

五边形石墨烯氧气吸附与解离特性研究

吴旌贺¹, 丁雅妮², 郭梦雨², 陈卫光², 史金磊²

(1. 河南财政金融学院 创新创业学院, 郑州 450046; 2. 郑州师范学院 物理与电子工程学院 郑州市低维纳米材料重点实验室, 郑州 450044)

摘要: 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了 O_2 在五边形石墨烯 (PG) 上的吸附与解离动力学行为. 研究表明, PG 并不能有效地激发 O_2 , 形成稳定的氧吸附结构需要克服约 0.54 eV 势垒, 并且吸附的 O_2 分解需要克服约 0.82 eV 势垒. 然而, O_2 分解后的 PG 衬底结构却能使后续吸附的 O_2 分子自动分解, 破坏 C-C 键, 以致 PG 在空气中难以稳定存在. 基于此, 为了避免 PG 结构在空气中被氧化, 我们进一步提出将过渡金属原子吸附 PG, 使得 O_2 更容易被过渡金属原子吸附与激发, 从而避免了 PG 被氧化.

关键词: 五边形石墨烯; O_2 吸附与解离; 第一性原理计算

中图分类号: O469

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.041007

Investigation of O_2 adsorption and dissociation properties on pentagonal graphene

WU Jing-He¹, DING Ya-Ni², GUO MENG-Yu², CHEN Wei-Guang², SHI Jin-Lei²

(1. School of Innovation and Entrepreneurship, Henan Finance University, Zhengzhou 450046, China;

2. Zhengzhou Key Laboratory of Low Dimensional Micro-nano Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Based on first-principles calculations using density functional theory, the adsorption and dissociation kinetics of O_2 on pentagon graphene (PG) were investigated. The results show that PG cannot effectively activate O_2 , which requires overcoming a barrier of about 0.54 eV to form a stable oxygen adsorption structure, and the dissociation of adsorbed O_2 needs to overcome a barrier of about 0.82 eV. However, the substrate after the dissociation of the oxygen molecule can effectively activate O_2 molecules, allowing subsequent adsorbed O_2 to self-decompose on the substrate, and thus leading to the instability of PG in the air. Based on this, in order to avoid the oxidation of the PG structure in the air, we further propose to adsorb transition metal atoms onto PG, making it easier for O_2 to be adsorbed and activated on transition metal atoms, thereby preventing the oxidation of PG.

Key words: Penta-graphene; O_2 adsorption and dissociation; First-principles calculations

1 引言

自从发现石墨烯以来, 二维纳米结构已成为纳米材料和纳米技术的热门研究领域^[1]. 由于石墨烯所具有的出色的机械、电子和输运特性及其众多技术应用更加促使人们积极寻找新型二维材料^[2]. 而 C 的同素异形体, 由于其新颖的结构和

电子特性及其潜在应用从而引起了研究人员越来越多的关注.

最近, 科研人员通过理论预测发现一种 C 的同素异形体, 称为五边形石墨烯 (Pent-graphene, PG), 它是由五边形碳原子构成, 具有 C 的 sp^2 及 sp^3 杂化^[3]. PG 具有较好的动力学稳定性, 能够在高温 1000 K 下保持稳定. 同时, 它还具有出

收稿日期: 2023-11-28

基金项目: 国家级大学生创新训练计划项目 (202312949001); 河南省博士后科研项目 (HN2022140); 国家自然科学基金青年科学基金 (12204431); 河南省教育厅高等学校重点科研项目 (24B140012)

作者简介: 吴旌贺 (1978—), 男, 河南郑州人, 主要从事第一性原理计算.

通信作者: 史金磊. E-mail: jishi@zznu.edu.cn

色的负的泊松比及宽度可调的准直接带隙, 这些特性使 PG 及其衍生物在纳米电子学、纳米力学、储能和催化剂领域具有巨大的应用潜力^[4-9]. 比如, 在力学方面, PG 还具有较高的屈伸强度和抗拉极限强度, 因而可以用于开发电子设备器件^[10]. 对 PG 施加单轴或者双轴应变, 可以更好地研究 PG 的压电效应^[11]. 同时, 在气体探测方面, 最近的研究表明, PG 还对特定的氮的氧化物具有高度的气敏及选择性能, 因而可以用于气体传感器^[4, 12]. 研究人员发现, PG 对小分子气体, 如 H_2O , H_2S , NH_3 , CO 及 SO_2 , 表现出物理吸附, 而对 NO 则是化学吸附, 由于 PG 对分子气体的吸附会改变其电子性能, 表明 PG 在气体探测应用方面也是比较理想的候选者^[9]. 在催化方面, B 掺杂、NB 共掺杂、N 掺杂及 Fe 掺杂的 PG 被预测是 CO 催化氧化的可行材料^[13-14]. 而近期一篇报道称 PG 负载的 Pt-SAC 可用于高效 CO 催化氧化^[15]. 显然, PG 表面与空气中的小分子气体间的吸附作用, 会影响 PG 器件在实际应用中的性能, 因此研究 PG 与分子气体的微观动力学研究尤为重要. 最近的报道称 PG 可用于无金属催化剂负载的材料用于高效 CO 及 NO 催化氧化^[5, 16], 此外, 报道称 O_2 能够在 PG 表面直接分解, 因而在空气中难以稳定存在等结论^[17], 然而, 这些报道却未对 O_2 与 PG 表面相互作用的微观机制做深入探讨, 因此有必要对 PG 与分子气体间的相互作用做进一步研究.

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了 O_2 分子在 PG 上的吸附微观动力学行为. 深入分析了 PG 衬底上氧吸附结构的解离过程, 厘清了 PG 在空气中被氧化的机制, 并提出了 PG 抗氧化的方案. 该研究结果将为 PG 材料在实验上的合成与制备提供理论借鉴.

2 计算方法与模型

计算基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP 程序包^[18]. 采用全电子的投影缀加平面波方法 (PAW) 描述芯电子与价电子间的相互作用, 对于交换-关联相互作用, 采取基于广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函^[19], 计算中电子波函数展开所采用的平面波矢的截断能选取 500 eV. 结构弛豫及电子结构计算采用 Monkhorst-Pack 型网格, k 点分别为 $3 \times 3 \times 1$ 及 $21 \times 21 \times 1$. 模型采用 3×3 超胞 (包含 54 个碳原子) 的

PG, 表面沿法线方向设置 20 Å 真空层以避免超胞间相互作用. 扩散能垒计算采用 Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB) 算法搜索过渡态^[20], 研究过 O_2 吸附及解离过程.

3 结果与讨论

3.1 PG 结构模型与电子结构

如图 1(a) 所示, 优化的 PG 的晶格常数 $a = b = 3.64$ Å, 层厚度为 $h = 0.60$ Å, PG 结构中包含两种类型的 C 原子, 分别为 $\text{C}_{\text{sp}2}$ 和 $\text{C}_{\text{sp}3}$, 其中由 $\text{C}_{\text{sp}2}$ 构成的 C-C 单键键长为 1.34 Å, 由 $\text{C}_{\text{sp}2}$ 和 $\text{C}_{\text{sp}3}$ 双键键长为 1.55 Å.

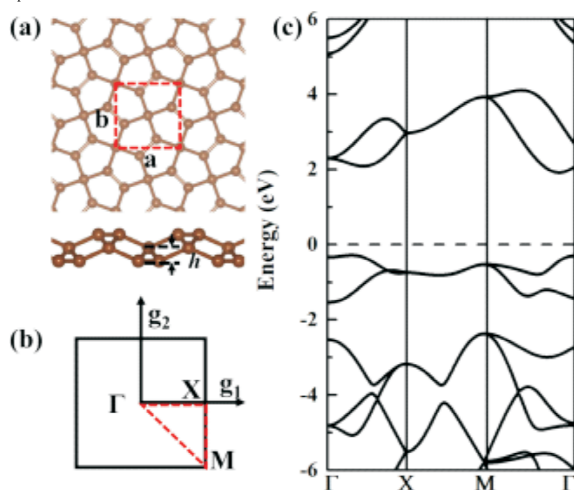


图 1 (a) PG 结构 3×3 超胞模型; (b) PG 第一布里渊区高对称 K 点; (c) 电子能带结构.

Fig. 1 (a) PG 3×3 supercell. (b) High symmetry K points of the first Brillouin Zone (BZ) of PG. (c) Electronic band structure of PG with PBE functionals.

此外, 在研究分子吸附之前, 我们还研究了五边形石墨烯的电子性能来验证我们的研究方法的可靠性. 如图 1(c) 所示, 我们给出了采用 PBE 交换关联泛函所计算的 PG 电子能带结构, 其第一布里渊区高对称点如图 1(b) 所示, 从图中可以看出 PG 的价带顶位于 $\Gamma-X$, 而导带底位于 $M-\Gamma$, 表明 PG 是间接带隙半导体, 然而沿着 $\Gamma-X$ 路径, 能带出现了亚导带底, 其能量值非常接近导带底, 因此 PG 也可被视为准直接带隙半导体. 我们计算的准直接带隙值约为 2.37 eV, 与之前报道相符^[3, 7]. 因此, 我们所采用的计算方法及计算结果是合理的.

3.2 O_2 在 PG 衬底上的吸附与解离

由于前期的报道, 如 Chen 等人研究表明 PG

可以作为无金属负载的催化剂室温下能够实现 CO 的高效催化氧化^[5]. 而 Liu 等人研究发现^[17], O₂可以在 PG 衬底上无任何催化剂存在的条件下

实现自我分解, 表明 PG 在氧气中很容易被氧化, 在空气中不容易稳定存在. 因此, 我们需要对 O₂ 在 PG 上的吸附情况进行深入研究.

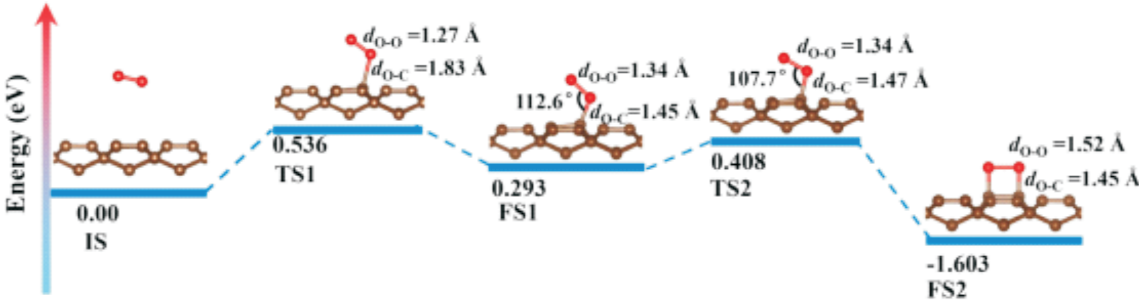


图 2 O₂在 PG 衬底上吸附过程的能量路径. 其中 IS, TS, FS 表明反应过程中的初态, 过渡态及末态.
Fig. 2 Minimum energy pathway for O₂ adsorption on PG. The IS, TS and FS stand for the initial state, transition state and final state during the reaction, respectively.

我们的计算结果表明, PG 并不能有效地吸附氧分子, 具体来讲, 当 O₂与 PG 间的吸附高度上大于 2.0 Å 时, 呈现为物理吸附, 而当其吸附高度小于 2.0 Å 时, 才表现出对氧气的化学吸附情况. 图 2 给出了 PG 对 O₂吸附与激发的动力学过程. 从图中我们可以看出, 氧吸附后的 FS1 末态能量比初态 IS 能量升高 0.293 eV, 表明该过程是吸热反应, 并且需要克服 0.536 eV 的势垒, 此时

的吸附高度约为 1.83 Å, 这也意味着当 O₂的吸附高度约为 1.8 Å 左右时反应才能够顺利进行, 否则表现为物理吸附. 而此时, FS1 的氧吸附构型转变为更稳定的吸附构型 FS2, 仅需要克服一个很小的势垒, 即 0.115 eV, 并释放 1.896 eV 的能量. 此时, 需要指出的是, 由 IS 直接转变成 FS2 构型需要克服 1.015 eV 的势垒, 其吸附高度约为 2.0 Å, 表明该反应路径是比较困难的.

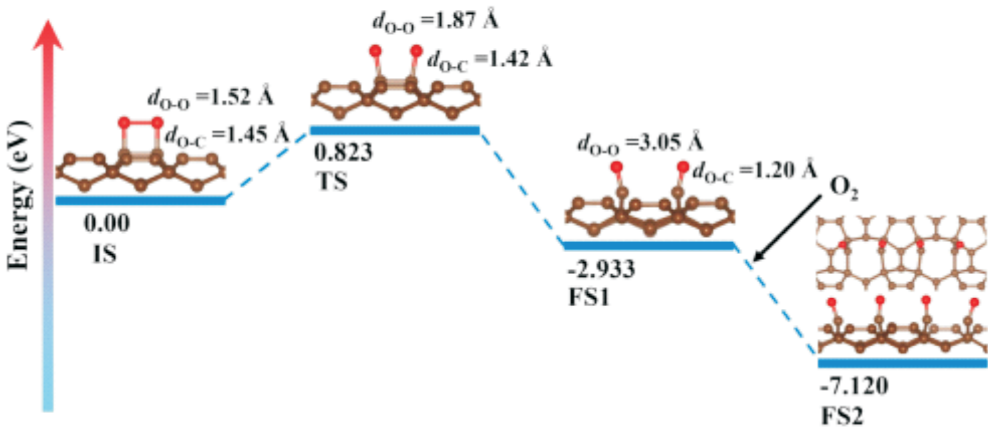


图 3 O₂在 PG 上的解离反应路径及能垒
Fig. 3 Minimum energy pathway for O₂ dissociation on PG

其次, 我们还进一步研究 O₂在 PG 衬底上稳定吸附结构 (图 2 FS2) 的解离过程. 如图 3 (IS - FS1) 给出了 PG 衬底上吸附的 O₂分子分解过程. 具体来讲, O₂分解过程需要克服约 0.823 eV 势垒, 并释放约 2.933 eV 的能量, 其中 O - O 键长从 IS 态的 1.52 Å 被拉伸至 TS 态的 1.87 Å, 直至 FS1 态时的 3.05 Å, 并伴随着衬底 C - C 键的断裂. 更有意思的是, O₂解离后的结构 FS1, 却可以更有效地激发后续吸附的 O₂分子, 即 O₂可以在该衬底结构上直接解离, 并释放 4.187 eV 的能

量, 如图 3 所示的 FS1 - FS2 过程. 很显然, O₂解离后的结构伴随着 PG 衬底 C - C 键的断裂, 破坏了衬底 PG 的结构 (图 3 FS2), 导致了结构不稳定. 然而, 这一研究结果与之前的报道并不一致, Chen 报道称 O₂可以在 PG 上自动分解并不需要势垒使得 PG 在空气中不易稳定存在^[17], 而我们发现 O₂在 PG 上并不能自动分解, 而是需要克服约 0.82 eV 的能量, 而解离后的结构却可以使 O₂在衬底表面直接分解, 破坏 C - C 键, 导致 PG 在空

气中难以稳定存在.

3.3 PG 衬底的抗氧化调控

最后,为了让 PG 衬底结构能够在空气中稳定存在,我们还提出了一种衬底保护机制,即,让 PG 衬底负载过渡金属原子,使过渡金属原子激发 O_2 ,从而避免了衬底被破坏.以过渡金属原子 Sc 为例,我们选取 $c(4 \times 6)$ 的 PG 超胞,Sc 在 PG 上最稳定的吸附构型如图 4(a) 所示,其与衬底结合能为 4.47 eV.此时,我们对比两种吸附构型,一种情况将 O_2 分子吸附在衬底上的 C 活性位点,另一种情况则将 O_2 吸附在 Sc 活性位点上,比较两种体系的能量.计算结果表明,对于 O_2 吸附在 Sc 活性位点(图 4(b))系统能量比 O_2 吸附在衬底 C 活性位点(图 4(a))情况低 0.942 eV,结果表明,对于过渡金属负载的 PG 结构, O_2 优先吸附在过渡金属原子 Sc 活性位点,从而避免了 PG 衬底结构被氧化破坏.

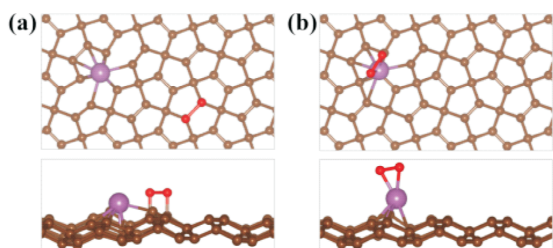


图 4 (a) O_2 吸附在 Sc 吸附的 PG 衬底上的 C 活性位点. (b) O_2 吸附在 Sc 吸附的 PG 衬底上的 Sc 活性位点

Fig. 4 (a) Top and side views of O_2 adsorbed on C active binding site of PG deposited by Sc atom. (b) Top and side views of O_2 adsorbed on Sc active binding site of PG deposited by Sc atom.

4 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,研究了 O_2 在五边形石墨烯(PG)上的吸附与解离动力学行为.研究表明,PG 并不能有效地激发 O_2 ,形成稳定的氧吸附结构需要克服约 0.54 eV 势垒.此外, O_2 吸附结构解离过程需要克服约 0.82 eV 的势垒.然而, O_2 解离后的衬底结构却能有效激发 O_2 分子,使得后续吸附的 O_2 能够在衬底上自动解离,破坏了 PG 结构的 C-C 键,以致 PG 在空气中难以稳定存在.该研究结论有效否定了之前的报道称 O_2 能在 PG 上无势垒解离这一结论.基于此,我们还进一步提出了一种避免

PG 结构在空气中氧化的机制,即将过渡金属原子吸附 PG,使得 O_2 更容易被过渡金属原子吸附与激发,从而避免 PG 被氧化.该结果不仅阐明了 PG 的氧分子吸附及解离过程,而且对 PG 材料的制备提供理论借鉴.

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 183.
- [2] Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1: 16064.
- [3] Zhang S, Zhou J, Wang Q, *et al.* Penta-graphene: a new carbon allotrope [J]. *PNAS*, 2015, 112: 2372.
- [4] Cheng M Q, Chen Q, Yang K, *et al.* Penta-graphene as a potential gas sensor for NO_x detection [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2019, 14: 306.
- [5] Krishnan R, Su W S, Chen H T. A new carbon allotrope: penta-graphene as a metal-free catalyst for CO oxidation [J]. *Carbon*, 2017, 114: 465.
- [6] Shen Y, Wang Q. Pentagon-based 2D materials: classification, properties and applications [J]. *Phys. Rep.*, 2022, 964: 1.
- [7] Li X Y, Zhang S H, Wang F Q, *et al.* Tuning the electronic and mechanical properties of penta-graphene via hydrogenation and fluorination [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18: 14191.
- [8] Liu H, Qin G, Lin Y, *et al.* Disparate strain dependent thermal conductivity of two-dimensional penta-structures [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16: 3831.
- [9] Qin H, Feng C, Luan X, *et al.* First-principles investigation of adsorption behaviors of small molecules on penta-Graphene [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2018, 13: 264.
- [10] Han T, Cao S, Wang X, *et al.* Mechanical behaviours of penta-graphene and effects of hydrogenation [J]. *Mater. Res. Express*, 2019, 6: 085612.
- [11] Guo S D, Wang S Q. Tuning pure out-of-plane piezoelectric effect of penta-graphene: a first-principle study [J]. *J Phys. Chem. Solids*, 2020, 140: 109375.
- [12] Zhang C P, Li B, Shao Z G. First-principle investigation of CO and CO_2 adsorption on Fe-doped penta-graphene [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 469: 641.
- [13] Krishnan R, Wu S Y, Chen H T. Catalytic CO oxidation on B-doped and BN co-doped penta-graphene: a computational study [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20: 26414.

[14] Li D L, Li W L, Zhang J P. Catalytic CO oxidation by Fe doped penta – graphene: a density functional study [J]. *Mol. Catal.*, 2019, 470: 48.

[15] Krishnan R, Wu S Y, Chen H T. Single Pt atom supported on penta – graphene as an efficient catalyst for CO oxidation [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21: 12201.

[16] Han Y, Liu G, Sun B Z, *et al.* Penta – graphene as a metal – free catalyst for CO and NO reaction – insights from first – principles calculations [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 565: 150515.

[17] Jin K, Lu K, Liu X. Effect of the co – adsorption of small molecules from air on the properties of penta – graphene and their proton transfer calculation [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24: 4785.

[18] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total – energy calculations using a plane – wave basis set [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 11169.

[19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865.

[20] Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H, *et al.* Epitaxial growth of a silicene sheet [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97: 223109.