

# 从芳香性碳—碳双键的反应特性阐述 碳纳米管功能化修饰

彭志光<sup>1,2</sup>, 银董红<sup>2</sup>, 刘建福<sup>2</sup>, 于金刚<sup>1</sup>

1. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083
2. 湖南中烟工业有限责任公司技术研发中心, 长沙 410014

**摘要** 纳米材料的功能化修饰构成了现代纳米技术的重要组成部分。作为纳米材料的成员之一, 碳纳米管不易分散或溶解于任何溶剂。为了改善碳纳米管的分散/溶解性能, 对其进行必要的化学修饰是可行的途径。构成碳纳米管的芳香性碳—碳双键是其功能化修饰主体。利用有机化学碳—碳双键反应的基本理论知识, 能指导碳纳米管的修饰, 并可预测碳纳米管的形貌及电子性能改变规律。而碳纳米管的功能化修饰成果, 也有助于增强难溶有机化合物的碳—碳双键反应特性和规律的理论基础。本文从近年的科研成果出发, 从结构—性能角度深入探讨了不同修饰方法对碳纳米管形貌及结构的影响。基于碳—碳双键的加成反应有效保持了原始碳纳米管的形貌, 更有利于修饰碳纳米管的广泛应用。

**关键词** 碳纳米管; 修饰; 芳香性双键; 反应特性

**中图分类号** R285.6

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.08.010

## Elaborating Carbon Nanotubes Functionalization in the View of Reaction Characteristics of Aromatic C—C Double Bonds

PENG Zhiguang<sup>1,2</sup>, YIN Donghong<sup>2</sup>, LIU Jianfu<sup>2</sup>, YU Jingang<sup>1</sup>

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China
2. Research and Development Center, China Tobacco Hunan Industrial Co., Ltd., Changsha 410014, China

**Abstract** Functionalization of nano materials consists of one of the important parts for modern nanometer technology. As a member of the nanomaterials, carbon nanotubes are not soluble/ dispersible in any solvent. In order to improve the dispersion/solubility performance of carbon nanotubes, usually chemical functionalization is the most effective way. The aromatic C—C bonds are the main groups that could be modified. For guiding the functionalization of carbon nanotubes and for pre-determining morphology changes and electronic performances transformation during the functionalization procedure, the theory of aromatic C—C bond reactions in organic chemistry should be well utilized. The results obtaining from carbon nanotubes modification could promote the comprehension for the reaction characteristics of C—C double bonds of the insoluble compounds. Based on the scientific research result in recent years, the effects of different functionalization methods on carbon nanotubes' morphologies and structures are discussed from a structure—performance view. C—C double bond of carbon nanotubes could carry out addition reactions, keeping their original morphologies; therefore the functionalized carbon nanotubes are able to find their wider applications.

**Keywords** carbon nanotubes; functionalization; aromatic double bonds; reaction characteristics

### 0 引言

芳香环的碳—碳双键一般都处于共平面或接近平面的

环状结构, 键长趋于平均化。从结构与性质上看, 芳香环特别是稠环碳—碳双键都难以发生氧化、加成反应, 而易于发生

收稿日期: 2012-07-31; 修回日期: 2012-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21201181); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类)项目(20110162120070); 湖南省科技计划项目(2011FJ3175; 2012rs4007)

作者简介: 彭志光, 讲师, 研究方向为纳米材料制备及应用, 电子信箱: zhgpeng@csu.edu.cn; 于金刚(通信作者), 副教授, 研究方向为纳米复合材料制备及其应用领域, 电子信箱: yujg\_zhoufl@yahoo.com

亲电取代反应<sup>[1]</sup>。

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)是1991年日本物理学家 Iijima<sup>[2]</sup>使用高分辨率透射电镜(HR-TEM)从电弧法生产的碳纤维中发现的一维纳米碳材料,是人类研究纳米科技的重大成果之一。CNTs的基本结构单元为石墨烯层。石墨烯为由碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构<sup>[3]</sup>,翘曲形成零维的富勒烯(fullerene),卷曲则形成一维的CNTs(顶端有少量五元环与七元环结构)<sup>[4]</sup>。因其优异的力学、电学和化学性能,自其被发现以来,CNTs在导电材料<sup>[5]</sup>、光学器件<sup>[6]</sup>、传感器<sup>[7]</sup>、聚合物增强材料<sup>[8]</sup>、药物载体<sup>[9-11]</sup>和储氢材料<sup>[12]</sup>等众多领域都有着诱人的应用前景,被广泛关注和研究。

由于管与管之间很强的范德华力,使得CNTs易于团聚成束(Bundles)而难以分散在任何一种溶剂,严重地制约了其应用。针对CNTs进行功能化修饰,有望有效改善其在溶剂中的分散性,拓展其应用空间和领域。对CNTs进行功能化修饰,主要方法有化学共价修饰、非共价包覆<sup>[13]</sup>、管腔内填充、掺杂<sup>[14]</sup>。上述功能化修饰能够改变CNTs的电子属性,得到原始CNTs所不具有的新功能(溶剂中可分散、生物体内靶向性能

等),大大拓宽了CNTs的应用领域。非共价包覆、管腔内填充一般是CNTs与其他分子之间的物理作用,不会改变CNTs的形貌与结构,最大程度地保持了碳纳米管原始属性。化学共价修饰一般对构成CNTs的石墨烯层的芳香环-碳共轭双键进行化学反应,在改善CNTs某些性质(如分散性)的同时,也显著影响了其原始形貌与结构。为了解释上述变化的原因和理论基础,有必要从碳-碳双键反应特性,特别是芳香环-碳共轭双键的反应特性进行阐述。

本文通过对CNTs化学修饰及其引起的形貌和结构变化的研究进行分析,结合作者的科研成果及烃类化合物理论知识,解释了CNTs功能化化学修饰的基本原理,预测了CNTs复合材料形貌可控的实验方法。

### 1 化学修饰引起的碳纳米管形貌与结构变化

迄今为止,已开发了多种CNTs化学修饰方法,主要包括氧化反应<sup>[15-17]</sup>、卡宾加成<sup>[18-19]</sup>、卤化反应<sup>[20-22]</sup>、自由基反应<sup>[23]</sup>、1,3-偶极环加成反应、Bingel反应、叠氮反应、亲电加成、CNTs表面的原位聚合反应等<sup>[24-26]</sup>(图1)。上述反应有效地实

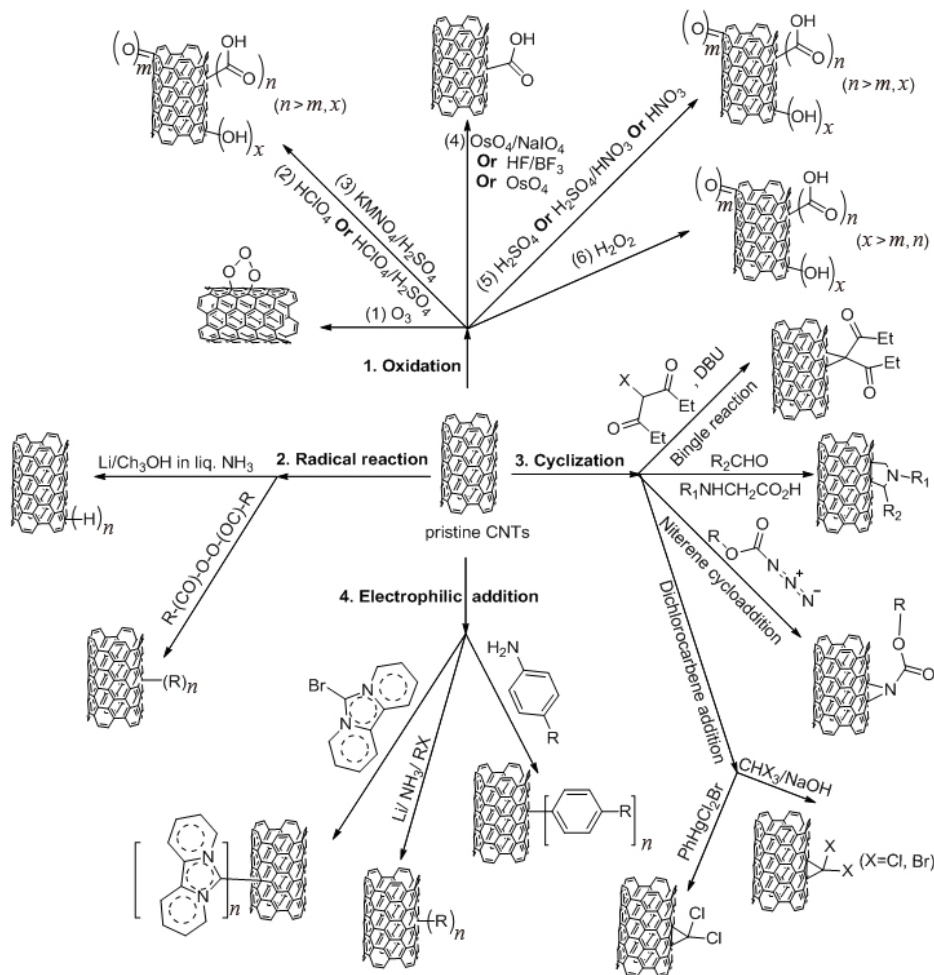


图1 碳纳米管的功能化修饰示意图

Fig. 1 Scheme for the functionalization of CNTs

现了 CNTs 功能化修饰,改善了其理化性质。同时,不同的化学共价修饰方法,能对 CNTs 的结构形貌及其表面电子性能产生不同的影响。

与烯烃、芳香烃的氧化反应特性一致,CNTs 的氧化反应也会“打断”整个双键,从而致使管体结构被“截短”,CNTs 形

貌改变较大<sup>[15]</sup>(图 2)。如图 2(b)所示,浓硝酸氧化后的多壁碳纳米管(MWCNTs)已被“截断”,有明显断口。当需利用 CNTs 管腔进行小分子的运载或填充时,基于原始 CNTs 是两端封闭的管体材料,氧化可能是最好的“打开”CNTs 的修饰方法<sup>[27,28]</sup>。

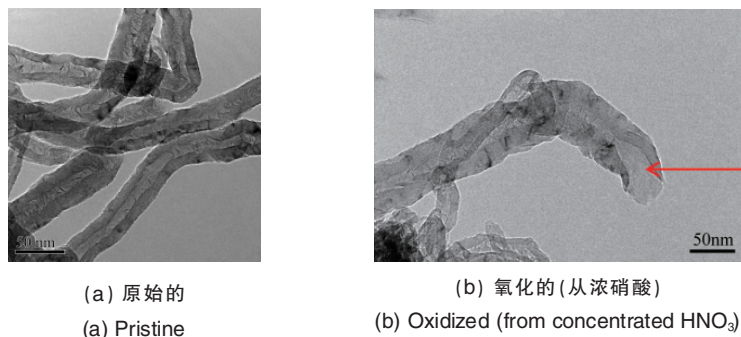


图 2 多壁碳纳米管的透射电镜图:  
Fig. 2 TEM images of multi-walled CNTs (MWCNTs)

倘若 CNTs 的功能化修饰仅仅打开了碳—碳双键中的  $\pi$  键,这些反应包括上述的卡宾加成<sup>[18,19]</sup>、卤化反应<sup>[20-22]</sup>、自由基反应<sup>[23]</sup>、1,3-偶极矩环加成反应、Bingel 反应、叠氮反应、亲电加成等,则 CNTs 形貌将基本保持原状,而其电子结构则因为  $\pi$  键的断裂而被部分破坏。为了实现 CNTs 理化性能的较大改变,可对其初步功能化修饰以后,在新产生的官能团基础上进一步反应,引入其他分子如极性有机分子、两性分子、生物活性分子等,有效改善 CNTs 的分散性能。基于羧基、羟基等有机官能团与其他有机分子之间反应选择性差、反应不彻底的特性,Yu 等<sup>[29,30]</sup>提出双修饰的功能化修饰方法,弥补了聚碳酸酯或环糊精及其衍生物修饰的 CNTs 分散性能差的缺点,有效提高了所得 CNTs 复合物的溶剂分散性能。

## 2 芳香环碳—碳双键反应特性与 CNTs 功能化修饰的相关性

由于构成 CNTs 的石墨烯层的碳六元环仅有碳原子而没有氢原子,从共轭芳香性碳—碳双键结构特性可以推测得到,

CNTs 功能化修饰将具有如下两个显著特点:(1) 高度共轭离域的电子体系,不易被破坏,需要有更为剧烈的反应条件;(2) CNTs 不可发生取代反应,进一步的反应需在加成或氧化后再进行。

CNTs 中碳原子采取  $sp^2$  杂化,相比  $sp^3$  杂化, $sp^2$  杂化中 s 轨道成分比较大,使 CNTs 具有高模量、高强度。同时,由于碳原子利用其 3 个  $sp^2$  杂化轨道与相邻的碳原子形成  $\sigma$  键,剩下 p 轨道上的电子则相互交盖成  $\pi$  键,最终在 CNTs 表面形成巨大的离域  $\pi$  键,使得 CNTs 具有明显的芳香性烃类的反应特性(图 3)。化合物分子结构中共轭效果越好,分子内能越低,也就是分子越稳定<sup>[25,26]</sup>。基于 CNTs 超大的共轭离域体系,实际试验中使得其反应条件均需在高温等剧烈条件下进行,且反应时间也从 1~10d 不等,乃至更久。

功能化修饰 CNTs 时,所有反应均在碳—碳双键上发生。碳—碳双键的氧化反应会破坏整个双键,从而在 CNTs 表面形成了较多的“缺陷”位。当氧化条件较剧烈时(如使用浓的氧化性酸、高温下氧化等),可使 CNTs 中某一段卷曲石墨烯

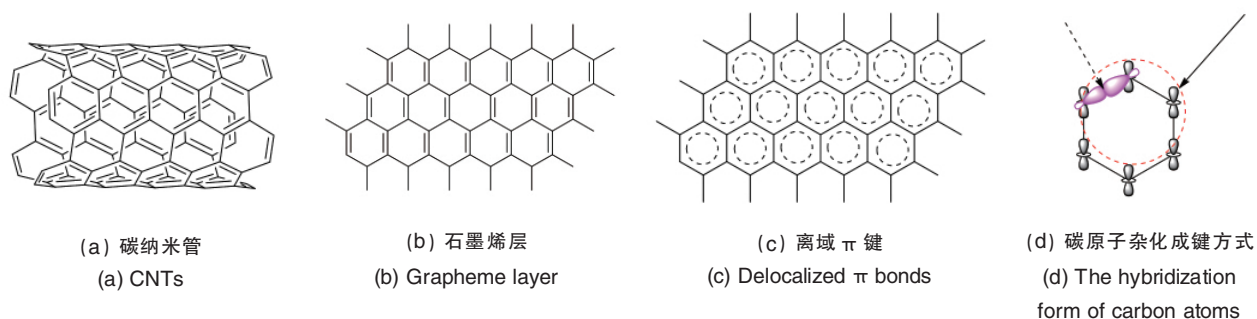


图 3 碳纳米管基本结构示意图(虚线箭头标示的为  $\sigma$  键;实线箭头标示的为  $\pi$  键)  
Fig. 3 Scheme of CNTs basic structure (dash line represents  $\sigma$  bond; solid line represents  $\pi$  bond)

层的数个六元碳环整体被破坏,从而致使 CNTs 被“截断”(图 4(b)箭头标示处)。其他碳—碳双键的反应,仅与双键中的  $\pi$  键发生加成或成环,所以不会破坏碳纳米管的原始形貌,但是由于其共轭体系的破坏,CNTs 表面电子属性也会发生部分改变(图 4(a))。通过分析氧化 CNTs 的 HR-TEM 图,还发现其结构中部分晶格在修饰前后发生了明显的改变,这也说明,氧化反应促成了 CNTs 表面结构的改变(图 5)。如图 5 实线箭头所标示,氧化 CNTs 表面出现了晶格的异变。

CNTs 功能化修饰及其表征中的现象,从立体角度形象生动地解释了碳—碳双键的断裂及其对化合物结构的影响。同时,相关理论知识的深入探讨可指导今后 CNTs 修饰工艺的设计。

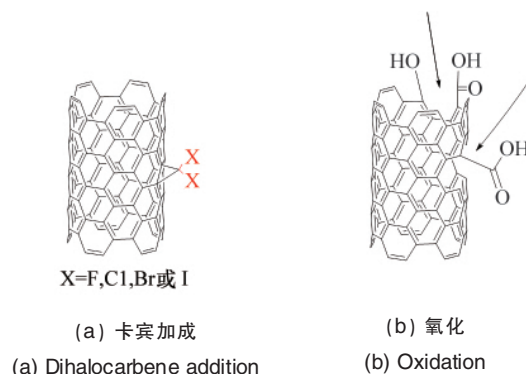


图 4 碳纳米管反应示意图

Fig. 4 Scheme of CNTs functionalization

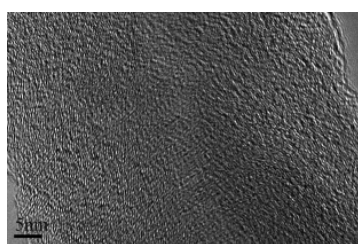
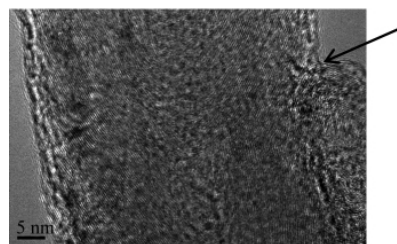
(a) 原始的  
(a) pristine(b) 氧化的  
(b) oxidized

图 5 多壁碳纳米管的高分辨透射电镜图

Fig. 5 HR-TEM images of multi-walled carbon nanotubes

### 3 展望

功能化修饰 CNTs 为纳米科学技术研究提出了新的要求,是基于有机化学基础理论发展起来的、具有应用前景的未来新兴纳米科学技术,有望实现材料的形貌可控、性能可控的功能化。深入研究该技术的關鍵性化学原理,可拓展芳香性双键反应的理论基础。随着纳米材料(不仅有 CNTs,还有富勒烯、石墨烯等)功能化修饰的深入,芳香环碳—碳双键的反应属性会不断被明晰。可以预期,这些关键理论的深入挖掘,将不断完善 CNTs 功能化修饰,并为 CNTs 在实际中的形貌可控、性能可控功能化修饰提供理论依据。

#### 参考文献 (References)

- [1] Smith M B, March J. March's advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure[M]. 6th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [3] 傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展 [J]. 科学通报, 2009, 54(18): 2657-2666.  
Fu Qiang, Bao Xinhe. Chinese Science Bulletin, 2009, 54 (18): 2657-2666.
- [4] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. Nature, 1993, 363: 603-605.
- [5] Liu S Q, Zhang J F, Huang K L, et al. Improvement of electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composite cathode by ox-MWCNT addition for Li-ion battery[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008, 19(6): 1078-1083.
- [6] 叶芸, 游玉香, 汤巧治, 等. 不同强酸氧化对碳纳米管场发射特性的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(9): 1529-1535.  
Ye Yun, You Yuxiang, Tang Qiaozhi, et al. Journal of Functional Materials, 2010, 41(9): 1529-1535.
- [7] Wood J R, Zhao Q, Frogley M D, et al. Carbon nanotubes: From molecular to macroscopic sensors [J]. Physical Review B, 2000, 62(11): 7571-7575.
- [8] 陈宪宏, 丰涛, 王建锋, 等. 酯化法制备苯乙烯基功能化多壁碳纳米管的研究[J]. 功能材料, 2008, 39(5): 870-873.  
Chen Xianhong, Feng Tao, Wang Jianfeng, et al. Journal of Functional Materials, 2008, 39(5): 870-873.
- [9] 田立国, 陈德敏. 碳纳米管表面活化及其在生物医药中的应用[J]. 功能材料, 2009, 40(2): 177-180.  
Tian Ligu, Chen Demin. Journal of Functional Materials, 2009, 40(2): 177-180.
- [10] 于金刚, 黄可龙, 杨巧勤, 等. 碳纳米管作为药物载体的研究进展[J]. 药学报, 2008, 43(10): 985-991.  
Yu Jingang, Huang Kelong, Yang Qiaolin, et al. Acta Pharmaceutica

- Sinica, 2008, 43(10): 985-991.
- [11] 于金刚, 黄笃树, 黄可龙, 等. 碳纳米管在药物载体领域的新进展[J]. 化学通报, 2011, 74(8): 715-719.  
Yu Jingang, Huang Dushu, Huang Kelong, et al. Chemistry Bulletin, 2011, 74(8): 715-719.
- [12] Hirscher M, Becher M. Hydrogen storage in carbon nanotubes [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2003, 3(1-2): 3-17.
- [13] 王环颖, 李文军, 周花蕾, 等. 非共价修饰碳纳米管吸附水中亚甲基蓝研究[J]. 功能材料, 2011, 42(1): 96-100.  
Wang Huanying, Li Wenjun, Zhou Hualei, et al. Journal of Functional Materials, 2011, 42(1): 96-100.
- [14] 钱兰, 江奇, 易锦, 等. 硼掺杂对碳纳米管形貌和磁性能的影响[J]. 功能材料, 2006, 37(9): 1398-1400.  
Qian Lan, Jiang Qi, Yi Jin, et al. Journal of Functional Materials, 2006, 37(9): 1398-1400.
- [15] Chen J, Hamon M A, Hu H, et al. Solution properties of single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 1998, 282(5386): 95-98.
- [16] Yu J G, Huang K L, Liu S Q, et al. Preparation and characterization of polycarbonate modified multiple-walled carbon nanotubes [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2008, 26(3): 560-563.
- [17] Yu J G, Huang K L, Tang J C, et al. Rapid microwave synthesis of chitosan modified carbon nanotube composites [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2009, 44(4): 316-319.
- [18] Yu J G, Huang K L, Tang J C. Chemical attachment of dibromocarbene to carbon nanotubes [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, 41(2): 181-184.
- [19] Yu J G, Huang K L, Hong Y, et al. Preparation and characterization of dichlorocarbene modified multiple-walled carbon nanotubes [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2007, 23(5): 505-507.
- [20] Yu J G, Huang K L, Liu S Q, et al. Modification of brominated multiple-walled carbon nanotubes with octadecanol through nucleophilic substitution [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(2): 293-297.
- [21] Yu J G, Huang D S, Huang K L, et al. Preparation of hydroxypropyl-beta-cyclodextrin cross-linked multi-walled carbon nanotubes and their application in enantioseparation of clenbuterol [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2011, 29(5): 893-897.
- [22] Yu J G, Huang D S, Huang K L, et al. Cross-linking of multi-walled carbon nanotubes with polyethylene glycol [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50(3): 328-331.
- [23] 郭贵全, 武利民, 汪长春, 等. 自由基反应修饰碳纳米管[J]. 化学进展, 2009, 21(10): 2084-2092.  
Guo Guiquan, Wu Limin, Wang Changchun, et al. Progress in Chemistry, 2009, 21(10): 2084-2092.
- [24] Lin T, Bajpai V, Ji T, et al. Chemistry of carbon nanotubes [J]. Australian Journal of Chemistry, 2003, 56(7): 635-651.
- [25] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, et al. Chemistry of carbon nanotubes[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(3): 1105-1136.
- [26] Karousis N, Tagmatarchis N, Tasis D. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(9): 5366-5397.
- [27] Gal'pern E G, Stankevich I V, Chistykov A L, et al. Carbon nanotubes with metal inside: Electron structure of tubelenes [Li@C24]<sub>n</sub> and [K@C36]<sub>n</sub>[J]. Chemical Physics Letters, 1993, 214(3-4): 345-348.
- [28] Taylor A, Krupskaya Y, Costa S, et al. Functionalization of carbon encapsulated iron nanoparticles [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12(2): 513-519.
- [29] Yu J G, Huang K L, Liu S Q, et al. Preparation and characterization of soluble methyl-beta-cyclodextrin functionalized single-walled carbon nanotubes [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, 40(3): 689-692.
- [30] Yu J G, Huang K L, Yang Q, et al. Solubilizing polycarbonate-modified single-walled carbon nanotubes by simultaneously attaching octadecylamine [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2009, 41(5): 771-774.

(责任编辑 岳臣)

## · 学术动态 ·

## 中国科协事业发展“十二五”规划 ——推动学术交流繁荣发展的重点项目

**精品科技期刊工程:** 培育 100 个具有重要国际影响、在国内相关学科(专业)领域发挥领军作用的科技期刊, 建立 10 个左右具有学科优势和集群效应的科技期刊集群, 建设具有先进水平的中国科协千种科技期刊数字出版平台, 引进和培养 100 名左右具有国际视野和期刊国际化运作能力的科技期刊领军人才。

**学术交流平台建设:** 举办中国科协年会、中国科协论坛、全国学会年会、国际学术会议、新观点新学说学术沙龙、青年科学家论坛、科学博客大赛、全国博士生年会、国家科技报告体系等, 构建全面的、持续的学术交流新格局。