

单壁碳纳米管弹性性质的羟基接枝效应*

袁剑辉^{1)†} 袁晓博²⁾

1) 长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410076)

2) 长沙理工大学电气与信息工程学院, 长沙 410076)

(2007 年 8 月 14 日收到, 2007 年 9 月 27 日收到修改稿)

用分子动力学方法研究了端口接枝不同数量羟基对扶手椅型和锯齿型单壁碳纳米管弹性模量的影响. 结果表明, 未接枝的扶手椅型(5,5)(10,10)管和锯齿型(9,0)(18,0)管杨氏模量分别为 948, 901 和 804, 860 GPa. 在接枝 2—8 个羟基情况下, 锯齿型单壁碳纳米管拉伸杨氏模量基本不随接枝数量增加发生变化, 而扶手椅型单壁碳纳米管则不同, 接枝状态下的弹性模量比未接枝状态小很多, 但接枝一定数量后, 其杨氏模量又略增到某一稳定值. 分别从接枝后碳纳米管变形电子密度等值线结构、C—C 键长和系统结合能变化规律等方面, 对单壁碳纳米管弹性模量的接枝效应进行了分析.

关键词: 碳纳米管, 羟基, 接枝效应, 杨氏模量

PACC: 6146, 6220

1. 引 言

碳纳米管自从 20 世纪 90 年代被 Iijima 等人^[1]发现以来, 其优异的光学、电学、磁学、热学及力学性能引起了科学界的广泛关注^[2-6]. 碳纳米管具有密度低、尺寸小、弹性大、强度高、性能良好, 这些良好的力学性质已被实验证实^[2,3], 成为目前纳米力学研究的热点之一, 并有着非常广泛的应用前景.

近年来, 有关碳纳米管的力学应用研究大多集中在将碳纳米管作为一种复合材料的增强相, 被认为是新一代高性能复合材料的理想增强体^[7-10]. 但由于碳纳米管化学性质非常稳定, 与一般的聚合物相容性极差, 这使得它很难均匀分散在基体中, 极大地制约了其应用性能的研究. 因此对碳纳米管表面改性的研究已成为一个新的研究热点. 目前碳纳米管表面改性的方法主要有: 聚合物包裹法^[11]、高能改性法^[12]和化学处理法^[13-17]等. 其中, 化学处理法可有效的在碳纳米管上接枝不同的功能基团, 并通过红外光谱已发现羧基、羟基等分子官能团能够被接枝到碳纳米管上, 因为这些官能团具有一定的活性, 可以与一些功能基团或含功能基团的分子链发生反应达到进一步改性的效果. 对于复合材料

而言, 这类化学处理使得碳纳米管与尼龙、聚酰亚胺等极性高分子有着更好的相容性, 两者之间甚至还有可能发生化学反应, 形成牢固界面, 充分利用碳纳米管优良力学性能, 因此用改性后的碳纳米管作为增强相制备的复合材料具有更好的耐磨性、耐腐蚀性、更高的硬度、强度及弹性性能等, 但这些实验研究主要集中在通过改性处理, 接枝官能团的碳纳米管作为增强相能制备出性能更优良的复合材料, 并没有研究接枝官能团对碳纳米管本身力学性能的变化. 而被接枝的官能团对碳纳米管力学性能的影响关系到复合材料性能的增强机理, 这对碳纳米管复合材料的研究是至关重要的. 为获取更优良力学性能的碳纳米管复合材料, 作为增强相的碳纳米管, 如何进行有效的化学处理, 使得接枝功能基团的种类、数量、位置等恰到好处, 显得非常必要.

碳纳米管的接枝一般可分为两种类型: 端头接枝和侧壁接枝^[18]. 因接枝只能发生在有悬挂键的缺陷处, 而碳纳米管管壁通常比较完整, 几乎没有缺陷, 管壁接枝相对比较困难, 故目前端头接枝的研究较多, 且主要集中于羧基及羟基化碳纳米管的研究. 接枝羧基对碳纳米管弹性性质的影响已作报道^[19], 在此基础上, 本文进一步研究接枝羟基对扶手椅型和锯齿型单壁碳纳米管弹性模量的影响. 结果表明,

* 湖南省教育厅科研计划项目(批准号 05C265)资助的课题.

† E-mail: yuanjianhui2003@163.com

接枝羟基对锯齿型单壁碳纳米管拉伸杨氏模量影响很小,而对扶手型单壁碳纳米管影响较大,即在接枝状态下的杨氏模量比未接枝状态小很多,但接枝一定数量后,其杨氏模量又略增到某一稳定值.这个规律与我们已报道的接枝羧基情况接近相反^[19].通过接枝后碳纳米管变形电子密度等值线结构,C—C键长和系统结合能变化等特征,对其弹性模量变化规律进行了分析.

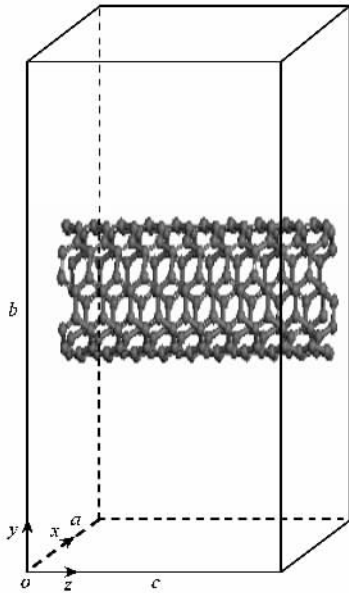


图1 单壁碳纳米管计算模型

2. 单壁碳纳米管杨氏模量接枝效应的计算和分析

2.1. 单壁碳纳米管接枝模型

如图1所示,根据扶手椅型和锯齿型单壁碳纳米管结构特征可计算出基本单元空间各原子坐标,见表1和表2的(5,5)管和(9,0)管基本单元原子坐标.选定原子为碳,并适当联键后得到相应的单壁碳纳米管原子结构图.通常碳纳米管存在开口型和封闭型两种基本形态,但考虑到开口的碳纳米管活性较大常被选作复合材料的实际增强相,故选取2—8个羟基官能团对称接上纳米管两头端口,羟基官能团中箭头所指原子被接枝在碳管端口某一碳原子上,并使接枝处C—C键平行碳纳米管管轴方向.如图2所示.通过DMol³软件对其结构优化,并计算相关电子属性.将获得的优化结构剪去接枝,建立周期性结构单元.碳纳米管基本单元被置于长方体晶格内,管的一端位于 xy 面内,另一端位于相对的侧面上,其轴平行于 z 轴,分别通过相对的两侧面心.为尽量减小碳纳米管之间影响,选取远大于管径的晶格参数 $a = b = 10$ nm.最后选取力场COMPASS (condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies)^[20],对其杨氏模量和系统结合等进行分子动力学模拟计算.

表1 (5,5)型单壁碳纳米管基本单元原子坐标

原子序号	x/nm	y/nm	z/nm	原子序号	x/nm	y/nm	z/nm
1	5.311295	5.138886	0.00000	11	5.170208	5.295335	0.122976
2	4.964107	5.338977	0.00000	12	4.771717	5.253141	0.122976
3	4.666522	5.070614	0.00000	13	4.688705	4.861114	0.122976
4	4.829792	4.704665	0.00000	14	5.035893	4.661023	0.122976
5	5.228283	4.746859	0.00000	15	5.333478	4.929386	0.122976
6	5.340872	5.000000	0.00000	16	5.275771	5.20036	0.122976
7	5.105335	5.324189	0.00000	17	4.894665	5.324189	0.122976
8	4.724229	5.200360	0.00000	18	4.659128	5.000000	0.122976
9	4.724229	4.799640	0.00000	19	4.894665	4.675811	0.122976
10	5.105335	4.675811	0.00000	20	5.275771	4.79964	0.122976

表 2 (9,0)型单壁碳纳米管基本单元原子坐标

原子序号	x/nm	y/nm	z/nm	原子序号	x/nm	y/nm	z/nm
1	5.354094	5.000000	0.00000	15	4.728748	4.772393	0.071000
2	5.271252	5.227607	0.00000	16	4.938512	4.651285	0.071000
3	5.061488	5.348715	0.00000	17	5.177047	4.693345	0.071000
4	4.822953	5.306655	0.00000	18	5.33274	4.878893	0.071000
5	4.66726	5.121107	0.00000	19	5.33274	5.121107	0.213000
6	4.66726	4.878893	0.00000	20	5.177047	5.306655	0.213000
7	4.822953	4.693345	0.00000	21	4.938512	5.348715	0.213000
8	5.061488	4.651285	0.00000	22	4.728748	5.227607	0.213000
9	5.271252	4.772393	0.00000	23	4.645906	5.000000	0.213000
10	5.33274	5.121107	0.71000	24	4.728748	4.772393	0.213000
11	5.177047	5.306655	0.71000	25	4.938512	4.651285	0.213000
12	4.938512	5.348715	0.71000	26	5.177047	4.693345	0.213000
13	4.728748	5.227607	0.71000	27	5.33274	4.878893	0.213000
14	4.645906	5.000000	0.71000				

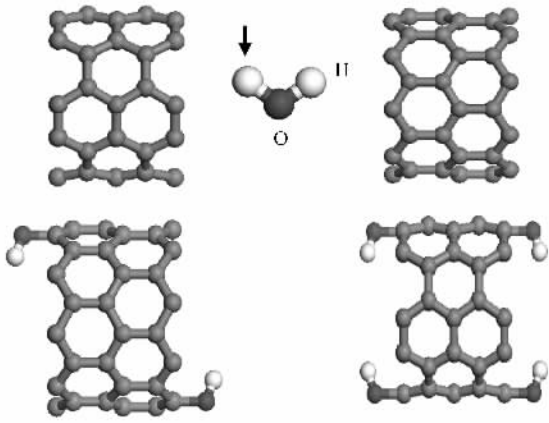
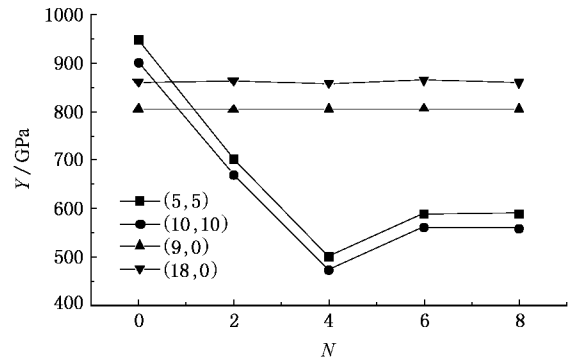


图 2 接枝不同数量的(5,5)和(9,0)单壁碳纳米管原子结构示意图

接枝状态的 52.8%,随着接枝数量增加,其杨氏模量随之得以恢复,到接枝 8 个羟基分子官能团时,其杨氏模量恢复到 62.2%左右.其变化规律和接枝羧基情况接近相反^[19].

图 3 单壁碳纳米管杨氏模量与接枝数量 N 的关系

2.2. 单壁碳纳米管杨氏模量的接枝效应

图 3 表示管长为 2 个六边形单元的扶手椅型(5,5)(10,10)和锯齿型(9,0)(18,0)单壁碳纳米管拉伸杨氏模量与接枝不同数量羟基的关系.可以看到,单壁碳纳米管拉伸杨氏模量很大,无缺陷时(5,5)碳纳米管高达 948 GPa.该数值和近期文献[21]报道的杨氏模量值 0.94 TPa 非常接近.端口接枝不同数量的羟基对锯齿型单壁碳纳米管拉伸杨氏模量影响很小,但对扶手型单壁碳纳米管的拉伸杨氏模量影响较大.接枝明显减小扶手椅型单壁碳纳米管的杨氏模量,管长为两个六边形单元的(9,0)管,接枝 4 个羟基分子官能团,其杨氏模量减小到未

2.3. 结果分析

羟基和羧基中均含有 O—H 键,O—H 键是一个强极性键,其中氢原子具有相对不同的活泼性,例如,都可以与金属钠等活泼金属反应,但它们的剧烈程度不同,反应较剧烈的是酸.因此,羧酸中的氢活泼性较强,具有弱酸性,羟基中的氢活泼性相对较弱.而对于氧化活性,羧基中的—OH 那部分因为与羰基结合导致性质发生了变化,变得没有羟基活泼,所以不像羟基那样可以被氧化.官能团活泼性差异可能引起对相连的基体(碳纳米管)吸引电子能力

不同。

因同类型的碳纳米管的弹性模量受接枝数量的影响具有相似变化规律,故在此仅选取(5,5)和(9,0)碳纳米管进行分析。图4、图5为采用密度泛函近似方法模拟对接枝0—8个羟基的(5,5)和(9,0)单壁碳纳米管模型进行分析得到的变形电子云密度分布状态及其截面等值线可视化图形。同一等值线上电子密度相同,垂直等值线的灰度深浅表示变形电

子密度大小。等值线间距反映电子局域状况,间距越大,局域性减弱,电子相对自由,间距越小,电子局域性强,电子受到较强的束缚作用。

从描述锯齿管的图5中可明显看出,除与导电性相关的非定域外层大 π 键电子密度有变化外,内域 σ 键电子密度基本不随接枝数量的变化而变化,等值线间距随接枝数量增加变化也不大。而描述扶手管的图4则不同,接枝后在碳纳米管的管体区,等

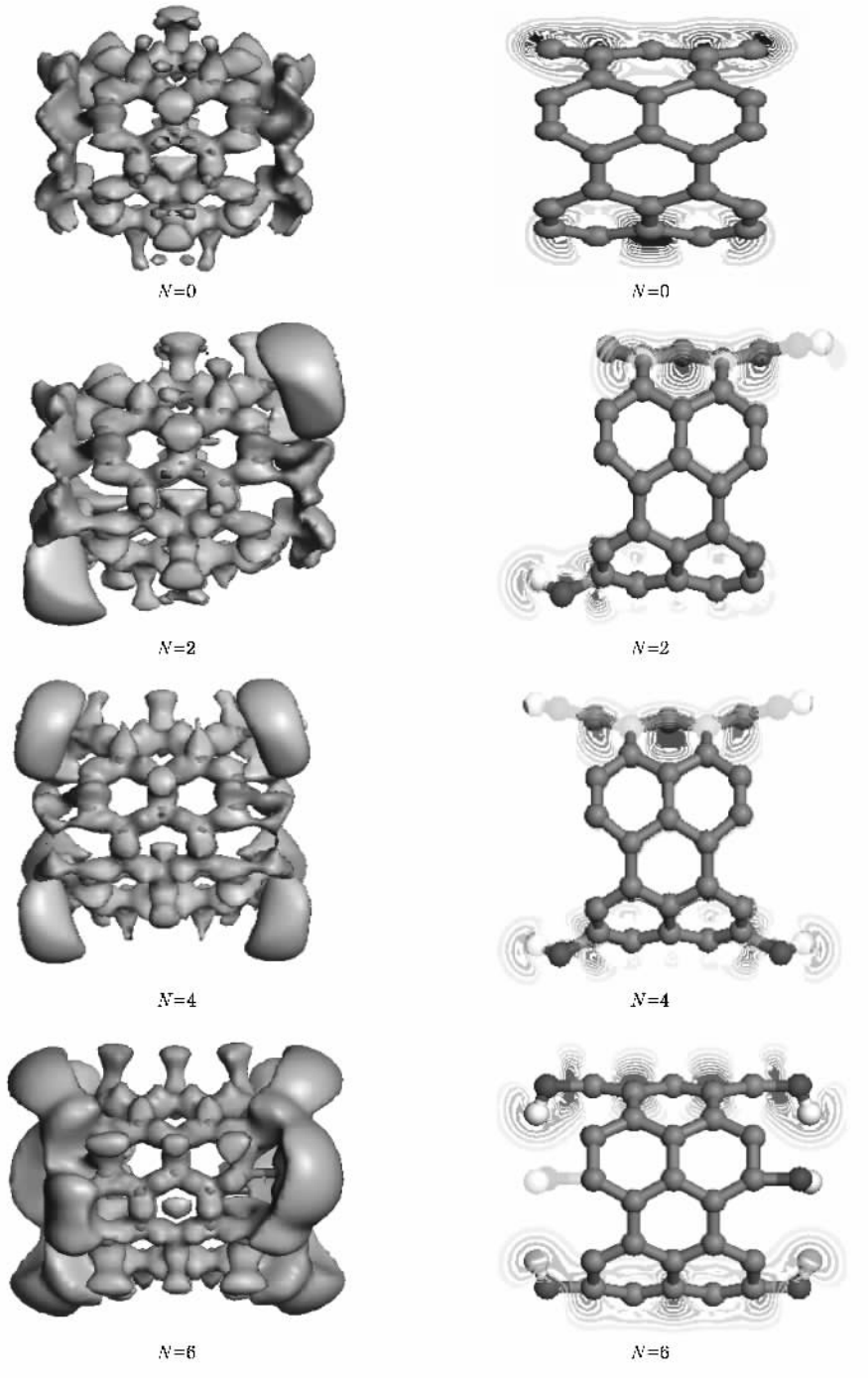


图4 接枝不同数量(N)羟基的(5,5)单壁碳纳米管变形电子云密度(左)及其截面等值线结构(右)

值线间距随接枝数量增加明显变得密集,以致内层呈现较大深色区域,表明 s 电子定域性开始增强.随着接枝数量的增加,内层 s 电子等值线深色区域开始淡化到保持不变状态,表明 s 电子受原子核束缚作用先增强后减弱再维持稳定状态.外层电子是共价键的主要成因, s 电子受核束缚越强, $2s$ 电子激发到 $2p$ 可能性越小, sp 杂化概率下降,可成键的外层电子数相对减少,自然成键数量减少,结构稳定性相对下降,表现出弹性模量变小.同时,我们也看到从开始接枝到接枝 4 个羟基,非定域外层大 π 键电子逐渐流向枝端,表明接枝后维持管体结构稳定性的成键电子有可能减少,故反映结构稳定性大小的弹

性模量下降.随着接枝数量进一步增加,管体电子密度状态趋于稳定,故其弹性模量开始保持不变.图 4、图 5 反映的变形电子密度的变化规律基本对应着弹性模量的变化规律(图 3).

因为接枝引起碳纳米管 C—C 键长发生变化,如表 3 和 4 所示.C—C 共价键长短与其杂化轨道中 s 、 p 各所占成分密切相关.杂化轨道中 p 成分减少, s 成分相对增加,导致键长变短.这是因为 s 轨道空间构形决定了电子云离原子核较近,轨道半径较小; p 电子云空间构形决定了电子云离原子核较远,轨道半径较大.碳原子杂化形式通常有三种,即 sp^3 、 sp^2 、 sp .在杂化轨道中, s 成分增大时,轨道能量减少,有

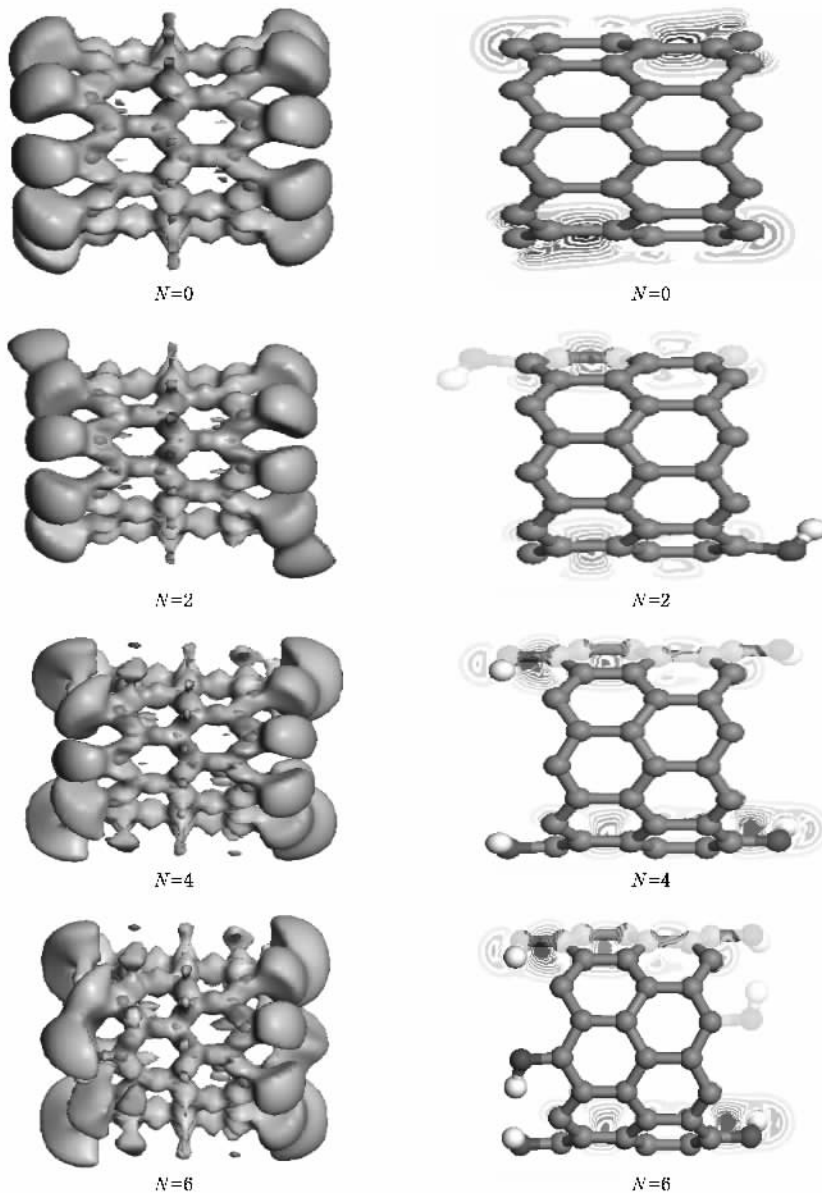


图 5 不同接枝数量(N)羟基的(9,0)单壁碳纳米管变形电子云密度(左)及其截面等值线结构(右)

效半径减小,共价键的键长相应缩短^[22].碳纳米管是由多个碳六元环组成的类似于石墨的平面按一定方式卷曲而成的纳米级管状结构,其中每个碳原子通过 sp^2 杂化与周围 3 个碳原子键合,可形成局域化较强的 σ 键和可离域化的 π 键.

表 3 优化后的接枝(5,5)管 C—C 键长(nm)

接枝数	中央		端口(周向)	
	周向	轴向	远枝	近枝
0	0.1468	0.1468	0.1253	0.1253
2	0.1466	0.1481	0.1252	0.1370
4	0.1464	0.1486	0.1254	0.1373
6	0.1467	0.1475	0.1255	0.1400
8	0.1467	0.1474	0.1257	0.1420

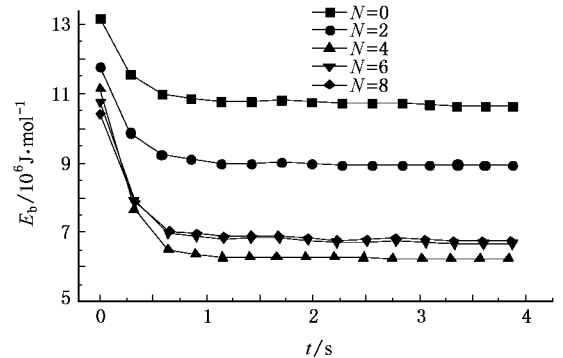
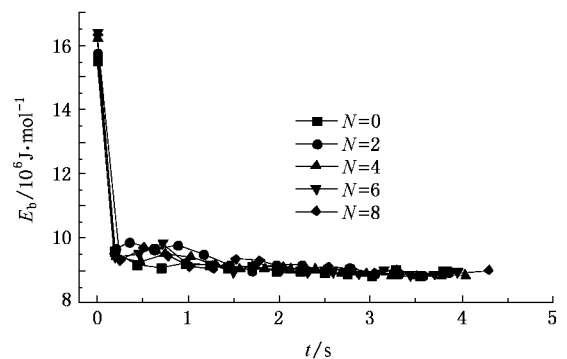
表 4 优化后的接枝(9,0)管 C—C 键长(nm)

接枝数	中央		端口(周向)	
	周向	轴向	远枝	近枝
0	0.1431	0.1489	0.1406	0.1406
2	0.1430	0.1488	0.1406	0.1429
4	0.1431	0.1490	0.1408	0.1437
6	0.1432	0.1487	0.1410	0.1438
8	0.1431	0.1491	0.1413	0.1439

由表 3、表 4 可以看出,锯齿型(9,0)管优化后中央部位周向和轴向 C—C 键长随接枝数量增加变化很小,表明结构稳定性未变化,故其弹性模量基本不随接枝而发生变化.但扶手型(5,5)管则完全不同,当其端口接枝后,扶手椅型管经优化后中央部位周向 C—C 键长稍稍变短,但轴向 C—C 键长接枝后明显变长.周向 C—C 键长随接枝数量变化很小,但轴向 C—C 键长变化则完全不同,当接枝 0—4 个羟基时,其键长变长并逐渐远离未接枝时的键长;当接枝数达到 6 个后,其键长开始变短并逐渐接近未接枝状态.一般情况下,周向与轴向 C—C 键长差别越大,其结构稳定性下降,弹性模量越小,这可能是未接枝相同管径扶手管和锯齿管弹性模量差别的主要原因.同时,可明显看到,接枝引起扶手椅管 C—C 键长的变化也和其弹性模量的变化规律基本一致.键长变化的原因可归因于是耦合成键的 p 电子数量的转移,接枝羟基的扶手管中央周向 p 电子向轴向和端口接枝处转移,导致周向杂化轨道成键中 p 成分减少, s 成分相对增大,轴向杂化轨道成键中 p 成

分增加, s 成分相对减少.对碳纳米管而言,碳原子外层电子耦合可形成 σ 键和 π 键, σ 键和 π 键对其弹性模量均可能产生影响,但对弹性模量的贡献主要来源于 σ 键.因 σ 键相对稳定,其成键电子不可能有大的迁移, π 键电子可移动性较大,与导电性能直接相关,故接枝扶手椅管中央周向电子的迁移可分为两类,其一是少量形成 σ 键的 p 电子因接枝向近邻轴向转移,但迁移量具有饱和性.当接枝 6 个羟基时,轴向 p 轨道电子数不增反降.其二是较多的形成 π 键的 p 电子向远处端口接枝处迁移.在键长变化不是很大的情况下,键长越短,原子间距越小,拆开共价键形成原子时吸收的能量越大,键能大,键稳定性增强,表现出弹性模量越大.接枝羟基的扶手管的弹性模量变化主要取决于中央轴向键长的变化.接枝羟基扶手管中央轴向 C—C 键长的变化规律和其弹性模量变化规律具有很好的对应关系.

为了进一步分析接枝对单壁碳纳米管的杨氏模量的影响,对不同接枝状态下碳纳米管的结合能进行了模拟计算.图 6、图 7 分别为端口接枝 0—8 个羟

图 6 接枝不同数量(N)羟基对单壁碳纳米管(5,5)系统结合能的影响($T = 298\text{ K}$)图 7 接枝不同数量(N)羟基对单壁碳纳米管(9,0)系统结合能的影响($T = 298\text{ K}$)

基在温度 298 K 下单壁碳纳米管(5,5)和(9,0)结构优化后剪去接枝的结合能模拟计算结果.可以看出:(9,0)管达到稳定状态时,结合能基本处于8900 kJ/mol左右,与接枝与否及接枝数量关系均不大.而(5,5)管在未接枝状态下,其稳定结合能为10646 kJ/mol.接枝2和4个时,系统结合能分别骤然下降到8947 kJ/mol和6238 kJ/mol,然后随接枝数量增加而稍增大,6—8个接枝时,其系统结合能略增加到6741 kJ/mol左右.其变化规律和前述接枝数量对单壁碳纳米管杨氏模量的影响变化规律(图3)基本吻合.

在相同外界拉伸应力条件下,系统变形大,应变大,表现为杨氏模量下降.系统应变,造成系统原子间距的变化.当原子之间的距离较大时,原子间会出现某种形式的引力,当原子之间的距离较小时,由泡利不相容原理引起的电子云的斥力就会迅速起作用.这两种相反的作用决定着平衡状态时的原子间距.在平衡位置附近,一对原子间的净作用力与其间距相对于平衡值的偏移成正比.系统体积一定时,分

子平衡间距基本不变,系统结合能越大,说明分子间结合越紧密,系统更难以变形,表现为杨氏模量较大.接枝不同数量羟基的扶手椅型(5,5)单壁碳纳米管与锯齿型(9,0)单壁碳纳米管系统结合能的变化规律和其弹性模量变化规律存在较好的对应关系.

3. 结 论

本文采用分子动力学方法对端口接枝不同数量羟基的扶手椅型和锯齿型单壁碳纳米管弹性模量进行了研究.结果显示:未接枝的(5,5)(10,10)管和(9,0)(18,0)单壁碳纳米管杨氏模量分别为948,901和804.860 GPa.扶手椅型单壁碳纳米管在接枝状态下的杨氏模量比未接枝状态小很多,当接枝一定数量后,随接枝数量的增加其杨氏模量又略增到某一稳定值.而锯齿型单壁碳纳米管杨氏模量随接枝变化很小.单壁碳纳米管在接枝状态下的变形电子密度等值线结构、C—C键长及系统结合能变化与其杨氏模量变化具有很好的对应关系.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
- [3] Walters D A, Ericson L M, Casavant M J, Liu J, Colbert D T, Smith K A, Smalley R E 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3803
- [4] Joumet C, Master W K, Bemier, Loiseau P A, Lamy De La Chapelle M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer J E 1997 *Nature* **388** 756
- [5] Zhang L Y, Peng Y J, Jin Q H, Wang Y F, Li B H, Ding D T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4193 (in Chinese) [张立云、彭永进、金庆华、王玉芳、李宝会、丁大同 2006 *物理学报* **55** 4193]
- [6] Xie G Q, Han X, Long S Y, Tian J H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4192 (in Chinese) [谢根全、韩旭、龙述尧、田建辉 2005 *物理学报* **54** 4192]
- [7] Dai H 2002 *Surf. Sci.* **500** 218
- [8] Jin Z, Pramoda K P, Xu G, Goh S H 2001 *Chem. Phys. Lett.* **337** 43
- [9] Dong S R, Tu J P, Zhang X B 2001 *Mater Sci. Eng.* **313** 83
- [10] Flahaut E, Peigney A, Laurent C, Marlière C, Chatel F, Rousset A 2000 *Acta Mater.* **48** 3803
- [11] Shaffer M S P, Fan X, Windle A H 1998 *Carbon* **36** 1603
- [12] Bubert H, Haiber S, Brandl W, Marginean G, Heintze M, Bruser V 2003 *Dia. Rel. Mat.* **12** 811
- [13] Esumi K, Ishigami M, Nakajima A, Sawada K, Honda H 1996 *Carbon* **34** 279
- [14] Saito T, Matsushige K, Tanaka K 2002 *Physica B* **323** 280
- [15] Weglikowska U D, Benoit J M, Chiu P W, Graupner R, Lebedkin S, Roth S 2002 *Curr. Appl. Phys.* **2** 497
- [16] Huang W J, Fernando S, Allard L F, Sun Y P 2003 *Nano. Lett.* **3** 565
- [17] Koós A A, Horváth Z E, Osváth Z, Tapasztó L, Niesz K, Kónya Z, Kiricsi I, Grobert N, Rühle M, Biró L P 2003 *Mater. Sci. Eng.* **23** 1007
- [18] Zhu W H, Zhu S Q, Tian H 2002 *J. Org. Chem.* **22** 964 (in Chinese) [朱为宏、朱世琴、田禾 2002 *有机化学* **22** 964]
- [19] Yuan J H, Cheng Y M 2007 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **23** 889 (in Chinese) [袁剑辉、程玉民 2007 *物理化学学报* **23** 889]
- [20] Sun H 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 7338
- [21] Belytschko T, Xiao S P, Schatz G C, Ruoff R S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235430
- [22] Fukui K 1985 *Chemical Reaction and Electronic Orbitals*. trans by Li R S (Beijing: Science Press) 11 [Fukui K 著 1985 *化学反应与电子轨道* 李荣森译 (北京: 科学出版社) 11]

The effects of the grafted hydroxyl on the elastic properties of single-walled carbon nanotubes^{*}

Yuan Jian-Hui^{1)†} Yuan Xiao-Bo²⁾

¹⁾ School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China)

²⁾ School of Electrical and Information Engineering Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China)

(Received 14 August 2007; revised manuscript received 27 September 2007)

Abstract

The molecular dynamics method was used to investigate the elastic properties of armchair and zigzag single-walled carbon nanotubes grafted by hydroxyl on their ports. The results showed that the Young's moduli of ungrafted armchair(5,5)(10,10) and zigzag(9,0),(18,0) single-walled carbon nanotubes were 948,901 and 804,860 GPa, respectively. When the single-walled carbon nanotubes were grafted by 2 to 8 hydroxyl functional groups, the Young's modulus of the zigzag single-walled carbon nanotubes was little changed, while the Young's modulus of the armchair single-walled nanotubes first decreased significantly due to the grafting, then increased appreciably to some steady value with increasing of the grafts after having been grafted to certain numbers. The reasons were analyzed in terms of the isoline structure of deformation electron density, C—C bond-length and the system binding energy variation of the carbon nanotubes with different graft numbers.

Keywords : carbon nanotubes, hydroxyl, effect of grafts, Young's modulus

PACC : 6146, 6220

^{*} Project supported by the Science Program from Education Bureau of Hunan Province, China(Grant No.05C265).

[†] E-mail : yuanjianhui2003@163.com