

## 不同方向石墨烯片构筑纳米孔隙浸润特征\*

王文远<sup>1)</sup> 谢章<sup>1)</sup> 郝少倩<sup>2)</sup> 吴锋民<sup>1)</sup> 寇建龙<sup>1)†</sup>

1) (浙江师范大学, 凝聚态物理研究所, 金华 321004)

2) (山西大学, 理论物理研究所, 太原 030006)

(2022 年 4 月 13 日收到; 2022 年 5 月 18 日收到修改稿)

以石墨烯为基质构筑的纳米孔隙存在两种壁面结构, 水滴浸润纳米孔隙在微流动方面至关重要. 本文鉴于实验报道的石墨烯结构, 构建了两种石墨烯纳米孔隙, 利用全原子分子动力学模拟方法研究了纳米水滴浸润两种纳米孔隙. 发现两种不同排列石墨烯构筑相同尺度的纳米孔隙展现出完全不同的浸润特点, 一种是放置在纳米孔隙入口处的水滴会自发浸润孔隙, 另一种是水滴完全不会浸润孔隙. 通过分析两种纳米孔隙结构, 总结出了产生上述现象主要归因于纳米孔隙内外表面的润湿性差异. 建立了纳米孔隙内外表面完全一样的结构, 构建了水滴浸润纳米孔隙的润湿性相图, 给出了水滴浸润纳米孔隙的一般性规律.

**关键词:** 纳米孔隙, 纳米水滴, 润湿性, 石墨烯面**PACS:** 61.48.Gh, 61.20.Ja, 78.67.Tf, 68.08.Bc**DOI:** 10.7498/aps.71.20220685

## 1 引言

随着器件的小型化, 壁面的特性直接影响器件的性能, 对壁面微观结构的认识成为了当前重要研究内容<sup>[1-5]</sup>. 石墨烯作为一种新型二维材料, 具有良好的力学、热学和电学性质<sup>[6-8]</sup>, 在半导体、能源存储、微流控等领域有着广泛的应用<sup>[9-11]</sup>. 由于石墨烯结构的特殊性, 近年来以石墨烯为结构材料构建的纳米孔隙, 在研究水流动<sup>[12,13]</sup>、离子分离<sup>[14,15]</sup>、DNA 探测<sup>[16,17]</sup>等成为了新的热点. 已报道, 表面涂有石墨烯的铜纳米孔隙相比于裸铜纳米孔隙, 水流速增大了 90 倍<sup>[18]</sup>. 受限在石墨烯孔隙中的水分子常温下可以结冰等等<sup>[19,20]</sup>. 当前, 以石墨烯为基质构建的纳米孔隙存在两种结构, 一种是多层堆叠二维薄膜<sup>[21]</sup>, 另一种是竖直阵列薄膜<sup>[22]</sup>. 利用气相沉积方法获得的石墨烯薄膜, 再通过离子刻蚀方式产生孔隙, 该孔隙一般是多层堆叠二维薄膜. 利用

范德瓦耳斯自组装原理选择性控制形成的纳米孔隙, 呈现竖直阵列薄膜. 前者的孔隙壁面是由边缘面构成, 而后的孔隙壁面是由基面构成. 最初在 1988 年, Katagiri 等<sup>[23]</sup>就发现石墨边缘面的拉曼光谱与基面有较大的差异, 表明石墨结构存在各向异性. Choi 等<sup>[24]</sup>评估了碳材料边缘表面积对电催化性能的重要性. Wei 等<sup>[25]</sup>实验测量了石墨边缘面的亲疏水性, 其结论与 Włoch 等<sup>[26]</sup>的模拟结果存在差异.

水滴进入纳米孔隙是研究流动的第一步. 近年来, 对水滴浸润纳米孔隙为研究对象, 已有一些报道. Fujiwara 等<sup>[27,28]</sup>发现孔隙的宽度是影响水滴浸润的关键, 证实了当浸润现象发生时, 孔隙内单位体积水分子的总能量总是低于孔隙外部的总能量. 由于纵向排列的石墨烯孔隙为近期成功合成, 当前对上述两种石墨烯组成纳米孔隙的浸润特点还未有深入研究.

本文利用分子动力学模拟方法研究了两种纳

\* 浙江省自然科学基金 (批准号: LR21A020001) 和国家自然科学基金 (批准号: 12172334) 和资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kjl@zjnu.cn

米孔隙的浸润特点. 结果表明, 由于石墨烯独特的层状结构, 不同方向排列石墨烯构筑的纳米孔隙在界面和壁面上存在微观结构差异, 这会导致孔隙内外的亲疏水性不同. 纳米孔隙内外表面的亲疏水差异是影响水滴浸润孔隙的直接原因.

## 2 模拟方法

### 2.1 模型和参数

为研究不同石墨烯排列对所形成的纳米孔隙的浸润, 基于实验结果本论文建立了两种模型系统<sup>[21,22]</sup>. 为了减少模拟计算量, 本文仅构建了一个单元, 即一个纳米孔隙. 图 1(a) 为层叠堆垛模型, 即 ESC(edge surface channel) 模型, 左右各由 21 层同样尺寸的石墨烯片间隔为 0.34 nm 垂直堆叠而成<sup>[29,30]</sup>, 壁面间距为 2 nm. 图 1(b) 是阵列模型, 即 BPC(basal plane channel) 模型, 对 ESC 模型的每一石墨烯片旋转 90°, 使其竖直排列, 孔隙壁面仍然保持间距为 2 nm. 由 4055 个水分子组成的水滴放置在上述纳米孔隙入口处, 从而研究水滴浸润特征. 文中所有示意图均使用 VMD 可视化软件进行绘制<sup>[31]</sup>.

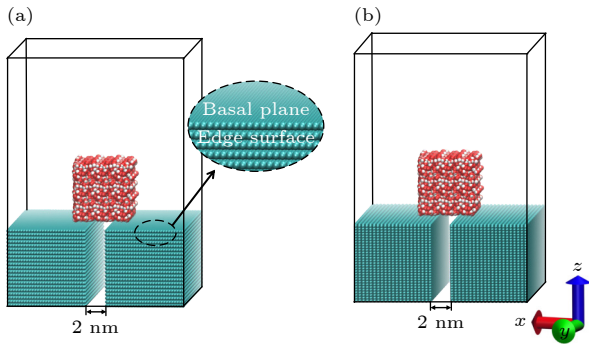


图 1 两种石墨烯构筑的纳米孔隙 (a)(b) 分别为 ESC 和 BPC 模型的初始模拟系统, 插图为 ESC 模型的局部放大图  
Fig. 1. Two kinds of graphene nanochannels: Initial simulation systems of the ESC model (a) and BPC model (b), respectively. The inset shows the partial enlargement of structure.

对于上述系统, 均基于分子动力学软件 Gromacs<sup>[32]</sup>, 在正则系综下进行分子动力学模拟. 系统采用 V-rescale 方法使其温度控制在 300 K<sup>[33]</sup>. 系统中的水分子采用三点水模型 (SPC/E) 描述<sup>[34]</sup>. 由于石墨烯空间的对称性, 本文石墨烯均未带电, 石墨烯与其他分子之间的范德瓦耳斯相互作用采

用 Lennard-Jones(LJ) 势能关系进行计算, 其中  $\sigma_{\text{CO}} = 3.19 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_{\text{CO}} = 0.392 \text{ kJ/mol}$ <sup>[35]</sup>, 截断半径选取为 1.4 nm. 对于水-水之间的长程静电相互作用, 本文利用 PME(particle-mesh ewald) 方法进行统计, 截断半径设置为 1.4 nm<sup>[36]</sup>. 全部计算均采用 OPLS-AA 力场<sup>[37]</sup>. 系统的 3 个方向均采用周期性边界条件. 在  $z$  方向选取足够的空间来避免因周期边界造成的影响, 在  $x$  和  $y$  方向选取系统尺寸等于石墨烯的尺度, 即: 在  $x$  方向可以看作是周期性孔隙, 在  $y$  方向为无限长孔隙, 在  $z$  方向为无限大空间. 模拟的积分时间步长为 2 fs<sup>[38]</sup>, 每 2 ps 收集一次数据, 模拟总时间不少于 10 ns, 每个系统均进行 3 次模拟来确保现象的准确性.

### 2.2 接触角计算

一个平衡状态下的液滴, 实际上是球体的一部分. 如图 2 所示, 已知液滴的高度  $h$  和球体的半径  $R$ , 接触角满足:

$$\cos\theta = 1 - \frac{h}{R}, \quad (1)$$

其中,  $h$ ,  $R$  可以通过液滴的体积  $V$  和固体与液滴接触面积  $S$  来定量计算, 具体关系如下:

$$h^3 + \frac{3S}{\pi}h - \frac{6V}{\pi} = 0, \quad (2)$$

$$R = \frac{1}{2} \left( h + \frac{S}{\pi h} \right). \quad (3)$$

基于方程 (2) 和 (3), 通过统计液滴体积  $V$  和固体与液滴接触面积  $S$  计算水滴的瞬时接触角. 每个水滴模拟时间不少于 5 ns, 最后 4 ns 用来统计接触角, 每 2 ps 保存一次模拟快照. 通过统计每一个模拟快照的接触角, 并对所有角度进行求平均, 所得角度为水滴在界面上的接触角. 详细过程见参考文献<sup>[39]</sup>.

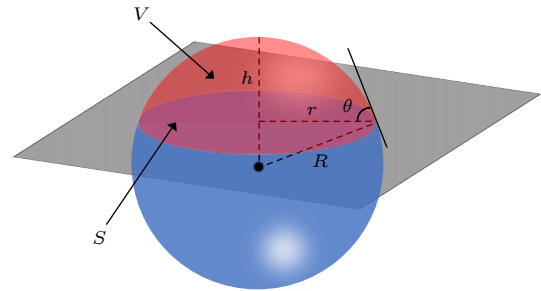


图 2 计算水滴在界面上接触角示意图  
Fig. 2. Schematic diagram of calculating contact angle of droplet on the surface.

### 2.3 面密度计算

为表征纳米孔隙界面与壁面的微观结构差异, 定义面密度 ( $\sigma$ ), 即面内单位面积所包含的原子数. 如计算 ESC 模型中界面的面密度, 即  $xy$  面, 具体计算步骤如下: 第一, 不考虑碳原子半径, 采用质点代替每个原子; 第二, 将盒子沿  $z$  方向划分成  $n$  个区域, 离散后的每个区域  $\Delta z$  相同, 为了避免两层石墨烯中的碳原子出现在一个区域中, 需  $\Delta z < 0.34$  nm. 第三, 统计每个  $\Delta z$  区域所包含的碳原子数  $\Delta N$  和每个  $xy$  平面被原子占据的面积  $\Delta S$ , 根据  $\sigma = \Delta N / \Delta S$  计算面密度.

### 2.4 水滴势能计算

为了分析水滴在浸润孔隙过程的势能变化, 对 ESC 孔隙上的水滴施加一指向孔隙内部的恒外力 ( $F = 9.09 \times 10^{-10}$  N), 使其能够在 1 ns 时间内缓慢地浸润孔隙. BPC 孔隙上的水滴可以自发浸润孔隙, 故无需对该轨迹进行处理.

水滴势能计算方法如下:

$$E_p = E_{\text{VdW}}(\text{SOL-C}) + E_{\text{Coul}}(\text{SOL-C}) + E_{\text{VdW}}(\text{SOL-SOL}) + E_{\text{Coul}}(\text{SOL-SOL}), \quad (4)$$

其中  $E_p$  为水滴势能,  $E_{\text{VdW}}(\text{SOL-C})$  为水滴与石墨烯之间的范德瓦耳斯相互作用能,  $E_{\text{Coul}}(\text{SOL-C})$  为水滴与石墨烯之间的库伦相互作用能,  $E_{\text{VdW}}(\text{SOL-SOL})$  为水滴自身水分子间的范德瓦耳斯相互作用能,  $E_{\text{Coul}}(\text{SOL-SOL})$  为水滴自身水分子间的库伦相互作用能, 由于考虑的石墨烯未带电, 故  $E_{\text{Coul}}(\text{SOL-C}) = 0$ . 最终  $E_p$  为:

$$E_p = E_{\text{VdW}}(\text{SOL-C}) + E_{\text{VdW}}(\text{SOL-SOL}) + E_{\text{Coul}}(\text{SOL-SOL}). \quad (5)$$

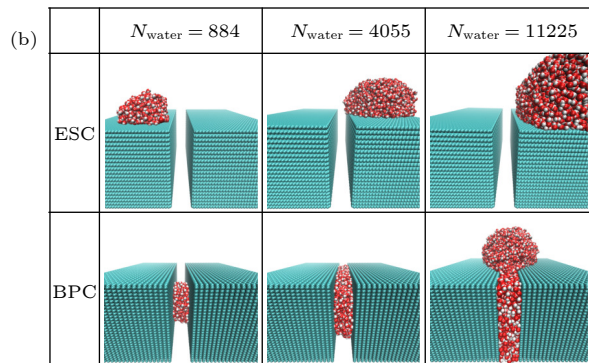
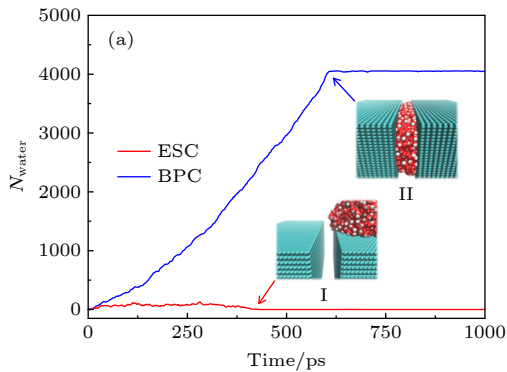


图 3 (a) ESC(红色)和BPC(蓝色)孔隙内水分子数目随时间的变化趋势, 插图 I 和 II 分别为 ESC 和 BPC 模型最终浸润状态的模拟快照; (b) 不同尺寸水滴浸润 ESC 和 BPC 模型的最终浸润状态

Fig. 3. (a) Evolution of the number of water molecules in the nanochannel of ESC (red) and BPC (blue) with time, insets I, II are the simulation snapshots of the final infiltration states with ESC model and BPC model, respectively; (b) final infiltration states of ESC and BPC models with different sizes of water droplets.

## 3 结果与讨论

最初, 将水滴置于模型中所描述两种纳米孔隙入口处, 见图 1(a) 和 (b). 通过对模拟结果分析, 发现水滴在两种孔隙上的最终浸润状态完全不同. 在 ESC 上的水滴, 水滴会远离纳米孔隙, 孔隙显示出排斥特点, 见图 3(a) 中的插图 I. 在 BPC 上的水滴, 水滴会自发进入纳米孔隙中, 呈现完全润湿状态, 见图 3(a) 中的插图 II. 为了定量展示水分子进入纳米孔隙过程, 本文统计了不同时间纳米孔隙内的水分子数目, 见图 3(a). 从图 3(a) 可以清晰看到, 对于 BPC 孔隙, 水滴在 0.62 ns 内会完全进入纳米孔隙, 完全进入纳米孔隙的水分子会稳定的停留在纳米孔隙中, 而水滴不会进入 ESC 孔隙中. 此外, 本文测试了纳米水滴大小、孔隙宽度和孔隙深度对浸润状态的影响, 见图 3(b) 和附录图 A1. 结果表明, 在所考虑的水滴大小、孔隙宽度和孔隙深度范围内, 这些结构参量对两种浸润特征不敏感. 总之, 相对于 ESC, 水滴更易浸润在 BPC 孔隙中.

通过对比两个初始模型可以看出, 两种纳米孔隙界面与壁面的原子排列不同. 在 ESC 模型中, 界面由石墨烯基面 (basal plane) 构成, 呈蜂窝状结构, 而孔隙壁面是边缘面 (edge surface), 呈阵列状结构, BPC 模型则恰好相反. 图 4(a) 展示了石墨烯基面和边缘面的面密度差异. 由图 4(a) 可见, 石墨烯基面的原子数是  $38.1 \text{ nm}^{-2}$ , 边缘面的原子数是  $13.8 \text{ nm}^{-2}$ , 也就是说, 由不同方向石墨烯构筑的纳米孔隙内外表面表现出结构各向异性, 这与 Katagiri 等 [23] 报道的结果一致. 两个表面碳原子面密度的



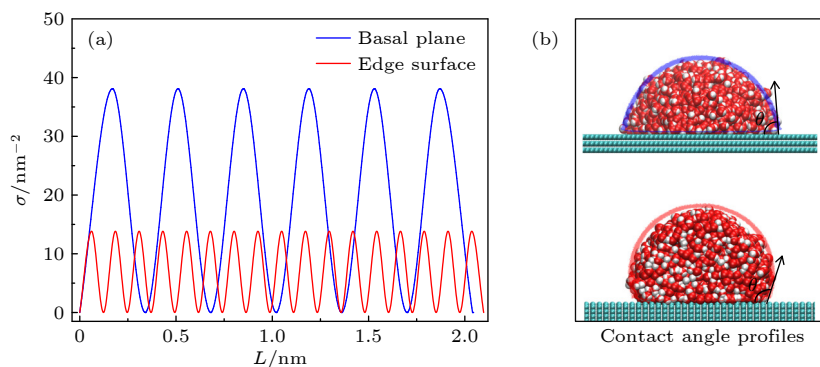


图 4 (a) 石墨烯基底 (蓝色) 和边缘面 (红色) 的面密度大小,  $L$  为垂直于该面统计的厚度; (b) 水滴在层叠基底和阵列基底上的接触角轮廓图

Fig. 4. (a) Area density of graphene basal plane (blue) and edge surface (red),  $L$  is the statistical thickness perpendicular to the surface; (b) contact angles profiles of water droplets on the laminated substrate and the array substrate, respectively.

不同, 说明水滴所受作用力不同. 对此, 本文以上述两种石墨烯排列方式组成基底, 测试了由 4055 个水分子组成的水滴在其表面上的接触角, 见图 4(b) 两种表面上水滴的模拟终态. 对于层叠基底, 水滴在其表面的接触角为  $85^\circ$ , 这与 Wender 的结果是一致的<sup>[30]</sup>, 而阵列基底, 水滴的接触角为  $116^\circ$ . 也就是层叠表面呈现亲水性, 而阵列表面为疏水性. 仅石墨烯排列放置方位差别, 导致其接触角相差很大, 致使孔隙内外展现出润湿各向异性. 从受力角度可以推断: 对于 ESC 结构, 孔隙壁面 ( $\theta > 90^\circ$ ) 对水的吸引力小于界面 ( $\theta < 90^\circ$ ), 这样会产生一个向外的驱动力, 导致水滴无法浸润孔隙, 致使在 ESC 结构中水滴会被排斥偏离纳米孔隙入口; 对于 BPC 结构, 孔隙壁面 ( $\theta < 90^\circ$ ) 对水吸引力大于界面 ( $\theta > 90^\circ$ ) 对水的吸引力, 从而产生一指向孔隙内部的驱动力, 使得水滴能够自发的浸润纳米孔隙. 通过上述分析可以得出, 水滴会从疏水界面进入亲水孔隙中, 而停留在亲水界面上的水滴无法进入疏水孔隙中.

水滴浸润两种纳米孔隙的势能变化如图 5 所示. 模拟时间在 0—60 ps 内  $E_p$  都存在一个小范围的下降. 这是由于水滴内部分子之间存在氢键作用<sup>[40]</sup>, 使初始正方水滴逐渐变成球状, 同时水滴与固体表面相接触, 导致  $E_p$  降低. 对于 ESC, 模拟在 60—1000 ps 时间范围内, 水滴在恒外力的驱动下浸润孔隙,  $E_p$  逐渐增大且波动明显, 说明水滴浸润 ESC 是无法自发进行的, 也就是水滴不会从势能低点 (孔隙外) 移动到势能高的位置 (孔隙内). 对于 BPC, 模拟时间在 60—700 ps 内,  $E_p$  明显降低, 从原来的  $-1.82 \times 10^5$  kJ/mol 迅速下降至约  $-1.877 \times$

$10^5$  kJ/mol. 结合图 3(a),  $E_p$  下降区间正好对应水滴主动浸润孔隙的过程, 说明当水滴浸润到孔隙内部时水滴的势能变得更小, 水滴处于更加稳定的状态. 这意味着, 水滴在 ESC 孔隙内的势能相比于外部较高, 因此无法自发浸润, 而水滴在 BPC 孔隙内的势能相比于外部更低, 水滴可以自发浸润. 该势能分析结果与上一段受力分析结果相一致.

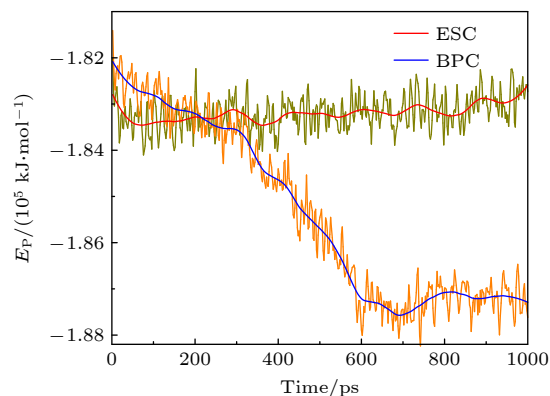


图 5 水滴浸润 ESC 纳米孔隙 (红色) 和 BPC 纳米孔隙 (蓝色) 过程中水滴的势能

Fig. 5. Potential energy of water droplet infiltration nano-channel of ESC (red) and BPC (blue), respectively.

此外, 本文统计了各项能量对水滴浸润孔隙过程的影响, 具体计算过程见模拟方法. 图 6(a) 展示了水滴浸润两种纳米孔隙过程中水与孔隙之间的范德瓦耳斯作用 ( $E_{\text{vdW}(\text{SOL-C})}$ ) 的变化情况, 发现  $E_{\text{vdW}(\text{SOL-C})}$  都呈下降趋势, 其中水滴浸润 BPC 过程中  $E_{\text{vdW}(\text{SOL-C})}$  的下降幅度远大于水滴浸润 ESC 时的下降幅度. 表明该相互作用能对水滴浸润两种孔隙起着不同程度的促进作用. 从图 6(b) 可以看到, 水滴浸润 ESC 和 BPC 过程中水与水之间范

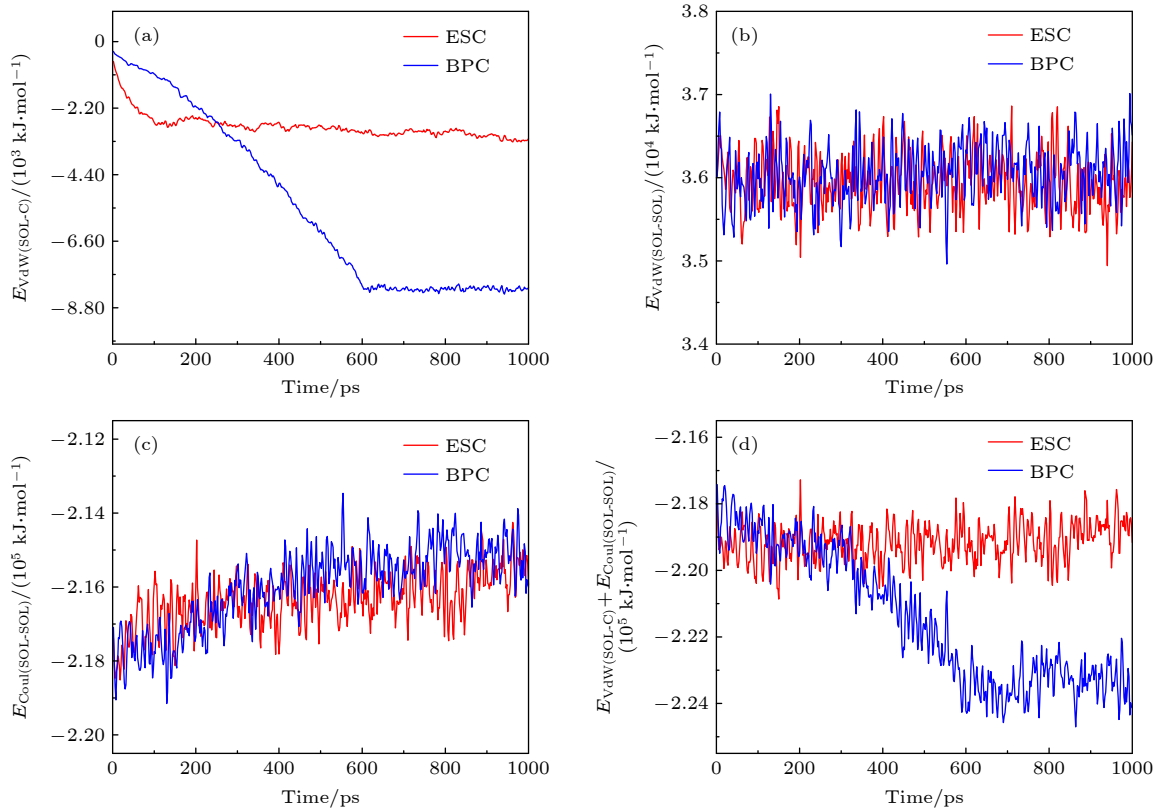


图 6 两种系统水滴浸润孔隙过程能量变化 (a) 水与孔隙之间的范德瓦耳斯作用 ( $E_{VdW(SOL-C)}$ ); (b) 水与水之间范德瓦耳斯作用 ( $E_{VdW(SOL-SOL)}$ ); (c) 水与水之间的库伦作用 ( $E_{Coul(SOL-SOL)}$ ); (d) 水与孔隙之间的范德瓦耳斯作用和水与水之间的库伦作用之和  
Fig. 6. Energy evolution in the process of water droplets infiltrating nanochannel in two systems: (a) Van der Waals interaction between water and nanochannel,  $E_{VdW(SOL-C)}$ ; (b) Van der Waals interaction between water and water,  $E_{VdW(SOL-SOL)}$ ; (c) Coulomb interaction between water and water,  $E_{Coul(SOL-SOL)}$ ; (d) sum of Van der Waals interaction between water and nanochannel and Coulomb interaction between water and water.

德瓦耳斯作用 ( $E_{VdW(SOL-SOL)}$ ) 几乎保持不变, 说明  $E_{VdW(SOL-SOL)}$  对于水滴浸润孔隙的影响可以忽略不计. 图 6(c) 为在浸润过程中水滴自身水分子间库伦相互作用 ( $E_{Coul(SOL-SOL)}$ ) 变化情况, 两者  $E_{Coul(SOL-SOL)}$  都存在一定幅度的上升, 表明  $E_{Coul(SOL-SOL)}$  对浸润孔隙起抑制作用. 综上, 水滴在浸润孔隙过程中,  $E_{VdW(SOL-C)}$  和  $E_{Coul(SOL-SOL)}$  起主导作用, 而  $E_{VdW(SOL-SOL)}$  对该过程无影响. 将  $E_{VdW(SOL-C)}$  和  $E_{Coul(SOL-SOL)}$  之和的变化情况 (图 6(d)) 与  $E_p$  (图 5) 进行对比, 可以发现两者变化趋势相同, 进一步验证了  $E_{VdW(SOL-C)}$  和  $E_{Coul(SOL-SOL)}$  对水滴能否自发浸润孔隙起主导作用这一结论.

为了进一步确定孔隙界面与壁面上润湿性对水滴浸润的影响, 本文建立了一个纳米孔隙界面 (A) 与壁面 (B) 具有同样结构的理想模型, 仅研究 A、B 两表面润湿性产生影响. 孔隙的初状态构型见图 7(a) 插图, 构成纳米孔隙的面均为键长是 0.32 nm 的刚性方形晶格板, 纳米孔隙同样设置为

2 nm. 为了避免孔隙入口处原子排列对水滴浸润造成影响, 在构建模型时将纳米孔隙壁面原子下移, 如同一块完整的界面从中垂直弯折. 晶格板中的每个原子不带电, 非键相互作用利用 LJ 范德瓦耳斯相互作用计算, 可以写成:  $V_{i,j} = 4\lambda\epsilon_{i,j}(\sigma_{i,j}^{12}/r^{12} + \sigma_{i,j}^6/r^6)$ , 方程中  $\lambda$  是调节界面的因子. 早期已经报道, 通过改变  $\lambda$  可以调节表面的润湿性 [41,42]. 方程中两个基准参数来源于文献 [43],  $\sigma_{CC} = 0.40$  nm,  $\epsilon_{CC} = 2.09$  kJ/mol, 参数对应的固有接触角约为  $91^\circ$ . 图 7(a) 说明调节因子  $\lambda$  与水滴的接触角值呈线性关系. 随着调节因子  $\lambda$  的增大, 水滴的接触角会减小, 说明界面更加亲水.

为了定量 A、B 面的润湿性与水滴浸润孔隙的关系, 本文对 A、B 面分别设置不同的  $\lambda$  值来统计水滴最终的浸润状态, 如图 7(b) 所示. 图中深蓝色的带状区域为临界区域, 水滴在该区域对应的参数界面, 水滴可能进入或离开纳米孔隙, 具有一定的随机性. 临界区域上方为水滴浸润区域, 下方为非

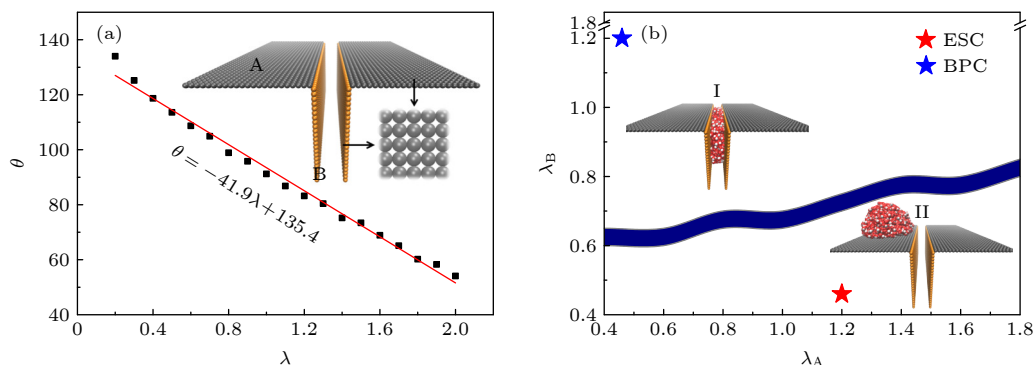


图 7 (a) 表面调节因子  $\lambda$  与表面接触角的函数关系, 插图为纳米孔隙的初始构型 (不含水滴); (b) 浸润相图, 即纳米孔隙界面调节因子  $\lambda_A$  与壁面调节因子  $\lambda_B$  对水滴浸润纳米孔隙的影响, 插图 I 和 II 分别代表该区域的最终浸润状态

Fig. 7. (a) Surface tuning factor  $\lambda$  as a function of the intrinsic contact angle of the surface, the inset shows the initial configuration of the nanochannel (without water droplets); (b) the wetting phase diagram, the effect of interfacial tuning factor  $\lambda_A$  and wall tuning factor  $\lambda_B$  on the infiltration of water droplets into the nanochannel, insets I and II represent the final infiltration state of the region, respectively.

浸润区域, 这 3 个区域共同组成了纳米孔隙内外表面润湿性调控水滴浸润的相图. 从图 7(b) 可以看出, 随着  $\lambda_A$  增大, 临界区域对应的  $\lambda_B$  也会增大. 这也说明当界面变得亲水, 孔隙壁面须增大其亲水性水滴才会自发浸润. 利用该相图, 如果确定了 A, B 面的润湿性, 可以判断水滴是否浸润纳米孔隙. 综上所述, 水滴是否浸润, A, B 面的润湿性起着重要作用, 或者说水滴是否浸润纳米孔隙是 A, B 面润湿性竞争的结果.

为了检验本文建立的两个由不同方向石墨烯组成的孔隙结构是否满足上述相图, 将两种结构基底的接触角 (图 4(b)) 反演到调节因子  $\lambda$ , ESC 与 BPC 对应的相图点分别在非浸润区域和浸润区域, 这说明了该相图可以很好揭示上述浸润现象.

## 4 结 论

本文利用分子动力学模拟方法对由不同方向排列石墨烯组成纳米孔隙的浸润特点进行了研究, 发现两种排列石墨烯组成的孔隙表现出完全不同的浸润特点. 通过计算面密度, 发现两种孔隙表面的面密度不同, 从而引起了润湿性差异. 孔隙界面和壁面的润湿性差异决定了水滴能否浸润纳米孔隙, 孔隙壁面越亲水或界面越疏水, 水滴越容易浸润纳米孔隙. 从能量学角度分析, 水滴在 ESC 孔隙内的势能相比于外部较高, 而水滴在 BPC 孔隙内的势能相比于外部更低. 因此, 水滴可以自发浸润 BPC. 水滴与孔隙的范德瓦耳斯作用和水滴内部库伦作用对水滴能否自发浸润孔隙起主导作用,

而水滴内部范德瓦耳斯相互作用对浸润过程无影响. 进一步建立了水滴浸润纳米孔隙相图, 给出了水滴浸润纳米孔隙广义规律. 研究结果将为纳米器件设计以及纳米表面清洗等提供参考.

纳米孔隙广泛存在于地质能源存储介质中、纳米材料以及自然界界面上等, 如需详细讨论其浸润特征, 在利用本文结论的基础上, 还需针对不同介质考虑其本身的物理性质和空间构型, 这也将是未来需要深入开展的研究内容. 如在本研究模型底部放置一层完整基底进行封闭, 该模型实际上是纳米界面上粗糙基底一个单元构型, 已收到广泛研究<sup>[44–47]</sup>. 如果在该封闭结构中讨论水滴的浸润特点, 一侧封闭后水滴会比目前没有封闭更容易进入纳米孔隙, 对于该模型图 7(b) 相图曲线会向下移动, 即水滴浸入纳米孔隙, 需要较小的  $\lambda_B$ .

## 附 录

定义孔隙宽度 ( $d$ ) 和孔隙深度 ( $H$ ), 在测试其浸润特征时所用水滴尺寸为  $5\text{ nm} \times 5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$  (4055 个水分子); 孔隙宽度范围为:  $1\text{ nm} \leq d \leq 4\text{ nm}$ ; 孔隙深度范围为:  $1\text{ nm} \leq H \leq 10\text{ nm}$ . 为了表达浸润状态, 这里分别使用数字“0”和数字“1”表示非浸润与浸润. 不同孔隙宽度的浸润特征如附录图 A1(a) 所示, 表明不同孔隙宽度下, ESC 上的水滴最终都没有浸润, 而 BPC 上的水滴都自发的浸润到孔隙当中. 附录图 A1(b) 展示了不同孔隙深度的浸润情况, 可以看出在所测深度范围下, 孔隙深度对水滴浸润状态无影响.

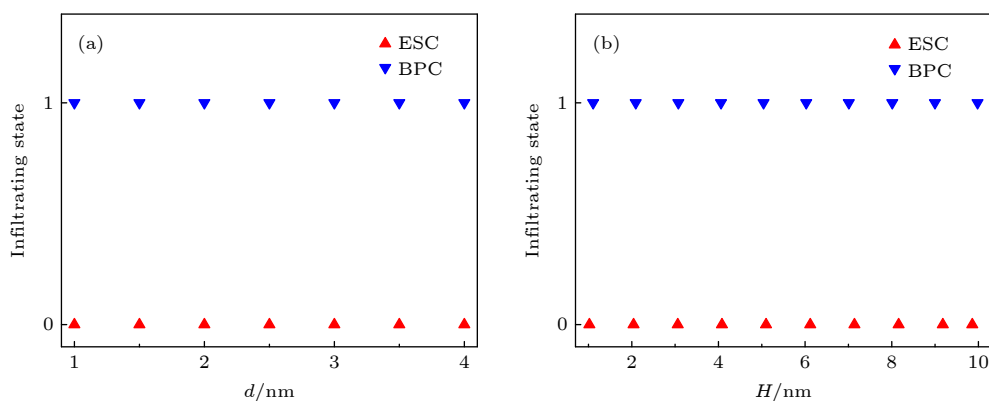


图 A1 不同孔隙宽度和深度下水滴的浸润状态 (a) 宽度影响 (b) 深度影响

Fig. A1. Infiltration characteristics of nanochannels in different widths (a) and depths (b), respectively.

## 参考文献

- [1] Kavokine N, Netz R R, Bocquet L 2021 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **53** 377
- [2] Zhang Y, Zhang R, Chang Q, Li H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 20190248 (in Chinese) [张烨, 张冉, 常青, 李桦 2019 物理学报 **68** 20190248]
- [3] Li W, Ma X J, Xu J L, Wang Y, Lei J P 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 126101 (in Chinese) [李文, 马晓婧, 徐进良, 王艳, 雷俊鹏 2021 物理学报 **70** 126101]
- [4] Shen A, Liu Y, Ali S F 2020 *Capillarity* **3** 1
- [5] Zhang J, Xie Z, Hao S Q, Li Z, Yao J, Kou J L 2022 *Energy Fuels* **36** 1507
- [6] Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [7] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [8] Li X, Tao L, Chen Z F, Fang H, Li X S, Wang X R, Xu J B, Zhu H W 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 021306
- [9] Chen C X, Lin Y, Zhou W, Gong M, He Z Y, Shi F Y, Li X Y, Wu J Z, Lam K T, Wang J N 2021 *Nat. Electron.* **4** 653
- [10] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, An J H, Ruoff R S 2008 *Nano Lett.* **8** 3498
- [11] Hao S Q, Xie Z, Li Z, Kou J L, Wu F M 2021 *Nanoscale* **13** 15963
- [12] Xie Q, Alibakhshi M A, Jiao S, Xu Z, Hempel M, Kong J, Park H G, Duan C 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 238
- [13] Su J Y, Zhao Y Z, Fang C 2018 *Nanotechnology* **29** 225706
- [14] Chen L, Shi G S, Shen J, Peng B Q, Zhang B W, Wang Y Z, Bian F G, Wang J J, Li D Y, Qian Z, Xu G, Liu G P, Zeng J R, Zhang L J, Yang Y Z, Zhou G Q, Wu M H, Jin W Q, Li J Y, Fang H P 2017 *Nature* **550** 380
- [15] Jiang J, Yan L, Fang H P 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 106801
- [16] Qiu H, Zhou W Q, Guo W L 2021 *ACS Nano* **15** 18848
- [17] Min S K, Kim W Y, Cho Y, Kim K S 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 162
- [18] Jin Y, Tao R, Li Z 2019 *Electrophoresis* **40** 859
- [19] Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, Nair R R, Kaiser U, Wu H A, Geim A K, Grigorieva I V 2015 *Nature* **519** 443
- [20] Wang F C, Zhu Y B, Wu H A 2018 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **48** 094609 (in Chinese) [王奉超, 朱银波, 吴恒安 2018 中国科学: 物理学 力学 天文学 **48** 094609]
- [21] Celebi K, Buchheim J, Wyss R M, Droudian A, Gasser P, Shorubalko I, Kye J I, Lee C H, Park H G 2014 *Science* **344** 289
- [22] Radha B, Esfandiar A, Wang F C, Rooney A P, Gopinadhan K, Keerthi A, Mishchenko A, Janardanan A, Blake P, Fumagalli L, Lozada-Hidalgo M, Garaj S, Haigh S J, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K 2016 *Nature* **538** 222
- [23] Katagiri G, Ishida H, Ishitani A 1988 *Carbon* **26** 565
- [24] Choi G B, Hong S, Wee J H, Kim D W, Seo T H, Nomura K, Nishihara H, Kim Y A 2020 *Nano Lett.* **20** 5885
- [25] Wei Y, Jia C Q 2015 *Carbon* **87** 10
- [26] Wloch J, Terzyk A P, Kowalczyk P, Korczeniewski E D, Kaneko K 2017 *Carbon* **115** 571
- [27] Fujiwara K, Shibahara M 2013 *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **17** 1
- [28] Fujiwara K, Shibahara M 2015 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15** 3143
- [29] Wang S R, Zhang Y, Abidi N, Cabrales L 2009 *Langmuir* **25** 11078
- [30] Li G Z, Wang S S, Zeng J, Yu J 2021 *Carbon* **171** 111
- [31] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graphics* **14** 33
- [32] Hess B, Kutzner C, Van D S D, Lindahl E 2008 *J. Chem. Theory Comput.* **4** 435
- [33] Bussi G, Donadio D, Parrinello M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014101
- [34] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269
- [35] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Koumoutsakos P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 1345
- [36] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, Darden T, Lee H, Pedersen L G 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 8577
- [37] Kaminski G A, Friesner R A, Tirado-Rives J, Jorgensen W L 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 6474
- [38] Kou J L, Zhou X Y, Lu H J, Xu Y S, Wu F M, Fan J T 2012 *Soft Matter* **8** 12111
- [39] Fan C F, Çağın T 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 9053
- [40] Lee J H, Kim C, Tokman M, Colvin M E 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 6933
- [41] Kou J L, Lu H J, Wu F M, Fan J T 2011 *Europhys. Lett.* **96** 56008
- [42] Liu Q C, Xu B X 2015 *Langmuir* **31** 9070
- [43] Zangi R, Zhou R, Berne B J 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 1535
- [44] Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, Ebisuzaki T, Zeng X C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 8435
- [45] Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, Zeng X C 2011 *ACS Nano* **5** 6834
- [46] Zhu C Q, Gao, Y R, Huang Y Y, Li H, Meng S, Francisco J S, Zeng X C 2017 *Nanoscale* **9** 18240
- [47] Khan S, Singh J K 2014 *Mol. Simul.* **40** 458



# Infiltration characteristics of nanochannels composed of graphene sheets in different directions<sup>\*</sup>

Wang Wen-Yuan<sup>1)</sup> Xie Zhang<sup>1)</sup> Hao Shao-Qian<sup>2)</sup>

Wu Feng-Min<sup>1)</sup> Kou Jian-Long<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> (*Institute of Condensed Matter Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China*)

<sup>2)</sup> (*Institute of Theoretical Physics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

( Received 13 April 2022; revised manuscript received 18 May 2022 )

## Abstract

The infiltration of water droplets in nanochannels is of great importance in microfluidics. In this paper, two types of graphene nanochannels with different wall structures are constructed based on the experimentally reported graphene structure, and the infiltrations of water nanodroplet in the two nanochannels are investigated by performing all-atom molecular dynamics simulation. It is found that the two nanochannels with the same size, composed of different graphene arrays, exhibit completely different infiltration properties: water droplets cannot infiltrate into the multilayer stacked channels, but can wet the vertical array channels spontaneously and completely. By analyzing the structures of the two nanochannels, the novel phenomenon is mainly attributed to the difference in wettability between the inner surface and the outer surface of the nanochannel. From the perspective of energy, the potential energy of water droplets in the multilayer stacked channels is higher than that outside the channels, while the potential energy of water droplets in the vertical array channels is lower than that outside the channels. Therefore, water droplets can spontaneously infiltrate into the latter ones. The van der Waals interaction between the droplet and the channels and the Coulomb interaction inside the droplet play a dominant role in spontaneously infiltrating the water droplets, while the van der Waals interaction inside the droplet has little effect on the infiltration behavior. In addition, through a series of simulations of water droplets wetting the nanochannels with identical inner surface and outer surface, the wettability phase diagram of water droplets infiltration into nanochannels is established, which represents the general law of water droplet infiltration into nanochannels.

**Keywords:** nanochannel, water nanodroplet, wettability, graphene

**PACS:** 61.48.Gh, 61.20.Ja, 78.67.Tf, 68.08.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220685

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. LR21A020001) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12172334).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [kjl@zjnu.cn](mailto:kjl@zjnu.cn)



## 不同方向石墨烯片构筑纳米孔隙浸润特征

王文远 谢章 郝少倩 吴锋民 寇建龙

### Infiltration characteristics of nanochannels composed of graphene sheets in different directions

Wang Wen-Yuan Xie Zhang Hao Shao-Qian Wu Feng-Min Kou Jian-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 196101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220685

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220685>

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>

液态镓在石墨烯表面的润湿性及形貌特征

Wettability and morphology of liquid gallium on graphene surface

物理学报. 2018, 67(14): 149601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172717>

非对称纳米通道内界面热阻的分子动力学研究

Molecular dynamics study of interface thermal resistance in asymmetric nanochannel

物理学报. 2020, 69(22): 224701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200491>

纳米通道粗糙内壁对流体流动行为的影响

Effect of rough inner wall of nanochannel on fluid flow behavior

物理学报. 2019, 68(9): 094701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181956>

液滴在不同润湿性表面上蒸发时的动力学特性

Dynamics of evaporating drop on heated surfaces with different wettabilities

物理学报. 2018, 67(11): 114702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180159>

液滴碰撞Janus颗粒球表面的行为特征

Behavioral characteristics of droplet collision on Janus particle spheres

物理学报. 2021, 70(4): 044701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201358>