

碳纳米管的稳定性研究*

欧阳玉^{1)†} 彭景翠¹⁾ 王 慧²⁾ 易双萍³⁾

1) 湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

2) 广东海洋大学理学院, 湛江 524088)

3) 广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510009)

(2007 年 4 月 2 日收到, 2007 年 5 月 17 日收到修改稿)

石墨晶体结构遭到破坏时,总是碎化为微小尺寸的片状粉末.孤立的石墨烯片在其边缘存在大量的悬挂键,使得石墨烯片的能量较高,状态也不稳定.石墨烯片卷曲形成碳纳米管后,悬挂键减少,系统能量相应降低.另一方面,石墨烯片卷曲形成碳纳米管将产生相应的形变势能,形变势能的产生将抵消由于减少石墨烯片边缘上的悬挂键所带来的能量降低,使碳纳米管的能量可能高于石墨烯片的能量,导致碳纳米管结构的不稳定.在建立碳纳米管生成的力学模型并进行深入理论分析的基础上得出了碳纳米管可以稳定存在的最小直径约为 0.32 nm 的结论.

关键词:碳纳米管,稳定性,形变势能,键能

PACC:8140,8120V,6220D

1. 引 言

自 1991 年 S. Iijima 发现碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)后,鉴于 CNTs 独特的物理化学特性及其诱人的应用前景,引起了学者们研究 CNTs 的极大兴趣. CNTs 可视为由石墨烯片卷曲而成的管状纳米尺度物质.孤立的石墨烯片在其边缘存在大量的悬挂键.正是由于悬挂键的存在,使得石墨烯片的能量较高,状态也不稳定.石墨烯片卷曲形成 CNTs 后,悬挂键减少,系统能量相应降低.另一方面,石墨烯片卷曲形成碳纳米管将改变石墨烯片上的 C-C 网状结构,即改变键角而产生应变能.应变能的大小与碳纳米管的直径直接相关,随着管径的减小,应变能的增加将抵消由于减少石墨烯片边缘上的悬挂键所带来的能量降低,使 CNTs 的能量高于石墨烯片的能量,导致 CNTs 结构的不稳定. CNTs 的直径可以小到什么程度,而不至于破坏其稳定性?这是研究者们非常感兴趣的研究课题之一. 1992 年 Sawada 和 Hamada^[1]利用 Tersoff 势,通过计算碳原子的内能,预言最小的 CNTs 直径约为 0.4 nm;同年 Ajayan 和 Iijima^[2]在实验中发现了当时最小的单壁碳纳米管(single-wall carbon nanotubes, SWNTs),直

径约为 0.7 nm. 2000 年初, Xie 研究组制备出了内径仅为 0.5 nm 的 CNTs^[3]. 2000 年 11 月, Iijima 研究组又制备出了共有 18 层管壁的多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotubes, MWNTs),其中最内层的碳纳米管直径仅为 0.4 nm^[4]. Wang 等的研究组也同时得到了直径仅为 0.4 nm 的 SWNTs^[5]. Peng 等^[6]利用分子动力学方法对 CNTs 的稳定性进行系统分析后发现,直径小于 0.4 nm 的 CNTs 的稳定性要低于石墨层,但在温度高于 1100℃ 的非平衡条件下仍可存在,并且在高分辨电子显微镜中观察到了直径为 0.33 nm 的 SWNTs. 近年来,关于 CNTs 的稳定性研究又取得了一系列新的进展^[7-13]. 本文在建立 CNTs 生成的力学模型并进行深入理论分析的基础上得出了 CNTs 可以稳定存在的最小直径约为 0.32 nm 的结论. 据我们所知,这一方法还没有其他学者尝试过,得到的结论与实验结果的符合度更是超出了一般的理论预期.

2. 从石墨烯片到碳纳米管的能量变化分析

首先讨论 CNTs 形成过程中产生的形变能.

CNTs 是由表面碳原子组成的纳米尺度物质,可视为由石墨烯片卷曲而成的管状结构.石墨具有良

* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 20030532008)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yangyuou@hnu.cn

好的层状结构,层面内碳原子以 sp^2 杂化轨道电子形成的 σ 键及 $2p_z$ 轨道电子形成的 π 键相联结,形成牢固的六角环网状结构,而层间则以微弱的范德华力相结合,层面内与层间键合力的巨大差异,导致石墨晶体结构遭到破坏时,总是碎化为微小尺度的片状粉末.可以认为,CNTs 是在石墨层间作用力和石墨层边缘悬键原子键合力的共同作用下形成的.用 $\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}$ 等分别表示作用在垂直于 x 轴、 y 轴的横截面上的正应力和作用在垂直于 x 轴的横截面上且沿 y 轴方向的剪应力; $\epsilon_x, \epsilon_y, \gamma_{xy}$ 等表示相应的正应变和剪应变; u, v, w 分别表示石墨层内任意一点的位移沿 x, y, z 方向的投影.石墨烯片的坐标示意图如图 1 所示.基于上述模型,在由石墨烯片生成 CNTs 的过程中,可作出如下基本假定.

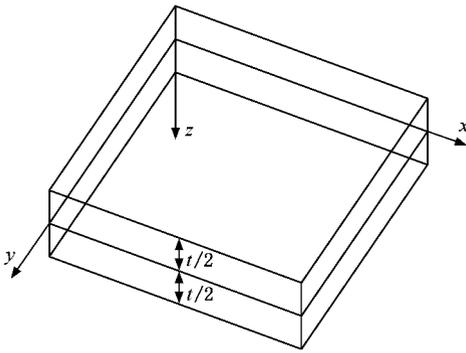


图 1 石墨烯片坐标示意图(t 为石墨烯片的厚度)

1) 垂直于石墨烯片方向的正应变可以取为 ϵ_z

$= 0$, 于是由 $\epsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} = 0$ 知,

$$w = u(x, y), \quad (1)$$

也就是说,在与石墨烯层中面垂直的任一平截面内,石墨层的所有各点都具有相同的沿 z 轴方向的位移 w .

2) 当石墨烯片沿与 y 轴方向平行的管轴卷曲形成 CNTs 时,石墨烯片沿 y 轴方向可视为无限长,同时由于对称性,其所有物理量可视为与 y 无关,如

$$w = u(x). \quad (2)$$

3) 石墨层内与层间键合力的巨大差异,使得应力分量 $\sigma_z, \tau_{zx}, \tau_{zy}$ 远小于 σ_x, σ_y 和 τ_{xy} ,在形成 CNTs 的过程中, $\sigma_z, \tau_{zx}, \tau_{zy}$ 引起的形变可以忽略不计,于是由弹性力学中的几何方程^[14],

$$\epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \epsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \quad (3a)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}, \gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}, \gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}, \quad (3b)$$

得到

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{\partial w}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial w}{\partial y}. \quad (4)$$

弹性力学中的物理方程表示为^[14]

$$\epsilon_x = \frac{1}{E}[\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)],$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E}[\sigma_y - \mu(\sigma_z + \sigma_x)],$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E}[\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)],$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\chi(1+\mu)}{E}\tau_{xy} = \frac{1}{G}\tau_{xy}.$$

考虑到假设 3), 上述物理方程可以简化为

$$\epsilon_x = \frac{1}{E}(\sigma_x - \mu\sigma_y), \quad (5a)$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E}(\sigma_y - \mu\sigma_x), \quad (5b)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\chi(1+\mu)}{E}\tau_{xy} = \frac{1}{G}\tau_{xy}, \quad (5c)$$

(5a)–(5c) 式中的 E 为杨氏弹性模量, G 为剪切弹性模量, μ 为泊松比.

4) 石墨层内各点没有平行于中面的位移,即

$$(u)_{z=0} = 0, \quad (6a)$$

$$(v)_{z=0} = 0. \quad (6b)$$

从上述假定出发,可以得到

$$\epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} z, \quad (7a)$$

$$\epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} z, \quad (7b)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = -2\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} z. \quad (7c)$$

由(5)式可以求得

$$\sigma_x = \frac{E}{1-\mu^2}(\epsilon_x + \mu\epsilon_y), \quad (8a)$$

$$\sigma_y = \frac{E}{1-\mu^2}(\epsilon_y + \mu\epsilon_x), \quad (8b)$$

$$\tau_{xy} = \frac{E}{\chi(1+\mu)}\gamma_{xy}. \quad (8c)$$

将(7)式代入(8)式,即可得到

$$\sigma_x = -\frac{Ez}{1-\mu^2}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \mu\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right), \quad (9a)$$

$$\sigma_y = -\frac{E}{1-\mu^2}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \mu\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right), \quad (9b)$$

$$\tau_{xy} = -\frac{Ez}{1-\mu^2}\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y}. \quad (9c)$$

对于 CNTs 而言, 设其半径为 R , 总可以取

$$\frac{1}{R} = \frac{d^2 w}{dx^2}. \quad (10)$$

下面计算石墨层片卷曲形成 CNTs 后具有的弯曲形变势能, 用 u_1 表示. 按照弹性力学的相关理论, 假定弹性体在某一个方向, 如 x 方向受有均匀的正应力 σ_x , 相应的正应变为 ε_x , 则其单位体积中具有

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{E}{2(1-\mu^2)} \iint z^2 \left\{ (\nabla^2 w)^2 - 2(1-\mu) \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right] \right\} dx dy dz \\ &= \frac{Et^3}{24(1-\mu^2)} \iint \left\{ (\nabla^2 w)^2 - 2(1-\mu) \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right] \right\} dx dy, \end{aligned} \quad (12)$$

式中的 $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$, 考虑到假设 2) 和 (10) 式, 同时令

$$D = \frac{Et^3}{12(1-\mu^2)}, \quad (13)$$

(12) 式可进一步简化为

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{D}{2} \iint (\nabla^2 w)^2 dx dy \\ &= \frac{D}{2} \iint \left(\frac{d^2 w}{dx^2} \right)^2 dx dy = \frac{\pi D}{R}. \end{aligned} \quad (14)$$

下面考虑与石墨层中面应变相对应的势能, 用 u_2 表示, 则^[15]

$$u_2 = \frac{1}{2} \iint (N_x \varepsilon_x + N_y \varepsilon_y + N_{xy} \gamma_{xy}) dx dy, \quad (15)$$

式中的 $N_x = t\sigma_x$, $N_y = t\sigma_y$, $N_{xy} = t\tau_{xy}$, 为石墨层中面内力沿 y 轴方向每单位宽度上的平面应力与厚度 t 的乘积.

另一方面, 在考虑中面应力的情况下, 可以得到^[15]

$$\frac{\partial N_x}{\partial x} + \frac{\partial N_{yx}}{\partial y} = 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial N_y}{\partial y} + \frac{\partial N_{xy}}{\partial x} = 0. \quad (17)$$

由假设 2) 及对称性可知, $N_y = N_{xy} = N_{yx} = 0$, 于是由 (16) 式有

$$\frac{dN_x}{dx} = 0, N_x = C \text{ (} C \text{ 为任意常数)}. \quad (18)$$

在由石墨烯片卷曲形成 CNTs 的过程中, 必有 $x=0$ 或者 $x=b$ (b 为石墨层片沿 x 方向的宽度) 的一边, 在 x 方向不受约束, 同时注意到 N_x 为常量,

的形变势能为 $\frac{1}{2} \sigma_x \varepsilon_x$, 考虑六个应力分量及前面的假定, u_1 可表示为

$$u_1 = \frac{1}{2} \iiint (\sigma_x \varepsilon_x + \sigma_y \varepsilon_y + \tau_{xy} \gamma_{xy}) dx dy dz. \quad (11)$$

将 (7) 式 (9) 式代入 (11) 式, 并进行简单整理, 得到

于是由内力边界条件 $(N_x)_{x=0} = 0$ 或者 $(N_x)_{x=b} = 0$ 得到 $N_x = 0$, 于是

$$u_2 = \frac{1}{2} \iint (N_x \varepsilon_x + N_y \varepsilon_y + N_{xy} \gamma_{xy}) dx dy = 0 \quad (19)$$

$$u_d = u_1 + u_2 = \frac{\pi D}{R}. \quad (20)$$

碳纳米管的形变能与 D 成正比而与 R 成反比的情况如图 2 所示.

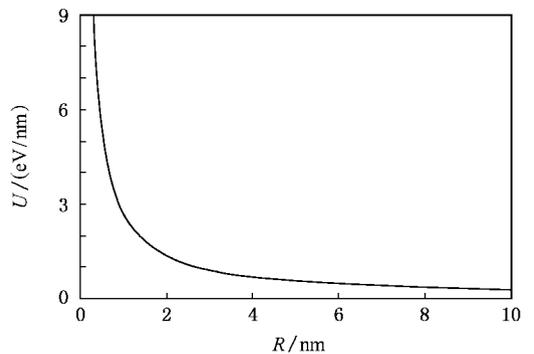
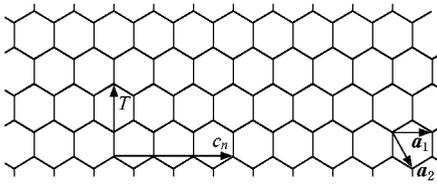


图 2 碳纳米管的形变势能与半径 R 成反比

下面再来讨论由石墨烯片卷曲形成 CNTs 过程中的化学键键能变化情况. 化学键键能是物质分子中两个原子之间形成一个化学键时所放出的能量, 也等于破坏一个化学键时需要外界提供的能量. 石墨晶体被破坏后, 其边缘上分布着大量的悬挂键. 石墨片环状结构示意图如图 3 所示. 石墨层边缘悬挂键的存在对于 CNTs 的形成起着极为重要的作用. 一方面, 它是石墨层卷曲形成 CNTs 所需要的弯矩的力源之一; 另一方面, 石墨层卷曲形成 CNTs 后, 悬挂键减少, 它可以使 CNTs 更加稳定. 下面就锯齿型

图3 石墨烯片坐标示意图(a_1 和 a_2 是二维晶格单位矢量)

单壁碳纳米管化学键键能变化情况进行分析. 对于 SWNTs $A(m, 0)$ 而言, 在形成 SWNTs 的过程中, 沿圆周方向每 m 个六角环有一个 C—C 键(悬挂键)结合, 而每一个六角环有二个碳原子, 如果用 u_{C-C} 表示每一个 C—C 键键能, 则在形成 SWNTs 的过程中, 沿圆周方向平均每个碳原子具有的化学键键能可表示为

$$u_c = -\frac{u_{C-C}}{2m}, \quad (21)$$

由 $u_{C-C} = 3.547(\text{eV})^{[16]}$ 得到

$$u_c = -\frac{1.7735}{m}(\text{eV/atom}). \quad (22)$$

由前面的讨论可知(20)式中的 u_d 表示的实际上是沿 CNTs 轴向方向上单位长度的形变能, 如果我们选取 CNTs 的一个单胞进行考察, 并用 u_{cell} 表示其所具有的形变能, 则有

$$u_{\text{cell}} = \frac{\pi DT}{R}, \quad (23)$$

式中的 T 表示 CNTs 中平移矢量的值. 由(23)式, 可以求得平均每个碳原子所具有的形变能为

$$u = \frac{\pi DT}{R} / \frac{2\pi RT}{\sqrt{3}(4a^2)} = \frac{\sqrt{3}Da^2}{2d^2} / \text{atom}. \quad (24)$$

式中的 a 和 d 分别表示 CNTs 的晶格常数和直径. 对于单壁锯齿型碳纳米管 $A(m, 0)$ 而言, $\pi d = am^{[17]}$, 将其代入(24)式中, 得到

$$u = \frac{\sqrt{3}\pi aD}{2md} / \text{atom}, \quad (25)$$

用 Δu 表示由石墨烯片生成 CNTs 过程中系统平均每个原子的能量改变量, 则由(22)式和(25)式得到

$$\Delta u = \frac{\sqrt{3}\pi aD}{2md} + u_c. \quad (26)$$

对于单壁锯齿型碳纳米管 $A(m, 0)$ 而言,

$$\Delta u = \frac{\sqrt{3}\pi aD}{2md} - \frac{1.7735}{m}(\text{eV/atom}). \quad (27)$$

要使碳纳米管保持稳定, 则必须有 $\Delta u \leq 0$, 即

$$d \geq \frac{\sqrt{3}\pi aD}{2 \times 1.7735}, \quad (28)$$

由 $a = 0.249 \text{ nm}$, $D = 0.85 \text{ eV}^{[18]}$, 即可得到

$$d_{\min} = 0.32(\text{nm}). \quad (29)$$

3. 结 论

1. CNTs 可以稳定存在的最小直径与 CNTs 的手性和螺旋角无关. 上面我们就锯齿形单壁碳纳米管的情况进行了分析讨论, 并得出了 $d_{\min} = 0.32(\text{nm})$ 的结论, 这一结果与 CNTs 的手性和螺旋角无关. 事实上, 对于一般碳纳米管而言(24)和(26)式仍然成立, 只是此时

$$u_c = -\frac{1.7735}{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}(\text{eV/atom}). \quad (30)$$

同时注意到 $d = (a/\pi)\sqrt{m^2 + mn + n^2}$ [17] 于是由(24)(26)和(30)式得到

$$\Delta u = \frac{\sqrt{3}Da^2}{2da/\pi\sqrt{m^2 + mn + n^2}} - \frac{1.7735}{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}, \quad (31)$$

由 $\Delta u \leq 0$ 得到

$$d \geq \frac{\sqrt{3}\pi aD}{2 \times 1.7735},$$

即

$$d_{\min} = 0.32(\text{nm}). \quad (32)$$

可见 d_{\min} 与 CNTs 的手性和螺旋角无关. 具体结果如图4所示.

2. 碳纳米管 $A(m, n)$ 稳定存在时, 其 m 和 n 的取值范围会受到一定的限制. 由

$$d = (a/\pi)\sqrt{m^2 + mn + n^2}$$

和(28)式得到

$$\sqrt{m^2 + mn + n^2} \geq \frac{\sqrt{3}\pi^2 D}{2 \times 1.7735} = 4.09. \quad (33)$$

于是, 有

$$m_{\min} = \frac{\sqrt{3}\pi^2 D}{2 \times 1.7735} = 4.09 \approx 4 \quad (\text{当 } n = 0 \text{ 时}), \quad (34a)$$

$$m_{\min} = \frac{\pi^2 D}{2 \times 1.7735} = 2.36, \quad (\text{当 } m = n \text{ 时}) \quad (34b)$$

也就是说, 只有半径大于或者等于 $A(4, 0)$ 的碳纳米管, 才能稳定地存在. 这与 Peng 等人[6]得到的实验

结果完全一致.

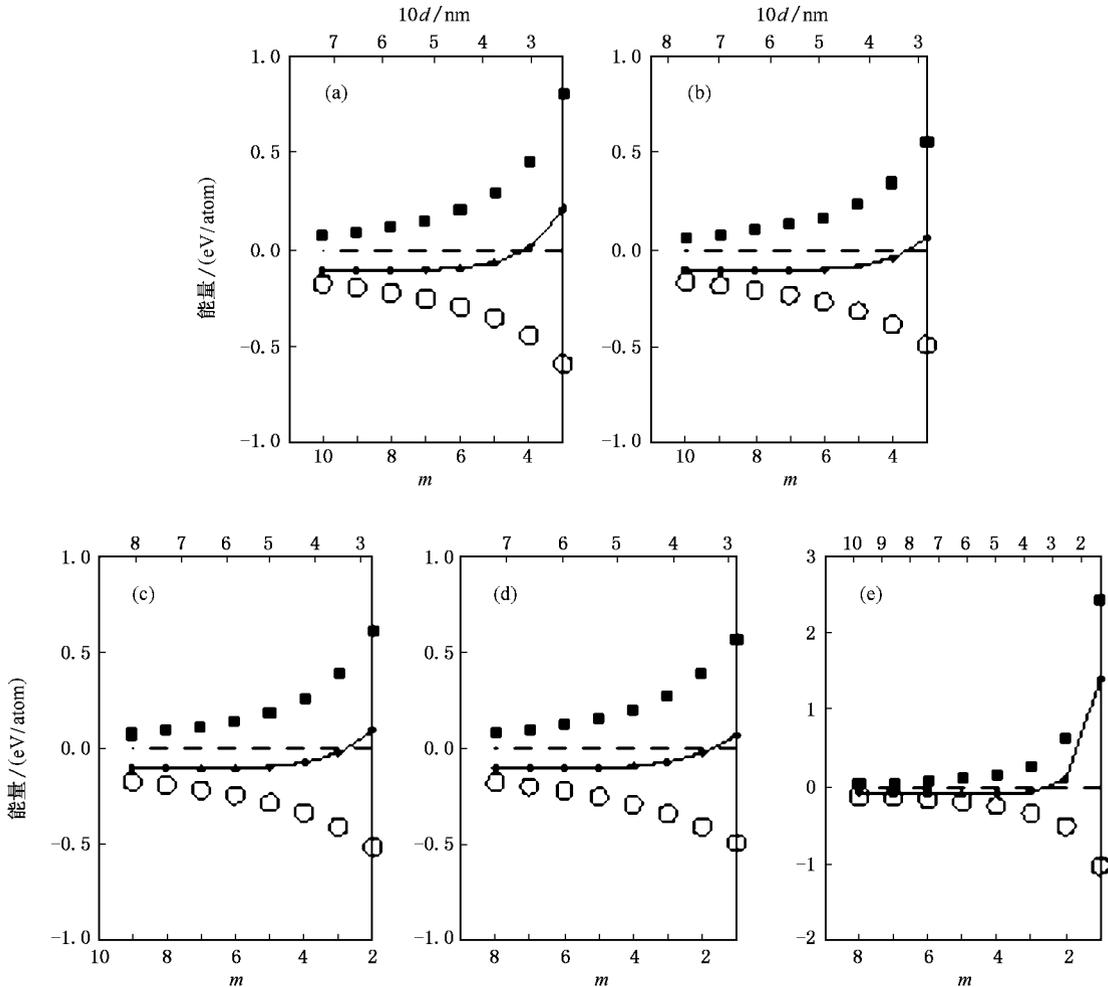


图4 平均每个碳原子的形变势能 u_d 、化学键键能 u_c 以及总的能量变化 Δu (eV), 分别用 \blacksquare 、 \circ 和 \bullet 表示 (a) $A(m, 0)$; (b) $A(m, 1)$; (c) $A(m, 2)$; (d) $A(m, 3)$; (e) $A(m, m)$

- [1] Sawada S , Hamada N 1992 *Solid State Commun.* **83** 917
- [2] Ajayan P M , Iijima S 1992 *Nature* **358** 2525
- [3] Sun L F , Xie S S , Liu W *et al* 2000 *Nature* **403** 384
- [4] Qin L C , Zhao X L , Hirahara K *et al* 2000 *Nature* **408** 50
- [5] Wang N , Tang Z K , Li G D , Chen J S 2000 *Nature* **408** 50
- [6] Peng L M , Zhang Z L *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3249
- [7] Wang Q , Duan W H , Liew K M , He X Q 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 033110
- [8] Yin Y , Yeh H Y , Yin J 2006 *IEE Proc. , Nanobiotechnol.* **153** 7
- [9] Krasheninnikov A V , Banhart F , Li J X , Foster A S , Nieminen R M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125428
- [10] Ye J T , Tang Z K 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045414
- [11] Grimm D , Venezuela P , Latgé A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155425
- [12] Xia M X , Yan N , Li H X , Ning N D , Lin X W , Xie Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 113 (in Chinese) [夏明霞、颜宁、李红星、宁乃东、简西伟、谢中 2007 物理学报 **56** 113]
- [13] Bao W X , Zhu C C , Cui W Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5281 (in Chinese) [保文星、朱长纯、崔万照 2005 物理学报 **54** 5281]
- [14] Xu Z L 1990 *Theory of Elasticity* (first volume) (Beijing : Higher Education Press) p264 , p27 (in Chinese) [徐芝纶 1990 弹性力学 (上册) 北京 : 高等教育出版社 第 264 , 27 页]
- [15] Xu Z L 1990 *Theory of Elasticity* (final volume) (Beijing : Higher Education Press) p199 , p190 (in Chinese) [徐芝纶 1990 弹性力学 (下册) 北京 : 高等教育出版社 第 199 , 190 页]
- [16] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [17] Saito R , Dresselhaus G , Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London : Imperial College Press) p46
- [18] Ru C Q 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10405

Study on the stability of carbon nanotubes^{*}

Ouyang Yu¹† Peng Jing-Cui¹ Wang Hui² Yi Shuang-Ping³

1 *School of Applied Physics and Microelectronic, Hunan University, Changsha 410082, China*

2 *College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China*

3 *School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510009, China*

(Received 2 April 2007 ; revised manuscript received 17 May 2007)

Abstract

When the a graphite crystal is crushed , it is breaks into micro-scale laminar flakes . There are many dangling bonds on the edge of an isolated graphite micro-sheet which elevates its energy and makes it unstable . When a graphite micro-sheet curls into a nano-tube , the number of dangling bonds decrease , and the system energy is reduced accordingly . Meanwhile , the curled sheet obtains deformation energy , which can more than counteract the energy reduction due to the diminished dangling bonds and make the CNT even less favorable energetically than the sheet , and becomes unstable . On the basis of advancing the mechanical model of the formation of CNTs , a thorough theoretical analysis was made , which lead to the conclusion that the CNTs can exist stably at a minimum diameter of approximate 0.32 nm .

Keywords : carbon nanotubes , stability , deformation energy , bond energy

PACC : 8140 , 8120V , 6220D

^{*} Project supported by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20030532008) .

† Corresponding author . E - mail : yangyuou@hnu.cn