

文章编号: 1006-9941(2015)01-0099-04

四唑基功能化的单壁碳纳米管的制备与表征

纪晓唐, 卜建华, 葛忠学, 李陶琦, 苏海鹏, 刘庆, 朱勇, 肖啸

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用在单壁碳纳米管(SWCNTs)侧壁的重氮化反应, 制备了四唑基共价键功能化的单壁碳纳米管(SWCNTs-CN₄), 红外衰减全反射光谱和拉曼光谱表明四唑基团结构完整, 并且通过共价键引入到碳纳米管表面。X-射线光电子能谱(XPS)表明SWCNTs-CN₄中氮元素含量为14.8%, 经XPS计算, SWCNTs上每100个碳原子上对应4.9个四唑基。

关键词: 分析化学; 单壁碳纳米管; 修饰; 四唑基功能化

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.019

1 引言

碳纳米管由层状石墨卷曲而成, 具有比表面积大、机械强度高、界面效应强等特点, 在催化、储能、电极材料等领域有重要的应用前景^[1]。在火炸药研究方面, 当燃烧反应发生在具有高热导率的纳米材料表面时, 不仅反应速率会加快, 而且可以有效避免不完全燃烧, 而碳纳米管导热性是单质铜的十倍, 因此可以较大程度地提高推进剂的燃速; 并且其对单质炸药热分解也具有很好的催化作用^[2-5]。另外, 碳纳米管的高热导性和高比表面积决定其还是一种良好的燃烧催化剂载体, 碳纳米管基复合催化剂如Co₃O₄/CNT、MnO₂/CNT、CuO/CNT等相对单一纳米金属氧化物催化剂具有更好的催化作用, 体现了正协同效应^[6]。

另一方面, 国内外近期出现了一些关于含能基团功能化的碳纳米管或其它碳纳米材料研究报道, 如彭汝芳^[7-8]等制备的含能富勒烯衍生物C₆₀-NO₂, 对HMX具有明显的降感作用; 美国研究人员Frohar F等^[9]和韩国研究人员^[10]以氨基氧化反应和重氮化学方法制备了不同的硝基功能化的碳纳米管, 这些材料将有机含能化合物和碳纳米材料结合在一起, 具有传统含能材料所不具备的高活性、高热导率、高比表面积

等优点。

在碳纳米管的含能高氮基团官能化方面, 本课题组分别通过IN₃的加成反应^[11]和NaN₃的电化学氧化反应^[12], 在碳纳米管表面首次成功修饰了叠氮基团, 并通过分析手段证实其表面结构。目前, 国际上还没有利用重氮化反应将氮杂环化合物修饰在碳材料表面的先例; 本研究利用重氮化反应, 以原位生成的四唑重氮盐活性反应物, 与单壁碳纳米管(SWCNTs)直接反应, 首次成功制备了表面四唑功能化的单壁碳纳米管(SWCNTs-CN₄), 利用拉曼、X-射线光电子能谱和红外衰减全反射光谱差谱法, 表征了该材料结构并计算了功能化度。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

拉曼光谱分析采用英国雷尼绍公司Renishaw invia显微共聚焦拉曼光谱仪, 激发波长: 785 nm; 红外衰减全反射光谱(ATR)分析采用美国热电尼高力公司NEXUS870型傅里叶变换红外光谱仪, 用锗(Ge)作为晶体材料。

2.2 实验过程

将0.2 g 5-氨基四唑(2 mmol)溶于10 mL 0.2 mol·L⁻¹的稀硫酸中, 然后加入60 mg碳纳米管, 超声处理30 min后, 在剧烈搅拌下将上述悬浮液温度降至0℃, 将亚硝酸钠(2 mmol)溶于5 mL水中, 缓慢滴加到反应液中, 滴完后在0℃下剧烈搅拌反应60 min, 自然升至室温继续反应2 h, 在聚四氟乙烯滤

收稿日期: 2014-02-23; 修回日期: 2014-05-07

作者简介: 纪晓唐(1983-), 男, 工程师, 主要从事含能材料合成表征与性能研究。e-mail: xiaotang204@163.com

通信联系人: 葛忠学(1949-), 男, 研究员, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: gzx204@sina.com

膜上过滤,得到黑色固体。用 250 mL 去离子水洗涤 3~4 次,然后用 100 mL 乙醇洗涤一次以去掉未反应的有机物和无机盐,为进一步去掉吸附在纳米管上未成键的杂质,以乙醇为溶剂用索氏提取器抽提功能化后的纳米管 12 h,60 °C 真空烘干获得最终产品。

3 结果与讨论

3.1 SWCNTs-CN₄ 的制备

碳纳米管的表面存在大量五元环和七元环缺陷,在自由基的进攻下,碳纳米管表面的缺陷点位易形成共价键,这是对碳纳米管进行共价键修饰的重要方法。脂肪族和芳香族的重氮盐可以在一定条件下生成活性自由基^[13-14],随后在碳纳米管的缺陷部位形成共价键并离去一个氮气分子。苯系物修饰的碳纳米管功能化一般有两种方法:一是较为稳定的重氮氟硼酸盐直接作为反应物在电化学还原或加热的条件下与碳纳米管作用;另一种方法是在碳纳米管存在下使用亚硝酸盐或亚硝酸酯与苯胺类化合物发生重氮化反应并原位脱去氮气分子与碳纳米管键合。但本实验中的四唑的重氮盐只在 0 °C 左右稳定存在,所以将反应温度上升至室温,四唑重氮盐分解即可产生四唑自由基并且与碳纳米管表面键合,反应示意图见图 1。

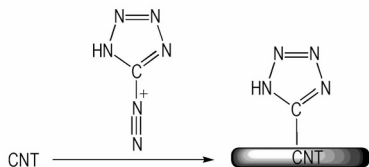


图 1 SWCNTs-CN₄ 制备示意图

Fig. 1 Synthesis scheme of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)-CN₄

3.2 拉曼光谱分析

拉曼光谱对碳晶体结构的变化特别敏感,因此常用来表征碳纳米管在处理过程中的结构与形态的区别。图 2 为未经修饰的碳纳米管和表面四唑功能化的单壁碳纳米管的拉曼光谱图。由图 2 可以看到,未经修饰的碳纳米管在 1325,1591 cm⁻¹ 处有明显的吸收峰,其中 1325 cm⁻¹ 为 sp³ 杂化碳原子的吸收峰(D 带),1591 cm⁻¹ 处为 sp² 杂化碳原子的吸收峰(G 带),未经修饰的碳纳米管与表面四唑功能化的单壁碳纳米管的峰强比例 I_d/I_g 可以定性说明其修饰程度,其数值分别为 0.14 和 0.26,比值的增加表明碳纳米管表面共价键形成使得部分 sp² 杂化碳转变为 sp³ 杂化碳。

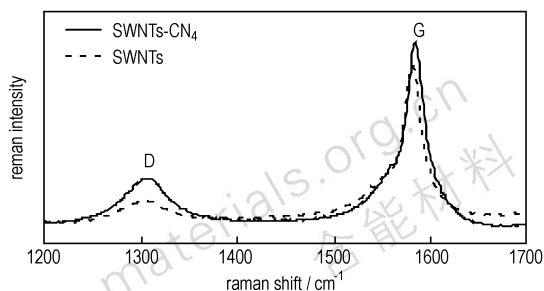


图 2 SWCNTs 和 SWCNTs-CN₄ 的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of SWCNTs and SWCNTs-CN₄

3.3 XPS 分析

图 3 为 SWCNTs-CN₄ 的 X 射线光电子能谱图(XPS)。从图 3 可以看出,SWCNTs-CN₄ 表面有 C、O、N 三种元素,其各元素的结合能与含量如表 1 所示,N 的含量为 14.8%,结合能为 400.5 eV,归属为四唑环上 N 原子的结合能^[15];氧含量为 5.7%,结合能为 532.6 eV;未发现其它元素的特征峰。四唑基团是由 4 个 N 原子和一个碳原子组成,用以上 XPS 数据计算可以得出四唑基团数目与全部碳元素的比值为与 4.7 : 100,四唑基团与其它碳的比值为 4.7 : (100-4.7)=0.049,SWCNTs-CN₄ 表面平均每 100 个碳原子连接约有 5 个四唑基团。由于在制备过程中,

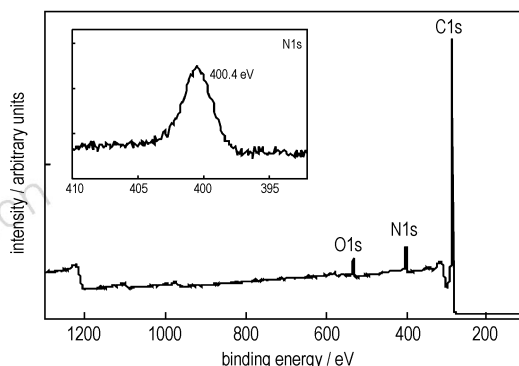


图 3 SWCNTs-CN₄ 的 XPS 谱图

Fig. 3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of SWCNTs-CN₄

表 1 两种碳纳米管表面各元素含量和结合能

Table 1 XPS surface element content on the surface of SWCNTs and SWCNTs-CN₄ and its bind energy

| element | element content/% | | binding energy/eV |
|---------|-------------------|------------------------|-------------------|
| | SWCNTs | SWCNTs-CN ₄ | |
| C | 96.8 | 79.5 | 284.4 |
| O | 3.2 | 5.7 | 532.6 |
| N | - | 14.8 | 400.5 |

碳纳米管吸附了少量水,为保证四唑不分解,采用在 60 °C 真空烘干,该条件下必然无法脱去全部的吸附水,引起表面氧含量增加。

3.4 红外光谱分析

为进一步证实样品表面化学结构,本研究对纯碳纳米管和功能化后的碳纳米管进行了红外衰减全反射表征 (attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR),将两者的谱图数据进行差谱处理后,如图 4 所示,1162, 1530 cm^{-1} 可归属为四唑环振动^[16],证明四唑自由基在碳纳米管表面的键合反应保持了其五元环构型。

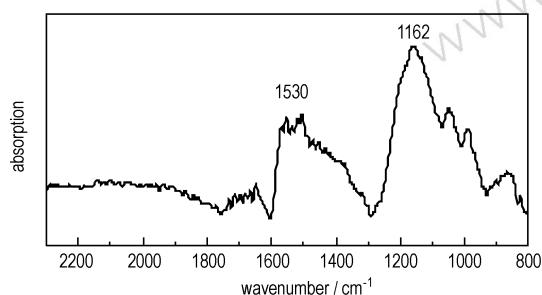


图 4 SWCNTs-CN₄ 与 SWNTs 的 ATR-FTIR 差谱图

Fig. 4 ATR-FTIR difference spectra of SWCNTs-CN₄ and SWNTs

4 结论与展望

采用四唑重氮盐产生的四唑自由基与碳纳米管表面反应,将其键合在管壁表面,ATR-FTIR 证实四唑基团的构型完整,拉曼光谱表明炭纳米管表面共价键形成使得部分 sp^2 杂化碳转变为 sp^3 杂化碳,XPS 计算其功能化度为平均每 100 个碳原子连接有 4.9 个四唑基团。

与国内为已有报道的硝基功能化碳纳米管相比,含能四唑官能团拥有配位作用,可以在碳纳米管表面配合金属离子,使得以碳纳米管或其它碳纳米材料为载体的燃烧催化剂的金属活性中心从纳米粒子向金属配合物转变,从而获得最大程度的分散化,预计在基础及应用研究领域开辟新的方向。

参考文献:

[1] 张艳荣. 碳纳米管的研究现状及应用[J]. 中国科技信息, 2008 (16): 36-38.
ZHANG Yan-rong. Study status and application on carbon nanotubes[J]. *China Science and Technology Information*, 2008 (16): 36-38.
[2] 于宪峰. 纳米碳管对 CL-20 热分解性能的影响[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 78-80.

YU Xian-feng. The effect of carbon nanotubes on the thermal-decomposition of CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 78-80.

- [3] 顾克壮, 李晓东, 杨荣杰. 碳纳米管对高氯酸铵燃烧和热分解的催化作用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 48-51.
GU Ke-zhuang, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Catalytic action on combustion and thermal-decomposition of AP with CNTs[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 48-51.
[4] 钱新明, 邓楠, 魏思凡, 等. 碳纳米管对烟火药剂的催化作用[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 603-607.
QIAN Xin-ming, DENG Nan, WEI Si-fan, et al. Catalytic effect of carbon nanotubes on pyrotechnics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 603-607.
[5] 白华萍, 李凤生, 宋洪昌, 等. 碳纳米管在 AP 热分解中的助催化性能[J]. 含能材料, 2005, 13(5): 305-307.
BAI Hua-ping, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, et al. Catalysis-accelerating performance of carbon nanotubes in the thermal decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 305-307.
[6] 刘建勋. 新型碳纳米管复合燃烧催化剂的制备及其在固体推进剂中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
LIU Jian-xun. Preparation of novel composite combustion catalyst based on carbon nanotubes and its application in solid propellants[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
[7] 彭汝芳, 李玉钦, 舒远杰, 等. 含能[60]富勒烯衍生物——含硝基的吡咯烷富勒烯衍生物的合成[J]. 含能材料, 2004(增刊): 66-68.
PENG Ru-fang, LI Yu-qing, SHU Yuan-jie, et al. Synthesis of fullerene derivative with energy-producing groups[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Suppl.): 66-68.
[8] 金波, 彭汝芳, 谭碧生. 硝基富勒烯吡咯烷衍生物的合成与结构表征[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 287-292.
JIN Bo, PENG Ru-fang, TAN Bi-sheng, et al. Synthesis and characterization of nitro fulleropyrrolidine derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 287-292.
[9] Forohar F, Whitaker C. M, Uber I C, et al. Synthesis and characterization of nitro-functionalized single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2012, 30: 55-71.
[10] Choi H, Lee C H. Synthesis of energetic material using single-walled carbon nanotube [C] // 44th International Annual Conference of ICT, 2013.
[11] 纪晓唐, 葛忠学, 刘庆, 等. 叠氮功能化的碳纳米管的制备与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(4): 547-548.
JI Xiao-tang, GE Zhong-xue, LIU Qing, et al. Preparation and characterization of azide-functionalized carbon nanotubes [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 547-548.
[12] Ji Xiao-tang, GE Zhong-xue, BU Jian-hua, et al. Azide-functionalization of carbon nanotubes by electrochemical oxidation of N₃ in situ[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(2): 292-294.
[13] Dyke C A, Tour J M. Solvent-free functionalization of carbon nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1156-1157.
[14] Bahr J L, Yang J P, Kosynkin D V, et al. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazoni-

- um salts: a bucky paper electrode[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6536-6542.
- [15] Devadoss A, Chidsey C E D. Azide-modified graphitic surface for covalent attachment of alkyne-terminated molecules by "click" chemistry[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(17): 5370-5371.
- [16] 刘庆, 甘宁, 韩涛, 等. 5-乙烯基四唑的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 29-31.
- LIU Qing, GAN Ning, HAN Tao, et al. Synthesis and characterization of 5-vinyltetrazole[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009, 32(1): 29-31.

Preparation and Characterization of Tetrazolyl-functionalized Single Walled Carbon Nanotubes

Ji Xiao-tang, BU Jian-hua, GE Zhong-xue, LI Tao-qi, SU Hai-peng, LIU Qing, ZHU Yong, XIAO Xiao

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The single-wall carbon nanotubes functional modified with tetrazolyl groups (SWCNTs-CN₄) was firstly prepared by diazo-reaction on the wall of SWCNTs, and was characterized. Attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and Raman spectroscopy show that the tetrazolyl groups are introduced to the surface of SWCNTs by covalent bond and hold the structure of five-ring. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicates that the N on the SWCNTs-CN₄ is about 14.8%. The ratio of tetrazolyl groups to carbon atoms of SWCNTs-CN₄ is about 4.9/100 by XPS calculation.

Key words: analytical chemistry; single-wall carbon nanotubes (SWCNTs); modification; tetrazolyl-functionalization

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.019



《含能材料》编辑部开展优秀论文评比

为促进含能材料学科领域的学术交流和科技发展,展现含能材料研究水平和最新研究成果,鼓励本行业科技人员的撰稿积极性,在第七届编委会召开之际,《含能材料》编辑部组织本刊编委对2008~2011本刊年已发表论文进行了评比,评选出了20篇优秀论文。

评比程序为:根据中国知网的数据,统计出本刊每年被期刊引用频次前10位的论文,2008~2011年合计40篇(被引频次相同的情况下,酌情以总被引频次为依据),再邀请编委从中评选出20篇优秀论文。

在此,编辑部向20篇优秀论文的作者表示祝贺,并向在百忙中支持本次评选活动的编委老师表示感谢!

| 序号 | 作者 | 篇名 | 年/期 |
|----|-------|-----------------------------------|---------|
| 1 | 王晶禹,等 | 高纯纳米 HNS 的制备与表征 | 2008/03 |
| 2 | 花成,等 | RDX/HMX 炸药晶体内部缺陷表征与冲击波感度研究 | 2010/02 |
| 3 | 徐瑞娟,等 | 球形化 HMX 颗粒的晶体品质与性能 | 2008/02 |
| 4 | 徐容,等 | 球形化 HMX 制备及性能研究 | 2010/05 |
| 5 | 方东,等 | 芳香族化合物绿色硝化反应研究进展 | 2008/01 |
| 6 | 曾贵玉,等 | 聚氨酯原位结晶包覆 HMX 的研究 | 2011/02 |
| 7 | 刘晶如,等 | 非等温 DSC 研究 Al/HTPB/TDI 体系的固化反应动力学 | 2009/01 |
| 8 | 杨利,等 | 咪唑类含能化合物的研究进展 | 2009/03 |
| 9 | 成健,等 | 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成与性能 | 2008/06 |
| 10 | 强洪夫,等 | 基于完全变光滑长度 SPH 方法的高能炸药爆轰过程数值试验 | 2009/01 |
| 11 | 胥会祥,等 | 纳米金属粉在火炸药中应用进展 | 2011/02 |
| 12 | 李海波,等 | LLM-105 重结晶与性能研究 | 2008/06 |
| 13 | 王沛,等 | 不同升温速率下炸药烤燃模拟计算分析 | 2009/01 |
| 14 | 张同来,等 | 动态真空安定性试验方法研究(I) | 2009/05 |
| 15 | 张光全,等 | 2,4-二硝基苯甲醚为基熔铸炸药的研究进展 | 2010/05 |
| 16 | 薛艳,等 | 纳米多孔硅含能材料性能研究 | 2010/05 |
| 17 | 韵胜,等 | 超细微球形低感度 HMX 的制备 | 2011/03 |
| 18 | 刘晶如,等 | 新一代高能固体推进剂的能量特性计算研究 | 2008/01 |
| 19 | 刘磊力,等 | 镁基储氢材料对 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂性能的影响 | 2009/05 |
| 20 | 李娜,等 | 含能离子化合物的分子设计与性能研究进展 | 2010/04 |