

石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

张忠强 李冲 刘汉伦 葛道晗 程广贵 丁建宁

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure

Zhang Zhong-Qiang Li Chong Liu Han-Lun Ge Dao-Han Cheng Guang-Gui Ding Jian-Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 056102 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172424

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172424>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[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](#)

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

物理学报.2017, 66(4): 046101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.046101>

[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>

[单壁碳纳米管膜及其三聚氰胺甲醛树脂复合材料的光电特性](#)

Opto-electronic properties of the single-walled carbon nanotube film and melamine formaldehyde resin composite

物理学报.2014, 63(10): 106101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.106101>

[缺陷对碳纳米管摩擦与运动行为的影响](#)

Influence of defects on friction and motion of carbon nanotube

物理学报.2014, 63(5): 056101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.056101>

石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的 分子动力学研究*

张忠强^{1)2)3)†} 李冲¹⁾ 刘汉伦¹⁾ 葛道晗¹⁾ 程广贵¹⁾ 丁建宁¹⁾²⁾

1) (江苏大学, 微纳米科学技术研究中心, 镇江 212013)

2) (常州大学, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164)

3) (大连理工大学, 工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116024)

(2017年11月10日收到; 2017年12月22日收到修改稿)

采用经典分子动力学方法研究了压力驱动作用下水在石墨烯碳纳米管复合结构中的渗透特性. 研究结果表明, 水分子渗透通过石墨烯碳纳米管复合结构的渗透率明显高于石墨烯碳纳米管组合结构. 水在石墨烯碳纳米管复合结构中的渗透率随着压强的升高而增大, 随着电场强度的增大而减小. 考虑了温度和复合结构中双碳管轴心距对水渗透性的影响规律. 系统温度越高, 水的渗透率越高; 随着双碳管轴心距的增加, 水的渗透率逐渐降低. 通过计算分析水流沿渗透方向的能障分布, 解释了各参数变化对水在石墨烯碳管复合结构中渗透特性的影响机理. 研究结果将为基于石墨烯碳管复合结构的新型纳米水泵设计提供一定的理论依据.

关键词: 石墨烯碳纳米管复合结构, 水, 渗透率, 分子动力学

PACS: 61.48.De, 02.70.Ns, 66.10.Ed

DOI: 10.7498/aps.67.20172424

1 引言

水分子在纳米通道中的渗透行为对生物组织的活性起着至关重要的作用^[1,2]. 碳纳米管(CNT)内表面光滑, 具有很好的疏水性及力学、化学和电学特性^[3-6], 这些都为水在碳纳米管中的流动提供了天然的优势. 研究水在纳米通道中的流动特性为药物输送、海水淡化、传感器和纳米水泵等纳米器件的设计提供了理论依据^[7-11].

当前流体在碳管中的传输, 主要通过温度驱动、电驱动或电荷诱导、压力驱动等方式实现. 例如, 在温度梯度的作用下, 由于毛细作用力的存在, 正十烷液体可以被吸进碳管并从温度较高的一端喷出, 实现正十烷在碳管中的连续驱动^[12]. 被限制在单壁碳纳米管中的水银柱在温度梯度的作用下会快速地从高温区向低温区移动, 且温度梯度越大

水银柱的运动速度越快^[13]. 单链水分子能够转移通过(6,6)碳纳米管这一现象被发现以来^[14], 如何诱导水分子单向、可控、连续地通过碳纳米管成为当前的热门课题. 在碳管外添加电荷, 通过调整电荷的位置、大小及正负类型, 使得水分子在外加电场的作用下进入并转移通过碳纳米管, 并且可以通过改变电荷的大小实现对此种纳米水泵的开关控制^[15-17]. 压力驱动方式主要是在碳管的两端形成压力差, 从而推动水分子在碳纳米管中传输. 水分子能够通过表面渗透进入碳纳米管并且渗透率随着压差的增加而增加, 当外加压力达到临界值时水分子不依靠表面扩散机理也具有足够的能量进入碳管. 因此, 在外加压力超过临界值的情况下, 渗透的水流量明显增加并最终达到稳定输运状态^[18]. 此外, 振动的悬臂碳纳米管也能实现水分子的泵送, 将碳纳米管的一端固定, 使碳纳米管的其余部分受到一个垂直于碳纳米管轴线且呈周期性变化

* 国家自然科学基金(批准号: 11472117, 11372298, 11672063)和江苏省自然科学基金(批准号: BK20140556)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangzq@ujs.edu.cn

的力,水池中的水分子在离心力的作用下能够进入振动的悬臂并且实现连续泵送^[19].最近,Wang等^[20]设计了一种纳米螺旋水泵,将螺旋纳米线嵌入碳纳米管中,工作时碳纳米管中的螺旋纳米线作自旋转运动,以此带动水池中的水分子发生定向移动,水的流量与螺旋纳米线的转速呈正相关.

截至目前,纳米泵设计的核心部件主要是碳纳米管和石墨烯的组合结构,这种结构并非由化学键连接构成,这在一定程度上加大了实验中定位和组装的难度.随着制备石墨烯碳纳米管复合结构的化学气相沉积法工艺的日渐成熟^[21,22],这种通过共价键将石墨烯和碳纳米管连接为一体的复合结构为纳米泵的设计提供了一种新的选择.当前对石墨烯碳纳米管复合结构的研究主要集中在热学、力学和吸附特性方面^[23,24],基于此复合结构中水分子流动特性的研究甚少.因此本文以石墨烯碳纳米管复合结构作为纳米通道,研究了压力驱动作用下水分子在该复合结构中的渗透特性.

2 模型和模拟方法

采用经典分子动力学(MD)方法对水在石墨烯碳纳米管复合结构中的运动特性进行了探索.模拟系统包括石墨烯碳纳米管复合结构、水和一层石墨烯挡板,如图1(a)所示.在模拟过程中,将石墨烯碳纳米管复合结构中上下两个石墨烯平板设置为

刚性,沿 z 轴正方向对系统下方的石墨烯片层施加不同压力来改变水池内部的压强,使水在压力驱动作用下通过石墨烯碳纳米管复合结构.石墨烯碳纳米管复合结构模型中采用的碳纳米管为(6,6)扶手椅型碳纳米管,管径为 8.14 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$),管长为 3 nm .系统中共包含2500个水分子,分子动力学模拟过程中选用TIP4P-EW水分子模型^[23],模拟单元的总尺寸为 $5.0 \text{ nm} \times 5.0 \text{ nm} \times 24.0 \text{ nm}$.考虑电场作用时,将相同电量的正负电荷分配到复合结构中碳纳米管的部分碳原子及其对角线上的碳原子上,使整个复合结构呈电中性,如图1(b)所示^[24].

所有分子动力学模拟的计算都是通过LAMMPS开源代码完成^[25].模拟计算在正则(NVT)系综下进行,系统温度通过Nose-Hoover恒温器维持在 300 K ,时间步长 2 fs .每次模拟的时间为 4.2 ns ,前 0.5 ns 是弛豫阶段,使整个系统达到热平衡状态,后面 3.7 ns 收集的数据用于分析研究. x 轴和 y 轴方向为周期性边界, z 轴方向为固定边界.水分子和碳原子之间的相互作用采用Lennard-Jones(LJ)势函数描述,长程静电相互作用使用PPPM(particle-particle particle-mesh)方法计算,其中LJ相互作用势参数为 $\sigma = 3.28218 \text{ \AA}$ 和 $\epsilon = 0.11831 \text{ kcal/mol}$ ^[24].LJ和库仑静电相互作用力之间的截断半径分别为 10 和 12 \AA .

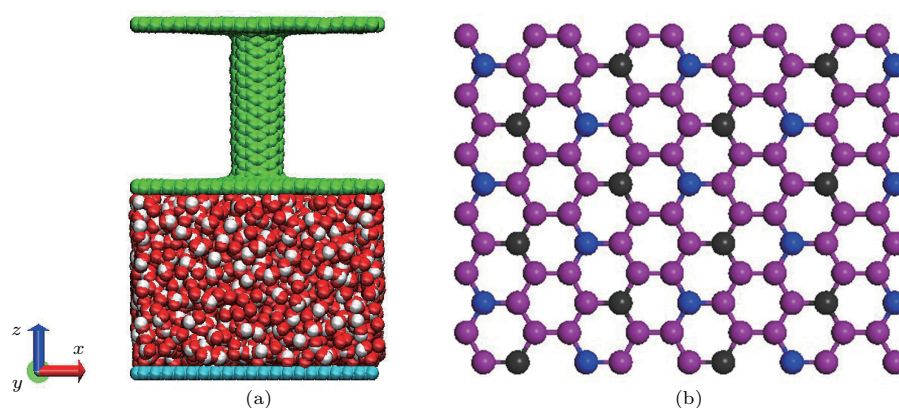


图1 (a) 压力驱动作用下水和石墨烯碳纳米管复合结构系统的分子动力学模型图(绿色为石墨烯碳纳米管复合结构,中间的红色和白色小球分别代表水分子中的氢原子和氧原子,青色为用来实现水池中压力变化的单层石墨烯);(b) 石墨烯碳纳米管复合结构中碳管局部所带电荷模型示意图(蓝色和黑色小球分别为带相同电量正电荷和负电荷的碳原子,其余紫色碳原子不带电)

Fig. 1. (a) Molecular dynamics model for pressure-driven water passing through CNT hybrid structure (the green component is the graphene-CNT hybrid structure, the red and white spheres in a block region are red hydrogen atoms and white oxygen atoms composing water molecules, the cyan plate is a single layered graphene sheet used to change the water pressure); (b) local view of the charged CNT model in the graphene-CNT hybrid structure with the equal positive and negative charges on carbon atoms (the blue and black spheres represent the carbon atoms with positive and negative charges, respectively, the purple carbon atoms are electrically neutral).

3 结果分析与讨论

石墨烯碳纳米管复合结构通过共价键将碳纳米管和石墨烯连结成一个整体. 为了探究该复合结构的特殊水分子渗透特性, 首先构建另外两种石墨烯碳纳米管组合模型, 并对比研究压力驱动作用下三种模型的渗透特性. 图2所示为三种石墨烯碳纳米管系统模型图, 从图中可以看出, 三种结构的主要区别在于(6,6)碳纳米管和上下两层石墨烯上孔边缘处的连接方式的差异. Case 1模型中, 碳管的上下边缘和上下两层石墨烯孔边缘处的碳原子并未通过共价键连结在一起, 模拟过程中上下两

层石墨烯和碳纳米管的上下边缘处被设置为刚性. Case 2模型中, 碳纳米管的上边缘与上层石墨烯孔边缘的碳原子并未通过共价键连结在一起, 但碳纳米管的下边缘与下层石墨烯孔边缘的碳原子通过共价键连结在一起. Case 3所代表的结构为石墨烯碳纳米管复合结构, 即碳纳米管上下边缘处的碳原子分别与上下两层石墨烯孔边缘处的碳原子通过共价键连结成一个整体. 为保证结果的准确性, 这三种结构除在连结方式上存在差异外, 其余条件均相同. 三种结构除碳纳米管中间部分, 其余部分均被设置为刚性, 两层石墨烯之间的距离(即碳管长度)约为3 nm.

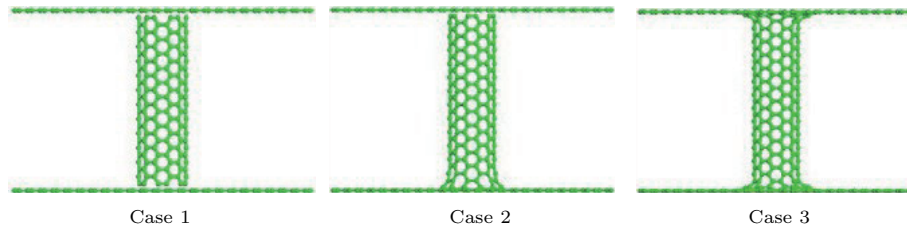


图2 三种石墨烯和碳纳米管组成的系统结构模型. Case 1: 碳管的边缘处和石墨烯被设置为刚性, 上下边缘均未与石墨烯通过共价键相连接; Case 2: 碳管仅下边缘和石墨烯通过共价键连结在一起; Case 3: 石墨烯碳纳米管复合结构

Fig. 2. Three typical composite structures composed of graphene sheets and CNT. Case 1: the two rigid ends of the CNT are assembled to the graphene pores directly without the chemical bonds; Case 2: the bottom end of the CNT is connected to the graphene pore with the chemical bond while the top rigid end is assembled to the top graphene pore without the chemical bonds; Case 3: the graphene-CNT hybrid structure, i.e., both ends of the CNT are connected to the graphene pores with the chemical bonds.

为了研究压强对水分子在不同石墨烯碳纳米管组合结构中的流动行为及渗透特性的影响, 对三种结构模型下方的水池分别施加50, 100, 150, 200 MPa的内部压强. 图3(a)所示为渗透水分子个数随模拟时间的变化曲线, 可以看出石墨烯碳纳米管复合结构(Case 3)在200 MPa压强下渗透的水分子个数明显多于其他两种结构. Case 1和Case 2两种石墨烯碳纳米管结构的渗透效果相近, 这也表明石墨烯碳纳米管复合结构(Case 3)在出口处结构的变化对水分子渗透效果的影响更加明显. 渗透率的定义为单位时间内渗透通过的水分子个数^[16]. 图3(b)描述了水分子的渗透率随压强的变化. 结果表明, 当压强低于100 MPa时, 很少有水分子渗透通过这三种复合结构; 当压强超过100 MPa时, 渗透通过的水分子明显增多且石墨烯碳纳米管复合结构(Case 3)水分子的渗透效果最为明显. 这表明石墨烯碳纳米管复合结构在相同压力驱动的作用下

比另外两种组合结构的渗透率更高.

为了探究通过共价键连结的复合结构Case 3和石墨烯碳纳米管组合结构Case 1在入口处对水分子渗透行为的影响, 对结构入口处进行了能障(potential of mean force, PMF)计算^[26], 即计算水分子沿着 z 轴方向通过模拟单元的各个位置时需要克服的能量 f_{PMF} . 其计算公式为 $f_{\text{PMF}} = -RT \ln[\rho(z)/\rho_0]$ ^[26], 其中 R 为气体常数, T 为温度, $\rho(z)$ 为模拟单元中水沿着 z 轴方向的密度, ρ_0 为水在常温常压下的密度. 为了简化计算并提高计算精度, 单独取出水分子入口处模型进行模拟, 如图4所示. 该模型盒子的尺寸为 $3.0 \text{ nm} \times 3.0 \text{ nm} \times 6.0 \text{ nm}$, 时间步长为1 fs, 模拟时间为10 ns, 前5 ns是弛豫阶段, 使整个系统达到热平衡状态, 取后5 ns的数据进行统计计算(图4(a)). 对所有水分子沿着 z 轴正方向施加一个给定的力使水池内的压强保持200 MPa^[27].

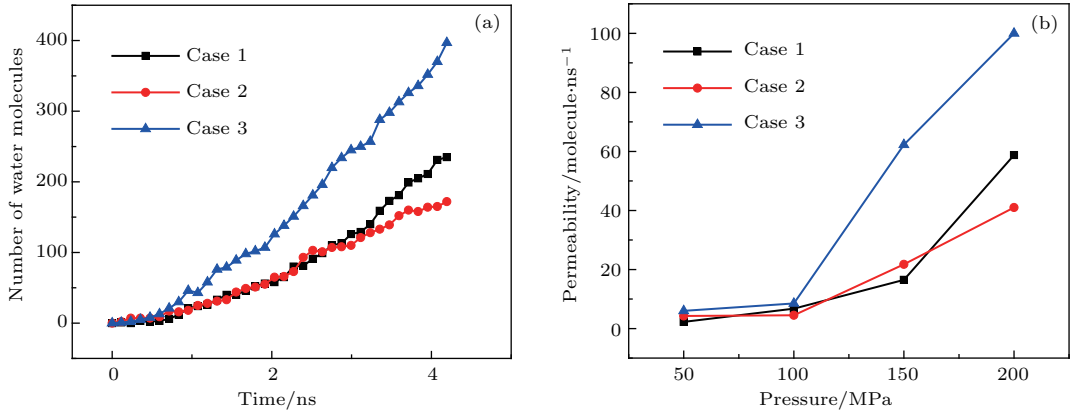


图3 (a) 三种不同的石墨烯碳纳米管结构模型在 200 MPa 压强下渗透通过的水分子个数随时间的变化; (b) 渗透率随压强的变化

Fig. 3. (a) Number of water molecules passing through the structured model as a function of time at 200 MPa for three different graphene-CNT models; (b) permeability versus water pressure.

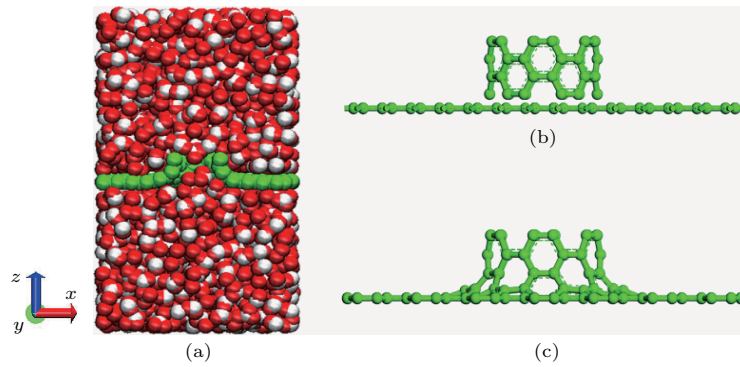


图4 (a) 计算水分子沿 z 轴方向通过各个位置时能障的分子动力学模型; (b) 石墨烯碳纳米管组合结构模型; (c) 石墨烯碳纳米管复合结构模型

Fig. 4. (a) MD model for calculating potential of mean force along the axial z direction of CNT; (b) graphene-CNT assembled structure; (c) graphene-CNT hybrid structure.

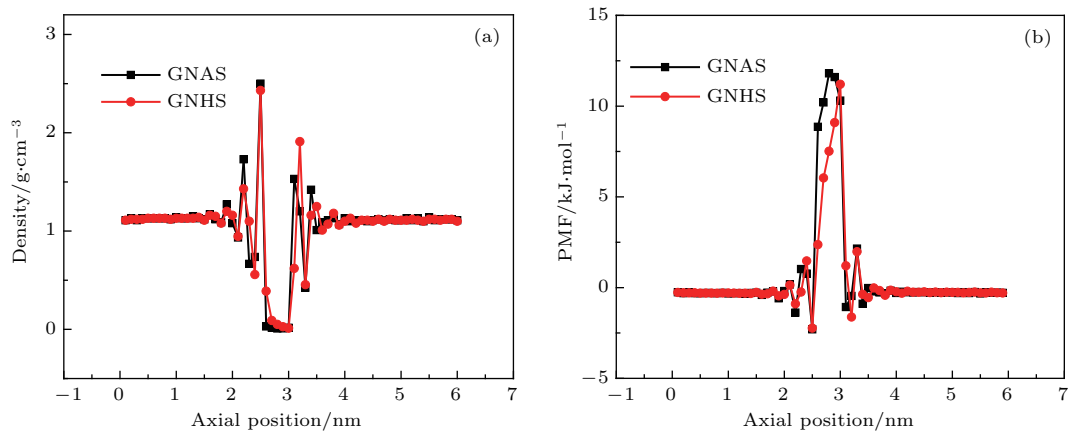


图5 两种石墨烯碳纳米管模型中 (a) 水分子沿碳管轴线 (z 轴) 方向的密度分布及 (b) 沿碳管轴线方向水分子运动的能障. GNAS: 石墨烯碳纳米管组合结构; GNHS: 石墨烯碳纳米管复合结构

Fig. 5. (a) Density distribution of the water molecules along the axial direction of CNT (z axis) and (b) PMF along the axial direction of CNT for two different graphene-CNT models. GNAS is the graphene-CNT assembled structure; GNHS is the graphene-CNT hybrid structure.

图5(a)和(b)分别统计了水分子沿模拟盒子 z 轴方向的密度分布和通过 z 轴各位置时的能障。

可以看出在靠近石墨烯碳管结构时,水的密度出现明显波动,在其余各位置水分子的密度基本一致,

说明水分子通过碳管管口处时出现了拥挤的现象. 图 5 (b) 表明水分子通过两种石墨烯碳纳米管结构附近时能障明显增加, 且通过共价键连结的石墨烯碳纳米管复合结构的能障低于未通过共价键连结的石墨烯碳纳米管组合结构. 说明水分子更容易通过石墨烯碳纳米管复合结构, 这也解释了在相同的压强下石墨烯碳纳米管复合结构的水分子渗透率明显高于石墨烯碳纳米管组合结构水分子渗透率的原因 (图 3).

水在石墨烯碳纳米管复合结构中的渗透特性可能受到环境参数的影响, 在控制水池内部压强为 200 MPa 的情况下, 研究了温度及电场作用对水分子渗透特性的影响. 图 6 (a) 描述了水分子渗透率随温度的变化情况, 该曲线表明水在复合结构中的渗透率随温度的升高而增大. 当温度低于 200 K

时, 几乎没有水分子渗透通过石墨烯碳纳米管复合结构; 当温度超过 200 K 时, 开始有水分子渗透通过石墨烯碳纳米管复合结构; 随着温度的继续升高, 水分子的渗透率近似呈线性增加. 考虑电场作用时, 通过改变石墨烯碳管复合结构中碳管上的碳原子所带电荷量的大小来改变电场强度. 结果表明, 随着电场强度的增加, 水的渗透率明显下降, 如图 6 (b) 所示. 说明电场强度的增加对水分子在复合结构中的渗透起阻碍作用. 设计基于石墨烯碳纳米管复合结构的纳米水泵时, 可以通过对碳管施加不同强度的电场来实现渗透性的调控. 同样, 考虑水分子沿 z 轴方向的密度分布和 PMF 随温度的变化, 对石墨烯碳纳米管复合结构的渗透规律进行解释. 从图 7 (a) 可以看出, 随着温度的升高, 水沿 z 轴方向的密度分布在碳管入水口附近出现了波动,

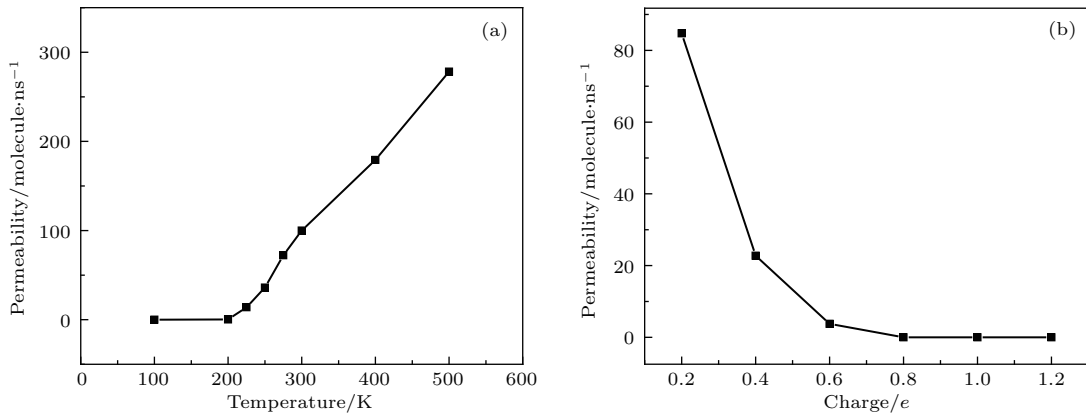


图 6 (a) 压强为 200 MPa 时水的渗透率随温度的变化曲线; (b) 压强为 200 MPa 时水的渗透率随碳管带电原子带电量的变化曲线

Fig. 6. (a) Variation in permeability of water with temperature at a pressure of 200 MPa; (b) Variation in permeability of water with the amount of charge carried by charged atoms of a carbon tube in a hybrid structure at a pressure of 200 MPa.

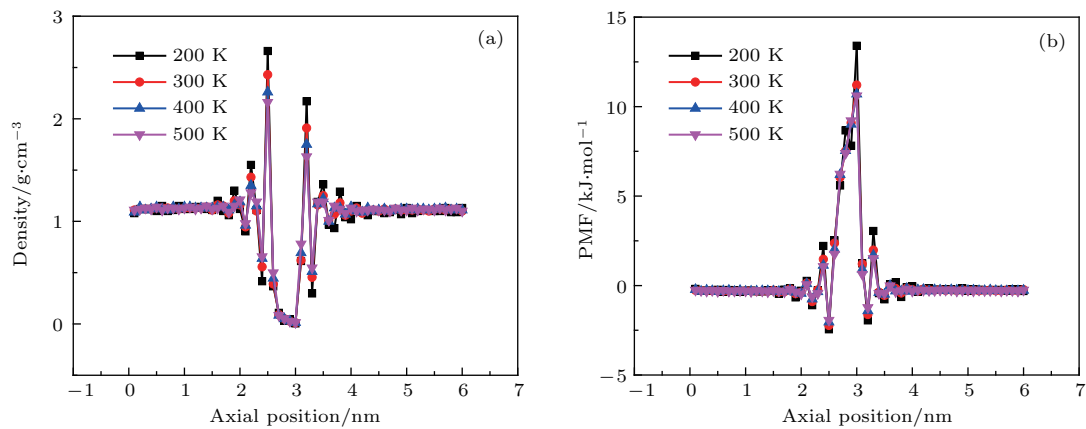


图 7 (a) 压强为 200 MPa 时水沿 z 轴方向的密度分布随温度的变化曲线; (b) 压强为 200 MPa 时水分子沿 z 轴方向转移的能障随温度的变化曲线

Fig. 7. (a) Density of water molecules at various positions in the z axis at a pressure of 200 MPa; (b) PMF along the z axis of CNT at a pressure of 200 MPa.

且波动峰值随温度的升高而降低; 温度为 200 K 时水分子在入口附近的能障明显高于其他温度的情况. 如图 7(b) 所示, 当温度从 300 K 升高到 500 K 时, 水分子通过复合结构入口的能障随着温度的升高呈缓慢降低的趋势. 以上结果一方面证实了温度的升高可以降低水在石墨烯/碳管界面的类固体效应(图 7(a)), 从而减小了流固界面的摩擦, 增大了水流的边界滑移, 进而提升了水在复合结构中的渗透率; 另一方面, 温度的升高即为水分子动能的增加, 明显降低了复合结构入水口的能障(图 7(b)), 且在当前压强下渗透临界温度为 200 K 时的能障最高; 当突破该临界温度后, 温度对能障的影响减弱. 对于施加电场情况下的能障计算, 由于对石墨烯碳纳米管复合结构中的碳管部分施加电场, 所以统计了原子带电量为 0.2e, 0.4e, 0.6e, 0.8e 情况下, 水分子沿 z 轴方向通过碳管部分的平均能障依次为 13.63, 13.77, 14.33, 15.14 kJ/mol. 可以看出带电原子的带电量越大, 水分子通过的能障越大, 也就越难通过.

在单通道水分子渗透的基础上, 对水在双碳管复合结构中的渗透行为进行了研究. 图 8(a) 所示为调整双碳管轴心距 d 得到的水的渗透率在不同轴心距下的变化情况. 研究采用的双碳管轴心距 d 分别为 0.98, 1.7, 2.4, 3.4, 4.1 nm, 能够发现当两管轴心距低于 2.4 nm 时水的渗透率缓慢降低, 但高于单通道水分子渗透率(约 100 molecule·ns⁻¹) 的两倍, d 为 3.4 nm 时渗透率进一步降低且会逐渐接近单通道石墨烯碳纳米管复合结构渗透率的两倍(图 8(b)). 随着轴心距 d 的继续增大, 渗透率逐渐降低. 主要原因在于轴心距的变化会引起两个碳管与石墨烯连接处的结构变化(图 8(b)), 从而导致能障的变化. 为了探究双碳管复合结构轴心距 d 对水分子在入口处渗透特性的影响, 计算了水分子沿 z 轴正方向通过双碳管复合结构的能障, 如图 9 所示. 此处截取双碳管复合结构入口处作为模型, 加压方式与图 4(a) 所示相同, 模拟过程中水压保持 200 MPa. 可以看出水分子在双碳管复合结构入口附近的能障随碳管轴心距 d 的增加而增大, 从而导致水分子的渗透率随碳管轴心距的增加而降低. 为了清晰地观察水在入口处能障随轴心距的变化, 表 1 给出了水分子通过管口处 (2.3—2.8 nm) 的

PMF 数据, 可以看出轴心距越大, 水分子在入口附近的能障越大.

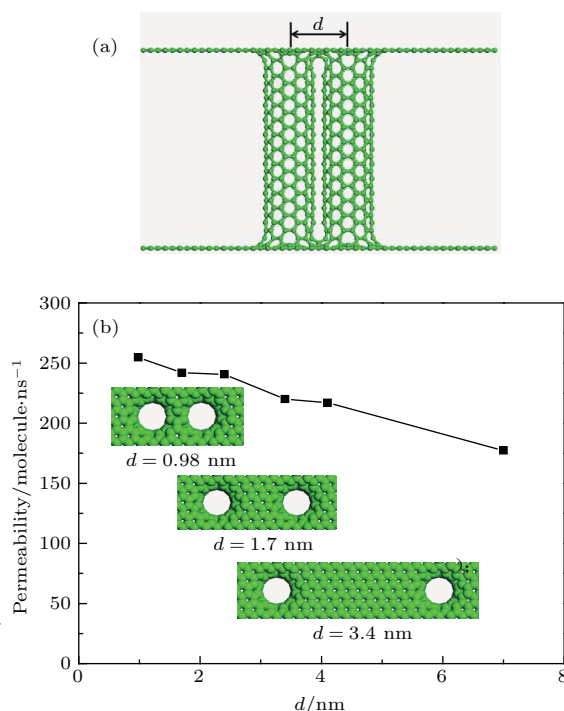


图 8 (a) 双碳管复合结构(两石墨烯片之间的距离为 3 nm); (b) 压强为 200 MPa 时水的渗透率随轴心距的变化曲线

Fig. 8. (a) Double CNTs in hybrid structure with the distance between two graphene sheets of 3 nm; (b) permeability of water varies with the distance between two carbon nanotubes' axes when the pressure is 200 MPa.

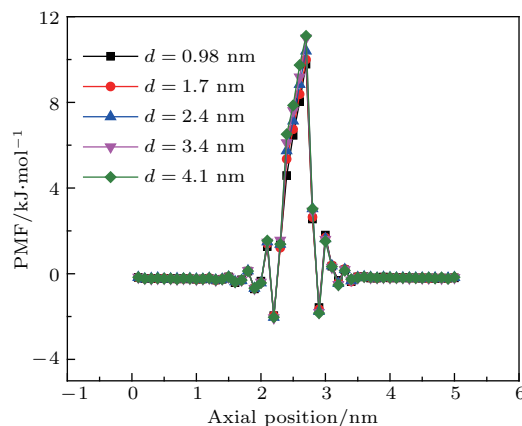


图 9 压强为 200 MPa 时水分子沿 z 轴方向通过不同轴心距双碳管复合结构的能障

Fig. 9. PMF along z axis for the double-CNT hybrid structure with different axis spacings when the pressure is 200 MPa.

表1 压强为200 MPa时水分子沿 z 轴方向(图9中2.3—2.8 nm)通过不同轴心距双碳管复合结构的能障
Table 1. PMF along z axis (2.3–2.8 nm in Fig. 9) for the double-CNT hybrid structure with different axis spacings when the pressure is 200 MPa.

Axial position/nm	PMF /kJ·mol ⁻¹				
	$d = 0.98$ nm	$d = 1.7$ nm	$d = 2.4$ nm	$d = 3.4$ nm	$d = 4.1$ nm
2.3	1.35	1.21	1.38	1.56	1.38
2.4	4.58	5.35	5.74	6.11	6.51
2.5	6.46	6.74	7.13	7.61	7.86
2.6	8.03	8.38	8.84	9.18	9.74
2.7	9.78	10.0	10.4	11.0	11.1
2.8	2.55	2.64	3.04	2.92	3.03

4 结 论

以石墨烯碳纳米管复合结构为渗透薄膜,研究了压力驱动作用下水在石墨烯碳纳米管复合结构中的渗透特性. 通过与石墨烯碳管组合结构进行对比,揭示了复合结构渗透性优于组合结构的本质原因,并考虑了水压、温度、电场和双管轴心距对水在复合结构中渗透特性的影响规律. 水的压强越大,温度越高,水分子渗透通过石墨烯碳纳米管复合结构的渗透率越高;对复合结构的碳管施加电场时,水的渗透性随着电场强度的增加而降低. 通过计算水分子在通过复合结构时所克服的能障,解释了复合结构中入口处构型、温度、电场对水渗透特性的影响机理. 在研究水渗透通过单通道石墨烯碳纳米管复合结构的基础上,也对石墨烯双碳管复合结构的情况进行了探索. 在双碳管复合结构的轴心距较小时,水的渗透率明显高于单通道石墨烯碳纳米管复合结构的两倍,随着轴心距的进一步扩大,水通过复合结构中碳管通道单位横截面积的渗透率与单碳管复合结构时一致. 该研究结果将为纳米尺度基于低维碳材料的流体器件设计提供理论依据.

参考文献

- [1] Yang Y L, Li X Y, Jiang J L, Du H L, Zhao L N, Zhao Y L 2010 *ACS Nano* **4** 5755
- [2] de Groot B L, Grubmüller H 2001 *Science* **294** 2353
- [3] Lijima S 1991 *Nature* **345** 56
- [4] Wildoer J W G, Venema L C, Rinzler A G, Smalley R E, Dekker C 1998 *Nature* **391** 59
- [5] Hong Y C, Shin D H, Uhm H S 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5025
- [6] Xia K L, Jian M Q, Zhang Y Y 2016 *Acta Phys. Chim. Sin.* **32** 2427 (in Chinese) [夏凯伦, 蹇木强, 张莹莹 2016 物理化学学报 **32** 2427]
- [7] Pagona G, Tagmatarchis N 2006 *Curr. Med. Chem.* **13** 1789
- [8] Sun L G, He X Q, Lu J 2016 *NPJ Comput. Mater.* **2** 16004
- [9] Wang X, Sparkman J, Gou J H 2017 *Compos. Commun.* **3** 1
- [10] Rinne K F, Gekle S, Bonthuis D J, Netz R R 2012 *Nano Lett.* **12** 1780
- [11] Cao P, Luo C L, Chen G H, Han D R, Zhu X F, Dai Y F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 116101 (in Chinese) [曹平, 罗成林, 陈贵虎, 韩典荣, 朱兴凤, 戴亚飞 2015 物理学报 **64** 116101]
- [12] Longhurst M J, Quirke N 2007 *Nano Lett.* **7** 3324
- [13] Zhang Z Q, Dong X, Ye H F, Cheng G G, Ding J N, Ling Z Y 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 074307
- [14] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
- [15] Li J Y, Gong X J, Lu H J, Li D, Fang H P, Zhou R H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 3687
- [16] Zuo G C, Shen R, Ma S J, Guo W L 2009 *ACS Nano* **4** 205
- [17] Gong X J, Li J Y, Lu H J, Wan R Z, Li J C, Hu J, Fang H P 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 709
- [18] Cao G X, Qiao Y, Zhou Q L, Chen X 2008 *Philos. Mag. Lett.* **88** 371
- [19] Qiu H, Shen R, Guo W L 2011 *Nano Res.* **4** 284
- [20] Wang L Y, Wu H A, Wang F C 2017 *Sci. Rep.* **7** 41717
- [21] Zhu Y, Li L, Zhang C G, Casillas G, Sun Z Z, Yan Z, Ruan G D, Peng Z W, Raji A R O, Kittrell C, Hauge R H, Tour J M 2012 *Nat. Commun.* **3** 1225
- [22] Kim Y S, Kumar K, Fisher F T, Yang E H 2011 *Nanotechnology* **23** 015301
- [23] Plimpton S J 1995 *Comput. Phys.* **117** 1
- [24] Zhang Z Q, Ye H F, Liu Z, Ding J N, Cheng G G, Ling Z Y, Zheng Y G, Wang L, Wang J B 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 114304
- [25] Horn H W, Swope W C, Pitera J W, Madura J D, Dick T J, Hura G L, Head-Gordon T 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 9665
- [26] Wang Y H, He Z J, Gupta K M, Shi Q, Lui R F 2017 *Carbon* **116** 120
- [27] Zhu F Q, Tajkhorshid E, Schulten K 2002 *Biophys. J.* **83** 154

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure*

Zhang Zhong-Qiang^{1)2)3)†} Li Chong¹⁾ Liu Han-Lun¹⁾ Ge Dao-Han¹⁾
Cheng Guang-Gui¹⁾ Ding Jian-Ning¹⁾²⁾

1) (*Micro/Nano Science & Technology Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

2) (*Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

3) (*State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 10 November 2017; revised manuscript received 22 December 2017)

Abstract

In this paper, the classical molecular dynamics method is used to investigate the permeability of pressure-driven water fluid in the hybrid structure of graphene-carbon nanotube (CNT). The results indicate that the permeability of water molecules for the hybrid structure of graphene-CNT is obviously higher than that for the assembled structure of graphene-CNT. The combination between the graphene sheet and CNT in the hybrid structure is found to be a key point to improve the permeability of water molecules. Subsequently, the potential of mean force (PMF) is calculated in order to explain the influences of the combined structure on the permeabilities for the water fluid passing through both the hybrid and assembled graphene-CNT structures. The result shows that the PMF for the water molecules penetrating through the assembled structure is larger than that for the hybrid structure appreciably. It implies that the structure of the combined chemical bonds in the hybrid structure can efficiently improve the permeability of water molecules. As for the water penetrating through the hybrid structured graphene-CNT, the permeability of water increases with water pressure rising, and decreases with the electric field intensity increasing. The water molecules cannot pass through the proposed hybrid structure below a pressure threshold of 100 MPa. The permeability of water in the hybrid structure decreases with the increasing charge quantity on CNT below a threshold of $0.8e$. The PMF for water penetrating through the hybrid structure decreases with charge quantity decreasing. The results suggest that the water permeability can be controlled by regulating the water pressure and the electric field intensity. Furthermore, the influences of the temperature and the axis spacing of two CNTs in the hybrid structure on the water permeability are considered. The permeability of water in the hybrid structure increases with the increasing temperature above a threshold of 200 K. The PMF for water penetrating through the hybrid structure increases with the decreasing temperature. Interestingly, the water permeability decreases with the increasing axis spacing. As the axial spacing increases, the water permeability decreases gradually and even approaches to two times of the permeability in the case of the hybrid structure with a single CNT channel. The findings can provide a theoretical basis for designing nanopumps or osmotic membranes based on the graphene-CNT hybrid structures.

Keywords: graphene-carbon nanotube hybrid structures, water, permeability, molecular dynamics

PACS: 61.48.De, 02.70.Ns, 66.10.Ed

DOI: [10.7498/aps.67.20172424](https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11472117, 11372298, 11672063) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20140556).

† Corresponding author. E-mail: zhangzq@ujs.edu.cn