

【特邀稿】

不同接触尺度下石墨烯摩擦学性能研究进展

裴露露^{1,2}, 鞠鹏飞³, 吉利¹, 李红轩¹, 周惠娣¹, 陈建敏¹

(1.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2.中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049; 3.上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

摘要: 石墨烯是石墨的基本结构组成单元, 是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成、呈六角型蜂巢状且具有独特二维结构的纳米材料。由于其优异的机械及润滑特性, 成为近年来国内外摩擦学领域研究的聚点和热点。大量研究表明: 石墨烯不仅在微纳接触尺度下展现出超润滑性能, 而且在宏观接触方式下也展现出非凡的摩擦学特性。详细介绍了石墨烯在微观接触和宏观接触状态下摩擦学性能的影响因素。在微观接触状态下, 滑动发生在完美、平滑的基础面晶面上, 施加的载荷小, 接触面小, 其摩擦学性能主要受到结构形变、表面清洁(包括缺陷、环境、化学官能团)、公度/非公度结构等因素影响。在宏观接触状态下, 施加的载荷大, 接触面积大, 影响因素众多, 除了上述在微观接触状态时提到的影响因素, 还涉及材料本身存在的各向异性、晶界以及宏观力的破坏等作用, 受到棱边键及摩擦引起的悬键暴露和定序摩擦界面的形成的影响。基于此, 分析了石墨烯获得不同尺度超低摩擦所需的必要条件和润滑机制, 展望了石墨烯摩擦学研究未来发展方向和仍需解决的问题。

关键词: 石墨烯; 摩擦学性能; 微观接触; 宏观接触; 润滑机制

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)04-0141-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.016

Research Progress of Tribological Properties of Graphene at Different Contact Scales

PEI Lu-lu^{1,2}, JU Peng-fei³, JI Li¹, LI Hong-xuan¹, ZHOU Hui-di¹, CHEN Jian-min¹

(1.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2.Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co. Ltd, Shanghai 200245, China)

ABSTRACT: As the basic structural unit of graphite, graphene is a unique two-dimensional nanostructure composed of sp^2 hybridized orbitals of carbon atoms in hexagonal honeycomb crystal. It has become the focus of tribology research at home and abroad in recent years due to its excellent mechanical and lubricating properties. Graphene not only has achieved the superlubricity at nanometre-scale and micrometer-scale contacts, but also shows extraordinary tribological properties at

收稿日期: 2019-10-30; 修订日期: 2019-12-12

Received: 2019-10-30; Revised: 2019-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(51775537, U1637204)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51775537, U1637204)

作者简介: 裴露露(1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: PEI Lu-lu (1995—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 吉利(1981—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面工程与摩擦学。邮箱: jili@licp.cas.cn

Corresponding author: JI Li (1981—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering and tribology. E-mail: jili@licp.cas.cn

引文格式: 裴露露, 鞠鹏飞, 吉利, 等. 不同接触尺度下石墨烯摩擦学性能研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 141-150.

PEI Lu-lu, JU Peng-fei, JI Li, et al. Research progress of tribological properties of graphene at different contact scales[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 141-150.

macroscopic contacts. The influencing factors of graphene tribological properties at micro-contact and macro-contact states were introduced in detail. At micro-contact state, the sliding occurred on the perfect and smooth crystal surface and the contact force and contact area were small, so the tribology performance of graphene was mainly subject to structural deformation, surface cleanliness including defects, atmosphere and chemical functional groups and commensurate/incommensurate structure. At macro-contact state, contact force and contact area were large, so tribological properties were influenced by many factors. In addition to the influencing factors at micro-contact states, the anisotropy of the material, the grain boundary and the destruction of macroscopic forces were also involved and the graphene was also affected by edge bonds, friction-induced dangling bonds exposed and ordered lamellar structure on the sliding interface. On this basis, the necessary conditions and lubricating mechanism of graphene to obtain ultra-low friction at different scales were further analyzed, and the future development direction and problems to be solved in tribological research of graphene were prospected.

KEY WORDS: graphene; tribology performance; micro-contact; macro-contact; lubricating mechanism

2004年,石墨烯首次从高定向石墨中利用机械剥离法被剥离出来,是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成、呈六角型蜂巢状且具有独特二维结构的纳米材料^[1]。作为碳的一种特殊同素异形体,石墨烯可以看作是大部分石墨类材料的组成基元,可以被堆积成石墨(3D),卷成碳纳米管(1D),卷成富勒烯(0D)^[2]。石墨烯特殊的结构赋予了它很多优异的性能。比如,石墨烯层面内的碳原子之间由强的碳碳共价键连接,使其具有高的面内抗拉伸刚度和强度;面内碳原子与面外原子的相互作用是极弱的范德华力,易于剪切,有利于获得较低的摩擦系数;原子级别光滑的表面有利于降低摩擦系数;所有碳原子中未参与杂化的 p_z 原子轨道与石墨烯平面垂直,形成了大 π 键,赋予了石墨烯良好的导电导热性,有利于摩擦热的散发;气液不可渗透特性以及石墨烯本身的化学惰性更有效地防止了对基底的腐蚀^[3-7]。因此原子级别厚度的石墨烯为微纳机械及一些精密仪器和设备的润滑提供了可能,使得石墨烯成为近年来国内外摩擦学领域研究的聚点和热点。

图1是2009—2018年关于石墨烯摩擦学性能的研究论文发表数量趋势图,从图中可以看出,研究论文数量呈逐年上升的趋势。目前大部分研究主要集中在微观接触状态下石墨烯的摩擦学性能,本文提到的微观接触是指利用原子力显微镜(AFM)、摩擦力显微镜(FFM)等特殊工具或手段实现,特点是施加的载荷小(仅为 $nN\sim mN$ 量级),接触面积小,真实接触尺寸最大仅为数个微米。这类实验所研究的滑动是发生在完美、平滑的基础面晶面上,影响因素相对较少,对于从原子、分子相互作用角度探究润滑机理具有重要的作用,并为在微纳机电系统(MEMS/NEMS)领域的应用奠定了基础。而有关宏观接触状态下石墨烯摩擦学性能的研究近年来才刚刚起步。宏观接触是采用常见的球盘、销盘等接触方式的摩擦试验机评价,特点是施加的载荷大(数 N 量级),滑动发生在凹凸不平、大面积的宏观面上,接触尺寸达到数百微米。摩擦学性能影响因素众多,除了上述微观接

触状态时提到的影响因素,还会受到宏观的多晶取向、晶界、粗糙度以及宏观力破坏作用等诸多因素的影响。下面就微观及宏观接触状态下影响石墨烯摩擦学性能的主要因素进行介绍。

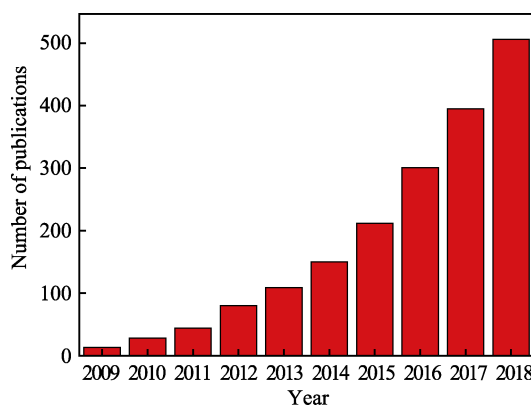


图1 2009—2018年关于石墨烯摩擦学性能的研究论文发表数量趋势图(数据来源于web of science数据库)

Fig.1 Development trend of number of publications on graphene tribological properties from 2009 to 2018 (data from web of science database)

1 微观接触状态下石墨烯摩擦学性能的主要影响因素

1.1 结构形变

对石墨烯微观摩擦学性能影响因素的研究很多聚焦于层数和膜基结合力,这些因素的影响归因于石墨烯结构形变对摩擦学性能的影响。Wei等^[8]发现,转移至平坦二氧化硅基底上的不同层数的石墨烯,摩擦力随着石墨烯层数的增加而减小,存在明显的层数依赖性。Li等^[9]研究了不同类型基底上层数不同的石墨烯的摩擦学性能, SiO_2/Si 基底上的石墨烯和无支撑的石墨烯随着石墨烯层数的减少,摩擦力增大,证实了Wei等提出的层数依赖性。但他们发现,在云母上的石墨烯的摩擦力无层数依赖性,作者提出这种层

数依赖现象取决于石墨烯与基底之间的结合力,在与石墨烯结合力强的基底上,其摩擦力没有层数依赖现象。Cao 等^[10]进一步研究了石墨烯摩擦力的层数依赖性与石墨烯和基底结合强度之间的关系,比较了石墨烯在不同类型基材上的摩擦学性能,例如 SiO₂、h-BN、类块状石墨烯(着重强调表面平坦)和云母等基底,结果发现石墨烯在原子级平坦的基底(例如 h-BN 或块状石墨烯)上的摩擦力较低,而且摩擦力并没有随着石墨烯层数的变化发生明显变化。Zeng 等^[11]用等离子体处理基底,以增加基底与石墨烯的结合强度,发现随着等离子体处理基底时间的增加,基底与石墨烯之间的结合力增强,摩擦力减小,证实了衬底与石墨烯之间的结合强度对石墨烯摩擦学性能的影响。

综上所述,对于强结合基底支撑的石墨烯来说,摩擦系数很低且不随石墨烯层数而变化;相反,对于弱结合基底支撑或无支撑的石墨烯来说,随着层数增加,摩擦系数降低。针对这些现象, Lee 等^[12]的研究指出这种现象源于探针在石墨烯表面滑动时引起的褶皱效应,如图 2a 所示。由于石墨烯的柔性,当探针尖端在其表面滑动时,石墨烯发生变形,形成褶皱。褶皱主要集中于滑动的前方,增大了尖端与石墨烯面的接触而使摩擦力增大。而对于层数较多的石墨烯,因为有较大的弯曲刚度,褶皱效应较弱(如图 2b),所以摩擦力较小。Filleter 等^[13]采用化学气相沉积

(CVD)制备出了褶皱状态的石墨烯,研究了沿垂直与平行于褶皱方向的摩擦学性能,发现在平行于褶皱方向的摩擦力远远低于垂直于褶皱方向的摩擦力,一定程度上说明了石墨烯褶皱形成对摩擦学性能的不利影响。Yun 等^[14]研究了温度对石墨烯摩擦学性能的影响,研究表明摩擦力随温度的升高而增大,而摩擦力增大的主要原因是高温下石墨烯表面形成了更多的褶皱。由于石墨烯材料原子级别的厚度,温度对石墨烯材料的热浮动影响是显而易见的,所以很大程度上影响了石墨烯材料的摩擦学性能。其他研究者针对摩擦力的层数依赖现象,还提出了“电子-声子耦合”、“柔性接触界面‘质量’调控”等不同的机理^[15-17]予以解释。

虽然对于石墨烯摩擦力的层数依赖现象的机理解释在学术界还存在一定的分歧,但可以肯定的是,层数引起的抗变形能力差异对摩擦系数具有重要影响,面外变形导致层间距变化和层面弯曲,一定程度上阻碍了石墨烯的层间滑移,引起摩擦系数的增加。因此提高石墨烯的抗面外变形是获得低摩擦系数的关键。从已有研究来看,可行途径有:1)增加层数;2)提高与基体的结合力,近来研究发现,石墨烯在 Ge 表面莫尔条纹区域具有良好的钉扎锚固作用,具有稳定的超润滑性能^[18];3)化学改性增强,通过理论计算发现,化学改性的石墨烯面内刚度和表面黏着变化很小,而面外刚度却急剧增加(氧化石墨烯提高近 8 倍),但值得注意的是化学改性会破坏理想的非公度结构,摩擦系数也会变大,所以需要综合考虑,平衡调节。

1.2 清洁表面

石墨烯表面存在的污染(缺陷、表面吸附、化学官能团)会破坏材料理想的层状结构,影响石墨烯的面内外刚度、石墨烯层间的相互作用力、石墨烯与对摩材料之间的相互作用等,从而影响石墨烯的摩擦学性能。以下将从缺陷、环境以及化学官能团三个方面对石墨烯摩擦学性能的影响展开阐述。

1.2.1 缺陷

Liu 等^[19]采用原子力显微镜(AFM)和分子动力学理论研究了有缺陷存在时石墨烯的摩擦学性能,结果表明石墨烯缺陷边缘存在的几何势垒是缺陷处摩擦系数增加的主要原因。而且大量的缺陷存在导致石墨烯的面内柔性增加,摩擦过程中石墨烯的面外变形增加,造成摩擦过程中接触面积的增加,由此摩擦阻力增加,具体的摩擦机理如图 3 所示。除此之外,缺陷处的悬键会与对摩材料成键,阻碍滑动,增大摩擦。Shin 等^[20]发现,原始石墨烯的摩擦系数小于氧等离子体处理后的石墨烯的摩擦系数,作者解释是由于氧等离子体处理后的石墨烯缺陷较多,缺陷使石墨烯更具粘性,所以摩擦系数较大。虽然大量缺陷的存在确实对石墨烯摩擦学性能有不利影响,但对于公度堆垛

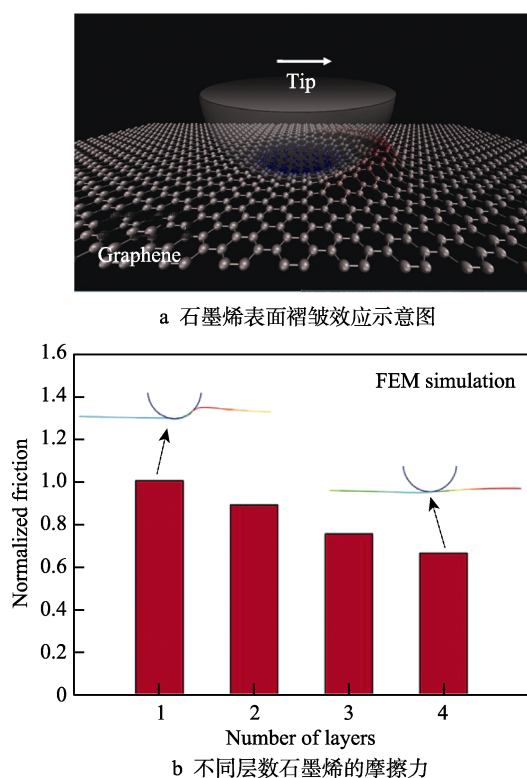


图 2 石墨烯表面褶皱效应示意图及不同层数石墨烯的摩擦力^[12]

Fig.2 A schematic of pucker effect of graphene surface (a) and friction force of different layers of graphene (b)^[12]

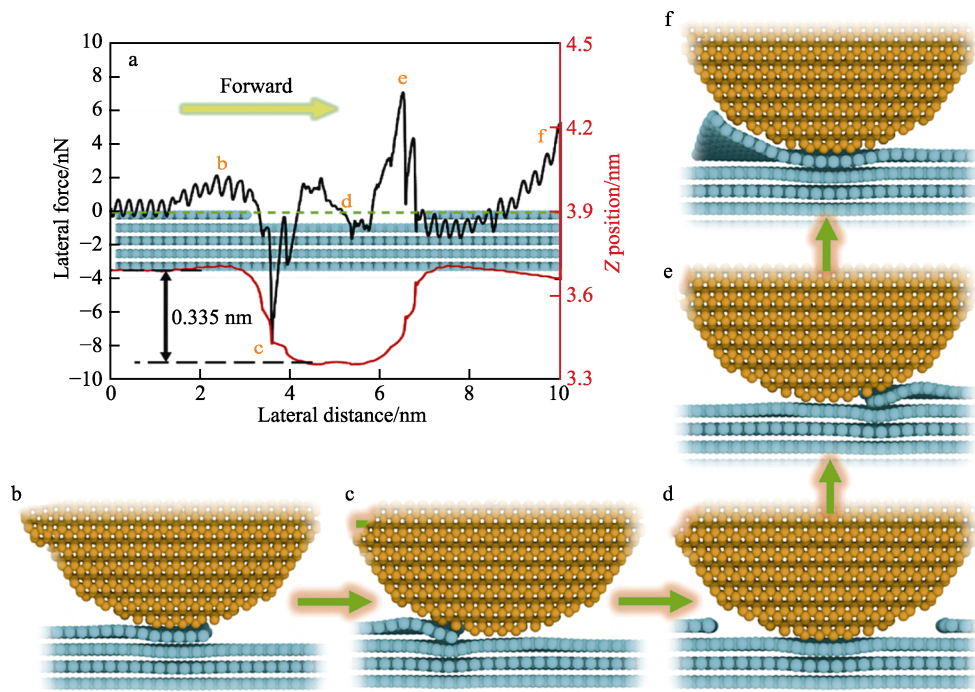


图3 缺陷存在时的摩擦机理图^[19]
Fig.3 Friction mechanism diagram when defects exist^[19]

的石墨烯,当单原子级别缺陷存在时,会提高材料的非公度性,而使摩擦系数降低^[21]。

为了获得摩擦学性能较好的石墨烯材料,降低材料中的缺陷非常关键,而最有效的途径是选择合适的制备方法。微机械剥离得到的石墨烯质量高、缺陷少,并且完美地保持了石墨的晶格结构,有很好的摩擦学性能^[22],但是用这种方法制备石墨烯不仅比较耗时,而且很难实现大面积制备。化学氧化还原法制备的石墨烯缺陷较多,恶化了石墨烯的力学、导热和导电等性能,而且大量缺陷的存在会增大石墨烯与对磨材料之间的作用,导致其摩擦学性能受到极大影响。碳化硅(SiC)外延生长法制备的石墨烯摩擦学性能优异^[23],但由于制备条件苛刻,很难从基底上分离出来,大规模制备受到限制。化学气相沉积法(CVD)具有限制条件少、简单易行、高产且面积可控等优点,引起了人们使用CVD法制备石墨烯材料的热潮,而且研究证明,化学气相沉积法制备的石墨烯的摩擦学性能优于氧化还原法制备的石墨烯^[22]。所以对于不同的制备方法,各有利弊,需综合考虑。

1.2.2 环境

当材料暴露于不同气氛时,表面或层间都不可避免地会吸附一些气体分子,对它的润滑状态有重要影响^[24-29]。石墨由于层间弱的范德华力而具有良好的润滑性能,但Savage等^[25]发现,石墨在真空中润滑性极差,而当摩擦环境中有水蒸气、氧气、乙醇或者烷烃等气体分子存在时,高摩擦现象立即消失。作者解释^[26]是因为气体分子在石墨层间的吸附增大了层间距,层间更易剪切而降低了摩擦。Bryant等^[27]认为,

气体在表面和层间吸附引起的层间相互作用力的降低是摩擦减小的主要原因。其实气体分子吸附于材料表面或层间对摩擦学性能的改善并不总是有利的,当石墨烯表面吸附一些气体分子后,表面粗糙度增加,阻碍了滑动,会增加材料的摩擦磨损^[28-29]。比如在一定的湿度下,由于氧的存在,氧化石墨烯表面与层间会比纯石墨烯吸附更多的水分子,严重影响氧化石墨烯的层间剪切。不仅如此,层状材料与摩擦力显微镜探针的相互作用也会受到影响,所以在高湿度的环境中,氧化石墨烯的摩擦系数较大。

综上所述,气体分子在石墨烯表面的吸附,对石墨烯材料的层间距、层间相互作用、表面粗糙度等具有重要影响,产生的影响由于表面缺陷密度、官能团密度的不同而不同。

1.2.3 化学官能团

Wang等^[30]采用密度泛函理论研究了单侧氢化石墨烯的摩擦学性能,发现单侧氢化石墨烯的摩擦系数低于原始石墨烯的摩擦系数。作者解释摩擦系数的降低归因于电子结构的变化,因为单侧氢化的石墨烯虽然保持了石墨烯的二维层状结构,但电子分布在碳氢原子之间而不是在整个碳平面上,导致层间互斥力增加,使得氢化石墨烯层间的作用力低于石墨烯层间的作用力,摩擦系数较低。之后,作者^[31]再次采用氢化之后的电荷重新分配解释了氢均匀分布在两侧的石墨烯(石墨烷)的摩擦学性能变化,与单侧氢化石墨烯不同的是,石墨烷的电荷转移增加了其界面电荷分布波纹。因此,当两个石墨烯片相对滑动时,碳氢键周围的界面电荷会阻碍相对滑动,增加摩擦。Dong

等^[32]采用分子动力学模拟了氢化石墨烯的摩擦学性能变化,发现氢的覆盖率在 5%~10%时,摩擦系数显著增加,并把摩擦系数的增加归因于氢化引起的表面粗糙度的增加。Li 等^[33]比较了氟化石墨烯与未改性石墨烯的摩擦学性能,提出氟化石墨烯的摩擦系数大于石墨烯的摩擦系数是由于官能团引入引起的电荷分布波纹的增加和表面粗糙度的增加。

KO 等^[34]用原子力显微镜 (AFM) 研究了高真空

下原始石墨烯和氢化、羟化、氟化石墨烯 (图 4a) 的摩擦学性能,与原始石墨烯相比,功能化石墨烯的摩擦力分别增加了 2、6、7 倍,通过密度泛函理论 (DFT) 计算发现,功能化的石墨烯虽然与 AFM 针尖之间的作用力降低,面内刚度降低,但是面外弯曲刚度增加 (图 4b),对于二维材料来说,摩擦能量的耗散主要依赖于晶格振动,而功能化后的石墨烯弯曲刚度较高,极大地抑制了晶格振动,因此增加了摩擦。

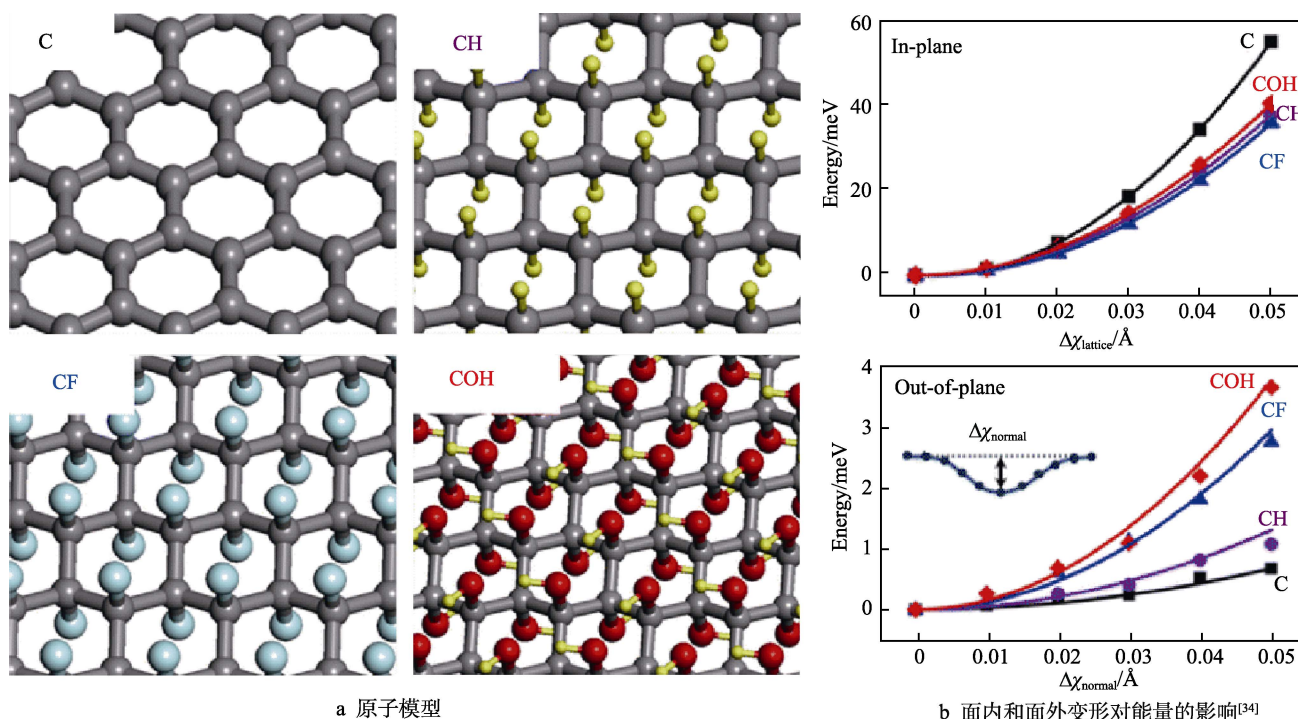


图 4 功能化石墨烯的原子模型及面内和面外变形程度对能量的影响

Fig.4 Atomic models (a) and energy variations as a function of in-plane and out-of-plane deformations of functional graphene (b)^[34]

Wang 等^[35]研究了引入不同氧化官能团后石墨烯的摩擦学性能,发现摩擦系数比无官能团的石墨烯大。主要有两点原因:一是官能团引入引起的粗糙度变化对摩擦系数的影响;二是官能团成键的影响,主要是氧原子容易形成氢键,一定程度上阻碍了氧化石墨烯层间的剪切。Berman 等^[36]也发现氧化石墨烯比石墨烯的摩擦系数大。Chen 等^[37]对石墨烯和氧化石墨烯微观摩擦学性能进行了研究,发现随着碳/氧 (C/O) 比例上升,氧化石墨烯 (GO) 表面官能团密度下降,其结构更接近石墨烯,一定程度上提高了 GO 的抗磨性,所以可以通过不同程度的表面修饰改善石墨烯的摩擦学性能。Shen 等^[38]利用改性之后石墨烯的能带结构和电子分配发生的明显变化,通过不同的官能团改性石墨烯,改变石墨烯电子的分配状态,调控层间或者层与对偶间的相互作用力,成功调节了材料的摩擦学性能,这为设计低摩擦的材料提供了新思路。

综上所述,改性之后的石墨烯,虽然其键型发生了很大的转变 (由 sp^2 到 sp^3 的转化),但是仍然保持

了石墨烯的二维结构。其摩擦学性能的变化主要考虑三方面:第一是官能团引入引起的层间相互作用及表面粗糙度的变化;第二是片层结构机械特性变化引起的摩擦能量耗散改变;第三是官能团引入引起与对磨材料成键的问题。

1.3 公度/非公度接触

两个晶面的晶格常数和取向完全匹配时为公度接触,否则为非公度接触。1990 年, Hirano 等^[39-40]阐明了固体组成原子间摩擦力的本质是分子间的相互作用,提出了在原子级平滑、表面无污染和缺陷、层间作用力弱的结构非公度 (结构失配) 晶面间的摩擦力几乎为零,并称这种超低摩擦现象为“结构超滑”。2004 年,荷兰科学家 J. Frenken 等^[41]首次通过实验证明了非公度接触状态下的超滑现象,实验发现,在氮气气氛下,完美石墨片的 [0001] 晶面只有在特定的滑动角度 (“0° 或者 60°”, 公度状态) 才会出现高摩擦现象,而在其他角度滑动时,摩擦力极低,如图 5a 所示。结构超滑的实现是由于滑动接触面间

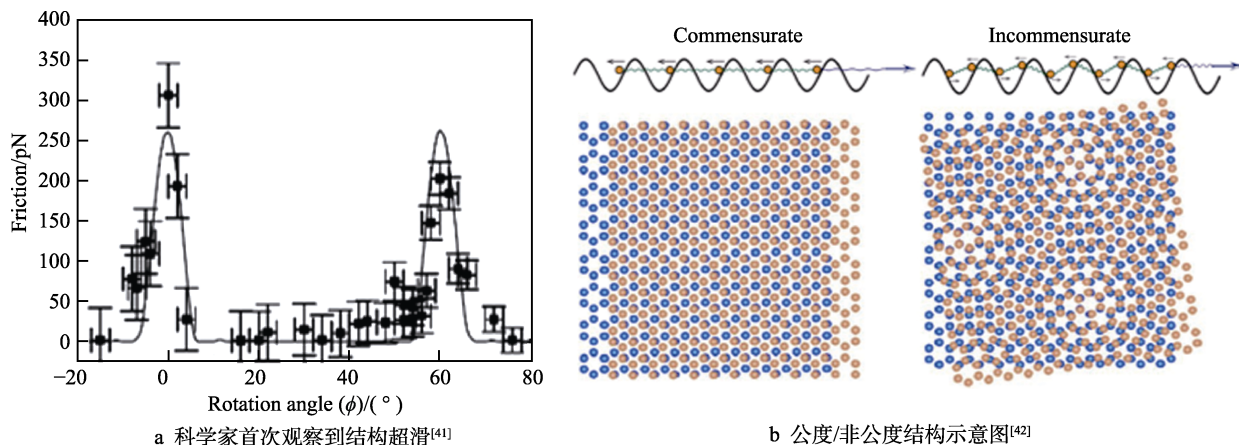


图5 石墨烯的结构超滑现象及公度/非公度结构示意图

Fig.5 Structural superlubricity of graphene (a)^[41] and structural schematic of commensurate/incommensurate (b)^[42]

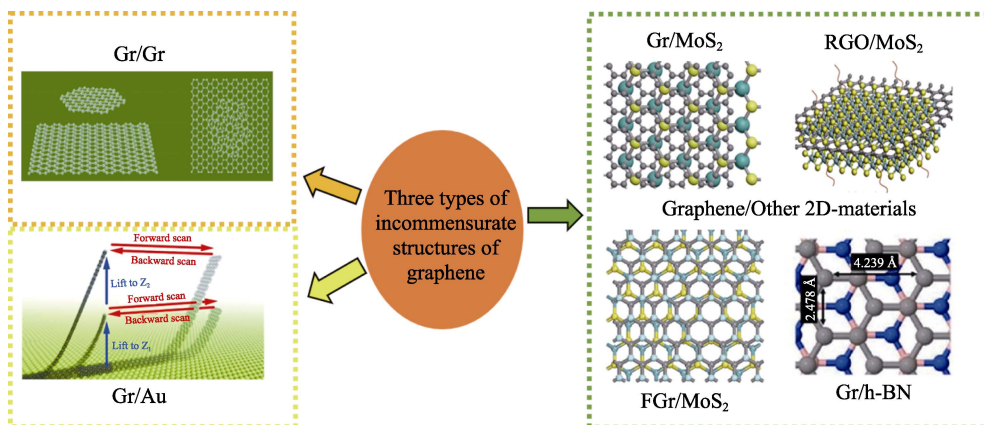
处于非公度接触状态,即两个接触晶面的晶格常数和取向完全不匹配,在这种接触状态下,原子受到的下层原子势作用力的大小和方向随机(如图5b),从而相互抵消,受到的摩擦阻力基本为零。

Feng 等^[43]利用扫描探针显微镜(SPM)直接观察到了石墨烯纳米片在石墨烯表面,通过外力作用,从公度态平移至非公度态,然后自动快速滑动到另一个公度态位置(超润滑滑动)。清华大学郑泉水教授等^[44]在大面积($10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$)的高定向石墨晶面间发现了超润滑自缩回现象,即高定向石墨片层在被外力推开(从公度态到非公度态)后,无论是在大气,还是在超高真空中,都可以自发回归到原始状态(公度态)。这些现象都有力证明了石墨材料在非公度接触状态下的超润滑性能,出现的原因是石墨在非公度接触状态时层间的超低摩擦力。

非公度超润滑现象,是二维材料在形成非公度结构时,二维材料层间或者二维材料与其他材料之间的弱相互作用。实验发现,异质结构层间的作用力远远低于同质结构之间的作用力。Li 等^[45]比较了石墨层间、石墨与六方氮化硼(h-BN)以及石墨与二硫化钼之间的范德华力大小,结果表明,石墨层间作用力最高,石墨与六方氮化硼之间的相互作用力较低,这

为异质结构层间的超润滑研究奠定了基础。研究发现,异质材料天然的结构失配更容易在长时间稳定存在,所以相比于同质碳材料,异质结构更容易形成稳定的非公度超滑,研究者们已经通过理论计算发现异质的氟化石墨烯(FGr)/二硫化钼(MoS_2)^[46]或者石墨烯(Gr)/二硫化钼(MoS_2)^[47]以及石墨烯(Gr)/六方氮化硼(h-BN)^[48]之间自然的非公度晶格失配,均可以获得不依赖于滑移角度的超润滑状态。而且Song 等^[49]利用原子力显微镜(AFM)的探针观察到石墨烯/六方氮化硼不依赖于角度的超滑现象,即使在大气环境、加载一定载荷时,这种异质结构依旧保持着超低的摩擦系数。结构超滑不仅存在于二维材料之间,Kawai 等^[50]利用扫描探针显微镜在Au(111)晶面上拖动石墨烯纳米带,无论是在大气,还是高真空环境下,都实现了超滑,而且在Pt等^[51-52]贵金属表面也有这种实验现象出现。

综上所述,目前通过石墨烯非公度结构设计获得超滑的材料体系主要有三类(如图6所示),分别是同质石墨烯非公度体系、石墨烯或改性石墨烯与其他二维材料形成的非公度材料体系和石墨烯与惰性金属形成的非公度材料体系,这些非公度结构设计为超滑结构的工程应用奠定了基础。

图6 石墨烯可以形成的三种非公度结构类型^[42-51]Fig.6 Three types of incommensurate structures of graphene^[42-51]

上述的实验现象都是借助于理论模拟或者原子力显微镜的探针在石墨等层状材料上实现的, 虽然从非公度超滑的提出到现在, 已经取得了突破性的进展, 但对于宏观大尺度结构超滑的实现仍备受挑战, 因为大尺度非公度状态的实现受到温度、速度、载荷、气氛等因素的影响, 所以对于实际的工程应用还需要进一步研究。

2 宏观接触状态下石墨烯摩擦学性能的主要影响因素

宏观接触状态下, 除了微观接触状态的影响因素, 还涉及材料本身存在的各向异性、晶界以及宏观力的破坏等作用, 会受到棱边键及摩擦引起的悬键暴露和定序摩擦界面的形成的影响。

2.1 棱边键及摩擦引起的悬键暴露

宏观石墨类材料不可避免地存在棱边和缺陷, 这些区域都存在不饱和的化学键。虽然石墨烯有着较优异的摩擦学性能, 但是其边缘的负载能力比中心至少降低了两个数量级。出现这种现象的原因是边缘悬键与对摩材料易形成键合作用, 造成了严重的胶黏磨损和剥落, 这点可成功解释微观与宏观尺度石墨烯摩擦学性能存在的差异^[53]。由于不饱和化学键的存在, 摩擦学性能对环境的依赖性十分明显。在真空或惰性气氛下, 化学键相互作用会引起强烈的粘附和高的摩擦; 而在大气高湿环境, 化学键的不利作用有所缓解。在摩擦过程中, 受到局部剪切力的作用, 石墨烯的结构也会受到不同程度的破坏, 导致化学活性高的悬键暴露, 恶化了材料的摩擦学性能。石墨烯二维纳米材

料虽然具有更完美和坚固的低维共价结构, 边缘的化学键相对分散和弱化, 对环境气氛的敏感性较小, 但是当载荷超出石墨烯承载能力后, 摩擦力会破坏石墨烯的碳骨架结构, 表现出强烈的环境依赖性。

研究者们发现, 氢气和水可以起到钝化悬键的作用^[54-59], 使得宏观润滑性能提高, 而在干燥氮气下石墨烯宏观润滑性能较差^[56,60]。Berman 等^[59]报道了石墨烯在氮气、氢气气氛中的摩擦学性能, 作者用反应分子动力学模拟了高载下石墨烯结构被破坏后, 将其暴露于氢气环境中的结构变化。观察到环境中的氢原子会占据碳的悬键位置, 从而稳定石墨烯片上的缺陷, 保护石墨烯下层不被进一步破坏, 但在惰性的氮气气氛中却没有这种变化, 所以石墨烯在氢气环境下更容易保持较低的摩擦系数, 如图 7a 和 7b 所示。氢气对悬键的钝化起到补网作用, 阻止了更进一步的磨损, 而惰性的氮气没有这种钝化补网的性质。除了氢气之外, Huang 等^[57]发现了高湿度下水分子也具有补网作用, 可有效维持较低的摩擦系数与磨损率。Bhowmick 等^[58]发现, 在高湿度时石墨烯更容易保持较低的摩擦系数, 并采用第一性原理解释了摩擦系数较低是由于高湿度下氢或羟基对悬键的钝化作用, 如图 7c 所示。Qadir 等^[59-60]证实了湿度对双层石墨烯层间作用力的影响, 发现了石墨烯在高湿度下的摩擦系数降低和磨损寿命延长。氧化石墨烯与石墨烯在高湿度下的摩擦学性能并不相似, Arif 等^[61]考察了石墨烯和氧化石墨烯在不同湿度下的摩擦学性能变化, 结果发现, 石墨烯的摩擦系数随着湿度的增加虽增加但变化不大, 但氧化石墨烯的摩擦学性能受湿度影响较大, 主要是因为氧化石墨烯的氧官能团与水分子之间形成氢键, 从而产生不利影响。

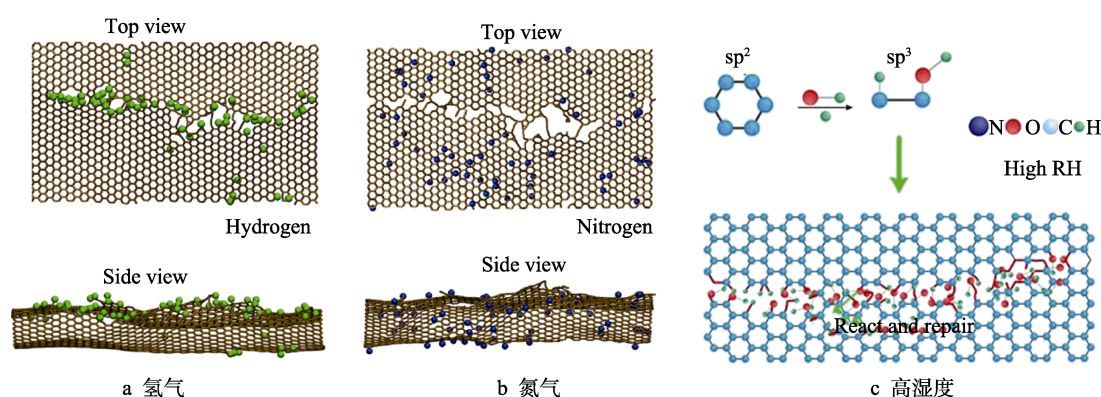


图 7 不同气氛下石墨烯的表面状态^[57-58]

Fig.7 Surface states of graphene under different atmospheres^[57-58]: a) hydrogen, b) nitrogen, c) high humidity

综上所述, 石墨烯存在的棱边键及摩擦引起的悬键暴露可以通过氢气、水等环境分子钝化, 减弱悬键在层间和与对摩材料形成的化学键所带来的不利影响, 降低摩擦磨损, 延长材料的磨损寿命。而在氮气等惰性气氛中, 由于惰性, 无法钝化暴露的悬键, 未能阻止对石墨烯材料的进一步破坏, 但是惰性气体分

子插层之后降低了石墨烯或改性石墨烯层间的相互作用, 降低其摩擦系数。在微观接触状态下的影响因素中提到, 环境分子在石墨烯表面的吸附会阻碍滑动, 增大摩擦, 所以环境对摩擦学性能的影响应综合分析各种因素。除了引入环境分子钝化石墨烯悬键外, 提高石墨烯的承载性能, 有效防止石墨烯结构的

破坏,也是改善石墨烯宏观摩擦学性能的关键突破途径之一。研究者已将石墨烯复合于金属材料、陶瓷材料、高分子材料或其他碳基材料中,成功改善了石墨烯的承载性能^[62-67],而且 Liu 等^[68]已经通过负载二氧化硅(SiO_2)纳米颗粒提高了石墨烯的承载力,这些复合都使石墨烯的摩擦学性能得到了改善。

2.2 定序摩擦滑移界面

层状材料在基础面上具有低摩擦特性,而宏观尺度材料,一般为多晶材料,由具有不同晶面取向的晶粒组合而成。在摩擦的初始阶段,剪切力并非完全发生在基础面上,但是材料总会表现出聪明的一面,比如实验发现,对于石墨、二硫化钼(MoS_2)等层状材料,在一定条件下均会在摩擦作用下于摩擦界面自形成一层与基础面平行定序的结构^[69]。该定序结构的形成对于降低宏观摩擦系数具有至关重要的作用,但在实际研究中往往被人忽视。Song 等^[70]研究发现,石墨在空气中可以形成自定序摩擦界面,但在真空中却不能。而二维石墨烯在真空中仍然能形成自定序的摩擦界面,且通过实验观察到了在 8~10 层石墨烯低能量外层表面“层-层滑移”现象的发生,如图 8 所示。这说明在摩擦定序以及摩擦润滑过程中均存在着特殊的二维纳米结构效应,影响着定序层结构的形成和层间的择优低能量滑移。Gao 等^[71]也对氧化石墨烯在不同湿度下的宏观摩擦学性能进行了研究,发现氧化石墨烯在摩擦界面形成的定序结构有效降低了摩擦,但随着湿度增加,大量水分子插入有序的氧化石墨烯层间,对形成的定序层状结构起到破坏作用而使润滑失效。所以定序摩擦滑移界面的形成对石墨烯的摩擦学性能有重要的影响,但定序滑移界面形成的详细机理仍需进一步研究。

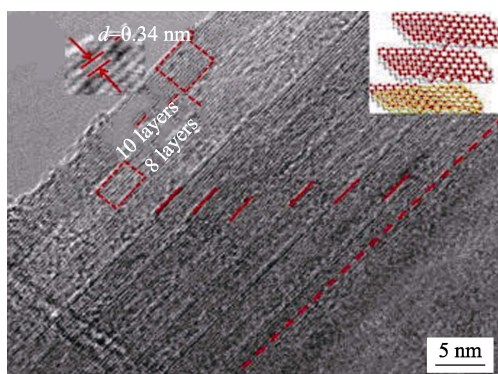


图 8 石墨烯在真空中形成自定序的摩擦界面^[69]

Fig.8 Self-ordered friction interface of graphene in vacuum^[69]

3 总结与展望

综上所述,通过分析总结不同接触状态下石墨烯摩擦学性能的影响因素,对其润滑机理的认识有了更深入的了解。尤其是石墨烯微观摩擦学的研究,明确

了获得超滑所必须的前提条件有:1)滑动发生在石墨烯的基础面上;2)层面具有足够的刚度和支撑,摩擦过程中不发生面外的形变;3)层面上原子理想排列,无官能团、污染和缺陷;4)摩擦副间形成非公度晶格匹配滑动。从作用力角度,界面间存在的作用力由强到弱分别是,物理凹凸体间的机械互锁作用、界面间强的化学键相互作用、界面间分子间相互作用以及原子势相互作用等,它们对摩擦学性能的影响依次减弱。

因此,若想实现超低摩擦,必须满足以下条件:首先,滑动发生在光滑和无形变的界面间,消除了机械互锁等物理相互作用力;其次,滑动发生在理想无污染和缺陷的石墨烯层间或层面上,滑移界面间不存在强的化学键相互作用;此外,滑动界面间处于非公度接触,进一步减少了原子势相互作用;最终,滑动界面间具有极弱的相互作用。因此石墨烯的润滑机理本质源于其层状结构形成层-层滑移。通过控制其基底支撑、原子状态(去处污染、缺陷)、摩擦环境、晶格匹配滑移方向等,可以在微观接触状态下获得超润滑性能。在宏观接触状态下,仍然遵从层-层滑移的基本微观润滑机制,但宏观接触涉及材料本身存在的各向异性、晶界以及宏观力的破坏等作用,因此如何形成满足微观润滑机制的有效宏观滑动界面结构非常重要。一些有利的途径包括:通过增加石墨烯层数、增强膜基结合力或者表面改性等手段提升石墨烯的抗变形能力;制备低缺陷的石墨烯,若缺陷较多或条件苛刻造成了石墨烯结构被破坏,应考虑合适的气氛钝化悬键;构建非公度结构,异质结构的天然非公度有望获得长时间稳定的超低摩擦现象。

本文综述了石墨烯不同接触尺度摩擦学行为的影响因素,虽对石墨烯摩擦学性能的研究已经取得了很大的突破,但就目前状况而言,为了加快从理论研究向实际应用发展,仍有一些急需解决的问题:

1) 异质非公度结构的稳定存在为大尺度石墨烯的超润滑奠定了基础,但是如何去实现大尺度的超滑仍需进一步研究。

2) 虽然 Berman 等已经通过负载纳米金刚石颗粒在干燥氮气环境下实现了宏观超润滑状态,但材料体系较为复杂,对环境要求较高。因此石墨烯超滑体系如何在简单易控的材料体系、比较苛刻的环境(比如高载、大气等环境)下实现,是未来石墨烯研究的热点。

3) 如何制备出结构更加完美的石墨烯材料,如何解决石墨烯的承载能力,如何对石墨烯进行可控改性等问题,是石墨烯瞄准应用所急需解决的问题,也是未来石墨烯研究的发展方向。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEMI A K, MOROZOV S V. Electric

- field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [2] GEMI A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nature materials*, 2007, 6(3): 183-91.
 - [3] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. *Nature materials*, 2011, 10(8): 569-581.
 - [4] CASTRO N A H, GUINEA F, PERES N M R. The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of modern physics*, 2009, 81(1): 109-162.
 - [5] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano letters*, 2008, 8(3): 902-907.
 - [6] KIM P, SHI L, MAJUMDAR A, MC E P. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J]. *Physical review letters*, 2001, 87(21): 215502.
 - [7] LEE C, WEI X, KYSAR J W. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321: 385-388.
 - [8] LEE C, WEI X, LI Q. Elastic and frictional properties of graphene[J]. *Physica status solidi B*, 2009, 246(1112): 2562-2567.
 - [9] LI Q, LEE C, CARPICK R W, et al. Substrate effect on thickness dependent friction on graphene[J]. *Physica status solidi B*, 2010, 247(1112): 2909-2914.
 - [10] CHO D H, WANG L, KIM J S. Effect of surface morphology on friction of graphene on various substrates[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(7): 3063-3069.
 - [11] ZENG X Z, PENG Y T, LANG H J. A novel approach to decrease friction of graphene[J]. *Carbon*, 2017, 118: 233-240.
 - [12] LEE C, LI Q Y, KALB W. Frictional characteristics of atomically thin sheets[J]. *Science*, 2010, 328(5974): 76-80.
 - [13] FILLETER T, CHESNEY J L M, BOSTWICK A. Friction and dissipation in epitaxial graphene films[J]. *Physical review letters*, 2009, 102(8): 086102.
 - [14] ZHANG Y, DONG M, YE G. Temperature effects on the friction characteristics of graphene[J]. *Applied physics letters*, 2015, 107: 011601.
 - [15] LI S Z, LI Q Y, CARPICK R W. The evolving quality of frictional contact with graphene[J]. *Nature*, 2016, 539(7630): 541-545.
 - [16] 朱齐荣, 李慧琴, 李宁, 等. 石墨烯的纳米摩擦与磨损性质[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(7): 1582-1587.
ZHU Qi-rong, LI Hui-qin, LI Ning, et al. Nanotribological and wear properties of graphene[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2013, 29(7): 1582-1587.
 - [17] LONG F, YASAEI P, YAO W T. Anisotropic friction of wrinkled graphene grown by chemical vapor deposition[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(24): 20922-20927.
 - [18] ZHENG X H, GAO L, YAO Q Z, et al. Robust ultra-low-friction state of graphene via moire'superlattice confinement[J]. *Nature communications*, 2016, 7: 13204.
 - [19] LIU J, QI Y Z, LI Q Y. Vacancy-controlled friction on 2D materials: roughness, flexibility, and chemical reactions[J]. *Carbon*, 2019, 142: 363-372.
 - [20] SHIN Y J, STROMBERG R, NAY R. Frictional characteristics of exfoliated and epitaxial graphene[J]. *Carbon*, 2011, 49: 4070-4073.
 - [21] GUO Y F, GUOW L, CHEN C F. Modifying atomic-scale friction between two graphene sheets: a molecular-force-field study[J]. *Physical review B*, 2007, 76: 155429.
 - [22] PENG Y T, WANG Z Q. Friction and wear properties of different types of graphene nanosheets as effective solid lubricants[J]. *Langmuir*, 2015, 31(28): 7782-7791.
 - [23] MARCHETTO D, HELD C, HAUSEN F. Friction and wear on single-layer epitaxial graphene in multi-asperity contacts[J]. *Tribology letters*, 2012, 48(1): 77-82.
 - [24] SAVAGE R H. Graphite lubrication[J]. *Journal of applied physics*, 1947, 19(1): 1-10.
 - [25] SAVAGE R H, SCHAEFER D L. Vapor lubrication of graphite sliding contacts[J]. *Journal of applied physics*, 1956, 27(2): 136-138.
 - [26] BRYANT P J, GUTSHALL P L, TAYLOR L H. A study of mechanisms of graphite friction and wear[J]. *Wear*, 1964, 7(1): 118-126.
 - [27] FENG X, MAIER S, SALMERON M. Water splits epitaxial graphene and intercalates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(12): 5662-5668.
 - [28] HE G, MÜSER M H, ROBBINS M O. Adsorbed layers and the origin of static friction[J]. *Science*, 1999, 284: 1650-1652.
 - [29] MÜSER M H, WENNING L, ROBBINS M O. Simple microscopic theory of amontons's laws for static friction[J]. *Physical review letters*, 2001, 86: 1295-1298.
 - [30] WANG J J, WANG F, LI J M. Theoretical study of superlow friction between two single-side hydrogenated graphene sheets[J]. *Tribology letters*, 2012, 48: 255-261.
 - [31] WANG J J, LI J M, FANG L L. Charge distribution view: large difference in friction performance between graphene and hydrogenated graphene systems[J]. *Tribology letters*, 2014, 55: 405-412.
 - [32] DONG Y, WU X, MARTINI A. Atomic roughness enhanced friction on hydrogenated graphene[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(37): 375701-375706.
 - [33] LI Q Y, LIU X Z, KIM S P. Fluorination of graphene enhances friction due to increased corrugation[J]. *Nano Letters*, 2014, 14: 5212-5217.
 - [34] KO J H, KWON S K, BYUN I S. Nanotribological properties of fluorinated, hydrogenated, and oxidized graphenes[J]. *Tribology letters*, 2013, 50:137-144.
 - [35] WANG L F, MA T B, HU Y Z. Atomic-scale friction in graphene oxide: an interfacial interaction perspective from first-principles calculations[J]. *Physical review B*, 2012, 86: 125436.
 - [36] BERMAN D, ERDEMIR A, ZINOEVE A V. Nanoscale friction properties of graphene and graphene oxide[J]. *Diamond and related materials*, 2015, 54: 91-96.
 - [37] CHEN H, FILLETER T. Effect of structure on the tribology of ultrathin graphene and graphene oxide films[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26: 135702.
 - [38] SHEN Y, WANG Y, ZHOU Y. Direct imaging charge distri-

- bution in reduced graphene oxide sheets induced by isolated charges[J]. *Journal of physics D: applied physics*, 2016, 49: 415303.
- [39] HIRANO M, SHINJO K. Atomistic locking and friction[J]. *Physical review B*, 1990, 41(17): 11837-11851.
- [40] SHINJO K, HIRANO M. Dynamics of friction: superlubric state[J]. *Surface science*, 1993, 283(1-3): 305-313.
- [41] DIENWIEBEL M, VERHOEVEN G S, PRADEEP N. Superlubricity of graphite[J]. *Physical review letters*, 2004, 92(12): 126101.
- [42] 欧阳稳根. 结构超润滑新约化模型[D]. 北京: 清华大学, 2016.
- OU-YANG Wen-gen. New reduced models for structural superlubricity[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [43] FENG X, KWON S, PARK J Y. Superlubric sliding of graphene nanoflakes on graphene[J]. *ACS nano*, 2013, 7(2): 1718-1724.
- [44] LIU Z, YANG J, GREY F. Observation of microscale superlubricity in graphite[J]. *Physical review letters*, 2012, 108(20): 205503.
- [45] LI B, YIN J, LIU X. Probing Van Der Waals interactions at two-dimensional heterointerfaces[J]. *Nature nanotechnology*, 2019, 14(6): 567.
- [46] WANG L F, MA T B, HU Y Z. Superlubricity of two-dimensional fluorographene/MoS₂ heterostructure: a first-principles study[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(38): 385701.
- [47] WANG L F, ZHOU X, MA T B. Superlubricity of graphene/MoS₂ heterostructure: a combined experimental and DFT study[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(30): 10846.
- [48] LEVEN I, KREPEL D, SHEMES O. Robust superlubricity in graphene/h-BN heterojunctions[J]. *Journal of physical chemistry letters*, 2013, 4(1): 115-120.
- [49] SONG Y M, MANDELLI D, HOD O. Robust microscale superlubricity in graphite/hexagonal boron nitride layered heterojunctions[J]. *Nature materials*, 2018, 17: 894-899.
- [50] KAWAI S, BENASSI A, GNECCO E. Superlubricity of graphene nanoribbons on gold surfaces[J]. *Science*, 2016, 351(6276): 957-961.
- [51] CIHAN E, IPEK S, DURGUN E. Structural lubricity under ambient conditions[J]. *Nature communications*, 2016, 7: 12055.
- [52] CHAN N, BALAKRISHNA S G, KLEMENZ A. Contrast in nanoscale friction between rotational domains of graphene on Pt(111)[J]. *Carbon*, 2017, 113: 132-138.
- [53] QI Y, LIU J, ZHANG J. Wear resistance limited by step edge failure: the rise and fall of graphene as an atomically thin lubricating material[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(1): 1099-1106.
- [54] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Graphene as a protective coating and superior lubricant for electrical contacts[J]. *Applied physics letters*, 2014, 105(23): 231907.
- [55] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Graphene: a new emerging lubricant[J]. *Materials today*, 2014, 17(1): 31-42.
- [56] BERMAN D, DESHMUKH S A, ERDEMIR A. Extraordinary macroscale wear resistance of one atom thick graphene layer[J]. *Advanced functional materials*, 2015, 24(42): 6640-6646.
- [57] HUANG Y H, YAO Q Z, QI Y Z. Wear evolution of monolayer graphene at the macroscale[J]. *Carbon*, 2017, 115: 600-607.
- [58] BHOWMICK S, BANERJ A, ALPAS A T. Role of humidity in reducing sliding friction of multilayered graphene[J]. *Carbon*, 2015, 87: 374-384.
- [59] LI Z Y, YANG W J, WU Y P. Role of humidity in reducing the friction of graphene layers on textured surfaces[J]. *Applied surface science*, 2017, 403: 362-370.
- [60] QADIR A, SUN Y W, LIU W. Effect of humidity on the interlayer interaction of bilayer graphene[J]. *Physical review B*, 2019, 99(4): 045402.
- [61] AIB A, GUILLAUME C, TOBIN F. Effect of humidity and water intercalation on the tribological behavior of graphene and graphene oxide[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10: 22537-22544.
- [62] WANG S, HAN S, XIN G. High-quality graphene directly grown on Cu nanoparticles for Cu-graphene nanocomposites[J]. *Materials & design*, 2017, 139: 181-187.
- [63] ZHANG Y C, ZHANG Y D, WEI X. Enhanced tribological properties of polymer composite coating containing graphene at room and elevated temperatures[J]. *Coatings*, 2018, 8(3): 91.
- [64] MAI Y J, CHEN F X, LIAN W Q. Preparation and tribological behavior of copper matrix composites reinforced with nickel nanoparticles anchored graphene nanosheets[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 756: 1-7.
- [65] SONG H, JI L, LI H X, et al. External-field induced growth effect of a-C:H film for manipulating its medium-range nanostructures and properties[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8: 6639-6645.
- [66] 甘贵江, 奚新国, 姚冠新. 石墨烯对铜基制动材料的性能影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(6): 84-89.
- GAN Gui-jiang, XI Xin-guo, YAO Guan-xin. Effect of graphene on properties of copper-based brake materials[J]. *Surface technology*, 2017, 46(6): 84-89.
- [67] 赵亚茹, 李勇, 李焕. 石墨烯增强铜基复合材料的研究进展[J]. *表面技术*, 2016, 45(5): 33-40.
- ZHAO Ya-ru, LI Yong, LI Huan. Research progress of graphene reinforced copper matrix composites[J]. *Surface technology*, 2016, 45(5): 33-40.
- [68] LIU S W, WANG P, XU Q. Robust microscale superlubricity under high contact pressure enabled by graphene-coated microsphere[J]. *Nature communications*, 2017, 8: 14029.
- [69] MIDGLEY J W, TEER D G. Surface orientation and friction of graphite, graphitic carbon and non-graphitic carbon[J]. *Nature*, 1961, 4766: 735.
- [70] SONG H, JI L, LI H X, et al. Self-forming oriented layer slip and macroscale super-low friction of graphene[J]. *Applied physics letters*, 2017, 110(7): 073101.
- [71] GAO X, CHEN L, JI L, et al. Humidity-sensitive macroscopic lubrication behavior of an as-sprayed graphene oxide coating[J]. *Carbon*, 2018, 40: 124-130.