



## 氧化石墨烯褶皱行为与结构的分子模拟研究

陈超 段芳莉

### Effect of functional groups on crumpling behavior and structure of graphene oxide

Chen Chao Duan Fang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 193102 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200651

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200651>

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

氧化石墨烯的结构稳定性及硝酸催化作用的第一性原理研究

First-principles study on structural stability of graphene oxide and catalytic activity of nitric acid

物理学报. 2019, 68(24): 247302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191304>

基于温度的亚稳态氧化石墨烯性能

Temperature-dependent properties of metastable graphene oxide

物理学报. 2019, 68(15): 156501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190670>

还原温度对氧化石墨烯结构及室温下H<sub>2</sub>敏感性能的影响

Effect of reduction temperature on structure and hydrogen sensitivity of graphene oxides at room temperature

物理学报. 2017, 66(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.080701>

通过光致还原调制氧化石墨烯寿命并用于微纳图形制备

Lifetime modulation of graphene oxide film by laser direct writing for the fabrication of micropatterns

物理学报. 2018, 67(6): 066802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172331>

基于氧化石墨烯的瓦级调Q锁模Tm: LuAG激光器

Watt-level passively Q-switched mode-locked Tm: LuAG laser with graphene oxide saturable absorber

物理学报. 2019, 68(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182224>

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>

# 氧化石墨烯褶皱行为与结构的分子模拟研究\*

陈超 段芳莉†

(重庆大学, 机械传动国家重点实验室, 重庆 400030)

(2020年5月2日收到; 2020年5月29日收到修改稿)

应用反应力场分子动力学方法, 模拟了单层氧化石墨烯在径向压缩作用下的褶皱过程, 研究了含氧基团(羟基、环氧基)对氧化石墨烯褶皱行为以及褶皱球结构稳定性的影响. 当石墨烯仅含羟基时, 该类氧化石墨烯呈现出“推进式”的褶皱行为, 而当石墨烯仅含环氧基时, 该类氧化石墨烯则呈现出片层与片层“贴合式”的褶皱行为. 褶皱行为的不同决定了氧化石墨烯最终褶皱球结构的差异. 通过分析原子级势能增量分布与C—C成、断键位置之间的关系, 发现氧化石墨烯上C—C成、断键主要发生在变形较为严重的区域, 且相较于羟基, 环氧基对与其连接的C—C键具有更强的削弱作用. 为了研究氧化石墨烯褶皱球的结构稳定性, 模拟了其在无约束条件下的释放过程. 发现氧化石墨烯褶皱球的结构稳定性取决于其中C—C成、断键数量, 即C—C成、断键的数量越多, 结构越稳定, 且在同一氧化率下, 褶皱球的结构稳定性随环氧基比例的增大而提高. 本研究表明, 通过改变氧化石墨烯片层上含氧基团的相对比例, 可实现对其褶皱球稳定性的控制.

**关键词:** 氧化石墨烯, 褶皱行为, 稳定性, 分子动力学模拟**PACS:** 31.15.xv, 81.05.ue, 87.15.Cc, 81.65.Mq**DOI:** 10.7498/aps.69.20200651

## 1 引言

石墨烯是由碳原子  $sp^2$  杂化形成的二维片层结构, 因优异的热学<sup>[1]</sup>、电学<sup>[2]</sup>和力学特性<sup>[3]</sup>使其在电子<sup>[4]</sup>、储能<sup>[5]</sup>和复合材料<sup>[6]</sup>等应用中表现出巨大潜力. 但由于石墨烯片层状的二维结构, 片层与片层间强烈的范德华吸引力使其在制备过程中容易聚集, 难以大规模的生产应用. 目前已经有了许多防止石墨烯片层在溶液中聚集的方法, 例如减小片层的尺寸、调整溶剂与石墨烯的相互作用以及使用分散剂等<sup>[7–12]</sup>. 但一旦分散剂干燥后, 防止固体状态下石墨烯的聚集又将是一个巨大的挑战. 另一种可行的办法是像褶皱的纸一样<sup>[13–15]</sup>, 使石墨烯褶皱变形. Luo等<sup>[16]</sup>研究发现, 褶皱石墨烯受制备过程的影响较小, 并且具有较高的有效表面积和出色的抗聚合性.

褶皱石墨烯不仅具有良好的抗聚合性, 它还表现出优异的摩擦学特性. 邓剑锋等<sup>[17]</sup>通过纳米摩擦实验发现折叠石墨烯的摩擦学性能要优于平整石墨烯, Dou等<sup>[18]</sup>发现含0.01—0.1 wt%褶皱石墨烯球的聚 $\alpha$ -烯烃基础油的摩擦性能优于完全配制的市售润滑剂, 是一种非常好的润滑添加剂. 褶皱结构应用的前提是其结构的稳定, 模拟中对褶皱石墨烯的研究主要包含三个方面: 第一, 片层的初始状态(多晶石墨烯的晶粒尺寸, 单晶石墨烯片层的初始尺寸、数量以及结构和形状); 第二, 褶皱方式(分为单轴及双轴压缩); 第三, 褶皱过程参数的控制(速度和系统温度)<sup>[19–25]</sup>. 结果表明, 在多晶石墨烯中, 晶粒尺寸越小, 石墨烯片层未饱和键数量越多, 褶皱结构越容易稳定. 在单晶石墨烯中, 初始时刻片层数量越多、尺寸越大, 褶皱结构越容易稳定. 初始形状主要影响石墨烯片层的褶皱行为. 初始结构为圆形时, 片层褶皱过程中会出现喇叭式

\* 国家自然科学基金(批准号: 51775066)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: flduan@cqu.edu.cn

的结构. 初始结构为三角形时, 褶皱过程中会出现椅子式的结构. 与前面两种初始结构的褶皱行为相比, 初始结构为方形的片层褶皱过程相对自然, 初始时四个角弯曲, 随着褶皱的进行, 片层与片层逐渐贴合. 此外, 褶皱过程速度以及系统温度对石墨烯片层褶皱行为影响不大. 实验中通过高温加热含氧化石墨烯的溶液制备褶皱氧化石墨烯球, 再将褶皱氧化石墨烯球还原得到褶皱石墨烯球. Luo 等<sup>[16]</sup>研究了氧化石墨烯浓度对最终褶皱球尺寸的影响, Wang 等<sup>[26]</sup>研究了溶剂蒸发速率对最终褶皱球尺寸的影响, Chang 等<sup>[20]</sup>在对氧化石墨烯的模拟文章中研究了片层初始尺寸对结构稳定性的影响. 结果表明, 氧化石墨烯浓度越低, 溶液中溶剂蒸发速率越快, 最终褶皱球尺寸越小.

现有关于褶皱石墨烯球的研究主要集中在石墨烯片层初始结构对褶皱球结构稳定性的影响上, 而很少涉及含氧基团的作用. 本文采用分子动力学模拟方法, 模拟了单层氧化石墨烯的褶皱过程, 研究了含氧基团 (羟基、环氧基) 对片层褶皱行为与褶皱球结构稳定性的影响.

## 2 模拟方法

初始石墨烯片层尺寸为  $120 \text{ \AA} \times 120 \text{ \AA}$  (共 5684 个碳原子), 石墨烯边缘通过氢原子钝化, 以消除边缘未饱和键的影响. 实验中制备得到的氧化石墨烯样本上含氧基团是随机分布的, 为了获取贴合实际的氧化石墨烯样本, 本文中氧化石墨烯含氧基团的分布位点也是随机选取的. 具体做法如下: 先确定氧化石墨烯片层的氧化率 ( $\phi$ , 定义为被氧化碳原子数/总碳原子数), 通过氧化率计算出需要选取的氧化位点数, 然后以石墨烯片层所有碳原子坐标为选取对象, 从中随机选取出羟基和环氧基的氧化位点. 接着将这些氧化位点随机分为两部分: 一部分作为添加羟基的氧化位点, 另一部分作为添加环氧基的氧化位点, 在氧化位点选取时需要注意同一个碳原子成键数量要小于等于 4. 最后将相应氧化位点的碳原子坐标上下左右平移, 在平移后的位置添加相应的含氧基团原子, 平移的距离根据氧化石墨烯片层上不同类型原子间的键长决定. 本文研究了羟基和环氧基两种含氧基团, 其中羟基中氧原子与石墨烯片层上碳原子的键长为  $1.36 \text{ \AA}$ , 羟基中氧原子与氢原子的键长为  $0.98 \text{ \AA}$ , 环氧基中

氧原子与石墨烯片层上碳原子的键长为  $1.44 \text{ \AA}$ . 模拟过程中制备了  $\phi$  等于 15%, 25% 和 50%,  $\sigma$  分别等于 0 和 1 以及  $\phi$  等于 50%,  $\sigma$  分别等于 0.25, 0.5 和 0.75 的单层氧化石墨烯模型.  $\sigma$  表示含氧基团比例<sup>[27]</sup>, 它的定义为

$$\sigma = \frac{\text{环氧基}}{\text{环氧基} + \text{羟基}}. \quad (1)$$

图 1 是氧化石墨烯在径向压缩作用下褶皱过程示意图. 将片层放置在虚拟球形盒子中, 片层上原子受到指向球心的径向力, 力的大小为

$$F(r_i) = -K(r_i - R_c)^2, \quad (2)$$

其中  $K$  是力常数, 为了有足够的力使片层产生褶皱, 将  $K$  的大小设定为  $13 \text{ eV/nm}^3$ <sup>[21]</sup>.  $r_i$  是第  $i$  个原子到球心的距离,  $R_c$  为虚拟球形盒子半径. 当  $r_i \leq R_c$  时, 原子在球形盒子内, 原子不受力; 当  $r_i > R_c$  时, 原子在球形盒子外, 这时原子受大小为  $F(r_i)$ , 方向指向球心的径向力. 采用回转半径 ( $R_g$ ) 来表示褶皱结构的近似尺寸<sup>[21]</sup>, 它的定义如下:

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{n} \sum |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\text{com}}|^2}, \quad (3)$$

其中  $n$  是样本中原子总数,  $\mathbf{r}_i$  和  $\mathbf{r}_{\text{com}}$  分别是第  $i$  个原子以及氧化石墨烯片层质心的位置. 用  $\rho_g$  表示片层当前尺寸相对于初始时刻的大小, 它的定义为

$$\rho_g = \frac{R_g}{R_{g0}}, \quad (4)$$

其中  $R_g$  表示褶皱结构当前时刻的回转半径,  $R_{g0}$  表示褶皱结构初始时刻的回转半径.

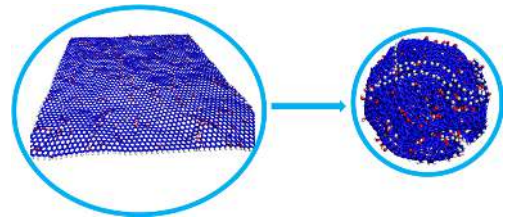


图 1 氧化石墨烯片层在径向压缩作用下褶皱过程示意图  
Fig. 1. Schematic diagram of the crumpling process of graphene oxide sheet under radial compression.

褶皱过程中以  $10 \text{ m/s}$  的速度减小球形盒子半径<sup>[22]</sup>, 直到虚拟球形盒子内的总原子数密度达到  $\sim 200 \text{ nm}^{-3}$ , 远大于块体石墨的原子数密度 ( $113.75 \text{ nm}^{-3}$ )<sup>[21]</sup>, 将褶皱球结构无约束释放, 取褶

皱球结构释放稳定后的  $\rho_g$  值为研究对象. 本文采用描述 C, H 和 O 的 ReaxFF 势函数<sup>[28]</sup>, 整个模拟过程在 NVT 系综下进行, 在三个坐标轴方向都采用非周期性边条. 采用 Nose-Hoover 控温方式将温度控制在 1 K<sup>[21,29]</sup>, 时间步长为 1 fs. 所有模拟都由 LAMPPS 软件完成<sup>[30]</sup>.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 褶皱过程的原子结构演变

图 2 给出了不同含氧基团比例修饰石墨烯片层褶皱过程原子结构演变. 其中, 蓝色表示石墨烯片层上的碳原子, 红色表示含氧基团中的氧原子, 白色表示含氧基团以及石墨烯片层边缘上的氢原子. 片层四个角弯曲程度以及折痕深度受含氧基团的影响. 当  $\sigma = 0$  (全羟基修饰) 时, 褶皱开始后片层的四个角向上向下弯曲, 片层中部有轻微起伏, 并伴有折痕出现, 随着褶皱的进行片层由边缘向中部推进, 整个过程呈现出“推进式”的褶皱行为. 当  $\sigma = 1$  (全环氧基修饰) 时, 氧化石墨烯片层四个角弯曲的程度增大, 片层中部凹陷, 随着褶皱的进行被凹陷隔开的片层开始贴合, 整个过程呈现出片层与片层“贴合式”的褶皱行为. 当  $\sigma = 0.5$  时, 片层四个角的弯曲程度以及片层中部起伏程度 (出现凹槽) 都有所增加. 片层从  $\sigma = 0$  到  $\sigma = 1$  褶皱行为上的转变可能与石墨烯片层表面含氧基团间范德华力、氢键、静电的相互作用以及片层抵抗变形的能力有关<sup>[20]</sup>.

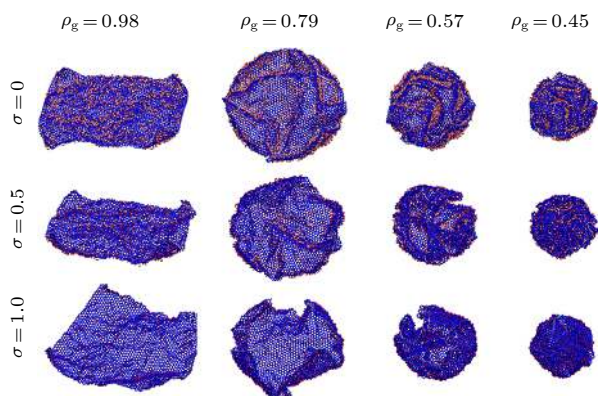


图 2 不同含氧基团比例修饰石墨烯片层的褶皱过程 ( $\phi = 50\%$ )

Fig. 2. Atomistic configurations during the crumpling process of graphene oxide sheets with various ratios of oxygen functional groups ( $\phi = 50\%$ ).

片层在褶皱过程中表现出两种褶皱行为, “推进式”以及“贴合式”的褶皱行为, 不同的褶皱行为将导致褶皱最终结构的差异. 图 3 是从不同视角观察到的石墨烯片层在两种褶皱行为下的褶皱最终结构 ( $\phi = 50\%$  和  $\sigma = 0$ ,  $\phi = 50\%$  和  $\sigma = 1$ ). 当  $\sigma = 0$  (全羟基修饰) 时, 正视图下的褶皱结构主要以折痕与折痕的堆叠为主, 这里把折痕与折痕堆叠的位置称为脊, 侧视图下的褶皱结构无明显折痕与折痕的堆叠现象, 以局部片层的贴合为主. 当  $\sigma = 1$  (全环氧基修饰) 时, 两种视角下折痕与片层的分布都较为均匀.

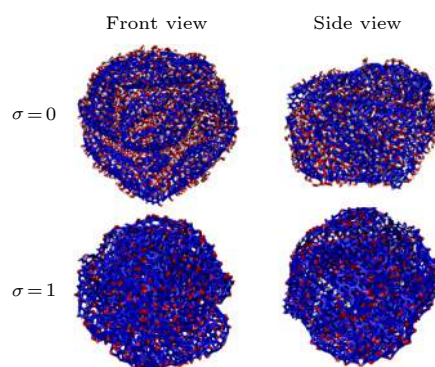


图 3 含氧基团类型对石墨烯片层褶皱过程最终结构的影响 ( $\phi = 50\%$ )

Fig. 3. Final structures resulted from the crumpling process of graphene oxide sheets with  $\sigma = 0$  and 1 ( $\phi = 50\%$ ).

#### 3.2 褶皱过程的变形分布、C—C 断键与成键

随着褶皱程度的加深, 氧化石墨烯片层会出现键的拉伸、旋转和断裂等弹性和塑性变形行为. 研究发现, 石墨烯片层加上不同的含氧基团后, 含氧基团对片层上键的影响程度是不一样的<sup>[27]</sup>. 为了揭示含氧基团对石墨烯片层变形行为的影响, 对褶皱过程原子级势能变化与石墨烯片层 C—C 断键、成键进行了研究.

为了表征含氧基团与石墨烯片层 C—C 断键、成键以及变形之间的关系, 做出了褶皱过程断键、成键原子对以及原子势能增量的位置分布. 石墨烯片层 C—C 断键、成键判别标准分别为 1.8 与 1.5 Å<sup>[31]</sup>, 势能增量通过计算相应原子当前时刻与初始时刻的势能变化得到. 图 4 给出了褶皱过程势能增量分布, C—C 断键、成键原子对位置分布. 其中, 黑色空心圆表示断键原子, 橘黄色空心圆表示成键原子. 势能增量用彩条表示, 彩条的颜色从蓝色到红色, 表示片层变形程度由低到高. 图 4 中蓝

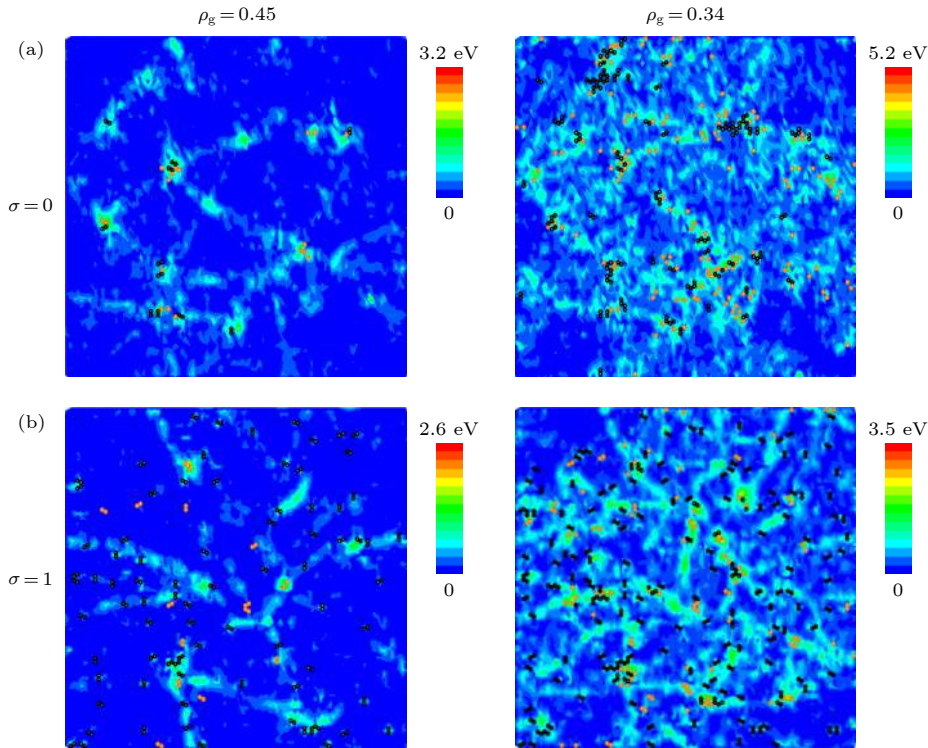


图 4 褶皱过程中的势能增量分布、C—C 断键和成键原子对位置分布 ( $\phi = 15\%$ ) (a)  $\sigma = 0$ ; (b)  $\sigma = 1$

Fig. 4. Distributions of the potential energy increment and the distribution of broken and formed C—C bonds during the crumpling process of graphene oxide sheets with (a)  $\sigma = 0$  and (b)  $\sigma = 1$ .

色和浅蓝色区域对应的变形程度低, 绿色区域对应的变形程度相对较高, 并且绿色区域的彩条呈线条式的分布, 对应褶皱结构上的折痕, 线条与线条相交的地方为脊. 当  $\sigma = 0$  (全羟基修饰) 时, 断键、成键原子对分布在图中绿色区域. 当  $\sigma = 1$  (全环氧基修饰) 时, 在褶皱程度低时 ( $\rho_g = 0.45$ ), 断键、成键原子对在蓝色、浅蓝色和绿色区域都有分布. 在褶皱程度高时 ( $\rho_g = 0.34$ ), 绿色区域断键、成键原子有所增多, 蓝色和浅蓝色的区域依然有断键、成键原子对存在.

片层的褶皱变形主要集中在折痕与脊处, 其他地方的变形程度相对较小. 当  $\sigma = 0$  (全羟基修饰) 时, 断键、成键原子主要分布在变形程度大的地方, 也就是褶皱结构上的折痕与脊处. 当  $\sigma = 1$  (全环氧基修饰) 时, 断键、成键原子不再只是分布在变形程度大的地方, 片层上变形程度小的地方也有出现, 这些地方为环氧基所连碳原子间的 C—C 键. 通过  $\sigma = 0$  和 1 的对比可以发现, 相比于羟基, 环氧基会削弱与其相连的 C—C 键, 使与其相连的 C—C 键容易断开.

图 5 给出了不同氧化率石墨烯片层褶皱过程断键、成键数量变化, 其中实心表示断键原子的数

量变化, 空心表示成键原子的数量变化. 通过对片层褶皱过程结构的观察 (图 2), 以  $\rho_g = 0.45$  为分界点, 将褶皱过程分为两个阶段, 图 5 中以黑色竖直虚线隔开. 虚线左边为第一阶段, 这个阶段片层变形程度低, 褶皱结构主要以局部片层和折痕为主. 虚线右边为第二阶段, 这个阶段片层变形程度高, 褶皱结构基本已成球形. 当  $\sigma = 0$  (全羟基修饰) 时, 在第一阶段, 片层断键、成键数量较少; 在第二阶段, 也即片层褶皱为球形后, 片层断键、成键数量明显增多. 当  $\sigma = 1$  (全环氧基修饰) 时, 片层在第一阶段也有较多的断键、成键, 随着褶皱的进行断键、成键数量不断增多, 在第二阶段尤为明显.

当  $\sigma = 0$  (全羟基修饰) 时, 片层的断键、成键来源于褶皱变形, 褶皱过程第一阶段变形程度低, 断键、成键数量相对较少. 当片层褶皱为球形后, 变形的程度增大, 断键、成键数量增多. 当  $\sigma = 1$  (全环氧基修饰) 时, 由于环氧基对 C—C 键的削弱作用, 使得环氧基所连的 C—C 键容易断开, 所以在褶皱过程的第一阶段也有较多的断键、成键, 随后由于变形程度增大断键、成键数量进一步增加.

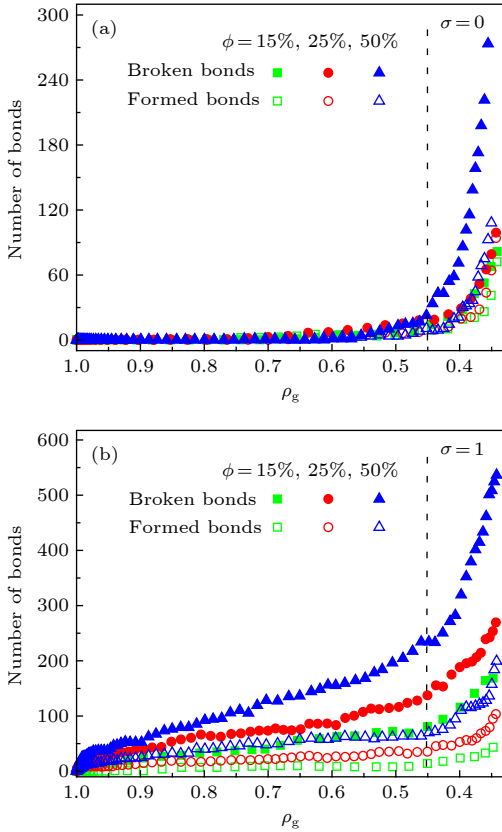


图 5 不同氧化率石墨烯片层褶皱过程的 C—C 断键、成键数量变化 (a)  $\sigma = 0$ ; (b)  $\sigma = 1$

Fig. 5. Variations in the number of broken and formed C—C bonds during the crumpling process of graphene oxide sheets with (a)  $\sigma = 0$  and (b)  $\sigma = 1$ .

图 6 给出了不同含氧基团比例石墨烯片层断键、成键数量变化. 同一含氧基团比例下, 成键数量低于断键数量. 褶皱过程第一阶段, 这时片层变形程度低, 但仍然有较多的断键、成键, 并且断键、

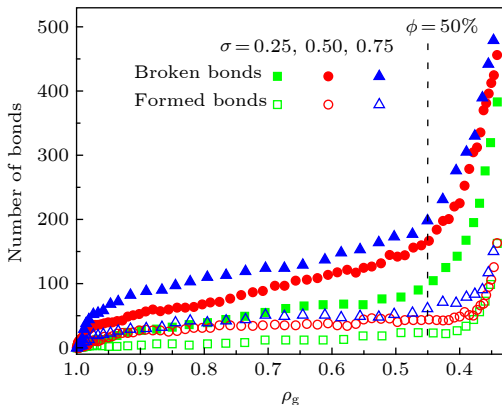


图 6 不同含氧基团比例石墨烯片层褶皱过程的 C—C 断键、成键数量变化 ( $\phi = 50\%$ )

Fig. 6. Variations in the number of broken and formed C—C bonds during the crumpling process of graphene oxide sheets with  $\phi = 50\%$ .

成键的数量随着  $\sigma$  的增大而增多. 片层的断键、成键数量随着  $\sigma$  的增大而增多, 除了环氧基对 C—C 键的削弱作用外, 还有一个原因, 当氧原子连续线性分布在石墨烯六元环一侧时, 六元环会发生自发的解环行为, 这也会导致石墨烯片层断键、成键数量增加 [32].

### 3.3 褶皱球形结构的稳定性

将片层褶皱之后总原子数密度 ( $\sim 200 \text{ nm}^{-3}$ ) 远大于块体石墨的原子数密度 ( $113.75 \text{ nm}^{-3}$ ) 时的褶皱结构无约束释放. 待释放稳定后, 取稳定后的  $\rho_g$  值进行分析,  $\rho_g$  值越小, 说明结构越容易稳定. 图 7(a) 给出了褶皱球结构释放时刻碳原子数密度和释放稳定后  $\rho_g$  值随氧化率的变化. 图 7(a) 中, 右边的纵坐标表示褶皱球结构释放稳定后的  $\rho_g$  值, 左边的纵坐标表示褶皱球结构释放时刻的碳原子数密度, 碳原子数密度越大, 褶皱程度越大. 当褶皱球结构总原子数密度为  $\sim 200 \text{ nm}^{-3}$  时, 其对应的碳原子数密度随着  $\phi$  的增大而减小, 释放稳定的

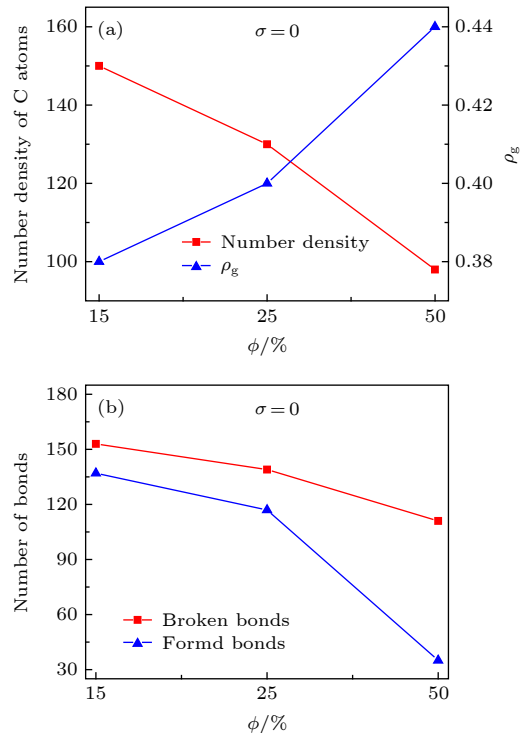


图 7 (a) 释放开始时刻的碳原子数密度与释放稳定后的  $\rho_g$  值; (b) 释放开始时刻的 C—C 断键、成键数量 ( $\sigma = 0$ )

Fig. 7. (a) Number density of C atoms at the beginning of release process and the  $\rho_g$  value at the end of release process; (b) Number of broken and formed C—C bonds at the beginning of release process for the graphene oxide sheets with  $\sigma = 0$ .

$\rho_g$  值随褶皱球结构释放时刻碳原子数密度的减小而增大. 由图 7(a) 可以看到, 片层褶皱程度随着  $\phi$  的变化而变化,  $\phi$  越小, 片层压缩到同一总原子数密度时的碳原子数密度越大, 对应的褶皱程度越大, 释放后结构越容易稳定.

片层褶皱程度越大, 褶皱球结构越容易稳定. 而褶皱程度大的结构变形大, 变形主要表现在断键、成键上. 为了进一步解释片层褶皱程度与褶皱球结构稳定性的关系, 计算了褶皱球结构释放时刻的 C—C 断键、成键数量. 图 7(b) 给出了褶皱球结构释放时刻 C—C 断键、成键数量随氧化率的变化, 褶皱球结构释放时刻的 C—C 断键、成键数量随着  $\phi$  的升高而降低, 这与片层褶皱程度随着  $\phi$  的变化关系一致. 这说明片层上 C—C 断键、成键数量会随着褶皱程度的增大而增多, C—C 断键、成键数量越多, 褶皱球结构释放后越容易稳定.

图 8(a) 给出了褶皱球结构释放时刻碳原子数密度和释放稳定后  $\rho_g$  值随含氧基团比例的变化. 当褶皱球结构总原子数密度为  $\sim 200 \text{ nm}^{-3}$  时, 其对

应的碳原子数密度随着  $\sigma$  的增大而增大, 释放稳定的  $\rho_g$  值随着褶皱球结构释放时刻碳原子数密度的减小而增大. 片层的褶皱程度随着  $\sigma$  的变化而变化,  $\sigma$  越大, 片层压缩到同一总原子数密度时的碳原子数密度越大, 对应的褶皱程度越大, 褶皱球结构越容易稳定. 图 8(b) 给出了褶皱球结构释放时刻 C—C 断键、成键数量随着含氧基团比例的变化, 褶皱球结构释放时刻 C—C 断键、成键数量随  $\sigma$  的变化与褶皱程度随  $\sigma$  的变化规律一致. 这同样说明褶皱球结构的稳定性与片层上 C—C 断键、成键数量有关, C—C 断键、成键数量越多, 褶皱球结构释放后越容易稳定.

## 4 结 论

本文通过分子动力学方法, 采用 ReaxFF 势函数, 模拟了单层氧化石墨烯沿径向加载的褶皱过程以及去除径向力的释放过程, 研究了羟基和环氧基对石墨烯片层褶皱行为以及褶皱球结构稳定性的影响. 通过观察氧化石墨烯片层褶皱过程原子构型演变, 发现片层褶皱行为受含氧基团种类的影响. 当含氧基团全为羟基时, 片层表现出一种从边缘向中部“推进式”的褶皱行为. 当含氧基团全为环氧基时, 片层表现出局部片层“贴合式”的褶皱行为. 通过观察褶皱球最终结构, 发现不同的褶皱行为会导致褶皱球最终结构的差异. 当片层表现出“推进式”的褶皱行为时, 褶皱最终结构在一个方向以折痕与折痕的堆叠为主, 在另一个方向以片层与片层的贴合为主. 当片层表现出“贴合式”的褶皱行为时, 褶皱球最终结构折痕与片层的分布相对均匀. 通过观察原子级势能增量分布以及 C—C 断键、成键位置分布, 发现片层的断键、成键主要出现在变形程度较大的区域, 即折痕处. 通过计算氧化石墨烯片层褶皱过程 C—C 断键、成键数量, 发现相比于羟基, 环氧基使其相连的 C—C 键更容易断裂. 通过分析褶皱球结构释放稳定后相对回转半径与释放时刻碳原子数密度的关系, 并计算其释放时刻的 C—C 断键、成键数量, 发现褶皱球结构释放时刻 C—C 断键、成键数量越多, 释放后越容易稳定.

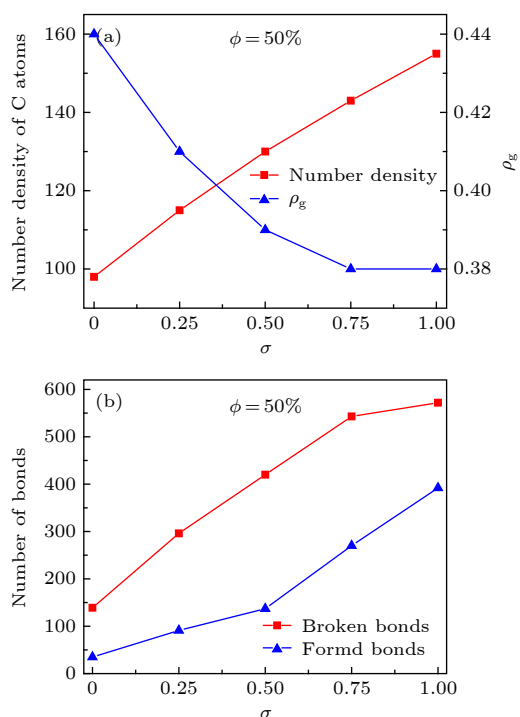


图 8 (a) 释放开始时刻的碳原子数密度与释放稳定后的  $\rho_g$  值; (b) 释放开始时刻的 C—C 断键、成键数量 ( $\phi = 50\%$ )

Fig. 8. (a) Number density of C atoms at the beginning of release process and the  $\rho_g$  value at the end of release process; (b) Number of broken and formed C—C bonds at the beginning of release process for the graphene oxide sheets with  $\phi = 50\%$ .

## 参考文献

- [1] Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, Froudakis G, Farmer B L 2010 *ACS Nano* 4 1153

- [2] Yazyev O V, Louie S G 2010 *Nat. Mater.* **9** 806
- [3] Sakhae-Pour A 2009 *Comput. Mater. Sci.* **45** 266
- [4] Yin W H, Han Q, Yang X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 248502 (in Chinese) [尹伟红, 韩勤, 杨晓红 2012 物理学报 **61** 248502]
- [5] Tozzini V, Pellegrini V 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 80
- [6] Song Z P, Xu T, Gordin M L, Jiang Y B, Bae I T, Xiao Q F, Zhan H, Liu J, Wang D H 2012 *Nano Lett.* **12** 2205
- [7] Yang X W, Zhu J W, Qiu L, Li D 2011 *Adv. Mater.* **23** 2833
- [8] Tung V C, Allen M J, Yang Y, Kaner R B 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 25
- [9] Luo J, Cote L J, Tung V C, Tan A T L, Goins P E, Wu J S, Huang J X 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17667
- [10] Li D, Mueller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 101
- [11] Korkut S, Roy-Mayhew J D, Dabbs D M, Milius D L, Aksay I A 2011 *ACS Nano* **5** 5214
- [12] Hamilton C E, Lomeda J R, Sun Z Z, Tour J M, Barron A R 2009 *Nano Lett.* **9** 3460
- [13] Tallinen T, Astrom J A, Timonen J 2009 *Nat. Mater.* **8** 25
- [14] Matan K, Williams R B, Witten T A, Nagel S R 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 076101
- [15] Lobkovsky A, Gentges S, Li H, Morse D, Witten T A 1995 *Science* **270** 1482
- [16] Luo J Y, Jang H D, Sun T, Xiao L, He Z, Katsoulidis A P, Kanatzidis M G, Gibson J M, Huang J X 2011 *ACS Nano* **5** 8943
- [17] 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]
- [18] Dou X, Koltonow A R, He X L, Jang H D, Wang Q, Chung Y W, Huang J X 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113** 1528
- [19] Cranford S W, Buehler M J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 205451
- [20] Chang C, Song Z G, Lin J, Xu Z P 2013 *RSC Adv.* **3** 2720
- [21] Becton M, Zhang L Y, Wang X Q 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 6297
- [22] Becton M, Zhang L Y, Wang X Q 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 18233
- [23] Baimova J A, Rysaeva L K, Liu B, Dmitriev S V, Zhou K 2015 *Phys. Status Solidi B* **252** 1502
- [24] Baimova J A, Liu B, Dmitriev S V, Zhou K 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 095302
- [25] Wan J, Jiang J W, Park H S 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 015302
- [26] Wang W N, Jiang Y, Biswas P 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 3228
- [27] Soler-Crespo R A, Gao W, Xiao P H, Wei X D, Paci J T, Henkelman G, Espinosa H D 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2702
- [28] Chenoweth K, van Duin A C T, Goddard W A, 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 1040
- [29] Verma A, Parashar A 2018 *Nanotechnology* **29** 115706
- [30] Meng L J, Jiang J, Wang J L, Ding F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 720
- [31] Wang L F, Duan F L 2018 *Tribol. Int.* **123** 266
- [32] Li J L, Kudin K N, McAllister M J, Prud'homme R K, Aksay I A, Car R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 176101



# Effect of functional groups on crumpling behavior and structure of graphene oxide<sup>\*</sup>

Chen Chao    Duan Fang-Li<sup>†</sup>*(State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400030, China)*

( Received 2 May 2020; revised manuscript received 29 May 2020 )

## Abstract

Graphene has a wide range of applications in the fields of electricity, chemistry, biomedicine, and lubrication. But the strong van der Waals interaction between graphene sheets makes it easy to aggregate in preparation process, difficult to produce and put into practical application on a large-scale. There are many methods to prevent the graphene sheets from aggregating, such as reducing the size of sheets, adjusting the interaction between solvent and graphene, and using dispersant. Another possible method is to turn the sheet graphene into a three-dimensional structure like the crumpled paper. Compared with sheet graphene, the crumpled graphene ball has excellent aggregation-resistant. The current research on crumpled graphene ball mainly focuses on the effect of the initial structure of graphene sheet on the structure stability of the crumpled ball, but rarely involves the effect of functional groups. In this paper, ReaxFF molecular dynamics is used to simulate the crumpling process of graphene oxide sheet. The effect of functional groups (hydroxyl, epoxy) on the crumpling behavior and the stability of the crumpled ball of graphene oxide are studied. Graphene sheet oxidized by hydroxyl exhibits a push-up crumpling behavior. Graphene sheet oxidized by epoxy exhibits a layer-to-layer fitted crumpling behavior. Different crumpling behavior will lead to the difference in final crumpled ball structure. By analyzing the relationship between the atomic level potential energy incremental distribution and the distribution of broken and formed C—C bonds, we find that the broken and formed C—C bonds mainly occur in areas with a large degree of deformation, and the epoxy group has a stronger weakening effect on the C—C bond connected to it than the hydroxyl group. The release process of graphene oxide crumpled ball is simulated to study its structural stability. The stability of graphene oxide crumpled ball depends on the number of the broken and formed C—C bonds, that is, the more the number of broken and formed C—C bonds, the more stable the structure is, and under the same oxidation rate, the stability of the crumpled ball structure increases with the proportion of epoxy groups increasing. This study shows that the stability of graphene oxide crumpled ball structure can be controlled by changing the relative proportion of functional groups.

**Keywords:** graphene oxide, crumpling behavior, stability, molecular dynamics simulation**PACS:** 31.15.xv, 81.05.ue, 87.15.Cc, 81.65.Mq**DOI:** [10.7498/aps.69.20200651](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200651)

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51775066).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [fduan@cqu.edu.cn](mailto:fduan@cqu.edu.cn)