

缺陷对碳纳米管摩擦与运动行为的影响*

李瑞[†] 孙丹海

(北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

(2013年9月24日收到; 2013年11月13日收到修改稿)

本文采用分子动力学方法研究了公度、非公度情况下含空位、Stone-Thrower-Wales(STW)型缺陷的单壁碳纳米管(SWCNT)在石墨基底上的摩擦与运动行为. 结果表明, 公度时缺陷的存在导致了界面局部非公度, 减小了摩擦. 随着碳纳米管底部STW缺陷的增多, 碳纳米管变形增大, 侧向力波动的幅值减小, 局部非公度性增强, 摩擦减小. 含空位缺陷的碳纳米管所受的摩擦力明显大于含STW缺陷的碳纳米管, 原因在于含空位缺陷的碳纳米管在运动的后期出现了明显的翻转现象, 增大了能量耗散. 非公度时, 碳纳米管与石墨基底间的摩擦力很小, 缺陷对其摩擦力影响不大, 原因在于无论是否含有缺陷, 碳纳米管与石墨组成的界面的非公度性差别不大.

关键词: 碳纳米管, 缺陷, 摩擦**PACS:** 61.48.De, 61.72.-y, 68.35.Af, 02.70.Ns**DOI:** 10.7498/aps.63.056101

1 引言

碳纳米管具有优异的电学、力学和热学等方面的性能, 引起了众多研究者的广泛关注, 并被寄希望应用于多个领域, 例如纳米器件和纳机电系统(NEMS)^[1,2]等. 但由于表面界面效应, 碳纳米管异于宏观尺度下管状物体的运动行为可能影响器件的运行, 如纳米齿轮在运行中的失效问题^[3], 纳米尺度下碳纳米管的运动和摩擦行为规律成为亟待解决的问题. 由于单壁碳纳米管展开后的结构与石墨片相同, 它们之间的相互作用具有特殊性; 且自石墨烯^[4]被发现后, 碳纳米管与石墨烯组成的系统具有良好应用前景^[5,6], 因此碳纳米管在石墨或石墨烯上的运动与能量耗散尤为值得关注.

Falvo等^[7]采用原子力显微镜(AFM)在石墨基底、云母片上推动多壁碳纳米管, 指出公度时多壁碳纳米管在石墨基底上出现黏-滑现象. 随后一些研究者对理想碳纳米管的摩擦行为开展了模拟研究. Buldum等^[8,9]模拟指出由于多壁碳纳

管与石墨基底作用后底部变平, 公度时出现黏-滑运动, 而单壁碳纳米管在运动时并不出现这一现象. Brenner等^[10]和Li等^[11]模拟了柔性单壁碳纳米管在石墨基底上的运动行为, 指出公度时碳纳米管在运动后期出现滚动, 增大了能量耗散, Li等后续的模拟表明在运动后期, 单壁碳纳米管倾向于通过向低势能处滑动和滚动两种形式耗散能量, 非公度时则一直在基底上滑动.

由于目前碳纳米管的制备工艺不够完善, 管壁上总会不可避免地产生一些缺陷^[12], 主要为“STW”缺陷和单空位原子缺陷, 这些缺陷对于碳纳米管的电学、热学特性产生了影响^[13,14], 对其摩擦特性也将产生影响^[15,16]. 一些研究者已经开展了相应的工作. Lee等^[17]研究了含空位缺陷的碳纳米管束在硅基底上的滑动, 结果表明硅基底出现了黏着磨损, 一部分硅原子在滑动结束后黏附在碳纳米管上. Liu等^[18]研究了双壁碳纳米管层间的相对运动, 指出外层管壁的“STW”缺陷影响了内管的运动, 并尝试控制内管的运动. 同时, Liu等^[19]实验研究了单壁碳纳米管在含空位缺陷或“STW”

* 国家自然科学基金(批准号: 51105028)、教育部高校博士点专项基金(批准号: 20110006120011)和中央高校基本业务费(批准号: FRF-TP-12-051A)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: lirui@ustb.edu.cn

缺陷的单层石墨烯上摩擦行为, 指出两种情况下碳纳米管受的侧向力曲线存在较大差异, 并可以此差异来区分石墨烯中缺陷的类型. Zhou和Shi^[20]研究了理想和含“STW”缺陷的碳纳米管和H、C、N和O等原子之间的结合能, 发现含“STW”缺陷的碳纳米管和上述原子之间黏着力更大. Ijas等^[21]研究了氯原子和理想或含“STW”缺陷碳纳米管之间的相互作用, 也得出了类似的结论. Yang等^[22]研究了含“STW”缺陷的碳纳米管和聚丙烯高分子之间的相互作用, 指出含缺陷的碳纳米管和高分子之间非成键的黏着能比理想情况大. 上述研究结果推进了人们对碳纳米管微观摩擦的理解, 但针对含空位、STW缺陷的碳纳米管与石墨基底构成的特殊系统的研究尚不充分, 且空位缺陷、STW缺陷对摩擦影响的差异也需要进一步研究, 本文将通过模拟含缺陷的碳纳米管在石墨基底上的运动和摩擦行为, 对上述问题进行探讨.

2 模型

本文采用了单壁碳纳米管SWCNT(10, 10), 直径为1.36 nm. 基底为三层石墨, 上面两层做热运动, 最底层固定不动以模拟大块石墨. 碳纳米管在基底上以公度、无公度两种方式放置, 因碳纳米管底部与石墨基底间的相互作用最强, 将缺陷设置在碳纳米管的底部, 包括空位缺陷和“STW”缺陷. 公度时的系统模型图如图1所示, 图中某些缺陷已被标出, 无公度的模型与此类似. 公度模型X, Y方向的尺寸分别为8.52 nm与3.44 nm, 含空位缺陷、STW的模型的总原子数分别为3911与3920. 无公度模型X, Y方向的尺寸分别为6.89 nm和3.44 nm, 含空位缺陷、STW的模型的总原子数分别为323与3248. 两模型均在X, Y方向上采用周期性边界条件. 对于无公度模型, 为了满足周期性边界条件, 需要对石墨基底在宽度方向上进行一定的压缩, 压缩率为1.02%, 压缩率较小, 对碳纳米管的运动与能量耗散的影响不大.

碳纳米管与石墨层内原子间的相互作用采用Brenner提出的第二代反应经验键序势函数(reactive empirical bond order potential, REBO)^[23]描述. 由于未对碳纳米管施加压载荷, 碳纳米管与石墨基底之间的距离远大于C—C键的成键距离, 因此碳纳米管和基底之间以及石墨层间原子的相互作用可采用经典12-6 Lennard-Jones势函数^[24]描

述. 采用Langevin控温方法, 石墨上两层和碳纳米管轴向两端的两排原子为热浴原子, 时间积分采用速度Verlet算法, 步长为1 fs, 温度为10 K. 模拟过程如下: 首先将系统的结构能量最小化, 随后系统弛豫50 ps以稳定平衡, 之后给定碳纳米管X方向100 m/s的初始速度, 使其自由运动, 直至最终停止在平衡状态.

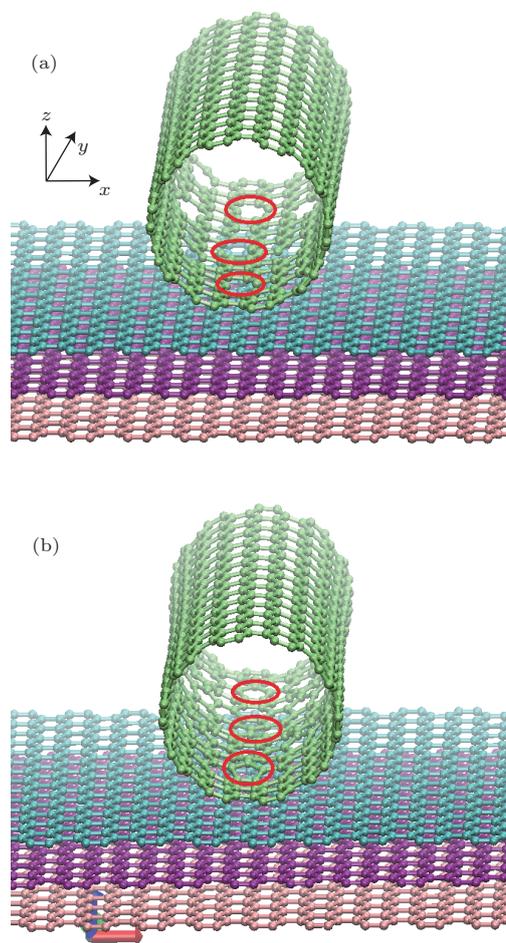


图1 公度时模型图 (a) 含空位缺陷; (b) 含STW缺陷

3 结果与讨论

3.1 公度时缺陷对碳纳米管的摩擦、运动行为的影响

在弛豫时, 为了降低系统势能, 含两种缺陷的碳纳米管均出现了轻微的转动. 运动过程开始后, 含空位缺陷、STW缺陷与理想的碳纳米管沿X, Y方向上的位置变化如图2所示. 可以看出, 缺陷对碳纳米管的运动行为影响较大, 且含不同类型缺陷的碳纳米管的运动方式也不尽相同. 由图2(a)可知, 当碳纳米管含有空位缺陷或STW缺陷时, 在相

同的初始速度下其沿初始滑动方向上运动的距离明显比理想时长, 即含缺陷时摩擦力明显减小. 对于含空位缺陷的碳纳米管, 其 X 方向运动距离约为 3.57 nm, 约为石墨晶格周期 0.246 nm 的 14.5 倍, 与石墨的结构具有对应性, 具有周期性的特征. 在运动的前期, R_X 曲线斜率较大, 此时碳纳米管的运动形式为滑动. 在运动的后期, R_X 曲线斜率变小, 碳纳米管出现了滚动. 原因是空位缺陷的存在导致了界面处于受力不稳定状态, 当碳纳米管速度较大时可直接向前滑动, 而在运动后期寻找平衡位置时则由于受力不平衡出现滚动, 增大了能量耗散. 对于含 STW 缺陷的碳纳米管, 其沿初始滑动方向运动了约 3.23 nm, 同样与石墨的结构具有对应性. 运动中无滚动出现, 滑动最后阶段为在最终平衡位置处的振荡, 并在 Y 方向也出现了滑动, 如图 2 (b) 所示. 原因在于当碳纳米管到达或者将要到达界面势能局部最高点处时, 碳纳米管处于不稳定的状态, 当其速度低于某一临界速度, 不能直接越过势垒时, 较长时间的扰动造成了 Y 向较明显的偏移.

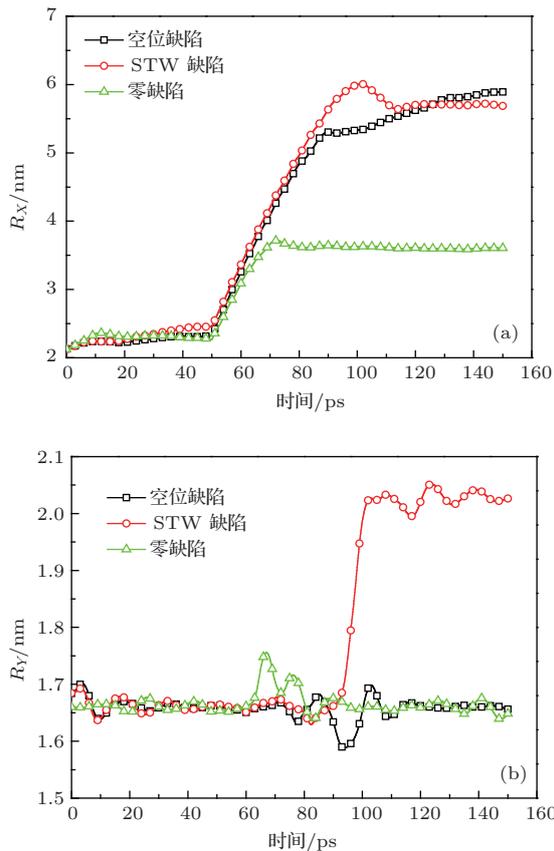


图2 碳纳米管的中心位置 R_X 和 R_Y 随时间的变化

含两种缺陷的碳纳米管所受侧向力随时间的变化如图 3 所示. 由于石墨晶格的周期性, 碳纳米

管所受侧向力 F_L 周期性波动, 且负向的幅值略大于正向的幅值. 在运动的后期, 碳纳米管所受的负向侧向力的大小和作用时间均明显大于正向侧向力, 碳纳米管最终停止. 由图 2 和图 3 也可以看出, 虽然缺陷的存在使界面结构存在局部无公度, 使碳纳米管运动距离增大, 摩擦力减小, 但由于界面结构整体的公度性仍较强, 碳纳米管所受侧向力的周期性的特点仍然明显. 采用式 $F_{ave} = -\Delta E/l$ 可简单计算出碳纳米管和石墨基底间的平均摩擦力, 其中 ΔE 为从系统弛豫结束到最终完全静止这一过程中碳纳米管总能量的变化值, l 为碳纳米管在该过程中运动的距离. 含空位缺陷的碳纳米管所受的平均摩擦力约为 0.04 nN, 而含“STW”缺陷的碳纳米管所受的平均摩擦力约为 0.017 nN. 含空位缺陷的碳纳米管所受平均摩擦力之所以明显大于含“STW”缺陷的碳纳米管, 主要是因为含空位缺陷的碳纳米管在后期出现了滚动, 增大了能量耗散. 在整个运动过程中, 碳纳米管同样也受到 Y 方向上力的作用 (与初始运动方向垂直), 两种缺陷下 F_Y 随模拟时间的变化如图 4 所示, 由图可知, 碳纳米

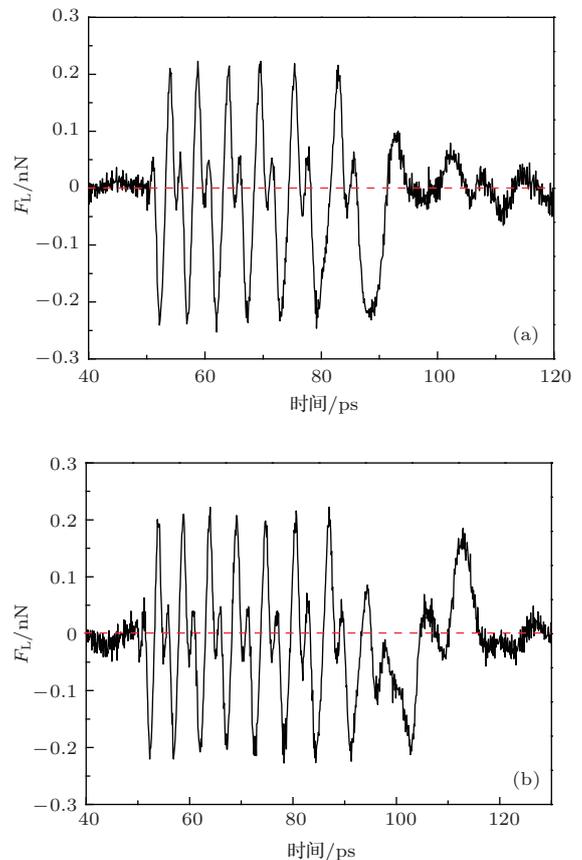


图3 碳纳米管所受的侧向力 F_L 随时间的变化 (a) 含空位缺陷; (b) 含“STW”缺陷

管Y方向上所受作用力 F_Y 变化的幅值较小, 无明显规律性, 统计其整个运动过程中的平均值约为 0, 故可认为 F_Y 对碳纳米管能量耗散的贡献可忽略不计.

在碳纳米管制备中, STW 缺陷较空位缺陷更为常见, 因此除前述含 7 个 STW 缺陷的情况之外, 本文也模拟了碳纳米管底部含 9, 12 个缺陷的情况. 结果表明缺陷越多, 碳纳米管变形越严重. 由于底部较大的变形, 碳纳米管的运动行为也发生了很大的变化. 缺陷越多, 运动的距离越长, 摩擦越小, 其

所受侧向力的曲线也产生了一定的变化. 图 5 给出了底部分别有 9 个“STW”缺陷和 12 个“STW”缺陷时侧向力随时间的变化. 可以看出, 随着缺陷的增多, 侧向力曲线的规则性变差, 且侧向力波动的幅值变小, 7, 9, 12 个 STW 缺陷对应的侧向力波动幅值分别为 0.22 nN, 0.18 nN 与 0.12 nN. 原因在于碳纳米管底部的“STW”数量越多, 系统的无公度性越强. 如碳纳米管的底部全部为“STW”缺陷, 碳纳米管和石墨基底间的界面状态近似为无公度.

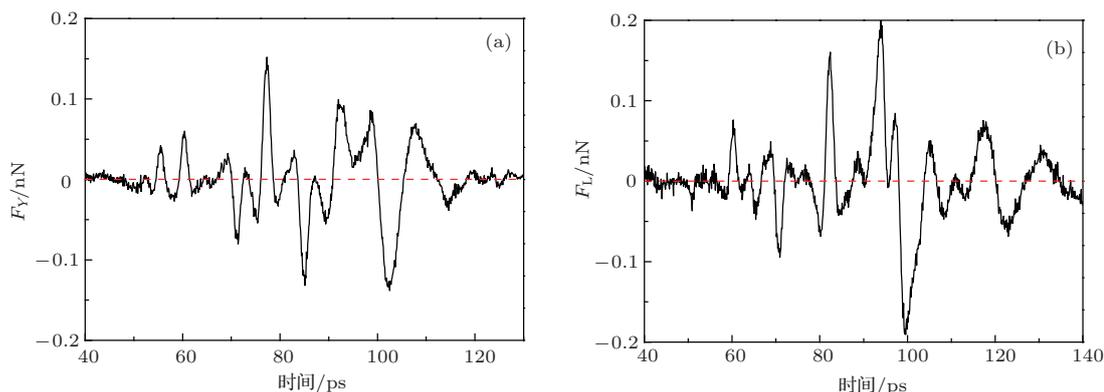


图 4 碳纳米管 Y 方向上所受作用力 F_Y 随时间的变化 (a) 含空位缺陷; (b) 含“STW”缺陷.

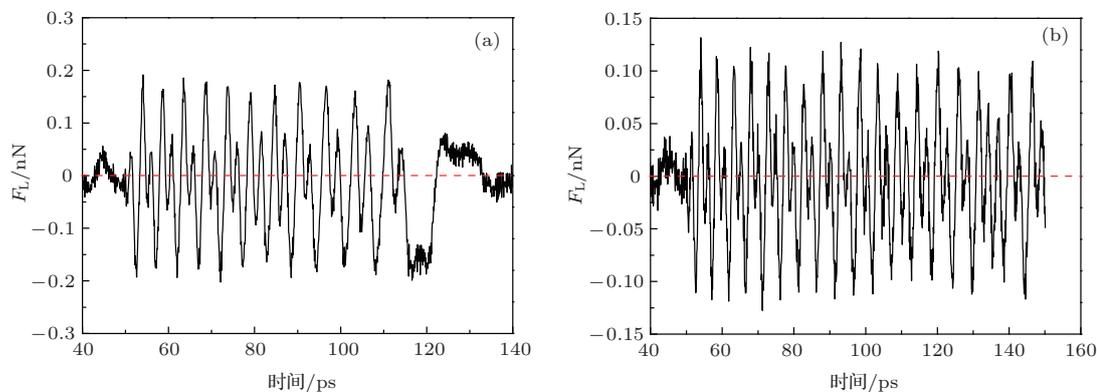


图 5 含不同数量“STW”缺陷时碳纳米管所受的侧向力 (a) 9 个; (b) 12 个

3.2 无公度时缺陷对摩擦和运动行为的影响

图 6 为无公度时含空位、STW 缺陷的碳纳米管的势能、位移、动能和侧向力的曲线图. 由图 6(a) 和 (b) 可知, 含空位缺陷的碳纳米管在运动过程中势能会发生较大的变化, 而含“STW”缺陷的碳纳米管在运动过程中势能基本保持不变. 原因在于含空位缺陷的碳纳米管在运动过程中出现了明显的翻转, 碳纳米管底部的空位缺陷转到了碳纳米管的

一侧, 增大了界面势能. 含“STW”缺陷的碳纳米管在运动过程中没有出现翻转的现象. 由图 6(c) 和 (d) 可知, 无公度时缺陷及其类型对碳纳米管的运动行为影响不大, 并在与初始滑动方向垂直的方向上(Y 方向) 出现了一定的漂移, 这与无公度时石墨基底的压缩有关. 由图 6(e) 和 (f) 可知, 含两种缺陷的碳纳米管在整个运动过程中动能的减少均缓慢, 摩擦力很小. 对于无公度系统, 当碳纳米管底部的“STW”缺陷增多为 9 个和 12 个时, 其运动和

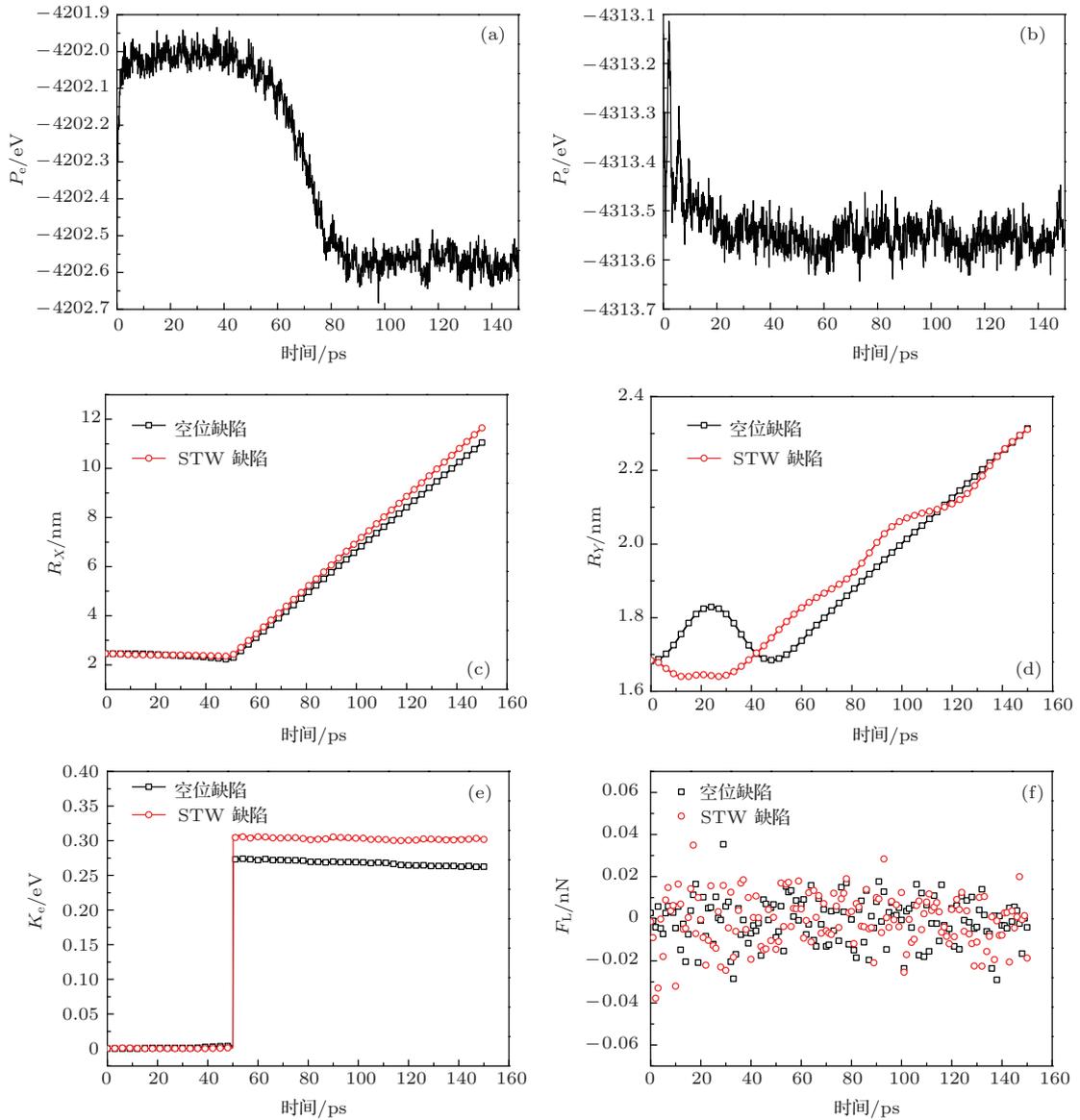


图6 无公度时含缺陷的碳纳米管的摩擦和运动 (a) 含空位缺陷碳纳米管的势能变化; (b) 含“STW”缺陷碳纳米管的势能变化; (c) 碳纳米管 X 方向位置的变化; (d) 碳纳米管 Y 方向位置的变化; (e) 碳纳米管平均动能的变化; (f) 碳纳米管侧向力的变化。

摩擦行为和上述类似, 缺陷的存在对摩擦的影响不大. 无公度时碳纳米管所受的摩擦力对缺陷的类型和数量不敏感的原因在于无论何种情况下, 界面的无公度性差别不大.

4 结 论

本文采用分子动力学方法研究了公度、无公度情况下含空位、“STW”缺陷的碳纳米管在石墨基底上的摩擦和运动行为, 得到如下结论:

公度时, 空位、STW 缺陷对碳纳米管摩擦和运动的影响存在差异. 含空位缺陷的碳纳米管在运动后期会出现明显的滚动, 增大了能量耗散, 因此当

含空位、STW 缺陷的个数相同时, 含空位缺陷的碳纳米管所受的摩擦力明显大于含 STW 缺陷的碳纳米管. 含 STW 缺陷的碳纳米管运动形式一直为滑动. “STW”缺陷越多, 其变形越严重, 界面局部无公度程度越强, 碳纳米管所受侧向力曲线的规则性越差, 侧向力波动的幅值越小, 摩擦越小. 公度时含缺陷的碳纳米管所受的摩擦力比理想时小, 原因在于缺陷导致了界面的局部无公度, 减小了摩擦.

无公度时, 理想、含缺陷的碳纳米管运动形式均为滑动, 所受的摩擦力很小. 缺陷的类型和数量对其摩擦、运动行为影响不大, 原因在于理想、含缺陷的碳纳米管与石墨组成的界面的无公度性差别不大.

参考文献

- [1] Scarselli M, Castrucci P, De Crescenzi M 2012 *Phys. Condes. Matter.* **24** 313202
- [2] Liew K M, Wong C H, He X Q, Tan M J, Meguid S A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115429
- [3] Jie H, Globus A, Jaffe R, Deardorff G 1997 *Nanotechnology* **8**(3) 95
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Fildorov A A 2004 *Science* **306** 666
- [5] Chen X, Zhu J, Xi Q, Yang W S 2012 *Sens. Actuator B-Chem.* **161** 648
- [6] Yu D S, Dai L M 2010 *Phys. Chem. Lett.* **1** 467
- [7] Falvo M R, Taylor R M, Helser A, Chi V, Brooks F P, Jr. Washburn S, Superfine R 1999 *Nature* **397** 236
- [8] Buldum A, Lu J P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5050
- [9] Buldum A, Lu J P 2003 *Appl. Surf. Sci.* **219** 123
- [10] Schall J D, Brenner D W 2000 *Mol. Simul.* **25** 73
- [11] Li R, Hu Y Z, Wang H, Zhang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5455 (in Chinese) [李瑞, 胡元中, 王慧, 张宇军 2006 物理学报 **55** 5455]
- [12] Li W Z, Yan X, Kempa K, Ren Z F, Giersig M 2007 *Carbon* **45** 2938
- [13] Luo Y P, Tien L G, Tsai C H, Lee M H, Li F Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017302
- [14] Feng D L, Feng Y H, Chen Y, Li W, Zhang X X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 016501
- [15] Troya D, Mielke S L, Schatz G C 2003 *Chem. Phys. Lett.* **382** 133
- [16] Jiang H, Feng X Q, Huang Y, Hwang K C, Wu P D 2004 *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* **193** 3419
- [17] Lee N J, Welch C R 2010 *DoD High Performance Computing Modernization Program Users Group Conference* Schaumburg, IL, USA, June 14-17, 2010 p238
- [18] Liu P, Zhang Y W 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 1
- [19] Liu P, Zhang Y W 2011 *Carbon* **49** 3687
- [20] Zhou L G, Shi S Q 2003 *Carbon* **41** 613
- [21] Ijas M, Havu P, Harju A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205430
- [22] Yang S H, Yu S Y, Cho M 2013 *Carbon* **55** 133
- [23] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys. Condes. Matter.* **14** 783
- [24] Ruoff R S, Hickman A P 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2494

Influence of defects on friction and motion of carbon nanotube*

Li Rui[†] Sun Dai-Hai

(School of Mechanical Engineering, University of Science & Technology Beijing, 100083, China)

(Received 24 September 2013; revised manuscript received 13 November 2013)

Abstract

Motion and friction of carbon nanotubes with vacancy defects or Stone-Thrower-Wales (STW) defects on them are investigated in commensurate states and incommensurate states by molecular dynamics simulation. Results show that defects lead to incommensurate state in part of interfaces, thus decreasing the friction. More amount of STW defects would cause larger distortion of carbon nanotube, smaller lateral force amplitude, more local incommensurate state of interfaces and smaller friction. The friction of carbon nanotube with vacancy defects is obviously larger than carbon nanotube with STW defects. The reason is that the carbon nanotube with vacancy defects will change its motion in later period of motion, which can increase energy dissipation. Defects barely have influence on the friction of carbon nanotubes in incommensurate state because interfaces are all in incommensurate state whether they are having defects or not.

Keywords: carbon nanotube, defects, friction

PACS: 61.48.De, 61.72.-y, 68.35.Af, 02.70.Ns

DOI: 10.7498/aps.63.056101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51105028), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20110006120011), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. FRF-TP-12-051A).

[†] Corresponding author. E-mail: lirui@ustb.edu.cn