

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра математической теории
упругости и биомеханики

**Механические свойства углеродного композита с использованием
молекулярно-динамического моделирования**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы
направления 01.03.03 – Механика и математическое моделирование
механико-математического факультета

Вешка Ивана Константиновича

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н.



подпись, дата

А.С. Колесникова

Зав. кафедрой
д.ф.-м.н., профессор



подпись, дата

Л.Ю. Коссович

Саратов 2017

Введение

Перспектива развития наноустройств связана с нахождением новых уникальных свойств углеродных материалов. Это стимулирует синтез и исследование одного из перспективных новых материалов, особенности и возможности которых не были раскрыты в полной мере. Этим материалом является углеродный композит, образованный углеродными нанотрубками (УНТ) и графеном (“УНТ-графен”).

Интерес именно к этому композиту вызван тем, что графен является углеродным материалом с высокой электрической проводимостью, теплопроводностью, оптической прозрачностью и с исключительными механическими свойствами [1]. Однако сложность получения протяженных образцов графена связана с наличием дефектов, отсутствия технологии его массового изготовления. Предложено, что можно синтезировать новую гибридную структуру, состоящую из ковалентно соединенных между собой однослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых листов [2], которым графен открывает широкие перспективы.

В настоящее время синтезируемые композиты “УНТ-графен” можно разделить на две морфологические группы [3]: 1) 3D-композит - «колонный графен» - нанотрубки ориентированы вертикально относительно графеновых слоев и расположены между ними; 2) 2D гибридные пленки - трубки расположены между соседними слоями, параллельными им (ковалентное или ван-дер-ваальсовое соединение между УНТ и графеном). Во второй группе можно выделить структуры с упорядоченным и хаотическим параллельным расположением УНТ друг относительно друга. Методы синтеза композитов “УНТ-графен” различны: 1) *Дуговой разряд* [4]; 2) *Лазерная абляция* [5]; 3) *Химическое осаждение* [6].

Среди двух классов композитов “УНТ-графен” особый интерес вызывает класс композитов 2D гибридные пленки. Этот интерес обусловлен тем, что научных работ по исследованию свойств композита 2D гибридные пленки мало [7-10].

Композиты “УНТ-графен” уже используется в ультропрозрачных гибких устройствах памяти [11], в полевых транзисторах [7], а также в качестве суперконденсаторов [12] и материала для электрохимического хранения энергии [13]. Таким образом, можно отметить, что, несмотря на большое разнообразие потенциальных применений гибридного “УНТ-графен” композита нового поколения, его многочисленные важные свойства, в том числе механические свойства не изучены.

Для расширения областей применения такого композита важной задачей является подробное исследование его свойств. В настоящее время исследуются оптические [14] и электронные свойства композитов [14], такие композиты уже использовались в создании ультралегких аэрогелей [15], материалов с высокой площадью поверхности для электрохимических энергохранилищ [16], высокоэффективных электронных эмиссионных источников [17-20], электрических микротестерах [21,10], и сверхпрозрачных гибких запоминающих устройствах [22]. Однако, основной задачей улучшения и модернизации наноустройств путем использования в них композитов “УНТ-графен” в качестве элементной базы необходимо исследовать механические свойства этих структур.

Одним из широко известных экспериментальных методов определения упругих констант (модуль Юнга, коэффициент Пуассона, остаточные напряжения и т.д.) является наноиндентирование. С помощью наноиндентирования можно количественно оценивать такие характеристики объекта, как предел прочности на разрыв, а в дальнейшем дать рекомендации экспериментаторам.

Согласно экспериментальным данным, например, графен способен подвергаться очень высокой деформации – около 25% вдоль оси нагружения [23]. Графеновый лист выдерживает нагрузку до 42Н/м, что соответствует 130Гпа, если говорить об объемной нагрузке [24]. Следует отметить, что для нанодиапазона механическая деформация сильно зависит от формы вершины наконечника, и на результаты вычислений параметров материалов

значительное влияние оказывает функция площади контактирующей области наконечника, используемого в установке для испытаний. Следовательно, для достижения единства воспроизведения характеристик материалов, исследования необходимо проводить при одинаковых условиях [25].

В связи со сложностью и дороговизной осуществления экспериментальных исследований, особую роль в изучении свойств наноструктур приобретает вычислительный эксперимент и математическое моделирование.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования.

Целью данной работы является теоретическое исследование динамической зависимости изгибающей силы от стрелы прогиба композитного материала “УНТ+графен”, удерживающегося с двух краев опорами, при отсутствии подложки. Поиск равновесного состояния структуры определялся методом молекулярной механики с использованием энергетического потенциала Бреннера [26] в рамках метода молекулярной динамики. Для проведения численных экспериментов использовался программный комплекс Ring.

Объектом исследования является углеродный композит, образованный двумя графеновыми лентами zigzag и тремя zigzag нанотрубками, расположенными между ними и соединенными с ними ковалентными химическими связями.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников, включающего 35 наименований. Работа изложена на 40 листах машинописного текста, содержит 6 рисунков .

Основное содержание работы.

В первой главе приводится обзор композитов “УНТ-графен”, проводится анализ различных исследовательских работ по данной тематике.

Во второй главе приводится метод исследования. В данной работе используется один из методов молекулярной механики с использованием

энергетического потенциала Бреннера [26] в рамках метода молекулярной динамики.

Третья глава посвящена исследованию динамической зависимости изгибающей силы со стороны иглы атомно-силового микроскопа воздействующей на центральную часть композита от стрелы прогиба композитного материала “УНТ+графен” с помощью метода наноиндентирования.

Процесс изгиба композита осуществлялся с помощью воздействия иглы атомно-силового микроскопа, как это осуществляется в методе наноиндентирования. Однако, данное исследование отличается от метода наноиндентирования тем, что в методе наноиндентирования имеется подложка, на которой располагается образец в процессе действия силы со стороны иглы наноиндентора, а в данном исследовании подложка отсутствует, т.к. образец удерживается двумя опорами располагающимися по бокам от образца (рисунок 1).

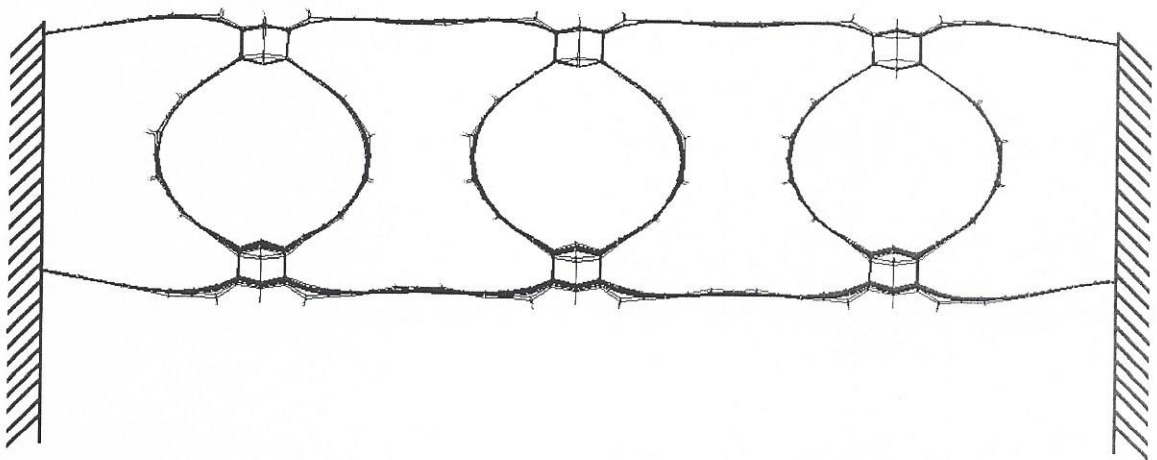


Рисунок 1 – Композит, образованный двумя графеновыми лентами и тремя нанотрубками, удерживающийся на 2 опорах.

Для теоретического исследования динамической зависимости изгибающей нагрузки от стрелы прогиба композитного материала “УНТ+графен” с помощью метода наноиндентирования, был построен углеродный композит, образованный двумя графеновыми лентами zigzag и

тремя zigzag нанотрубками, расположенными между ними и соединенными с ними ковалентными химическими связями. Структура имела 2492 атома со следующими геометрическими характеристиками: диаметр нанотрубок 6.15 Å, длина нанотрубок 28.722 Å, размер графеновых листов 57.115 Å × 28.722 Å, расстояние между графеновыми листами 14.654 Å.

Выбор геометрических размеров композита обуславливался его энергетической устойчивостью. Исследование энергетической устойчивости композитных конструкций характеризуется отрицательным значением энтальпии. Энтальпия рассчитывается следующим образом [27]:

$$E(eV/atom) = (E_{tot} - E_{1-5} - E_{tube})/N_{atom} \quad (1)$$

где E_{tot} — полная энергия равновесного состояния построенной модели композита “УНТ-графен”, рассчитанная с использованием модифицированного эмпирического метода, основанного на энергетическом потенциале Бреннера [26], E_{1-5} — полная энергия составных частей композита “УНТ+графен”, находящихся в равновесном состоянии (два графеновых листа и три углеродные нанотрубки), E_{tube} — суммарная энергия нанотрубок, из которых состоит композит.

Полная энергия каждой составной части композита “УНТ+графен” также рассчитывается с использованием модифицированного эмпирического метода, основанного на энергетическом потенциале Бреннера. N_{atom} — количество атомов в композите “УНТ+графен”.

Математическое моделирование процесса воздействия иглы атомно-силового микроскопа осуществлялось в виде взаимодействия однослойной armchair углеродной нанотрубки с композитом “УНТ+графен”. Трубки этого типа удобны для использования в качестве иглы атомно-силового микроскопа, потому что их край не имеет острых углов (в отличие от трубок zigzag), т.е. будет наносить минимальные повреждения системе при контакте. Аналогичная нанотрубка была выбрана для исследования процесса индентирования липопroteина [28]. Размеры нанотрубки были следующими: длина УНТ

составила $29.735\text{\AA}$, диаметр трубки $12.464\text{\AA}$. В процессе моделирования атомы углеродной нанотрубки жестко закреплялись по её краям, чтобы она не деформировалась в процессе исследования. Игла в виде тонкой одностенной углеродной нанотрубки опускалась сверху, перпендикулярно к графену, приблизительно по центру композита. Чтобы композиту не дать возможность уйти от иглы, т.е. ограничить число степеней свободы, атомы композита на торце armchair жестко закреплялись, моделируя тем самым опоры с двух сторон композита. Расстояние между структурой и нижним сечением трубки бралось $3.3\text{\AA}$ (равновесное физическое расстояние).

На каждом шаге, через 500 фс, трубка приближалась к композиту на $\xi = 0.2\text{\AA}$. На каждом шаге фиксировались значения прогиба δ в центре пластины и полной энергии W , δ находилась как разность координат атома (по оси z) между начальными и конечными значениями соответственно. За нулевой уровень прогиба принято положение композита в первый момент контакта с углеродной нанотрубкой (рисунок 2).

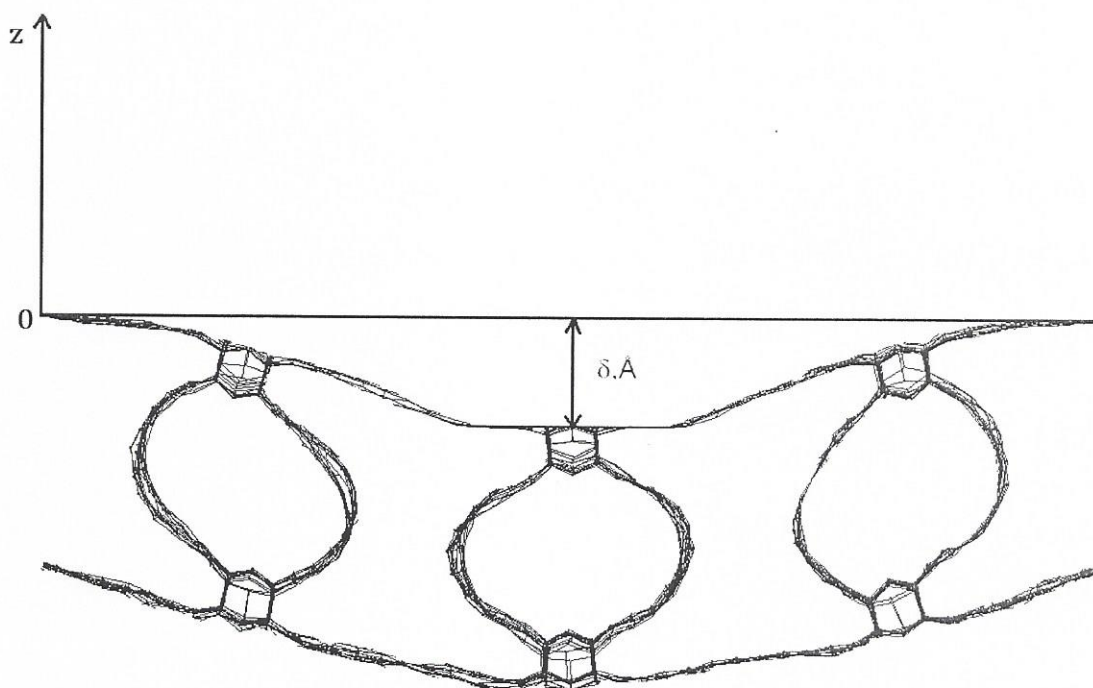


Рисунок 2 – Изогнутый композит при стреле прогиба $\delta = 6.64\text{\AA}$.

Расчет силы F , необходимой для прогиба композита δ , осуществлялся с помощью подхода предложенного в работе [29]:

$$F = \frac{W}{\delta} \quad (2)$$

где W - энергия взаимодействия, в качестве которой берется потенциал Леннарда-Джонса.

Увеличение энергии взаимодействия между нанотрубкой и композитом вызвано резким Ван-дер-Ваальсовым отталкиванием между нанотрубкой и композитом. График зависимости приложенной силы от стрелы прогиба в центре пластины изображён на рисунке (3).

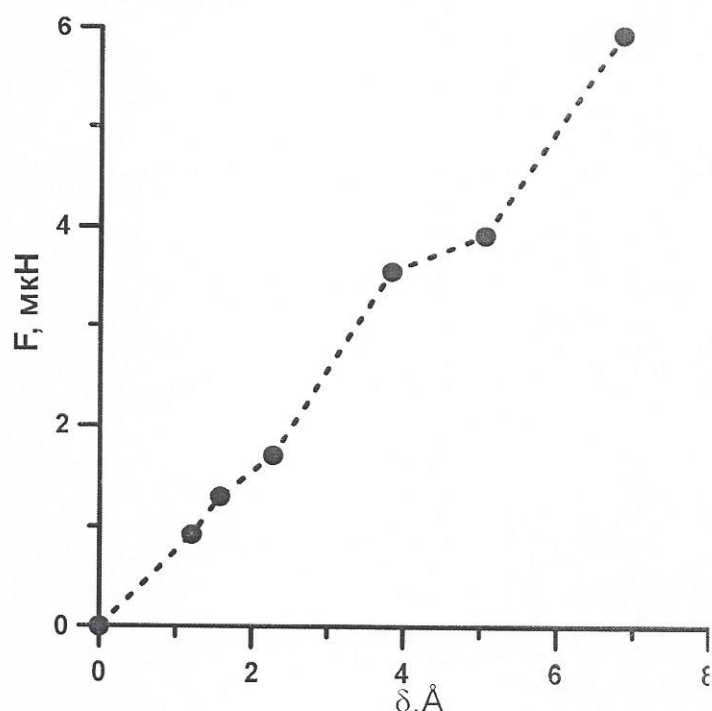


Рисунок 3 - График зависимости приложенной силы F от стрелы прогиба δ в центре пластины.

Из графика видно, что стрела прогиба композита увеличивается с увеличением силы воздействия. На графике F – сила, изгибающая композит, а δ – стрела прогиба композита. Однако, силы 6 мкН не достаточно для того, чтобы наблюдался процесс разрушения композита. Об этом свидетельствует изменение длин химических связей в центральной области композита, на которую оказывается наибольшее воздействие со стороны нанотрубки- иглы

наноиндентора. Эти длины связей составляют в среднем $1.49 \text{ \AA}$, т.е. увеличились по сравнению с первоначальным моментом на $0.07 \text{ \AA}$. На рисунке (5) представлена структура изгибающегося композита при действии на него силы 6 мкН . Атомы нанотрубки-иглы атомно-силового микроскопа а так же атомы графеновых листов изображенные синим цветом на рисунке (4) являются жестко закрепленными. Красным цветом выделены линии химических связей между нанотрубками и листами графена.

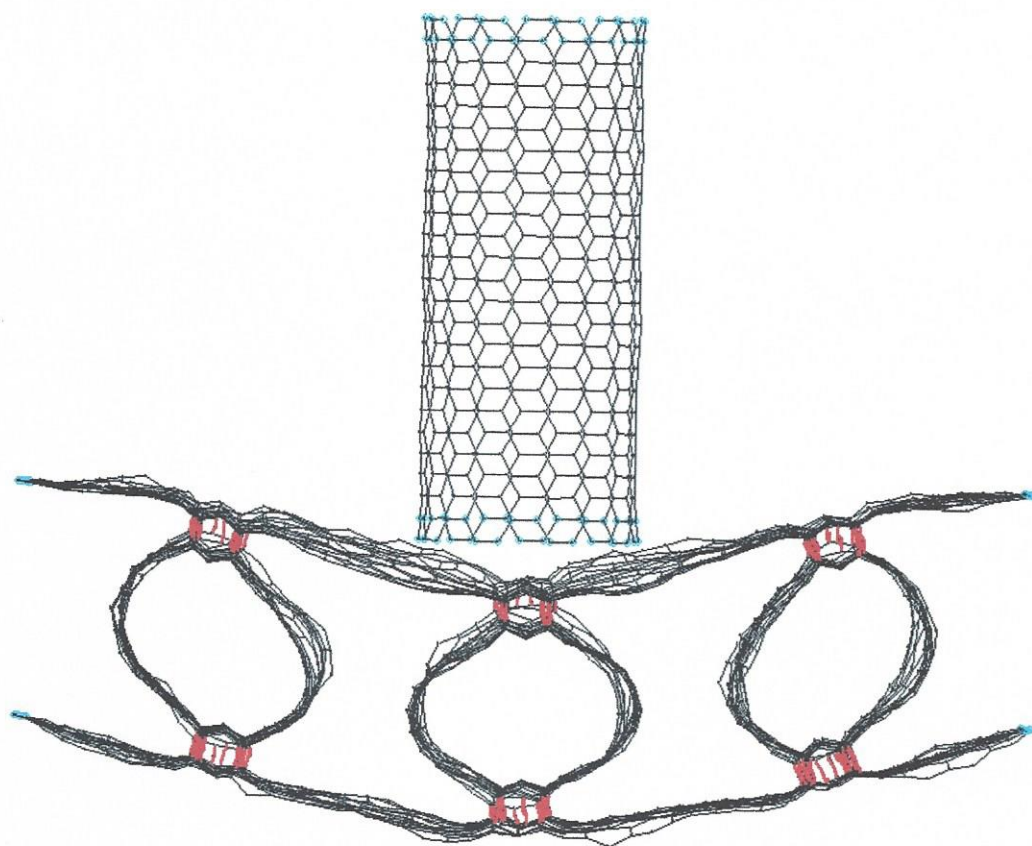


Рисунок 4 – Изображение структуры при нагружении в 6 мкН .

Заключение

Впервые проводилось исследование динамической зависимости изгибающей силы от стрелы прогиба композитного материала “УНТ+графен”. Исследование процесса изгиба композита проводилось путем моделирования

воздействия на композит иглы атомно-силового микроскопа, представляющей собой однослойную нанотрубку суб- и нанометрового диаметров. Композит имел следующий вид: углеродный материал, образованный двумя графеновыми лентами zigzag и тремя zigzag нанотрубками, расположенными между ними и соединенными с ними ковалентными химическими связями. Структура имела 2942 атомов со следующими геометрическими характеристиками: диаметр нанотрубок 6.15 Å, длина нанотрубок 28.722Å, размер графеновых zigzag листов составил 57.115Å в длину и 28.722Å в ширину, расстояние между графеновыми листами 14.654 Å.

При силе F составляющей 6 мкН был получен прогиб δ равный 6.64Å, при этом длины связей между атомами в центральной части композита в среднем увеличились на 0.07 Å, что очень мало для разрушения структуры. На основе имеющихся результатов можно прогнозировать силу, которую необходимо приложить к композиту в процессе изгиба с помощью иглы атомно-силового микроскопа, для его разрушения.

Список использованных источников

1. Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J. // Science. 2008. V. 321. № 385. P. 385–388.
2. Jeffrey, R. Potts, Daniel, R. Dreyer, Christopher, W. Bielawski, Rodney, S. Ruoff / Graphene-based polymer nanocomposites. // Polymer. Volume 52, Issue 1, 7 January 2011, P. 5–25.
3. Jung, N., Kwon, S., Lee, D., Yoon, D.M., Park, Y.M., Benayad, A., / Synthesis of Chemically Bonded Graphene //Carbon Nanotube Composites and their Application in Large Volumetric Capacitance Supercapacitors. Adv Mater 2013; 25(47):6854-8.
4. Wu, Y., Zhang, T., Zhang, F., Wang, Y., Ma, Y., Huang, Y., Liu, Y. Chen, Y. // Nano Energy 1, 820 (2012)
5. Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E. // Chem. Phys. Lett., 1995, v.243, P.49-54; Maser, W.K., Munoz, E. // Chem. Phys. Lett.,

1998, v.292, p.587-593; Yakobson, B.I. & Smalley, R.E. // Am. Scientist 1997, v.85, p.324; Maser, W.K., Munoz, E. // Chem. Phys. Lett., 1998, v.292, p.587-593; Saito, R., Matsuo, R. // Chem. Phys. Lett., 2001, v.348, p.187-193; Lijie, Ci., Zhilong, Rao // Chem. Phys. Lett., 2002, v.359, P.63-67.

6. Сыркин, В. Г. /CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. // М.: Наука, 2000. — 482 с. — ISBN 5-02-001683-7

7. Kim, S. H., Song, W., Jung, M. W., Kang, M.A., Kim, K., Chang, S.J., Lee, S. S., Lim, J., Hwang, J., Myung, S., An, K. S., // Adv. Mater. 26, 25, 4247 (2014).

8. Kholmanov, I. N., Magnuson, C. W., Piner, R., Kim, J.Y., Aliev, A. E., Tan, C., Kim, T. Y., Zakhidov, A. A., Sberveglieri, G., Baughman, R. H., Ruoff R. S. // Adv. Mater. 27, 19, 3053 (2015).

9. Dong, X., Li, B., Wei, A., Cao, X., Chan-Park, M.B., Zhang, H., Li, L. J., Huang, W., Chen, P. // Carbon 49, 2944 (2011).

10. Tristan-Lopez, F., Morelos-Gomez, A., Vega-Diaz, S. M., Garcia-Betancourt, M. L., Perea-Lopez, N., Elias, A. L., Muramatsu, H., Cruz-Silva, R., Tsuruoka, S.I., Kim, Y. A., Hayahsi, T., Kaneko, K., Endo, M., Terrones, M. // ACS Nano, 7, 12, 10788 (2013)

11. Yu, W. J., Chae, S. H., Lee, S. Y., Duong, D. L., Lee, Y. H. // Adv. Mater. 23 , 16, 1889 (2011)

12. Zhu, Y., Li, L., Zhang, C., Casillas, G., Sun, Z., Yan, Z., Ruan, G., Peng, Z., Raji, A.R.O., Kittrell, C., Hauge, R. H., Tour, J. M.. // Nature Communications 3, 1225, 1(2012)

13. Kakade, B. A., Pillai, V. K., Late, D. J., Chavan, P. G., Sheini, F. J., More, M. A., Joag, D. S. // Appl. Phys. Lett. 97, 073102 (2010); Jousseume, V., Cuzzocrea, J., Bernier, N., Renard, V. T. // Appl. Phys. Lett. 98, 123103 (2011).

14. Kholmanov, I. N., Magnuson, C. W., Richard, P., Kim, J.-Y., Aliev, Ali E., Cheng, T., Kim, T. Y., Zakhidov, A. A., Giorgio, S., Baughman, R. H., Ruoff, R. S., / "Optical, Electrical, and Electromechanical Properties of Hybrid Graphene // Carbon Nanotube Films". Adv. Mater. (2015).

15. Kim, K. H., Oh, Y., Islam, M. F. // Nat. Nanotechnol. 2012 , 7 , 562 .
16. Sun, H., Xu, Z., Gao, C.. // Adv. Mater. 2013 , 25 , 2554 .
17. Yu, D., Goh, K., Wang, H., Wei, L., Jiang, W., Zhang, Q., Dai, L., Chen, Y.. // Nat. Nanotechnol. 2014 , 9 , 555 .
18. Tang, C., Zhang, Q., Zhao, M. Q., Huang, J. Q., Cheng, X. B., Tian, G. L., Peng, H. J., Wei, F. // Adv. Mater. 2014 , 26 , 6100 .
19. Zhao, M. Q., Liu, X. F., Zhang, Q., Tian, G. L., Huang, J. Q., Zhu, W., Wei, F. // ACS Nano 2012 , 6 , 10759 .
20. Pham, D. T., Lee, T. H., Luong, D. H., Yao, F., Ghosh, A., Le, V. T., Kim, T. H., Li, B., Chang, J., Lee, Y. H. // ACS Nano 2015 , 9 , 2018 .
21. Lee, D. H., Kim, J. E., Han, T. H., Hwang, J. W., Jeon, S., Choi, S. Y., Hong, S. H., Lee, W. J., Ruoff, R. S., Kim, S. O. // Adv. Mater. 2010 , 22 , 1247 .
22. Xiao, P., Wan, C., Gu, J., Liu, Z., Men, Y., Huang, Y., Zhang, J., Zhu, L., Chen, T. // Adv. Funct. Mater. 2015 , DOI: 10.1002/adfm.201404624 .
23. Lee, C., Wei, X., Li Q., Carpick, R., Kysar, J. W., Hone, J. / Elastic and frictional properties of graphene // Phtsical Status Solidi. 2009. Vol. 246. N 11-12 P. 2562-2567.
24. Huang, M., Pascal, T.A., Kim, H., Goddard, W.A., Greer, J.R. / Electronic-mechanical coupling in graphene from in situ nanooindentation experiments and multiscale atomistic simulations // Nanoletters. 2011 Vol. 11. N.3.P.1241-1246.
25. Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации [Электронный ресурс] / ГОСТ Р 8.748— 2011 (ИСО 14577-1:2002). URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200095901> (дата обращения : 20.05.2017). Загл. с экрана. Яз. Рус.
26. Brenner, D.W. / Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // Phys.Rev. B. 1990. V.42, pp. 9458–9471.

27. Глухова, О.Е., Колесникова, А.С., Слепченков, М.М., Шмыгин, Д.С.
/ Атомная структура энергетически устойчивых композитов углеродные
нанотрубки/графен // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 5. С. 994-998.

28. Глухова, О.Е., Гришина, О.А., Савостьянов, Г.В., /
Наноиндентирование липопротеинов высокой плотности углеродными
нанотрубками: мультимасштабное моделирование // Российский журнал
биомеханики. 2014. Т. 18, № 3: Р.367–380.

29. Глухова, О.Е., Шунаев, В.В / Исследование прочности на разрыв
моно- и бислойного графена // Нано- и микросистемная техника, №7, 2012.
Р.25-29

