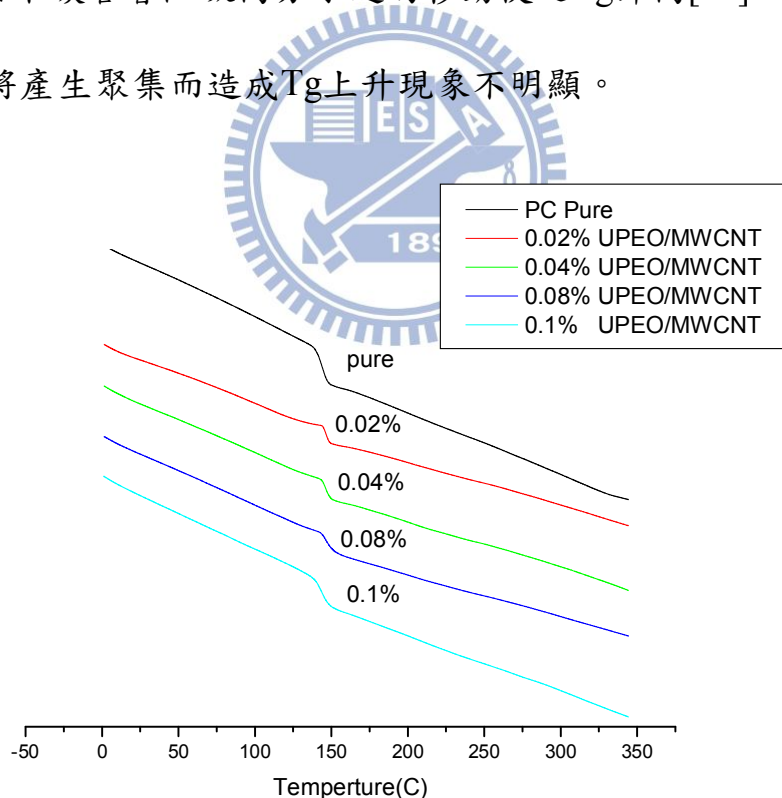


圖4.12(A) PC/ UPEO/L-MWCNT406複合材料DSC圖

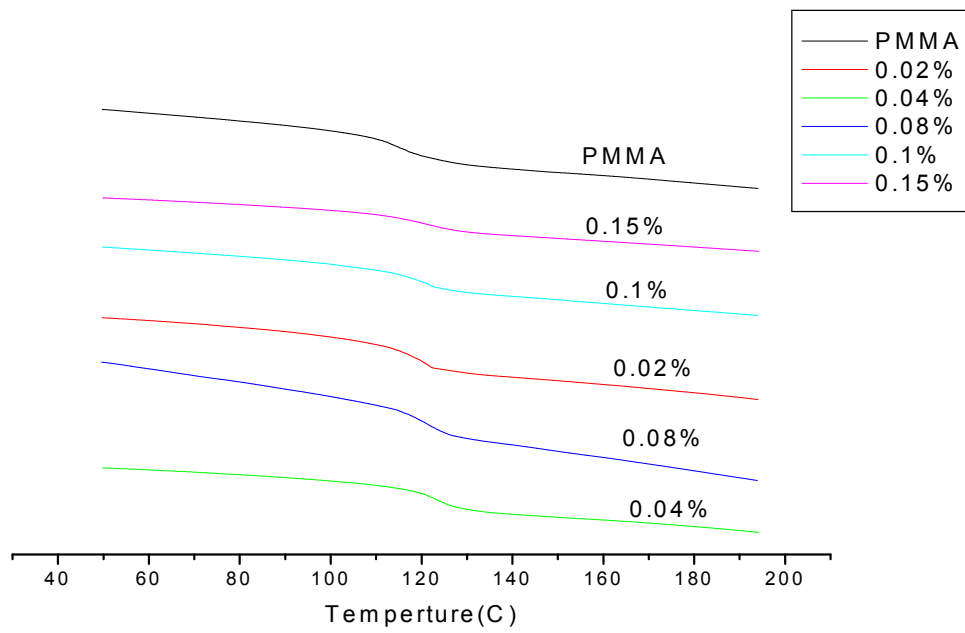


圖4.13(B) PMMA/ UPEO/L-MWCNT406複合材料DSC圖

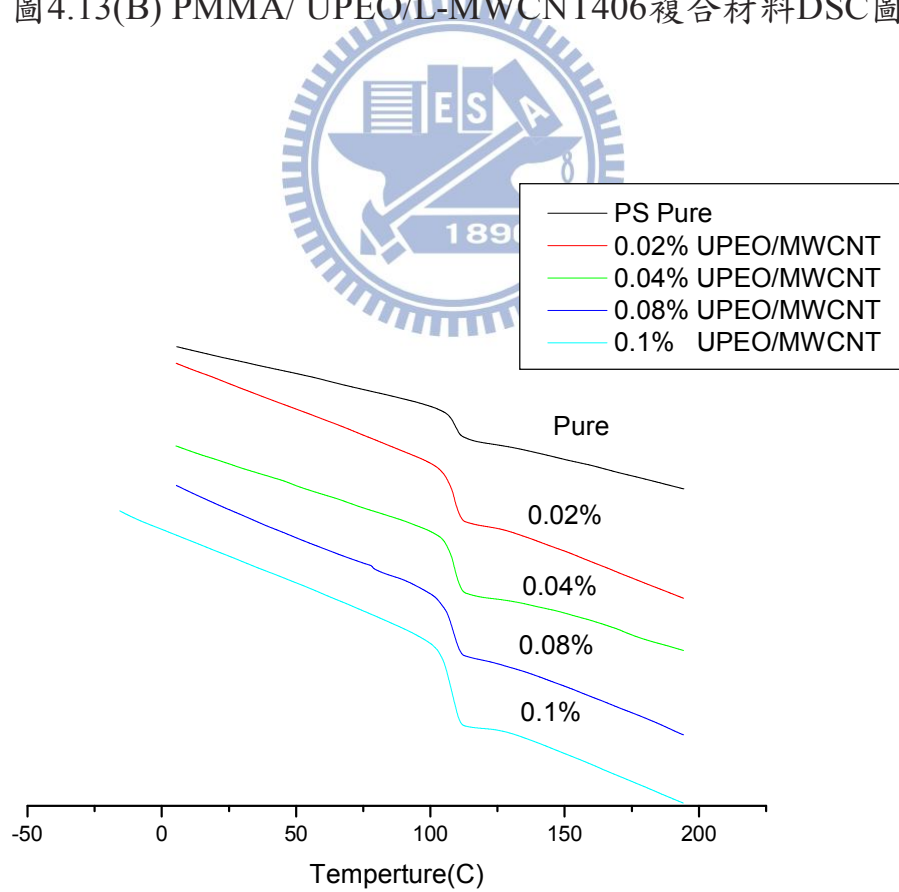


圖4.13(C) PS/ UPEO/L-MWCNT406複合材料DSC圖

4-6 PVBU/L-MWCNT406 的鑑定

4-6-1 拉曼光譜儀的鑑定

由上面實驗可得知尿嘧啶與多層奈米碳管之間互相有作用力存在，本實驗嘗試用實驗室所合成出的含有尿嘧啶的高分子，聚苯乙醯尿嘧啶(PVBU)，利用PVBU依照不同的比例修改多層奈米碳管表面，有PVBU/LMWCNT406(1/10), PVBU/LMWCNT406(1/1) 和PVBU/LMWCNT406(10/1) 三種比例，利用拉曼光譜測定奈米碳管的特徵峰D-band 及 G-band 的位子。在圖 4.14 是將上述不同比例在 DMF 溶劑中測量拉曼光譜圖，當中可以看出 L-MWCNT406 會受到 PVBU 的影響造成 D-band 以及 G-band 會有些許往右偏移情況。L-MWCNT406 D-band 的位子在 1321 cm^{-1} ，PVBU/LMWCNT406(1/10)在 1328 cm^{-1} ，PVBU/LMWCNT406(1/1)在 1331 cm^{-1} ，PVBU/LMWCNT406(10/1)在 1332 cm^{-1} ，當 PVBU 的量越多，D-band 往右偏移的越多，由此拉曼光譜圖的結果，可以證實 PVBU 與多層奈米碳管之間互相有作用力存在[68]。此外，含有尿嘧啶之物質，確實可與碳管表面形成作用力

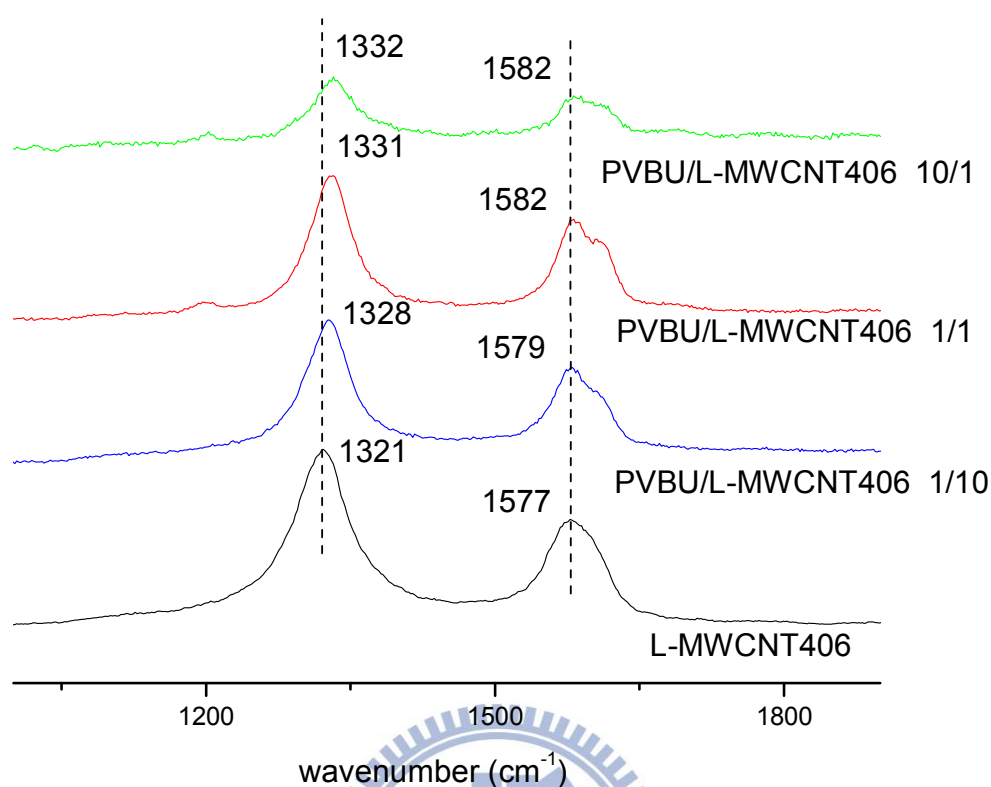


圖4.14 PVBU/LMWCNT406不同比例的拉曼光譜圖

4-6-2 循環伏安法測定

我們配置三種比例奈米碳管溶液有：PVBU/LMWCNT406(1/10),

PVBU/LMWCNT406(1/1), 利用循環伏安法測量用奈米碳管修改電極的導電度，觀察導電度變化的情形。由圖4.15可以數據看出，若用奈米碳管修改電極可以增加C-V曲線所圍的面積，代表可以增加電極的接觸面積，使之導電

度上升，由PVBU/LMWCNT406(1/10)及PVBU/LMWCNT406(1/1)可以很明顯的看出他的電化學電流增加。此現象係由於PVBU/LMWCNT406(1/10)可分散於溶劑中，而增加電極之表面積所造成[69]。由此推斷當比例在1比10時，不僅可以均勻分散奈米碳管，也可以不會阻礙奈米碳管的導電性。

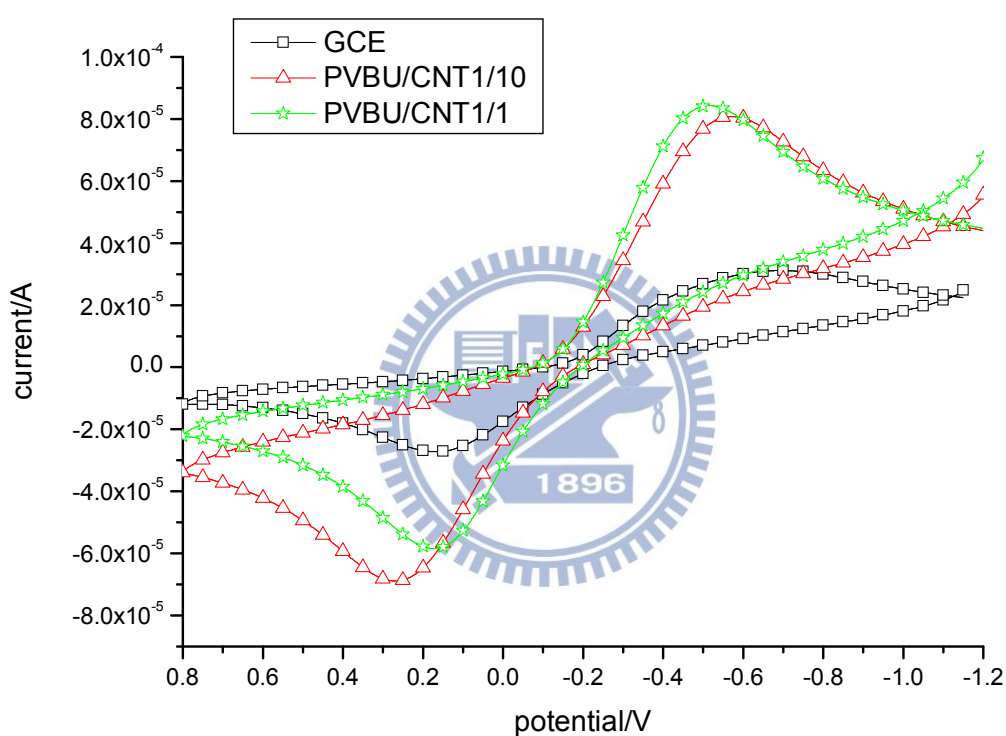


圖4.15 PVBU/LMWCNT406不同比例的循環伏安圖

分別 GCE、PVBU/LMWCNT406(1/10)、 PVBU/LMWCNT406(1/1)、

4-6-3 掃描式電子顯微鏡

配置不同的比例的溶液PVBU/LMWCNT406(1/10)，

PVBU/LMWCNT406(3/10)和PVBU/LMWCNT406(10/1)，用旋轉塗佈的方式

將這三種不同比例的溶液塗佈在二氧化矽的玻璃上，再用掃描式電子顯微

鏡觀察不同比例下奈米碳管的形貌。圖4.16(A)及圖4.16(B)可以明顯看出奈

米碳管是一根一根的存在，沒有看見碳管束，依照我們設計，希望藉由PVBU

可以幫助奈米碳管脫層，由圖可以看出我們可以達到此目的。在圖4.16(A)

中分散的較圖4.16(B)還要好，在相同的範圍下，明顯可以觀察到所涵蓋的

奈米碳管量有較少的情況，當PVBU的量與奈米碳管分散的情形不見得成正

比的情形，有可能是因為PVBU中含有尿嘧啶的官能基，它們之間有氫鍵作

用力存在，造成互相吸引，若加入太多PVBU因為彼此之間有作用力存在，

而影響尿嘧啶與奈米碳管之間的作用力，使之要利用PVBU幫助分散奈米碳

管會有較不合適的情況產生。圖4.16(C)當PVBU過多太多時，PVBU已經整

個覆蓋在奈米碳管上，只能微微的看到奈米碳管的尾巴。若要利用PVBU分

散奈米碳管，所使用PVBU的量不需太多就可以達到分散效果。

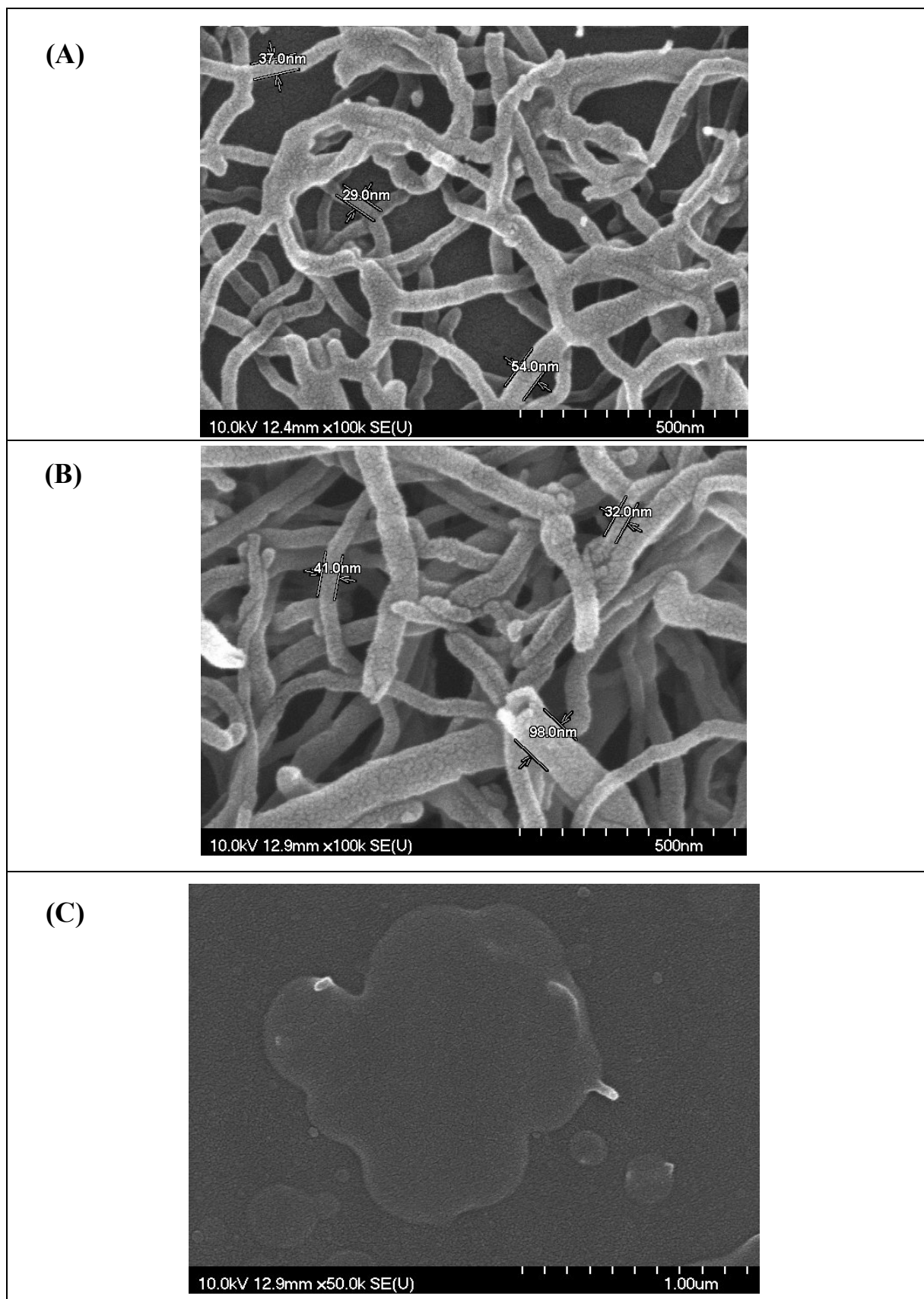


圖4.16 PVBU/LMWCNT406不同比例的SEM圖

(A) 1/10(B) 3/10(C) 10/1

4-7 利用電極觀察尿嘧啶吸附汞

由於尿嘧啶有特殊的性質，此性質對於汞金屬具有專一性，可以與汞金屬有鍵結存在[70]，想利用尿嘧啶此特殊性質且參考文獻上[71]的方法設計實驗，本實驗嘗試將使用PVBU修改的奈米碳管(PVBU/L-MWCNT406)串在電極的gap上，然後滴入汞的鹽類以及其他金屬的鹽類，看電極上的PVBU/L-MWCNT406變化情形和汞與其他金屬的形貌是否有差異。在OM尺度，圖4.17(A)可以明顯觀察到他與其他圖4.16(B)、(C)、(D)有很大的不同處，4.17(B)、(C)、(D)只能看到碳管，而似乎沒看到與鹽類有什麼相互關係，而圖4.16(A)是可以看到汞的金屬鹽類似乎與奈米碳管之間有連結的現象。



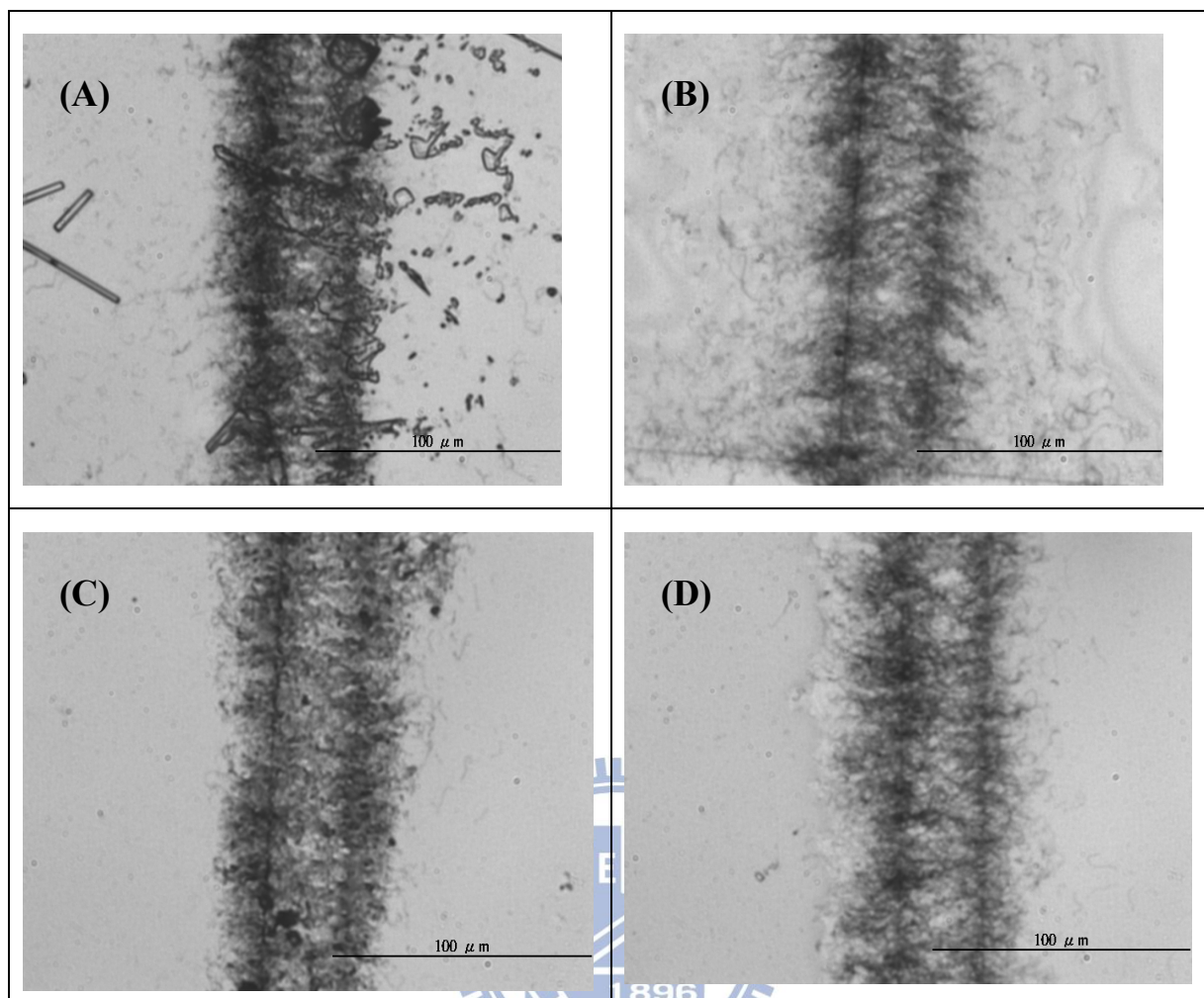


圖4.17在OM尺度下 PVBU/L-MWCNT406的電極滴上金屬鹽類溶液

(A)HgCl₂(B) CaCl₂(C) CoCl₂(D) CuCl₂

我們使用高解析掃描式電子顯微鏡(SEM)更進一步觀察，用圖4.18(A)與圖4.18(B)比較，前者為單純的PVBU/L-MWCNT406的電極後者為PVBU/L-MWCNT406的電極滴上HgCl₂，可以看到HgCl₂與奈米碳管的表面似乎有連結的產生，其他文獻曾經報導尿嘧啶中碳氧雙鍵中間的N原子會與汞金屬會有鍵結的產生，在SEM下觀察的結果，我們推敲可能是尿嘧啶與汞金屬有鍵結產生，所以造成圖4.18(B)所看到的形貌。在圖4.18(C)觀察可

以看到在PVBU/L-MWCNT406上有一塊一塊的 CuCl_2 ，金屬與PVBU/L-MWCNT406兩個互相分開且互相之間沒有明顯連結，圖4.18(D)中即使在PVBU/L-MWCNT406的電極滴上 CoCl_2 ，在PVBU/L-MWCNT406沒有看到與金屬有連結的現象，與原先圖4.18(A)的差異不大。在電阻的變化率上來說，在PVBU/L-MWCNT406的電極上滴上 HgCl_2 具有最大的變化率，有可能是因為汞金屬與奈米碳管有連結存在，造成電阻值增加許多，若是滴上 CuCl_2 造成 CuCl_2 復蓋在奈米碳管上，造成電阻值也有增加，但增加的幅度沒有滴上 HgCl_2 來的多，滴上 CoCl_2 的變化率是最小的，由於在SEM下看出沒什麼鍵結，所以變化率最小，會有變化我們推測滴上金屬鹽類多多少少對於奈米碳管的導電率也會受影響。

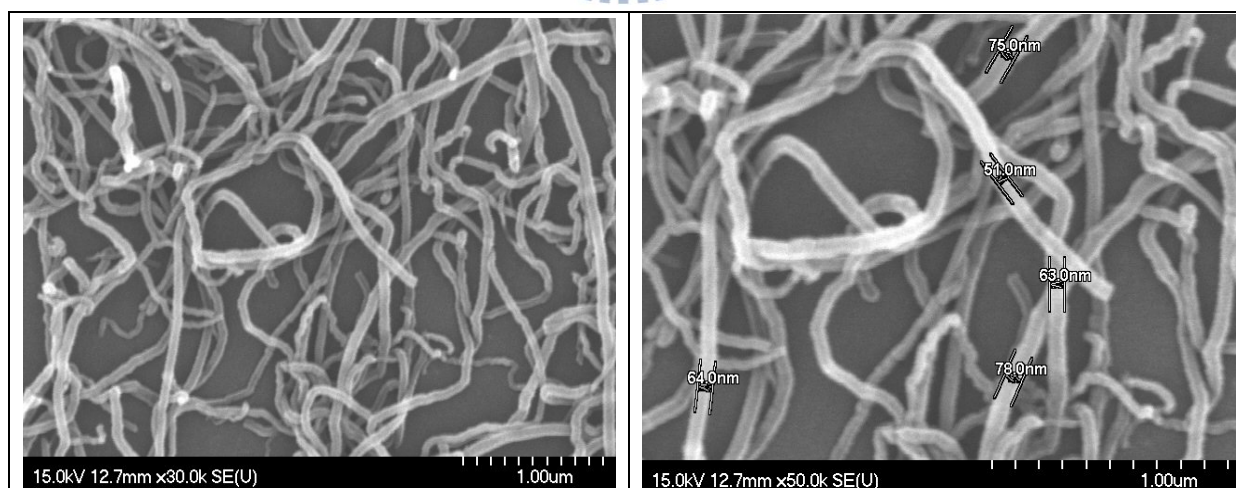


圖4.18(A) PVBU/L-MWCNT406的電極的SEM圖

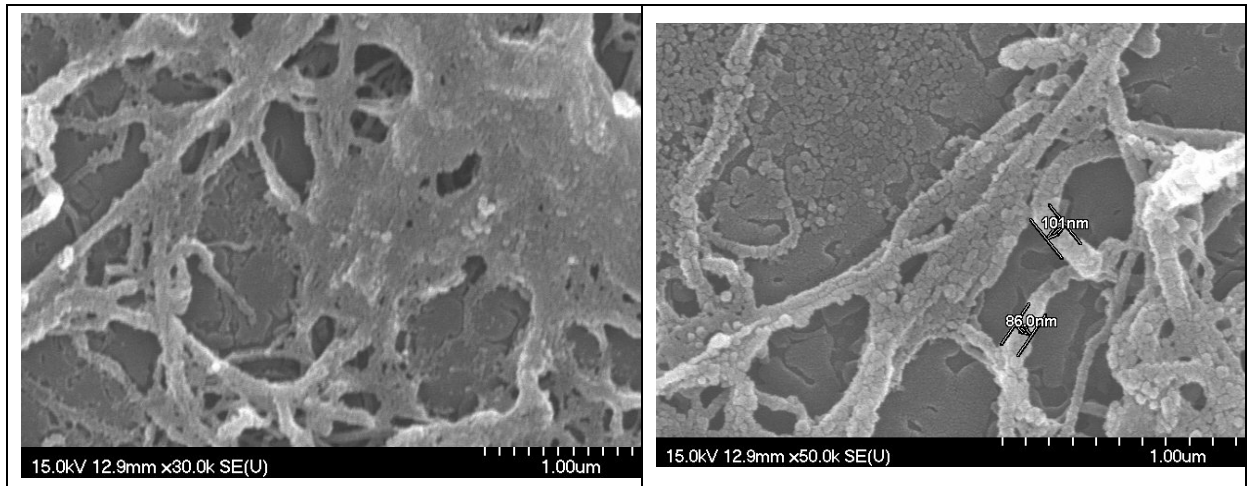


圖4.18(B) PVBU/L-MWCNT406的電極滴上 HgCl_2 的SEM圖

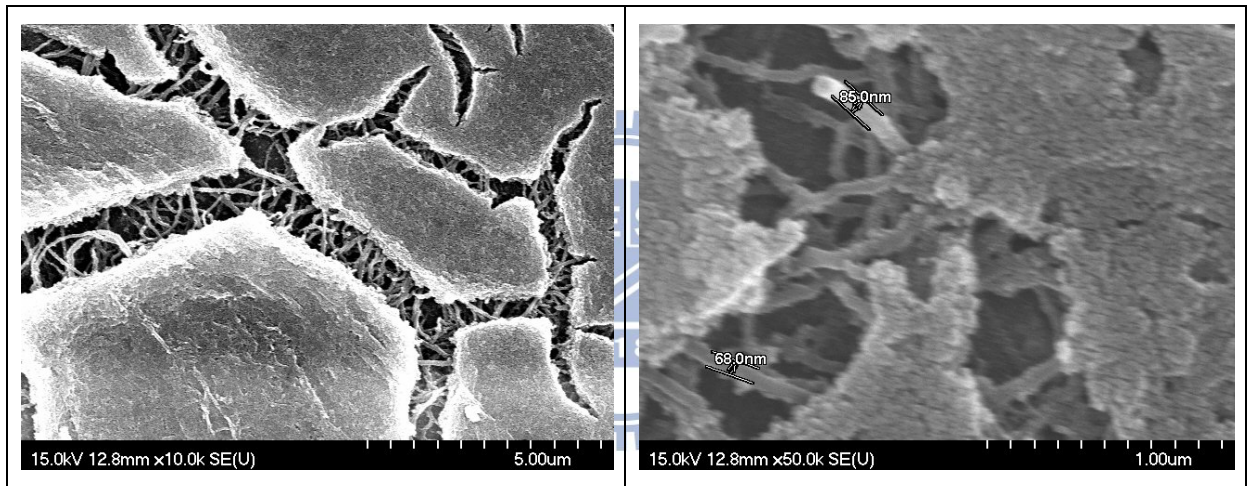


圖4.18(C) PVBU/L-MWCNT406的電極滴上 CuCl_2 的SEM圖

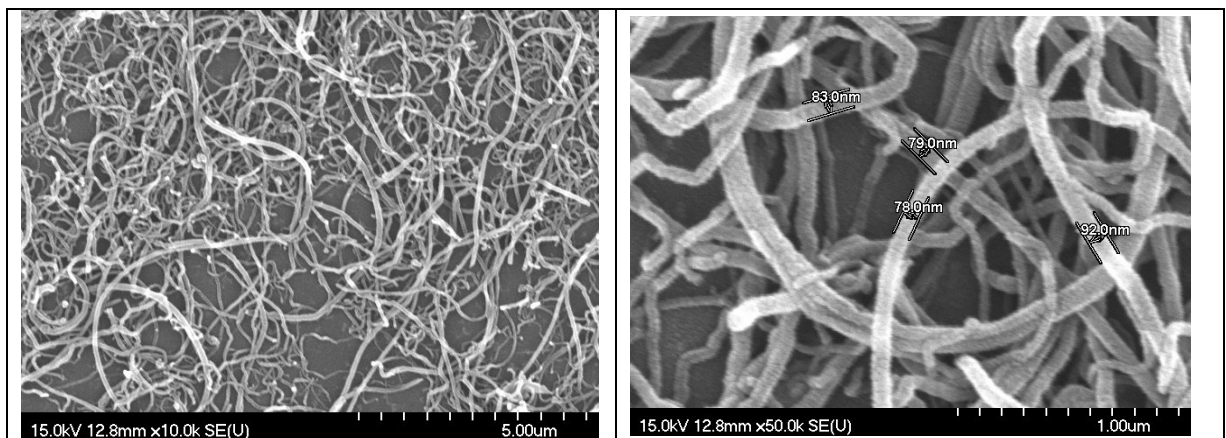


圖4.18(D) PVBU/L-MWCNT406的電極滴上 CoCl_2 的SEM圖

第五章結論

本實驗利用非共價的方式修改奈米碳管表面，利用非共價的方式具有不傷害奈米碳管表面且製備上也來的容易許多。我們使用超分子修改奈米碳管表面，此超分子為UPEO，UPEO的一端為尿嘧啶官能基，藉由非共價的方式吸附在奈米碳管表面，而另一端為聚乙二醇，利用聚乙二醇親水的特性，將表面被改質的奈米碳管順利的分散在去離子水中。利用熱重分析的流失量、拉曼光譜的偏移、穿透式電子顯微鏡證實奈米碳管的表面成功地被UPEO修改。

被修改的奈米碳管在30°C~100°C的溫度範圍下一小時，皆保持良好的穩定度；此修改的奈米碳管不僅可以分散在水中，也可以分散在一些有機溶劑，如：二甲基甲醯胺、二氯甲烷、氯仿等等；利用UPEO修改奈米碳管還擁有PH回應的特性，具PH感測之應用潛力。將分散的奈米碳管導入聚甲基丙烯酸甲酯中，所得的複材在熱性質上有提升的效果。

此外，我們將本實驗室所聚合的高分子，聚苯乙醯尿嘧啶(PVBU)來分散碳管，在拉曼光譜中也可以證實，PVBU與奈米碳管具有作用力，成功修改奈米碳管表面，改質的奈米碳管可以增加電極的電荷轉化。尿嘧啶和汞金屬有專一性，在掃描式電子顯微鏡中，可以看出汞金屬與其他金屬在改質的奈米碳管上的形貌有所不同。

參考文獻

1. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
2. 陳文章, et al., 功能性奈米材料及其應用. *真空科技*, 2006. **19**(1): p. 4-16.
3. 林江珍 and 林嵩祚, 奈米碳管之有機分散性改質及應用. *石油季刊*, 2005. **41**(3): p. 47-59.
4. 洪昭南, 徐逸明, and 王宏達, 奈米碳管結構及特性簡介. *化工*, 2002. **49**(1): p. 23-32.
5. Hirsch, A. and O. Vostrowsky, Functionalization of carbon nanotubes. *Functional molecular nanostructures*, 2005: p. 193-237.
6. Terrones, M., et al., Nanotubes: a revolution in materials science and electronics. *Fullerenes and Related Structures*, 1999: p. 189-234.
7. Treacy, M., T. Ebbesen, and J. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. 1996.
8. Saito, Y. and S. Uemura, Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. *Carbon*, 2000. **38**(2): p. 169-182.
9. Jose-Yacamán, M., et al., Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied physics letters*, 1993. **62**(2): p. 202-204.
10. Guo, T., et al., Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 1995. **243**(1-2): p. 49-54.
11. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and P. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes* 1996: Academic Pr.
12. Wildoer, J.W.G., et al., Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *nature*, 1998. **391**(6662): p. 59-62.
13. Dekker, C., Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics Today*, 1999. **52**: p. 22-30.

14. Dai, H., Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Accounts of chemical research*, 2002. **35**(12): p. 1035-1044.
15. Dinadayalane, T., et al., Cumulative π - π interaction triggers unusually high stabilization of linear hydrocarbons inside the single-walled carbon nanotube. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2007. **107**(12): p. 2204-2210.
16. Liu, J., et al., Fullerene pipes. *Science*, 1998. **280**(5367): p. 1253-1256.
17. Kuznetsova, A., et al., Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports. *Chemical Physics Letters*, 2000. **321**(3): p. 292-296.
18. Chen, J., et al., Solution properties of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 1998. **282**(5386): p. 95-98.
19. Tung, T.T., et al., Conducting Nanocomposites Derived from Poly(styrenesulfonate)-Functionalized MWCNT-PSS and PEDOT. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009. **156**: p. K218.
20. Bao, Z. and A.J. Lovinger, Soluble regioregular polythiophene derivatives as semiconducting materials for field-effect transistors. *Chemistry of materials*, 1999. **11**(9): p. 2607-2612.
21. Coakley, K.M., et al., Infiltrating Semiconducting Polymers into Self-assembled Mesoporous Titania Films for Photovoltaic Applications. *Advanced Functional Materials*, 2003. **13**(4): p. 301-306.
22. Bao, Z., A. Dodabalapur, and A.J. Lovinger, Soluble and processable regioregular poly (3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied physics letters*, 1996. **69**: p. 4108.
23. Schwartz, B.J., Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. *Annual review of physical chemistry*, 2003. **54**(1): p. 141-172.
24. Ajayan, P., Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews*, 1999. **99**(7): p. 1787.

25. Baughman, R.H., A.A. Zakhidov, and W.A. De Heer, Carbon nanotubes--the route toward applications. *Science*, 2002. **297**(5582): p. 787-792.
26. Geng, J. and T. Zeng, Influence of single-walled carbon nanotubes induced crystallinity enhancement and morphology change on polymer photovoltaic devices. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(51): p. 16827-16833.
27. Pradhan, B., S.K. Batabyal, and A.J. Pal, Electrical bistability and memory phenomenon in carbon nanotube-conjugated polymer matrixes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(16): p. 8274-8277.
28. Kuila, B.K., K. Park, and L. Dai, Soluble P3HT-Grafted Carbon Nanotubes: Synthesis and Photovoltaic Application. *Macromolecules*, 2010.
29. Singh, P., et al., Carbon Nanotube–Nucleobase Hybrids: Nanorings from Uracil–Modified Single–Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry-A European Journal*, 2011. **17**(24): p. 6772-6780.
30. Sinden, R.R., DNA structure and function 1994: Academic Pr.
31. Kim, W.Y., Y.C. Choi, and K.S. Kim, Understanding structures and electronic/spintronic properties of single molecules, nanowires, nanotubes, and nanoribbons towards the design of nanodevices. *J. Mater. Chem.*, 2008. **18**(38): p. 4510-4521.
32. Shalek, A.K., et al., Vertical silicon nanowires as a universal platform for delivering biomolecules into living cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010. **107**(5): p. 1870-1875.
33. Beaux, M.F., D.N. McIlroy, and K.E. Gustin, Utilization of solid nanomaterials for drug delivery. 2008.
34. Morishita, T., et al., Noncovalent functionalization of carbon nanotubes with maleimide polymers applicable to high-melting polymer-based composites. *Carbon*, 2010. **48**(8): p. 2308-2316.

35. Cai, D. and M. Song, Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite. *Carbon*, 2008. **46**(15): p. 2107-2112.
36. Zou, J., et al., A general strategy to disperse and functionalize carbon nanotubes using conjugated block copolymers. *Advanced Functional Materials*, 2009. **19**(3): p. 479-483.
37. Zhao, Y.L. and J.F. Stoddart, Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 2009. **42**(8): p. 1161-1171.
38. Chen, R.J., et al., Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. *JOURNAL-AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 2001. **123**(16): p. 3838-3839.
39. Nakashima, N., Y. Tomonari, and H. Murakami, Water-soluble single-walled carbon nanotubes via noncovalent sidewall-functionalization with a pyrene-carrying ammonium ion. *Chemistry Letters*, 2002. **31**(6): p. 638-639.
40. Chen, J., et al., Noncovalent engineering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(31): p. 9034-9035.
41. Tuncel, D., Non-covalent interactions between carbon nanotubes and conjugated polymers. *Nanoscale*, 2011. **3**(9): p. 3545-3554.
42. Geng, H.Z., et al., Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. **129**(25): p. 7758-7759.
43. Dan, B., G.C. Irvin, and M. Pasquali, Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films. *ACS nano*, 2009. **3**(4): p. 835-843.
44. Doherty, E.M., et al., The spatial uniformity and electromechanical stability of transparent, conductive films of single walled nanotubes. *Carbon*, 2009. **47**(10): p.

- 2466-2473.
45. Pei, S., et al., The fabrication of a carbon nanotube transparent conductive film by electrophoretic deposition and hot-pressing transfer. *Nanotechnology*, 2009. **20**: p. 235707.
 46. Jo, J.W., et al., Fabrication of Highly Conductive and Transparent Thin Films from Single-Walled Carbon Nanotubes Using a New Non-ionic Surfactant via Spin Coating. *ACS nano*, 2010.
 47. Dalton, A., et al., Selective interaction of a semiconjugated organic polymer with single-wall nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(43): p. 10012-10016.
 48. Goh, R.G.S., et al., Effects of substrate curvature on the adsorption of poly (3-hexylthiophene) on single-walled carbon nanotubes. *Applied physics letters*, 2006. **88**(5): p. 053101-053101-3.
 49. Rice, N.A., et al., Dispersing as-prepared single-walled carbon nanotube powders with linear conjugated polymers. *Chemical communications*, 2006(47): p. 4937-4939.
 50. Shvartzman-Cohen, R., et al., Generic approach for dispersing single-walled carbon nanotubes: the strength of a weak interaction. *Langmuir*, 2004. **20**(15): p. 6085-6088.
 51. Shin, H., et al., Amphiphilic block copolymer micelles: new dispersant for single wall carbon nanotubes. *Macromolecular rapid communications*, 2005. **26**(18): p. 1451-1457.
 52. Zou, J., et al., Dispersion of pristine carbon nanotubes using conjugated block copolymers. *Advanced Materials*, 2008. **20**(11): p. 2055-2060.
 53. Pan, D., J.L. Turner, and K.L. Wooley, Shell cross-linked nanoparticles designed to target angiogenic blood vessels via $\alpha v \beta 3$ receptor-ligand interactions. *Macromolecules*, 2004. **37**(19): p. 7109-7115.
 54. Liu, Z., et al., Circulation and long-term fate of functionalized, biocompatible

- single-walled carbon nanotubes in mice probed by Raman spectroscopy. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008. **105**(5): p. 1410.
55. Singh, R., et al., Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radiotracers. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006. **103**(9): p. 3357-3362.
56. Kostarelos, K., et al., Cellular uptake of functionalized carbon nanotubes is independent of functional group and cell type. Nature nanotechnology, 2007. **2**(2): p. 108-113.
57. Chen, J., et al., Functionalized single-walled carbon nanotubes as rationally designed vehicles for tumor-targeted drug delivery. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(49): p. 16778-16785.
58. Zhang, X., et al., Targeted delivery and controlled release of doxorubicin to cancer cells using modified single wall carbon nanotubes. Biomaterials, 2009. **30**(30): p. 6041-6047.
59. Wilson, A.J., Non-covalent polymer assembly using arrays of hydrogen-bonds. Soft Matter, 2007. **3**(4): p. 409-425.
60. Iwaura, R., et al., Molecular-level helical stack of a nucleotide-appended oligo (p-phenylenevinylene) directed by supramolecular self-assembly with a complementary oligonucleotide as a template. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(40): p. 13298-13304.
61. Zimmerman, S. and P. Corbin, Heteroaromatic modules for self-assembly using multiple hydrogen bonds. Molecular Self-Assembly Organic Versus Inorganic Approaches, 2000: p. 63-94.
62. Goshe, A.J., et al., Supramolecular Chemistry And Self-assembly Special Feature: Supramolecular recognition: On the kinetic lability of thermodynamically stable host-guest association complexes. Proceedings of the National Academy of Sciences

- of the United States of America, 2002. **99**(8): p. 4823.
63. Clinton, R., C. Burd, and M. Weck, Modular and dynamic functionalization of polymeric scaffolds. *Accounts of chemical research*, 2007. **40**(1): p. 63-74.
64. Merkoçi, A., Carbon nanotubes in analytical sciences. *Microchimica Acta*, 2006. **152**(3): p. 157-174.
65. Yuan, W.Z., et al., Electronic interactions and polymer effect in the functionalization and solvation of carbon nanotubes by pyrene-and ferrocene-containing poly (1-alkyne)s. *Macromolecules*, 2008. **41**(3): p. 701-707.
66. Wang, Y.S., et al., Bioinspired Photo-Cross-Linked Nanofibers from Uracil-Functionalized Polymers. *ACS Macro Letters*, 2011. **1**: p. 159-162.
67. Chen, G.X. and H. Shimizu, Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly (l-lactide) matrix. *Polymer*, 2008. **49**(4): p. 943-951.
68. Kim, K.T. and W.H. Jo, Noncovalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes using graft copolymer with naphthalene and its application as a reinforcing filler for poly (styrene-co-acrylonitrile). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010. **48**(19): p. 4184-4191.
69. Shen, Q. and X. Wang, Simultaneous determination of adenine, guanine and thymine based on [beta]-cyclodextrin/MWNTs modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009. **632**(1-2): p. 149-153.
70. Liu, X., et al., Specific mercury (II) adsorption by thymine-based sorbent. *Talanta*, 2009. **78**(1): p. 253-258.
71. Leghrib, R., et al., Room-temperature, selective detection of benzene at trace levels using plasma-treated metal-decorated multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 2010. **48**(12): p. 3477-3484.

