

退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的分子动力学模拟

李兴欣 李四平

Manipulations on mechanical properties of multilayer folded graphene by annealing temperature: a molecular dynamics simulation study

Li Xing-Xin Li Si-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 196102 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200836

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200836>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚酰亚胺/功能化石墨烯复合材料力学性能及玻璃化转变温度的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of polyimide/functional graphene composites

物理学报. 2017, 66(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.227101>

纳米多孔银力学性能表征分子动力学模拟

Characterization of nanoporous silver mechanical properties by molecular dynamics simulation

物理学报. 2018, 67(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172193>

石墨烯表面的特征水分子排布及其湿润透明特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of characteristic water molecular arrangement on graphene surface and wetting transparency of graphene

物理学报. 2019, 68(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182307>

分子动力学模拟冷却速率对非晶合金结构与变形行为的影响

Molecular dynamics simulation of effect of cooling rate on the microstructures and deformation behaviors in metallic glasses

物理学报. 2020, 69(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191781>

机械剥离折叠石墨烯粘附与纳米摩擦性质

Adhesion and nanotribological properties of folded graphene prepared by mechanical exfoliation

物理学报. 2020, 69(7): 076802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191825>

Fe合金FCC-BCC原子尺度台阶型马氏体相界面迁移行为的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation of migration behavior of FCC-BCC atomic terrace-step phase boundary in iron-based alloy

物理学报. 2020, 69(13): 136102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191903>

退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的分子动力学模拟*

李兴欣 李四平†

(上海交通大学船舶海洋与建筑工程学院工程力学系, 上海 200240)

(2020 年 6 月 2 日收到; 2020 年 6 月 28 日收到修改稿)

退火是石墨烯宏观组装材料常用的制备工艺之一, 广泛用于其性能的调控. 在石墨烯基材料中, 石墨烯片层由于其自身的二维特性通常在微纳米尺度下呈现出多层折叠的结构. 然而这种微观结构对材料力学性能退火调控的影响仍未得到充分的了解. 为了阐明多层折叠石墨烯力学性能与退火温度间的调控关系, 基于分子动力学模拟研究了材料弹性模量、拉伸强度、极限应变以及断裂韧性等关键力学性能参数随退火温度的变化规律, 进而结合观察微观结构的演化过程揭示了性能调控现象的物理机制. 结果表明: 更高的退火温度将增强多层折叠石墨烯的弹性模量与拉伸强度, 但同时削弱了其极限应变, 并且其断裂韧性能够在一定退火温度范围内实现强化. 研究发现, 以上力学性能的调控作用归因于更高的退火温度将造成更加密集的层间交联, 从而增强了折叠区域层间界面的相互作用, 并限制了折叠结构的形态展开, 致使结构破坏模式发生转变.

关键词: 多层折叠石墨烯, 退火温度, 力学性能, 分子动力学模拟

PACS: 61.48.Gh, 02.70.Ns, 46.15.-x, 46.50.+a

DOI: 10.7498/aps.69.20200836

1 引言

作为一种二维纳米材料, 石墨烯凭借其优异的力学性能^[1], 近年来受到了学术和工业界的广泛关注. 大量的理论计算和实验测量表明, 单纯无缺陷石墨烯的弹性模量高达约 1 TPa^[2], 拉伸强度更是达到约 130 MPa^[2], 断裂极限应变约为 6%^[3]. 由于其出色的力学性能, 石墨烯在工程结构材料等领域中拥有重要的应用价值和潜力. 然而, 受到制备工艺方法的限制, 目前工业级石墨烯材料的单片尺寸仍停留在微米级别^[4,5], 限制了石墨烯单体在工程领域的应用. 为了解决这一难题, 研究者们将大量二维的石墨烯片层进行空间堆叠组装, 从而制备出宏观的薄膜、纤维、泡沫、热解碳等三维石墨烯聚

集体材料^[6-9]. 这些三维组装的石墨烯基材料大大的丰富了石墨烯的应用领域, 因此受到了广泛的研究和关注. 在堆叠组装的过程中, 石墨烯片层由于其柔性的二维平面形态特征易发生局部的面内折叠, 从而表征出多层折叠的微观形态^[8,10-12]. 这种多层折叠的结构也将给三维石墨烯聚集体的整体力学性能带来重要的影响. 例如, Jia 等^[13]发现规律折叠的微观结构能够在保持石墨烯极高强度的基础上, 进一步赋予其出色的延展性能. Zhang 等^[8]通过双光子光刻与高温热解技术制备了高性能热解碳, 其内部卷曲折叠的微观结构亦对其在拉伸和压缩下的优异力学性能起到了重要作用.

仿照金属热处理的工艺手段, 石墨烯及其三维聚集体在制备过程中也常使用退火处理进行品质性能上的优化改善, 即将材料升高至某个温度, 并

* 国家自然科学基金 (批准号: 51878407) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lisp@sjtu.edu.cn

在这个温度保持一段时间后再降至室温. 例如, 化学气相沉积法制备的石墨烯在转移基底后可以利用退火处理除去表面由于聚合物基底造成的杂质^[14]. 还原法制得的石墨烯也可以利用退火处理将表面羟基等含氧官能团进一步去除, 从而得到更加纯净的产品^[15]. 此外, 退火处理还可以使石墨烯层间产生紧密的交联, 将多张石墨烯薄膜“焊接”成一个整体, 在石墨烯宏观器件的形态设计和组装上具有良好的应用效果^[16]. 然而, 有关退火处理对于石墨烯组装材料力学性能的影响仍未得到充分的了解, 尤其是考虑到其中大量分布的多层折叠结构在整体力学性能中扮演的关键角色. 因此, 本研究将对此展开研究, 重点关注退火温度对多层折叠石墨烯力学性能的影响.

分子动力学模拟是基于牛顿第二定律对大量粒子的运动状态进行经典动力学描述, 通过求解整个体系的运动方程, 进而基于统计力学理论得到系统随时间的演变规律. 其长度和时间尺度可至纳米和飞秒级别, 因此广泛运用于微纳米尺度下物质特性的研究. 通过分子动力学模拟计算得到的石墨烯力学参数与实验结果高度吻合, 其准确性已经得到广泛的验证^[17,18]. 而且, 由于其尺度优势, 分子动力学模拟能够从微观角度出发, 揭示材料宏观性能行为背后的机制成因, 进而指导实验制备工艺的改进及材料性能调控手段的开发. 本研究将利用分子动力学模拟方法, 阐明退火温度对多层折叠石墨烯各项关键力学性能参数的影响, 并结合微观结构的演化对该调控现象的机理进行讨论. 该研究结果有望为石墨烯组装材料的功能化设计与性能调控带来新的思路和理论性指导.

2 模型构建与模拟方法

分子动力学模拟方法被广泛地用于探究微纳米尺度下的材料力学行为及其背后的物理机制. 结合实验制备的石墨烯薄膜的微观表征^[19], 本研究构建了具有多重折叠的多层石墨烯全原子结构模型, 如图1所示. 该结构部分为无折叠的石墨烯层, 其余的石墨烯层则具有不同重合长度的折叠部分, 以模拟实验观测中折叠的随机分布. 实际制备所得的石墨烯材料不可避免地会具有结构缺陷, 常见的缺陷形式之一为空位点缺陷^[20], 即晶格中某处丢

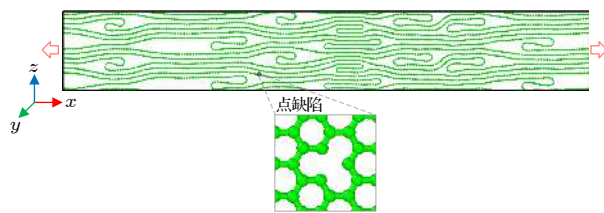


图1 多层折叠石墨烯的分子动力学模型

Fig. 1. Model of multilayer folded graphene for molecular dynamics simulation.

失单个原子. 因此, 通过在全部原子坐标池中随机移除某个点位的原子坐标的方法, 在模型中引入密度为5%的点缺陷. 此处缺陷的密度定义为点缺陷位置数目与总原子数目的比值. 由于是随机移除, 点缺陷在各石墨烯层中的折叠与非折叠区域均有所体现, 整体上呈均匀分布. 模型长度(x 方向)、宽度(y 方向)及厚度(z 方向)的尺寸分别为40 nm, 2 nm和6 nm, 模拟盒子在此3个方向上均设置为周期性边界条件. 该模型拥有的原子总数共计40554个. 模拟过程中, 碳-碳原子之间的相互作用通过AIREBO势能^[21]进行定义, 包含面内化学键、层间范德瓦耳斯力以及层间交联键3种形式. 该势能已被广泛运用于石墨烯材料的结构形貌及断裂模拟中^[22]. 模拟的时间步长设置为0.1 fs. 所有原子结构在进行分子动力学模拟前均采用共轭梯度法进行了充分的能量优化, 以保证模拟过程中结构的稳定性.

本研究采用分子动力学模拟软件Lammps^[23]对退火处理及单轴拉伸两个过程进行模拟. 退火处理过程分为以下3步: 1) 将模型温度由室温300 K逐渐升高至设定的退火温度 T_a , 升温过程持续0.5 ns; 2) 将模型温度在 T_a 保持0.5 ns; 3) 将模型温度由 T_a 逐渐降低至室温, 降温过程持续0.5 ns. 模拟中的温度控制均采用NVT方法, 保证温度均匀变化. 相应的温度随模拟时间的变化如图2所示, 各体系均达到了设定的退火温度. 然后, 通过动态调整模拟盒子的尺寸, 沿着长度方向的单轴拉伸应变 ϵ 得以施加于退火处理后的模型. 考虑到计算资源的限制, 本研究采取的应变率为 0.002 ps^{-1} . 拉伸过程中, 模拟不断计算并输出平均应力 σ_x , 从而绘制出多层折叠石墨烯从拉伸起始至断裂破坏的应力-应变曲线. 原子位置的变化也在模拟过程中实时输出, 以观察结构形貌随拉伸应变的演化.

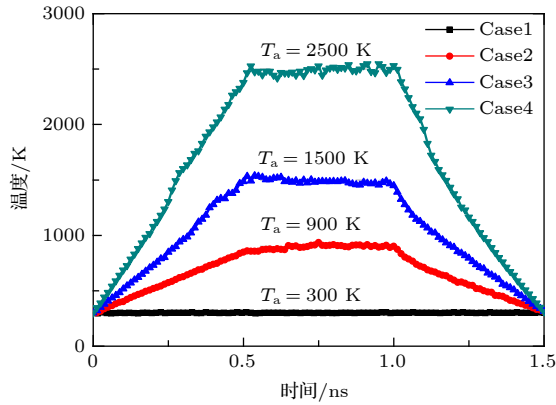


图 2 不同退火温度 T_a 处理时温度随模拟时间的变化

Fig. 2. Evolutions of temperature with simulation time for different annealing temperature T_a .

3 结果与讨论

3.1 力学性能随退火温度的变化

模拟研究了模型在 T_a 为 900, 1500, 2500 K 3 种退火温度下的力学性能, 通过与室温 300 K 下的结果进行对比. 对应拉伸过程的应力应变曲线如图 3 所示. 当应变较小时, 这 4 条应力应变曲线均呈现出明显的线性趋势, 其斜率定义为退火处理后多层折叠石墨烯的弹性模量 E . 随着应变的增加, 应力均出现了下降再升高的“阶梯式”变化, 这与折叠石墨烯的展开以及多层石墨烯的局部面内断裂有关, 下文中将对此应力演化过程展开具体的分析与讨论. 应力应变曲线最高点所对应的应力值则定义为对应的拉伸强度 σ_b . 当应变增大到一定程度后, 整体结构将发生拉伸破坏, 因此图 3 中对应的

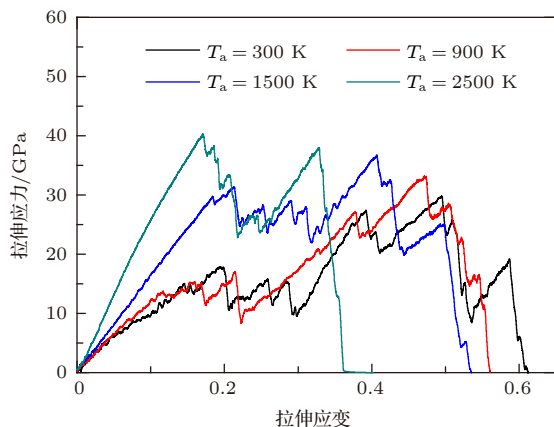


图 3 不同退火温度 T_a 下多层折叠石墨烯的拉伸应力应变曲线

Fig. 3. Stress-strain curves of multilayer folded graphene under different annealing temperature T_a .

应力开始显著下降, 直至其接近于 0, 此时对应的应变定义为拉伸极限应变 ϵ^0 , 用以体现材料的延展性. 除此之外, 结合文献中多种惯用的定义和计算方法 [24–26], 本文将应力应变曲线与横轴所围成的面积与模型长度的乘积定义为多层折叠石墨烯的断裂韧性 Γ (单位为 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$), 以反应材料断裂单位面积所需的能量.

图 4 展示了多层折叠石墨烯的基本力学性能 E , σ_b , ϵ^0 和 Γ 随退火温度 T_a 的变化规律. 可以发现, E 随着 T_a 的增加出现了显著的升高, 分别为 91, 118, 163, 239 GPa. 同时, σ_b 随着 T_a 的增加也不断提升, 分别为 29.7, 32.7, 36.3, 40.4 GPa. 与之相反的是, ϵ^0 随着 T_a 的增加而下降, 分别为 0.61, 0.56, 0.53, 0.36. 与室温 300 K 的结果相比, 2500 K 的退火处理将给多层折叠石墨烯的极限应变带来近 40 % 的大幅削弱. Γ 则关于 T_a 出现先增长后下降的趋势, 分别为 374, 380, 469, 367 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$, 说明在适宜温度范围内的退火处理后, 多层折叠石墨烯的韧性将得到强化, 但过高的退火温度将加剧韧性的损失, 因此存在一个临界退火温度使得多层折叠石墨烯的韧性达到最佳状态. 总体上, 多层折叠石墨烯的断裂韧性远高于文献中报道的单层石墨烯的断裂韧性 (在 $10 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 左右 [27,28]). 这是由于在拉伸过程中材料内大量的微折叠结构逐步展开, 各石墨烯层交替承载, 整体更倾向于出现局部的剪切和断裂破坏, 大大延缓了整体结构的毁灭性损伤. 具体的拉伸过程结构演化及其对力学性能的影响将在下文中详细讨论. 以上分子动力学结果表明, 经过更高温度的退火处理后, 多层折叠石墨烯的模量与强度将得到显著强化, 但同时部分延展性被牺牲. 因此, 实际制备中可以通过调整退火温度对石墨烯基材料的力学性能展开有效的调控, 从而达到强度、刚度、延展性与韧性的协调平衡.

3.2 退火温度调控力学性能的机理分析

在进行力学调控背后机理的讨论前, 研究构建了具有相同缺陷密度的平整带缺陷多层石墨烯和具有相同折叠结构的折叠无缺陷多层石墨烯这两个模型, 分别计算了不同的退火温度 ($T_a = 300, 900, 1500, 2500 \text{ K}$) 对两者弹性模量与拉伸强度的影响, 结果如图 5 所示.

同样的模拟设置下, 研究发现, 对于平整带缺陷多层石墨烯, $T_a = 300 \text{ K}$ 时其弹性模量与拉伸

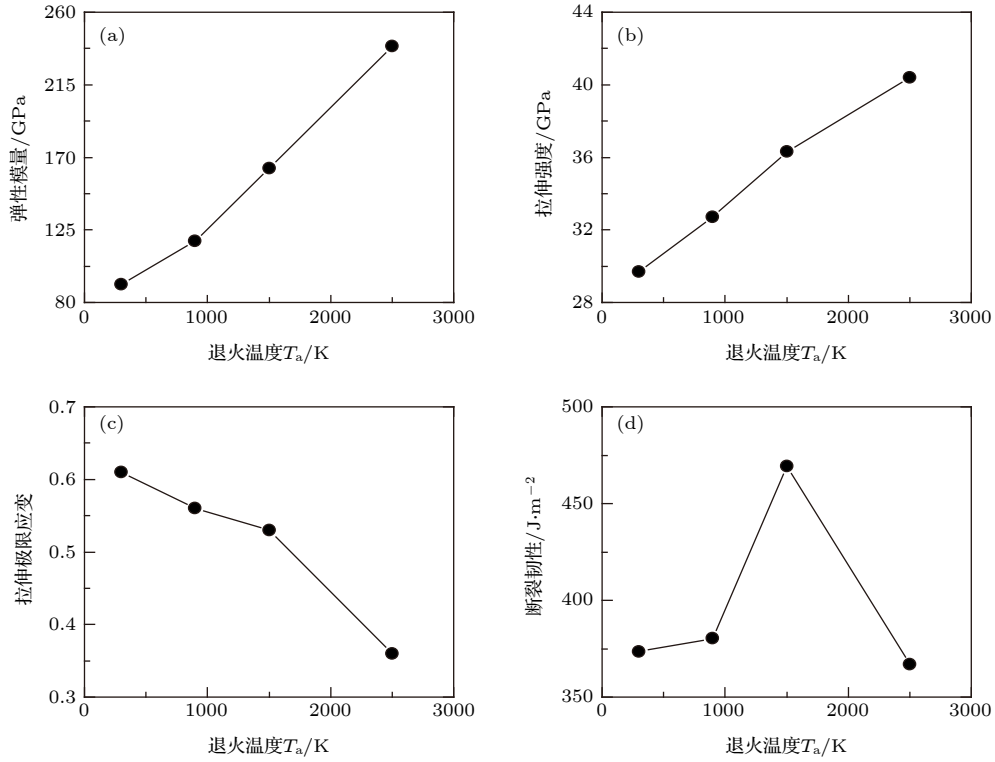


图 4 不同退火温度处理下多层折叠石墨烯力学性能的变化 (a) 弹性模量; (b) 拉伸强度; (c) 拉伸极限应变; (d) 断裂韧性
Fig. 4. Dependence of mechanical properties of multilayer folded graphene on the annealing temperature: (a) Elastic modulus; (b) tensile strength; (c) ultimate tensile strain; (d) fracture toughness.

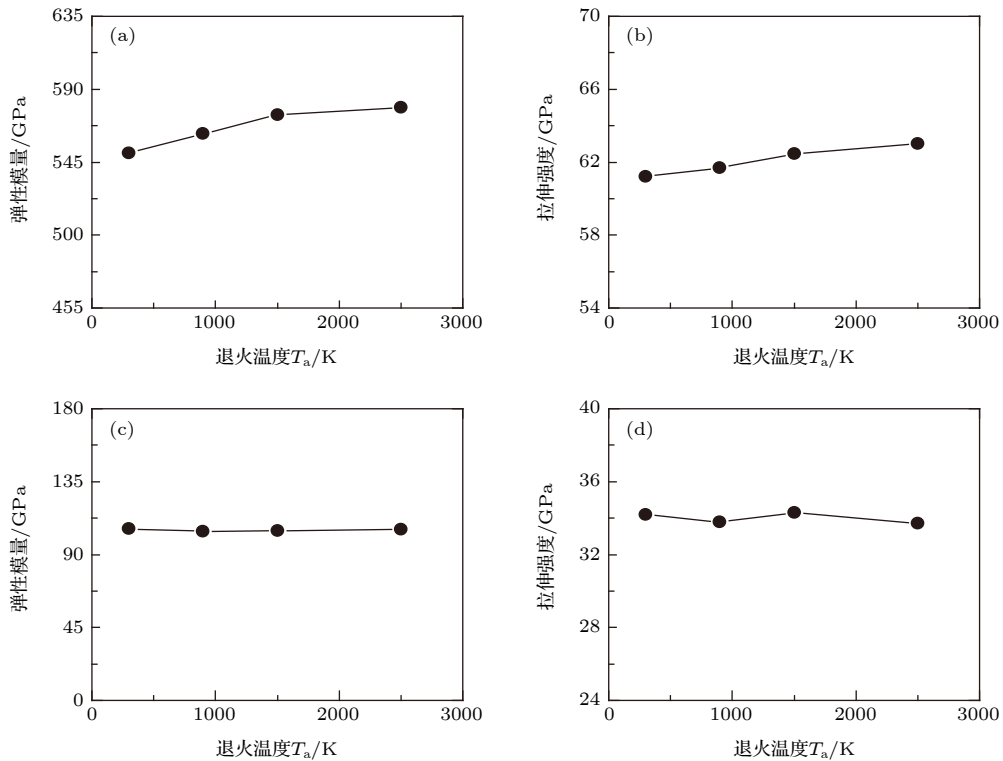


图 5 (a), (b) 不同退火温度处理下平整带缺陷多层石墨烯弹性模量与拉伸强度的变化; (c), (d) 不同退火温度处理下折叠无缺陷多层石墨烯弹性模量与拉伸强度的变化
Fig. 5. (a), (b) Dependence of elastic modulus and tensile strength on the annealing temperature, respectively, for the flat multilayer graphene with vacancy defects; (c), (d) dependence of elastic modulus and tensile strength on the annealing temperature, respectively, for the folded multilayer graphene without defects.

强度为 550 GPa 和 61 GPa, 两者随着 T_a 的升高也小幅提升, $T_a = 2500$ K 时增幅约为 5%. 相比之下, 对于折叠无缺陷多层石墨烯, 其弹性模量与拉伸强度随退火温度均无明显增减变化, 分别维持在 106 GPa 与 34 GPa 左右. 与上一节中多层折叠石墨烯结构的结果对比, 可以看到, 退火温度的改变对平整带缺陷多层石墨烯和折叠无缺陷多层石墨烯的力学性能仅体现出有限的调控能力, 尤其是单独的折叠结构并不能引起相应力学性能在退火处理后的增强. 尽管单独的缺陷结构能够带来模量和强度的提升, 但其增强效应远弱于上一节中多层折叠石墨烯的性能强化表现. 因此, 折叠结构与缺陷结构的协同作用造成了退火温度对多层折叠石墨烯力学性能的显著调控效果. 大量的研究表明, 材料微观结构的变化从根本上影响了其宏观力学性能. 本研究结合分子动力学模拟输出的原子坐标信息的变化, 对拉伸过程中折叠结构与缺陷结构的演化展开分析, 从而阐明退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的物理机制.

图 6 展示了未经退火处理 (即 $T_a = 300$ K) 的多层折叠石墨烯在不同应变状态下的结构特征. 未施加应变时, 室温弛豫下的多层折叠石墨烯维持稳定的结构形态, 仅有极其少量的层间碳-碳键交联出现于相邻层的点缺陷附近. 根据文献中的方法 [8], 对每个碳原子周围一定截断半径 (0.2 nm) 内与之配位的其他碳原子进行了统计, 进而计算得出 $T_a = 300$ K 下层间交联键占体系中所有碳-碳键的比例为 0.02%. 这一比例数字可作为层间交联密度变化的定量直观展示. 当 $\varepsilon = 0.1$ 时, 可以发现部分初始折叠区域随着长度方向的拉伸逐渐展开, 变为平整的石墨烯层, 图 6 中用红色方框指出了若干处典型的展开区域. 该现象表明, 拉伸将首先造成折叠部分层间界面的相对剪切向滑移, 从而引发局部性的结构破坏. 然而, 该局部的结构变化并不能彻底使整体结构彻底失去承载能力, 其余无折叠的石墨烯层能够通过面内晶格的变形继续承受外界的拉伸载荷. 值得注意的是, 对于有折叠的石墨烯层, 由于层间范德瓦耳斯作用远弱于强大的面内共价键作用 [27], 其整体应变主要来自于折叠展开造成的几何形变, 并且在此阶段内其由于晶格变形产生的面内应变很低. 随着应变逐渐增加至 $\varepsilon = 0.35$, 无折叠的石墨烯层中面内应变将达到材料的本征断裂极限, 因此裂纹萌生于点缺陷处并迅速扩展,

如图 6 中紫色框所示, 造成部分石墨烯层的断裂. 然而此时大部分的折叠区域则被展平. 由于较低的面内应变水平, 这部分展平的石墨烯层仍能够维持面内结构的完整性, 从而接替断裂的石墨烯层保证整体的承载能力. 对于整体结构而言, 在局部断裂失效后, 展平的折叠区域能够再次进入承载阶段, 从而造成了其应力应变曲线的“阶梯式”变化, 即图 3 中展示的应力交替下降并升高的趋势. 当应变继续升高至 $\varepsilon = 0.5$, 展平的石墨烯层中面内应变也达到了材料的本征断裂极限, 陆续发生断裂, 图 6 中紫色框标示出了若干破坏位置. 这部分的断裂失效将使可承载的石墨烯层数目逐渐减少, 给整体的力学性能带来不可逆的损伤. 这可以从之后不断下降的应力应变曲线趋势中看出. 当所有的石墨烯层均发生断裂破坏后, 整体多层折叠石墨烯结构将最终失去承载能力, 应力值也接近于 0.

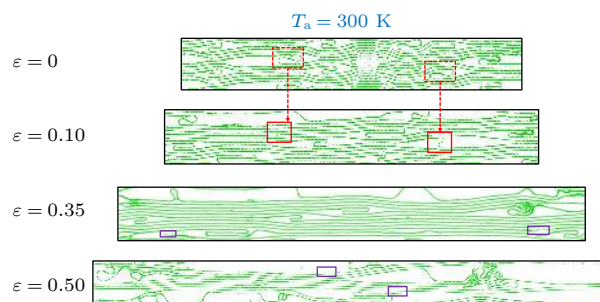


图 6 退火温度 T_a 为 300 K 下多层折叠石墨烯的微观结构演化

Fig. 6. Atomic structural evolution of multilayer folded graphene under the annealing temperature T_a at 300 K.

对于 $T_a = 1500$ K 的多层折叠石墨烯, 图 7 也展示了详细的结构随应变的演化过程. 经过 $T_a = 1500$ K 的退火处理后, 层间碳-碳交联键的密度得以提高, 达到总体键数目的 0.55%. 折叠区域中也出现了明显的层间交联. 当 $\varepsilon = 0.1$ 时, 可以观察到红色框所示的部分折叠区域未能如同 $T_a = 300$ K 时那样顺利展开. 这是由于更致密的层间交联强化了折叠区域中层间界面的剪切强度, 抑制了因层间滑移造成的折叠展开. 在同样 $\varepsilon = 0.1$ 的情况下对比 $T_a = 300$ K 和 1500 K 的结果, 可以发现更多的层间交联保证了整体微观结构在局部的稳定. 对于折叠的石墨烯层, 其面内应变对于整体应变的贡献也相应增加, 在相同的整体应变下, 其面内应变要高于 $T_a = 300$ K 时的值. 由于石墨烯面内共价键作用强度远大于层间范德瓦耳

斯作用强度, $T_a = 1500$ K 时整体结构的弹性模量也将高于 $T_a = 300$ K 时的值. 类似的层间作用影响力学性能的现象也被发现于其他的石墨烯三维聚集体中, 例如, Jia 等 [13] 发现, 规则折叠石墨烯的弹性模量和拉伸强度均随着层间作用的势能的增大而提升. 有关热解碳和石墨烯纤维的相关研究也报道了石墨烯层间 sp^3 键交联的增多将给整体的强度和模量带来显著的提升 [8,9]. 这些现象与本研究不同退火温度下的结果相吻合. 当应变增大至末期 $\varepsilon = 0.45$ 时, 可以观察到大量的石墨烯层发生断裂破坏, 此时失效的石墨烯残余结构中仍存在有部分未展开的折叠区域, 如图 7 中红色框所示. 由于这部分折叠区域至始至终都出于锁定状态无法展开, 抑制了整体随拉伸的延长, 因此整体的延展性将相比于 $T_a = 300$ K 时出现降低.

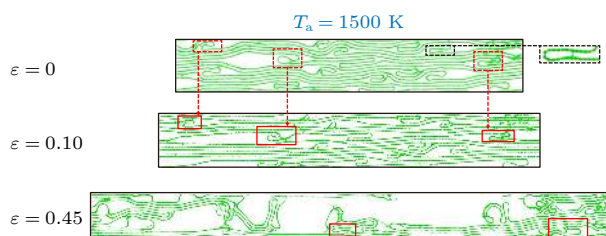


图 7 退火温度 T_a 为 1500 K 下多层折叠石墨烯的微观结构演化

Fig. 7. Atomic structural evolution of multilayer folded graphene under the annealing temperature T_a at 1500 K.

当退火温度升高至 $T_a = 2500$ K 时, 从图 8 中可以观察到, 所得到的多层折叠石墨烯内充满了大量的层间碳-碳键交联, 其密度相比于 $T_a = 1500$ K 进一步上升, 占总体键数目的比例升高至 1.42%. 当应变 $\varepsilon = 0.1$ 时, 几乎所有的折叠区域均保持初始的折叠形态, 由于更加紧密的层间交联未能随着外加的拉伸应变而展开. 这种结构上的差异也造成了 $T_a = 2500$ K 时相对最高的整体弹性模量与拉伸强度. 当应变增大至 $\varepsilon = 0.35$ 时, 断裂失效首先萌发于石墨烯层中的点缺陷处并迅速扩展, 致使整体结构承载能力不可逆的毁坏. 与较低退火温度下的结构演化结果进行对比 (图 6), 较高退火温度下结构的破坏模式呈现出不同的特征, 主要体现于失效的起始阶段由石墨烯的层间滑移转变成了石墨烯的面内断裂. 这说明该温度下的退火处理使得石墨烯折叠中的层间作用强度超过了面内缺陷处的强度. 直到彻底失去承载能力后, 整体结构中还存在

在大量的折叠区域仍未展开, 因此进一步削弱了整体多层折叠石墨烯的延展性.

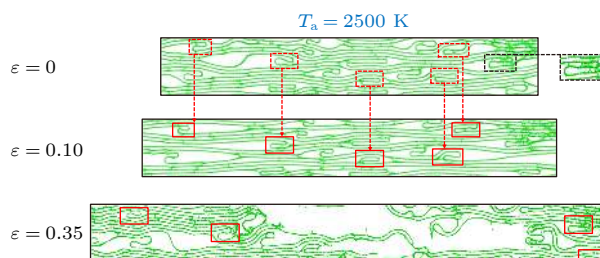


图 8 退火温度 T_a 为 2500 K 下多层折叠石墨烯的微观结构演化

Fig. 8. Atomic structural evolution of multilayer folded graphene under the annealing temperature T_a at 2500 K.

通过以上分子动力学模拟研究可以看出, 更高的退火温度将引入更密集的层间交联, 从而强化了层间的相互作用, 抑制了折叠区域的形态展开, 进而改变了结构破坏的模式, 因此造成了整体多层折叠石墨烯模量与强度的升高以及延展性的降低, 并通过综合作用使其断裂韧性出现先增强后下降的变化趋势.

4 结 论

本文通过分子动力学模拟方法, 针对石墨烯组装材料中普遍存在的折叠微观结构以及其常用的退火处理工艺, 研究了退火温度对多层折叠石墨烯拉伸力学性能的影响. 结果表明, 经过更高的退火温度处理后, 多层折叠石墨烯的模量和强度将得到提升, 但其延展性出现削弱, 并且其断裂韧性在一定的退火温度范围内得以增强. 进一步观察微观结构的演化过程, 研究发现该力学性能的改变归因于不同退火温度处理后石墨烯层间交联密度的变化. 更高的退火温度将造成更高的层间交联密度, 抑制了折叠区域的形态展开, 使得结构破坏的起始位置由石墨烯层间转移至石墨烯面内, 进而造成了宏观力学性能的差异. 本研究从机理上验证了退火处理工艺能够有效调控石墨烯宏观材料的力学性能, 为其功能化设计、性能优化及实际应用提供新的思路 and 手段.

参考文献

- [1] Wei Y J, Yang R G 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 324
- [2] Lee, C, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385

- [3] Cao K, Feng S Z, Han Y, Gao L B, Ly T H, Xu Z P, Lu Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 284
- [4] Shim J, Yun J M, Yun T, Kim P, Lee K E, Lee W J, R R, Pine D J, Yi G R, Kim S O 2014 *Nano Lett.* **14** 1388
- [5] Li P, Yang M C, Liu Y J, Qin H S, Liu J R, Xu Z, Liu Y L, Meng F X, Lin J H, Wang F, Gao C 2020 *Nat. Commun.* **11** 2645
- [6] Xiao P, Gu J C, Wan C J, Wang S, He J, Zhang J W, Huang Y J, Kuo S W, Chen T 2016 *Chem. Mater.* **28** 7125
- [7] Xu Z, Gao C 2015 *Mater. Today* **18** 480
- [8] Zhang X, Zhong L, Mateos A, Kudo A, Vyatskikh A, Gao H J, Greer J R, Li X Y 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 762
- [9] Zhong L, Gao H J, Li X Y 2020 *Extreme Mech. Lett.* **37** 100699
- [10] Peng L, Xu Z, Liu Z, Guo Y, Li P, Gao C 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700589
- [11] Zhang J, Xiao J L, Meng X H, Monroe C, Huang Y G, Zuo J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 166805
- [12] Deng J F, Li H Q, Yu F, Liang Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 076802 (in Chinese) [邓剑锋, 李慧琴, 于帆, 梁齐 2020 *物理学报* **69** 076802]
- [13] Jia X Z, Liu Z, Gao E L 2020 *npj Comput. Mater.* **6** 13
- [14] Ahn Y, Kim J, Ganorkar S, Kim Y H, Kim S I 2016 *Mater. Express* **6** 69
- [15] Grimm S, Schweiger M, Eigler S, Zaumseil J 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 3036
- [16] Liu Y J, Liang C, Wei A R, Jiang Y Q, Tian Q S, Wu Y, Xu Z, Li Y F, Guo F, Yang Q Y, Gao W W, Wang H T, Gao C 2018 *Mater. Today Nano* **3** 1
- [17] Ruiz L, Xia W J, Meng Z X, Ketten S 2015 *Carbon* **82** 103
- [18] Shen Y K, Wu H A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 101909
- [19] Liu F, Song S Y, Xue D F, Zhang H J 2012 *Adv. Mater.* **24** 1089
- [20] Ugeda M M, Fernández-Torre D, Brihuega I, Pou P, Martínez-Galera A J, Pérez R, Gómez-Rodríguez J M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 116803
- [21] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472
- [22] He X, Bai Q S, Bai J X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 116101 (in Chinese) [何欣, 白清顺, 白锦轩 2016 *物理学报* **65** 116101]
- [23] Plimpton S J 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [24] He Z Z, Zhu Y B, Xia J, Wu H A 2019 *J. Mech. Phys. Solid* **133** 103706
- [25] Wu K J, Song Z Q, He L H, Ni Y 2018 *Nanoscale* **10** 556
- [26] Zhang T, Li X Y, Gao H J 2014 *Extreme Mech. Lett.* **1** 3
- [27] Zhang P, Ma L L, Fan F F, Zeng Z, Peng C, Loya P E, Liu Z, Gong Y J, Zhang J N, Zhang X X, Ajayan P M, Zhu T 2014 *Nat. Commun.* **5** 3782
- [28] Wang G R, Dai Z H, Wang Y L, Tan P H, Liu L Q, Xu Z P, Wei Y G, Huang R, Zhang Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 036101

Manipulations on mechanical properties of multilayer folded graphene by annealing temperature: a molecular dynamics simulation study^{*}

Li Xing-Xin Li Si-Ping[†]

(*Department of Engineering Mechanics, School of Naval Architecture, Ocean and Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

(Received 2 June 2020; revised manuscript received 28 June 2020)

Abstract

Annealing is a commonly used fabrication technology of graphene-assembled materials, which serves as an efficient method to control material properties. In graphene-assembled materials, the multilayer folded configuration of graphene has been widely observed due to the two dimensional characteristic of graphene. However, the manipulation on the mechanical properties of graphene-assembled materials by annealing has not been fully understood yet, especially considering the effect of folded microstructures. In this paper, we focus on the effect of annealing temperature on the mechanical properties of multilayer folded graphene. The dependences of elastic modulus, tensile strength, ultimate strain and fracture toughness on the annealing temperature have been systematically studied by molecular dynamics simulations. Moreover, the mechanisms behind the manipulations by annealing temperature have been revealed combining the structural evolutions obtained from the simulations. Our results indicate that the multilayer folded graphene after annealing under higher temperature exhibits significant reinforcement on its elastic modulus and tensile strength, while its ultimate strain drops instead. The fracture toughness is enhanced only within a certain range of annealing temperature. The controllable mechanical properties are attributed to the formation of interlayer covalent bonds between carbon atoms belonging to adjacent layers during the annealing processing. With the annealing temperature increases, more interlayer crosslinks are observed from simulations, which greatly strengthens the interlayer interaction. For the cases with lower annealing temperature, the folded graphene can be unfolded easily then finally flattened under tensile stretch, and the structural failure originates from the interlayer slippage in the folded area. However, for the cases with higher annealing temperature, the unfolding deformation is prevented since the folded graphene is blocked by much denser interlayer crosslinks, and the origins of structural failure transforms to the intralayer fracture in graphene plane. Considering the intralayer covalent bond interaction is far more powerful than the interlayer van der Waals interaction, the higher annealing temperature will bring higher elastic modulus and tensile strength due to the change on the structural failure mode, but it will sacrifice the ductility at the same time due to the blocked unfolding process of folded area. It is confirmed in our study that the annealing is an effective approach for the synthetic modulation on the stiffness, strength, ductility and toughness of multilayer folded graphene.

Keywords: multilayer folded graphene, annealing temperature, mechanical property, molecular dynamics simulation

PACS: 61.48.Gh, 02.70.Ns, 46.15.-x, 46.50.+a

DOI: 10.7498/aps.69.20200836

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51878407).

[†] Corresponding author. E-mail: lisp@sjtu.edu.cn