

界面接枝羟基对碳纳米管运动和摩擦行为影响的分子动力学模拟

李瑞 密俊霞

Influence of hydroxyls at interfaces on motion and friction of carbon nanotube by molecular dynamics simulation

Li Rui Mi Jun-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 046101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.046101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.046101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

170keV 质子辐照对多壁碳纳米管薄膜微观结构与导电性能的影响

Effect of 170 keV proton irradiation on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes film

物理学报.2015, 64(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.136401>

通量可控的双壁碳纳米管水分子泵

Flux controllable pumping of water molecules in a double-walled carbon nanotube

物理学报.2015, 64(11): 116101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116101>

(n, n)-(2n,0) 碳纳米管异质结的扭转力学特性

Torsional mechanical properties of (n, n)-(2n, 0) carbon nanotubes heterojunction

物理学报.2015, 64(10): 106102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.106102>

利用石墨烯等离激元与表面声子耦合增强量子摩擦

Enhancement of quantum friction via coupling of surface phonon polariton and graphene plasmons

物理学报.2016, 65(23): 236801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236801>

摩擦导致的聚合物表层微观结构改变

Microstructure changes of amorphous polymer film induced by friction

物理学报.2015, 64(6): 066801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.066801>

界面接枝羟基对碳纳米管运动和摩擦行为影响的分子动力学模拟*

李瑞† 密俊霞

(北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

(2016年10月24日收到; 2016年11月28日收到修改稿)

本文采用分子动力学模拟研究了界面间接枝羟基对碳纳米管在石墨基底上运动和摩擦行为的影响. 结果表明: 界面接枝羟基后碳纳米管所受的侧向力明显改变; 仅石墨接枝羟基时碳纳米管侧向力波动增大; 同时由于垂直碳纳米管与基底间接触面积小, 碳纳米管所受的摩擦力随羟基含量的增加而增大; 碳纳米管与石墨上均接枝羟基后体系中引入了氢键和库仑力作用, 显著增加了界面间的摩擦, 体系的滑移界面从碳纳米管与石墨间迅速转变为石墨层间, 并且导致碳纳米管在垂直初始运动方向上也出现了滑移.

关键词: 碳纳米管, 摩擦, 羟基, 氢键

PACS: 61.48.De, 68.35.Af, 02.70.Ns

DOI: 10.7498/aps.66.046101

1 引言

碳纳米管(CNT)自发现以来, 由于具有良好的电学、力学和热学等特性, 有望应用于微纳机电系统^[1]和复合材料^[2]中. 由于纳米尺度的表面界面效应, 碳纳米管和其他材料间的摩擦和黏着行为成为应用中的重要问题. 许多研究者探讨了影响碳纳米管摩擦行为的主要因素, Falvo等^[3]通过原子力显微镜(AFM)观察指出界面间的公度、不公度结构显著影响了界面摩擦力, 并决定了碳纳米管的运动行为为黏-滑运动或滑动. Mylvaganam等^[4]与Li等^[5]认为碳纳米管的低摩擦起源于理想碳纳米管完美的管壁结构. 理想碳纳米管管壁无悬挂键, 与其他材料间仅存在微弱的范德瓦耳斯力作用. Lucas等^[6]的研究表明, 采用AFM操作碳纳米管时, 径向和轴向上的摩擦力呈现明显的各向异性, 并指出碳纳米管径向的可变形性强, 因而导致被推动时出现延迟滚动的现象, 即柔韧性是影响碳纳米管摩擦的因素之一. Li等^[7]讨论了缺陷对公

度、不公度界面结构下碳纳米管所受摩擦力的影响, 结果表明缺陷的影响在于改变了界面的不公度程度. 一些研究者也探讨了功能化对碳纳米管摩擦行为的影响. Dickrell等^[8], Miyoshi等^[9], van der Wal等^[10]分别测量了缺陷较多、缺陷较少以及氟化的碳纳米管做固体润滑剂时的宏观摩擦学性能, 结果表明高温石墨化后缺陷少的碳纳米管呈现低摩擦, 适当的氟化也可减小摩擦. Ler等^[11]采用摩擦力显微镜测量了氟化、原始碳纳米管垂直阵列的微观摩擦力, 发现碳纳米管管壁的氟化增大了针尖和碳纳米管阵列之间的黏着, 导致摩擦力增大, 并指出湿度也是影响碳纳米管与针尖之间摩擦的重要因素之一.

从上述研究结果可以看出, 界面间的相互作用和界面结构的公度性是影响碳纳米管摩擦的根本原因, 其中碳纳米管的功能化导致的界面相互作用的改变值得深入探讨, 如碳纳米管羟基改性后可能在界面间引入的氢键和库仑力作用. Chen等^[12]曾指出, 界面间的氢键作用导致速度-摩擦力曲线与界面间仅存在范德瓦耳斯力作用时相反, 表明氢键

* 国家自然科学基金(批准号: 51475039)和国家自然科学基金青年项目(批准号: 51105028)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lirui@ustb.edu.cn

作用显著影响了界面摩擦力, Wang等^[13]采用第一性原理研究了不同的功能基团和氧化程度对石墨烯摩擦的影响, 结果表明氧化石墨烯间的摩擦比石墨烯层间高, 界面间的氢键作用的不稳定性导致了高能量耗散, 同时增大了摩擦. 但碳纳米管接枝羟基后界面相互作用的变化以及这一变化对摩擦的影响尚未得到充分探讨. 本文采用分子动力学模拟方法建立了碳纳米管与石墨基底组成的三种体系, 研究了上述问题, 以期进一步加深人们对碳纳米管摩擦的影响因素的理解.

2 模型和方法

本文采用垂直取向的碳纳米管与石墨基底分别建立了理想体系(体系a)、石墨基底接枝羟基的体系(体系b), 碳纳米管和石墨基底均接枝羟基的体系(体系c), 模型图如图1(a)—(c)所示. 其中带端帽的理想单壁碳纳米管SWCNT(28, 0)垂直放置于石墨基底上. 碳纳米管直径为2.19 nm, 长度为2.22 nm. 石墨基底由三层石墨片组成, X , Y 方向的尺寸分别为10.22 nm和5.17 nm, 其中上面两层石墨片做分子热运动, 最底层固定以模拟大块石墨. 体系的 X 方向 Y 方向采用周期性边界条件. 体系接枝羟基后, 分为两种情况, 在体系b中, 仅石墨基底的顶层石墨片接枝—OH基团, 体系c中顶层石墨和碳纳米管均接枝—OH基团. 以接枝的羟基数目与碳纳米管中C原子之比作为碳纳米管的羟基含量, 以羟基数目与顶层石墨片中C原子数目之比作为基底的羟基含量, 碳纳米管和石墨的羟基含量均为5%.

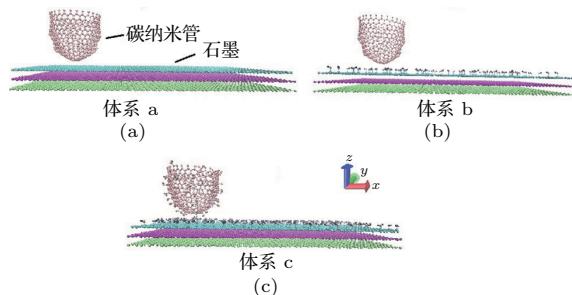


图1 (网刊彩色) 碳纳米管和石墨基底组成的模拟体系 (a) 理想; (b) 基底接枝羟基; (c) 均接枝羟基改性

Fig. 1. (color online) Illustration of three models: (a) Ideal; (b) substrate with hydroxyls; (c) both with hydroxyls.

碳纳米管、石墨原子间的C—C成键作用采用AIREBO势^[14]. 由于AIREBO势函数中未

考虑O原子, Hughes等^[15]指出可采用OPLS_AA力场^[16]描述羟基改性后的体系中界面上C—O, C—H, O—O, O—H之间的相互作用. 体系a与体系b中石墨层间、碳纳米管与顶层石墨间仅存在范德瓦耳斯力作用, 采用12-6 Lennard-Jones^[17]势描述. 体系c中氢键作用由DREILDING力场^[18]描述. 系综为正则系综(NVT), 体系温度为10 K, 采用广义Langevin方程控制温度. 动力学方程的数值积分采用Velocity-Verlet算法, 计算步长为1 fs. 在模拟中首先使体系弛豫100 ps至稳定, 之后在碳纳米管上施加一初速度使碳纳米管在石墨基底上自由运动.

3 结果与讨论

3.1 碳纳米管的运动行为

三种模拟体系中碳纳米管的运动行为均为在基底上滑动. 体系a、体系b的滑移界面为碳纳米管与石墨基底间, 但体系c中滑移界面则出现了显著变化. 图2显示了体系c中碳纳米管和石墨片的质心速度随时间的变化, 可以看出, 在100—102 ps内碳纳米管速度迅速下降, 顶层石墨片在碳纳米管的推动下开始运动, 经过短时间的振荡二者速度同步, 即体系中的相对滑移界面发生了转变. 第二层石墨片与顶层石墨片具有同步的运动行为, 说明最终滑移界面为第二层石墨片和固定层之间. 这一结果表明, 与理想体系a相比, 体系c中碳纳米管和石墨之间的摩擦很大, 而石墨层间的范德瓦耳斯力作用力小, 相对容易滑移, 因此碳纳米管在相对顶层石墨片短暂滑动后与上两层石墨片作为一个整体

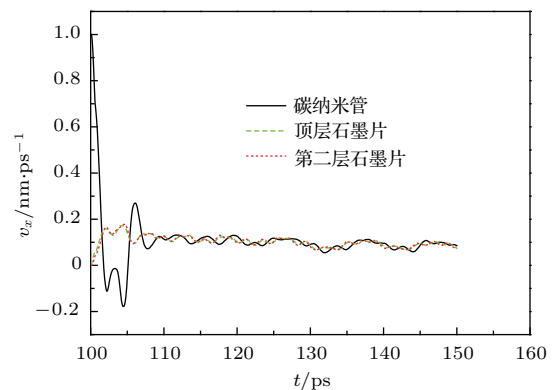


图2 (网刊彩色) 碳纳米管和石墨片质心 X 方向的速度随时间的变化

Fig. 2. (color online) Velocities of carbon nanotube and graphite layers with time.

共同运动. 此外, 在理想体系 a 中, 碳纳米管仅在 X 方向运动, 而在体系 b 和体系 c 中, 在不同的初速度下碳纳米管在 Y 方向均出现了位移, 且位移呈现随机性特点. 导致这一现象的原因可归结为随机接枝羟基后, 碳纳米管运动过程中在 Y 方向受力不平衡, 最终越过界面间 Y 方向的势垒, 出现偏移, 同时由于羟基为随机分布, Y 方向的漂移也呈现随机性.

3.2 碳纳米管的摩擦行为

理想体系 a 中碳纳米管所受的侧向力在零附近小幅波动, 而体系 b 中侧向力曲线的波动明显增大, 如图 3 所示. 并且由于基底上的羟基为随机分布, 侧向力也呈现随机波动. 改变基底上羟基的含量后统计碳纳米管所受的平均摩擦力, 其中平均摩擦力为图 3 碳纳米管侧向力曲线中前几个明显波动期的统计平均值. 图 4 为平均摩擦力随羟基含量增加的变化曲线, 可以看出随着基底中羟基含量的增加, 碳纳米管所受的摩擦力增大.

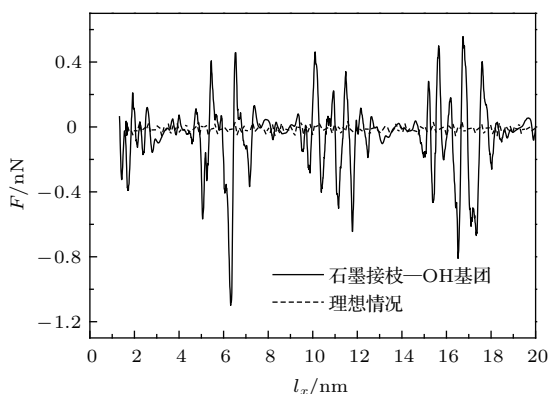


图 3 理想情况与基底含羟基时碳纳米管所受的侧向力
Fig. 3. The lateral force of carbon nanotube on ideal and substrate with hydroxyls.

Dong 等^[19]通过分子动力学模拟指出 Si 针尖在含氢石墨烯上滑动时, 摩擦力比在理想石墨烯上的大, 原因在于氢的引入相当于增加了原子级粗糙度, 因而增大了摩擦. 本文在石墨基底上接枝羟基, 与加氢的情况类似, 因此也得到了界面摩擦力比理想情况增大的结论. Dong 等^[19]同时指出, 当石墨烯上氢含量在 5% 到 10% 之间时摩擦力最大, 与本文的结果不一致, 原因在于两种算例中界面接触面积存在差异. 对于 Si 针尖和石墨烯组成的体系, 石墨烯加氢增加了原子级表面的粗糙度, 增大了摩擦, 但氢含量升高后基底对 Si 针尖的排斥作用

增强, 界面间距变大, 减小了摩擦. 由于 Si 针尖与基底的接触面积大, 两种竞争作用下导致石墨烯含氢量在 5%—10% 时摩擦力最大. 本文模拟中采用竖直碳纳米管, 碳纳米管端部与基底间接触面积很小, 接枝羟基后表面粗糙度的变化对摩擦的影响占主导作用, 基底对碳纳米管的排斥作用不会随羟基含量的增加而产生大的变化, 因此碳纳米管所受的摩擦力随羟基含量的增加而增大.

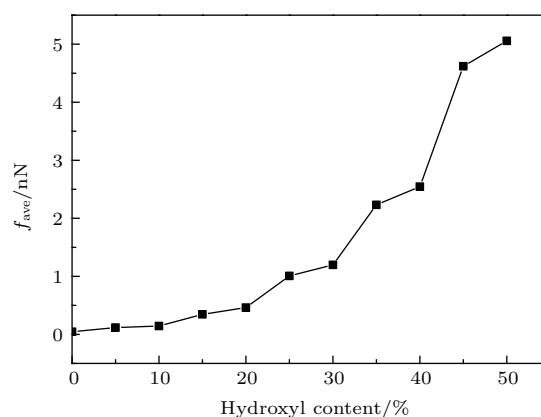


图 4 基底不同羟基含量时碳纳米管所受的平均摩擦力
Fig. 4. The mean friction force of carbon nanotube varies with hydroxyl contents.

体系 a 和体系 b 中界面间仅存在范德瓦耳斯力作用, 而在体系 c 中, 碳纳米管与基底上均接枝羟基, 界面间引入了氢键和库仑力, 碳纳米管所受的侧向力呈现了显著变化. 图 5 为体系 c 中碳纳米管质心的速度、侧向力曲线. 可以看出, 在接枝羟基的体系中, 在初始阶段当碳纳米管相对于石墨片滑动时, 碳纳米管所受的侧向力一直为负, 峰值达到 -10 nN 以上, 远大于另外两种情况. 并且碳纳米管一度相对顶层石墨片向后运动, 侧向力在 $t = 106$ ps 时出现正的峰值, 最终经过振荡, 碳纳米管和石墨的速度达到一致, 不再相对滑动. 显然界面间羟基的相互作用显著增大了摩擦, 同时改变了碳纳米管的运动行为. Chen 等^[12]曾指出氢键作用对界面摩擦的影响明显. 本文统计了碳纳米管运动过程中氢键数量随时间的变化, 如图 6 所示. 可以看出, 当运动后期碳纳米管相对石墨片静止时, 氢键数量保持稳定不变. 在最初碳纳米管相对石墨片滑动的过程中, 低速的情况下形成了一定数量的氢键, 增大了摩擦. 但随着碳纳米管速度的增加, 氢键的数量显著减少, 原因在于高速下氢键不易形成, 与 Wang 等^[13]的结果一致.

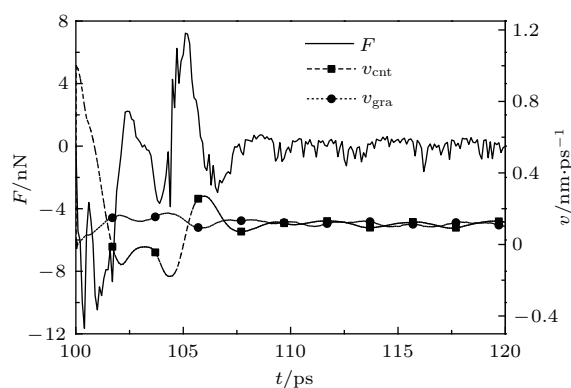


图5 碳纳米管受到的侧向力随时间的变化

Fig. 5. The lateral force of carbon nanotube with time.

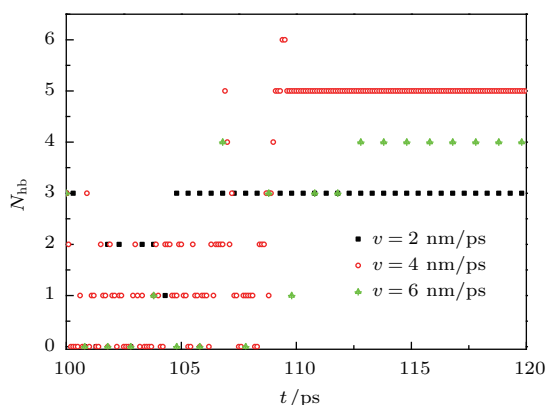


图6 (网刊彩色) 不同速度下界面间氢键数量的的变化

Fig. 6. (color online) The number of hydroxyl bonds with carbon nanotube's velocities.

4 结 论

本文采用分子动力学模拟研究了界面接枝羟基对碳纳米管运动和摩擦行为的影响,得到了以下结论.

1) 仅石墨基底接枝羟基时,碳纳米管所受侧向力的波动比理想情况明显增大,原因在于羟基的引入相当于增加了原子级粗糙度,增大了摩擦.随石墨基底上羟基含量的增加,碳纳米管所受的平均摩擦力增大,与Dong等^[19]的结论存在差异,原因在于竖直碳纳米管端部与基底间的接触面积小,粗糙度的增大对碳纳米管摩擦的影响比界面间排斥力变化的影响大.

2) 界面间均接枝羟基后,碳纳米管在短暂滑动后相对顶层石墨片静止,滑移界面转变为石墨层间,并且碳纳米管在垂直初始运动方向上产生了运

动,原因在于界面羟基随机分布导致碳纳米管Y方向受力不平衡,最终碳纳米管越过Y方向的能量势垒,产生了Y方向偏移.与此类似,仅石墨基底接枝羟基时也出现了垂直初始运动方向上的偏移.

3) 界面间均接枝羟基后碳纳米管所受的摩擦力比其他两种情况显著增大,原因在于羟基的相互作用导致界面间氢键的形成.随碳纳米管速度增大,相对运动过程中界面间氢键形成的概率减小,氢键数量减少.

参考文献

- [1] Scarselli M, Castrucci P, de Crescenzi M 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 313202
- [2] Gofman I V, Abalov I V, Vlasova E N, Goikhman M J, Zhang B D 2015 *Fibre Chem.* **47** 236
- [3] Falvo M R, Taylor R M, Helsen A, Chi V, Brooks F P, Washburn S Jr, et al. 1999 *Nature* **397** 236
- [4] Mylvaganam K, Zhang L C, Xiao K Q 2009 *Carbon* **47** 1693
- [5] Li R, Hu Y Z, Wang H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016106 (in Chinese) [李瑞, 胡之中, 王慧 2011 物理学报 **60** 016106]
- [6] Lucas M, Zhang X H, Palaci I, Klinker C, Tosatti E, Riedo E 2009 *Nat Mater.* **8** 876
- [7] Li R, Sun D H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 056101 (in Chinese) [李瑞, 孙丹海 2014 物理学报 **63** 056101]
- [8] Dickrell P L, Pal S K, Bourne G R, Muratore C, Voevodin A A, Ajayan P M, et al. 2006 *Tribol. Lett.* **24** 85
- [9] Miyoshi K, Street K W, van der Wal R L, Andrews R, Sayir A 2005 *Tribol. Lett.* **19** 191
- [10] van der Wal R L, Miyoshi K, Street K W, Tomasek A J, Peng H, Liu Y, et al. 2005 *Wear* **259** 738
- [11] Ler J G Q, Hao Y F, Thong J T L 2007 *Carbon* **45** 2737
- [12] Chen J, Ratera I, Park J Y, Salmeron M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 236102
- [13] Wang L F, Ma T B, Hu Y Z, Wang H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 125436
- [14] Dong Y L, Li Q Y, Martini A 2013 *J. Vacuum Sci. Technol. A* **31** 030801
- [15] Hughes Z E, Shearer C J, Shapter J, Gale J D 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 24943
- [16] Damm W, Frontera A, Tirado-Rives J, Jorgensen W L 1997 *J. Comput. Chem.* **18** 1955
- [17] Ruoff R S, Hickman A P 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2494
- [18] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A III 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 8897
- [19] Dong Y L, Wu X W, Martini A 2013 *Nanotechnology* **24** 375701

Influence of hydroxyls at interfaces on motion and friction of carbon nanotube by molecular dynamics simulation*

Li Rui[†] Mi Jun-Xia

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

(Received 24 October 2016; revised manuscript received 28 November 2016)

Abstract

Understanding how the groups at interface influence the friction of carbon nanotubes can provide reference for their applications. In this paper, we investigate the influences of hydroxyls on motion and friction of carbon nanotube on graphite substrate by molecular dynamics simulation. The simulation cases include the ideal vertical carbon nanotube on the ideal graphite substrate, the ideal vertical carbon nanotube on the graphite with hydroxyls on the top layer, the carbon nanotube and the graphite both with hydroxyls on the surface. The results show that the lateral force of carbon nanotube changes when hydroxyls are introduced into the interfaces. If hydroxyls are only on the graphite, the fluctuation of lateral force increases obviously. The reason can be attributed to the increase of atomic surface roughness. Moreover, due to the small contact area between vertical aligned carbon nanotube and substrate, the mean friction becomes raised with hydroxyl content increasing, which is different from the conclusion obtained from silicon tip sliding on graphene with hydrogen on the surface. In that case, owing to the large contact area, the mean friction of tip reaches a maximum value at hydrogen content in a range between 5 and 10% because of the competition between the increase in the number of hydrogen atoms and the weakening of the interlock due to the increase in separation of tip from substrate. Hydrogen bond and Coulomb force appear between interfaces when hydroxyls are both on carbon nanotube and on graphite, which significantly increases friction force on carbon nanotube. And slip interfaces translate rapidly from between carbon nanotube and graphite into between graphite layers. Like the case with hydroxyls only on the graphite, the sliding of carbon nanotube perpendicular to the initial velocity also occurs when carbon nanotube and graphite are both with hydroxyls. This phenomena can be explained as the fact that the introduction of hydroxyls breaks the equilibrium of the force on the carbon nanotube in the Y direction. Moreover, the random distribution of hydroxyls causes the random motion of the carbon nanotube.

Keywords: carbon nanotube, friction, hydroxyl, hydrogen bond

PACS: 61.48.De, 68.35.Af, 02.70.Ns

DOI: 10.7498/aps.66.046101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51475039) and the National Natural Science Foundation of China (Young Scholars Program)(Grant No. 51105028).

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