

模拟研究碳纳米管的热稳定性^{*}

朱亚波^{1)†} 鲍 振¹⁾ 蔡存金²⁾ 杨玉杰¹⁾

1) (中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221008)

2) (中国人民解放军徐州空军学院, 徐州 221000)

(2009 年 2 月 19 日收到, 2009 年 3 月 29 日收到修改稿)

运用分子动力学方法具体模拟研究单个碳纳米管(CNTs)在加热过程中的结构变化. 选择多组不同结构的单壁碳纳米管(SWCNTs)和双壁碳纳米管(DWCNTs)作为研究对象, 加热温度从室温开始到 4000 K, 压强保持为 1 atm. 结果表明单壁碳管中手性型结构热稳定性最好, 其次是扶手椅型和锯齿型, 当手性角相同时, 直径大的热稳定性更高. 对于双壁碳管, 研究表明当双壁中至少之一为手性结构时其热稳定好, 而内外壁均为锯齿结构的稳定性最差, 该结果进一步支持了有关单壁碳管的结论. 还从理论上探索了描述结构热稳定性的方式, 并在键层次上分析造成碳管之间热稳定性差异的原因.

关键词: 单壁碳纳米管, 双壁碳纳米管, 分子动力学方法, 热稳定性能

PACC: 7115F, 6148, 6185

1. 引 言

实验研究发现碳纳米管在场致发射、纳米器件和材料添加等许多方面有着重要的应用^[1-5]. 随着应用研究的发展, 碳纳米管的热稳定性受到关注. 目前已有实验研究碳纳米管束热学性质的报道^[6,7], 但由于管束内碳管排列彼此交错, 界面和杂质的广泛存在影响了对碳管个体热行为的观测. 在当前微观操控和观测手段还有很多局限的情况下, 利用软件模拟实验研究单根碳管的热行为有重要意义.

分子动力学方法已广泛运用于许多问题的研究, 如脆性断裂、成型过程以及电荷输运等, 已取得积极成就^[8-10]. 近年来人们利用该方法深入探索碳管的微观性质和行为, 这方面国内学者已做出许多有价值的工作, 包括碳管的轴向形变、扭形变、电浸润以及碳管体系或碳管及腔内添加物系统的稳定性等^[11-15]. 本文将运用分子动力学方法模拟研究碳纳米管的热稳定性能. 选择多组不同结构的单壁和多壁碳管作为研究对象, 通过具体计算碳管中原子在受热过程中坐标变化, 确定受热形变, 以此

了解手性型、扶手椅型和锯齿型等三种碳纳米管热稳定性质及影响因素, 并从理论上对形变原因进行探讨.

2. 模拟实验

首先以三组直径相近的开口单壁碳管作为模拟实验研究对象, 其中第一组(8,1)(5,5)(9,0); 第二组(14,5)(10,10)(18,0); 第三组(25,1)(15,15)(26,0)等. 这里用确定碳管直径和手性角的一对整数(m, n)来标注碳管, 各组中均包含手性、锯齿型、扶手椅型碳管各一个. 根据构造理想 SWCNTs 的几何模型确定碳纳米管各原子的坐标, Z 轴取为沿着碳管的轴方向. 利用紧束缚分子动力学模拟算法, 结合文献[16,17]提出的势函数式和对碳的普适性参数, 模拟计算碳纳米管在室温至 4000 K 受热过程中的结构变化. 受热之前各种手性角的碳管均呈理想的石墨片卷曲结构(如图 1 所示), 碳管两端开口, C—C 键长取 0.1422 nm, 截断半径取 2.5σ , 电子温度为 0.1000 eV, 压强保持为 1 atm (1 atm = 1.01325×10^5 Pa), 分子动力学时间步长为 0.1 fs.

^{*} 江苏省自然科学基金(批准号: BK2008129)和中国矿业大学科技研究基金(批准号: JON060164)资助的课题.

[†] E-mail: zhuyabo@163.com

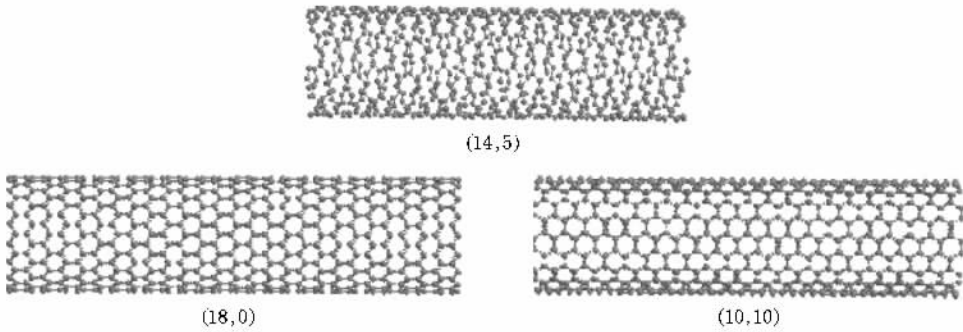


图 1 第二组 SWCNTs 的初始结构形貌

3. 结果与讨论

3.1. 受热过程中单壁碳纳米管的形貌变化

这里每个碳管都被独立加热,分别选择 1000 K, 3000 K 和 4000 K 作为结构考察温度点,利用紧束缚分子动力学方法确定被加热碳管的结构变化,并描绘相应的形貌.由于三组碳管的受热变化情况基本相似,这里主要以第二组碳管作为表述对象.图 2 所示为温度 1000 K 时第二组碳管形貌,与其初始情形相比,手性碳管 (14,5) 形貌基本不变,而另两种碳管 (10,10) 和 (18,0) 有很小的变化;在温度达到 3000 K 时(见图 3),手性碳管在端口处出现向外突起并有一些断键,但轴向对称性保持良好,扶手椅型和锯齿型单壁碳管出现明显的变形,尤其锯齿管 (18,0) 其侧壁上已出现断键;4000 K 温度下扶手椅型和锯齿型碳管的形变进一步加剧,而手性碳管在两端的开口处出现更多的断键.这里用 $S_{(m,n)}$ 来描述结构形变程度, $S_{(m,n)}$ 表示加热前后原子坐标改变的平方平

均值,定义为

$$S_{(m,n)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{3N} (x_i^T - x_i^{T_0})^2, \quad (1)$$

式中 N 是碳管壁上碳原子总数, (m,n) 表示碳管类型, T_0, T 分别表示对碳管加热的初、末温度, $x_i^{T_0}, x_i^T$ 分别是 T_0 和 T 温度时原子的坐标分量.用上式可以确定各种碳管在各考察温度上的形变量,例如,用 (1) 式计算 (5,5) 和 (10,10) 两种碳管在 4000 K 时的形变量 $S_{(5,5)}$ 和 $S_{(10,10)}$,分别为 0.01585 和 0.01313,这表明 (5,5) 比 (10,10) 碳管的形变量大, (10,10) 碳管的热稳定性要好.通过考察各组单壁碳纳米管受高温加热作用后的形貌变化,结合它们的形变量值,得到以下结论:在结构方面,手性结构的单壁管热稳定性最好,其次是扶手椅型和锯齿型,而对比直径相近的扶手椅型和锯齿型碳管,前者略好于后者;当手性相同时,直径大的碳管热稳定性更好.加热到高温时有些锯齿型碳管在中部会发生塌陷,并且形变一般是从碳管的端口开始,随温度升高和加热时间的延续,变形区从端口逐渐扩大,因此这里碳管因两端开口,造成受热后结构不稳定.

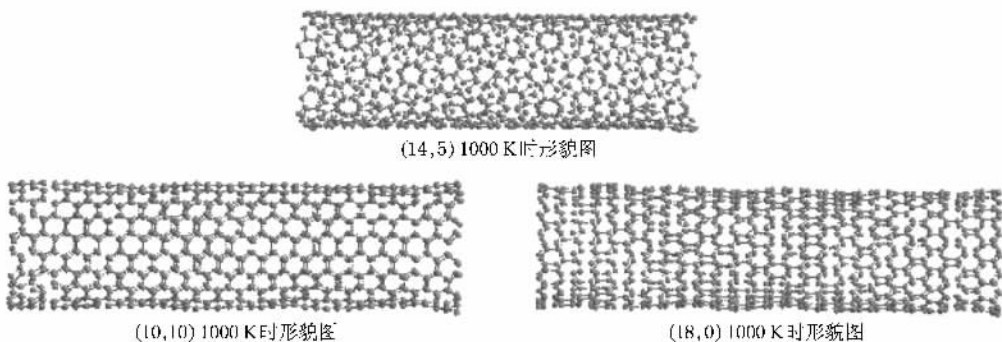


图 2 第二组碳管在加热过程 1000 K 时的结构形貌

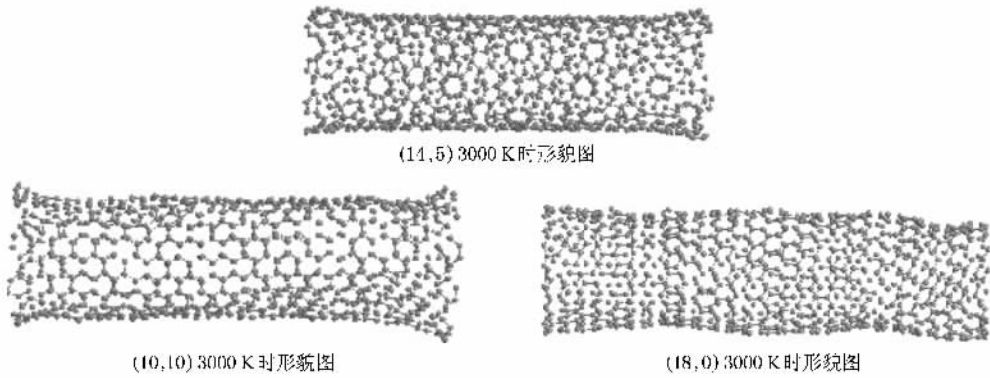


图3 第二组碳管在加热到 3000 K 时结构时的结构形貌

3.2. 单壁碳管热稳定性的理论分析

理论上可以把碳纳米管看成由石墨片卷曲而成,卷曲后的结构消除了原两个对边的悬键能量,但也因为弯曲而产生了应变能.本质上表面应变能应由表面碳原子键键能决定.宏观碳材料的碳键主要有 sp^2 杂化键和 sp^3 杂化键,并且 sp^2 键结合能高于 sp^3 键.对于碳纳米管,其表面原子间的键结构不同于 sp^2 键和 sp^3 键,这里用 sp^{2+k} 表示, $0 < k < 1$. 这里 k 被定义为

$$k = \frac{\sqrt{3}a - a_x}{\sqrt{3}a - \sqrt{\frac{8}{3}}a}, \quad (2)$$

式中 $a = 0.1422 \text{ nm}$, 是碳键的特征长度, a_x 是碳纳米管中两个相邻的碳键夹角的对边长度,可以根据原子坐标来确定, $\sqrt{3}a$ 和 $\sqrt{\frac{8}{3}}a$ 分别是 sp^2 和 sp^3 碳键键夹角对边的长度.显然, $k = 0$ 和 1 分别对应 sp^2 和 sp^3 杂化键, k 值小意味着杂化键中 sp^2 成分高、 sp^3 成分少,结合能强,总键能低; k 值大意味着杂化键中 sp^3 成分高,相应的结合能小,总键能高.表 1 所示是计算所得部分碳管的 k 值,其中扶手椅型碳管的 k 值为 $k_{(5,5)} > k_{(10,10)} > k_{(15,15)}$, 呈现一种规律即其直径越大, k 系数就越小,这表明直径较大的碳管表面碳原子键的杂化性质更接近 sp^2 杂化,键能低稳定性好;对其 k 系数的观测还发现, k 系数与其直径的关系还表现为初始阶段随直径的变大 k 值减小迅速,此后随直径的变大, k 值变化趋缓且逐渐趋向常数;即使在其他两种类型的单壁碳管中,直径大的,其 k 系数也与同尺度扶手型碳管基本相同,可见在判断大直径不同结构的单壁碳管的热稳定性时,仅考察这里的 k 系数已不充分,应结合考虑

其他一些考察因素比如手性角等,这方面还有需要深入探讨的问题.

表 1 不同碳纳米管 k 系数的计算结果

锯齿型	(9,0)	(18,0)	(26,0)
k	0.1323886070	0.0332412630	0.0159443214
扶手椅形	(5,5)	(10,10)	(15,15)
k	0.1428058975	0.0358900510	0.0159665300

3.3. 双壁碳纳米管受热后结构变化行为

双壁碳纳米管可以看成是由两个间距约为 0.34 nm 的共轴 SWCNT 构成,层间通过范德华力相互作用.这里采用描述内外管壁的两对整数来表示双壁碳管,共构造 9 种双壁碳管 $(10,10)@(6,4)$, $(10,10)@(5,5)$, $(10,10)@(9,0)$, $(16,4)@(9,0)$, $(18,0)@(9,0)$, $(18,0)@(8,2)$, $(16,4)@(8,2)$, $(11,9)@(5,5)$, $(18,0)@(5,5)$ 作为研究对象,图 4 所示为部分双壁碳管的原始结构示意图.运用碳的普适性参数^[16,17],具体研究了以上双壁碳管在室温至 4000 K 受热过程中的结构变化.图 5 所示是其中的三种双壁碳管在 4000 K 时的形貌图.模拟实验的数据显示双壁碳管的受热行为与其结构中的每个壁的结构有很大的关联性,当双壁碳管的外壁或内壁至少之一为手性管时,该双壁碳管热稳定性好;当外壁为扶手椅型而内壁为扶手椅或锯齿型时其热稳定性居次;当内外壁均为锯齿型的双锯齿壁管稳定性最差.显然该结果支持了前面有关单壁碳管的结论.正是由于手性结构稳定性好,当构成双壁碳管的两个壁或其中之一为手性管时,其对另一个非手性管起到保护作用,减少其受热被破坏的程度,使双壁系统结构更稳定.而双锯齿型碳管因其每个壁稳定性都差,体系更易于被破坏,热变形大.

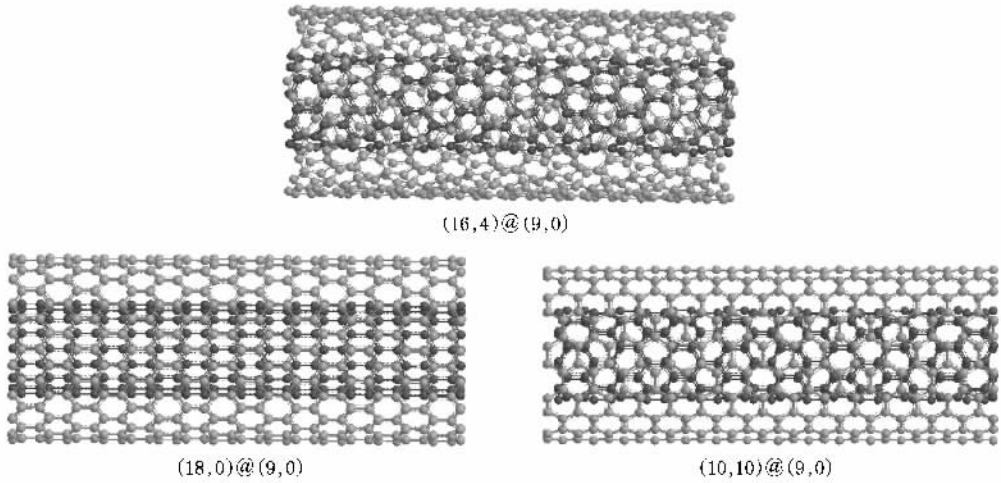


图 4 9 种双壁碳管中的部分碳管的结构示意

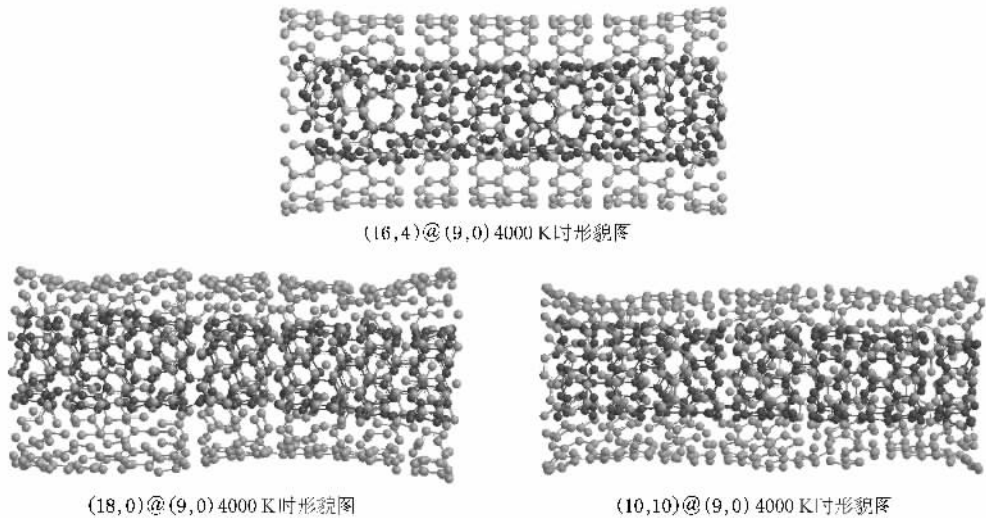


图 5 DWCNTs 4000 K 时形貌图

4. 结 论

本文利用紧束缚分子动力学对单个单壁碳纳米管在室温到 4000 K 温度间进行加热模拟实验,结果表明:在各种结构的单壁碳纳米管中,手性碳管的热稳定性最好,其次是扶手椅型和锯齿型,比较直径相近碳管,扶手椅型比锯齿型更稳定,比较螺旋性相同

的碳管,直径大的热稳定性高.理论分析显示碳管的热稳定性质主要是由碳键结构等因素决定,直径大的碳管其杂化键 sp^2 成分高,键结合能高,稳定性好.对双壁碳管的受热研究发现:当内外管至少之一为手性结构的双壁碳管要比不含手性管的更稳定,而内外管均为锯齿型时最不稳定;当含有手性碳管时,该管对维护双壁碳管系统的热稳定有较大作用.这支持了对单壁碳管的研究结论.

[1] Wu P, Deng S Z, Chen J, Xu N S 2007 *Appl. Surf. Sci.* **254** 1389

[2] Ma Y P, Shang X F, Gu Z Q, Li Z H, Wang M, Xu Y B 2007 *Acta*

Phys. Sin. **56** 6701 (in Chinese) [马燕萍、尚学府、顾智企、李振华、王 森、徐亚伯 2007 物理学报 **56** 6701]

[3] Li G S, Li Z H, Ren Z Y, Tian J S, Zheng X L, Zhong S X 2008

- Acta Phys. Sin.* **57** 7912 (in Chinese) [李广山、李振红、任兆玉、田进寿、郑新亮、钟寿仙 2008 物理学报 **57** 7912]
- [4] Wang C , Lv R , Kang F Y , Gu J L , Gui X C , Wu D H 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* (Article in Press) Available online 16 December 2008
- [5] Wu H X , Qiu X Q , Cao W M , Lin Y H , Cai R F , Qian S X 2007 *Carbon* **45** 2866
- [6] Fangming D U , John E , Fischer , Karen I , Winey 2003 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **41** 3333
- [7] Wang S , Liang R , Wang B , Zhang C 2009 *Carbon* **47** 53
- [8] Wu X , Sha W 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 2813
- [9] Tang Q H 2008 *Comp. Mater. Sci.* (Article in Press) Available online 23 December 2008
- [10] Christine M , Montabonel B , Talbi D 2008 *Chem. Phys. Lett.* **467** 28
- [11] Wang L , Zhang H W , Zhang Z Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7069 (in Chinese) [王 磊、张洪武、张中强 2008 物理学报 **57** 7069]
- [12] Xie Y , Liu S J , Luo Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4364 (in Chinese) [解 研、刘绍军、罗 莹 2008 物理学报 **57** 4364]
- [13] Chen M J , Li D , Li H Z , Liang Y C 2006 *Chin. Phys.* **15** 2676
- [14] Ouyang Y , Peng J C , Wang H , Yi C P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 615 (in Chinese) [欧阳玉、彭景翠、王 慧、易从萍 2008 物理学报 **57** 615]
- [15] Li R , Hu Y Z , Wang H , Zhang Y J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4253
- [16] Goodwin L , Skinner A J , Pettifor D G 1989 *Europhys. Lett.* **9** 701
- [17] Wang C Z , Ho K M , Chan C T 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12227

Study on the thermal stability of carbon nanotubes by simulation *

Zhu Ya-Bo^{1)†} Bao Zhen¹⁾ Cai Cun-Jin²⁾ Yang Yu-Jie¹⁾

1) (School of Materials Science and Engineering , China University of Mining and Technology , Xuzhou 221008 , China)

2) (Xuzhou Air Force College , Xuzhou 221000 , China)

(Received 19 February 2009 ; revised manuscript received 29 March 2009)

Abstract

Tight-binding molecular dynamics was used to simulate the thermal behavior of carbon nanotubes (CNTs) in this paper. A few kinds of single wall CNTs (SWCNTs) and double wall CNTs (DWCNTs) were studied during the simulation experiment at temperatures of 300—4000 K and the pressure of 1 atm. The results showed that the chiral SWCNTs have higher thermally stability than the armchair and zigzag type , and that the bigger the nanotube diameter is , the more stable the nanotube structure is for those with the same chiral angles. The DWCNTs with at least one chiral structured wall are more stable than the others , but that with two zigzag walls were damaged badly , which also gives support to the study about SWCNT thermo-stability. One factor to describe CNTs in connection with their thermo-stability was proposed , and some data were theoretically analyzed based on carbon bond structures.

Keywords : SWCNT , DWCNT , molecule dynamics method , thermal stability

PACC : 7115F , 6148 , 6185

* Project supported by the Jiangsu Natural Science Foundation (Grant No. BK2008129) , CUMT Science and Technology Foundation (Grant No. ON060164).

† E-mail : zhuyabo@163.com