

碳纳米管——一种新的巨电致变形纳米智能材料*

唐 淳 郭万林[†] 郭宇锋

(南京航空航天大学纳米科学研究所 南京 210016)

摘 要 纳米机电系统的发展要求智能材料具有大的应变和功率密度,以获得优良的能量转换能力.文章介绍了作者的最新发现:在电场的作用下,碳纳米管能产生巨大电致变形,而且与传统智能材料如铁电体等相比,其体积功率密度和质量功率密度预计可分别提高3个和4个量级,是一种极具潜力的新型智能材料.

关键词 碳纳米管, 纳米机电系统, 智能材料, 电致变形, 功率密度

Carbon nanotubes

——a new kind of giant electrostrictive intelligent nano-material

TANG Chun GUO Wan-Lin[†] GUO Yu-Feng

(Institute of Nano Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, 210016, China)

Abstract A nano electromechanical system (NEMS) requires intelligent materials with large strains and energy densities to obtain excellent energy conversion. We have recently observed an exceptionally large axial electrostrictive deformation in single-walled carbon nanotubes under electric fields, and the corresponding volumetric and gravimetric work capacities are predicted to be three and four orders higher than the traditional ferroelectric intelligent materials used in NEMS, respectively. These carbon nanotubes, hold great promise for use as a new kind of intelligent material.

Key words carbon nanotubes, NEMS, intelligent material, electrostrictive, work capacity

1959年,著名的诺贝尔物理学奖获得者 Richard Feynman 在 *There is Plenty of Room at the Bottom* 的演讲中说:“如果有一天能够按照人的意志安排一个个原子,那将产生何等的奇迹!”如今, Feynman 的预言已初现端倪,纳米科技已经诞生,世界各国都为此投入了大量的人力、财力,更是吸引了无数科学家的研究热情.纳米科技成果也越来越丰富.纳米复合材料、纳米机器人等具有许多传统的材料、机械等所无法匹敌的独特性质和功能,从而引起了人们的广泛关注.可以说,纳米科技将掀起人类社会的下一次产业革命.

纳米器件、纳米机电系统(NEMS)是纳米科技的核心^[1],纳米驱动器(actuator)、纳米传感器(sensor)以及纳米肌肉(muscle)等等都是当前研究

的热点.而在这个尺度的机电系统中,智能材料、智能结构就显得尤为重要,因为它们具有科学家所青睐的能量转换特性,尤其是跟机械能相关的能量转换能力.如人们利用压电陶瓷可将外力功转换为电能的特性,可以制造出压电点火器、移动X射线电源、炮弹引爆装置等.

但是科学家是不会止步于仅仅是获得能量转换能力的,实际应用的需要对这些功能材料和结构的各项性能又提出了更高的要求.例如,在微型机器人等机械的设计中就要求材料能有较大应变以获得预期的机械运动,而获得尽可能大的功率密度则是提

* 国家自然科学基金(批准号:10242002,10372044)资助项目

2003-10-28 收到初稿 2004-01-10 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: nsiguo@nuaa.edu.cn

高能量转换效率的必然要求;另外,在同种条件下具有低密度、高强度并且能承受重复载荷的材料总是制造机械装置时的首选;与此同时,系统的发热对系统的性能影响也很大,因此,能使 NEMS 等在高温下仍能保持优良机械性能的材料必然会得到科学家的青睐。另外,电子特性等也是研究人员非常感兴趣的课题。

事实上,到目前为止,这些问题仍未能够得到较好的解决。传统的智能材料仍然存在不少局限,如大部分材料的应变水平都很难令人满意,常用的压电陶瓷、磁致伸缩材料的应变尚不足 1%^[2,3]。当前的努力也取得了一些进展,如 Zhang 等人报道了用电子照射的方法在共聚物中测得较大应变可达 4%^[4];一种能获得巨变形的方法是在弹性绝缘薄膜两侧涂上顺电极材料,再在两侧接上相异电极,在有预应变的情况下,薄膜的应变达到了惊人的超过 100% 的水平^[5],在精确控制扫描隧穿显微镜针尖等纳米装置的运动等研究方向有着广阔的应用前景。然而,过小的功率密度(约 0.022—3.4 MJ/m³)成了它们的显著缺陷,对智能材料的应用来说是一个很不理想的结果。同时,寻找具有良好的刚度、强度等机械性能以及高温性能的材料也是当前研究的难点,尤其是在纳米尺度,要想使材料同时满足应变大、功率密度高,以及机械、高温性能良好等要求就更为困难了。

而碳纳米管(以下简称碳管)的发现立刻引起了科学家的极大兴趣,它拥有非常完美的一维几何结构,密度很低,但强度却要比钢大 100 倍,室温下它的杨氏模量可达 0.64 TPa 甚至更高,而且可以伸长达 30% 而不被破坏^[6]。高温稳定性也是碳管的一大特点,真空中碳管可在 2800℃ 下稳定存在,大气中也可以达到 750℃^[7]。同时碳管有着奇特的电性能,它的导电性随着手性(chiral)的不同有着巨大的差异,扶手椅型(armchair)的碳管类似金属,具有良好的导电性能,锯齿型(zigzag)碳管则展示了半导体性的导电性质,而手性管一般认为是绝缘体。另外,碳管还有着特异的光、磁等性能,如在磁场作用下的 AB 效应,计算^[8]和实验^[9]均发现,若给碳纳米管施加与其轴向平行的磁场,它的电阻会随磁场的增加表现出周期性震荡行为。

如此众多的特殊性能造成了碳纳米管在各个领域的广泛应用。在电子技术领域,利用它的优异的场致发射性能,在冷发射电子枪、新型平面显示器等众多领域中有望获得应用,并且显示出了广阔的应用

前景^[7]。在极化流体的作用下,单壁碳管束上能够产生电势差,利用这个原理,可以制成流体传感器^[10],这在生物医药方面的应用颇具潜力。由于电荷注入能引起碳纳米管的电致伸长,利用这点, Baughman 等人用长有碳管团簇的薄膜设计出了十分巧妙的纳米驱动器模型^[11],它的机理跟天然肌肉极其相似,应力水平却强得很多(见图 1),因此,这个实验大大促进了人造肌肉研究的进展。但是实验测得的碳管团簇的应变量仍然太小,仅有 1% 左右。不难发现,在纳米机电系统材料的各种性能指标中,碳管能够惊人地满足大部分参数要求,如优良的机械、高温、电子性能等。如果在一定条件下,它也能够同时获得较大的应变和功率密度的话,那么对设计纳米器件来说,碳管几乎是完美的智能材料。而功率密度对碳管而言,并不存在问题,因为它的高杨氏模量(0.64 TPa)保证了即便是只有 1% 的应变也能获得足够大的功率密度(功率密度正比于 $\frac{1}{2} Y \epsilon_m^2$)。

因此,获得碳纳米管的较大的应变水平是一个非常吸引研究者兴趣的课题,但是到目前为止,还没有这方面尤其是关于单壁碳纳米管应变的研究取得突破的报道。实验技术的困难应该是实现这一努力的最大障碍。

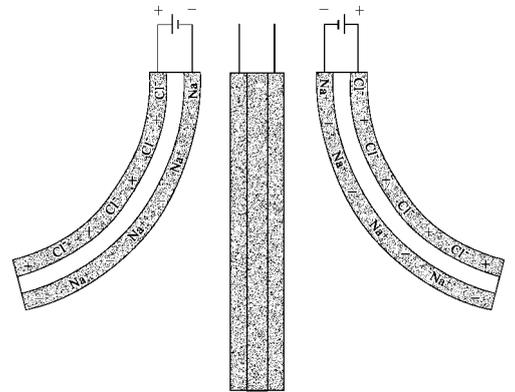


图 1 Baughman 等人设计的碳纳米管驱动器模型^[11]

实验是在一个薄膜两侧生长碳纳米管团簇,然后在两侧分别接上正负电极。由于薄膜下端总是向正极一侧弯曲,因此,若将电极所接电源改为交流电压,便做成了一个随外电极变化而不断振荡的驱动器。

理论常常走在实验的前面,模拟预测也是科学研究的重要方法,在实验手段相对缺乏的情况下,我们采用了理论模拟的方式对单壁碳纳米管的伸长进行了研究。因为碳管能够在电场的作用下沿场强方

向重新排列^[12] ,我们考虑给碳管加上轴向电场来考察它的应变水平,应是一个可行的方式.在计算方法上,我们采用了基于 Hartree - Fock 方程的从头计算 (ab initio)方法和密度泛函 (DFT)方法模拟,结果表明,这两种方法得到的结果极为一致.

由于考虑的是电场的作用,我们首选扶手椅型的金属性碳纳米管作为模型,因为这类碳管对电场的反应极为敏感.采取的模型(见图2)包括含42个碳原子的(3,3)碳管,考虑到尺度效应,我们又计算了包含66个碳原子的(3,3)管,它的长度比42个原子的碳管增加了69%;同时,我们还计算了含40个碳原子锯齿型(5,0)半金属性质的碳纳米管;边界条件的影响不得不考虑,因此我们计算了带有“帽子”的(5,5)碳管,它由(5,5)扶手椅型碳管和一个C₃₀(半个足球烯)组成,共包含80个碳原子,我们给开口一端的悬键加氢以模拟无限长碳管,得到的结果也非常类似.

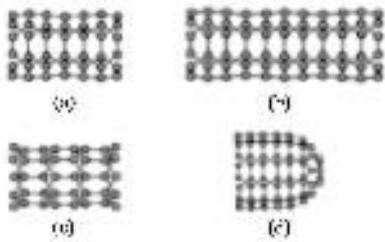


图2 模拟采用的4种碳纳米管模型

结果是喜人的,随着轴向场强的增加,计算的碳纳米管的轴向应变呈相应增加的趋势,并且应变的水平有相当大的突破,最大可达10%以上^[13],如图3所示.

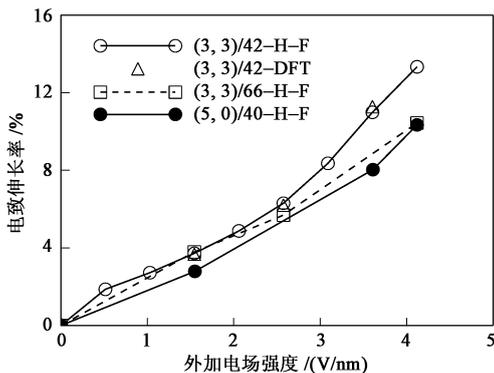


图3 碳管轴向应变随电场强度变化曲线^[13]

除图3所示曲线外,对戴“帽子”的(5,5)管的DFT模拟计算结果表明,尽管它的半径比上述几种碳管都要大很多,而且边界条件也有所不同,应变水

平仍可达到同一量级:在10V/nm场强作用下,它的伸长量可达12.05%.

如此巨大的变形是任何致力于纳米器件研究的科学家都期盼已久的,因为我们可以将众多原来受应变水平限制的工作继续顺利地展开下去,如我们常见的DVD光驱弹出装置、汽车门把、扬声器等都可以用它来设计^[14].而碳管的高杨氏模量则带来了功率密度水平的突破:根据单位体积功率密度和单位质量功率密度分别正比于 $\frac{1}{2}Y\varepsilon_m^2$ 和 $\frac{1}{2}Y\varepsilon_m^2/\rho$,考虑到碳纳米管的高杨氏模量和低密度(1.33g/cm³),可以得到碳管在电场作用下的两种功率密度分别可达到4608 MJ/m³和3.464 × 10⁶ J/kg.和以往报道的最高水平(单位体积功率密度约1.0 MJ/m³^[15],单位质量功率密度约160 J/kg^[4])相比,碳管在这两方面都有好几个数量级的提高,这是相当令人惊讶的.对于致力于研制高效NEMS的科学家来说,这是个惊人的喜讯.

这里需要指出的是,由于碳纳米管的电场增强效应,尤其对长径比较大的碳纳米管,其尖端的电场增强系数甚至可达10³^[16,17].因此,获得我们模拟中采用的较大场强(甚至可达10V/nm)以产生碳管的巨电致变形是现实的.

我们对引起碳管电致伸长的原因做了探讨.从几何上分析,引起碳管的变形的原因可归为两种:键角变化和键长变化.但我们的统计表明,其实键角对碳管的轴向伸长并没有显著贡献,而沿轴向平均键长的变化与碳管的应变相比,它们的数值却极为一致.这说明碳管的伸长主要是由于电场作用使其轴向键长增加而引起的.

非常有趣的是,尽管同是42个碳原子,但若将碳管“展开”为石墨层,其碳碳键伸长却很小(最大约2.5%),而且很快就趋于饱和(1.55V/nm后便不再增加),而对锯齿型(5,0)管展开的石墨层的模拟结构表明,尽管在较小场强时其键长也会增加,但随着场强的进一步增加,其六边形结构很快发生破坏.可见石墨层“卷”成碳管后带来了性质上的许多奇特变化,使碳纳米管成了极具潜力的智能材料.

从本质上讲,碳管的伸长与电子结构是有着密切关系的,我们过去的研究表明:在低于30V/nm电场的作用下,碳管的电荷分布并不会发生显著的极化^[18],因此,考虑我们所加的电场强度大小,电荷极化显然不是构成碳管伸长的主要原因,模拟的结果也再次证实了这一点.事实上,碳管应变的产生与其

电子能级的变化紧密相关,因为对一个电子系统而言,原子间的距离与系统能带结构的关系是惟一的.因此可以理解,当给碳管加上轴向电场时,原先优化状态的碳管的电子能级结构将不再处于基态,为了获得新环境下的最小能量状态,电子轨道波函数将发生改变,能带结构必将重新分布,从而引起了轴向碳碳键长的增加,并最终导致碳管的巨电致变形.这在我们的计算中得到了证实:碳管电子波函数的最高占有轨道 HOMO (highest occupied molecular orbital) 能量和最低未占有轨道 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 能量随电场的增加呈现出单调变化趋势,而且可以看到其相应能级的电子密度分布也逐渐发生了极化(图 4),说明碳管的电子结构已经改变了.以 66 个碳原子的 (3,3) 管为例(42 个原子的碳管表现出了相似的性质),当电场从 0 逐渐增加到 3.61V/nm 时,HOMO 能量从 -3.28eV 逐渐降至 -12.712eV,而 LUMO 能量则从 -0.61eV 渐变到 -10.703eV.同时,我们的计算结果还表明,碳纳米管的能级间隙 ($E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) 也随电场强度的增加呈单调变化趋势:从未加电场时的 2.67eV 下降到了 3.61V/nm 场强作用下的 2.009eV.可见随着电场强度的增加,金属型碳纳米管的导电性能也同时获得了提高,外场有效功的改变在其中发挥了作用^[19].同样的计算得到“戴帽子”的 (5,5) 型金属管的能级间隙也从 1.34eV 下降到了 0.94eV.

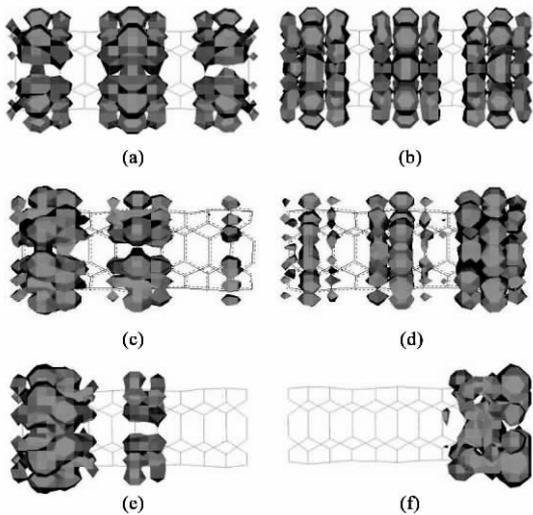


图 4 66 个碳原子的碳纳米管的 HOMO 和 LUMO 能级的电子态密度云图.其中(a)和(b)分别为未加电场时的 HOMO、LUMO 云图,(c)和(d)分别为在 1.55V/nm 电场作用下 HOMO、LUMO 极化后的密度云图,图(e)(f)的场强为 3.61V/nm.]

对半导体性的 (5,0) 管的计算表明,随着电场的增加,HOMO 和 LUMO 能级分别从 -3.736eV 和 -2.688eV 逐渐增加到 -12.607eV 和 -11.066eV,但与金属管不同的是,它的能带间隙从 1.047eV 增加到了 1.541eV,表明导电性下降了.

在纳米机电系统的研究中,获得大应变、高功率密度的智能化材料一直是对当前研究的挑战,我们的发现应该给这方面的科学家提供了一个喜人的信息,对纳米驱动器、纳米肌肉、纳米传感器以及细微尺度的操纵等课题的研究是一个大大的促进.而在今后的研究中,智能材料、智能结构的实验技术发展,以及大规模的制造技术都应是面向应用的研究重点.网络电子衣、纳米级驱动装置的研究也是 21 世纪人类进步的不可忽视的重要方向.在所有这些领域中,纳米尺度的应变水平扮演着极为关键的角色,科学家们应该尽快在这个方向的实验技术上获得突破.当前尤其应加快对碳纳米管这个新奇智能材料的应用研究.

参 考 文 献

- [1] 白春礼. 微纳电子技术, 2003, 40 :1 [Bai C L. Micronano-electronic Technology, 2003, 40 :1 (in Chinese)]
- [2] Cross L E. Ceram. Trans. ,1996 68 :15
- [3] Hathaway K B, Clark A E. Mater. Res. Bull. ,1993 ,18 :34
- [4] Zhang Q M, Bharti V, Zhao X. Science ,1998 280 :2101
- [5] Pelrine R, Kornbluh R, Pei Q *et al.* Science ,2000 287 :836
- [6] Treacy M M *et al.* Nature ,1996 381 :678 ; Wong E *et al.* Science ,1997 277 :1971 ; Campbell M P *et al.* Comput. Mater. Sci. ,1997 ,8 :341
- [7] 成会明. 纳米碳管——制备、结构、物性及应用. 北京:化学工业出版社,2002. 28,287 [Cheng H M. Carbon Nanotubes——Synthesis, Microstructure, Properties and Applications. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 28,287(in Chinese)]
- [8] Ajiki H, Ando T. Jpn. J. Phys. Soc. ,1993 ,62 :1255
- [9] Bachtold A *et al.* Nature ,1999 397 :673
- [10] Ghosh S, Sood A K, Kumar N. Science ,2003 299 :1042
- [11] Baughman R H *et al.* Science ,1999 284 :1340
- [12] Lavine M S. Science ,2002 298 :499
- [13] Guo W L, Guo Y F. Phys. Rev. Lett. ,2003 91 :115501
- [14] Adrian C. Science ,2000 287 :783
- [15] Park S E, Shrotr T. J. Appl. Phys. ,1997 ,82 :1804
- [16] Han S, Ihm J. Phys. Rev. B ,2000 61 :9986
- [17] Bonard J - M *et al.* Diam. Relat. Mater. ,2002 ,11 :763
- [18] Guo Y F, Guo W L. J. Phys. D ,2003 36 :805
- [19] Kim C *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2001 79 :1187