DOI:10.20038/j.cnki.mra.2024.000216



光致异构分子修饰改性富勒烯复合材料的合成及性能研究

张哲文,黎汉江,王婷,罗文*

(广东工业大学材料与能源学院,广东广州 510006)

摘要: C_{60} 富勒烯为零维碳纳米材料,具有笼状空间结构和优异物化特性(如超导、光催化等),在能源、电子、医药及太阳能等领域中具有极大应用潜力。然而, C_{60} 自身特殊的分子结构决定了其本征较差的溶解性和加工性能,限制了其实际应用。因此,高效的表面修饰和表面功能化成为 C_{60} 复合材料当今的研究热点。针对传统 C_{60} 复合材料制备方法需要使用有机溶剂、产率不高的现状,提出了一种简便的水相合成法,即通过表面羟基化和自由基加成反应,合成具有光敏特性的偶氮苯分子修饰的富勒烯复合材料AZOC-FC₆₀。利用红外光谱、X射线光电子能谱、紫外可见光谱等技术,对复合材料的结构和光致异构特性进行表征。结果表明,AZOC-FC₆₀复合材料中,AZOC与FC₆₀复合材料均结枝方式,AZOC分子的功能密度约为1:41(即每41个C原子接枝1个AZOC分子),使AZOC-FC₆₀复合材料具有较高的功能密度。AZOC-FC₆₀复合材料的结构与FC₆₀类似,为球状团聚结构,但其表面凹凸不平,这是由于AZOC接枝在FC₆₀表面所导致。通过增强分子间相互作用,提高了AZOC-FC₆₀复合材料的光响应特性和结构稳定性,使其回复半衰期提高了4个数量级。综上研究,开发了一种工艺简便的富勒烯复合材料的水相合成法,极大拓展了该复合材料在光热存储/光催化等领域中的应用潜力。

关键词:富勒烯;C₆₀;表面修饰;表面功能化;水相合成;光响应特性;结构稳定性;回复半衰期
 中图分类号:TQ317
 文献标志码:A
 文章编号:1673-9981(2024)02-0329-06

引文格式:张哲文,黎汉江,王婷,等.光致异构分子修饰改性富勒烯复合材料的合成及性能研究[J].材料研究与应用,2024, 18(2):329-334.

ZHANG Zhewen, LI Hanjiang, WANG Ting, et al. Synthesis and Performance Study of Modified Fullerene Composite by Photo-Isomerization Molecule[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(2): 329-334.

0 引言

碳纳米笼状分子于1965年被提出,于1985年首次被成功合成^[1]。零维富勒烯纳米材料因卓越的化 学和物理性质在材料科学、电子学和纳米技术等领 域中极具应用价值,引起了科学家们广泛地研究和 关注。富勒烯纳米材料由五元环和六元环(以及少 量七元环)复合组成各种特殊的结构形貌,如球状、 管状、椭球状等,通常包括几十个至几百个碳原子。 其中,C₆₀富勒烯具有完美的球形对称结构,表现出 非凡的物化特性(如超导、光催化),在许多领域中具 有广泛的应用价值。然而,C₆₀富勒烯自身特殊的分 子结构导致其溶解性和加工性能较差,从而限制了 其实际应用。因此,如何实现高效的表面修饰和功 能化是C₆₀基纳米复合材料的研究热点。

偶氮苯是一类具有光致异构特性的化合物,其 分子结构以偶氮基团(-N=N-)为中心,两侧连 接苯环(或改性的类苯环结构)。通常情况下,偶氮 苯处于低能态的反式构型(trans-AZO),在光诱导下 吸收能量,发生反-顺异构化而转变为高能态的顺式 (cis-AZO)构型^[2],两者之间的能极差可用于储能。 高能态的 cis-AZO可克服热势全,变回初始的 trans-AZO,从而完成一个异构化过程。由于 AZO 分子 本身的热势全极低,导致其回复半衰期极短,一般仅 为几秒钟到几分钟,因此其应用受限^[3]。基于分子 设计,利用具有光响应特性的 AZO 修饰制备 C₆₀基 复合材料,一方面可以保留 C₆₀光致异构特性,另一

收稿日期:2023-12-04

基金项目:广州市科技计划项目(202201010292);国家自然科学基金项目(51803036)

作者简介:张哲文,本科生,研究方向为分子储能。E-mail:z896485845@163.com。

黎汉江,硕士研究生,研究方向为分子储能和导热。E-mail:774346970@qq.com。

通信作者:罗文,博士,副教授,研究方向为分子储能材料及有机无机纳米功能材料。E-mail:wenluo@gdut.edu.cn。

方面可以通过分子间相互作用调节AZO本身的能 级差和热势垒,实现二者的有机互补,从而优化 AZO-C₆₀复合材料的性能并拓展其应用领域。制备 AZO-C₆₀复合材料的方法有很多^[4-5],现有的研究主 要分为两大类。一类,保留C₆₀共轭结构的非共价复 合方式,包括 π 一 π 相互作用、溶液自组装、高分子表 面封装等。另一类,部分影响C₆₀共轭结构的共价复 合方式,包括酯化/酰胺化反应、C=C或C-C的表 面加成反应等。近年来,科学家们通过共价键合策 略合成了各种结构和吸收特性的AZO-C₆₀复合材 料,如树枝状AZO-C₆₀复合材料^[6]、可见光吸收较强 的AZO-C₆₀复合材料^[7]、推拉电子结构的AZO-C₆₀ 复合材料^[8]。然而,合成策略需在有机体系中完成, 并且合成过程复杂、产率低。

本文通过表面羟基化制备改性富勒烯(FC₆₀), 以提高其分散性及后续的水相合成,再通过自由基 加成反应,在水相中将4-氨基-2,6-二甲基-4'-羧基-偶氮苯(AZOC)共价接枝在改性的C₆₀上,最终制备 得到 AZOC-FC₆₀复合材料。利用红外、X射线光电 子能谱和紫外可见光谱等方法,对AZOC-FC₆₀复合 材料的结构和光致异构特性进行表征。

1 试验部分

1.1 FC₆₀的制备

首先,称取 60 mg 的 C_{60} 固体粉末倒入 100 mL 圆底烧瓶中,再缓慢加入 60 mL 的混合酸溶液 (V_{H,SO_i} : V_{HNO_3} =3:1),在冰浴中用超声分散得到墨 绿色悬浮液,接着在 90 ℃下搅拌反应 6 h,直到 C_{60} 完全溶解,待溶液冷却后再将其缓慢加入到适量的 冰水中,随后滴加 NaOH溶液,以调节 pH 值直到溶 液变成不透明,接着在室温下静置 24 h。最后,经过 多次离心及 NaOH 洗涤沉淀、过滤、真空干燥,得到 F C_{60} 固体粉末,并将其用超声分散,得到 F C_{60} 分散 液(1 mg·mL⁻¹)。

1.2 AZOC-FC₆₀复合材料的制备

AZOC分子的合成按照文献[9]的具体步骤进行,其中所有分散和反应步骤均在冰浴下进行。首先,称取 80 mg 的氢氧化钠、138 mg 的亚硝酸钠、538 mg 的 AZOC 固体粉末于 250 mL 的平底烧杯中,随后加入 25 mL 的去离子水,通过搅拌使其分散均匀。然后,将其逐滴加入到 25 mL 的 HCl溶液中(0.32 mol·L⁻¹),搅拌反应1 h后得到重氮盐溶液,接着将重氮盐溶液缓慢滴加到 50 mL 的 FC₆₀分散液中,再用饱和 NaHCO₃调节溶液 pH 值为弱酸性,搅拌 2 h 后在室温下反应过夜。最后,将反应沉淀经

真空抽滤,以及多次洗涤(去离子水、丙酮和DMF), 真空干燥24h后得到AZOC-FC₆₀复合材料。

1.3 材料表征

材料的微观结构表征设备,包括 Nicolet 6700型 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet)、TU-1901型 紫外可见分光光度计(北京普析通用)、Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific)、SU8010型扫描电子显微镜(日本,日立) 和 JEM-2100型透射电子显微镜(日本电子株式 会社)。

2 结果及讨论

2.1 FT-IR分析

图 1 为 AZOC、FC₆₀和 AZOC-FC₆₀复合材料的 FT-IR 谱图。从图 1 可见: FC₆₀在 520、570、1 180 和 1 427 cm⁻¹处存在的特征吸收峰归属于 C₆₀的伸缩 振动峰, 而在 1 382、1 070 和 3 450 cm⁻¹处存在的特 征吸收峰归属于一C一O一H、一C一O和一OH 官 能团,表明 FC₆₀上含有一定量的含氧官能团^[10]; AZOC-FC₆₀复合材料除了具有 FC₆₀的所有特征峰 外,还在 2 923 和 2 854 cm⁻¹处出现了一C一H的弯 曲振动峰,这来自于 AZOC 上的一CH₃ 官能团;此 外,相比于 AZOC 在 3 374 和 3 226 cm⁻¹处的一NH₂ 特征峰,在 AZOC-FC₆₀复合材料中对应的特征吸收 峰均消失,这说明了 AZOC 是通过自由基加成反应 和共价复合在 FC₆₀上的^[11]。综上所述可知, AZOC-FC₆₀复合材料已被成功合成。





2.2 XPS分析

图 2为 FC₆₀和 AZOC-FC₆₀复合材料的 XPS 谱图。从图 2(a)的 XPS 全谱图可以看出,相比于

FC₆₀, AZOC-FC₆₀多出了N元素, 这归属于接枝的 AZOC分子中的-N=N-。AZOC-FC₆₀中O元素 的含量(质量分数,下同)为12.6%,相比于FC₆₀的 O含量7.31%增加了5.29%, 这是由于接枝的 AZOC分子中的-COOH官能团。从图2(b) AZOC-FC₆₀复合材料的N1s谱图可以看出,



AZOC-FC₆₀仅在 399.8 eV 处有一种化学键,这归属于-N=N-或-N-C键^[12],而没有-N-H键^[13],证明了重氮化和自由基反应的共价接枝。同时,根据N元素含量5.29%,计算可得AZOC-FC₆₀中AZOC分子的功能密度约为1:41,相当于每41个C原子上接枝了1个AZOC分子。



(a)—FC₆₀和AZOC-FC₆₀全谱图;(b)—AZOC-FC₆₀的N1s谱图。
(a)—survey spectrum of FC₆₀ and AZOC-FC₆₀;(b)—N1s region of AZOC-FC₆₀.

图 2 XPS 谱图 Figure 2 XPS spectra

2.3 TEM 分析

图 3 为 FC₆₀和 AZOC-FC₆₀的高分辨 TEM 图像 和选区电子衍射图。从图 3(a)可以看出,FC₆₀基本 呈球状团聚结构,并且尺寸较均匀,这是由于FC₆₀表 面的含氧基团之间存在分子间氢键,即FC₆₀的衍射 图中的点状和部分环状晶格,表明表面羟基化后的 C₆₀仍然保持一定的结晶性^[14]。从图 3(b)可以看出: AZOC-FC₆₀复合材料与FC₆₀类似,保留了球状的团 聚结构,但表面出现了突出的阴影,这是因为成功接 枝 AZOC 分子的结果;不同于 FC₆₀, AZOC-FC₆₀表 面的 AZOC 分子影响了 FC₆₀的共轭结构,导致其结 晶性明显降低,最终其衍射图呈现出环状^[15]。



(a)—FC₆₀;(b)—AZOC-FC₆₀。

图 3 高分辨 TEM 图片和选区电子衍射图 Figure 3 High resolution TEM images and the insets of FTT patterns

2.4 SEM分析

图 4 为 FC₆₀ 和 AZOC-FC₆₀ 的 SEM 图像。从图 4(a)可以看出, FC₆₀ 整体表面比较光滑, 粒径约为

1 μm,这是因为改性后的 FC₆₀在固态下更容易聚 集。从图 4(b)中可以看出,AZOC-FC₆₀仍然保持了 球形的聚集结构,但相比于 FC₆₀,其表面凹凸不平, 这是 AZOC 接枝在 FC₆₀表面所致。



(a)—FC₆₀;(b)—AZOC-FC₆₀.

图 4 SEM 图像 Figure 4 SEM images

2.5 光致异构化分析

通过UV-Vis光谱,可研究AZOC-FC₆₀复合材料的光致异构化性能^[16]。图5为AZOC-FC₆₀复合材料的UV-Vis光谱图。从图5可见:AZOC-FC₆₀在紫外光(UV)激发下由*trans*-AZOC-FC₆₀态转变为*cis*-AZOC-FC₆₀态,其在UV区域的最大吸收峰处的吸光度持续下降,直至转变为*cis*-AZOC-FC₆₀态,整个异构化过程耗时约90 min;在黑暗条件

下,*cis*-AZOC-FC₆₀态复合材料又自发地回复为 *trans*-AZOC-FC₆₀态,耗时约为75h(其半衰期达到 25h),相比于AZOC分子的半衰期^[17]提高了4个数 量级,主要是由于增强的分子间作用,特别是其表面 AZOC分子与相邻的AZOC分子形成氢键作 用^[18-19],从而使其回复热势垒提高。表明,通过水相 合成的AZOC-FC₆₀复合材料具有光响应特性和增 强的结构稳定性,有望应用于光开关及光储能领 域中。



(a)—under irradiation by UV light; (b)—in the darkness after irradiation.

图5 AZOC-FC₀₀在异构化过程中的紫外-可见吸收光谱



3 结论

通过简单的表面羟基化和自由基加成反应,在 水相中成功合成了AZOC-FC₆₀复合材料。通过一 系列测试分析,表征了AZOC-FC₆₀复合材料的化学 结构和微观结构,从而证明了AZOC和FC₆₀之间的 共价接枝方式。通过增强的分子间作用(特别是氢 键)使AZOC与FC₆₀有效复合,从而提高了AZOC- FC₆₀复合材料的光致异构稳定性。AZOC-FC₆₀复 合材料的功能密度达到1:41,其回复半衰期提高了 4个数量级。因此,可认为本文报道的AZOC-FC₆₀ 复合材料的水相合成工艺简单,赋予了C₆₀基复合材 料的光响应性,调节了AZOC的分子储能特性,有 望拓展C₆₀基复合材料在太阳能储热等领域中的 应用。

参考文献:

- [1] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C, et al. C60:buckminsterfullerene[J].Nature, 1985, 318(6042): 162-163
- BANDARA H M, BURDETTE S C.
 Photoisomerization in different classes of azobenzene[J].
 Chemical Society Reviews, 2011, 41(41):1809-1825.
- [3] LUO W, FENG Y Y, QIN C Q, et al. High-energy, stable and recycled molecular solar thermal stora-ge materials using azo/graphene hybrids by optimizing hydrogen bonds [J]. Nanoscale, 2015, 7 (39) : 16214-16221.
- [4] FENG W, LUO W, FENG Y. Photo-responsive carbon nanomaterials functionalized by azobenzene moieties: Structures, properties and application [J]. Nanoscale, 2012, 4(20), 6118-6134.
- [5] LI M, DENG K, LEI S B, et al. Site-selective fabrication of two-dimensional fullerene arrays by usinga supramolecular template at the liquid-solid interface[J]. Angewandte Chemie, 2008, 120(35):6819-6823.
- [6] KAY K Y, HAN K J, YU Y J, et al. Dendritic fullerenes (C₆₀) with photoresponsive azobenzene groups
 [J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(29): 5053-5056.
- [7] EL-KHOULY M E, KIM J H, KAY K Y, et al. Silicon phthalocyanine-azobenzene-[60] fullerene light harvesting pentad: Synthesis, characterization and electron transfer reaction studied by laser flash photolysis[J]. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2013, 17 (11): 1055-1063
- [8] SENTHIL KUMAR K, PATNAIK A. Intramolecular electronic communication in a dimethylaminoazobenzene-fullerene C₆₀ dyad: An experimental and TD-DFT study [J]. Journal of Computational Chemistry, 2010, 31(6):1182-1194.
- [9] 王婷,黄金,陈志锋,等.光响应性偶氮苯-富勒烯纳米 复合材料的水相合成及性能研究[J].功能材料.2019, 50(2):2115-2119.
- [10] CAI F, YANG B, LV X, et al. Mechanically mutable polymer enabled by light[J]. Science Advances, 2022,

8(34):1626.

- [11] XU W, LIU C, LIANG S, et al. Designing rewritable dual-mode patterns using a stretchable photoresponsive polymer via orthogonal photopatterning [J]. Advanced Materials, 2022, 34(31): 2202150.
- [12] HAO Y, GAO L, ZHANG X, et al. Azobenzene crystal polymorphism enables tunable photoinduced deformations, mechanical behaviors and photoluminescence properties [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021,9: 8294-8301.
- [13] ANILA S, SURESH H C. Imidazolium-fulleride ionic liquids-a DFT prediction [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021,23: 20086-20094.
- [14] ARGAMAN U, MAKOV G. Structure and properties of graphullerene: A semiconducting two-dimensional C₆₀ crystal[J]. Computational Materials, 2023, 9: 211.
- [15] CHEN J, WEI P, JU Y, et al. Triggering the vapochromic behavior in C₆₀ via the supramolecular wrapping of st-PMMA[J]. ACS Applied Materials &. Interfaces, 2023, 15(19): 23593-23601.
- [16] JIANG Y, HUANG J, FENG W, et al. Molecular regulation of nano-structured solid-state AZO-SWCNTs assembly film for the high-energy and shortterm solar thermal storage [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 193: 198-205.
- [17] LIU H, TANG J, DONG L, et al. Optically triggered synchronous heat release of phase-change enthalpy and photo-thermal energy in phase-change materials at low temperatures [J]. Advance Functional Materials, 2021, 31: 2008496.
- [18] ZHANG B, FENG Y, FENG W. Azobenzene-based solar thermal fuels: A review[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14: 138.
- [19] DANG T, DONG D, ZHANG J, et al. Thiazolylazopyrazoles as nonsymmetric bis-heteroaryl azo switches: High-yield visible-light photoisomerization and increased Z-isomer stability by O-carbonylation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(24): e202301992.

Synthesis and Performance Study of Modified Fullerene Composite by Photo-Isomerization Molecule

ZHANG Zhewen, LI Hanjiang, WANG Ting, LUO Wen*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Fullerenes are zero-dimensional carbon nanomaterials with cage-like spatial structure and excellent physicochemical properties, especially the extraordinary physical and chemical properties (such as superconductivity, photocatalysis) exhibited by C_{60} fullerenes. Fullerene-based composites have been widely used in energy, electronics, medicine, solar energy and other

fields. However, the special molecular structure of C_{60} makes its solubility and processing property poor, thus limiting its practical application. Therefore, to achieve efficient surface modification and functionalization is the focus of research on C_{60} based nanocomposites. However, due to the limited solubility and processing properties of fullerenes, the traditional preparation methods of fullerene-based composites require organic solvents and the yield is not high. Therefore, a simple aqueous synthesis strategy is proposed. The photoisomerized fullerene composite (AZOC-FC₆₀) was successfully synthesized by surface hydroxylation and free radical addition reaction of fullerene. At the same time, the structure and photoisomerism of the composites were characterized by FT-IR, XPS and UV-vis spectroscopy. The results show that the functional density of AZOC molecule in AZOC-FC₆₀ is about 1:41, which is equivalent to one AZOC molecule grafted on every 41 C atoms, showing a high functional density. the structure of AZOC-FC₆₀ composite is similar to that of FC₆₀, but its surface is uneven caused by the grafting of AZOC on the surface of FC₆₀; the photoresponse and structural stability of AZOC-FC₆₀ composite are improved by 4 orders of magnitude through enhanced intermolecular interaction. The aqueous synthesis process of AZOC-FC₆₀ composite is simple, which greatly expands the application potential of the composites in the fields of photothermal storage/ photocatalysis.

Keywords: fullerene; C₆₀; surface modification; surface functionalization; aqueous synthesis; photoresponse; structural stability; half-life period

(学术编辑:褚欣)