

学校编码：10384
学号：200125037

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学
理 学 硕 士 学 位 论 文

单壁碳纳米管管壁官能团化的理论研究

Theoretical Studies of Sidewall Functionalization of Single
Wall Carbon Nanotubes

田 丰

指导教师姓名：吕 鑫 教授

专业名称：物理化学

论文提交日期：2004 年 8 月

论文答辩时间：2004 年 9 月

学位授予日期：2004 年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2004 年 8 月

目录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 研究背景、意义及本文的工作.....	1
1.1 碳纳米管的结构、性质及潜在用途简介.....	2
1.1.1 碳纳米管的几何结构及电子结构.....	2
1.1.2 碳纳米管的独特性质及潜在用途.....	3
1.2 碳纳米管的管壁化学修饰.....	5
1.3 ONIOM 计算方法.....	7
1.4 本文的工作.....	11
第二章 SWNT 管壁的$[4\pi+2\pi]$环加成反应的理论研究.....	19
2.1 引言.....	19
2.2 模型选择和计算方法.....	20
2.3 SWNT 管壁上的 Diels-Alder 反应.....	21
2.4 SWNT 管壁上的 1,3-偶极环加成反应.....	23
2.5 O_3 与 (n,n) SWNT($n=5-10$)管壁的 1,3-DC 反应规律... 30	30
2.6 OsO_4 与 SWNT 管壁的 $[3+2]$ 环加成反应.....	33
2.7 小结.....	35
第三章 硅与 C_{60}、SWNT、多环芳烃上非平面双键反应的理论研究... 41	41
3.1 引言.....	41
3.2 计算模型与方法.....	42
3.3 结果与讨论.....	43
3.2.1 硅与非平面双键内外表面的反应差异及反应产物的多重度... 43	43
3.2.1 曲面分子的表面曲率及电子性质对反应活性的影响..... 46	46

3.2.1 硅与(n,n)SWNT (n=5-10)管壁的反应：锥角与非平面双键反应活性的关系	48
3.4 小结	50
已发表论文	54
致谢	55

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

由于其独特几何结构、物理、化学性质及电子性质，碳纳米管吸引了大量的研究。然而，碳纳米管极低的溶解性大大阻碍了碳纳米管的分离、表征、应用等。新近研究表明碳纳米管管壁的共价化学修饰可望成为解决碳纳米管低溶解度问题的一条重要途径。

本文通过量子化学计算考察了单壁碳纳米管管壁(Single Wall Carbon Nanotube, 简称 SWNT)上的一系列化学反应，研究结果如下：

- 1) 经典的共轭双烯即 1,3-丁二烯不太可能与 SWNT 管壁发生 Diels-Alder 反应。而由于芳香稳定化作用的存在，醌并二烯可以与 SWNT 管壁发生 DA 加成反应。
- 2) 甲亚胺叶立德、臭氧在碳纳米管管壁的 1,3-DC 反应容易发生而生成管壁五员环物种，反应已在实验上实现。此外，其它 1,3-偶极分子如腈叶立德和腈亚胺与 SWNT 管壁的 1,3-DC 反应亦可行，值得实验尝试。
- 3) 无碱条件下 OsO_4 与 SWNT 的[3+2]环加成反应不可能进行，但在有碱存在时则可以发生，碱 (NH_3) 的给电子效应有利于这一反应的进行。
- 4) 单壁碳纳米管的反应活性随着管径的增大而减小，这为实验上分离不同管径的单壁碳纳米管提供了新方向。

这些理论研究为 SWNT 管壁化学修饰提供了新思路，我们相信通过这些环加成反应可以将丰富的有机合成方法应用于 SWNT 管壁的化学修饰。

关键词：单壁碳纳米管 环加成 管壁官能团化

Abstract

Carbon nanotube (CNT) has recently attracted much attention for its unique structure, special electronic and mechanic properties. The notorious insolubility of CNTs impedes the separations, characterizations, and applications of CNTs. One promising way to circumvent such a bottleneck is the chemical functionalization of CNTs.

In this work, a systematic theoretical investigation has been performed on the viability of a series of chemical reactions on the sidewalls of SWNTs. The theoretical results are summarized as follows:

- (1) Aromatic stabilization makes the Diels-Alder cycloaddition of *o*-quinodimethane onto the sidewall of a (5,5) SWNT viable.
- (2) The 1,3-dipolar cycloadditions (1,3-DCs) of ozone and azomethine ylide onto the sidewalls of the armchair (n,n) SWNTs (n=5-10) are indeed feasible. Other 1,3-dipoles such as nitrile ylide and nitrile imine are also good candidates for experimentalists to try.
- (3) Base-catalyzed [3+2] cycloaddition of the transition metal oxide, OsO₄, onto the sidewalls of SWNTs is viable.
- (4) The 1,3-DC reactivity and retro-1,3-DC reactivity are moderately dependent on the diameters of reacted SWNTs and using these relations to separate the SWNTs is very promising.

These progresses demonstrate the feasibility of functionalizing the sidewalls of SWNTs by means of synthetic organic chemistry and, more significantly, make up an important and fundamental part of the developing chemistry of carbon nanotube.

Keywords: SWNT, cycloaddition, sidewall functionalization

第一章：研究背景、意义及本文的工作

纳米材料由于具有独特的性质，如表面效应、量子尺寸效应、力学性能等而倍受关注，成为 21 世纪最具应用前景的材料。碳纳米管作为一种一维的纳米材料，以其独特的几何结构和独特的物理、化学性质，引起越来越广泛的重视^[1-10]。碳纳米管具有广阔的应用前景，可用于复合材料、微电子器件、催化剂载体，生物医药等方面，甚至有学者感叹：“如果要把碳纳米管的所有可能的应用前景都写下来可能要用一本书”^[11]。表 1.1 示意了碳纳米管可能被应用到的主要领域。

表 1.1 碳纳米管的可能应用领域^[12]

尺度范围	领域	应用
纳米技术	纳米制造技术	STM 探针、纳米材料模板、纳米泵、纳米管道、纳米齿轮和纳米机械部件等
	电子材料和器件	纳米晶体管、纳米导线、分子级开关、存储器、微电池电极、微波增幅器等
	生物技术	注射器、生物传感器
	医药	胶囊（用于储存药物）
	化学	纳米化学、纳米反应容器、化学传感器等
宏观材料	复合材料	增强树脂、金属、陶瓷和碳的复合材料、导电性复合材料、电磁屏蔽材料、吸波材料等
	电极材料	超级电容、锂离子电池电极等
	电子源	场发射电极、平板显示器、高压荧光灯等
	能源	气态或电化学储氢材料
	化学	催化剂及其载体、有机化学原料

1.1 碳纳米管的结构、性质及潜在用途简介

1.1.1 碳纳米管的几何结构及电子结构

碳纳米管分为单壁碳纳米管 (Single Wall Carbon Nanotube, 以下简称 SWNT) 和多壁碳纳米管 (Multiwall Carbon Nanotube, 以下简称 MWNT) 两大类。理想的单壁碳纳米管可视为由石墨单层卷曲而成的无缝管(图 1.1a)。不同的卷曲方式产生不同类型的单壁碳纳米管,如图 1.1b 所示, a_1 , a_2 为单位向量, $C_h(ma_1+na_2)$ 向量为石墨层的卷曲方向, $T(\perp C_h)$ 为管轴向量, 卷曲形成的纳米管定义为 (m,n) 型单壁碳纳米管。单壁碳纳米管主要分为三种 (参见图 1.2): 当 $n=m$ 时, 为椅型 (armchair); $n=0$ 或 $m=0$ 时, 为锯齿型 (zigzag); 当 $n \neq 0$ 、 $m \neq 0$ 且 $n \neq m$ 时, 为手性型 (chiral)。

除了具有独特的几何结构以外, 单壁碳纳米管另一令人感兴趣的方面在于其电子性质与它的螺旋度 (helicity)、管径的关系。理论^[13~15]和实验^[16~17]研究表明, 对于 (m,n) 碳纳米管, 当 $n-m=3k$ (k 为整数) 时, 呈金属性 (metallic); 当 $n-m \neq 3k$ 时, 呈半导体性。图 1.3 示意了具有不同卷曲向量的单壁碳纳米管的导电性质。

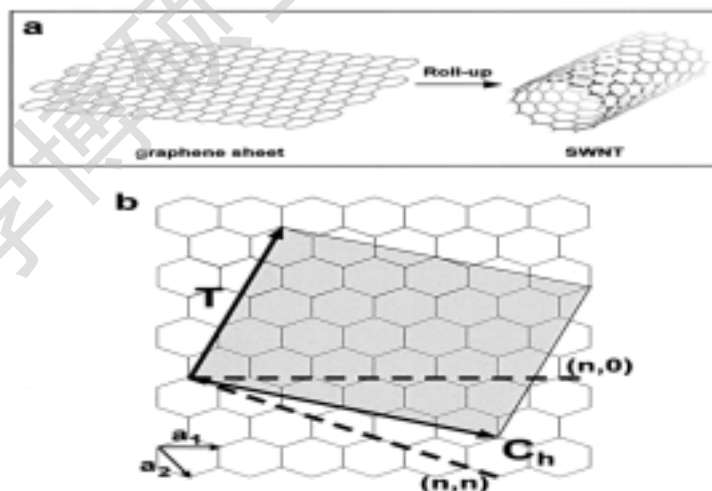


图 1.1 a SWNT 形成示意图, b 形成 SWNT 的石墨烯片上的卷曲向量^[6]

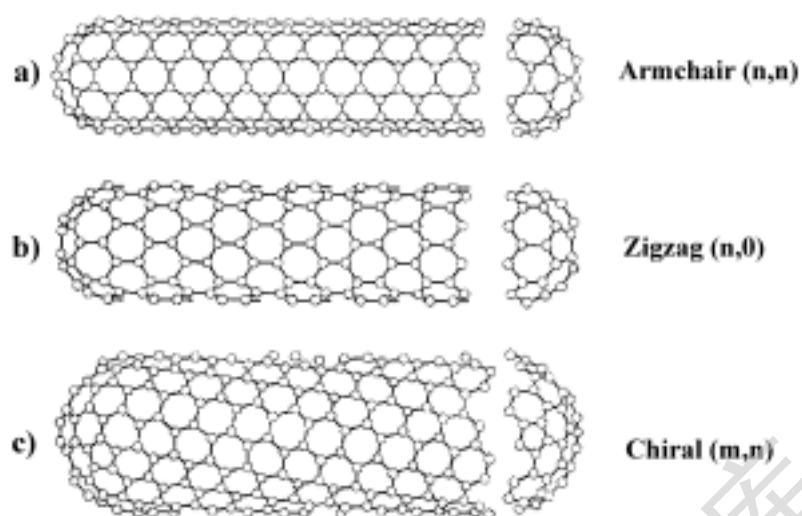


图 1.2 三种不同类型的 SWNT^[9]

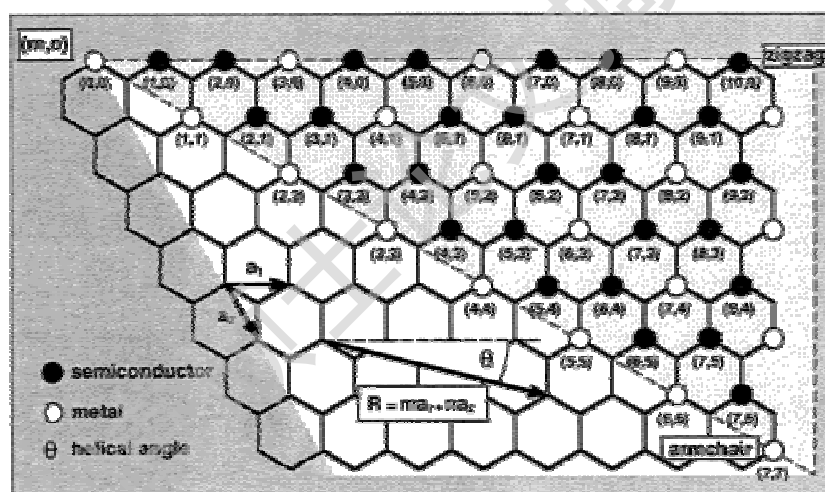


图 1.3 具有不同导电性质 SWNT 的卷曲向量图^[4]

1.1.2 碳纳米管的独特性质及潜在用途

碳纳米管属一维纳米材料，管长可以从几百纳米到几毫米甚至几厘米，而管径为 0.4 ~ 2nm (SWNT) 或 2 ~ 100nm (MWNT)^[9]。BET 实验表明 MWNT 的表面积可以达到 10 ~ 20m²/g，介于石墨和活性炭之间；而 SWNT 表面积则大得多，甚至可以达到 1500m²/g^[4]。由于碳纳米管是中空的，其

密度较小，SWNT的密度约为 0.6g/cm^3 ，MWNT的密度略高，为 $1\sim 2\text{g/cm}^3$ ^[4]。令人惊讶的是，尽管碳纳米管的密度较低，它却是迄今为止强度和硬度最好的材料之一，其机械强度约是钢的56倍^[18]。碳纳米管还具有很好的韧性和弹性，理论和实验研究均表明其轴向弹性模量为 $1\sim 1.8\text{TPa}$ ^[19-23]，且在40%的拉伸变形下仍能保持不碎裂^[24]。碳纳米管是优良的热导材料，与石墨相似，石墨的面内热导(in-plane thermal conductivity)约为 2000W/mK ^[25]，而长度大于10nm的碳纳米管的导热系数大于 2800W/mK ^[26]，在室温下，MWNT的热导甚至高达 3000W/mK ^[27]以上。碳纳米管具有独特的导电性质，SWNT可以看成量子导线(quantum wires)，在低温下具有超导性^[28-30]。碳纳米管的导电性还可以通过掺杂原子进行改性，晶格取代掺杂硼、氮使MWNT具有金属导电性质^[31]，而在SWNT分子间掺杂碱金属及卤素可以使其导电性增加一个数量级^[32-33]。此外，碳纳米管具有卷曲的表面、可能存在的拓扑缺陷和管端五员环，使其具有比石墨更好的化学反应活性。正是由于碳纳米管具有规整的几何结构、优异的机械性能、良好的导热导电性能，使之从诸多纳米材料中脱颖而出，成为纳米材料研究中的“宠儿”。

碳纳米管具有广泛的应用前景^[18]。碳纳米管可以制备成具有优良性质的复合材料，MWNT已经在商业应用上实现了充当聚合物复合材料中的导电成分。碳纳米管作为导电成分只需少量填充就可以大大改观材料的导电性^[34]，这样可以避免改变材料的其他性质如力学性质。在塑料中添加碳纳米管可以大大提高其强度(strength)及模量(modulus)，例如聚苯乙烯中添加1%MWNT使其模量提高42%，分裂压力(breaking stress)提高25%^[35]。由于良好的导电性及电化学可处理面积大，碳纳米管可以用来制备超级电容(supercapacitor)^[36-38]和电动机械传动器(electromechanical actuator)^[39]。此外，应用碳纳米管作为储氢材料^[40-46]，场发射极^[47-48]、纳米电子器件(Nanometer-Sized Electronic Devices)^[49-51]、纳米齿轮^[52]、化学传感器^[53-54]

和电化学探针^[55-68]等等，都是引起广泛关注的领域。目前，碳纳米管的开发与应用已经在全世界范围内引起了热潮且逐步趋于产业化。

1.2 碳纳米管的管壁化学修饰

1992年，Ajayan和Ebbesen发现了宏观量碳纳米管合成的新方法^[59]，大大的推动了碳纳米管的研究。但是，由于碳纳米管具有平滑的管壁和高度的可极化性，管间产生0.5eV/nm大小的范德华吸引能^[60-61]，在实验中得到的碳纳米管都聚集成捆，很难溶解，使其在分离、表征、应用方面都受到制约，这在很大程度上阻碍了碳纳米管研究的发展。因此，如何采用物理和化学的方法提高碳纳米管的溶解性是目前纳米管研究中所面临的一大难题。

采用化学方法来修饰碳纳米管可以有效提高其溶解度^[62-69]，因而成为近年来碳纳米管研究的一个热点。碳纳米管的化学修饰主要分为三类^[62]：缺陷位^[70-72]官能团化(defect functionalization)、管壁共价官能团化(covalent functionalization)^[73-74]和管壁非共价官能团化(noncovalent functionalization)。其中，缺陷位的官能团化相对管壁官能团化要容易，但是碳纳米管中缺陷位比管壁所占比重小得多（约为5%^[70]）。管壁共价官能团化通过化学反应在管壁上引入不同的官能团，不仅可以大大提高溶解度还可以使碳纳米管具有其他不同的化学性质和物理性质，因而管壁共价化学作为碳纳米管化学的一个重要分支而倍受化学家们的关注。SWNT管壁类似石墨单层，具有高度的化学稳定性，因此此前发现的单壁碳纳米管管壁共价化学修饰的反应均属较为剧烈的化学反应，主要有以下几类：一、氟化反应；二、自由基加成反应；三、卡宾（或氮宾）的[2+1]加成反应。

一、氟化反应

Smalley等研究了在150°C - 600°C间，高纯度单壁碳纳米管^[60]与氟气的反应^[75]。反应产物IR谱在1200-1250cm⁻¹出现吸收峰，表明了C-F共价

键的形成。Bauschlicher 对氟在 (10,0) 管上反应的量子化学计算结果^[76]表明, C-F 键的形成放热, 在相邻的碳上形成第二个 C-F 键的成键能最大, 但是不如在 sp^3 杂化碳上的 C-F 键成键能大。氟化的碳纳米管通过超声波作用可以溶解在乙醇中^[77-78], 还可通过进一步的反应引入新的基团, 如与烷基锂或格氏试剂反应使管壁烷基化^[79] (图 1.4)。

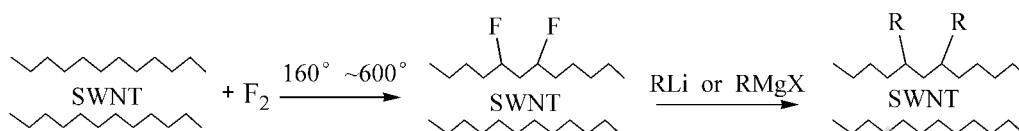


图 1.4 管壁氟化及后续的烷基化反应

二、自由基加成反应

在光照下化合物 $C_8F_{17}I$ 发生光分解反应, 生成的烷基 C_8F_{17} 加成到单壁碳纳米管管壁, 使管壁烷基化^[80] (图 1.5)。

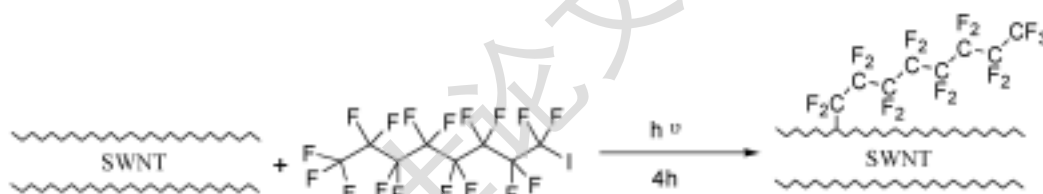


图 1.5 自由基与管壁的反应

Tour 等^[81]以 SWNT 作为电极对芳基重氮盐(aryl diazonium salts)进行电化学还原, 得到芳基自由基, 并加成到管壁, 从而得到芳基化的 SWNT (图 1.6)。

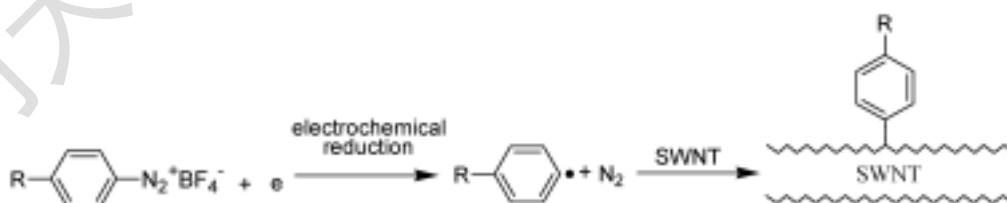


图 1.6 管壁的电化学反应

三、卡宾（或氮宾）的加成反应

反应活性高的有机物种，如氮宾和卡宾可以在碳纳米管管壁上发生[2+1]加成反应而使之官能团化^[73,80,82-85]。Hirsch 等^[84]报道了叠氮化合物 ROON_3 在 160°C 下可以脱去 N_2 形成氮宾而与碳纳米管发生[2+1]加成反应；Haddon 等^[73,82,85]发现 $\text{PhCCl}_2\text{HgBr}$ 热解产生的二氯卡宾，同样可通过[2+1]反应加成到碳纳米管壁上（图 1.7）。

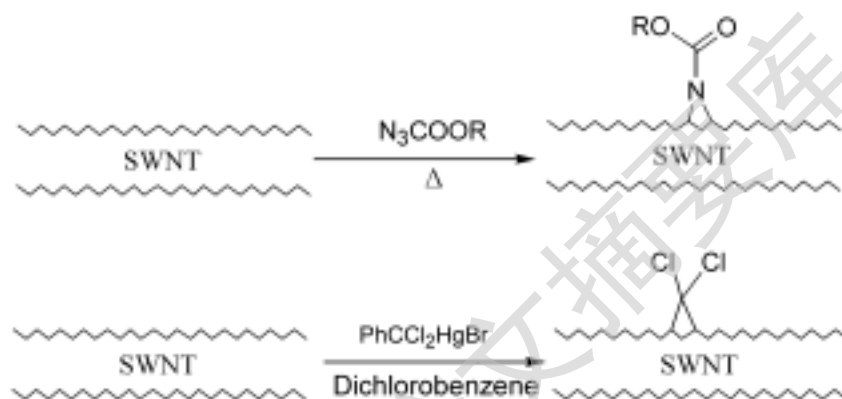


图 1.7 氮宾、卡宾在管壁的加成反应

1.3 ONIOM(Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics)计算方法

ONIOM^[86-87]是由 Morokuma 等发展的一种杂化计算方法 (hybrid computational method)，已经成功的程序化并嵌入 Gaussian98 程序^[88]中。ONIOM 的主要思想就是将研究体系分割成几层（图 1.8），分别采用不同的计算方法处理：在发生化学成键或断键的内层采用高精度的量子化学计算方法，而外层采用低等级的计算方法如低精度从头算、半经验、分子力学方法等。这样在不牺牲计算的精确度的情况下，可以有效地节约计算时间，从而使较大体系的计算成为可能。

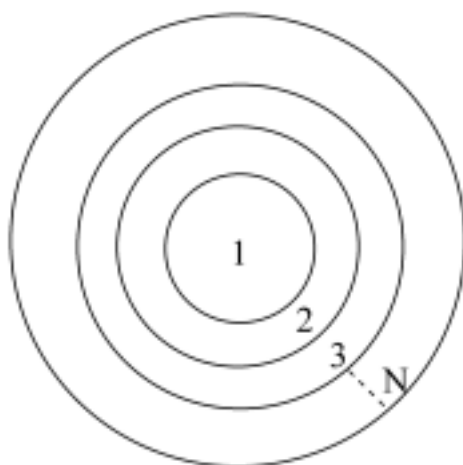


图 1.8 ONIOM 思想的洋葱 (onion) 模型 (其中第 N 层包括前面的 N-1 层)

A 能量表示

能量表示是 ONIOM 计算方法的核心, 因此首先以两层和三层 ONIOM 为例来讨论 ONIOM 的能量表示 (图 1.9)。图中 E_4 , E_9 分别表示两层和三层 ONIOM 模型想要达到的目标能量, 即整个体系用高精度算法计算的能量。而两层 ONIOM 的能量定义为:

$$E_{\text{ONIOM2}} = E_3 - E_1 + E_2$$

其中, E_3 为用低等级算法计算的整个体系能量, E_1 , E_2 分别为用低等级和高等级算法计算的模型体系能量。 E_{ONIOM2} 能量是 E_4 的近似能量, 即:

$$E_{\text{ONIOM2}} = E_4 + D$$

D 为近似能量误差。如果对于反应物、产物等, E_{ONIOM2} 的能量误差 D 为常数, 则相对能量就可以很好的接近真实值 E_4 。三层的 ONIOM 能量定义为:

$$E_{\text{ONIOM3}} = E_6 - E_3 + E_5 - E_2 + E_4$$

通过比较两层 ONIOM 和三层 ONIOM 最内层的模型体系能量 E_1 的差别, 可知三层 ONIOM 对体系能量计算的提高。如果差别不大, 就可以用两层 ONIOM 模型而不必要用三层 ONIOM 模型。

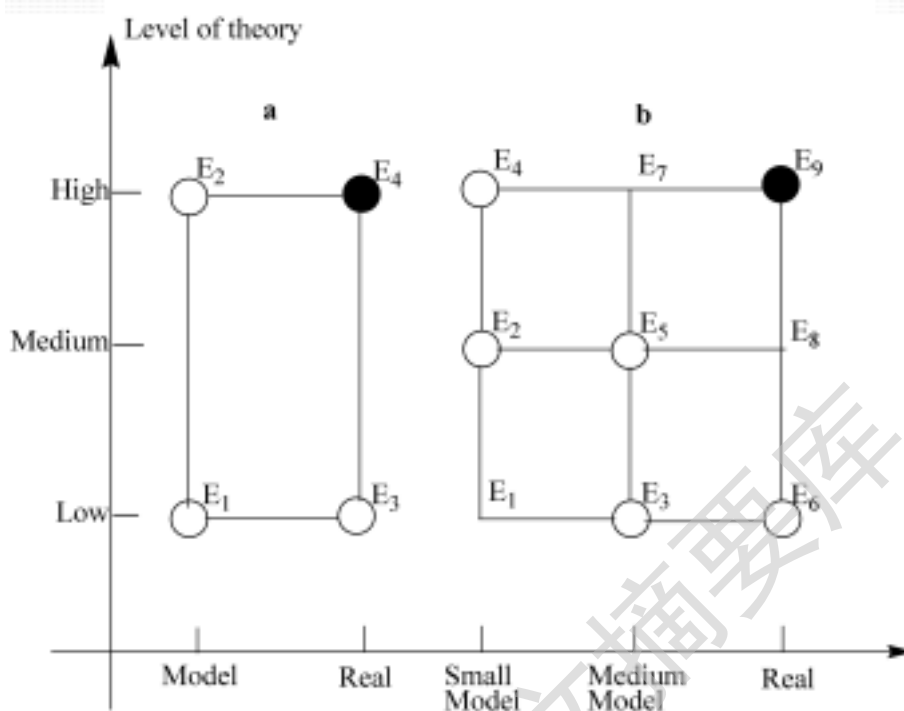


图 1.9 ONIOM 的能量表示

B 链接原子处理

在对真实体系分层处理时，如果打断了共价键则此时就必须引入链接原子来饱和其产生的悬挂键(dangling bond)。如图 1.10 ,A 表示内层原子(集合 1), L 表示在真实体系中引入的链接原子(集合 2), B 表示与 A 原子相连的外层原子(集合 3), X 表示不与 A 相连的外层原子(集合 4)。真实体系的能量只与 A、B、X 三类原子的坐标 R_1 、 R_3 、 R_4 有关,即 $E_{\text{ONIOM}}=E_{\text{ONIOM}}(R_1, R_3, R_4)$ 。为了引入连接原子而不增加体系的变量,必须用 R_1 和 R_3 来表示 R_2 。连接原子坐标被定义为:

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + g(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1)$$

其中 \mathbf{r}_2 、 \mathbf{r}_1 、 \mathbf{r}_3 分别为原子 L、A、B 的坐标向量, g 为常数。常数 g 的确定依赖于 L-A、A-B 键的性质。例如 L=H, A=C, B=C 时,用 C-H 键

(1.084Å) 代替 C-C 键 (1.528Å) 则 g 取 $1.084/1.928=0.709$ 比较合理。此外, g 的选取还和 A, B 所采用的计算方法有关。

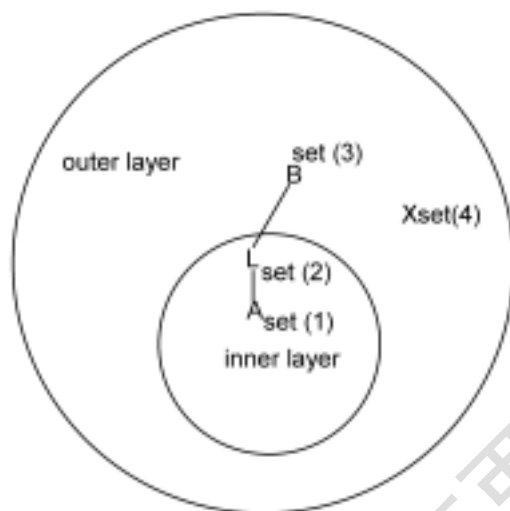


图 1.10 两层 ONIOM 方法链接原子示意图

C 能量梯度和二阶导数

对于两层 ONIOM 模型的能量梯度定义为：

$$E_{\text{ONIOM}} = E_3 - E_1 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) + E_2 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3)$$

其中 \mathbf{J} 为 Jacobian 矩阵, 它将 \mathbf{R}_2 投影到 \mathbf{R}_3 和 \mathbf{R}_1 中。利用公式 $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + g(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1)$ 可以得到简单的雅可比转换：

$$\partial r_{2,a} / \partial r_{3,b} = g \delta_{a,b}$$

$$\partial r_{2,a} / \partial r_{1,b} = (1 - g) \delta_{a,b}$$

其中 a, b 表示直角坐标 x, y, z , $\delta_{a,b}$ 为 Kronecker 算符。

两层的 ONIOM 模型的 Hessian 矩阵为：

$$\mathbf{H}_{\text{ONIOM2}} = \mathbf{H}_3 - \mathbf{J}^T(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) * \mathbf{H}_1 \mathbf{J}^T(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) - \mathbf{J}^T(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \mathbf{H}_2 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3)$$

在计算频率时, 对 ONIOM 的 Hessian 矩阵校正系数并不是各层的都相等, 而是各层的 Hessian 矩阵均有自己的校正系数, 即：

$$\mathbf{H}_{\text{ONIOM2}} = \mathbf{c}_3^2 \mathbf{H}_3 - \mathbf{c}_1^2 \mathbf{J}^{\text{T}}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) * \mathbf{H}_1 \mathbf{J}^{\text{T}}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) - \mathbf{c}_2^2 \mathbf{J}^{\text{T}}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \mathbf{H}_2^*$$

J(R₂;R₁,R₃) 1.4 本文的工作

如前所述，碳纳米管具有独特的物理化学性质，因而具有广阔的应用前景，但其难溶性大大阻碍了其分离、操作以及开发利用。实验上，通过管壁的官能团化可以较好地解决这一难题，但目前理论研究却比较缺乏。本文将运用量子化学的 ONIOM 模型方法，从理论角度来分析理解碳纳米管壁的官能团化反应，比较研究各类官能团化试剂反应活性，希望以此为向导设计新的碳纳米管管壁化学修饰实验。本文的主要内容包括：

1. 单壁碳纳米管管壁[4 +2]环加成反应的理论研究。

(1) 考察一系列共轭双烯，如 1,3-丁二烯、醌并二烯(quinodimethane)在管壁上发生 Diels-Alder 反应的可行性；

(2) 探讨一系列的 1,3-偶极子，包括 16 价电子和 18 价电子的分子，在 (5,5) 型碳纳米管上的 1,3-偶极环加成反应；

(3) 以 O₃ 在 (n,n) 型碳纳米管(n=5-10)上的反应为例，探讨用化学方法分离和纯化碳纳米管可能性；

(4) 从热力学和动力学上比较无氨催化下和氨催化条件下 OsO₄ 氧化官能团化碳纳米管管壁的反应活性，并从理论上预测了氧气氛下 OsO₄ 同单壁管的反应机理。

2. 通过对硅原子在单壁碳纳米管管壁、C₆₀、一系列 cPAHs (curved polycyclic aromatic hydrocarbons)上反应的理论研究考察了几何结构对反应性的影响。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库