

学校编码: 10384

学号: 200224005

分类号 _____ 密级 _____

UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

多壁碳纳米管弯曲角度的研究

Study on the Kink Angle of Multiwall Carbon Nanotubes

曾 明 颖

指导教师姓名: 吴 晨 旭 教授

专业名称: 理 论 物 理

论文提交日期: 2005 年 6 月

论文答辩时间: 2005 年 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2004 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

自从碳纳米管被发现以来，人们便一直关注这个纳米尺度管的特性。对纳米碳管特性的研究主要在电磁性能、力学性能、热学性能、光学性能、储氢特性和电化学性能等方面。由于碳纳米管具有以上的特性，人们开始探索在实际商业制品中如何应用它们。

碳纳米管分为多壁碳纳米管和单壁碳纳米管。碳纳米管的结构多样，实验观察到十二边形的环状多壁碳纳米管，每次碳管弯曲的角度为30度。对碳管弯曲角度的研究，前人提出了两种模型，一种是五边形—七边形对模型，另一种是应用动力学模拟的方法。这两种模型仅限于解释单壁碳管的弯曲。由于多壁碳管各层管壁并不具有同步性，因此这两个模型不能用来解释十二边形的环状碳管。

本文将应用弹性理论，引进层间相互作用力与弹性力的平衡来解释多壁碳管的弯曲。首先我们引入自恰关联函数计算多壁碳纳米管弯曲的临界条件，然后我们以双壁碳纳米管为例，计算得到碳管弯曲的最佳角度。

本文所得的结论与实验观察到的角度相近，弹性理论模型可以用来研究多壁碳纳米管的弯曲。

关键词：多壁碳纳米管；弹性理论；层间相互作用

厦门大学博硕士学位论文摘要库

ABSTRACT

Since carbon nanotubes was discovered, much attention has been paid to the characteristics of these nano scale tubes. Most of investigations on carbon nanotubes center on the electromagnetic, mechanical, thermal, optical, hydrogen-enclosed and electrochemical properties and their potential applications.

Carbon nanotubes are categorized into single-wall carbon nanotubes and multiwall carbon nanotubes. Dodecagon ring of multiwall nanotubes with a 30 degree of kink angle have been observed in experiment. Two models were brought forward to explain the bend of carbon nanotubes--One is pentagon-heptagon pair model, the other is the dynamic simulation. These models can explain the bend of single-wall nanotube only, because the wall in multiwall nanotubes is not synchronous.

In this thesis, we apply the elasticity theory in multiwall nanotube bending by introducing the interlayer interaction energy. The critical condition of the kink conformation is described by means of self-consistent correlation function calculation, and the kink angle is calculated by using a two-wall nanotube as an example.

The kink angle obtained in this thesis is close to the value by experiment, showing that continuous elasticity theory can be applied to study the kink mechanism of multiwall carbon nanotubes.

Keywords: Multiwall carbon nanotubes; elasticity theory; interlayer interaction energy

厦门大学博硕士学位论文摘要

目录

第一章 引言

1.1 多壁碳纳米管的发展及研究现状.....	1
1.2 本论文的研究内容和安排.....	3
参考文献.....	3

第二章 碳纳米管概述

2.1 碳纳米管的发现背景.....	6
2.2 碳纳米管的分类及结构表征.....	7
2.3 碳纳米管的制备.....	8
2.4 碳纳米管的特性.....	9
2.4.1 电磁性能.....	9
2.4.2 力学性能.....	9
2.4.3 热学性能.....	9
2.4.4 光学性能.....	10
2.4.5 储氢特性.....	10
2.4.6 电化学性能.....	10
2.5 碳纳米管的应用.....	11
参考文献.....	12

第三章 碳纳米管弯曲角度的两种模型

3.1 五边形—七边形对模型.....	18
3.2 分子动力学模拟方法.....	24

3.2.1	概述.....	24
3.2.2	基本原理.....	25
3.2.3	动力学模拟结果.....	26
	参考文献.....	28
第四章 弹性理论模型		
4.1	理论分析.....	30
4.2	数值计算.....	33
4.3	结论与讨论.....	35
	参考文献.....	35
第五章 后续研究工作		
	参考文献.....	37
附录		
致谢		

CONTENTS

Chapter 1 Introduction

1.1 Development and study status quo of multiwall carbon nanotubes.....	1
1.2 Outline of the thesis.....	3
References.....	3

Chapter 2 Summarization of carbon nanotubes

2.1 Background of discovery.....	6
2.2 Sort and structural token.....	7
2.3 Preparation.....	8
2.4 Characteristic.....	9
2.4.1 Electromagnetic properties.....	9
2.4.2 Mechanical properties.....	9
2.4.3 Thermal properties.....	9
2.4.4 Optical properties.....	10
2.4.5 Hydrogen-enclosed properties.....	10
2.4.6 Electrochemical properties.....	10
2.5 Application.....	11
References.....	12

Chapter 3 Two models about carbon nanotubes bending

3.1 Pentagon-heptagon pair model.....	18
---------------------------------------	----

3.2 Molecular dynamic simulation.....	24
3.2.1 Summarization.....	24
3.2.2 Principle.....	25
3.2.3 Result of simulation.....	26
References.....	28
Chapter 4 Model on elasticity theory	
4.1 Theoretical analysis.....	30
4.2 Numerical calculation.....	33
4.3 Result and discussion.....	35
References.....	35
Chapter 5 Subsequent investigation	
References.....	37
Appendix	
Acknowledgements	

第一章 引言

1.1 多壁碳纳米管的发展及研究现状

碳纳米管是 1991 年才被发现的一种新型碳结构⁽¹⁾，它是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体。一般可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。1991 年饭岛 (Iijima) 在氩气氛围直流电弧放电后的阴极碳棒沉积的碳黑中发现了碳纳米管，他所描述的碳纳米管至少含有两层，1993 年饭岛⁽²⁾ 和 IBM 公司的 D. Bethune⁽³⁾ 分别用 Fe 和 Co 混在石墨电极中，各自合成单壁碳纳米管。1994 年，T. Gao 等用激光照射含有镍和钴的碳靶也得到了单壁碳纳米管⁽⁴⁾。1996 年 A. Thess 等用双脉冲激光照射含 Ni/Co 催化剂颗粒的炭块，得到了由若干单壁碳纳米管形成的管束⁽⁵⁾。M. J. Yacaman 等于 1993 年以乙炔为碳源用铁作催化剂首次针对性地由化学气相沉积法成功地合成了多壁碳纳米管⁽⁶⁾。1994 年 S. Amelinckx 用这一方法制得螺旋状地碳纳米管⁽⁷⁾。1998 年中科院金属研究所成会明等将生长促进剂用于改进的流动催化发中，首次得到直径为 1~2nm 的单壁碳纳米管和由多根单壁碳纳米管形成的阵列⁽⁸⁾ 以及由该阵列形成的数厘米长的条带⁽⁹⁾。据 2001 年 11 月“科学时报”报道，清华大学魏飞等采用纳米团聚流态化反应器，可用多种烃类为原料，在较低温度下连续、大批量生产纯度 80% 以上、多种形貌的多壁碳纳米管⁽¹⁰⁾。

早在 1975 年 Baker 就用金属颗粒催化热分解碳氢化合物制备得到微量级甚至更大的碳须⁽¹¹⁾。1994 年 Ivanov 等在散布的金属催化剂，如 Co 上热裂化乙炔，制得了纳米量级的环状碳纳米管⁽¹²⁾。透射电子显微镜观察发现除了平均长度为几十微米直碳管之外，环状碳纳米管的占有很大的密度

^(7,13)。高分辨率电子显微镜发现环状碳管的直径从几个纳米到几百纳米不等^(7,13)。文献 14 中，作者用分散在多孔硅上的 Co 纳米颗粒作为催化剂，热裂化乙炔，制得环状的碳纳米管。用透射电子显微镜和电子散射研究制得的产物。图 1.1a 是亮区图像显示的管轴平行于电子束的环状管。环的半径在 100nm 左右。电子显微镜中样品大角度的标记排除了石墨微粒⁽¹⁵⁾，纳米粒子⁽¹⁶⁾和直纳米管交叉的可能性。碳管两端的交叉点由箭头指出，在图中显示较为暗的部分。因此，我们可以总结得到图 1.1 (a) 所示的图像与一个螺距长度的环状碳管相关，而与超环面的碳管无关。图 1.1 (b) 是环状碳管的略图，交叉的部分由虚线表示。必须指出的是这里的碳管是多壁中空的。图 1.1 中的一个突出的特征是沿着管轴环状管呈现多边形。从图中可以看出管有 12 个弯曲，每次弯曲 30 度，绕成一个环状。

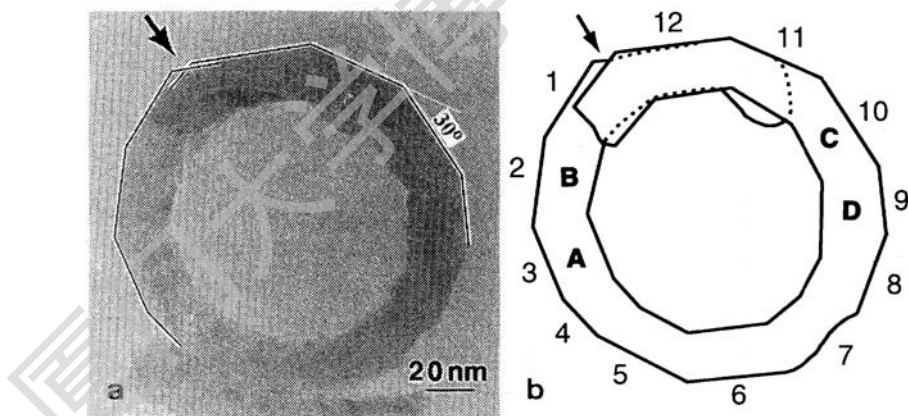


图 1.1 环状碳纳米管示意图

资料来源: X. F. Zhang, and Z Zhang. Phys. Rev. B 52, 5313(1995)

对碳纳米管弯曲角度的解释，有五边形—七边形对模型⁽¹⁷⁻¹⁹⁾，Dunlap 提出五边形和七边形分别处在碳管的两侧导致碳管弯曲成 30 度；另一个对碳管弯曲的研究的方法是运用分子动力学模拟，Han⁽²⁰⁾ 等人采用 Brenner

势对碳管进行分子动力学模拟，发现碳管弯曲在 34 度的时候是最稳定的。五边形—七边形对模型和分子动力学模拟只适用在解释单壁碳纳米管的弯曲，在多壁碳纳米管中各层之间的弯曲是不同步的，以上的两种方法将不能解释这个情况。因此我们引入弹性理论的模型研究多壁碳管的弯曲角度。

多壁碳纳米管的形状多样，较为典型的还有 Y 型碳管。早在 1992 年 Scuseria⁽²¹⁾ 和 Chernozatonskii⁽²²⁾ 就已经猜测用不同碳管连接形成的三端的碳管。1995 年 Zhou D 和 S. Seraphin 是最早试验观察到 Y 型碳管⁽²³⁾。至今，Y 型碳管的制备方法已有七种⁽²⁴⁻³³⁾。2000 年 Gan 等用热丝化学气相沉积系统生成 Y 型碳管，碳管两分叉的夹角大都在 50—80 度之间，呈现鱼骨头状。

1.2 本论文的研究内容和安排

本文将着重研究环状多壁碳纳米管弯曲的角度。我们引入碳管的弹性能量与层间相互作用能，弹性能量的作用使得碳管趋向长直，而层间相互作用能使得碳管倾向弯曲，两作用能量的平衡使得总能量达到最小，这时碳管的结构是最稳定的结构。

在第二章中将对碳纳米管的发现背景、结构和分类、制备方法以及应用方面加以介绍。第三章将回顾以前用来研究碳纳米管弯曲角度的两种方法—五边形—七边形对模型和分子动力学模拟。第四章将对本文提出的弹性理论模型进行理论分析和数值计算，并对得出的结论加以讨论。最后我们将简单介绍后续对 Y 型碳纳米管弯曲角度的研究。

参考文献

- (1) S. Iijima, Nature 354,56(1991)
- (2) S. Iijima, T. Ichihashi. Nature 363, 603(1993).
- (3) DS. Bethune, CH. Kiang, MS. Devries. Nature 363, 605(1993).

- (4) T. Gao, P. Nikolaev, A. Thess, et al. *Chem Phys Lett* 243, 49(1995).
- (5) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, et al. *Science* 273, 483(1996).
- (6) MJ. Yacaman, MM. Yoshida, L. Rendon, et al. *Appl Phys Lett* 62, 202(1993).
- (7) S. Amelincks, XB. Zhang, D. Bernaerts, et al. *Science* 265, 635(1994).
- (8) H M Cheng, F Li, G Su, et al. *Appl Phys Lett* 72, 3282(1998).
- (9) HM Cheng, F Li, X Sun, et al. *Chem Phys Lett* 289, 602(1998).
- (10) 科学时报. 2001 年 11 月 22 日, 第四版.
- (11) R. T. K. Baker, P. S. Harris, and S. Terry, *Nature* 253, 37(1975).
- (12) V. Ivanov, B. Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, and J. Van. Landuyt, *Chem. Phys. Lett* 223, 329(1994)
- (13) X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts. G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van landyt, V. Ivanov, B. Nagy, Ph. Lambin, and A. A. Lucas, *Europhys. Lett* 27, 141(1994).
- (14) X. F. Zhang, and Z Zhang. *Phys. Rev. B* 52, 5313(1995).
- (15) S. Iijima. *J. Cryst. Growth* 50, 675(1980).
- (16) D. Ugart. *Nature* 359, 707(1992).
- (17) B. I. Dunlap, *Phys. Rev. B* 46, 1933(1992).
- (18) B. I. Dunlap, *Phys. Rev. B* 49, 5643(1994).
- (19) B. I. Dunlap, *Phys. Rev. B* 50, 8134(1994).
- (20) Han J, Anantram. P. M, Jaffe R. L, Kong J and Dai H, *Phys. Rev. B* 57, 14983(1998).
- (21) G. E. Scuseria, *Chem Phys. Lett* 128, 501(1992).
- (22) L. A. Chernozatonskii, *Phys. Lett. A* 172, 173(1992).

- (23) D Zhou and S. Seraphin. Chem. Phys. Lett 238, 286(1995)
- (24) F. L. Deepak, A. Govindraj and C. N. R. Rao. Chem. Phys. Lett 345, 5(2001).
- (25) Z. Klusek, S. Datta, P. Byszewski, P. Kowalczyk and W. Kozolwski. Surf. Sci , 507-510, 577-581(2002).
- (26) J. Li, C. Papadopoulos and J. Xu, Nature 402, 253(1999).
- (27) W. Z. Li, J. G. Wen and Z. F. Ren. Appl. Phys. Lett 79, 1879(2001)。
- (28) J. B. Nagy, R. Ehlich, L. B. Biro and J. Gjulai. Appl. Phys. A 70, 481(2000).
- (29) Z. Osvath, A. A. Koos, Z. E. Horvath, J. Gyulai, A. M. Benito, M. T. Martinez, W. K. Maser and L. P. Biro. Chem. Phys. Lett 365, 338(2002).
- (30) C. Papadopoulos, A. Rakitin, J. Li, A. S. Vedeneev and J. M. Xu. Phys. Rev Lett 85,3476(2000).
- (31) B. C. Satishkumar, P. J. Thomas, A. Govindraj and C. N. R. Rao. Appl. Phys. Lett 77, 2530(2000).
- (32) M. Terrones, F. Banhart, N. Grobert, J. C. Charlier, H. Terrones and P. M. Ajayan. Phys. Rev. Lett 89, 075505(2002).
- (33) J. M. Ting and C. C. Chang. Appl. Phys. Lett 80, 324(2002).

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.

厦门大学博硕士论文摘要库