

## 含噻吩苄基聚合物对半导体型单壁碳纳米管的分离

万昱池<sup>1</sup>,张晋<sup>2</sup>,韩高义<sup>1\*</sup>,张莹<sup>1\*</sup>

(1.山西大学 分子科学研究所,山西 太原 030006;

2.山西北大碳基薄膜电子研究院,山西 太原 030006)

**摘要:**共轭聚合物包裹法(CPE)因其低成本、可扩展等优势成为获得高纯度单壁碳纳米管(s-SWCNTs)s-SWCNTs最有前景的方法之一。但是纯化后的s-SWCNTs表面的聚合物对电子器件有一定影响,因此需要脱除残留聚合物。本工作通过亚胺键连接,在苄基上引入噻吩、联噻吩,得到了两种可降解共轭聚合物P1和P2。实验结果表明,聚合物在非极性溶剂甲苯中对一氧化碳歧化法合成的HiPCO-SWCNTs(0.8 nm~1.2 nm)和电弧法合成的Arc-SWCNTs(1.2 nm~1.7 nm)均表现出优异的s-SWCNTs选择性。其中(9,5)、(9,7)和(8,7)手性的s-SWCNTs含量最高。P2的分散能力较强而P1的分选性较好。而且与传统聚合物相比,这两种聚合物在酸性条件下均可解聚成单体被干净地去除,从而得到表面干净的s-SWCNTs。在碳管分离领域为开发可降解性质的共轭聚合物奠定了实验基础。

**关键词:**分离纯化;共轭聚合物;可降解聚合物;亚胺键

中图分类号:O631 文献标志码:A 文章编号:0253-2395(2025)05-0997-12

## Separation of Semiconductive Single-walled Carbon Nano Tubes Based on Fluorene Polymers by Introducing Thiophene Ring

WAN Yuchi<sup>1</sup>, ZHANG Jin<sup>2</sup>, HAN Gaoyi<sup>1\*</sup>, ZHANG Ying<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Institute of Carbon-based Thin Film Electronics, Peking University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The conjugated polymer extraction (CPE) method has emerged as one of the most promising approaches for obtaining high-purity semiconducting single-walled carbon nanotubes (s-SWCNTs) due to its cost-effectiveness and scalability advantages. Nevertheless, residual polymers coating the purified s-SWCNTs may adversely affect device performance, necessitating their removal. This study designed degradable conjugated polymers P1 and P2 by incorporating thiophene and bithiophene units into fluorene backbones via imine linkages. Experimental results demonstrated that both polymers exhibit exceptional selectivity for s-SWCNTs in nonpolar toluene solvent, applicable to both HiPCO-SWCNTs (0.8–1.2 nm diameter range, CO disproportionation) and Arc-SWCNTs (1.2–1.7 nm diameter range, produced by arc-discharge method). Notably, these polymers showed preferential selectivity toward (9, 5), (9, 7), and (8, 7) chiralities of s-SWCNTs. P2 showed better dispersity ability while P1 showed better selective sorting towards s-SWCNTs. Compared with conventional polymers, both P1 and P2 can be completely depolymerized into monomers under acidic conditions, enabling the production of dispersant-free s-SWCNTs. This unique property addressed the critical challenge of polymer residue removal in CPE processes while maintaining excellent selectivity, providing experimental basis for developing de-

收稿日期:2025-04-30;接受日期:2025-06-03

基金项目:国家自然科学基金(U21A6004;U21A20172;22071138);山西省基础研究项目(20210302124034);有机光电子与分子工程教育部重点实验室开放课题

作者简介:万昱池(2000—),女,山西长治人,硕士研究生,主要研究方向为共轭聚合物的合成。E-mail:1771793306@qq.com

\*通信作者:张莹(ZHANG Ying),E-mail:y Zhang@sxu.edu.cn;韩高义(HAN Gaoyi),E-mail:han\_gaoyis@sxu.edu.cn

引文格式:万昱池,张晋,韩高义,等.含噻吩苄基聚合物对半导体型单壁碳纳米管的分离[J].山西大学学报(自然科学版),2025,48(5):997-1008. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2025080.

gradable polymers for sorting s-SWCNTs.

**Key words:** separation and purification; conjugated polymers; degradable polymers; imine bond

## 0 引言

1991年, Iijima首次发现了单壁碳纳米管(Single Walled Carbon Nano Tubes, SWCNTs)的合成<sup>[1-3]</sup>。SWCNTs具有独特的电学(高载流子迁移率)<sup>[4]</sup>、光学(可调的带隙)、力学和热学性能,使其在生物和医疗<sup>[5]</sup>、太阳能电池<sup>[6-7]</sup>、可拉伸薄膜晶体管<sup>[8-9]</sup>、传感器<sup>[10-11]</sup>等领域有着广阔的应用前景。SWCNTs分为半导体型单壁碳纳米管(s-SWCNTs)和金属型单壁碳纳米管(m-SWCNTs),其中s-SWCNTs具有比传统半导体更高的载流子迁移率,在场效应晶体管、印刷薄膜晶体管、传感器和光电探测器等方面具有广阔的前景<sup>[12-14]</sup>。

目前,直接催化生长的SWCNTs通常会生产约2/3的s-SWCNTs和1/3的m-SWCNTs的混合物,同时伴随无定形碳和残余催化剂等杂质,严重限制了它的光电应用<sup>[15-16]</sup>。因此,高纯度的s-SWCNTs的分选极其重要。聚合物包裹法是一种相对直接且快速的选择。然而,聚合物和SWCNTs之间有较强的范德华力,使得聚合物吸附在碳管表面无法完全脱除,从而影响器件性能,因此需要去除残留的聚合物。利用可裂解聚合物来分离s-SWCNTs是一种可行的策略。

亚胺键是一种高效酸响应基团,酸刺激下可发生断裂。亚胺键聚合物的合成方法具有以下显著优势:(1)无须金属催化剂,从根本上避免了金属杂质的引入;(2)聚合物链可在酸性条件下发生可控裂解,便于后续分离纯化。与传统的共价聚合物相比,这一特性为获得无聚合物残留的高纯度s-SWCNTs提供了新的解决方案。

共轭聚合物分离s-SWCNTs的原理是,s-SWCNTs和m-SWCNTs的极性不同将导致共轭聚合物和m-SWCNTs结合后更容易发生聚集离心沉降下来,从而实现s-SWCNTs的选择性分离。苧基聚合物是最为典型的共轭聚合物,2008年,Hwang等利用聚(9,9-二辛基芴-2,

7-二基)(Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl), PFO)在甲苯中分离不同类型的单壁碳纳米管,这是第一个在分离s-SWCNTs方面表现出良好性能的聚合物<sup>[17]</sup>。长期以来,人们设计了多种PFO基共聚物结构,已有大量其他关于苧基聚合物富集s-SWCNTs的报告<sup>[18-23]</sup>。

Lei等开发了一种以苧和苯环为主链的亚胺键聚合物PF-PD(poly[(9,9-di-n-dodecyl-2,7-fluorendiyl-dimethine)-(1,4-phenylene-dinitrilo-methine)]),它对大直径s-SWCNTs具有较强的分散性,收率高达23.7%,选择性高达99.7%。分离后,聚合物可以在弱酸性条件下解聚成单体被去除,生成无聚合物的s-SWCNTs,这些单体几乎可以被定量地回收,重新合成聚合物,经济且环保<sup>[24]</sup>。Kanimozhi等人在聚苧和联吡啶为主链的亚胺键聚合物PFO-N-BPy中引入了可酸裂解的亚胺键(-HC=N-)以弥补经典分子聚苧和联吡啶偶联的聚合物PFO-BPy不可降解的缺点,并与PFO-BPy进行了比较。结果显示,PFO-N-BPy在分散能力、分选能力和分选手性方面与PFO-BPy相似,但亚胺基团的引入使得其具有在酸作用下完全解聚成可回收单体的优势<sup>[25]</sup>。Xu等合成了咪唑基团和苧基团通过亚胺键连接的六种聚合物<sup>[26]</sup>。其中,十二烷基苧与双链咪唑亚胺键的组合对HiPCO-s-SWCNTs和Arc-s-SWCNTs表现出高效的分离效果,并且可以实现有效的酸刺激脱除,释放出表面干净的s-SWCNTs。

噻吩环为富电子基团,通过在主链中加入更多噻吩单元,聚合物将与单壁碳纳米管发生更强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,较强的相互作用增加了单壁碳纳米管与聚合物之间的电荷转移,从而提高了选择性<sup>[27-28]</sup>。Lee团队研究了噻吩基聚合物对单壁碳纳米管的包裹和分选能力,发现与聚苧分选能力相当<sup>[29-31]</sup>,He等合成咪唑和噻吩(PCT)与咪唑和双噻吩(PCT2)交替连接的聚合物,证明两种聚合物都可以在甲苯中富集高纯度(>99%)的s-SWCNTs<sup>[32]</sup>。

综上,本论文我们开发了亚胺键连接的苧

基聚合物,并且引入单噻吩和联噻吩,得到了两种酸刺激可裂解聚合物(方案1),并且系统研究了它们对s-SWCNTs选择性分离及聚合物的脱除。为寻找对s-SWCNTs有良好分选能力且能够在外界刺激下发生降解的共轭聚合物的开发奠定了实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 材料和仪器

ZF-5 手提紫外灯;WFH-204B 离心机;3K15 SB-4200DTD 超声波清洗机;NanoLog® 近红外荧光光谱仪;PL-GPC50 GPC 凝胶渗透色谱仪;BSA423S-CW 电子天平;RE-2000B 旋转蒸发仪;BRUKER AVANCE III 600MHz 核磁共振仪;UH5700 紫外-可见-近红外分光光度仪;MS-H-ProA 磁力搅拌器。

### 1.2 目标分子的合成和表征

#### 1.2.1 化合物M1的合成和表征

在室温条件下,于100 mL圆底烧瓶中依次加入叠氮化钠(0.34 g, 5.0 mmol)和五水合硫酸铜(II)(0.05 g, 0.2 mmol),加入8 mL甲醇使固体分散。随后加入9,9-二辛基苄-2,7-二硼酸(0.51 g, 1.0 mmol),所得反应混合物于室温敞口搅拌48 h。反应完成后,用石油醚(150 mL)萃取产物,减压浓缩有机相,得到淡黄色固体2,7-二叠氮基-9,9-二辛基苄粗产物。以石油醚为洗脱剂,经硅胶柱层析纯化后获得乳白色粉末状产物0.39 g,收率79%。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.60 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.03-6.86 (m, 2H), 1.95-1.88 (m, 2H), 1.27-1.01 (m, 11H), 0.82 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.56 (s, 2H)。

#### 1.2.2 化合物P1的合成和表征

在干燥的100 mL圆底烧瓶中加入2,7-二叠氮基-9,9-二辛基苄(M1, 95 mg, 0.2 mmol)和2,2'-联噻吩-5,5'-二甲醛(M2, 45 mg, 0.2 mmol)。抽真空后充入氮气,在氮气保护下加入20 mL无水甲苯。持续通氮气鼓泡30 min以除去溶解氧,随后加入三丁基膦(99  $\mu$ L, 0.4 mmol)。加入三丁基膦后,反应液立即由无色变为暗红色,并伴有氮气生成,表明膦腈中间体的形成。将反应混合物加热至80  $^{\circ}$ C反应

72 h,直至甲苯体积减少约一半。反应停止后,所得黏稠液体在甲醇中沉淀,经抽滤得到黄色固体(84 mg),真空干燥24 h,最终产率为63%。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Dichloromethane-*d*2)  $\delta$  8.67 (s, 2H), 7.70 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.45 (d,  $J = 4.1$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H), 7.28 (s, 2H), 2.01 (s, 4H), 1.20 (t,  $J = 7.2$  Hz, 5H), 1.08 (d,  $J = 36.9$  Hz, 15H), 0.83 (s, 2H), 0.82 (s, 3H), 0.80 (s, 1H), 0.66 (s, 4H)。

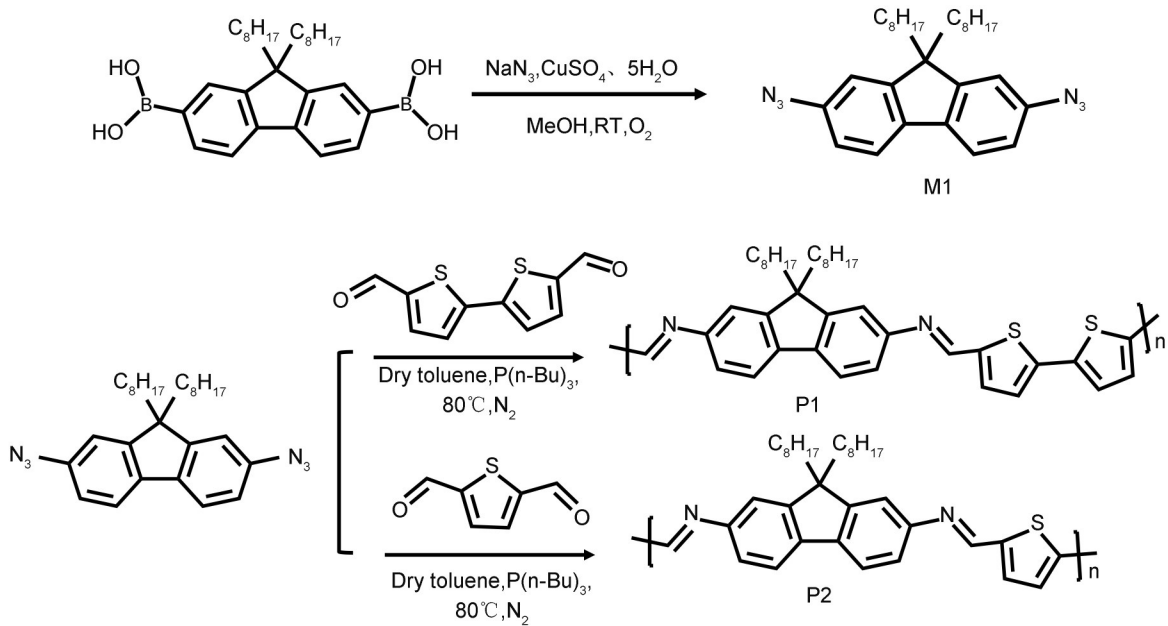
#### 1.2.3 化合物P2的合成和表征

在干燥的100 mL圆底烧瓶中加入2,7-二叠氮基-9,9-二辛基苄(M1, 120 mg, 0.5 mmol)和2,5-噻吩二甲醛(M3, 35 mg, 0.5 mmol)。抽真空后,在氮气保护下加入20 mL无水甲苯。持续通氮气鼓泡30 min以除去溶解氧,然后加入三丁基膦(124  $\mu$ L, 1.0 mmol)。加入后,反应液立即由无色变为暗红色,并伴有氮气生成,表明膦亚胺中间体的形成。将反应混合物加热至80  $^{\circ}$ C并搅拌72 h,直至溶剂体积减少约一半。反应完成后,将所得黏稠液体滴加至甲醇中沉淀,经抽滤得到黄色固体80 mg,真空干燥24 h,最终产率为24%。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Dichloromethane-*d*2)  $\delta$  8.75 (s, 2H), 7.76 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.35-7.31 (m, 4H), 2.08 (s, 4H), 1.21 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 1.09 (s, 14H), 0.82 (s, 6H), 0.68 (s, 4H)。

## 1.3 测试样品的配制

### 1.3.1 不同P/SWCNTs比例分散液的制备

取3 mL甲苯到玻璃瓶中,分别加入合成的聚合物(P1、P2)0.5 mg、1.0 mg、2.0 mg、3.0 mg、4.0 mg,超声5 min使聚合物完全溶解,然后加入0.5 mg SWCNTs原料,将混合液超声处理40 min(超声机480 W),同时用冰浴进行外部冷却。然后用移液枪将分散液移取到10 mL离心管中,在10  $^{\circ}$ C以10 000 r/min(8 600 g)离心30 min。离心结束后收集80%体积上清液以获得稳定的P/SWCNTs分散体,然后对其进行紫外-可见-近红外光谱测试。为了比较聚合物的选择性分选能力,将SWCNTs原料直接分散在NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)中作为对



方案1 M1、P1、P2的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of M1, P1, P2

比,该分散剂没有选择s-SWCNTs的能力。

### 1.3.2 不同浓度分散液(P:SWCNTs=1:1)的制备

选取P:SWCNTs=1:1比例,配置不同浓度的分散液。在3 mL 甲苯中,先加入聚合物超声5 min使聚合物完全溶解,然后加入定量原始SWCNTs,分别配置分散液浓度为0.2 mg/mL、0.3 mg/mL、0.5 mg/mL、1.0 mg/mL、2.0 mg/mL,之后将P/SWCNTs混合液超声处理40 min(超声机480 W),同时用冰浴进行外部冷却,进行控温。接下来用移液枪将分散液移取到10 mL离心管中,在10 °C以10 000 r/min(8 600 g)离心30 min。收集80%体积上清液进行紫外-可见-近红外光谱测试。

## 2 实验结果

### 2.1 聚合物分子量测试

室温条件下,我们采用凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)以四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)作为流动相对聚合物P1、P2的分子量和分子量分布进行了测试,测试结果如表1所示。

### 2.2 聚合物P1和P2的红外光谱

如图1所示,通过傅里叶变换红外光谱对聚合物P1和P2进行了表征,从图中可以看出,在 $2\ 100\text{ cm}^{-1}$ 处显示 $-\text{N}_3$ 的伸缩振动峰,强度

极弱, $1\ 616\text{ cm}^{-1}$ 处的信号峰归属于C=N的伸缩振动峰,且强度较强。证明了一 $\text{N}_3$ 已经发生了反应,两种聚合物中亚胺键已成功生成。

表1 聚合物P1、P2的数均分子量( $M_n$ )、重均分子量( $M_w$ )和多分散性指数(PDI)

Table 1 Number-average molecular weight ( $M_n$ ), weight-average molecular weight ( $M_w$ ), and polydispersity index (PDI) of polymers P1 and P2

聚合物名称	数均分子量 ( $M_n$ )	重均分子量 ( $M_w$ )	多分散性指数 (PDI)
P1	13 617	28 342	2.08
P2	16 736	121 903	7.28

### 2.3 聚合物光学和可裂解性质研究

为验证所合成聚合物中亚胺键的可裂解性,将聚合物溶解于THF,加入20  $\mu\text{L}$ 三氟乙酸(Trifluoroacetic Acid, TFA)充分反应后考察紫外-可见吸收光谱的变化。P1加入TFA后,溶液颜色由黄色迅速变为淡粉色(图2)。其最大吸收峰位于475 nm,与P2一致,P1和P2的共轭体系大小基本相同。P1在475 nm处吸收峰强度显著降低,并在350 nm和550 nm处出现新峰。其中,350 nm峰与单体醛M2的吸收峰吻合,证实亚胺键发生断裂。类似地,P2加入20  $\mu\text{L}$  TFA后,475 nm峰减弱,300 nm处出现单体醛特征峰,进一步支持裂解机制。

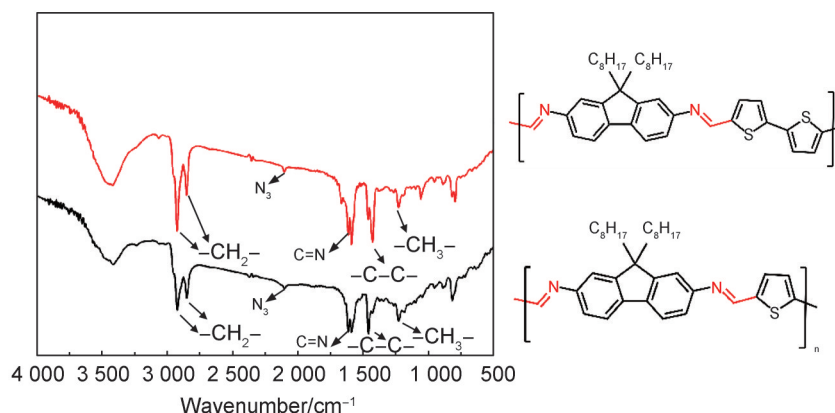


图1 P1、P2的红外光谱图

Fig. 1 Comparison of FT-IR spectra between P1 and P2

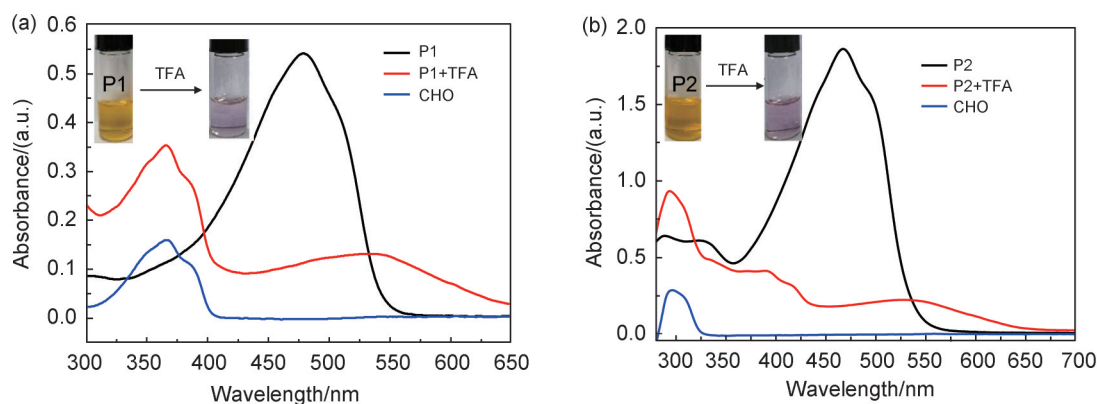


图2 亚胺键聚合物的酸刺激裂解1 min后吸收光谱的变化

(a) 聚合物P1加酸前后 (b) 聚合物P2加酸前后

Fig. 2 Absorption spectrum changes of depolymerization process for imine polymers in one minute

(a) P1 solution before and after TFA addition; (b) P2 solution before and after TFA addition

### 3 分析与讨论

#### 3.1 聚合物对Arc-SWCNTs的分离

##### 3.1.1 不同P/SWCNTs比例对分离s-SWCNTs的影响

鉴定P/SWCNTs混合物纯度最方便的方法是UV-vis-NIR光谱。不同类型的SWCNTs在吸收光谱中呈现不同的特征峰。特定的SWCNTs吸收峰都是由范霍夫奇点的带间跃迁引起的特定跃迁能量。SWCNTs中存在范霍夫奇点的结构,主要是由碳管的直径引起的,对于Arc-tube直径在1.2 nm~1.7 nm,吸收光谱主要表现在380 nm~2 000 nm,可以观察到四个谱带,其中s-SWCNTs的( $S_{11}$ ) 在1 400 nm~1 900 nm, ( $S_{22}$ ) 在800 nm~1 150 nm, ( $S_{33}$ ) 在450 nm~600 nm, 而m-SWCNTs的( $M_{11}$ ) 在600 nm~850 nm。图中没有显示1 600 nm以上区域的吸收峰,因为

在1 650 nm~1 780 nm处有甲苯溶剂峰。

为了更好地了解P1和P2对Arc-SWCNTs选择性分散的有效性,我们固定SWCNTs浓度为0.5 mg/3 mL,系统研究了P/Arc-SWCNTs的不同配比对分选后s-SWCNTs纯度和产率的影响。

如图3(a)所示,当P1配比较低(P1:SWCNTs=1:1或2:1)时, $S_{22}$ 区特征峰信号微弱, $M_{11}$ 区吸收峰也较为平缓。随着P1浓度提升, $S_{22}$ 区逐渐显现出强烈的精细结构特征峰,表明SWCNTs的分散浓度显著提高,这为P1对s-SWCNTs的选择性分散提供了直接证据。值得注意的是, $S_{33}$ 区特征峰的缺失可归因于其与聚合物最大吸收峰的重叠效应。图3中P1/s-SWCNTs分散体系颜色的梯度变化(从黄色到黄棕色)直观地印证了这一浓度依赖关系。对比实验显示,经P1包裹的SWCNTs分散液在吸收光

谱上呈现尖锐的精细结构峰,而NMP分散的原始SWCNTs仅表现出宽泛的吸收带,这表明原始样品中仍存在未解离的SWCNTs束。通过图3(c)的归一化分析可见,随着P1比例增加,m-SWCNTs( $M_{11}$ 区)信号强度呈渐进式增强,但其绝对强度始终显著低于NMP分散的原始样品。这些结果共同证明:1)P1对s-SWCNTs具有显著的选择性分离能力;2)低聚合物比例时选择性更优,而高比例时分散效率更高。

如图3(b)和图3(d)所示,P2/s-SWCNTs分散体系的吸收光谱表现出显著差异。与P1体系相比,在相同配比条件下,P2分散液的吸光度明显增强。插图中分散液颜色由黄色到黑色的渐变趋势,直观反映了P2具有更优的SWCNTs分散能力,可获得更高产率的s-SWCNTs。我们推测这一现象源于P2分子结构中单噻吩-苄骨架与SWCNTs之间更强的 $\pi-\pi$ 相互作用。

然而,归一化光谱分析(图3(d))揭示了一

个重要现象:在相同比例下,P2分散上清液的 $M_{11}$ 区出现明显突起,表明体系中残留更多m-SWCNTs。这一结果形成有趣的对比:虽然P2展现更优异的分散性能,但其选择性却逊于P1。综合来看,P1在分选纯度方面更具优势,而P2在分散效率方面表现更突出。由GPC(表2)测试结果我们可以知道P2的分子量远远大于P1,所以虽然联噻吩的共轭性和富电子性能优于单噻吩,但聚合物整体共轭链的拓展更加有利于对碳管的分散能力的增强,但也因为P2的分子量提高对金属型碳管也有一定的富集,导致纯度降低。

### 3.1.2 不同分散液浓度对分离s-SWCNTs的影响

我们固定聚合物和碳管质量比例为1:1,研究不同浓度范围0.2 mg/mL~2.0 mg/mL对碳管的分离效果。如图4(a)所示,发现随着聚合物浓度从0.2 mg/mL不断增大,P1/s-SWCNTs分散体的吸光度逐渐增加,并且 $M_{11}$

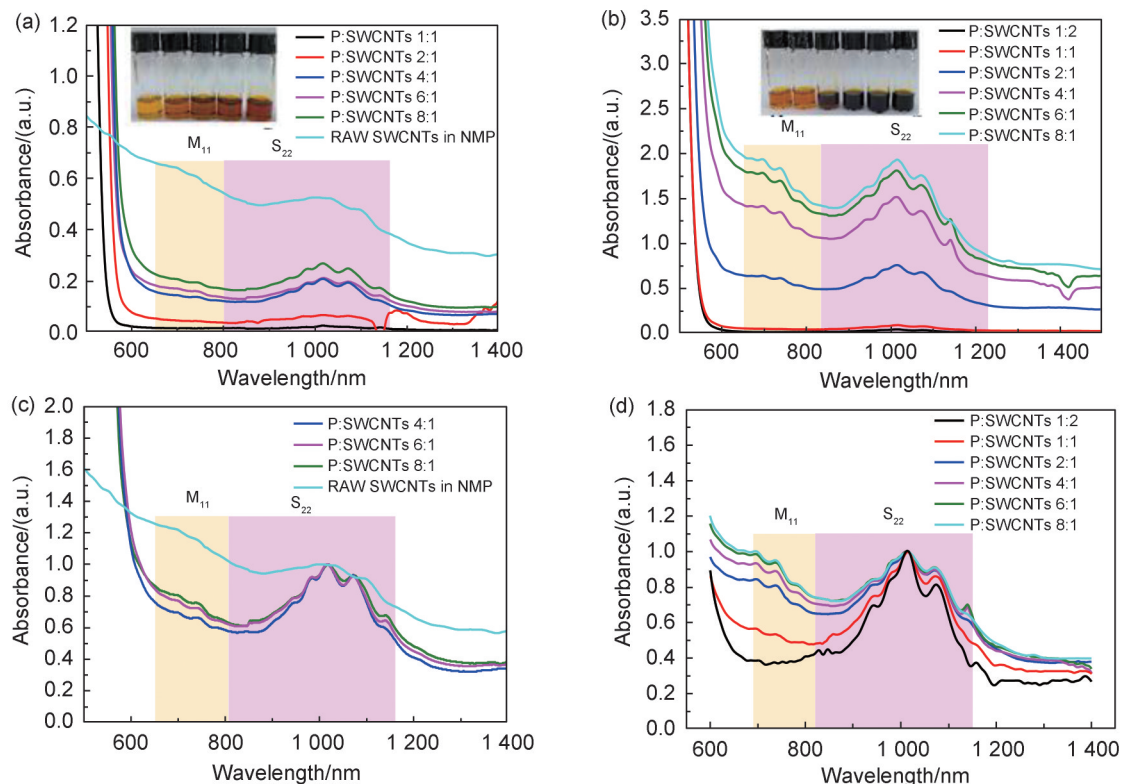


图3 聚合物和碳管比例对分离Arc-s-SWCNTs的影响

(a)不同P1/Arc-SWCNTs比例下分散液的吸收光谱;(b)不同P2/Arc-SWCNTs比例下分散液的吸收光谱;(c)(d)分别为(a)(b)归一化的吸收光谱图

Fig. 3 Affection of polymer/SWCNTs ratio for sorting ability towards Arc-s-SWCNTs

(a) absorption spectra of Arc-SWCNTs dispersion with different P1/SWCNTs ratios; (b) absorption spectra of Arc-SWCNTs dispersion with different P2/SWCNTs ratios; (c) and (d) are normalized absorption spectra for (a) and (b), respectively

表2 实验材料

Table 2 The experiment materials

实验药品	规格	生产厂家
9,9-二辛基芴-2,7-二硼酸	95%	毕得试剂
叠氮化钠	分析纯	阿拉丁试剂
五水硫酸铜(II)	分析纯	阿拉丁试剂
2,2'-联噻吩-5,5'-二甲醛	98%	麦克林试剂
三丁基磷	98%	麦克林试剂
2,5-噻吩二甲醛	97%	麦克林试剂
无水甲醇(Methanol)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
甲苯(TOL)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
四氢呋喃(THF)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
二氯甲烷(DCM)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
乙酸乙酯(EA)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
氘代氯仿(CDCl <sub>3</sub> )	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
氘代二氯甲烷(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
三氟乙酸(TFA)	98%	毕得试剂

区出现深“谷”，与原始SWCNTs相比，分选后SWCNTs的吸收光谱中峰谷比的显著增加，归因于碳质材料、催化剂颗粒和成束SWCNTs的去除。表明在P1/SWCNTs=1:1时，m-SWCNTs基本完全去除。而P2/s-SWCNTs的M<sub>11</sub>区仍有m-SWCNTs的峰，与P1相比较强，表明m-SWCNTs去除不完全。

3.1.3 触发聚合物包裹的Arc-SWCNTs释放过程

在聚合物包裹的分散液样品中，加入少量TFA。将混合物超声10 min，然后用甲苯稀释，以产生释放的纳米管的沉淀物。如图5所示，发现聚合物P1包裹的SWCNTs分散液在没有加入TFA之前是均匀的黄色“溶液”，加入TFA后，由于P1被裂解，原来的黄色“溶液”变

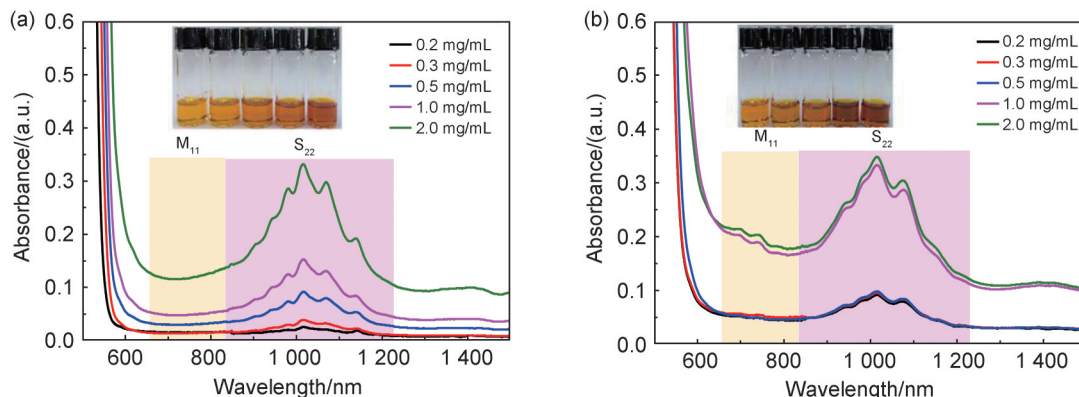


图4 聚合物/Arc-SWCNTs比例为1:1时浓度对分离Arc-s-SWCNTs的影响

(a)P1分散液的吸收光谱;(b)P2分散液的吸收光谱

Fig. 4 Affection of concentration of the carbon when polymer/Arc-SWCNTs ratio at 1 : 1 for sorting ability towards Arc-s-SWCNTs

(a) absorption spectra of P1@Arc-SWCNTs dispersion; (b) absorption spectra of P1@Arc-SWCNTs dispersion



图5 P1@Arc-SWCNTs和P2@Arc-SWCNTs分散液加入TFA并超声后释放Arc-s-SWCNTs

Fig. 5 Release of Arc-s-SWCNTs after the addition of TFA for P1@Arc-s-SWCNTs and P2@Arc-s-SWCNTs dispersions, respectively

成了黑蓝的悬浮液。超声步骤加速了聚合物的降解,并导致释放的纳米管在反应混合物底部析出,静止几分钟后,在玻璃瓶的底部可以看见沉淀下来的SWCNTs。P2/SWCNTs分散液在加入TFA之后,分散液由黄棕色“溶液”变为紫红色悬浮液,SWCNTs悬浮在甲苯中并沉淀在玻璃瓶底部。以上结果表明,包裹在碳管表面的聚合物在酸刺激下确实发生了裂解,将裸露的碳管成功释放。

### 3.2 聚合物对HiPCO-SWCNTs的分离

#### 3.2.1 不同P/SWCNTs比例对分离s-SWCNTs的影响

用合成的两种聚合物P1和P2对HiPCO-SWCNTs进行分散性与选择性分选效果测试,制备了P1/HiPCO-SWCNTs、P2/HiPCO-SWCNTs两种不同的样品。并且研究了它们的紫外-可见-近红外吸收光谱。HiPCO-SWCNTs的吸收光谱分为三个不同的区域:两个半导体区域, $S_{11}$ (830 nm~1 600 nm)和 $S_{22}$ (600 nm~830 nm),以及一个金属 $M_{11}$ (440 nm~600 nm)区域。UV-vis-NIR光谱表明,P1和P2对HiPCO-SWCNTs也是一种很好的选择性分选材料。

如图6所示,与NMP的非选择性分散相比,P/SWCNTs样品在 $S_{11}$ 和 $S_{22}$ 区域产生了多个尖锐的、具有良好分辨的强烈特征峰。值得注意的是,聚合物分选的HiPCO/s-SWCNTs溶液在 $S_{22}$ (600 nm~830 nm)和 $S_{11}$ (830 nm~1 600 nm)区域吸收背景减弱,说明无定形碳和杂质得以

去除。表明聚合物对HiPCO-SWCNTs具有良好的分散能力,并且能够去除大量的无定形碳。但是因为 $M_{11}$ 峰与聚合物的吸收峰在400 nm~600 nm处重合,所以在吸收光谱上无法判断分离的碳管纯度如何,需要拉曼光谱进一步证明。

另外,我们发现在聚合物/碳管比例增大时,两者的分散能力都会得到提升,碳管分散液的颜色逐渐加深,但是P2的分散能力随着聚合物比例的提高得到了极为明显的提升,明显优于P1,证明P2对碳管具有更好的分散能力。这同样也是因为P2的分子量明显优于P1导致的。

#### 3.2.2 不同分散液浓度对分离s-SWCNTs的影响

图7是聚合物和SWCNTs同等质量比(1:1)的情况下,浓度升高的紫外-可见-近红外光谱, $S_{22}$ (600 nm~830 nm)、 $S_{11}$ (830 nm~1 600 nm)区域的尖峰是s-SWCNTs成功分选的证据。这些峰对应于样品中不同直径、不同手性s-SWCNTs的电子跃迁。 $M_{11}$ (450 nm~600 nm)区域与聚合物的吸收峰重叠。随着浓度的增大,P1和P2对半导体单壁碳管的分选能力不断增强。

#### 3.2.3 P1/HiPCO-SWCNTs和P2/HiPCO-SWCNTs分散体的拉曼光谱表征

为了进一步更直观地看出分选的s-SWCNTs是否含有金属型碳管,我们进一步通过拉曼图谱表征。因此,我们将聚合物/碳管的分散液涂在硅片上制备成薄膜进行测试。对初始

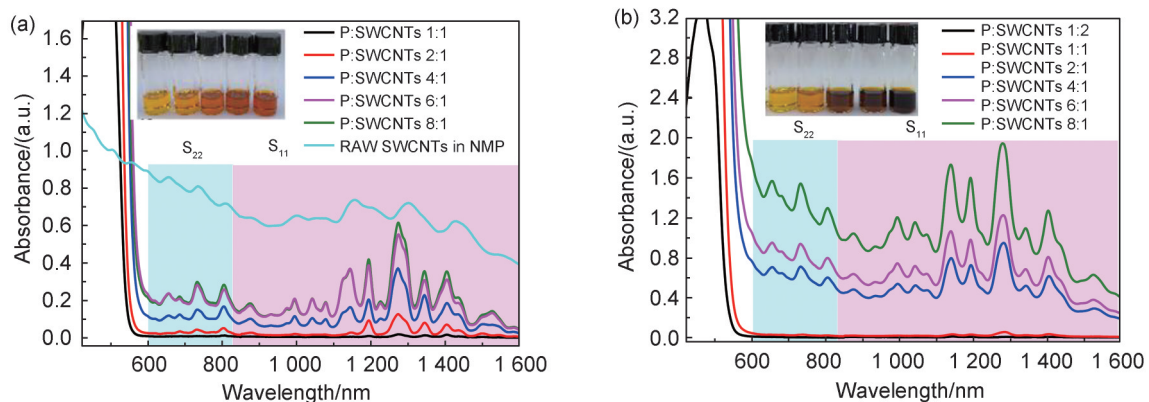


图6 聚合物和碳管比例对分离HiPCO-s-SWCNTs的影响

(a)不同P1/HiPCO-s-SWCNTs比例下分散液的吸收光谱;(b)不同P2/HiPCO-s-SWCNTs比例下分散液的吸收光谱

Fig. 6 Affection of polymer/HiPCO-SWCNTs ratio for sorting ability towards HiPCO-s-SWCNTs

(a) absorption spectra of HiPCO-s-SWCNTs dispersion with different P1/SWCNTs ratios; (b) absorption spectra of HiPCO-s-SWCNTs dispersion with different P2/SWCNTs ratios

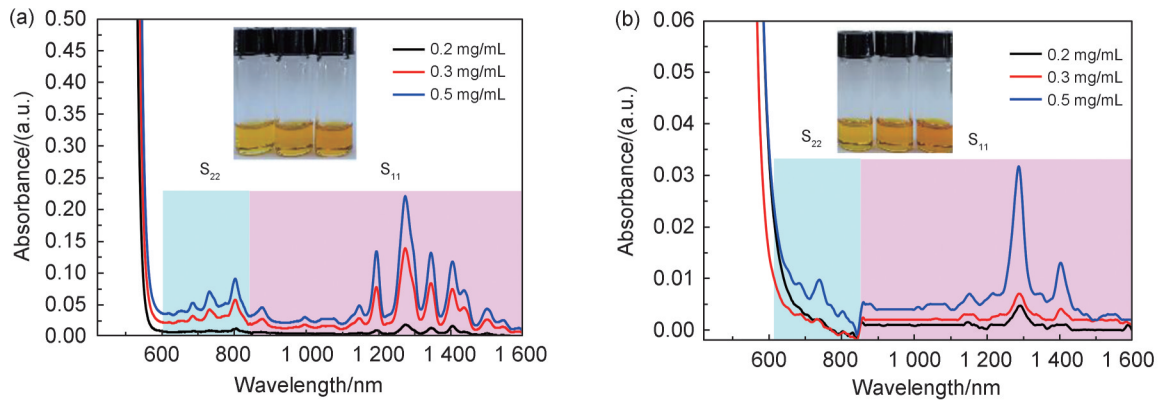


图7 聚合物/HiPCO-SWCNTs比例为1:1时浓度对分离HiPCO-s-SWCNTs的影响  
(a)P1分散液的吸收光谱;(b)P2分散液的吸收光谱

Fig. 7 Affection of concentration of the carbon when polymer/HiPCO-SWCNTs ratio at 1 : 1 for sorting ability towards HiPCO -s-SWCNTs

(a) absorption spectra of P1@ HiPCO-SWCNTs dispersion; (b) absorption spectra of P1@ HiPCO-SWCNTs dispersion

HiPCO-SWCNTs、P1/SWCNTs、P2/SWCNTs 样品进行了共振拉曼光谱测试。在本研究中,使用激发波长为 633 nm 的激光进行拉曼分析。

图 8 显示了样品在每个激发波长下的径向呼吸模式(Radial Breathing Mode, RBM)区域,从 100 到 400  $\text{cm}^{-1}$ 。由图 8 可知,在 633 nm 激发时, m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 均可发生共振。m-SWCNTs 特征出现在约 175  $\text{cm}^{-1}$ ~225  $\text{cm}^{-1}$  处,而 s-SWCNTs 在约 225  $\text{cm}^{-1}$ ~300  $\text{cm}^{-1}$  处出现峰值,在 P2/SWCNTs 样品中观察到 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 特征,金属峰明显减弱但依然有残留,而 P1/SWCNTs 仅观察到 s-SWCNTs 特征,金属峰明显消失,表明 P1 比 P2 对 s-SWCNTs 表现出

更好的选择性分离,这可能是因为 P2 的分子量相对较高导致分散碳管能力好,同时对金属型碳管也有一定的富集,因此纯度降低。

### 3.2.4 聚合物-半导体 s-SWCNTs 分散体的光致发光光谱(Photoluminescence Excitation, PLE)

在激发波长为 550 nm~950 nm 和发射波长为 900 nm~1 600 nm 范围内测试了分选后 HiPCO-SWCNTs 样品的 PLE 图(图 9),以识别分散液样品中 SWCNTs 的种类。PLE 图中的发射强度以红色表示高强度,蓝色表示低强度。s-SWCNTs 的手性种类归属基于 PLE 激发和发射结果及文献数据。实验结果表明制备的 SWCNTs 是十多种不同直径手性 SWCNTs 的

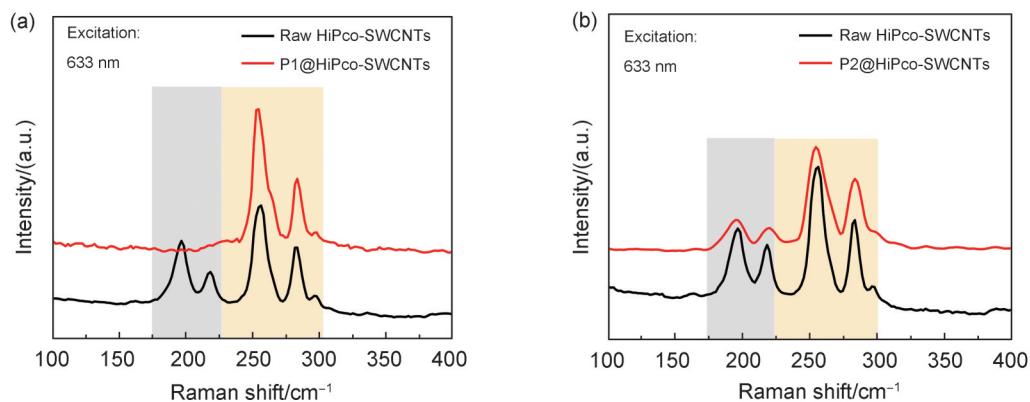


图8 使用 633 nm 激光测试的拉曼光谱 RBM 区域。灰色区域表示 m-SWCNTs 的信号位置,黄色区域表示 s-SWCNTs 的信号位置

(a)P1 分离 HiPCO-s-SWCNTs 样品;(b)P2 分离 HiPCO-s-SWCNTs 样品

Fig. 8 RBM regions of the Raman spectra excited by 633 nm laser. The gray regions represent locations of signals arising from m-SWCNTs, while the yellow regions represent the locations of signals from s-SWCNTs

(a) P1 sorted HiPCO-s-SWCNTs; (b) P2 sorted HiPCO-s-SWCNTs

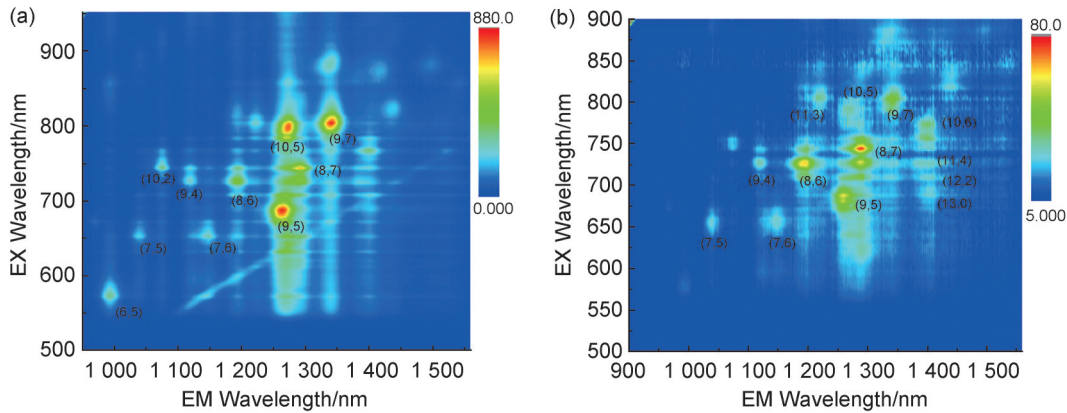


图9 甲苯溶液中聚合物分选HiPCO-s-SWCNTs手性种类的PLE图  
(a)P1@HiPCO-s-SWCNTs分散液;(b)P2@HiPCO-s-SWCNTs分散液

Fig. 9 PLE map of sorted HiPCO s-SWCNTs with different chirality via polymer sorting in toluene solution  
(a) P1@HiPCO-s-SWCNTs dispersion; (b) P2@HiPCO-s-SWCNTs dispersion

混合物, P1对直径约为1 nm的(9, 5)(10, 5)和直径约为1.1 nm的(9, 7)手性SWCNTs的选择性更佳, 说明P1对(9, 5)和(9, 7)手性的SWCNTs表现出高亲和力, 与这两种手性的SWCNTs相互作用更强。图中显示, P2对直径约为1 nm的(8, 7)(8, 6)(9, 5)手性SWCNTs的选择性最强, 其他种类的SWCNTs的荧光强度相对较弱。P1和P2聚合物仅在于骨架中单噻吩和联噻吩的区别, 而表现出对不同碳管的分选能力, P1分选碳管的直径稍大一些, 可能是因为双噻吩聚合物片段的共轭长度较长, 有利于包裹大直径的碳管。这些结果表明, 聚合物骨架的区别确实可以用来控制不同手性的s-SWCNTs的分选。

#### 4 结论

本研究成功合成了两种亚胺键连接的苝基聚合物P1和P2。重点研究了它们对Arc-SWCNTs和HiPCO-SWCNTs的分离性能。通过引入富含电子的噻吩环, 并调控聚合物骨架中噻吩单元数量, 发现联噻吩结构的P1表现出更高的分选纯度, 而单噻吩结构的P2则能实现更高的分散浓度, 实验结果表明, 这是聚合度差异引起的。此外, 两者均展现出优异的手性选择性, P1能够结合直径稍大的碳管, 说明聚合物主链骨架的共轭长度可以影响碳管的分选种类。聚合物在酸刺激下可以发生裂解并且成功实现对干净碳管的释放。本工作为开发可降解型共轭

聚合物在s-SWCNTs方面的分离应用提供了实验依据。

#### 参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. *Nature*, 1991, **354**(6348): 56-58. DOI: 10.1038/354056a0.
- [2] HONG G S, DIAO S, ANTARIS A L, *et al.* Carbon Nanomaterials for Biological Imaging and Nanomedicinal Therapy[J]. *Chem Rev*, 2015, **115**(19): 10816-10906. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00008.
- [3] CUI L F, HU L B, CHOI J W, *et al.* Light-weight Free-standing Carbon Nanotube-silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(7): 3671-3678. DOI: 10.1021/nn100619m.
- [4] AVOURIS P, CHEN Z, PEREBEINOS V. Carbon-based Electronics[J]. *Nat Nanotechnol*, 2007, **2**(10): 605-615. DOI: 10.1038/nnano.2007.300.
- [5] BASU S, HENDLER-NEUMARK A, BISKER G. Role of Oxygen Defects in Eliciting a Divergent Fluorescence Response of Single-walled Carbon Nanotubes to Dopamine and Serotonin[J]. *ACS Nano*, 2024, **18**(50): 34134-34146. DOI: 10.1021/acsnano.4c10360.
- [6] MAZZOTTA G, DOLLMANN M, HABISREUTINGER S N, *et al.* Solubilization of Carbon Nanotubes with Ethylene-vinyl Acetate for Solution-processed Conductive Films and Charge Extraction Layers in Perovskite Solar Cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(1): 1185-1191. DOI: 10.1021/acsnano.4c10360.
- [7] BATMUNKH M, SHEARER C J, BAT-ERDENE M, *et al.* Single-walled Carbon Nanotubes Enhance the Efficiency and Stability of Mesoscopic Perovskite Solar Cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(23): 19945-

19954. DOI: 10.1021/acsami.7b04894.
- [8] ZHOU C S, ZHAO J W, YE J, *et al.* Printed Thin-film Transistors and NO<sub>2</sub> Gas Sensors Based on Sorted Semiconducting Carbon Nanotubes by Isoindigo-based Copolymer[J]. *Carbon*, 2016, **108**: 372–380. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.07.035.
- [9] XU W J, LI M, TANGE M, *et al.* Printed Thin Film Transistors with 108 on/off Ratios and Photoelectrical Synergistic Characteristics Using Isoindigo-based Polymers-enriched (9, 8) Carbon Nanotubes[J]. *Nano Res*, 2022, **15** (6): 5517–5526. DOI: 10.1007/s12274-022-4246-1.
- [10] YU C, YANG D, KANG K M, *et al.* Effect of Various Parameters on Sorting Semiconducting Carbon Nanotubes Using Polyfluorene for High-performance Field-effect Transistors[J]. *Org Electron*, 2025, **139**: 107209. DOI: 10.1016/j.orgel.2025.107209.
- [11] GUO C, OUYANG J Y, SHIN H, *et al.* Enrichment of Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes with Indigo-fluorene-based Copolymers and Their Use in Printed Thin-film Transistors and Carbon Dioxide Gas Sensors[J]. *ACS Sens*, 2020, **5**(7): 2136–2145. DOI: 10.1021/acssensors.0c00764.
- [12] MARUYAMA T. Current Status of Single-walled Carbon Nanotube Synthesis from Metal Catalysts by Chemical Vapor Deposition[J]. *Mat Express*, 2018, **8** (1): 1–20. DOI: 10.1166/mex.2018.1407.
- [13] KITIYANAN B, ALVAREZ W E, HARWELL J H, *et al.* Controlled Production of Single-wall Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of CO on Bimetallic Co – Mo Catalysts[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, **317**(3/4/5): 497–503. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)01379-2.
- [14] XU Z W, QIU L, DING F. The Kinetics of Chirality Assignment in Catalytic Single-walled Carbon Nanotube Growth and the Routes towards Selective Growth[J]. *Chem Sci*, 2018, **9**(11): 3056–3061. DOI: 10.1039/C7SC04714B.
- [15] DOWGIALLO A M, MISTRY K S, JOHNSON J C, *et al.* Probing Exciton Diffusion and Dissociation in Single-walled Carbon Nanotube-C(60) Heterojunctions [J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, **7**(10): 1794–1799. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b00604.
- [16] 郑苗苗, 李亚辉, 姚建, 等. 不同手性单壁碳纳米管分离及其场效应晶体管性能研究[J]. *半导体光电*, 2020, **41**(3): 344. DOI: 10.16818/j.issn1001-5868.2020.03.009.
- ZHENG M M, LI Y H, YAO J, *et al.* Research on Separation of Different Chiral Single-walled Carbon Nanotube and the Performance of Field Effect Transistors[J]. *Semicond Optoelectron*, 2020, **41**(3): 344. DOI: 10.16818/j.issn1001-5868.2020.03.009.
- [17] HWANG J Y, NISH A, DOIG J, *et al.* Polymer Structure and Solvent Effects on the Selective Dispersion of Single-walled Carbon Nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(11): 3543–3553. DOI: 10.1021/ja0777640.
- [18] TALSMA W, YE G, LIU Y R, *et al.* Efficient Selective Sorting of Semiconducting Carbon Nanotubes Using Ultra-narrow-band-gap Polymers[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, **14**(33): 38056–38066. DOI: 10.1021/acsami.2c07158.
- [19] TANGE M, OKAZAKI T, IJIMA S. Selective Extraction of Large-diameter Single-wall Carbon Nanotubes with Specific Chiral Indices by Poly(9, 9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(31): 11908–11911. DOI: 10.1021/ja204698d.
- [20] YANG X S, LIU T H, LI R M, *et al.* Host-guest Molecular Interaction Enabled Separation of Large-diameter Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, **143**(27): 10120–10130. DOI: 10.1021/jacs.1c02245.
- [21] POCHOROVSKI I, WANG H L, FELDBLYUM J I, *et al.* H-bonded Supramolecular Polymer for the Selective Dispersion and Subsequent Release of Large-diameter Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(13): 4328–4331. DOI: 10.1021/jacs.5b01704.
- [22] LEMASSON F, TITTMANN J, HENNRICH F, *et al.* Debundling, Selection and Release of SWNTS Using Fluorene-based Photocleavable Polymers[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(26): 7428. DOI: 10.1039/c1cc11400j.
- [23] IMIN P, IMIT M, ADRONOV A. Supramolecular Functionalization of Single-walled Carbon Nanotubes (SWNTS) with a Photoisomerizable Conjugated Polymer[J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(12): 5045–5050. DOI: 10.1021/ma300403q.
- [24] LEI T, CHEN X Y, PITNER G, *et al.* Removable and Recyclable Conjugated Polymers for Highly Selective and High-yield Dispersion and Release of Low-cost Carbon Nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(3): 802–805. DOI: 10.1021/jacs.5b12797.
- [25] KANIMOZHI C, BRADY G J, SHEA M J, *et al.* Structurally Analogous Degradable Version of Fluorene-bipyridine Copolymer with Exceptional Selectivity for Large-diameter Semiconducting Carbon Nanotubes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(46): 40734–40742. DOI: 10.1021/acsami.7b14115.
- [26] XU L, VALÁŠEK M, HENNRICH F, *et al.* Degradable Fluorene- and Carbazole-based Copolymers for Selec-

- tive Extraction of Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes[J]. *Macromolecules*, 2021, **54**(9): 4363–4374. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00465.
- [27] RICE N A, SUBRAHMANYAM A V, COLEMAN B R, *et al.* Effect of Induction on the Dispersion of Semiconducting and Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes Using Conjugated Polymers[J]. *Macromolecules*, 2015, **48**(15): 5155–5161. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00631.
- [28] YU X, ADRONOV A. Conjugated Polymers with Self-immolative Sidechain Linkers for Carbon Nanotube Dispersion (Small 28/2024) [J]. *Small*, 2024, **20**(28): 2470214. DOI: 10.1002/smll.202470214.
- [29] LEE D T, CHUNG J W, PARK G, *et al.* Effect of Semiconductor Polymer Backbone Structures and Side-chain Parameters on the Facile Separation of Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes from As-synthesized Mixtures[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **429**: 264–271. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.137.
- [30] FEI Z P, PATTANASATTAYAVONG P, HAN Y, *et al.* Influence of Side-chain Regiochemistry on the Transistor Performance of High-mobility, All-donor Polymers [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(43): 15154–15157. DOI: 10.1021/ja508798s.
- [31] WANG P I, TSAI C Y, HSIAO Y J, *et al.* High-purity Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes via Selective Dispersion in Solution Using Fully Conjugated Polytriarylamine[J]. *Macromolecules*, 2016, **49**(22): 8520–8529. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01991.
- [32] HE Y, LUO H X, JIN H H, *et al.* Thiophene-containing Polymer on Sorting Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes[J]. *Polymer*, 2018, **159**: 59–63. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.11.011.