

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2023.05.001

CNT网络材料微观结构变化的数值模拟研究

金雨林, 赵军华*

(江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122)

摘要:为探究力学载荷作用对碳纳米管(carbon nano-tube, CNT)网络材料微观结构的影响,笔者建立了CNT网络材料的粗粒化模型,运用粗粒化分子动力学模拟方法对CNT网络在力学载荷作用下的微观结构变化行为进行仿真分析。结果表明: CNT网络材料的取向程度在拉伸应变增加初期增大速率较快,后续随着拉伸应变的增加取向程度趋于平稳,最终会趋近于稳定值0.95;在压缩载荷作用下, CNT网络材料的取向程度会随着应变的增大而减小,且最后减小至0.15;力学载荷速率不会影响CNT网络取向程度的变化规律。

关键词:碳纳米管; CNT网络材料; 微观结构; 粗粒化分子动力学; 取向程度

中图分类号: TB383; TH145 文献标志码: A 文章编号: 1005-2895(2023)05-0001-06

Numerical Simulation Research on Microstructure Changes of CNT Network Materials

JIN Yulin, ZHAO Junhua*

(School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: In order to explore the effect of mechanical load on the microstructure of CNT network materials, a coarse-grained model of CNT network materials was established. The microstructure change behavior simulation analysis was performed on CNT network model by the coarse-grained molecular dynamics simulation. The results show that the orientation increase degree of CNT network materials is relatively faster at the initial stage of tensile strain increase, then tends to be stable with the increase of tensile strain, and eventually approaches to a constant value (0.95); under compression load, the orientation degree of CNT network materials decreases with the increase of strain, and finally decreases to 0.15; the mechanical loading rate will not affect the change rule of orientation degree of CNT network.

Keywords: CNT (Carbon Nano-Tube); CNT network material; microscopic mechanism; coarse-grained molecular dynamics; orientation degree

碳纳米管(carbon nano-tube, CNT)作为典型的低维纳米材料,由于具有优异的力学^[1]、电学^[2]和热学特性^[3],以及低密度、大比表面积和高长径比等特点,受到了广泛的关注和研究。以CNT为构筑单元,开发自下而上的制备方法组装其宏观材料,以期将CNT在纳米尺度下的优异性能拓展到其组装的宏观结构材料中,进而推动CNT在宏观尺度下不同领域的工程应用

成为目前材料研究的重要课题。

CNT宏观材料中, CNT通过管间界面作用自组装成直径较大的CNT管束,并通过管束与管束之间的范德华作用构筑成连续的宏观体。其中, CNT相互连接和缠绕,形成结构特征多样、尺度特征分明的CNT网络。因此, CNT宏观材料也被称为CNT网络材料。

现有的研究表明, CNT网络具有低密度、高强度、

收稿日期: 2023-02-22; 修回日期: 2023-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(11972171); 国家自然科学基金(11572140); 江苏省研究生科研创新计划资助项目(KYCY20_1831)。

第一作者简介: 金雨林(1997), 男, 河南三门峡人, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料力学性能。通信作者: 赵军华(1979), 男, 安徽安庆人, 博士, 教授, 主要研究方向为复杂结构三维断裂、疲劳、寿命预测和微纳复合结构界面强度及失效行为。E-mail: junhua.zhao@163.com

高韧性以及高导电/导热和耐高温等特性,引起了国内外学术界和工业界的广泛关注,有望像传统纤维材料一样广泛地应用于航空航天^[4]、风力发电^[5]、汽车^[6]和体育用品^[7]等领域。如 CNT 网络材料在轻工业传感器领域显示了巨大的潜力,Chen 等^[8]用 CNT 材料制作出了电容型压力传感器;Yang 等^[9]制备出一种基于 CNT 阵列的新型电化学生物传感器。当 CNT 网络材料用于应变传感器时,需要与被测物一起发生变形,因此需要明确 CNT 网络材料自身在拉伸及压缩下的变形特征及调控机理。

随着合成工艺日趋成熟,目前技术上已经能够实现 CNT 网络材料的加工制备,且 CNT 纯度和密度等都有了明显的提高。然而,目前实验中合成的 CNT 网络材料强度、刚度等力学性能与其构筑单元 CNT 相比相差约 2 到 3 个数量级。对这些影响因素的精确表征和评估,不仅能深入理解 CNT 网络微观结构演化与其整体力学性能之间定量关系,而且可以优化设计和指导高性能 CNT 宏观材料的制备,使其满足在不同领域中的应用。

然而,由于表征和测试技术的局限性,实验中很难直接测得力学载荷对其微观结构参数变化的影响规律,尤其无法得到在纳米尺度下 CNT 网络取向程度的变形规律。采用全原子分子动力学方法(full-atom molecular dynamics, FAMD)预测其力学性能在计算尺度上又面临极大的挑战。粗粒化分子动力学方法(coarse-grained molecular dynamics, CGMD)使用粗粒化势函数描述粗粒间相互作用,以映射 CNT 力学性能及其管间粘结作用,从而可以模拟 CNT 材料在更大尺寸和更长时间下的力学行为,并得到材料主要的结构特征参数及其演化规律。与 FAMD 方法相比,CGMD 方法在减少模型自由度的同时保留了 CNT 的力学特性,计算效率高,是研究大尺度 CNT 网络材料的理想模拟方法。Wang 等^[10]通过 CGMD 研究发现可以通过改变拉伸应变和交联密度来有效调整 CNT 网络的微观结构和力学性能。2019 年, Ji 等^[11]完整地建立了 CNT 非线性粗粒化势函数参数体系,为通过 CGMD 方法模拟大变形下 CNT 网络力学行为提供了技术支撑。

笔者以 CNT 网络材料作为研究对象,基于 CGMD 方法模拟了 CNT 网络材料在载荷作用下的非线性力

学行为,尤其是捕捉网络中 CNT 微观参数在载荷作用下的变化规律,以期更好地了解 CNT 网络材料的普遍力学规律。

1 模型建立

1.1 势函数的选取

采用 CGMD 方法模拟 CNT 网络的力学行为,网络内均为等长的(5,5)手性 CNT,以此排除网络力学性能受到 CNT 手性、半径等因素的耦合影响。在 CGMD 模拟中,每根 CNT 被离散为一系列由等效键连接的粗粒。且 CNT 中邻近的 2 个粗粒通过等效粗粒键相互作用,以映射全原子 CNT 的拉伸行为;邻近的 3 个粗粒通过等效粗粒键角相互作用,以映射全原子 CNT 的弯曲行为。不同 CNT 间的粗粒通过等效范德华力相互作用,以映射全原子 CNT 界面间的粘附,如图 1 所示^[12]。

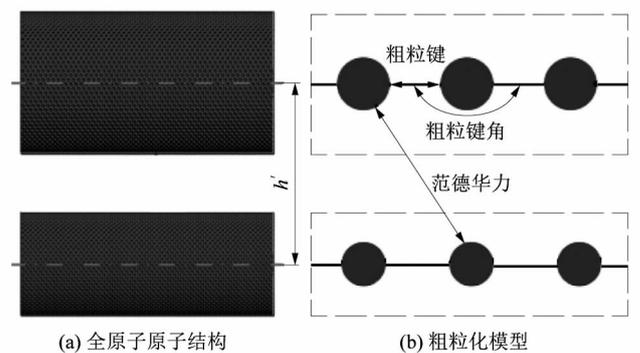


图 1 2 个平行 CNT 的全原子原子结构和粗粒化模型

Figure 1 Full-atom atomic structure and coarse-grained model for two parallel CNTs

粗粒键势函数使用高阶方程描述以映射 CNT 的非线性拉伸行为,而粗粒键角势函数使用二次方程即可准确描述 CNT 的非线性弯曲行为^{[11]85}。粗粒间范德华作用使用 LAMMPS 软件自带势函数 LJ 18-24 方程描述。综上,CNT 网络总体势能 E_{cg} 为拉伸能 E_T 、弯曲能 E_B 和范德华能 E_{pair} 之和:

$$E_{cg} = E_T + E_B + E_{pair} \quad (1)$$

拉伸能 E_T 、弯曲能 E_B 和范德华能 E_{pair} 表达式分别为:

$$E_T = \sum_p [k_{T2}(r_p - r_0)^2 + k_{T3}(r_p - r_0)^3 + k_{T4}(r_p - r_0)^4]; \quad (2)$$

$$E_B = \sum_q [k_{B2}(\theta_q - \theta_0)^2]; \quad (3)$$

$$E_{\text{pair}} = \sum_{j < i} \left\{ \frac{256}{27} \varepsilon_{\text{pair}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{pair}}}{r_{ij}} \right)^{24} - \left(\frac{\sigma_{\text{pair}}}{r_{ij}} \right)^{18} \right] \right\}. \quad (4)$$

式中: p 和 q 分别表示模型中粗粒的个数与粗粒键角的个数; i 和 j 均为网络结构内粗粒的编号,且 $j < i$; k_{T2}, k_{T3}, k_{T4} 分别为等效粗粒键伸缩势能项的相关力学常数; r_0 为粗粒键的平衡键长,根据已有文献,笔者选

取平衡键长为50 nm,当任一粗粒键的键长超过临界键长(64 nm)时,认为该粗粒键断裂,判定其所在的粗粒键角也失效; k_{B2} 为等效粗粒键键角弯曲势能项的相关力学常数; θ_0 为粗粒键的平衡键角, $\theta_0 = 180^\circ$; $\varepsilon_{\text{pair}}$ 和 σ_{pair} 分别为范德华作用的势阱深度参数和零势距离; r_{ij} 为碳原子 i 和 j 之间的距离。

(5,5)型CNT的粗粒化势函数方程参数如表1所示。

表1 (5,5)型CNT的粗粒化势函数方程参数

Table 1 Parameters of coarse-grained potential function equation for (5,5) type CNT

r_0/nm	$\theta_0/(\circ)$	力学常数/(MJ·mol ⁻¹ ·nm ⁻²)				$\varepsilon_{\text{pair}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\sigma_{\text{pair}}/\text{nm}$
		k_{T2}	k_{T3}	k_{T4}	k_{B2}		
50	180	452.180 0	-226.631 0	48.922 0	2 377.125 9	19.96	0.967

1.2 粗粒化模型的建立

首先建立CNT网络粗粒化模型,选择半晶体晶格方法,CNT网络材料的骨架构建以面心立方金刚石结构作为模板。随机选择一个晶格点作为其CNT粗粒链的起点,在邻近的金刚石菱形晶格上的随机方向游走作为下一个粗粒生成点,该CNT粗粒链在成长至设定长度时停止。相邻2个粗粒点之间有粗粒键连接,并且CNT的拉伸性能通过粗粒键伸缩势能项描述;而临近的3个粗粒之间会形成粗粒键角,弯曲性能则通过粗粒键角弯曲势能项描述。模型中通过平衡键长 r_0 表示晶格长度。生成粗粒的过程完全随机,不存在明确的偏置或引导,但需注意防止粗粒之间产生碰撞以及CNT之间发生交叉、缠结等情况。所有的生成过程都在一个设定长度的模型盒子内进行,为消除模拟时CNT边界效应的影响,在模型盒子3个方向上设置周期性边界条件。图2为CNT网络粗粒化模型。

首先,在100 ps内将模型的温度冷却至300 K;然后,在300 K的温度和101.325 kPa(1个大气压)的环境下将模型弛豫100 ps以获得平衡良好的CNT网络材料;最终,模拟盒的尺寸稳定在825 nm × 825 nm × 825 nm,平衡密度为32 mg/cm³,与实验制备的CNT网络材料的密度接近^{[13]621}。

CNT网络粗粒化弛豫后的结构如图2(b)所示。由于CNT管间范德华力作用,CNT自组构成管束结构,每个管束约有3~8个CNT,该模拟结果与其他模

拟以及实验观察到的结果相符^{[13]618}。在管束结构中,CNT管束相对弯曲刚度会因CNT相互纠缠的接触方式而提高,使得CNT网络材料展示出轻质、多孔等结构特征^[14]。

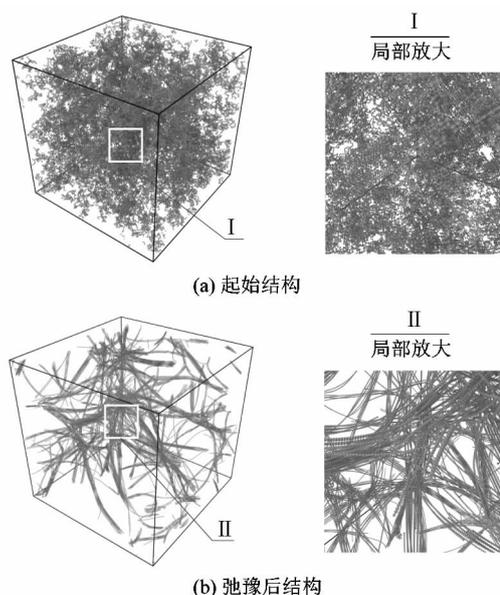


图2 CNT网络的粗粒化模型

Figure 2 Coarse-grained model of CNT network

2 模拟结果及分析

2.1 单轴拉伸

通过粗粒化分子动力学模拟方法,对弛豫后的CNT网络粗粒化模型施加单轴载荷,即控制模拟盒沿 x 轴方向以均匀的速率 v 伸长,即可实现CNT网络材

料的拉伸加载。如图 3 所示, t 时间内将会发生位移 s_t , 拉伸应变可以表示为 $\epsilon_x = s_t/L_0$, 其中 L_0 为粗粒化模型 x 轴方向的初始长度。为了保证粗粒化模型的结果的可靠性, 对每一个得到的计算结果进行 3 次独立重复计算, 取其平均值。

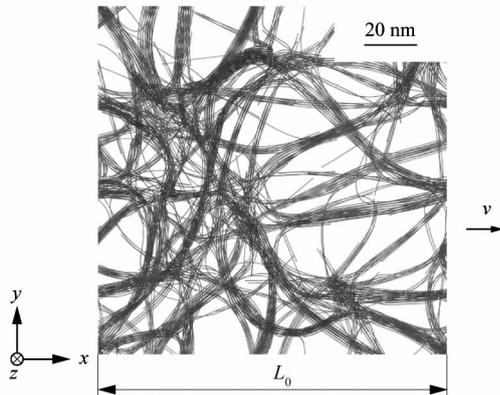


图 3 单轴拉伸示意

Figure 3 Schematic diagram of uniaxial drawing

当 CNT 网络受到拉伸载荷作用时, 从图 4 可以观察到网络内 CNT 向拉伸载荷方向发生弯曲、滑移和旋转等变形, CNT 网络的取向程度迅速升高。由于范德

华吸附作用, 变形后的 CNT 所在管束在拉伸过程中相继合并, 这导致 CNT 网络内范德华力作用位点增加, 表现为 CNT 网络材料的力学性能的提高。由于 CNT 自身具有弯曲刚度, 发生弯曲变形的 CNT 会在 CNT 网络中生成多个微小的缝隙, 导致截面内 CNT 无法弯曲贴合, 如图 4(b) 和 (c) 所示。随着拉伸应变持续增大, 当网络内相邻 CNT 间的剪切强度无法承受轴向载荷时, CNT 管束间就会发生滑移并被拔出。这些微小的缝隙在这一过程中增大, 并最终导致其横截面内 CNT 管束分离, CNT 网络内范德华力作用位点减少, 表现为 CNT 网络材料的力学性能减弱, 如图 4(d) 所示。

由于表征和测试技术的局限性, 要在实验中直接测得 CNT 网络材料在承载作用下其取向程度的演化规律比较困难, 因此, 可以统计粗粒化模型中所有 CNT 端点粗粒的三维坐标, 用 CNT 网络平均相对投影长度 (CNT 沿载荷方向的投影长度与其原长度的比值) 表示 CNT 网络的取向程度, 即通过计算每个 CNT 中粗粒键之间的相对投影长度的平均值 ξ 来表示 CNT 网络的取向程度, 如图 5 所示。

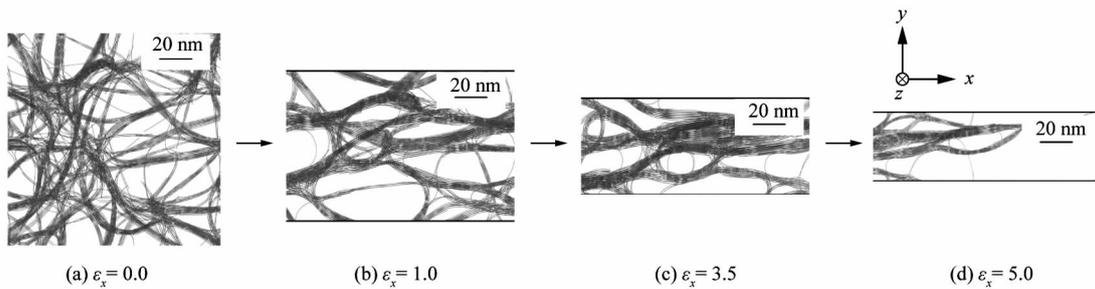


图 4 粗粒化分子动力学方法模拟 CNT 网络在单轴拉伸载荷作用下结构变化

Figure 4 Structural transformation of CNT network under uniaxial tensile load in coarse-grained molecular dynamics simulation

从图 5 可以看出, CNT 网络的取向程度值 ξ 随着应变 ϵ_x 的增加而单调增加, 而 $\partial(\xi)/\partial(\epsilon_x)$ 随着应变 ϵ_x 的增加而单调递减。CNT 网络 ξ 值会最终随着应变 ϵ_x 的增加而趋向于稳定值 0.95。

2.2 单轴压缩

选择对 CNT 网络材料进行压缩处理。控制模拟盒以均匀速率 v 向中心压缩, 即可实现 CNT 网络材料的单轴压缩, 如图 6 所示, t 时间内的变形为 s_t , 压缩应

变 $\epsilon_x = s_t/L_0$ 。为保证所得到的模拟结果的可靠性, 对每一次得到的模拟结果在相同的计算条件下进行 3 次独立重复计算。

CNT 网络在压缩载荷作用下的结构变化如图 7 所示。从图中可以观察到: 压缩应变较小时, 部分 CNT 受压变形; 随着压缩应变的增加, CNT 网络结构中大多数 CNT 管束沿垂直于加载方向对齐, 且 CNT 管束受压不断变粗, 此时大部分 CNT 管束处于过度弯曲状态。

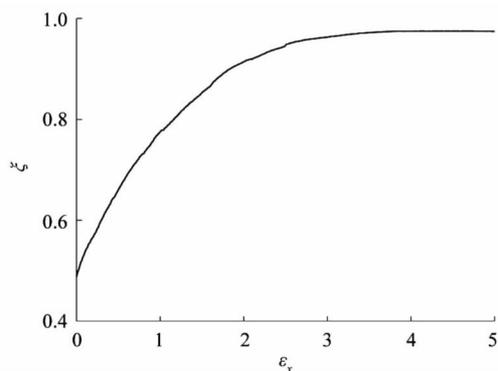


图5 拉伸载荷作用CNT网络取向程度变化规律

Figure 5 Variation of orientation degree of CNT network under tensile load

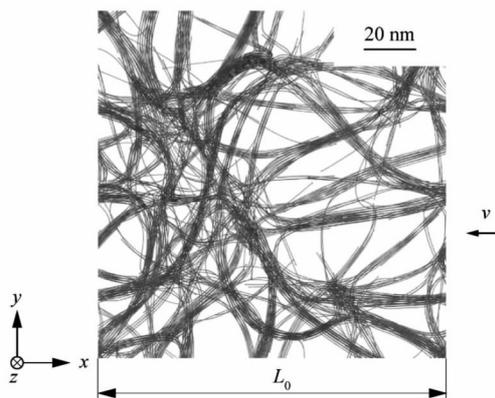


图6 压缩处理示意

Figure 6 Schematic diagram of compression processing

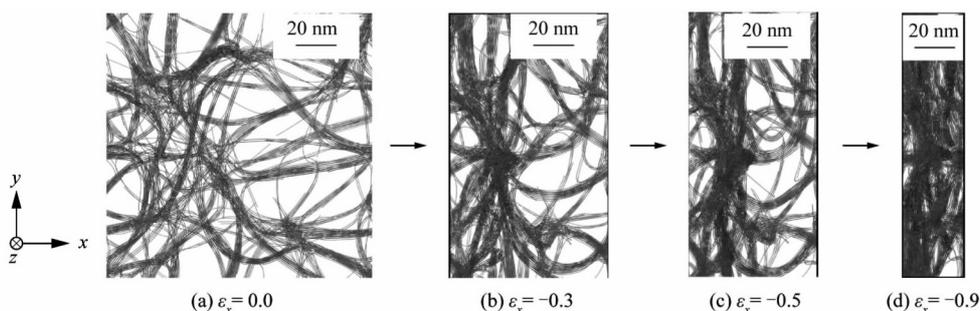


图7 粗粒化分子动力学模拟CNT网络在单轴压缩载荷作用下结构变化

Figure 7 Structure changes of CNT network under compression load in coarse-grained molecular dynamics simulation

图8为压缩载荷作用CNT网络取向程度变化规律。初始压缩应变较小时,由于CNT网络中CNT间的相互滑移,此时CNT网络的取向程度 ξ 随压缩应变增加而降低,而 $\partial(\xi)/\partial(\varepsilon_x)$ 随着应变 ε_x 的增加而不变;当压缩应变持续增大至大应变(ε_x 为-0.5左右)时,因为CNT网络受到极度挤压,其不同CNT间的粗粒间距变小,而此时 $\partial(\xi)/\partial(\varepsilon_x)$ 随着应变 ε_x 的增加而增加,最终 ξ 降低至0.15左右。

2.3 拉伸速率

为了尽量避免不同拉伸速率产生额外的应力而破坏CNT网络结构,笔者探究了拉伸速率对CNT网络取向程度变化规律的影响。保持拉伸前CNT网络初始构型相同,拉伸速率 v_0 为0.825 nm/s,以 v_0 的拉伸速率为基础数据,令拉伸速率在 v_0 到 $10v_0$ 的区间内变化(对应的拉伸速率数值变化范围为0.825~8.250 nm/s)。图9为不同拉伸速率下CNT网络材料的取向程

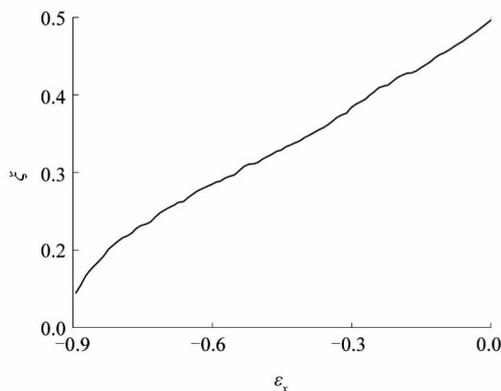


图8 压缩载荷作用CNT网络取向程度变化规律

Figure 8 Variation of orientation degree of CNT network under compression load

度变化曲线,随着拉伸速率的增加,CNT网络材料的取向程度随拉伸应变的变化规律基本不变,即拉伸速率与取向程度没有相关性。

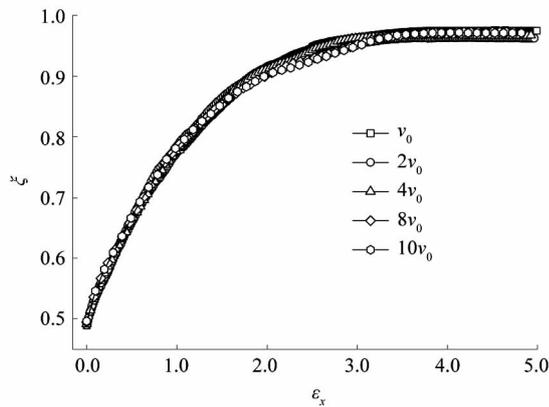


图9 不同拉伸速率下CNT网络取向程度变化规律
Figure 9 Variation of orientation degree of
CNT network at different stretching rates

4 结论

为探究CNT网络在力学载荷作用下其内部结构变化规律,笔者基于粗粒化分子动力学方法对CNT网络材料在载荷作用下的变形过程进行了数值模拟研究,其主要结论如下:

1) 在拉伸载荷作用下,CNT网络材料内部CNT会发生滑移、弯曲变形,导致其取向程度增加,其增长速率随着拉伸应变的增加而减小,随着拉伸应变的增加其取向程度最终趋近于稳定值0.95。

2) 在压缩载荷作用下,CNT网络材料的取向程度随着应变的增加而减小;且在压缩应变约等于-0.5时,大量CNT被过度挤压;随着应变继续增加,最终取向程度降低至0.15左右。

通过粗粒化分子动力学模拟方法,对载荷作用下CNT网络材料的取向程度变化规律有了进一步了解,可为CNT网络材料的设计提供参考。但未建立整体应变与取向程度之间的定量关系,未考虑取向程度对其力学性能的影响机理,后续需要深入研究。

参考文献:

- [1] JI J C, WANG J J, ZHU C H, et al. Revealing density thresholds of carbon nanotube cross-links for load transfer: a graph theory strategy [J]. ACS Nano, 2022, 16 (4): 6929 - 6936.
- [2] PEI T, ZHANG P P, ZHANG Z Y, et al. Modularized construction of general integrated circuits on individual carbon nanotubes [J]. Nano Letters, 2014, 14 (6): 3102 - 3109.
- [3] KOERNER H, PRICE G, PEARCE N A, et al. Remotely actuated polymer nanocomposites: stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers [J]. Nature Materials, 2004, 3 (2): 115 - 120.
- [4] BELLUCCI S, BALASUBRAMANIAN C, MICCIULLA F, et al. CNT composites for aerospace applications [J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2007, 2 (3): 193 - 206.
- [5] YE J C, LI J, CHEN X H, et al. Enhancement of corona discharge induced wind generation with carbon nanotube and titanium dioxide decoration [J]. Chinese Physics B, 2019, 28 (9): 308 - 314.
- [6] JIANG L, JIANG Q, LIU Q Q, et al. Preparation of CNT/RGO macroscopic body by partially stripping CNT and its energy storage performances [J]. Diamond & Related Materials, 2018, 88: 1 - 5.
- [7] TANG J, WU Y T, MA S D, et al. Flexible strain sensor based on CNT/TPU composite nanofiber yarn for smart sports bandage [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 232: 109605.
- [8] CHEN Y C, ZHANG P, LI Y X, et al. Flexible capacitive pressure sensor based on multi-walled carbon nanotubes microstructure electrodes [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2021, 54 (15): 1 - 11.
- [9] YANG M Y, PAN J J, XU A C, et al. Conductive cotton fabrics for motion sensing and heating applications [J]. Polymers, 2018, 10 (6): 568.
- [10] WANG C, ZHANG C, CHEN S H. The microscopic deformation mechanism of 3D graphene foam materials under uniaxial compression [J]. Carbon, 2016, 109: 666 - 672.
- [11] JI J C, ZHAO J H, GUO W L. Novel nonlinear coarse-grained potentials of carbon nanotubes [J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 2019, 128: 79 - 104.
- [12] ZHAO J H, JIANG J W, WANG L F, et al. Coarse-grained potentials of single-walled carbon nanotubes [J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 2014, 71: 199.
- [13] GUI X H, WEI J Q, WANG K L, et al. Carbon nanotube sponges [J]. Advanced Materials, 2010, 22 (5): 617 - 621.
- [14] GAO E L, LU W B, XU Z P. Strength loss of carbon nanotube fibers explained in a three-level hierarchical model [J]. Carbon, 2018, 138: 134 - 142.