

# 金属原子催化作用下缺陷石墨烯薄膜的自修复过程\*

王路阔 段芳莉†

(重庆大学, 机械传动国家重点实验室, 重庆 400030)

(2019年6月28日收到; 2019年7月24日收到修改稿)

采用分子动力学方法, 模拟了金属原子存在条件下缺陷石墨烯的自修复过程. 模拟采用了 Ni 和 Pt 两种金属原子作为催化剂, 通过改变系统温度, 得到了多组模拟结果. 观察对比了模拟结束时获得的原子构型图, 并通过计算修复过程中石墨烯内 5, 6, 7 元环的数量变化, 研究了不同金属原子对缺陷石墨烯的催化修复效果, 发现在适当的温度 (1600 K 和 2000 K) 下, 与无金属原子条件下的修复结果相比, 两种金属原子都表现出了一定的催化修复能力, 且 Ni 表现出的催化修复能力要优于 Pt. 为了探究其背后的机理, 我们模拟了部分典型的结构演变. 发现 Ni 和 Pt 原子分别会导致“环内跳出”和“断环”的局部结构转变, 并且在不同温度下均表现出不同程度捕获碳链的能力. 此外, 观察了两种金属原子在平面内外的不同迁移行为, 并通过绘制金属原子的迁移路线, 计算其迁移量, 进一步研究了两种金属原子不同的催化修复机理. 研究结果有利于认识不同金属原子具有的不同催化修复效果, 理解不同金属原子的催化作用机制, 有助于针对缺陷石墨烯的修复选择合适的催化剂.

**关键词:** 多空位缺陷石墨烯, 金属原子, 修复, 分子动力学模拟**PACS:** 31.15.xv, 61.72.jd, 65.80.Ck, 73.40.Ns**DOI:** 10.7498/aps.68.20190995

## 1 引言

碳材料普遍具有很高的热稳定性和碳—碳键强度, 且表现出化学惰性, 因此对碳材料的结构排序通常需要提供很高的能量. 在早期的研究中, 碳材料的石墨化是通过高温处理<sup>[1]</sup>来实现的, 无催化剂条件下将无序碳转化为石墨需要高达 2300—3500 K 的温度<sup>[2]</sup>, Iijima<sup>[3]</sup>发现玻璃碳的石墨化即使在温度为 3300 K 时也不会发生. 为了降低石墨化的难度, 许多学者研究了金属催化剂对碳材料石墨化的影响<sup>[4,5]</sup>, 发现除了催化剂类型之外, 金属催化剂的颗粒大小也会产生不同的催化效果<sup>[6]</sup>.

近年来, 研究者们发现单个金属原子在石墨烯

缺陷修复过程中会起到催化作用. Zan 等<sup>[7]</sup>观察到, 采用电子束扫描的方法可以在室温下使具有较大孔缺陷的石墨烯实现自修复, 其中沉积在缺陷处的 Fe 颗粒的存在对于避免形成无定形碳是至关重要的, 这意味着金属原子会在石墨烯缺陷修复过程中起到催化作用, 且其催化作用机制是多方面的. 首先, 金属原子在完美的石墨烯晶格上具有高度的可移动性<sup>[8,9]</sup>, 所以它们很容易被结构缺陷捕获<sup>[10–12]</sup>, 这是缺陷修复的基本条件; 然后, 金属原子可以减少缺陷修复的能量壁垒, 从而促进修复过程, 这是富勒烯<sup>[13]</sup>和碳纳米管<sup>[14–17]</sup>的缺陷修复所强调的重点; 此外, 相比于较大的金属颗粒, 单原子催化剂的催化活性更高, 这意味着更高的催化效率<sup>[18]</sup>, 但在石墨烯孔缺陷较大时, 金属原子不仅要能够解

\* 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

离碳原料(如甲烷、乙烯等),还要能将较多的C原子重新排列到孔的边缘上形成高质量的石墨烯晶格,因此其机理必然复杂得多.

已有相关文献结合计算机模拟的方法探讨了单原子催化剂在石墨烯缺陷修复过程中起到的作用. Jovanović等<sup>[19]</sup>采用拉曼光谱法研究了Pt对玻璃碳中石墨烯-带状结构缺陷修复的影响,通过与不含Pt原子条件下的修复过程对比,发现Pt原子参与的面内排序可以在更低的温度下以更快的速率发生,并进行了密度泛函理论(DFT)计算以描述Pt原子和单空位缺陷石墨烯在原子水平上的相互作用,发现Pt原子能通过形成PtC结构来修复空位缺陷,从实验和理论两个角度说明了Pt原子在石墨烯缺陷修复过程中的重要作用. 而Ni作为低温化学气相沉积合成石墨烯的首选材料,其强催化能力决定了它同样适用于缺陷修复过程. Karoui和Amara<sup>[20]</sup>使用紧束缚蒙特卡罗模拟方法研究了从金属基底生长的石墨烯的修复过程,发现当石墨烯片置于Ni基底之上时,缺陷会以更快的速率在更低的温度下修复,且在模拟过程中观察到Ni颗粒积极参与了修复过程,可能的机制是Ni原子与被弱化的相邻C—C键的相互作用导致了C—C键的断裂、旋转和重建,这是修复所必需的过程. Meng等<sup>[21]</sup>通过分子动力学(MD)模拟和DFT计算的方法,对比研究了具有较大空位缺陷的石墨烯在有/没有Ni原子催化剂条件下的动力学修复过程,发现Ni原子的作用主要表现在催化碳原料的分解、修复碳源加入期间形成的非六元环以及防止形成碳链和拱形碳片三个方面,从模拟的角度说明了Ni原子在石墨烯缺陷修复过程中的重要作用.

现有的对于单原子催化修复石墨烯缺陷研究的主要关注点集中在能量壁垒的降低上,对于单原子催化剂在催化修复过程中独特的修复行为,以及不同催化剂原子之间不同的修复机理没有进行深入的研究. 在我们的研究中采用了大规模MD模拟的方法模拟金属原子催化作用下多空位缺陷石墨烯的修复过程,发现在适宜的温度下,Ni原子的催化修复效果要好于Pt原子. 为了揭示其原因,我们研究了两种金属原子导致的不同局部结构转变,发现这会使得金属原子具有不同的迁移行为,并最终使Ni表现出更好的催化修复效果.

## 2 模拟方法

首先,我们建立了多空位缺陷石墨烯模拟模型,并简要说明了模拟条件和模拟步骤. 为了验证势函数的可靠性,分别使用选择的ReaxFF势函数和DFT法对简化的缺陷石墨烯模型进行了结构优化计算,对比了两种方法计算出的形成能变化曲线.

### 2.1 方法介绍

在MD模拟中,金属原子催化修复多空位缺陷石墨烯的示意图如图1. 模拟模型为单层石墨烯片( $30 \times 30 \text{ \AA}$ ),原有336个C原子,在图1中以深蓝色和红色表示,去除了石墨烯中心的54个C原子形成半径为 $7.1 \text{ \AA}$ 的孔,以此模拟石墨烯面内的多空位缺陷,催化原子用浅蓝色标出,置于缺陷边缘附近以保证其能够与边缘的C原子成键. 模型沿 $x$ 和 $y$ 方向应用周期性边界条件,在 $z$ 方向上采用固定边界条件. 此外,为了避免修复过程中石墨烯在添加C原子的作用下移动,我们在石墨烯边缘的C原子处设置了弹性常数为 $30 \text{ kcal/mol} \cdot \text{\AA}$ 的虚拟弹簧,这些C原子在图1中用红色标出.

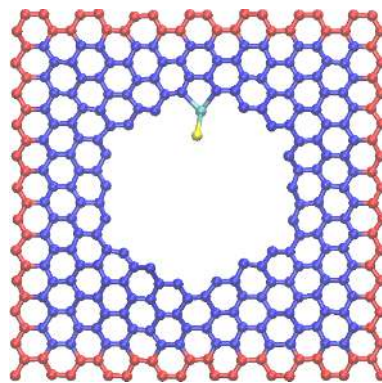


图1 金属原子催化修复多空位缺陷石墨烯的示意图

Fig. 1. Schematic representation of catalytic repair of the multi-vacancy defective graphene.

初始模型弛豫25 ps后系统势能达到平衡,在催化原子附近(以催化原子为球心,半径为 $2 \text{ \AA}$ 的球形区域内的随机位置)以50 ps的时间间隔添加C原子,共添加60个C原子,总模拟时间为3 ns. 整个模拟过程都在NPT系综下进行,温度和压力分别通过Nosé-Hoover chain恒温器和恒压器来控制<sup>[19]</sup>,外部压强控制在0个大气压. 所有的MD模拟都使用LAMMPS软件<sup>[21]</sup>进行,时间步长为 $0.25 \text{ fs}$ .

## 2.2 势函数验证

我们在 Ni 和 Pt 催化修复缺陷石墨烯的模拟中采用了不同的 ReaxFF 势函数来分别描述 C/Ni 系统和 C/Pt 系统. 其中, 对于 C/Ni 系统, 具体的势参数采用 Mueller 等<sup>[22]</sup>拟合的描述 C/H 系统的势参数, 该参数已与量子力学计算获得的数据进行过比较验证, 且曾被成功地用于模拟 Ni 原子催化修复缺陷石墨烯的过程<sup>[21]</sup>.

为了确保选择的 ReaxFF 势函数能够准确地描述我们建立的 C/Ni 系统和 C/Pt 系统, 我们模拟了简化的金属原子催化修复缺陷石墨烯的过程. 模拟模型为单层石墨烯片 ( $20 \times 20 \text{ \AA}$ ), 原有

180 个 C 原子, 去除了石墨烯中心的 24 个 C 原子形成孔缺陷, 间隔 50 ps 添加 C 原子以模拟缺陷修复的过程, 如图 2(a) 所示, C 原子上的序号代表添加的先后顺序. 使用所选择的 ReaxFF 势函数计算添加 C 原子的形成能, 将其与 DFT 结构优化得到的能量值进行比较. 两种方法计算得到的能量曲线如图 2(b) 所示. 显然, 不论是对于 C/Ni 系统还是 C/Pt 系统, 采用 ReaxFF 和 DFT 计算得到的形成能随着 C 原子数的增加而呈现非常相似的变化趋势, 差异最大处约为 1 eV. 因此, 我们认为采用选择的 ReaxFF 势函数得到的模拟结果是可靠的, 能够反映催化修复缺陷石墨烯的动力学变化过程.

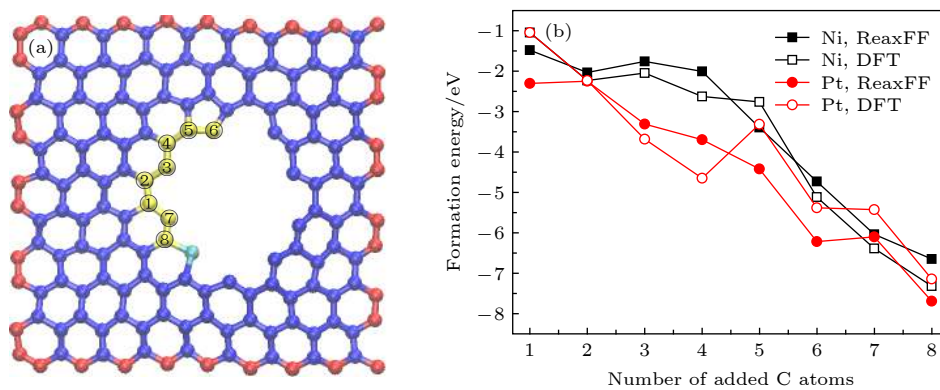


图 2 (a) 缺陷石墨烯添加 8 个 C 原子后的原子构型图; (b) ReaxFF 和 DFT 计算添加 C 原子的形成能曲线

Fig. 2. (a) Atomistic configuration of the addition of 8 C atoms to the defective graphene; (b) the formation energies during the addition of 8 C atoms calculated by ReaxFF and DFT.

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化修复结构

为了比较 Ni 和 Pt 在不同温度下对石墨烯孔缺陷的修复效果, 我们在 1000—2500 K 的温度范围内进行了 MD 模拟. 在每个温度下分别进行了 5 个独立修复模拟, 图 3 给出了在 1000, 1600, 2000 和 2500 K 下 Ni 和 Pt 催化修复缺陷石墨烯后的典型原子构型图. 其中, 蓝色和红色代表初始石墨烯中的 C 原子, 黄色代表新添加且与石墨烯成键的 C 原子, 蓝绿色和紫色分别代表催化原子 Ni 和催化原子 Pt. 在 Ni 催化修复的算例中, 当温度为 1000 K 时, 石墨烯面内和面外都出现大量的碳链结构, 环结构少且以非六元环为主. 当温度为 1600 K 时, 空洞多能实现完全填充, 但仍有大量非六元环缺陷的存在. 当温度升高到 2000 K 后, 空

洞都能实现完全填充, 非六元环缺陷的数量也大大减少. 在 Pt 催化修复的算例中, 在较低温度 (小于 1600 K) 下, 空洞都未实现完全填充, 其中 Pt 原子或处于链结构的顶端, 或被 C 原子包围住, 或飞离了石墨烯. 当温度为 2000 K 时, 一个算例完全填充空洞, 其余四个算例中都存在空缺, 但在该温度下, 基本没有链结构产生, 产生空洞的四个算例中 Pt 原子都飞离了石墨烯. 当温度为 2500 K 时, 所有算例都实现了空洞的完全填充, 且均未观察到链结构.

从图 3 可以看到, 当温度过低或过高时, Ni 和 Pt 的催化能力都难以体现. 当温度过低 (小于 1000 K) 时, 石墨烯本身的重构能力弱, 两种催化原子的催化作用都不足以修复链结构, 且在这种较低的温度下, 催化原子的移动能力也比较弱, 通常来不及移动就被 C 原子包围或处于链结构的顶端, 使得空洞无法完全填充. 当温度过高 (大于



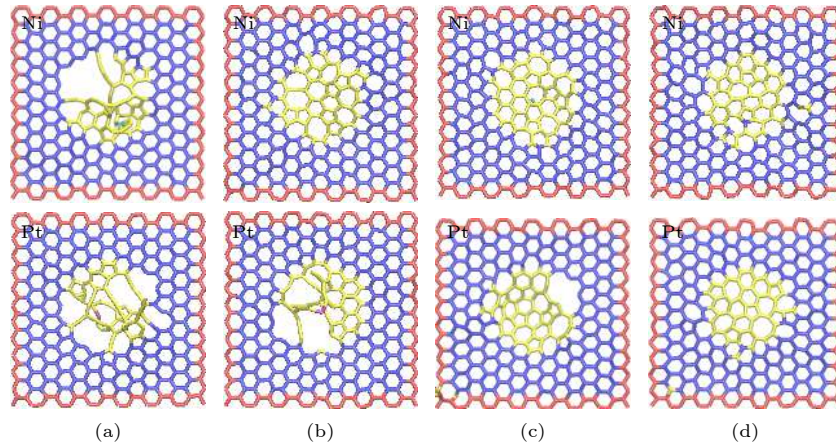


图 3 不同温度下 Ni 和 Pt 催化修复后的缺陷石墨烯典型最终结构 (a) 1000 K; (b) 1600 K; (c) 2000 K; (d) 2500 K

Fig. 3. Typical final configurations of defective graphene after catalytic repair by Ni and Pt at different temperatures of (a) 1000 K, (b) 1600 K, (c) 2000 K and (d) 2500 K.

2500 K) 时, 石墨烯本身的重构能力很强, 即使没有催化原子也足以实现石墨烯的充分修复 [7,23,24]. 但是, 在适合石墨烯发生修复的温度范围 (1600—2000 K) 内, Ni 原子表现出的催化修复效果明显优于 Pt 原子. 随着温度的升高, 缺陷修复效果也得到提升. 表 1 列出了本研究中两种催化原子作用下在不同温度获得的最终结构中出现的典型缺陷结构的统计数据.

表 1 不同修复条件下最终结构中典型缺陷结构的统计数据

Table 1. The statistics of the typical structures appeared on the final configurations under different repair conditions.

		温度/K			
		1000	1600	2000	2500
催化剂类型	Ni	碳链 (5)	空缺 (1) 碳链 (1)	空缺 (0)	空缺 (0)
	Pt	碳链 (5)	空缺 (4) 碳链 (4)	空缺 (4)	空缺 (1)

为了反映出修复过程中环结构的演变, 我们计算了由新添加 C 原子构成的 5, 6, 7 元环数量随模拟时间的变化 (图 4), 图中每条曲线代表相同条件下 5 个算例中环数平均值的变化. 由图 4 可以看到, 在 1600 K 时, Ni 催化修复条件下, 石墨烯空洞处 6 元环数量相比于 Pt 差距不大, 5 元环和 7 元环约为 Pt 催化后结构的两倍. 而在 2000 K 时, Ni 催化修复条件下, 石墨烯空洞处 5 元环和 7 元环数量相比于 Pt 差距不大, 6 元环则约为

Pt 催化后结构的两倍. 5, 6, 7 元环为比较好的填充修复结构 [21,25], 从 1600 K 和 2000 K 来看, Ni 催化修复后的石墨烯结构中 5, 6, 7 元环数量比 Pt 催化后的结构要多, 这意味着 Ni 的催化修复效果相比于 Pt 更好. 此外, 在 1600 K 时, 两者的差距主要体现于 5 元环和 7 元环, 2000 K 时, 两者的差距主要体现于 6 元环. 这可能是因为随着温度的升高, 两种催化原子的催化修复能力都得到了一定的提升. 对于 Ni, 更高的温度使部分 5 元环和 7 元环修复为 6 元环, 但对于 Pt, 温度提升只带来了 5 元环和 7 元环数量的增加, 仍然难以修复得到更多的 6 元环.

金属原子不仅可以降低添加 C 原子填补石墨烯空缺的能量壁垒 [19,26], 而且能够将添加的 C 原子重新排列为环结构. 为了说明在缺陷修复过程中金属原子起到的催化作用, 我们去掉了金属原子作为参照组进行了 MD 模拟, 温度为 1600 K 和 2000 K, 添加 C 原子的间隔时间同样为 50 ps. 图 5 分别给出了在 1600 K 和 2000 K 下修复后的原子构型图. 其中, 深蓝色和红色代表初始石墨烯中的 C 原子, 黄色代表新添加且与石墨烯成键的 C 原子. 在两种温度下, 随着 C 原子的添加, 在石墨烯的锯齿形边缘总会出现碳链结构, 这是因为在锯齿形边缘添加的 C 原子难以与周围的 C 原子形成稳定的环结构, 极易吸附新的 C 原子形成碳链, 阻碍石墨烯的进一步修复. 而有催化原子存在时, 即使在锯齿形边缘, 也能将产生的链结构与石墨烯上其他 C 原子连接成环结构, 为下一次修复做好准备, 在先前的研究中也出现过类似的现象 [19].

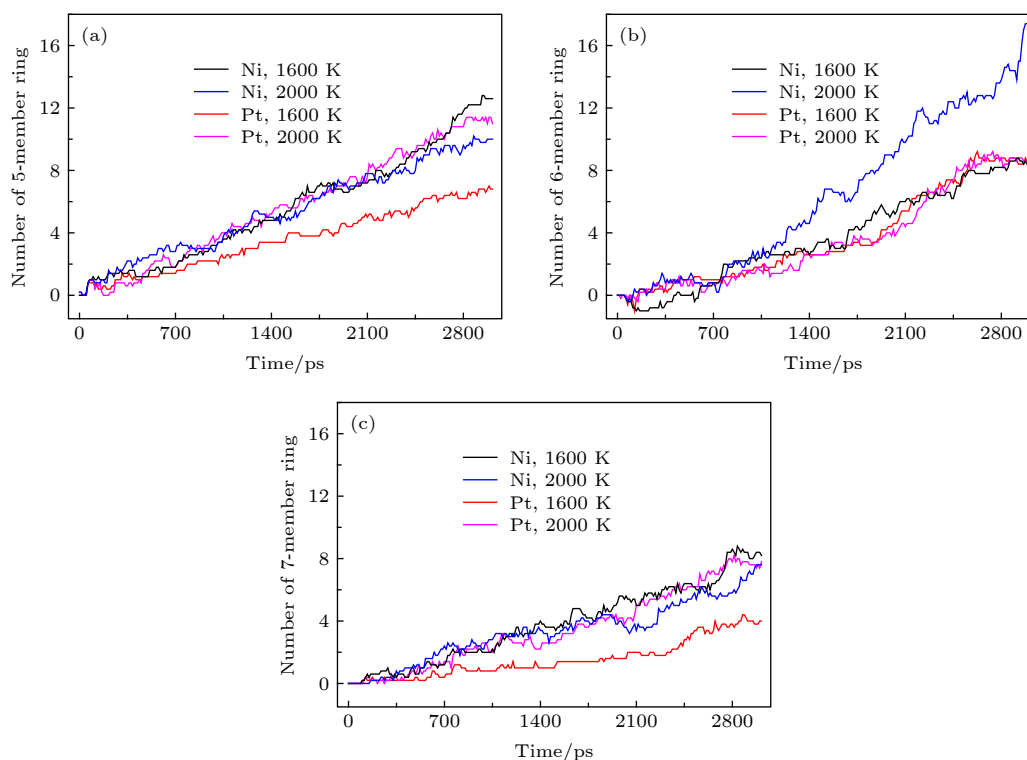


图 4 温度和催化剂类型对石墨烯空洞处 5—7 元环数量的影响 (a) 5 元环; (b) 6 元环; (c) 7 元环

Fig. 4. Effect of temperature and catalyst types on the number of (a) 5-membered rings, (b) 6-membered rings and (c) 7-membered rings at the region of graphene hole.

### 3.2 金属原子导致的局部结构转变

通过对比存在 Ni 和 Pt 金属原子以及无金属原子条件下的缺陷石墨烯修复过程, 我们发现金属原子具有较好的催化修复效果, 且两种金属原子表现出不同的催化修复作用, 最根本的原因是石墨烯缺陷修复过程中, 金属原子导致了不同的局部结构转变.

#### 3.2.1 捕获碳链

碳链是在模拟过程中经常出现的典型现象<sup>[27-30]</sup>, 当温度较低时 (如 1000 K), 碳链处于面内, 主要是由于金属原子的催化能力不足以将添加的 C 原子重新组合为环结构. 当温度较高时, 通过对比有/无催化原子的两组模拟 (图 3 和图 5) 可以看到, 催化原子有修复碳链的能力, 但在 1600 K 下, Pt 原子催化修复缺陷石墨烯模拟的最终结构中仍有碳链的存在, 这可能是因为在该温度下 Pt 原子的迁移能力不足, 无法捕获碳链并与其发生反应. 为了验证催化原子与碳链的相互作用, 我们选取了一个 Pt 原子处于碳链附近的模型作为初始结构, 在 1600 K 和 2000 K 下采用 NPT 系综弛豫 75 ps. 然后, 将初始结构中的 Pt 原子替换为 Ni 原子, 对

Ni 催化原子系统也进行相同的弛豫过程模拟, 相同条件下的独立样本都进行了 5 次模拟. 图 6 给出了 1600 K 时 Ni 原子成功捕获碳链的样本和 Pt 原子未能捕获碳链的样本.

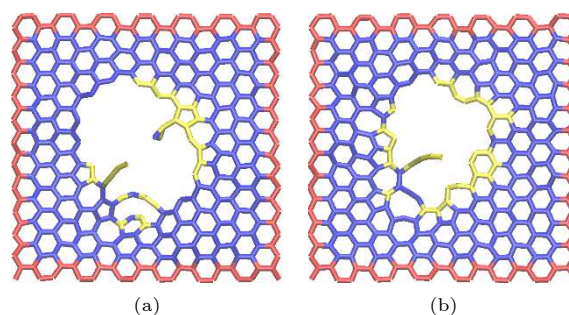


图 5 不同温度时无催化原子条件下缺陷石墨烯最终修复结构 (a) 1600 K; (b) 2000 K

Fig. 5. Final repair structure of defective graphene without catalytic atoms at different temperatures of (a) 1600 K and (b) 2000 K.

对于 Ni 催化原子, 不论 1600 K 还是 2000 K 时, 其都有足够的迁移能力实现对碳链的捕获, 并将碳链与石墨烯上的其他 C 原子连接成环, 为下一次修复做好准备, 因此在 Ni 催化修复的样本最终结构中几乎没有碳链的存在 (图 3(b), 图 3(c)).

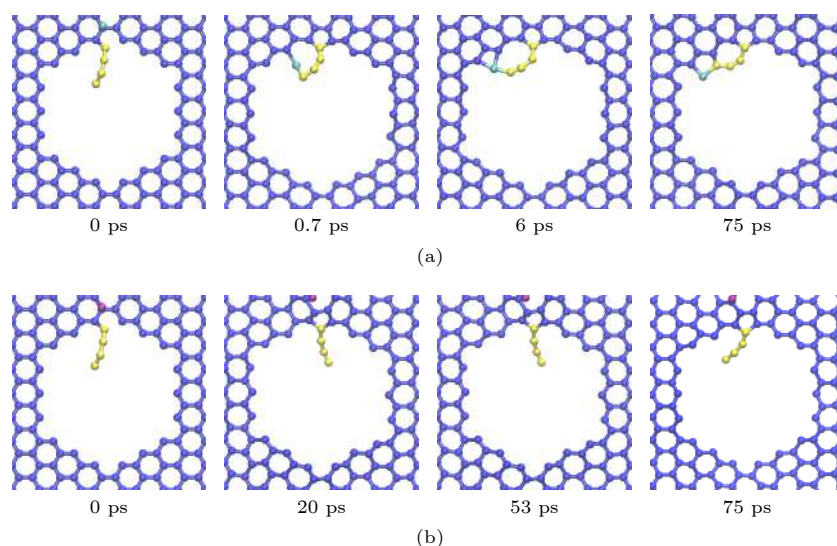


图 6 碳链在催化原子作用下的演变 (a) Ni 原子; (b) Pt 原子

Fig. 6. Evolution of carbon chains with catalytic atoms of (a) Ni atom and (b) Pt atom.

但对于 Pt 催化原子, 只有温度达到 2000 K 时才能确保捕获碳链, 在 1600 K 时, 只有部分样本实现了捕获碳链 (5 次模拟捕获 2 次), 因此在 1600 K 下 Pt 催化修复模拟得到的最终结构中仍存在碳链, 至 2000 K 时不再出现 (图 3(b), 图 3(c)).

### 3.2.2 “环内跳出”和“断环”行为

在缺陷石墨烯催化修复过程中, 我们观察到 Ni 和 Pt 两种催化原子会导致石墨烯出现不同的局部结构转变. Ni 原子往往导致我们称之为“环内跳出”形式的结构转变, Pt 原子导致“断环”形式的局部结构转变. 图 7 给出了典型的 Ni 原子“环内跳出”和 Pt 原子“断环”行为. 在初始结构中, 催化原子被多元环结构包围, 我们在催化原子附近添加一个 C 原子之后, 采用 NPT 系统弛豫了 75 ps. 图中

黑色箭头表示原子在下一个时刻的成键方向, 红色标注的化学键表示其在下一个时刻会断开. 在图 7(a) 中, Ni 原子处于多元环内, 新的 C 原子添加后在 Ni 原子的作用下会与多元环上的两个 C 原子成键构成 6-5-6 形式的环结构, Ni 原子则被挤出多元环到石墨烯面上, 再经过一段时间的弛豫后, 回到多元环的圈外与其中一个 C 原子成键. 也即 Ni 原子从多元环内到石墨烯面外, 再回到石墨烯面内并位于多元环之外的过程, 所以称之为“环内跳出”行为. 在图 7(b) 中, Pt 原子处于多元环内, 新的 C 原子添加后会与多元环上的一个 C 原子成键构成 6—9 形式的环结构, 经过一段时间的弛豫后, 九元环上某个 C—C 在 Pt 原子的削弱作用下断开, 并与其中一端的 C 原子成键, 成为新的环结

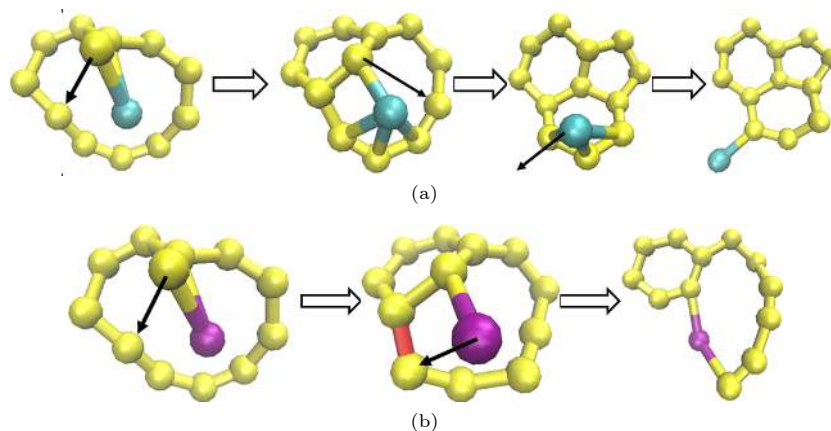


图 7 (a) Ni 原子的“环内跳出”行为; (b) Pt 原子的“断环”行为

Fig. 7. (a) “Jump out from rings” behavior of Ni atom; (b) “break off rings” behavior of Pt atom.



构的一部分. 这种 Pt 原子断开多元环中某个 C—C 键, 并与其中一端成键的过程, 称为“断环”行为.

在 2000 K 下, “环内跳出”在 Ni 原子催化修复石墨烯的过程间隔数百皮秒出现一次, “断环”在 Pt 原子催化修复石墨烯的过程中间隔数十皮秒出现一次. 不同温度下的弛豫过程模拟还表明, 这两种典型局部结构转变发生概率与模拟温度相关. 我们选取一个石墨烯修复过程中 Ni 原子处于环内的模型作为初始结构, 在 1600 K 和 2000 K 下采用 NPT 系综弛豫 75 ps. 并且, 将初始结构中 Ni 原子替换为 Pt 原子, 对 Pt 催化原子系统也进行了相同的弛豫过程模拟, 统计两种局部结构转变出现次数. 如表 2 所列, 在较高温度下, 这两种典型局部结构转变以更高频率发生.

表 2 不同条件下两种局部结构转变出现次数  
Table 2. Number of occurrences of two local structural evolutions under different conditions.

		环内跳出	断环
Ni	1600 K	2	0
	2000 K	4	0
Pt	1600 K	0	3
	2000 K	0	5

修复方式的不同也会导致最终修复结构的区别. Ni 原子“环内跳出”的行为通常出现在被较大的环结构包围的情况下, 起到的效果都是使大环结构转变为 5, 6, 7 元环, 而 Pt 原子“断环”的行为同时也会出现于 5, 6, 7 元环处, 即部分情况下会产生非 5, 6, 7 元环, 使得 1600 K 和 2000 K 时 Pt 催化修复的最终结构中, 5, 6, 7 元环少于 Ni 催化修复的结构.

### 3.3 金属原子的迁移行为

很多金属原子在石墨烯面内和面外都会出现迁移扩散行为<sup>[11,26]</sup>, 在我们的研究中, 由于金属原子导致的不同局部结构转变, 即 Ni 的“环内跳出”行为和 Pt 的“断环”行为, 会使得两种原子在石墨烯面内和面外表现出不同的迁移行为, 进而导致缺陷石墨烯最终修复结构的不同.

#### 3.3.1 面内迁移

从前述局部结构转变的结果来看, Ni 原子能

脱离修复完成的环结构, 只与环上的其中一个 C 原子成键, 该键很容易断开, 之后 Ni 原子会与周围其他的悬键 C 原子成键, 若仍只与一个 C 原子成键, 几个皮秒后再次断开, 直至在扶手椅边缘处同时与两个 C 原子成键, 形成环结构, 完成在空洞边缘的迁移 (如图 8(a)), 整个过程会在 50 ps 内完成, 不会有新的 C 原子被添加, 因此 Ni 原子的迁移行为是主动迁移, 与添加 C 原子无关. 而 Pt 原子一般是环结构的一部分或处于环内, 导致其难以在空洞边缘迁移, 只有在新的 C 原子添加进入石墨烯网络后才会移动, 所以 Pt 原子的迁移是被动的 (如图 8(b)).

#### 3.3.2 面外迁移

当催化原子接收 C 原子填充完部分区域后, 若其相连区域无悬键缺陷, 随着 C 原子的继续添加会被置换出石墨烯网格, 来到石墨烯平面外, 而石墨烯表面其他区域可能仍有非六元环缺陷以及悬键缺陷存在. 我们观察到, 在缺陷石墨烯催化修复过程中, 被置换出来的 Ni 原子可在石墨烯面外形成较远距离的迁移. 这里催化原子在石墨烯面外, 指在石墨烯面的上方与石墨烯内的 C 原子成键, 不属于石墨烯网格的一部分. 与之相对的石墨烯面内, 则是指催化原子与石墨烯 C 原子成环, 是石墨烯网格的一部分. 为了表现催化原子的面外迁移行为, 我们选取一个 Ni 原子刚被置换至石墨烯面上的模型作为初始结构, 在 2000 K 下采用 NPT 系综弛豫 75 ps. 然后将初始结构中的 Ni 原子替换为 Pt 原子, 对 Pt 催化原子系统也进行相同的弛豫过程模拟, 图 9 分别给出了石墨烯以 Ni 和 Pt 为催化原子进行弛豫的原子构型图演变. 为了清楚地表现催化原子的迁移行为, 图中仅显示了石墨烯空洞区域的原子构型. 当 Ni 原子处于石墨烯面上时 (图 9(a)), 由于较低的迁移能 (在完整石墨烯面上, Ni 原子的迁移能为 0.23 eV<sup>[21]</sup>), Ni 原子会在石墨烯表面四处迁移, 当迁移至悬键缺陷处时, 会被缺陷困住, 不再移动, 直至弛豫结束. 当 Pt 原子处于石墨烯面上时 (图 9(b)), 在整个弛豫过程中都基本保持在原位置不变, 只和周围的 C 原子有短暂的成键断键的行为. 为了避免模拟结果的偶然性, 对各种模拟条件都进行 5 个独立样本的模拟, 相同条件下的 5 个样本具有类似的现象.

当催化原子来到石墨烯面上之后, 仍然会有

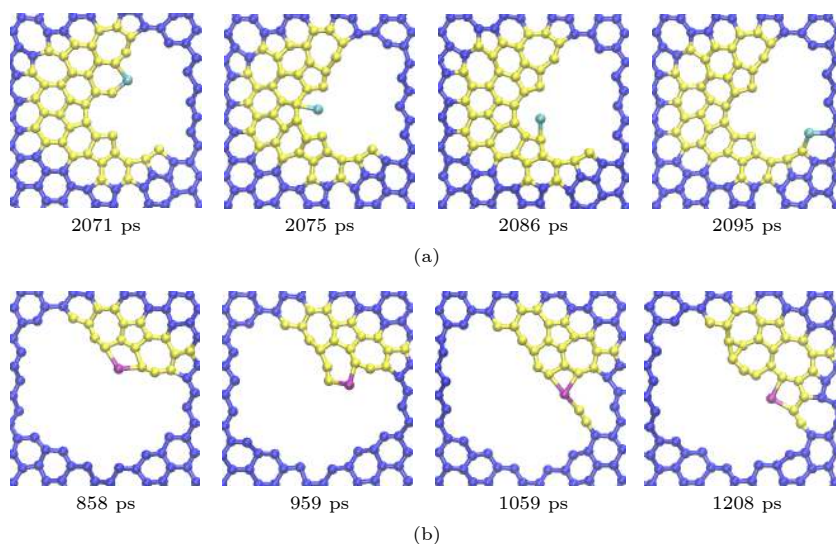


图 8 催化原子位于石墨烯面内时的典型迁移方式 (a) Ni 原子主动迁移; (b) Pt 原子被动迁移

Fig. 8. Typical migration patterns of catalytic atoms within the graphene plane: (a) Active migration of Ni atom; (b) passive migration of Pt atom.

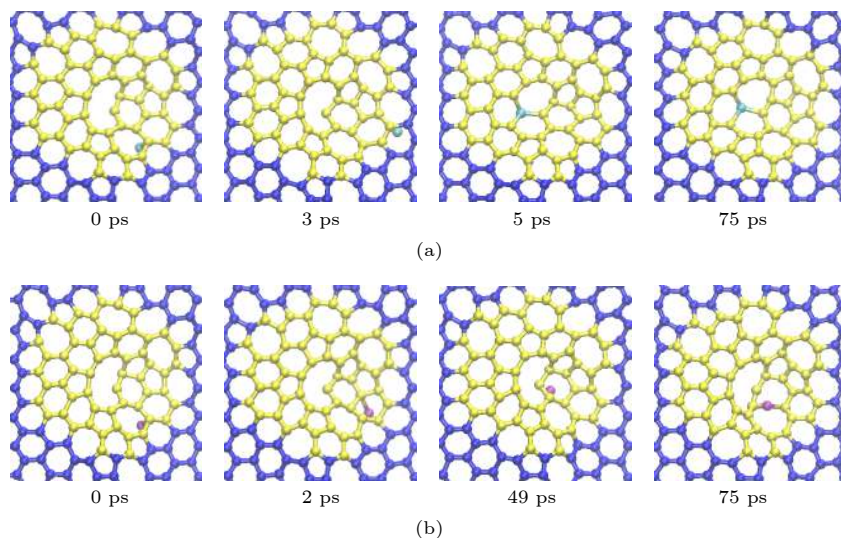


图 9 催化原子位于石墨烯面上时的典型迁移方式 (a) Ni 原子; (b) Pt 原子

Fig. 9. Typical migration patterns of (a) Ni atom and (b) Pt atom above the graphene surface.

C 原子被催化原子接收, 易形成 C-Ni/Pt-C 三元环结构, Ni/Pt 原子与石墨烯面内的 C 原子相连. 我们选取三元环结构处于石墨烯面上的模型作为初始结构, 在 2000 K 下采用 NPT 系综弛豫 100 ps. 然后将初始结构中 Ni 原子替换为 Pt 原子, 对 Pt 催化原子系统也进行了相同的弛豫过程模拟, 图 10 分别给出了石墨烯以 Ni 和 Pt 为催化原子进行弛豫的原子构型图演变, 上下分别为正视图和俯视图. 我们发现 Ni 原子与未形成三元环结构时相比, 在石墨烯面上迁移速度更快, 迁移范围更大, 因此更容易迁移至悬键缺陷处, 而 Pt 原子仍停留于原位置, 但在较短时间 (低于 15 ps) 的弛豫后飞

离石墨烯面, 说明当石墨烯面上的催化原子形成三元环结构之后, 与石墨烯面的相互作用会减弱. 此外, 我们计算了催化原子飞离石墨烯面过程的能量壁垒, 发现 Pt 原子脱离石墨烯面的能量壁垒要低于 Ni 原子, 这可能是脱离现象发生的原因, 并因此导致了催化修复模拟最终结构中空缺的存在.

Ni 原子在石墨烯面内时会沿着空洞边缘主动迁移, 保证了 C 原子能够在空洞边缘处进入. 而 Ni 原子在石墨烯面上的迁移方式意味着在催化修复过程中, 当某个区域被修复后, Ni 原子通常会离开, 并向其他区域迁移, 直至被悬键缺陷困住, 为下一次修复做准备. Ni 原子在石墨烯面上迁移的



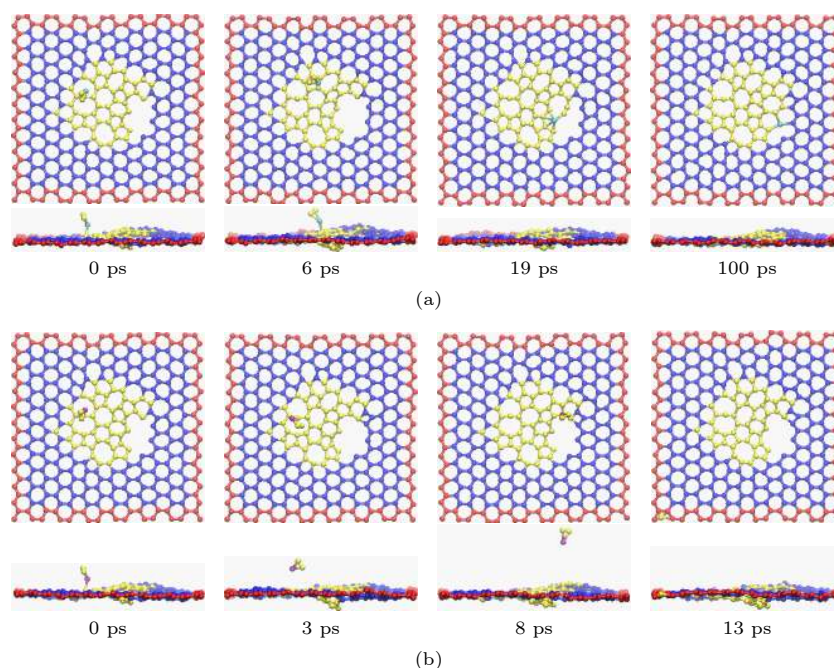


图 10 C-Ni/Pt-C 三元环位于石墨烯面上时的典型迁移方式 (a) C-Ni-C 三元环; (b) C-Pt-C 三元环  
 Fig. 10. Typical migration patterns of (a) C-Ni-C and (b) C-Pt-C configurations above the graphene surface.

过程中若有新 C 原子添加, 会使其迁移速度更快, 迁移范围更大, 更容易迁移至悬键缺陷处, 因此 Ni 原子催化修复的石墨烯最终结构较为完整. 而 Pt 原子在催化修复过程中并不会进行较远距离的主动迁移, 而是在添加 C 原子的作用下被动迁移, 这导致部分情况下 C 原子的填充并不是完全沿着空洞的边缘, 而是从空洞的一端向空洞中央延伸至另一端, 将空洞分为两个较小的空缺, 当一个空缺被填充后, Pt 原子通常距离另一个空缺较远, 因此难以迁移至另一个空缺处, 在较低温度下 (如 1600 K), 若没有及时被添加 C 原子置换出石墨烯网络, 会停留在原地随着 C 原子的添加形成碳链, 若能到达石墨烯面上, 则会被 C 原子带离石墨烯, 而未填充的空缺会保留至最终修复结构.

### 3.3.3 迁移范围与距离

我们分别在 1600 K 和 2000 K 条件下, 提取出了催化原子在整个修复过程中的典型运动轨迹. 如图 11 所示, Ni 原子在修复过程中的迁移范围涉及到整个空洞部分, 而 Pt 原子总会有部分区域无法到达, C 原子也因此无法到达这些区域, 导致空洞无法被完全填充. 两种催化原子在石墨烯面内和面外不同的迁移机制导致了两者在催化修复过程中迁移行为的不同, Ni 原子可以脱离石墨烯的环结构, 并通过面内或面外迁移的方式移动, 直至修

复所有的悬键缺陷, 因此运动轨迹遍及所有空洞边缘, 而 Pt 原子在面内难以脱离环结构, 在面外则会随着 C 原子的添加被带离石墨烯, 所以常有部分区域无法到达.

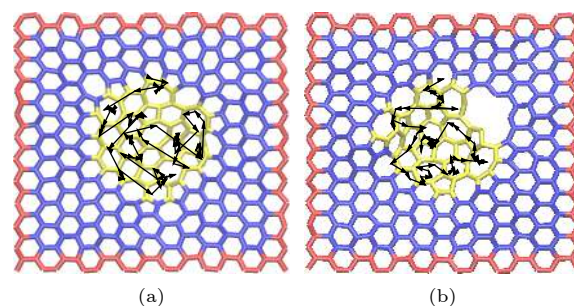


图 11 在修复过程中催化原子的运动轨迹 (a) Ni 原子; (b) Pt 原子  
 Fig. 11. The motion trajectories of (a) Ni atoms and (b) Pt atoms during the repair process.

按照添加 C 原子的间隔时间 50 ps, 计算了催化原子单次位移量 (图 12(a))(我们将单次统计的 50 ps 的催化原子位移量称为单次位移量) 的概率分布 (统计了相同条件下 5 个样本的所有数据), 以及催化原子在整个修复过程中的总位移量 (图 12(b)) (由于部分算例中有催化原子飞离, 所以统一截取了前 2600 ps 的位移变化, 总位移量指相同条件下 5 个样本总位移量的平均值). 由图 12(a) 可以看

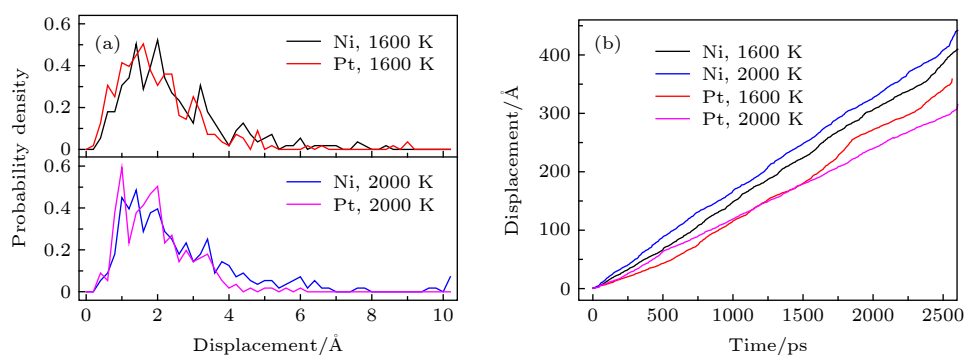


图 12 (a) 催化剂种类和温度对单次位移量概率分布的影响; (b) 催化剂种类和温度对总位移量的影响

Fig. 12. (a) Effect of catalyst type and temperature on the probability distribution of single displacements; (b) effect of catalyst type and temperature on total displacement.

到, 虽然多数情况下两种催化原子的单次位移量都集中在 1.5 Å 左右, 但仍然存在远距离的位移, 且相比于 Pt 原子, Ni 原子有更多较远距离的跳动位移, 这是因为 Ni 原子存在很多主动迁移的行为, 而 Pt 原子的移动主要依靠添加 C 原子的推动. 通过比较图 12(b) 中整个修复过程两种催化原子的总位移量, 可以看到 Ni 原子的总位移量也要高于 Pt 原子, 这会导致添加 C 原子的分布更加均匀, 更不易因原子聚集导致形成链结构. 此外, 温度同样会影响催化原子的位移量<sup>[9]</sup>, 在约 1200 ps 之前, 催化原子在 2000 K 条件下的总位移量总是大于 1600 K 时的总位移量, 在这之后 Pt 原子在 1600 K 条件下的总位移量异常地升高, 这可能是因为部分石墨烯在修复过程中形成了链结构, 处于链结构顶端的 Pt 原子跟随链结构摆动导致的.

由此可知, 在催化修复缺陷石墨烯的过程中, Pt 原子相比于 Ni 原子不够活跃. 主要表现为运动范围更小, 部分区域因此无法获取 C 原子; 单次位移量更低, 总位移量更少, 使添加 C 原子的分布不够均匀, 不利于石墨烯重构, 且容易被 C 原子包围或形成链结构.

## 4 结 论

我们通过 MD 方法, 采用 ReaxFF 势函数, 模拟了金属原子催化作用下多空位缺陷石墨烯的修复过程, 对比研究了不同温度下 Ni 和 Pt 原子对缺陷石墨烯的催化修复行为. 发现在温度过低时 (如 1000 K), Ni 和 Pt 原子催化能力较弱, 对修复过程帮助不大; 适宜的温度下 (1600 K 以上), 与无催化原子条件下的修复相比, 两者都具有一定的催化修

复能力, 尤其表现在对碳链的修复上, 且 Ni 原子催化修复后的石墨烯结构要好于 Pt 原子; 直至温度达到 2500 K 时, 高温本身足以实现石墨烯的充分修复, 金属原子的催化作用不明显.

然后通过 MD 模拟了部分典型结构变化的弛豫过程, 发现两种金属原子具有不同的催化行为, 并因此使得石墨烯在被修复的过程中产生了不同的局部结构转变. Ni 和 Pt 原子在不同温度下具有捕获碳链的能力 (Ni 需要大于 1600 K, Pt 需要大于 2000 K 的温度), 可以将碳链与石墨烯内 C 原子连接成环结构. 此外, 在较大的环结构内, Ni 和 Pt 原子分别出现了“环内跳出”和“断环行为”, 导致 Ni 对大环结构的修复效果要好于 Pt 原子.

绘制了金属原子的迁移路线, 对比了两种金属原子的迁移量, Ni 原子更大的迁移范围和更高的迁移量导致在最终修复结构中 (1600 K 和 2000 K), Ni 原子能够实现空洞的完全填充, Pt 原子催化系统内仍有空缺存在, 而两者在石墨烯面内和面外表现出的不同的迁移行为是由两种金属原子导致的不同局部结构转变带来的.

## 参考文献

- [1] Oberlin A 1984 *Carbon* **22** 521
- [2] Hishiyama Y, Inagaki M, Kimura S, Yamada S 1974 *Carbon* **12** 249
- [3] Ljima S 1991 *Nature* **354** 56
- [4] Kang C Y, Tang J, Li L M, Yan W S, Xu P S, Wei S Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 037302 (in Chinese) [康朝阳, 唐军, 李利民, 闫文盛, 徐彭寿, 韦世强 2012 *物理学报* **61** 037302]
- [5] Yu H L, Zhu J Q, Cao W X, Han J C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 028201 (in Chinese) [于海玲, 朱嘉琦, 曹文鑫, 韩杰才 2013 *物理学报* **62** 028201]
- [6] Oya A, Ōtani S 1981 *Carbon* **19** 391
- [7] Zan R, Ramasse Q M, Bangert U, Novoselov K S 2012 *Nano*

- Lett.* **12** 3936
- [8] Chan K T, Neaton J B, Cohen M L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235430
- [9] Krasheninnikov A V, Lehtinen P O, Foster A S, Pyykkö P, Nieminen R M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 126807
- [10] Cretu O, Krasheninnikov A V, Rodriguez-Manzo J A, Sun L, Nieminen R M, Banhart F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 196102
- [11] Gan Y, Sun L, Banhart F 2008 *Small* **4** 587
- [12] Rodríguez-Manzo J A, Cretu O, Banhart F 2010 *ACS Nano Lett.* **4** 3422
- [13] Jin C, Lan H, Suenaga K, Peng L, Iijima S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 1761102
- [14] Charlier J C, Amara H, Lambin P 2007 *ACS Nano Lett.* **1** 202
- [15] Lee Y H, Kim S G, Tomanek D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2393
- [16] Page A J, Ohta Y, Okamoto Y, Irle S, Morokuma K 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 20198
- [17] Yuan Q, Xu Z, Yakobson B I, Ding F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245505
- [18] Li H, Zhang H, Yan X, Xu B, Guo J 2018 *New Carbon Mater.* **33** 1
- [19] Jovanović Z, Pašti I, Kalijadis A, Jovanović S, Laušević Z 2013 *Mater. Chem. Phys.* **141** 27
- [20] Karoui S, Amara H 2010 *ACS Nano* **4** 6114
- [21] Meng L, Jiang J, Wang J, Ding F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 720
- [22] Mueller J E, van Duin A C T, Goddard III W A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 4939
- [23] Song B, Schneider G F, Xu Q, Pandraud G, Dekker C, Zandbergen H 2011 *Nano Lett.* **11** 2247
- [24] Chen J, Shi T, Cai T, Xu T, Sun L, Wu X, Yu D 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 103107
- [25] Zhu J, Shi D 2013 *Comput. Mater. Sci.* **68** 391
- [26] Patera L L, Bianchini F, Africh C, Dri C, Soldano G, Mariscal M M, Peressi M, Comelli G 2018 *Science* **359** 1243
- [27] Botari T, Paupitz R, Alves da Silva Autreto, Galvao D S 2016 *Carbon* **99** 302
- [28] Zakharchenko K V, Balatsky A V 2014 *Carbon* **80** 12
- [29] Tsetseris L, Pantelides S T 2009 *Carbon* **47** 901
- [30] Wang L, Duan F 2019 *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **27** 247



# Self-repairing process of defect graphene under metal atom catalysis\*

Wang Lu-Kuo    Duan Fang-Li<sup>†</sup>*(State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400030, China)*

( Received 28 June 2019; revised manuscript received 24 July 2019 )

## Abstract

Single-atom catalysts play a crucial role in repairing defective graphene, but the existing research on the single-atom catalysts focuses on the reduction of energy barriers. The unique repairing behavior of the single-atom catalysts in the graphene-healing process and the different repair mechanisms between different catalyst atoms have not been studied in depth. In this paper, the molecular dynamics simulation is used to study the self-repairing process of defective graphene in the presence of Ni and Pt atoms. By changing the system temperature, multiple sets of simulations are obtained. By observing the atomistic structure obtained at the end of the simulations, the different catalytic repair effects are studied. We calculate the variation of 5, 6 and 7-member rings of graphene in the repair process, it is found that at the appropriate temperatures (1600 K and 2000 K), Ni atom shows stronger catalytic repair capability than Pt atom, and as the temperature increases, the repair effect on defects is also improved. By comparing with the repair process without metal atoms, we find that the effect of metal atoms is significant especially in repairing the carbon chain. To figure out the reason, some typical structure evolutions are simulated. The simulations show that when Ni atom can capture carbon chains at 1600 K, Pt atom needs higher temperature at least 2000 K. Apart from that, Ni and Pt atoms respectively lead to local structural transformations of “jump from the ring” and “bond breakage”. This may be the reason why the 5, 6, and 7-membered rings in the final structure of Pt catalytic system are less than those of Ni catalytic system at 1600 K and 2000 K. In addition, we map the migration route of metal atoms and calculate the migration distance. By observing the different migration behaviors of the two metal atoms in and out of the plane, the different catalytic mechanisms are further studied. The research results in this paper conduce to understanding the catalytic mechanism of metal atoms in the repair of defective graphene. It is of theoretical significance for selecting the external conditions and catalysts for the repairing of defective graphene.

**Keywords:** multi-vacancy defect graphene, metal atom, repair, molecular dynamics simulation**PACS:** 31.15.xv, 61.72.jd, 65.80.Ck, 73.40.Ns**DOI:** [10.7498/aps.68.20190995](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190995)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51775066).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [flduan@cqu.edu.cn](mailto:flduan@cqu.edu.cn)