



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104504283 A

(43) 申请公布日 2015.04.08

(21) 申请号 201410855749.4

(22) 申请日 2014.12.31

(71) 申请人 北京航空航天大学

地址 100191 北京市海淀区学院路 37 号

(72) 发明人 陈玉丽 潘飞 刘彬 王升涛

张建宇

(74) 专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责

任公司 11251

代理人 杨学明 顾炜

(51) Int. Cl.

G06F 19/00(2011.01)

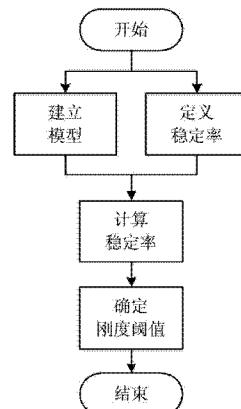
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法

(57) 摘要

本发明提供一种确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法，步骤如下：(1) 建立随机分布碳纳米管网络的周期性几何模型；基于结构力学几何不变性，定量地建立描述网络模型中碳纳米管的几何拓扑关系的参数——稳定率；(2) 在给定的碳纳米管几何参数下，通过改变碳纳米管的数目，改变网络密度，并且计算不同密度下的网络稳定性；(3) 根据稳定率随着网络密度的变化趋势，确定网络的刚度阈值。本发明通过碳纳米管间的几何拓扑关系确定了网络的刚度阈值，可指导碳纳米管网络的实验研究和生产应用，有利于快速预测碳纳米管网络的刚度阈值，显著降低了使用计算力学方法的计算规模和成本，适应先进纳米材料的发展，具有重要的工程应用价值。



1. 一种确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法,其特征在于包括如下步骤:

步骤 A,建立随机分布碳纳米管网络的周期性几何模型,并定量地建立描述网络模型中碳纳米管的几何拓扑关系的参数——稳定率;

步骤 B,基于步骤 A 所述的几何模型和稳定率,给定碳纳米管的几何参数和模型的大小,通过改变碳纳米管的数目改变网络密度,计算在不同密度下网络的稳定率,对于同一组参数的网络,采用蒙特卡罗方法,生成不同分布的网络,重复计算取统计结果;

步骤 C,根据稳定率随着网络密度变化的曲线,确定某一组参数下碳纳米管网络的刚度阈值。

2. 根据权利要求 1 所述的一种确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法,其特征在于:所述步骤 A 中建立碳纳米管网络的周期性几何模型过程以及稳定率的定义如下:

(A1) 选取一个一定大小的正方形或立方体作为平面网络或空间网络模型的胞元,胞元大小需满足:平面网络胞元边长大于等于二十倍碳纳米管长度;空间网络胞元边长大于等于一倍碳纳米管长度;

(A2) 碳纳米管等效为平面网络中的等长直线段或空间网络中的等直径等长圆柱体,碳纳米管中心位置在胞元区域内随机分布,碳纳米管的取向为满足整体各向同性的随机分布;

(A3) 将 (A2) 中生成的超出胞元边界的碳纳米管片段平移至相应位置,使得整个模型满足周期性;

(A4) 基于结构力学几何不变性的概念,定义碳纳米管网络模型的稳定率及相关概念:

稳定——碳纳米管在任意外载荷下能有效传递或承受载荷,且不发生刚体运动;稳定片——稳定的碳纳米管相互连接,形成的稳定结构;稳定率——碳纳米管网络中,最大稳定片所含碳纳米管数目占总体数目的比例。

3. 根据权利要求 1 所述的一种确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法,其特征在于:所述步骤 B 中根据几何模型计算网络稳定率的实现过程为:

(B1) 计算步骤 A 中所述胞元内碳纳米管之间的交点,按照交点数目为碳纳米管排序,为搜索稳定片做准备;初始化 $i = 1$;

(B2) 搜索基础稳定片 # i :

(1) 在未被标记的碳纳米管中,从交点数目最多的碳纳米管开始,搜索一个基础稳定片核心,作为该基础稳定片的搜索起点,其中,基础稳定片核心为:当平面网络中的三根碳纳米管两两相交成一个三角形结构或者空间网络中的六根碳纳米管相交成一个类四面体结构,则认为这三根或六根碳纳米管是稳定的,并定义这三或六根碳纳米管组成的结构为基础稳定片核心;该基础稳定片记为 # i ;

(2) 将余下碳纳米管放入稳定片 # i 中比较,判断是否能和稳定片 # i 形成稳定结构:若能够,更新稳定片 # i 信息;

(3) 根据 (B1) 中的排好的顺序,从正序改为逆序或者从逆序改为正序,重复步骤 B3(2)直到比较完所有碳纳米管;

(4) 重复步骤 B3(2) 和 B3(3),直到基础稳定片 # i 中稳定碳纳米管数目不再增加;

(5) 将基础稳定片 # i 中碳纳米管标记为 CNT(i),碳纳米管数目记为 $N_{SG}(i)$;

(6) 更新 i ,使得 $i = i+1$;

(B3) 搜索出所有的基础稳定片，重复步骤 B2，直到不能搜索到新的基础稳定片核心；已搜索到的稳定片数数目记为 m , $m = i-1$ ；

(B4) 合并基础稳定片：

(1) 按编号大小顺序从 m 个基础稳定片中取两个稳定片 o 和 p ($o < p$)；

(2) 搜索两个稳定片的公共交点，与两个稳定片同时相交的未被标记碳纳米管和与两个稳定片同时相交的稳定片 q_t ($t = 1, 2, \dots, n$)，并根据结构力学几何不变性原理判断是否能形成更大的稳定结构；若能够形成，将所有稳定碳纳米管标记为 $CNT(o)$ ，且合并至稳定片 o ，并删除稳定片 p 以及稳定片 q_t ；

(3) 重复 B4(1)–(2)，直到没有稳定片能被合并；

(B5) 搜索最大稳定片，计算网络稳定率，稳定率=最大稳定片碳纳米管数目 / 碳纳米管总数目。

4. 根据权利要求 1 所述的一种确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法，其特征在于：所述步骤 C 中根据稳定率随网络密度变化曲线确定刚度阈值的实现过程为：

(C1) 根据步骤 B 中的计算结果，作稳定率随着网络密度变化的曲线；

(C2) 使用波尔兹曼曲线拟合曲线，取稳定率为 99% 所对应的点，作为稳定率曲线变化的关键点；

(C3) 关键点所对应的网络密度即为在选定参数下碳纳米管网络的刚度阈值。

一种确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法

技术领域

[0001] 本发明属于先进纳米材料设计与分析技术领域,是一种通过几何拓扑分析确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法,适用于指导碳纳米管网络的实验研究和生产应用,如在纳滤膜和碳纳米管复合材料的应用。

背景技术

[0002] 碳纳米管作为一种新型的合成碳元素微观结构,具有优异的力学与物理性能,其杨氏模量高达1TPa,拉伸强度超过100GPa,断裂伸长率达到15%~30%,远远超过通常的纤维材料,此外,碳纳米管优异的电学特性、极高的热导率、良好的热稳定性和化学稳定性、高比表面积和低密度等都使其具有多方面的应用潜力。因此,自发现以来,碳纳米管就受到研究者的广泛关注。但是,要充分地发挥碳纳米管的以上优异性能,必须将其组装成宏观结构。前些年,对碳纳米管所构成的宏观材料的探索发现,如果材料中碳纳米管彼此孤立不形成网络,其力学性能并不理想。碳纳米管网络很可能是一种有效的组织形式,因此备受关注。

[0003] 刚度是碳纳米管网络的重要力学性能之一,是衡量碳纳米管网络抵抗变形能力的指标,是在设计碳纳米管网络器件时非常重要的参数。研究发现,碳纳米管网络存在刚度阈值:随着网络中碳纳米管密度的增加,网络的刚度也随之增加;当碳纳米管密度较小时,网络中无法形成有效的传力路径,因此无法承受或传递载荷,只有当密度大于一定值时,网络中才能形成传力路径,因而才有一定的刚度足以承受外载。

[0004] 但是对于刚度的研究方法往往是从力学方法入手,需要建立力学模型,研究不同密度下网络的力学响应,由此寻找刚度阈值。而对于随机分布的碳纳米管网络,解析表达式更是难以求得,所以大型数值方法成为一种有效的求解途径。但是这些方法计算量庞大,耗费大量的计算时间和资源,无法快速应用到工程实际中,所以需要发展一种新的方法,能够快速预测碳纳米管网络的刚度阈值,指导实验研究和生产应用。

发明内容

[0005] 本发明技术解决问题:对于随机分布的碳纳米管网络,难以建立网络刚度的解析表达式,所以数值计算成为一种探索刚度变化规律的有效方法,但是常规的计算力学方法,计算量庞大,耗费大量资源。而本发明提供一种快速确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法,直接根据碳纳米管网络的几何参数预测其刚度阈值,大幅减少计算量,节约计算资源。

[0006] 本发明的技术方案是:一种确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法,所述方法把力学问题转化为一个几何问题,通过定量地分析网络中碳纳米管之间的几何拓扑关系,建立网络刚度阈值与几何拓扑相关参数的对应关系,从而预测网络的刚度阈值,具体实现步骤如下:

[0007] 步骤A,建立随机分布碳纳米管网络的周期性几何模型,并定量地建立描述网络模

型中碳纳米管的几何拓扑关系的参数——稳定率。

[0008] 步骤 B, 基于步骤 A 所述的几何模型和稳定率, 给定碳纳米管的几何参数和模型的大小, 通过改变碳纳米管的数目改变网络密度, 计算在不同密度下网络的稳定率。对于同一组参数的网络, 采用蒙特卡罗方法, 生成不同分布的网络, 重复计算取统计结果。

[0009] 步骤 C, 根据稳定率随着网络密度变化的曲线, 确定某一组参数下碳纳米管网络的刚度阈值。

[0010] 所述步骤 A 中建立碳纳米管网络的周期性几何模型过程以及稳定率的定义如下:

[0011] (A1) 选取一个一定大小的正方形或立方体作为平面网络或空间网络模型的胞元, 胞元大小需满足: 平面网络胞元边长大于等于二十倍碳纳米管长度; 空间网络胞元边长大于等于一倍碳纳米管长度。

[0012] (A2) 碳纳米管等效为平面网络中的等长直线段或空间网络中的等直径等长圆柱体, 碳纳米管中心位置在胞元区域内随机分布, 碳纳米管的取向为满足整体各向同性的随机分布;

[0013] (A3) 将 (A2) 中生成的超出胞元边界的碳纳米管片段平移至相应位置, 使得整个模型满足周期性。

[0014] (A4) 基于结构力学几何不变性的概念, 定义碳纳米管网络模型的稳定率及相关概念:

[0015] 稳定——碳纳米管在任意外载荷下能有效传递或承受载荷, 且不发生刚体运动; 稳定片——稳定的碳纳米管相互连接, 形成的稳定结构。稳定率——碳纳米管网络中, 最大稳定片所含碳纳米管数目占总体数目的比例。

[0016] 所述步骤 B 中根据几何模型计算网络稳定率的实现过程为:

[0017] (B1) 计算步骤 A 中所述胞元内碳纳米管之间的交点, 按照交点数目为碳纳米管排序, 为搜索稳定片做准备; 初始化 $i = 1$;

[0018] (B2) 搜索基础稳定片 #i:

[0019] (1) 在未被标记的碳纳米管中, 从交点数目最多的碳纳米管开始, 搜索一个基础稳定片核心, 作为该基础稳定片的搜索起点。其中, 基础稳定片核心为: 当平面网络中的三根碳纳米管两两相交成一个三角形结构或者空间网络中的六根碳纳米管相交成一个类四面体结构, 则认为这三根或六根碳纳米管是稳定的, 并定义这三或六根碳纳米管组成的结构为基础稳定片核心; 该基础稳定片记为 #i;

[0020] (2) 将余下碳纳米管放入稳定片 #i 中比较, 根据结构力学几何不变性原理判断是否能和稳定片 #i 形成稳定结构: 若能够, 更新稳定片 #i 信息;

[0021] (3) 根据 (B1) 中的排好的顺序, 从正序改为逆序或者从逆序改为正序, 重复步骤 B3(2) 直到比较完所有碳纳米管;

[0022] (4) 重复步骤 B3(2) 和 B3(3), 直到基础稳定片 #i 中稳定碳纳米管数目不再增加;

[0023] (5) 将基础稳定片 #i 中碳纳米管标记为 $CNT(i)$, 碳纳米管数目记为 $N_{SG}(i)$;

[0024] (6) 更新 i , 使得 $i = i+1$;

[0025] (B3) 搜索出所有的基础稳定片, 重复步骤 B2, 直到不能搜索到新的基础稳定片核心; 已搜索到的稳定片数目记为 m , $m = i-1$;

[0026] (B4) 合并基础稳定片:

- [0027] (1) 按编号大小顺序从 m 个基础稳定片中取两个稳定片 o 和 p ($o < p$) ;
- [0028] (2) 搜索两个稳定片的公共交点,与两个稳定片同时相交的未被标记碳纳米管和与两个稳定片同时相交的稳定片 q_t ($t = 1, 2, \dots, n$),并根据结构力学几何不变性原理判断是否能形成更大的稳定结构;若能够形成,将所有稳定碳纳米管标记为 $CNT(o)$,且合并至稳定片 o ,并删除稳定片 p 以及稳定片 q_t 。
- [0029] (3) 重复 B4(1)-(2),直到没有稳定片能被合并。
- [0030] (B5) 搜索最大稳定片,计算网络稳定率,稳定率=最大稳定片碳纳米管数目 / 碳纳米管总数目。
- [0031] 所述步骤 C 中根据稳定率随网络密度变化曲线确定刚度阈值的实现过程为:
- [0032] (C1) 根据步骤 B 中的计算结果,作稳定率随着网络密度变化的曲线。
- [0033] (C2) 使用波尔兹曼曲线拟合曲线,取稳定率为 99% 所对应的点,作为稳定率曲线变化的关键点。
- [0034] (C3) 关键点所对应的网络密度即为在选定参数下碳纳米管网络的刚度阈值。
- [0035] 本发明与现有技术相比的优点在于:相对于使用计算力学方法计算随机分布的碳纳米管网络的刚度阈值,本发明的创新之处在于:把力学问题转化为几何问题,通过定量分析网络中碳纳米管间的几何拓扑关系,建立起刚度阈值与几何拓扑相关参数的对应关系,提供一种快速确定随机分布碳纳米管网络刚度阈值的方法,直接根据碳纳米管网络的几何参数预测其刚度阈值,大幅减少计算量,节约计算资源。同时,本发明所述方法,便于大量计算,可以通过数值的方法建立碳纳米管网络刚度阈值的预测公式,从而指导实验研究和生产应用。

附图说明

- [0036] 图 1 为本发明的实现流程图;
- [0037] 图 2 为本发明所述碳纳米管网络的周期性几何模型;其中图 2(a) 为二维网络几何模型,图 2(b) 为三维网络几何模型;
- [0038] 图 3 为本发明中稳定率计算的流程图;
- [0039] 图 4 为本发明计算所得稳定率关于网络密度的变化曲线和传力连通概率的对比图。

具体实施方式

- [0040] 下面结合附图和具体实施例进一步说明本发明。
- [0041] 如图 1 所示,本发明的具体实施步骤如下:
- [0042] 1. 建立碳纳米管网络的周期性几何模型:
- [0043] 根据网络的构成形式选择模型:层片状平面网络使用二维模型,块状空间网络采用三维模型;如图 2 所示,建立周期性几何模型:
- [0044] a) 平面网络(二维模型):
- [0045] 如图 2(a) 所示,在长宽分别为 L_x, L_y 的矩形区域内,随机分布长度为 l_{CNT} 的碳纳米管,其位置和取向由碳纳米管中点坐标 (X, Y) 和碳纳米管与 X 轴方向的夹角 θ 确定。中点坐标 (X, Y) 分别在 $[0, L_x]$ 和 $[0, L_y]$ 内平均分布,夹角 θ 在 $[0, 2\pi]$ 内平均分布。假定该

胞元为周期性胞元,其边界满足周期性边界条件。网络的生成步骤为:

[0046] 1) 给定矩形区域的大小 L_x 与 L_y ,在此区域内,随机生成给定数目 N_{CNT} 和长度为 l_{CNT} 的线段。

[0047] 2) 把超出区域边界的碳纳米管片段,平移至相对应的位置,具体规则为:把矩形边界外区域按“#”字型划分,各个区域内碳纳米管片段按如下规则平移:

$$[0048] x_\alpha = \begin{cases} x_\alpha^{old} - L_\alpha & x_\alpha^{old} > L_\alpha \\ x_\alpha^{old} + L_\alpha & x_\alpha^{old} < 0 \\ x_\alpha^{old} & 0 < x_\alpha^{old} < L_\alpha \end{cases} \quad (\alpha = 1, 2)$$

[0049] 其中, x_α^{old} 为平移前的坐标, x_α 为平移后的新坐标,1、2 分别表示 X 方向和 Y 方向。

[0050] 这样,生成的碳纳米管网络胞元为周期性胞元。

[0051] b) 空间网络(三维模型):

[0052] 如图 2(b) 所示,碳纳米管被简化为等长度细长圆柱体,碳纳米管在空间任意取向,轴线与 Z 轴的夹角为 θ ,轴线在 X-Y 面内投影与 X 轴的夹角为 φ 。在空间区域内,轴线长度为 $l_{CNT} = d_{CNT} \lambda_{CNT}$,其中 l_{CNT} 和 d_{CNT} 分别是碳纳米管的长细比和直径。各轴线的中点位置 (x, y, z) 分别满足 $[0, L_x]$, $[0, L_y]$, $[0, L_z]$ 内的平均分布,碳纳米管的方向角 θ 满足 $[0, \pi]$ 内的随机分布,其分布律为 $f(\theta) = \sin \theta$;方向角 φ 满足 $[0, 2\pi]$ 内的平均分布。模型同样满足周期性边界条件,具体步骤为:

[0053] 1) 给定长方体区域的大小 L_x , L_y 与 L_z ,在此区域内,随机生成给定数目为 N_{CNT} ,长度和直径分别为 l_{CNT} 和 d_{CNT} 的圆柱。

[0054] 2) 把超出区域边界的碳纳米管片段,平移至相对应的位置,具体规则为:把长方体边界外区域按“ $3 \times 3 \times 3$ 魔方型”划分,各个区域内碳纳米管片段按如下规则平移:

$$[0055] x_i = \begin{cases} x_i^{old} - L_i & x_i^{old} > L_i \\ x_i^{old} + L_i & x_i^{old} < 0 \\ x_i^{old} & 0 < x_i^{old} < L_i \end{cases} \quad (i = 1, 2, 3)$$

[0056] 其中, x_i^{old} 为平移前的坐标, x_i 为平移后的新坐标,1、2 和 3 分别表示 X、Y 和 Z 方向。

[0057] 为了方便研究,让平面网络 $L_x = L_y = L_{2D}$,空间网络 $L_x = L_y = L_z = L_{3D}$,使得模型分别为正方形和立方体。

[0058] 2. 计算不同密度下碳纳米管网络的稳定率:

[0059] 改变 1 中所建立胞元模型中碳纳米管数目,按照步骤 B 所述方法,如图 3 所示,计算其稳定率。得到不同密度下碳纳米管网络的稳定率。

[0060] 本方法对所涉及的随机分布碳纳米管网络,采用蒙特卡罗模拟:对于同一组参数(胞元大小,碳纳米管长度,直径和数目),重复计算不同分布网络的稳定率,取统计结果。

[0061] 具体步骤为:

[0062] 1) 输入胞元大小,碳纳米管长度(空间网络还需直径)和数目。按照图 3 所示的流程,计算得到一个稳定率的输出结果 SF_i 。

[0063] 2) 保持这一组参数不变,重复步骤 1) 若干次,计算得到一组稳定率的输出结果,

取统计结果 \overline{SF} 。

[0064] 3) 改变碳纳米管数目,重复步骤 1) 和 2),可以得到在同一组几何参数下,不同密度对应的稳定率。

[0065] 3. 根据稳定率随着网络密度变化的曲线,确定随机分布碳纳米管网络的刚度阈值:

[0066] 处理 2 中的计算结果,作稳定率随着网络密度变化的曲线。用波尔兹曼曲线拟合后,可以得到关系式:

$$[0067] SF = SF_2 - \frac{SF_2 - SF_1}{1 + \exp\left[\frac{4K(\hat{\rho} - \hat{\rho}_0)}{SF_2 - SF_1}\right]}$$

[0068] 其中, SF 表示稳定率, SF_1 表示稳定率初始值, SF_2 表示稳定率终值, $\hat{\rho}$ 表示网络相对密度, $\hat{\rho}_0$ 是曲线对称中心对应的相对密度, K 为对称中心处斜率。在计算中发现,稳定率初始值和终值分别为 0、1,所以在结果处理时,上述关系式可以写为:

$$[0069] SF = 1 - \frac{1}{1 + \exp[4K(\hat{\rho} - \hat{\rho}_0)]}$$

[0070] 取稳定率为 99% 处所对应的网络密度 $\hat{\rho}|_{SF=99\%}$ 作为刚度阈值。如图 4 所示,其中横坐标为无量纲化的网络密度,即相对密度乘以长细比,纵坐标为稳定率和传力连通率。图中实线为稳定率,通过本方法得到;数据散点为不同长度和直径的网络的传力连通概率,通过有限元方法得到。可以发现,通过本方法得到的稳定率和力学方法得到的传力连通概率是一致的,取 $\hat{\rho}|_{SF=99\%}$ 作为网络的刚度阈值可以有效保障网络传力的可靠性,因此是有效而合理的。

[0071] 本发明未详细公开的部分属于本领域的公知技术。

[0072] 尽管上面对本发明说明性的具体实施方式进行了描述,以便于本技术领域的技术人员理解本发明,但应该清楚,本发明不限于具体实施方式的范围,对本技术领域的普通技术人员来讲,只要各种变化在所附的权利要求限定和确定的本发明的精神和范围内,这些变化是显而易见的,一切利用本发明构思的发明创造均在保护之列。

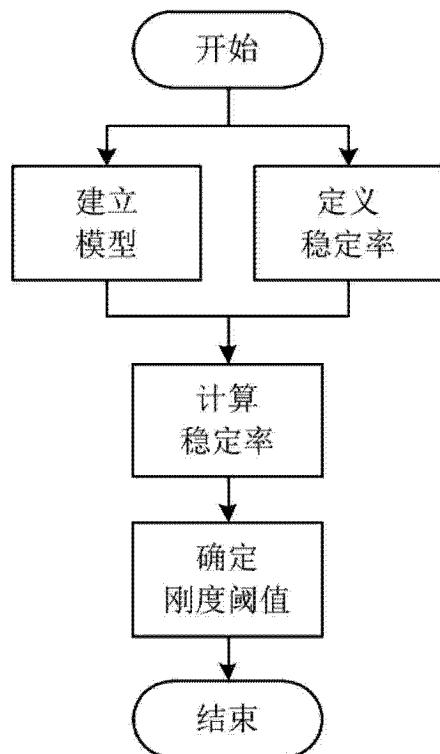
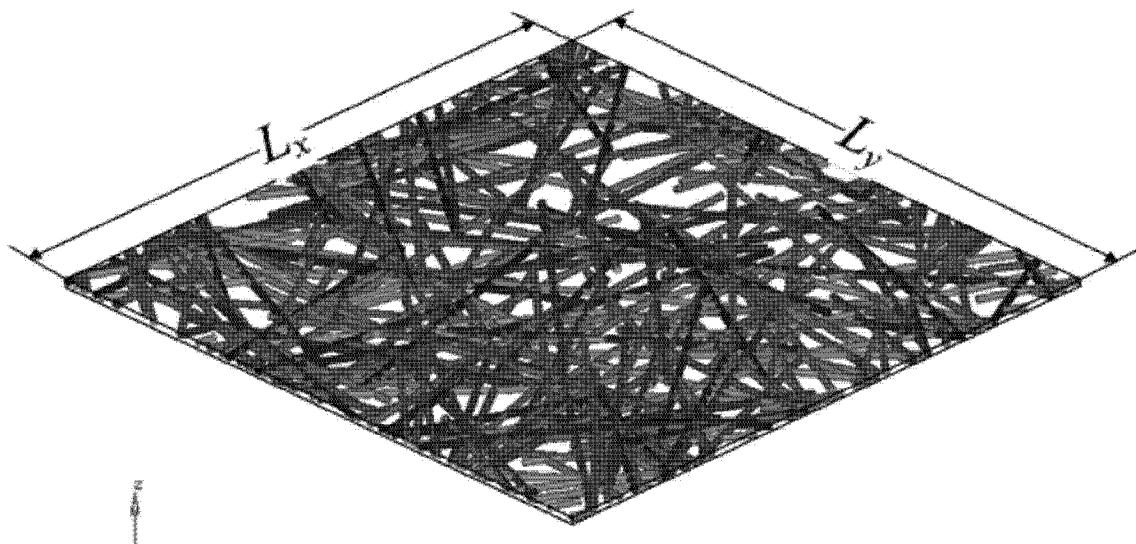
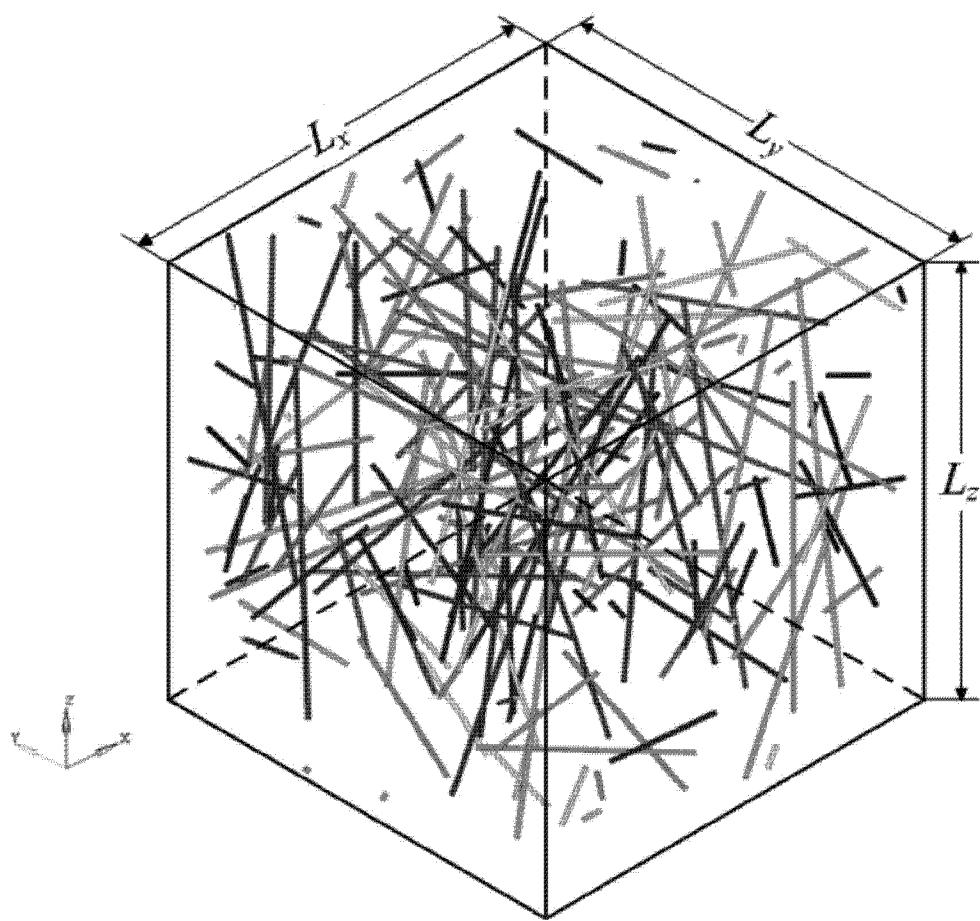


图 1



(a)



(b)

图 2

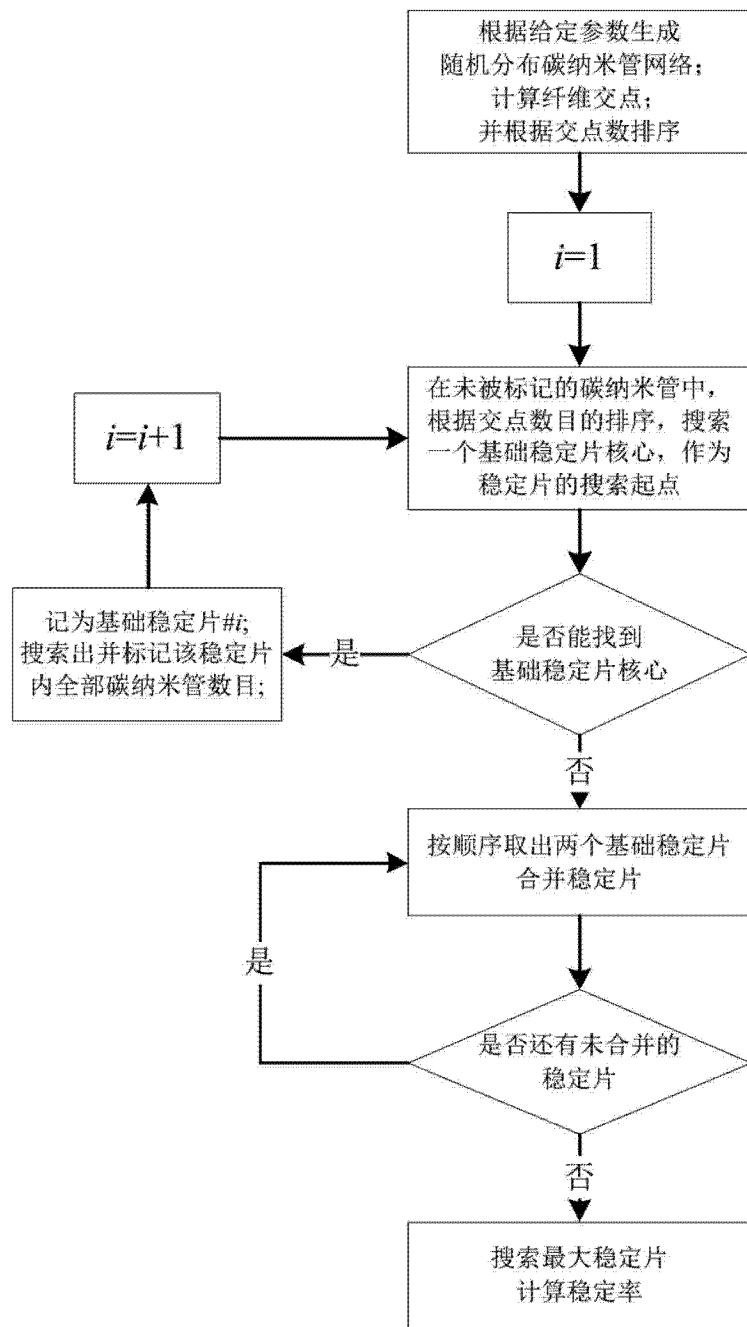


图 3

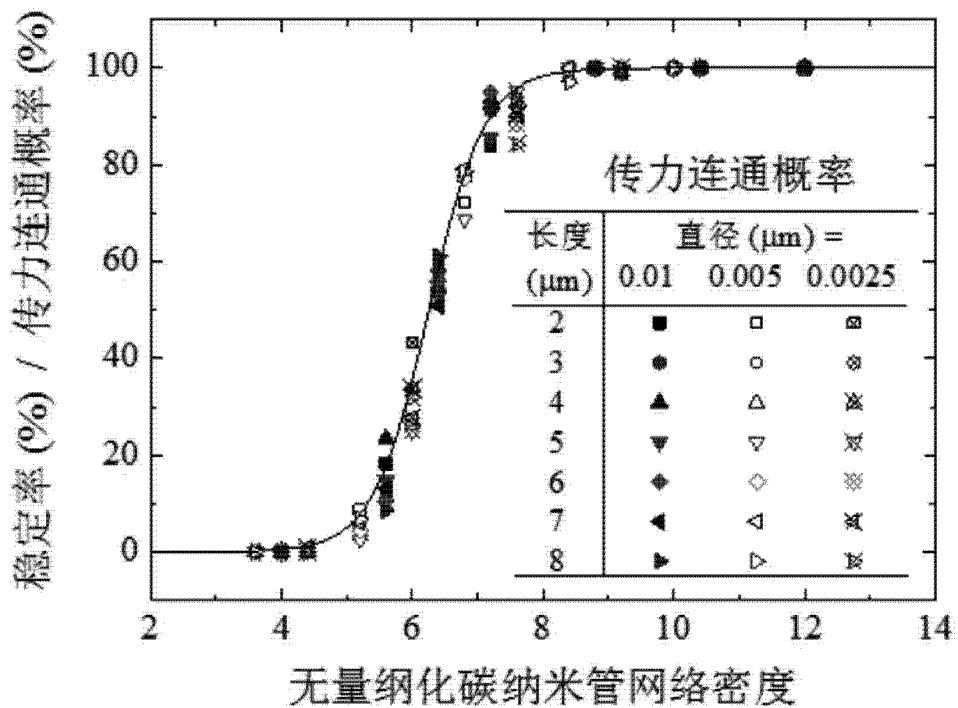


图 4