

## 硅基材料界面石墨烯片层运动行为及其摩擦特性

陆海林 段芳莉

## Motion behavior of graphene sheets and friction characteristics between the interfaces of silicon-based materials

Lu Hai-Lin Duan Fang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 143101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210088

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210088>

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

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>

氧化石墨烯褶皱行为与结构的分子模拟研究

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

物理学报. 2020, 69(19): 193102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200651>

石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

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

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

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>

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>

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>

## 硅基材料界面石墨烯片层运动行为及其摩擦特性\*

陆海林 段芳莉†

(重庆大学, 机械传动国家重点实验室, 重庆 400030)

(2021年1月14日收到; 2021年2月21日收到修改稿)

应用从头算分子动力学方法, 模拟了在挤压剪切作用下石墨烯片层作为润滑剂添加于硅基材料界面的摩擦过程, 研究了水分子和石墨烯表面氧化对石墨烯片层运动行为的影响. 干燥环境下, 压强较大时单纯石墨烯片层才会出现滑移, 而氧化石墨烯片层在低压强下就开始滑移. 潮湿环境下, 界面结构影响水分子的整体分布和运动状态, 而水分子的运动状态又影响氧化石墨烯片层的运动行为. 由于二氧化硅表面羟基取向角较大, 使得水分子在挤压剪切作用下偶极矩角变大, 从而导致其与氧化石墨烯片层之间的结合强度削弱, 二者之间出现相对滑移. 石墨烯片层运动行为的改变引起了剪切面的转变. 通过对石墨烯片层沿滑移方向上的速度波动幅度的分析, 发现其与摩擦系数之间存在正相关性.

**关键词:** 氧化石墨烯, 水, 二氧化硅, 从头算分子动力学

**PACS:** 31.15.xv, 68.65.Pq, 68.08.De, 82.30.Rs

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210088

## 1 引言

近年来微纳机电系统 (micro/nano-electro-mechanical systems, MEMS/NEMS) 的能效和耐用性得到了广泛的研究. 当 MEMS/NEMS 中的两个组件接触时, 由于摩擦学问题 (如粘附、摩擦和磨损) 而发生故障的可能性增加. 硅基材料作为其中重要的组成部分<sup>[1]</sup>, 其摩擦学特性强烈地依赖于环境条件, 包括温度、压力和相对湿度等, 得到了广泛的研究. 由于 MEMS/NEMS 表面积与体积的比例在微观尺度上很大, 摩擦和磨损对微观尺度设备的影响较为复杂, 使得传统的润滑方法失效<sup>[2]</sup>. 实验中通常考虑在摩擦界面之间添加固体润滑剂来避免组件的直接接触<sup>[3]</sup>, 使得摩擦界面发生了改变, 从而改善了界面摩擦学特性.

单纯石墨烯 (pristine graphene, PG) 由于其优异的力学性能和摩擦学特性, 且不会对环境造成

任何污染, 近年来被广泛地应用于固体润滑剂. Koenig 等<sup>[4]</sup> 研究发现单层或多层 PG 片层与二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 基底接触时的粘附能大于传统的微机械结构的粘附能, 这表明 PG 片层很容易附着在 MEMS/NEMS 构件基底上. 由于石墨烯难以制备, 通常考虑对其进行改性, 各种功能化石墨烯, 如氟化、氢化和氧化石墨烯, 也得到了广泛的研究<sup>[5-8]</sup>. 在功能化石墨烯中, 氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 因其制备工艺简单、改性可行性好而备受关注<sup>[8]</sup>. GO 中含有大量的含氧官能团, 使其具有亲水性和良好的表面活性, 并可通过化学作用进行修饰. 与 PG 相比, GO 的含氧官能团可能增强滑动阻力, 从而增大摩擦系数.

环境相对湿度作为重要的环境条件, 不仅影响硅基材料直接接触时的摩擦学特性, 也将对固体润滑剂石墨烯片层的润滑效果产生影响<sup>[9]</sup>. Kim 等<sup>[10]</sup> 通过实验发现, 承压水层的黏度比自由水黏度高  $10^8$  倍以上, 水在不同压力下表现出不同的运动状

\* 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

态. Ramin 等<sup>[11]</sup>通过模拟研究了自组装单层膜与基底(金属、SiO<sub>2</sub>等)之间的水的结构和动力学行为,结果表明水在高压下的润滑性能降低. Ootani 等<sup>[12]</sup>通过模拟研究了相对湿度对 SiO<sub>2</sub> 界面摩擦化学磨损机理的影响,发现水分子促进或抑制界面摩擦化学磨损取决于水分子数量. 相对湿度对 PG 摩擦学特性的影响也是一个长期存在的问题,阻碍了 PG 的广泛应用,促使许多研究者探索摩擦过程中该材料在水分子作用下的润滑机理<sup>[13]</sup>、自有序结构的形成<sup>[14]</sup>以及层滑过程的机理. 此外, GO 也是一种很好的湿敏材料. 以往对 GO 摩擦学特性的研究表明,在摩擦过程中水分子将与含氧官能团发生强烈的相互作用.

无论是水分子还是石墨烯片层,作为硅基材料界面插入的第三体,其运动行为将会对界面摩擦学特性产生重要影响. 由于很难通过实验直接监测滑动界面第三体的运动行为,计算模拟已经被广泛用来从原子级角度理解界面的摩擦行为. Lee 等<sup>[15]</sup>应用密度泛函理论(density functional theory, DFT)研究发现石墨烯与基底之间插入的水分子越多,振动频率越大,导致摩擦系数也越大. 当前应用反应分子动力学模拟研究第三体的运动行为对界面摩擦学特性影响的文章较多. Wang 等<sup>[16]</sup>模拟结果表明,水分子的取向影响其与固体界面之间的结合强度,当水分子呈“平躺”状态时,其与基底之间的结合强度最大. Cheng 等<sup>[17]</sup>模拟结果表明,对于不相称的石墨烯片层接触,由于插入分子与滑动片层直接相互作用而产生的阻力占据了主要的能量耗散. van Wijk 等<sup>[18]</sup>模拟结果表明,与完整的石墨层相比,石墨片在石墨层之间的非同步滑移可以降低摩擦. 然而,基于经验力场的反应分子动力学模拟在很大程度上依赖于经验参数,不足以准确描述反应性增强条件下发生的摩擦化学反应. 大规模的从头算分子动力学模拟通常从电子结构角度来解释摩擦化学反应,是一种更合适的方法. Levita 等<sup>[19]</sup>通过在碳膜上掺杂硅原子来改变界面结构,发现掺杂硅原子的表面的亲水性增强,吸附并带动水分子薄膜向前滑移. 然而,当前关注硅基材料界面石墨烯片层运动行为及其对摩擦特性影响的文章还较少. 本文应用大规模从头算分子动力学方法模拟了在挤压剪切作用下石墨烯片层作为润滑剂添加于硅基材料界面的摩擦过程,研究了干燥和潮湿环境下 PG 和 GO 片层的运动行为. 通过实时监测界面

原子结构和水分子的运动状态演变,分析了影响石墨烯片层运动行为的机制和剪切面的转变. 同时,通过分析石墨烯片层沿滑移方向上的速度波动幅度,研究了石墨烯片层运动行为对界面摩擦特性的影响.

## 2 模拟方法

本文应用基于 Car Parrinello 方法<sup>[20]</sup>的从头算分子动力学(*ab initio* molecular dynamics, AIMD),利用 QUANTUM ESPRESSO 软件<sup>[21]</sup>进行计算模拟. 应用 DFT 计算了电子结构,赝势采用超软赝势(ultrasoft pseudopotential, USPP),交换关联能采用(Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE),范德瓦耳斯作用力采用半经验方法 DFT-D2 来进行校正. 在动力学模拟过程中,离子自由度和电子自由度同时演变. 电子假定质量设为 400.0 atomic units (a.u.),截断能设为 25 Ry,时间步长设为 5 a.u. (0.12 fs),采用 Nose-Hoover 恒温器将温度控制在 300 K. 氘被用来代替氢,以避免在模拟过程中电子自由度和离子自由度之间的非物理耦合. 边界条件设为周期性边界,竖直方向上的真空层高度约为 2 nm. 先对模型进行充分的弛豫,得到合理的稳定构型,采用边加载边滑动的方式进行动力学模拟.

建模如图 1(a)所示,分别用红色、蓝色、白色、黄色表示 O, C, H, Si 原子. SiO<sub>2</sub> 基底均采用 2 × 2 超胞建模,超胞的晶面为 (001) 面,上下表面均采用全羟基进行钝化. 上、下基底各含有 72 个原子(其中, O 原子 40 个, Si 原子 16 个, H 原子 16 个),晶格参数如下:  $a = 0.9826$  nm,  $b = 0.9826$  nm,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 120.0^\circ$ . 红色虚线代表氢键,用几何准则定义了氢键:供体原子和受体原子之间的截止距离为 0.35 nm,截止角度为 45°<sup>[22]</sup>. 图 1(b), (c) 分别给出了 SiO<sub>2</sub> 基底全羟基钝化表面的结构和氧化率为 50% 的 GO 片层的结构,二者表面羟基数密度均为 9.57 个/(nm<sup>2</sup>). GO 片层的结构是参考 DFT 计算所得较稳定的结构<sup>[23]</sup>,在部分位点对位相反位置运用羟基对 GO 片层进行氧化. 将石墨烯片层添加于 SiO<sub>2</sub> 上、下基底之间,晶格匹配率控制在 2% 以内. 通过在 SiO<sub>2</sub> 上基底与石墨烯片层之间添加水分子来模拟环境相对湿度. 实验中制备石墨烯润滑剂时,通常将石墨烯片层沉积在下基底表面,潮湿环境下的水分子通常分布于

石墨烯片层与上基底之间<sup>[3,9]</sup>. 估算水分子的范德瓦耳斯直径约为 0.3 nm<sup>[24]</sup>, 添加 12 个水分子的覆盖比例为 100%. 固定下基底最下层的 Si 原子的位置, 设置上基底最上层 Si 原子沿滑移方向 (X 方向) 的速度恒定为 0.2 nm/ps(200 m/s), 沿加载方向 (Z 方向) 的速度恒定为 0.05 nm/ps(50 m/s),

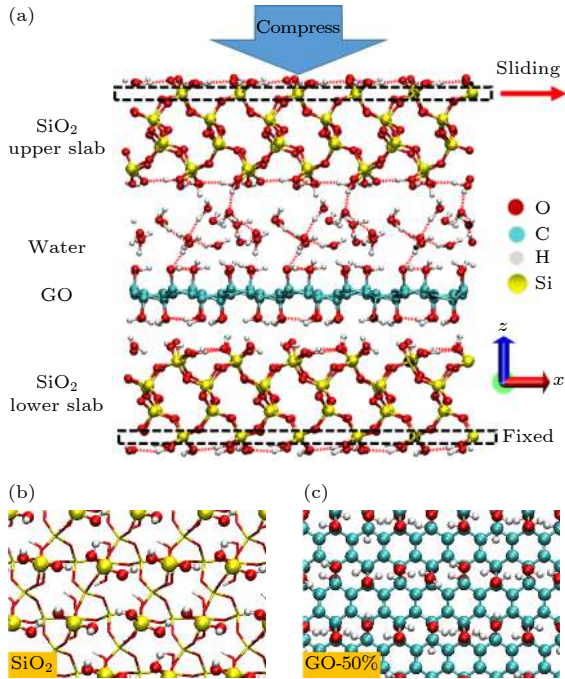


图 1 (a) 原子构型图; (b) 全羟基钝化的 SiO<sub>2</sub> 表面结构; (c) 氧化率为 50% 的 GO 片层结构  
Fig. 1. (a) Atomic configuration; (b) surface structure of SiO<sub>2</sub> with all hydroxyl passivation; (c) GO sheet structure with oxidation rate of 50%.

Y 方向位置固定. 计算下基底所受到的法向力为载荷, 沿滑动方向上的力为摩擦力. 考虑到晶体 SiO<sub>2</sub> 的屈服强度为 8.4 GPa, 过大的载荷会导致界面摩擦化学现象失真, 所以本文只研究压强为 0—8 GPa 内的动力学过程. 所有原子轨迹可视化显示均采用 VMD 软件<sup>[25]</sup>, Si—O 键, O—H 键, C—O 键和 C—C 键键长分别设置为 0.18, 0.12, 0.16 和 0.16 nm.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 干燥环境

##### 3.1.1 剪切面转变

剪切面间的相互作用是影响界面摩擦特性的一个重要因素, 在固体润滑条件下实现超低摩擦的先决条件通常是具有较弱界面相互作用的滑移面<sup>[26]</sup>. 在加载-滑移过程中, 石墨烯片层可能表现出复杂的运动行为, 导致剪切面发生转变. 由石墨烯片层与 SiO<sub>2</sub> 上、下基底表面之间的相对位移, 可以判断在滑动过程中剪切面发生在哪里. 图 2 给出了干燥环境下, 上基底和石墨烯片层沿滑移方向上的位移随压强变化的曲线, 图中灰色虚线对应石墨烯片层运动状态发生转变时的临界压强. 在 Gr/H<sub>2</sub>O-0 模型中 (图 2(a)), 当压强较小时, PG 片层只保持小范围的波动; 当压强增大到大约 3 GPa 时, PG 片层开始逐渐随上基底向前滑移. 随着压

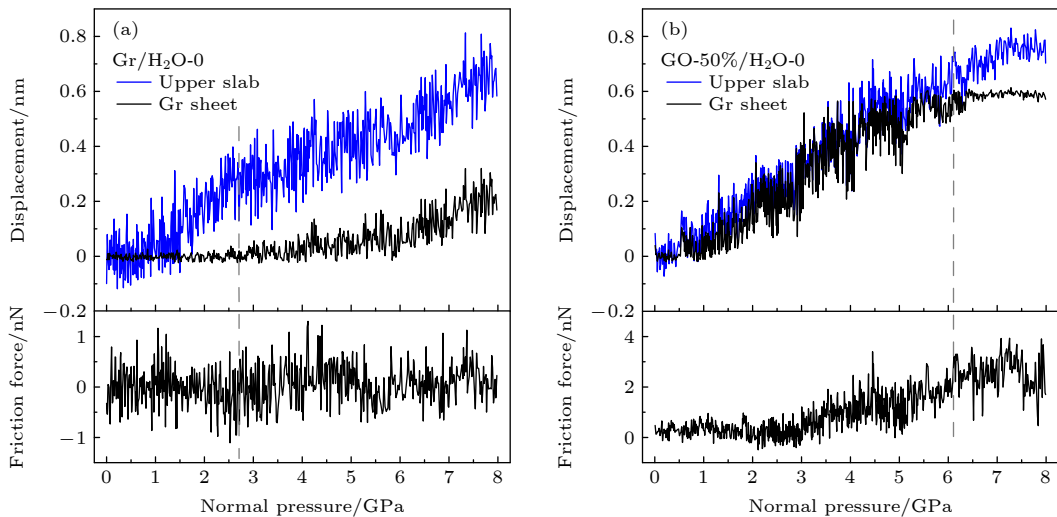


图 2 干燥环境下 SiO<sub>2</sub> 上基底和石墨烯片层沿滑移方向上的位移以及摩擦力随压强的变化情况 (a) Gr/H<sub>2</sub>O-0 模型; (b) GO-50%/H<sub>2</sub>O-0 模型  
Fig. 2. Displacements of the SiO<sub>2</sub> upper slab and the graphene sheet by the slide direction and friction force change with pressure of (a) Gr/H<sub>2</sub>O-0 and (b) GO-50%/H<sub>2</sub>O-0 model in a dry environment.

强的增大,可以看出,在较小载荷下滑移,剪切面仅发生在上基底/PG片层之间;而在较大载荷下,PG片层/下基底之间也有一定程度的相对滑移.在GO-50%/H<sub>2</sub>O-0模型中(图2(b)),当压强较小时,GO片层就随上基底向前滑移;当压强增大到约6 GPa时,GO片层不再随上基底向前滑移,只保持小范围的波动.随着压强的增大,可以看出,在较小载荷下滑移,剪切面主要发生在下基底/GO片层之间;而在较大载荷下,仅发生在上基底/GO片层之间.

在Gr/H<sub>2</sub>O-0模型中,界面之间主要是较弱的范德瓦耳斯力起作用<sup>[27]</sup>.当压强较小时,PG片层感受到的作用力较小,不随上基底向前滑移.随着压强的增大,PG片层感受到的作用力也增大,促使上基底逐渐带动PG片层向前滑移.而在GO-50%/H<sub>2</sub>O-0模型中,由于SiO<sub>2</sub>基底和GO片层表面都有羟基官能团,二者之间存在较为复杂的相互作用.SiO<sub>2</sub>上、下基底不同的运动状态使得表面羟基的结构有所区别,从而导致GO片层上、下表面受力有所区别.图3分别显示了当压强为2 GPa和7 GPa时的摩擦界面原子构型图,可以看到由于上、下基底分别处于运动和静止状态,导致GO片层与上、下基底表面之间形成了不同特点的界面原子构型.当压强为2 GPa时(图3(a)),运动的上基底表面羟基方向一致,使得GO片层受到统一的沿滑移方向上的动力.然而,下基底是静止的,其表面羟基方向各异,这样导致GO片层受到的力既有阻力也有动力,最终导致合力较小.正是因为GO片层受到来自上基底的统一且较大的动力,从而向前滑移.而当压强增大到约6 GPa时(图3(b)),界面间距减小到一定程度,GO片层下表面的羟基嵌入下基底表面中,界面羟基之间发生了机械互锁,导致GO片层吸附在下基底表面.机械互锁会

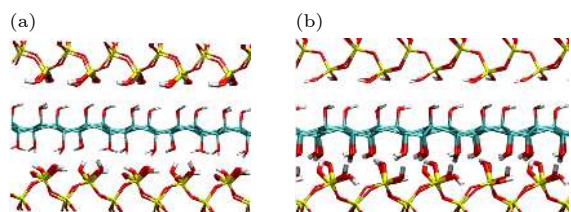


图3 (a) GO-50%/H<sub>2</sub>O-0模型的界面原子构型图2 GPa; (b) 7 GPa

Fig. 3. Interface atomic configuration of GO-50%/H<sub>2</sub>O-0 model under pressure of (a) 2 GPa and (b) 7 GPa.

导致原子的受力发生显著的突变.对GO片层下表面部分羟基上的O原子沿滑移方向上的受力进行分析,发现当压强增大到约6 GPa时,受力明显发生了突变.

## 3.2 潮湿环境

### 3.2.1 界面水分子行为

在潮湿环境下SiO<sub>2</sub>基底和GO片层表面对环境水分子的吸附极为敏感,且在滑移过程中吸附水分子被限制在接触区域,从而在接触区域同时存在水分子和石墨烯片层<sup>[28]</sup>.水分子的分布情况和状态反映了其作为中间介质时层间动量转移的动力学过程<sup>[29]</sup>,也将对剪切面的转变产生影响.本工作首先研究水分子的整体分布情况,图4给出了当压强为5 GPa时的原子构型.在Gr/H<sub>2</sub>O-12模型中,水分子只吸附在上基底表面,而远离PG片层表面(图4(a)).在GO-50%/H<sub>2</sub>O-12模型中,水分子既吸附于上基底表面,也吸附于GO片层表面,均匀分布于空间中(图4(b)).PG片层表面是疏水性的,而SiO<sub>2</sub>基底和GO片层表面覆盖着羟基,使其具有一定的亲水性,这就导致了水分子整体分布的差异.Yang等<sup>[30]</sup>也应用DFT模拟研究SiO<sub>2</sub>基底表面水分子的运动行为.结果表明,当水吸附在羟基化表面时,SiO<sub>2</sub>基底表面羟基之间的弱氢键被打破,与水分子之间形成新的氢键.

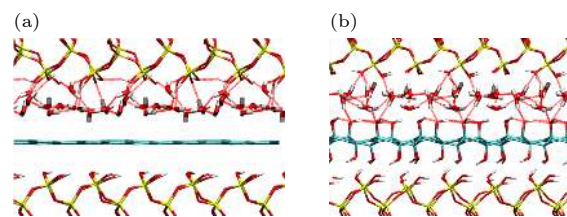


图4 压强为5 GPa时界面水分子的分布状态 (a) Gr/H<sub>2</sub>O-12模型; (b) GO-50%/H<sub>2</sub>O-12模型

Fig. 4. Distribution of water molecules at the interface in the model of (a) Gr/H<sub>2</sub>O-12 and (b) GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 under a pressure of 5 GPa.

滑移过程中的挤压和剪切作用可能导致界面水分子的取向发生改变.采用偶极矩角表征水分子的取向,定义为由水分子中O原子指向两个H原子质心的向量与Z轴正向的夹角.图5(a), (b)给出了压强为1 GPa和8 GPa时水分子偶极矩角分布曲线和偶极矩角表征示意图.对曲线进行拟合得到峰值,表示出现概率较大的偶极矩角,分别如图

中灰色和粉色虚线所示. 在 Gr/H<sub>2</sub>O-12 模型中, 压强对水分子的取向分布没有明显的影响, 较多的水分子偶极矩角分布在 87.5°和 82.4°附近, 水分子呈“平躺”状态. 在 GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 模型中, 压强对水分子的取向分布有明显的影响, 当压强为 1 GPa 时, 水分子偶极矩角更多地分布在 88.3°附近. 而当

压强为 8 GPa 时, 水分子偶极矩角更多地分布在 68.3°附近, 水分子呈略微“竖起”状态. 在整个加载-滑动过程中水分子偶极矩角拟合峰值随压强的变化曲线如图 5(c) 所示. 结果表明, 在 Gr/H<sub>2</sub>O-12 模型中, 随着压强的增大, 偶极矩角峰值变化幅度较小. 在 GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 模型中, 偶极矩角峰值随着压强的增大而减小; 当压强增大到约 4 GPa 时, 峰值由 88°下降到 68°后基本保持不变. Bonnaud 等 [31] 研究了全羟基化 β-方石英 (001) 晶面间的受限水, 发现靠近表面的水分子倾向于形成 H 原子指向表面的取向, 也说明了界面水分子取向有规律地分布.

在 GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 模型中, 分别由 SiO<sub>2</sub> 上基底和 GO 片层与水分子之间形成氢键, 而氢键数量的变化引起水分子取向角的变化. 界面存在 4 种类型界面氢键 (图 6(a)). 为了简洁地指代这 4 种界面氢键, 做如下定义: 例如 O<sub>G</sub>-H<sub>W</sub>, 表示 GO 片层表面羟基上的 O 原子与水分子中 H 原子间形成的氢键 (其中 S, W 和 G 分别指代 SiO<sub>2</sub> 上基底表面羟基、水分子和 GO 片层表面羟基). 图 6(b) 和图 6(c) 分别给出这 4 种界面氢键数量随压强的变化曲线. 结果表明, 随着压强的增大, O<sub>S</sub>-H<sub>W</sub> 氢键数量也逐渐增大; 当压强增大到约 4 GPa 时, 数量不再有明显增大的趋势, 转折点如图中灰色虚线所示. 其他 3 种氢键的数量虽然有波动, 但无明显增大的趋势. 氢键数量这样的变化趋势导致水分子中更多的 H 原子逐渐向上倾斜然后保存不变, 这与水分子偶极矩角的变化趋势相一致. Notman 等 [32] 研究发现由于全羟基化 α-石英表面与水分子之间形成了网络氢键, 在表面形成了明显的有序水分子层结构, 也说明了界面网络氢键影响水分子的取向.

在 GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 模型中, SiO<sub>2</sub> 上基底和 GO 片层的表面结构影响氢键的类型和数量. 由于 SiO<sub>2</sub> 上基底和 GO 片层表面的羟基数密度相同, 排除了羟基数量对水分子状态的影响. 图 7 给出了当压强为 7 GPa 时的两表面上羟基的结构示意图. 羟基取向角分别用 C-O 键、Si-O 键和 O-H 键与表面法向之间的夹角来表征. GO 片层表面的 C-O 键和 O-H 键的取向角分别为 9.1°和 72.4°, 上基底表面的 Si-O 键和 O-H 键的取向角分别增大至 57.3°和 84.7°. 因为各表面上高密度的羟基之间形成稳定的氢键网络阻碍了其波动, 即使压强增大, 羟基取向角也无明显的变化. SiO<sub>2</sub> 上基底表

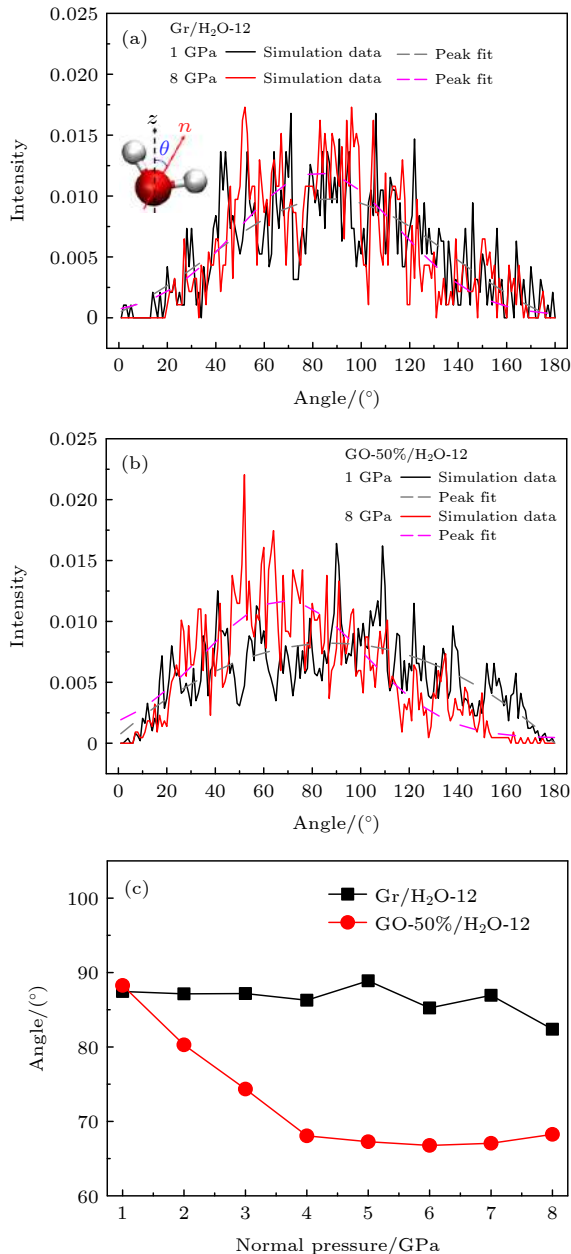


图 5 水分子偶极矩角在不同压强下的概率分布 (a) Gr/H<sub>2</sub>O-12 模型; (b) GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 模型; (c) 水分子偶极矩角拟合峰值随压强变化

Fig. 5. Probability distribution of the dipole moment angle of water molecules under different pressure in the model: (a) Gr/H<sub>2</sub>O-12; (b) GO-50%/H<sub>2</sub>O-12; (c) fitting peak values of the dipole moment angle change with pressure.

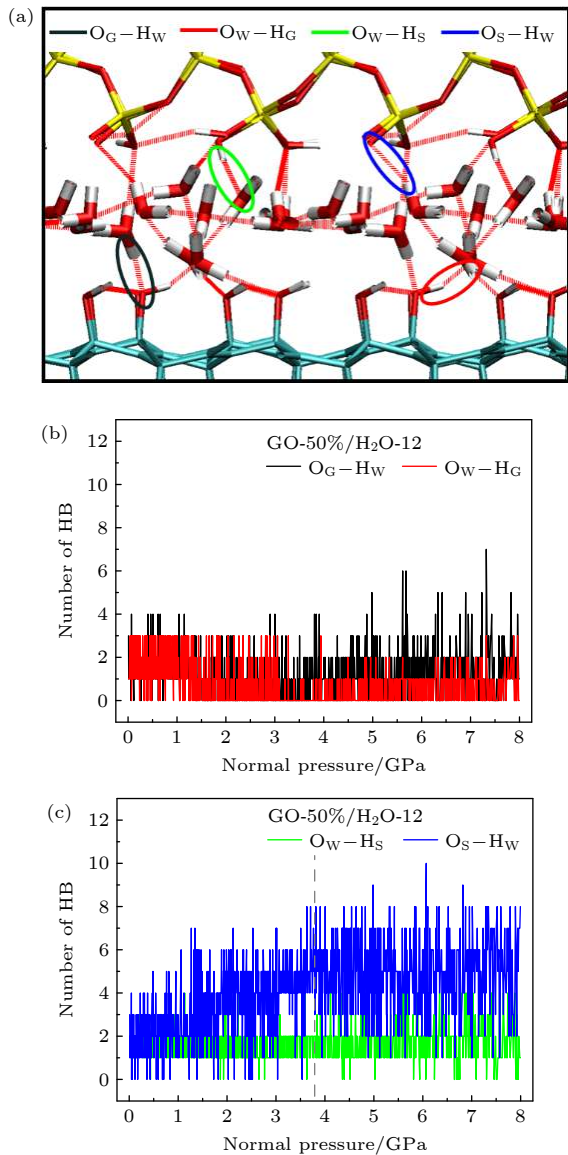


图 6 (a) 潮湿环境下不同类型的界面氢键; GO 片层/水分子之间 (b) 及水分子/SiO<sub>2</sub> 上基底之间 (c) 氢键数量随压强变化

Fig. 6. (a) Different patterns of interfacial hydrogen bonds in a humid environment; changes of numbers of hydrogen bonds between the GO sheet and water molecules (b) and between water molecules and the SiO<sub>2</sub> upper slab (c) with pressure.

面羟基取向角大于 GO 片层表面羟基取向角. 随着载荷的增大, 界面间距逐渐缩小. 相比于 GO 表面羟基上的 O 原子, SiO<sub>2</sub> 上基底表面羟基上的 O 原子更多地裸露在表面, 更有机会与水分子中的 H 原子接触, 导致 O<sub>S</sub>-H<sub>W</sub> 氢键数量增多. Cimas 等<sup>[33]</sup>也研究了羟基取向与氢键之间的关系, 所研究的 geminal 硅醇结构与本文 SiO<sub>2</sub> 基底表面羟基钝化结构相一致. Cimas 研究指出, 当 SiO<sub>2</sub> 表面羟基上的 H 原子比 O 原子更靠近水分子时, 易于形成

氢键 O<sub>W</sub>-H<sub>S</sub>, 间接说明表面羟基取向影响氢键的形成.

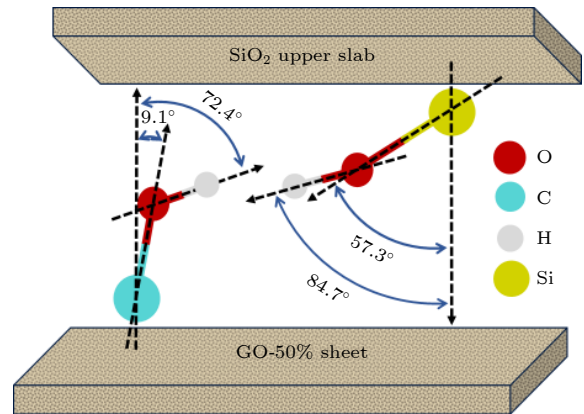


图 7 压强为 7 GPa 时 GO 片层上表面和 SiO<sub>2</sub> 上基底下表面上羟基平均取向角示意图

Fig. 7. Schematic of the average orientation angle of hydroxyl groups on the GO sheet and the SiO<sub>2</sub> upper slab under a pressure of 7 GPa.

### 3.2.2 剪切面转变

图 8 给出了潮湿环境下 SiO<sub>2</sub> 上基底、水分子层和石墨烯片层沿滑移方向上的位移随压强变化的曲线, 灰色虚线对应石墨烯片层运动状态发生转变时的临界压强. 在 Gr/H<sub>2</sub>O-12 模型中 (图 8(a)), 在整个滑移过程中水分子沿滑移方向上的位移与上基底保持一致. 当压强较小时, PG 片层在初始位置附近小幅度地来回波动; 而当压强增大到约 4 GPa 时, PG 片层开始表现出沿滑移方向运动的趋势. 可以看出, 在较小载荷下滑动, 剪切面仅发生在水分子层/PG 片层之间; 而在较大载荷下, PG 片层/下基底之间也有一定程度的相对滑移. 相比于干燥环境, 在较大压强下剪切面才发生转变.

在 GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 模型中 (图 8(b)), 当压强较小时, 水分子沿滑移方向上的位移与上基底保持一致, GO 片层虽也向前滑移但逐渐迟滞于水分子层, 与水分子层之间逐渐分离; 当压强增大到约 4 GPa 时, 水分子层与上基底之间出现相对滑移, 而 GO 片层只保持小范围的波动. 可以看出, 在较小载荷下滑动, 剪切面主要发生在 GO 片层/下基底之间, 且水分子层/GO 片层之间也有一定程度的相对滑移; 而在较大载荷下滑动, 剪切面主要发生在水分子层/GO 片层之间, 且上基底/水分子层之间也有一定程度的相对滑移. 相比于干燥环境, 在压强较低时剪切面就发生了转变.

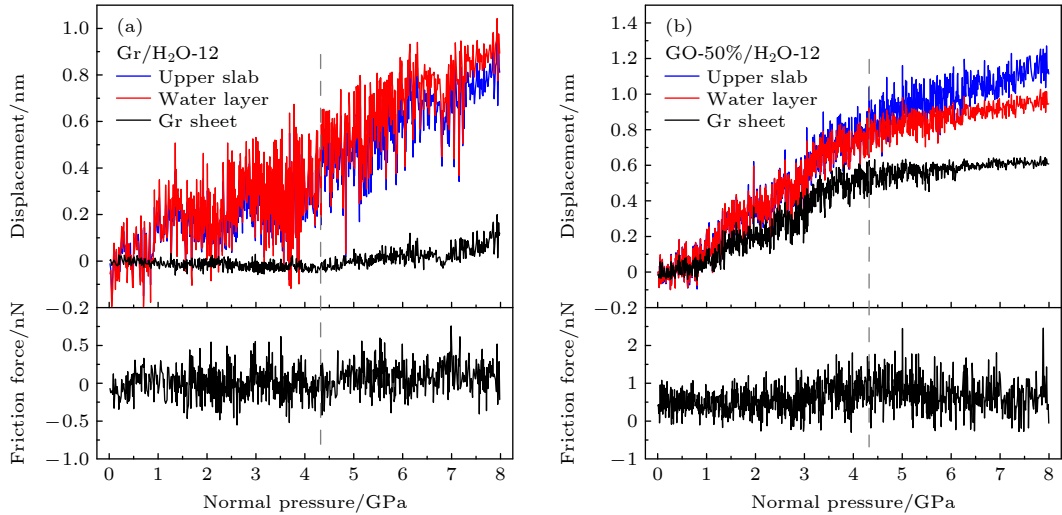


图 8 潮湿环境下 SiO<sub>2</sub> 上基底、水分子层和石墨烯片层沿滑移方向上的位移以及摩擦力随压强的变化情况 (a) Gr/H<sub>2</sub>O-0 模型; (b) GO-50%/H<sub>2</sub>O-0 模型

Fig. 8. The displacements of the SiO<sub>2</sub> upper slab, water layer and the graphene sheet by the slide direction and friction force change with pressure of (a) Gr/H<sub>2</sub>O-0 and (b) GO-50%/H<sub>2</sub>O-0 model in a humid environment.

对潮湿环境下剪切面转变的理解, 需要考虑界面水分子的运动行为. 在 Gr/H<sub>2</sub>O-12 模型中, 水分子只与上基底形成氢键, 始终吸附在上基底表面. 水分子的存在增大了 PG 片层与上基底之间的间距, 导致界面粘附能降低<sup>[27]</sup>, 使得 PG 片层在较大压强下才发生滑移. 在 GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 模型中, 水分子与界面之间的相互作用决定了水分子的运动行为. 当载荷较小时, 水分子一直吸附在上基底表面, 与上基底一起向前滑移. 由原子电负性大小关系: O (3.44) > C (2.55) > Si (1.90)(其中括号中数值是泡利值) 可知, Si 原子上更多的电子转移到被吸附的氧原子上, 使得 SiO<sub>2</sub> 基底表面亲水性更强. 此外, Kajita 等<sup>[34]</sup> 测量出 Si 原子上的羟基与水分子之间的吸附能比 C 原子上的羟基与水分子之间的吸附能大. 水分子的取向影响固液界面的结合强度<sup>[16]</sup>, 从而决定了 GO 片层的运动行为. 随着压强的增大, 水分子由“平躺”状态逐渐转变为略微“竖起”状态, 使其与 GO 片层之间的结合强度也逐渐削弱, 导致水分子层与 GO 片层逐渐分离. 当压强增大到约 4 GPa 时, 水分子的取向不再改变, 界面之间的结合强度不足以带动 GO 片层向前滑移, 同时水分子层和上基底之间也出现一定程度的相对滑移.

在干燥环境下, 表面羟基的取向影响 GO 片层的运动行为. 在潮湿环境下, 分布于 SiO<sub>2</sub> 上基底/GO 片层界面的水分子的取向引起其与 GO 片层

结合强度的改变, 从而改变 GO 片层的运动行为. 而上基底/GO 片层界面羟基取向的差异则是导致水分子取向改变的一个重要原因. 由于水分子隔绝了上基底与 GO 片层之间的直接接触, 从而抑制了表面羟基取向的影响. 此外, Lee 等<sup>[35]</sup> 也通过拉曼光谱观察到了水从石墨烯下方边缘嵌入到中心的过程. 说明当环境相对湿度较大时, 也会发生部分水分子嵌入下基底与石墨烯片层之间的情况. 如果水分子分布在下基底和石墨烯片层之间, 一方面将影响下基底和石墨烯片层之间的结合强度, 另一方面也将导致石墨烯片层起皱和折叠<sup>[15,28]</sup>, 从而影响石墨烯片层的运动行为. 在 Gr/H<sub>2</sub>O-12 模型中, 可能在较低载荷下, Gr 片层就会出现沿滑移方向运动的趋势. 在 GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 模型中, GO 片层可能一直跟随上基底向前滑移, 剪切面可能主要发生下基底/水分子和水分子/GO 片层之间.

### 3.3 润滑剂运动行为对摩擦特性的影响

在硅基材料纳米摩擦特性中, 摩擦系数是值得关注的一个重要问题. 通过观察图 2 和图 8, 发现在剪切面发生转变时, 摩擦力也发生了明显的改变. 本工作进一步模拟了环境水分子覆盖率为 50% 和氧化率为 12.5% 和 25% 的 GO 片层作为润滑剂时的摩擦界面. 做出各个摩擦界面条件下摩擦力随载荷变化的曲线, 并对压强为 0—8 GPa 段的曲线进行线性拟合, 斜率即为摩擦系数 (图 9(a)). 发现



在干燥环境下, Gr/H<sub>2</sub>O-0 模型的摩擦系数最低, 约为 0.027, 润滑效果最好. 这与 Lang 等<sup>[36]</sup> 通过使用 SiO<sub>2</sub> 探头在 SiO<sub>2</sub> 基底支撑石墨烯片层上滑动, 测得的摩擦系数 0.031 较为接近. 而当 GO 片层作为润滑剂时, 摩擦系数增大了数量级, GO-12.5%/H<sub>2</sub>O-0 模型的摩擦系数为 0.115. 随着 GO 片层氧化率的增大, 摩擦系数也增大, GO-50%/H<sub>2</sub>O-0 模型的摩擦系数达到 0.437. 当水分子覆盖率为 50% 时, 摩擦系数也随着 GO 片层氧化率的增大而增大. 当水分子覆盖率为 100% 时, 随着 GO 片层氧化率的增大, 摩擦系数先增大后减小.

首先对影响摩擦系数的潜在因素进行了研究. 本文模拟过程中 SiO<sub>2</sub> 上基底的滑移和加载速度都一样, 并且统计的都是 0—8 GPa 压强下的运动行为, 排除了挤压剪切作用对摩擦特性的影响. 采用的都是平层对平层的滑动, 排除了水分子弯月面<sup>[37]</sup> 对摩擦特性的影响. 通过分析干燥环境下 GO 片层作为润滑剂时的界面氢键数量, 发现剪切面之间的氢键数量无明显差异, 说明界面氢键也不是摩擦系数变化的主要原因.

在加载-滑动过程中石墨烯片层表现出复杂的运动行为, 除了其总体的位置变化, 在滑移方向上石墨烯片层始终存在来回的位置振动. 石墨烯片层的运动速度随压强的变化曲线如图 9(b) 和 (c) 所示. 石墨烯片层运动得越剧烈, 导致摩擦力也越大, 石墨烯片层的运动行为是影响摩擦特性的一个重要因素. 无论是干燥还是潮湿环境下, GO 片层作为润滑剂时的速度波动幅度都远大于 PG 片层作为润滑剂时的速度波动幅度. 无论是 PG 还是 GO 片层作为润滑剂, 相比于干燥环境, 潮湿环境下的速度波动幅度都有所降低. 说明水分子的存在起到了缓冲的作用, 削弱了作用力和能量的传递, 降低了石墨烯片层的速度波动幅度. 计算各个摩擦界面下石墨烯片层的速度波动均方差 (图 9(a)). 当水分子覆盖率为 0% 和 50% 时, 石墨烯片层速度波动均方差随着片层氧化率的增大而增大; 当水分子覆盖率为 100% 时, 石墨烯片层速度波动均方差随着片层氧化率的增大, 表现出先增大后减小的变化趋势.

因为在界面添加 12 个水分子达到 100% 的覆盖率, 水分子铺满一层, 能有效隔绝 SiO<sub>2</sub> 上、下基底. 此时石墨烯片层的运动行为主要是由水分子与之相互作用决定的. 在 GO-12.5%/H<sub>2</sub>O-12 模型中,

GO 表面羟基孤立地存在, 附近水分子容易被吸引下来且运动变得剧烈, 从而导致 GO 片层速度波动较大. 在 GO-25%/H<sub>2</sub>O-12 模型中, GO 表面存在更多的孤立的羟基, 导致 GO 片层速度波动继续增大. 在 GO-50%/H<sub>2</sub>O-12 模型中, 表面羟基数量足够多, 且通过氢键作用相互束缚, 水分子在其表面的运动较为平缓且连续, 所以片层速度波动方差减小. 当无水分子或不足一层时, 上基底与 GO 片层之间有较强的相互作用. GO 片层的氧化率越大,

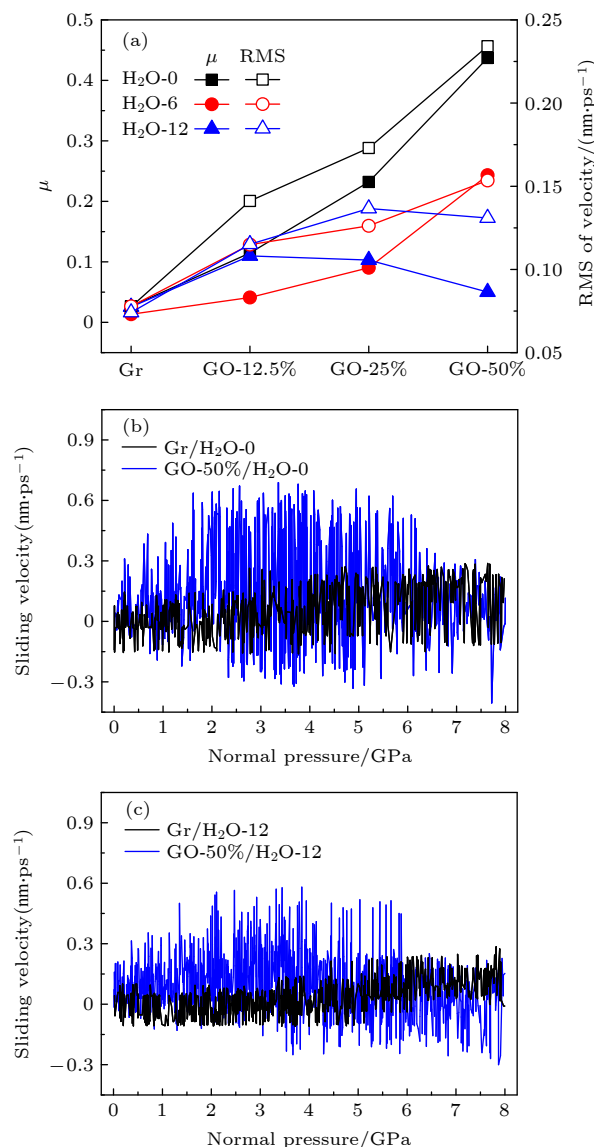


图 9 (a) 不同水分子覆盖率下石墨烯片层的速度波动均方差与摩擦系数随石墨烯氧化率变化; 干燥环境 (b) 和潮湿环境 (c) 下石墨烯片层速度随压强变化

Fig. 9. (a) Velocity fluctuation mean square error of the graphene sheet and the friction coefficient changes with the graphene oxidation rate under different water molecule coverage; The velocity of graphene sheet changes with pressure in a (b) dry and (c) humid environment.

作用力越强,从而导致片层速度波动越大. 无论是何种水分子覆盖率下的摩擦界面,随着石墨烯片层氧化率的增大,片层速度波动均方差和摩擦系数二者之间具有正相关性,说明润滑剂的运动行为影响界面摩擦特性. 片层速度波动均方差和摩擦系数之所以没有严格对应变化,是因为水分子的振动行为等其他因素也可能对摩擦系数产生影响.

## 4 结 论

本文应用 AIMD 方法模拟了在挤压剪切作用下石墨烯片层作为润滑剂添加于硅基材料界面的摩擦过程,研究了水分子和石墨烯表面氧化对石墨烯片层运动行为的影响. 干燥环境下,当压强较大时 PG 片层才会滑移. 由于表面官能团的存在,GO 片层与基底之间形成较强的作用力. 恒定速度运动的 SiO<sub>2</sub> 上基底表面的羟基方向保持一致,导致 GO 片层与上基底之间的作用力较大,GO 片层一开始就跟随上基底向前滑移;当压强较大时,由于 GO 片层与下基底表面羟基之间形成机械互锁,GO 片层不再向前滑移. 潮湿环境下,界面结构影响水分子的整体分布和运动状态. PG 片层与上基底之间的水分子只吸附在上基底表面且始终保持“平躺”状态,其运动行为与上基底保持一致. 相比于干燥环境,压强较大时 Gr 片层才开始滑移. 由于上基底表面的羟基取向角大于 GO 片层表面的羟基取向角,随着压强的增大,水分子逐渐由“平躺”状态转变为略微“竖起”状态. 水分子取向的改变使得其与 GO 片层之间的结合强度逐渐削弱,导致二者之间出现相对滑移.

石墨烯片层运动行为的改变引起了剪切面的转变. 无论是何种水分子覆盖率下的摩擦界面,随着氧化率的增大,石墨烯片层速度波动均方差和摩擦系数之间都具有正相关性,说明润滑剂的运动行为影响界面摩擦特性. 结果表明,通过调节环境相对湿度和对石墨烯片层进行氧化处理,可以实现对石墨烯润滑剂运动行为的控制,从而改善摩擦特性.

## 参考文献

- [1] Wang X D, Yu J X, Chen L, Qian L M, Zhou Z R 2011 *Wear* **271** 1681
- [2] Chandross M, Lorenz C A, Grest G S, Stevens M J, Webb E B 2005 *JOM* **57** 55
- [3] Chen H, Filleter T 2015 *Nanotechnology* **26** 135702
- [4] Koenig S P, Boddeti N G, Dunn M L, Bunch J S 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 543
- [5] Li A, Liu Y, Szlufarska I 2014 *Tribol. Lett.* **56** 481
- [6] Dong Y L, Wu X W, Martini A 2013 *Nanotechnology* **24** 375701
- [7] Zeng X Z, Peng Y T, Yu M C, Lang H J, Cao X A, Zou K 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 8214
- [8] Ou J F, Wang Y, Wang J Q, Liu S, Li Z P, Yang S R 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 10080
- [9] Arif T, Colas G, Filleter T 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 22537
- [10] Kim B I, Boehm R D, Bonander J R 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 054701
- [11] Ramin L, Jabbarzadeh A 2013 *Langmuir* **29** 13367
- [12] Ootani Y, Xu J X, Hatano T, Kubo M 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 10459
- [13] Hasz K, Ye Z J, Martini A, Carpick R W 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 126001
- [14] Rana M K, Chandra A 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 204702
- [15] Lee H, Ko J H, Choi J S, Hwang J H, Kim Y H, Salmeron M, Park J Y 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3482
- [16] Wang C, Qian C, Li Z, Wei N, Zhang N, Wang Y, He H 2020 *Ind. Eng. Chem. Res.* **59** 8028
- [17] Cheng Y, Ma M 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 113606
- [18] van Wijk M M, de Wijn A S, Fasolino A 2016 *J. Phys.: Condens. Matter* **28** 134007
- [19] Levita G, Righi M C 2017 *ChemPhysChem* **18** 1475
- [20] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [21] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen A P, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch R M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [22] Yue D C, Ma T B, Hu Y Z, Yeon J, van Duin A C T, Wang H, Luo J B 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 25604
- [23] Lu N, Yin D, Li Z, Yang J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 11991
- [24] Gongyang Y, Qu C, Zhang S, Ma M, Zheng Q 2018 *Carbon* **132** 444
- [25] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graph.* **14** 33
- [26] Chateaufneuf G M, Mikulski P T, Gao G T, Harrison J A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 16626
- [27] Gao W, Xiao P H, Henkelman G, Liechti K M, Huang R 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 255301
- [28] Lee M J, Choi J S, Kim J, Byun I, Lee D H, Ryu S, Lee C, Park B H 2012 *Nano Res.* **5** 710
- [29] McKenzie S, Kang H C 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 26004
- [30] Yang J J, Wang E G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 035406
- [31] Bonnaud P A, Coasne B, Pellenq R J M 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 284110
- [32] Notman R, Walsh T R 2009 *Langmuir* **25** 1638
- [33] Cimas A, Tielens F, Sulpizi M, Gaigeot M P, Costa D 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 244106
- [34] Kajita S, Righi M C 2016 *Tribol. Lett.* **61** 17
- [35] Lee D, Ahn G, Ryu S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6634
- [36] Lang H, Peng Y, Zeng X, Cao X A, Liu L, Zou K 2018 *Carbon* **137** 519
- [37] Peng Y, Wang Z, Zou K 2015 *Langmuir* **31** 7782

# Motion behavior of graphene sheets and friction characteristics between the interfaces of silicon-based materials\*

Lu Hai-Lin    Duan Fang-Li<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

( Received 14 January 2021; revised manuscript received 21 February 2021 )

## Abstract

The *ab initio* molecular dynamics method is used to simulate the friction process of the graphene sheet as lubricant added to the silicon-based material interface under the action of compression and shear, and the influence of water molecules and oxidation of graphene surface on the movement behavior of graphene sheet are studied. In a dry environment, the pristine graphene (PG) sheet will slip only when the pressure is high. Owing to the presence of surface functional groups, a strong force is formed between the graphene oxide (GO) sheet and the substrate. The direction of the hydroxyl groups on the surface of the upper slab is consistent as the upper slab moves at a constant speed, resulting in the fact that the force between the GO sheet and the upper slab is greater and the GO sheet slides forward with the upper slab. Owing to the formation of mechanical interlock between the GO sheet and the lower slab surface, the GO sheet no longer slips when the pressure is high. In a humid environment, the interface structure affects the overall distribution and movement state of water molecules. The water molecules between the PG sheet and the upper slab are adsorbed only on the surface of the upper slab and always remain in a “flat” state, and their motion behavior is consistent with the upper slab’s. Comparing with a dry environment, the PG sheet starts to slip only when the pressure is high. Since the hydroxyl orientation angle on the surface of the upper slab is greater than the hydroxyl orientation angle on the surface of the GO sheet, the water molecules gradually change from the “flat” state to the slightly “upright” state as the pressure increases. The change of the orientation of water molecules makes the bonding strength between water molecules and the GO sheet gradually decrease, leading to a relative slip between them. The change in the movement behavior of the graphene sheet causes the shear plane to change. There is a positive correlation between the velocity fluctuation mean square error of the graphene sheet and the friction coefficient as the oxidation rate of graphene sheet increases under different coverages of water molecules, indicating that the motion behavior of the lubricant affects the interface friction characteristics.

**Keywords:** graphene oxide, water, silica, *ab initio* molecular dynamics

**PACS:** 31.15.xv, 68.65.Pq, 68.08.De, 82.30.Rs

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210088

\* 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)