

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.07.008

水中可分散单壁碳纳米管的制备及光谱分析

高金玲*, 申明杰, 高晓雪, 化得钊, 刑 玥

(黑龙江八一农垦大学理学院, 黑龙江 大庆 163319)

摘要: 水中可分散高纯度单壁碳纳米管(SWNTs)在纳米技术领域中的应用广泛。利用水溶性羧甲基壳聚糖(WSCC)为分散剂,制备了水中可分散的高纯度SWNTs分散液。实验首先以脱乙酰化壳聚糖和氯乙酸为原料,合成分散剂WSCC。经红外光谱分析后,证明成功合成了水溶性WSCC。然后在超声波辅助下把SWNTs样品分散在WSCC水溶液中,经过离心分离,得到了在水中可分散的SWNTs分散液。采用扫描电镜、紫外-可见近红外光谱和共振拉曼光谱等表征手段进一步考察了SWNTs在WSCC水溶液中的分散行为。在相同的实验方法条件下,与SWNTs在去离子水和脱氧胆酸钠中的分散行为进行了比较分析。最后,经红外光谱分析,水溶性WSCC和SWNTs之间以非共价键作用力相结合,揭示了SWNTs在WSCC水溶液中可分散的实质。

关键词: 单壁碳纳米管;水溶性壳聚糖;离心分离;紫外-可见近红外光谱;共振拉曼光谱

中图分类号: O61

文献标识码: A

Preparation and Spectral Analysis of Dispersible Single-Walled Carbon Nanotubes in Water

GAO Jinling*, SHEN Mingjie, GAO Xiaoxue, HUA Dezhaoh, XING Yue

(College of Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: The dispersible single-walled carbon nanotubes (SWNTs) in water have been widely used in the field of nanotechnology. A water soluble carboxymethyl chitosan(WSCC), as a dispersant, assisted individual dispersion of SWNTs was reported. Firstly, the dispersing agent WSCC was successfully synthesized by deacetylated chitosan and chloroacetic acid, which was strongly confirmed by the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Secondly, the purified SWNTs were dispersed in an aqueous solution of WSCC under ultrasonic vibrations. Finally, the dispersion of SWNTs was subjected to centrifugation to collect individually dispersed SWNTs, which were evidenced by scanning electron microscopy (SEM), UV-vis-NIR spectroscopy and resonance Raman spectroscopy. In comparison with the sodium deoxycholate assistant dispersion of SWNTs, the WSCC dispersed ones demonstrated selective dispersion of SWNTs with smaller diameters. FTIR analysis identified a charge transfer between WSCC and SWNTs, revealing the dispersing ability of WSCC towards SWNTs in water media.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; water-soluble chitosan; centrifugal separation; uv-vis near infrared spectrum; resonance raman spectrum;

SWNTs因其独特的一维结构而表现出显著的固有性能,包括高机械强度、导电性和导热性等^[1-2]。

收稿日期: 2020-10-10

修回日期: 2020-12-04

*通信作者: 高金玲, gjlscl@sina.com

基金项目: 黑龙江八一农垦大学博士科研启动基金(XDB201815);黑龙江省自然科学基金(LH2019B012)。

这些特性使SWNTs在生物材料、多功能复合材料和电子元件等方面具有潜在的应用价值^[3]。然而,由于管壁间存在强烈的范德华引力^[4],使得SWNTs极易聚集成束,而不易溶于大多数常用溶剂中,并且由于SWNTs容易结块、捆绑和纠缠在一起,也导致了复合材料中出现许多缺陷位点,降低了SWNTs的性能,这严重影响了其在纳米材料上的应用。此外,SWNTs管束间通常包裹其它碳颗粒杂质,极大地影响了其悬浮纯度及质量。因此,SWNTs的分散研究是获得高质量纳米复合材料的一个重要前提,对SWNTs的分散研究不但具有重要的科学意义,也具有一定的实用价值。

为了实现SWNTs在不同溶剂中的可分散这一目的,科研工作者进行了大量的研究工作。其中包括对SWNTs的表面进行共价修饰和非共价修饰,这增强了SWNTs在溶剂中的可分散性^[5]。非共价修饰法被认为是最有研究价值的技术,它可以对SWNTs进行表面修饰,而不会对SWNTs的 π -体系造成太大干扰,因此保留了SWNTs的固有电子结构^[6]。根据表面修饰作用,不同类型的表面活性剂、聚合物的水溶液和有机溶液已被广泛用于SWNTs的增溶工作中^[7]。由于分散在生物相容性介质中的SWNTs在生物传感器和细胞培养模板等方面具有重要的应用价值^[8],所以各种生物分子、生物表面活性剂和生物聚合物,包括DNA、蛋白质、聚赖氨酸、淀粉、明胶、类固醇和壳聚糖等,被广泛应用于SWNTs分散工作中^[9]。

壳聚糖是一种天然多糖,已被广泛应用于包括生物材料在内的各种功能材料中。然而,由于其只能溶于酸性介质中,应用受到了限制,通常需要对其进行改性^[10]。研究发现,在考察生物高聚物溶液对SWNTs分散行为的过程中,一系列改性后的水溶性壳聚糖具有分散SWNTs的能力。最近,Zhang等人^[11]报道了聚乙二醇改性的O-羧甲基壳聚糖衍生物在中性水溶液中对SWNTs的分离和分散情况。CKN等人^[12]通过对壳聚糖的氨基功能化,得到了中性水溶性壳聚糖衍生物—壳聚糖羟基苯乙酰胺(ChPA),通过考察离心速度、超声功率、SWNTs与ChPA的比值等影响因素,优化了分散工艺,并且所得ChPA-SWNTs分散液的稳定性良好。根据以上综述与分析,实验把壳聚糖的羧基化产物作为分散剂,对电弧放电法所得SWNTs进行分散。利用光

谱分析法,通过与DOC-SWNTs分散体系的对比,探究了WSCC-SWNTs分散体系的特性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

溴化钾(光谱纯),电弧放电法-SWNTs(实验室自制,纯度90~95%),壳聚糖(阿拉丁, $M_n=1.2 \times 10^5$ Da,脱乙酰度=80%),脱氧胆酸钠(DOC)、氯乙酸、氢氧化钠、冰醋酸、甲醇、95%乙醇和无水乙醇均为分析纯。

1.2 仪器与设备

H2050R-1型高速冷冻离心机,湘仪实验室仪器开发有限公司;DZG6050D型真空干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;ALC-310.2型电子分析天平,上海菁海仪器有限公司;KH-200DV型数控超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;SK3300H型超声仪,上海科导超声仪器有限公司;HJ-A2型恒温磁力搅拌水浴锅,常州迈科诺仪器有限公司;Nicolet iS5型傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermofisher公司;UV-3600型紫外-可见近红外光谱仪,日本HITACHI公司;HR800型显微激光拉曼光谱仪,法国JY公司。

1.3 方法

1.3.1 水溶性壳聚糖的制备

参照文献^[13-15]制备水溶性羧甲基壳聚糖。具体方法如下:称取10 g固体氯乙酸,加入50 mL乙醇使其溶解,得到氯乙酸的醇溶液。称取5 g壳聚糖,加入100 mL乙醇,放置2 h使壳聚糖充分溶胀,继续加入20 mL质量分数50%的NaOH水溶液,放置10 h,使壳聚糖充分降解后,得到壳聚糖的醇溶液。在磁力搅拌下逐滴加入氯乙酸醇溶液,反应体系升温至50 °C,恒温反应5 h后冷却过滤,滤饼用无水乙醇洗涤,得到水溶性羧甲基壳聚糖钠盐粗产品。将此粗产品加入100 mL 95%乙醇溶液中,继续加入20 mL冰醋酸,常温下磁力搅拌1 h,过滤洗涤纯化至滤液呈中性,烘干处理后得到白色固体水溶性羧甲基壳聚糖(water-soluble carboxymethyl chitosan,简称WSCC),由于合成物引入了羧酸基团,改善了壳聚糖的水溶性。

1.3.2 SWNTs的分散

在超声波辅助条件下,利用WSCC水溶液对SWNTs进行分散研究。具体方法如下:取100 mg

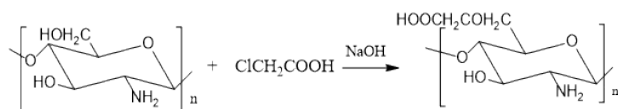


图 1 水溶性羧甲基壳聚糖的合成

Fig.1 Synthesis of water-soluble carboxymethyl chitosan

WSCC 加入 300 mL 去离子水中,对溶液进行超声分散至其透明,得到 WSCC 水溶液。在上述 WSCC 水溶液中加入 20 mg SWNTs 样品,在 5 °C 下超声分散 12 h,得到 WSCC-SWNTs 的粗分散液。将此分散液在转速 15000 r/min、温度 10 °C 条件下离心 1 h,小心倾出上层 80% 溶液,经 0.22 μm 滤膜过滤洗涤,除去未与 SWNTs 作用的 WSCC,烘干处理后得到分散后的 SWNTs 样品 (WSCC-SWNTs),取 5 mg WSCC-SWNTs 样品溶于 100 mL 去离子水中,超声分散,得到 WSCC-SWNTs 的稳定分散液,待用。采用相同的方法,在相同条件下,利用脱氧胆酸钠 (DOC) 水溶液对 SWNTs 进行分散处理,得到分散后 DOC-SWNTs 分散液样品,待用。另外,取 5 mg 未经分散的 SWNTs 样品溶于 100 mL 去离子水中,超声分散,得到 SWNTs 的悬浮水溶液,待用。

2 结果与分析

2.1 水溶性壳聚糖的制备

为了考察实验制得 WSCC 的组成与结构,利用 KBr 压片法获得了壳聚糖和 WSCC 的红外光谱。图 2 中曲线 a 是壳聚糖的红外光谱。其基本的特征吸收峰如下: 1092 cm⁻¹ 处为 C-O 伸缩振动吸收峰, 1589~1665 cm⁻¹ 处为 N-H 弯曲振动吸收峰, 1551 cm⁻¹ 处为 O-H 伸缩振动吸收峰, 3000~3300 cm⁻¹ 处为 -OH 的弯曲振动吸收峰。曲线 b 是水溶性羧甲基壳聚糖的红外光谱。其在低波数处的振动峰无明显变化,但较曲线 a 相比,其在波数 2500~3400 cm⁻¹ 处的峰明显变宽,出现了 C=O 和 -OH 的叠加峰,这是壳聚糖羧基化的结果。以上分析证明壳聚糖经氯乙酸处理后发生了羧甲基取代反应,成功制备了目标产物水溶性羧甲基壳聚糖。

2.2 SWNTs 的分散

图 3 是经 WSCC 水溶液分散前后 SWNTs 的 SEM 图像,其中(a)图是 SWNTs 的 SEM 图像,可以看到,整个图像的 SWNTs 管束清晰可见,但仍有部分碳杂质夹杂在碳管之间;(b)图是 WSCC-SWNTs 的 SEM 图像,可以看到,同(a)图相比,(b)图中的杂

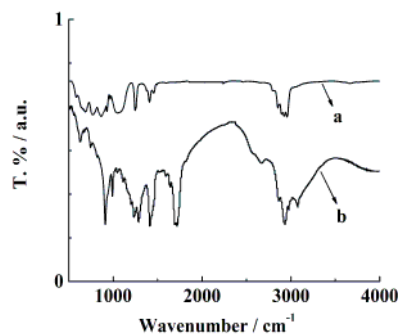


图 2 壳聚糖(a)与水溶性羧甲基壳聚糖(b)的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of chitosan (a) and water-soluble carboxymethyl chitosan (b)

质碳颗粒进一步减少,可以观察到更加清晰的较小管径的 SWNTs 管束,说明利用 WSCC 对 SWNTs 进行一系列的分散处理、高速离心分离后,进一步有效去除了样品中包括催化剂金属颗粒,非晶态碳和石墨颗粒等大部分杂质。从纯化的角度分析,经 WSCC 水溶液分散离心处理后,得到了纯度较高的电弧放电法制备的 SWNTs 样品。

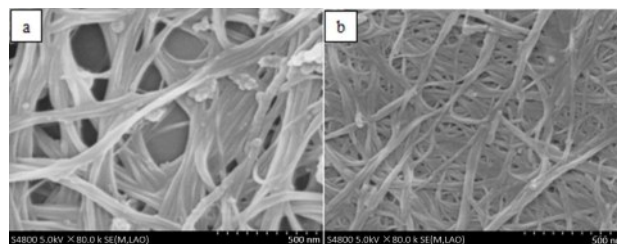


图 3 SWCNTs (a)和 WSCC-SWNTs (b)的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of SWNTs (a) and WSCC-SWNTs (b)

紫外-可见近红外吸收光谱技术是一种无损的表征工具,通常被用于考察 SWNTs 的分散、纯度和功能化等情况^[2]。我们讨论了应用紫外-可见近红外光谱来表征不同方法处理后 SWNTs 分散液的分散特性,在相同的实验条件下,与 SWNTs 和 DOC-SWNTs 参比样品相比,对 WSCC-SWNTs 分散体系进行了可见近红外光谱分析和评价。

图 4(a~c)为 SWNTs、DOC-SWNTs 和 WSCC-SWNTs 三种分散液的可见近红外光谱图。其中曲线 a 为 SWNTs 悬浮水溶液的可见近红外光谱图,曲线 b 为 DOC-SWNTs 稳定分散液的可见近红外光谱图,曲线 c 为 WSCC-SWNTs 稳定分散液的可见近红外光谱。较曲线 a 和 b 而言,在波长 600~1200 nm

间,曲线c的吸收峰面积明显增大,说明经WSCC处理后的SWNTs样品纯度得以提高。另外,较曲线a和b而言,曲线c在400~600 nm间出现了更窄更高分辨率的半导体管的 S_{33} 和 S_{44} 吸收峰。这归结于单分散的SWNTs态密度中范霍夫奇点之间的带间跃迁,进而表明经WSCC分散后,分散液中的SWNTs主要以单根或细束的SWNTs存在。相反,经水和DOC分散的SWNTs样品中存在较大束的SWNTs。同时较曲线a和b而言,曲线c在600~800 nm出现的金属管的 M_{11} 峰和在800~1200 nm出现的半导体管的 S_{22} 峰均出现了明显的蓝移,这是SWNTs管径减小的体现,进而证明了在WSCC-SWNTs分散液中SWNTs管束被WSCC有效剥离分散。总之,经分析比较三种分散体系的可见近红外光谱曲线,证明了分散剂WSCC的水溶液对SWNTs有良好的分散效果。

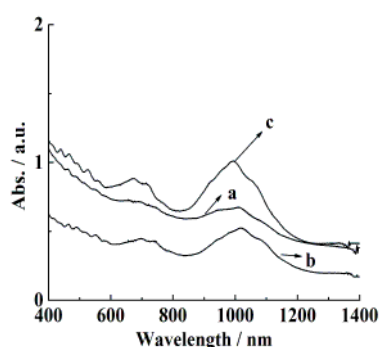


图4 SWNTs (a)、DOC-SWNTs (b) 和 WSCC-SWNTs (c)分散液的可见近红外光谱图

Fig.4 Vis-NIR spectra of SWNTs (a), DOC-SWNTs (b) and WSCC-SWNTs (c)

拉曼光谱是表征SWNTs悬浮状态的另一种重要手段。SWNTs的拉曼光谱包含了表征其组成和结构的两个频率区域。第一个区域是在低频区100~300 cm^{-1} 之间的径向呼吸模(RBM),RBM峰体现了SWNTs在半径方向上的振动情况,发生的是对SWNTs直径选择性的一种散射过程,也是SWNTs特有的振动峰^[16]。在与激光光子共振的过程中,单根或成束的SWNTs均可参与共振,因此,在此波段的拉曼光谱反映了与SWNTs聚集程度相关的信息,可用近似关系式 $\omega_{\text{RBM}}=248/d$ 反映波数与直径的关

系,其中 d 是SWNTs的直径,可见直径与波数成反比关系^[17]。第二个区域是在高频区1000~2000 cm^{-1} 之间出现的G模和D模,是由SWNTs的切向振动引起的,可用来探测 SP^3 和 SP^2 碳材料的无序度。在1350 cm^{-1} 左右出现的较弱谱带与碳材料无序 SP^2 杂化相关,通常被称为D峰。在1590 cm^{-1} 左右出现的较强谱带与碳材料有序 SP^3 杂化相关,通常被称为G峰。因此,SWNTs在1000~2000 cm^{-1} 波段的拉曼光谱图提供的是与其纯化程度相关的信息,通常利用 $I_{\text{G}}/I_{\text{D}}$ 值来判断SWNTs的纯度高低^[18]。径向呼吸模和切向呼吸模是SWNTs最典型的两种振动模式^[16],为此,我们分别分析了三种SWNTs悬浮溶液在上述两个波段下的拉曼光谱图。

图5(a~c)为SWNTs、DOC-SWNTs和WSCC-SWNTs分散液在波数100~300 cm^{-1} 的拉曼光谱图(激发波长633 nm)。其中曲线a为SWNTs悬浮水溶液的拉曼光谱图,曲线b为DOC-SWNTs稳定分散液的拉曼光谱图,曲线c为WSCC-SWNTs稳定分散液的拉曼光谱图。较曲线a和b而言,曲线c发生了明显的蓝移,这是因为SWNTs被WSCC水溶液分散前后的化学环境发生了变化,说明经WSCC水溶液分散后,SWNTs以单根或更细管束的形式存在,即由于WSCC的加入,起到了有效分散SWNTs的作用,这与可见近红外光谱分析结果相一致。

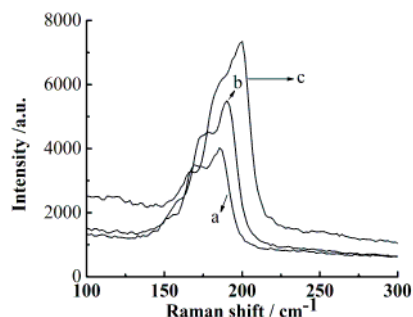


图5 SWNTs (a)、DOC-SWNTs (b) 和 WSCC-SWNTs (c) 分散液在波数100~300 cm^{-1} 的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of SWNTs (a), DOC-SWNTs (b) and WSCC-SWNTs (c) at 100~300 cm^{-1}

图6(a~c)为SWNTs、DOC-SWNTs和WSCC-SWNTs分散液在波数1400~1700 cm^{-1} 拉曼光谱图(激发波长633 nm)。其中曲线a为SWNTs悬浮水

溶液的拉曼光谱图,曲线 b 为 DOC-SWNTs 稳定分散液的拉曼光谱图,曲线 c 为 WSCC-SWNTs 稳定分散液的拉曼光谱。其中曲线 a 的 I_G/I_D 值为 11:1, 曲线 b 的 I_G/I_D 值为 14:1, 曲线 c 的 I_G/I_D 值为 17:1。可见,经 WSCC 水溶液分散后的 SWNTs 其 I_G/I_D 值有所增加,说明经 WSCC 水溶液分散后的 SWNTs 纯度得以提高。这是经 WSCC 水溶液分散后,包裹在 SWNTs 管间的碳杂质被有效去除的结果,进而证明了 WSCC 水溶液对 SWNTs 可以起到有效分散的作用。

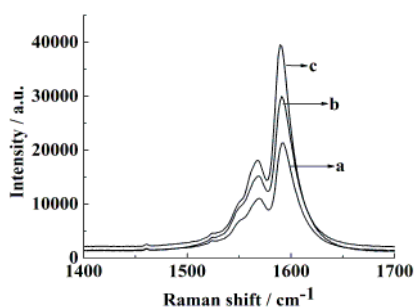


图6 SWNTs (a)、DOC-SWNTs (b) 和 WSCC-SWNTs (c) 分散液在波数 1400~1700 cm^{-1} 的拉曼光谱图

Fig.6 Raman spectra of SWNTs (a), DOC-SWNTs (b) and WSCC-SWNTs (c) at 1400~1700 cm^{-1}

2.3 WSCC 与 SWNTs 的相互作用

为了揭示了 SWNTs 能够在 WSCC 水溶液中可分散的实质。利用 KBr 压片法制备了 WSCC 和 WSCC-SWNTs 复合物分析样品,干燥处理后,分别测定两种样品的红外光谱。WSCC 和 WSCC-SWNTs 复合物的红外光谱如图 7 所示,光谱图提供的是他们之间电荷转移的信息。曲线 a 是 WSCC 的红外光谱图,在 1658 cm^{-1} 处的吸收峰是由 $-\text{NH}_2$ 的弯曲振动模式引起的。曲线 b 是 WSCC-SWNTs 的红外光谱图,在 WSCC-SWNTs 复合物中 $-\text{NH}_2$ 的弯曲振动吸收峰在 1663 cm^{-1} 处,这是由于部分低位电子离开反键轨道受体后,致使 WSCC 中 $-\text{NH}_2$ 基团上孤对电子的电荷向 SWNTs 受体发生了转移^[19],使得 $-\text{NH}_2$ 的红外吸收峰发生了蓝移现象。这证明了 WSCC 和 SWNTs 之间形成了非共价键作用力,这也是 WSCC 水溶液能够有效分散 SWNTs 的内在原因。

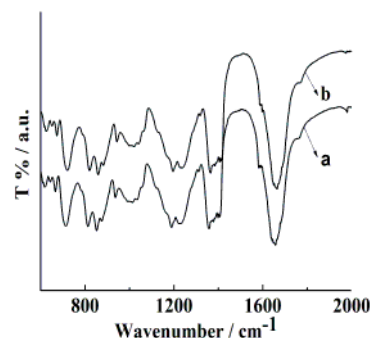


图7 WSCC (a)与 WSCC-SWNTs (b)的红外光谱

Fig.7 IR spectra of WSCC (a) and WSCC-SWNTs (b)

3 结论

本文利用光谱法定量分析比较了 SWNTs 在不同分散剂中的分散和团聚情况,较单纯利用显微镜法观测 SWNTs 的形貌来判断其纯度和被分散的效果而言,更加客观地评价分散前后 SWNTs 的本质特性,对消除利用显微镜法的主观判断具有重要意义。实验以脱乙酰化壳聚糖和氯乙酸为原料合成水溶性羧甲基壳聚糖 WSCC,经红外光谱验证,成功得到了 WSCC 样品。WSCC 是壳聚糖的羧基化产物,较壳聚糖其水溶性得到改善。在超声波辅助下把 SWNTs 样品分散在 WSCC 水溶液中,经过离心分离,得到了在水中可分散的 SWNTs 稳定分散液。经紫外-可见近红外光谱和拉曼光谱分析,与去离子水和 DOC 水溶液分散后的 SWNTs 样品相比,经 WSCC 水溶液作用后,SWNTs 样品纯度有所提高,管束直径减小。这证明 WSCC 水溶液对 SWNTs 具有出色的溶解作用。经红外光谱证明,在超声波辅助作用下,WSCC 中氨基电子偏向 SWNTs,二者形成了非共价键。这有力地削弱了 SWNTs 管束之间的范德华力,实现了 SWNTs 在 WSCC 水溶液中的可分散性,提供了一种获得水中可分散 SWNTs 的方法,使 SWNTs 在各领域的潜在应用成为可能。

参考文献

- [1] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter[J]. Nature, 1993, 363(6430): 603-605.
- [2] Njuguna J, Vanli O A, Liang R, et al. A review of spec-

- tral methods for dispersion characterization of carbon nanotubes in aqueous suspensions[J]. *Spectroscopy*, 2015: 1-11.
- [3] Dunakey S J, Coyle B L, Thomas A, et al. Selective labeling and decoration of the ends and sidewalls of single-walled carbon nanotubes using mono- and bispecific solid-binding fluorescent proteins[J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2019, 30(3): 959-965.
- [4] Qian D, Dickey E C, Andrews R, et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(20): 2868-2870.
- [5] 徐红梅, 李洁, 乔云帆, 等. 单壁碳纳米管在胆酸类表面活性剂中的分散及手性碳管(6,5)的双水相分离方法[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(7): 1148-1154.
- Xu H M, Li J, Qiao Y F, et al. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in cholic acid surfactants and the separation of chiral carbon nanotubes (6,5) by aqueous two-phase separation[J]. *Journal of Chemistry of Colleges and Universities*. 2017, 38(7): 1148-1154(in Chinese).
- [6] Gomulya W, Derenskiy V, Kozma E, et al. Polyazines and polyazomethines with didodecylthiophene units for selective dispersion of semiconducting single-walled carbon nanotubes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(36): 5858-5864.
- [7] Baig Z, Mamat O, Mustapha M, et al. Recent progress on the dispersion and the strengthening effect of carbon nanotubes and graphene-reinforced metal nanocomposites: a review[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2018, 43(1): 1-46.
- [8] Dai H, Feng N, Li J, et al. Chemiresistive humidity sensor based on chitosan/zinc oxide/single-walled carbon nanotube composite film[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2019: 786-792.
- [9] 李英. 水溶性壳聚糖功能化碳纳米管的研究[D]. 北京: 北京化工大学化学工程学院, 2010.
- Li Y. Study on Functionalized Carbon Nanotubes with Water-Soluble Chitosan[D]. Beijing: College of Chemical Engineering of Beijing University of Chemical Technology, 2010(in Chinese).
- [10] 符英浩. 水溶性壳聚糖的制备及其季铵化与应用研究[D]. 泉州: 华侨大学材料科学与工程学院, 2018.
- Fu Y H. Preparation of Water-Soluble Chitosan and Its Quaternization and Application[D]. Quanzhou: College of Materials Science and Engineering of Huaqiao University, 2018(in Chinese).
- [11] Zhang Q, Qing Y, Huang X, et al. Synthesis of single-walled carbon nanotubes - chitosan nanocomposites for the development of an electrochemical biosensor for serum leptin detection[J]. *Materials Letters*, 2018: 348-351.
- [12] Najeeb C K, Lee J, Kim J, et al. Highly efficient individual dispersion of single-walled carbon nanotubes using biocompatible dispersant[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013: 95-101.
- [13] 董丽丹, 魏长平, 李中田, 等. 改性羧甲基壳聚糖复合材料的制备、表征与研究[J]. *发光学报*, 2018, 39(9): 1207-1212.
- Dong L D, Wei C P, Li Z T, et al. Preparation, characterization and Research of modified carboxymethyl chitosan composite[J]. *Acta Luminescence*, 2018, 39(9): 1207-1212(in Chinese).
- [14] 贾荣仙, 张晔, 疏瑞文, 等. 微波加热制备羧甲基壳聚糖的工艺及其产品对水果的保鲜效果[J]. *应用化工*, 2019, 48(11): 2574-2576.
- Jia R X, ZHANG Y, Shu R W, et al. Preparation of carboxymethyl chitosan by microwave heating and its effect on fruit preservation[J]. *Applied Chemical Engineering*, 2019, 48(11): 2574-2576(in Chinese).
- [15] 王晶. 壳聚糖及羧甲基壳聚糖的清洁制备工艺研究[D]. 长春: 长春工业大学化学工程学院, 2019.
- Wang J. Study on Cleaning Preparation Technology of Chitosan and Carboxymethyl Chitosan[D]. Changchun: College of Chemical Engineering of Changchun University of Technology, 2019(in Chinese).
- [16] Dyshin A A, Eliseeva O V, Bondarenko G V, et al. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in dimethylacetamide and a dimethylacetamide - cholic acid mixture[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 90(12): 2434-2439.
- [17] Jorio A, Saito R, Hafner J H, et al. Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant raman scattering[J]. *Physical Review Letters*. 2001, 86(6): 1118-1121.
- [18] Kim U J, Furtado C A, Liu X, et al. Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(44): 15437-15445.
- [19] Najeeb C K, Chang J, Lee J, et al. Preparation of semiconductor-enriched single-walled carbon nanotube dispersion using a neutral pH water soluble chitosan derivative[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011,