

双层石墨烯层间限域 CO 氧化反应的 密度泛函研究*

崔树稳^{1)2)†} 李璐³⁾ 魏连甲¹⁾ 钱萍³⁾

1) (沧州师范学院物理与信息工程学院, 沧州 061001)

2) (中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

3) (北京科技大学数理学院, 北京 100083)

(2019年3月29日收到; 2019年7月26日收到修改稿)

利用密度泛函理论, 研究了双层石墨烯层间一氧化碳(CO)与氧(O)的氧化反应, 获得了双层石墨烯层间距与反应能垒的定量关系. 计算结果表明反应初态、过渡态、末态体系总能量以及反应能垒对层间距离变化敏感: 随着层间距的逐渐缩小, 反应能垒逐渐增加. 因此, 改变双层石墨烯层间间距可以实现反应能垒的原子级调控. 通过差分电荷密度分析体系的电子结构, 发现当双层石墨烯层间距较小时, 过渡态 O—C=O 中碳原子与石墨烯上下层中的碳原子之间有明显的电荷堆积, 出现 sp 轨道杂化, 导致二者相互作用增强, 在 z 轴方向受到束缚力, 难以与吸附在石墨烯表面的氧原子形成较弱的 O—C 键, 阻碍了过渡态 O—C=O 的形成. 通过调控双层石墨烯间距, 可以降低一氧化碳氧化反应能垒. 该研究可为石墨烯的应用以及新型碳基插层复合材料的制备提供一定的理论支撑.

关键词: 石墨烯, 限域反应, 密度泛函理论, 反应能垒

PACS: 81.05.ue, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.68.20190447

1 引言

自从 2004 年英国科学家 Novoselov 和 Geim 首次从石墨中分离出石墨烯以来, 它就成为备受瞩目的研究热点^[1]. 石墨烯是一种新型碳纳米材料, 以六元环为基本单位形成二维平面结构, 由于其结构独特而具有优良的电学、热学等性质, 在新兴材料领域具有广泛的应用, 例如石墨烯的吸附性能的应用^[2,3]、石墨烯用于超电容^[4]和锂离子电池的电极^[5]. 二维材料的特点是其平面内成键能力强, 面间相互作用弱, 相邻二维层之间或二维覆层与基体表面之间的空间受限, 引起人们广泛的研究. 双层

石墨烯 (bilayer graphene, BLG) 层间以范德瓦耳斯力结合, 层间区域二维空间构成微环境, 分子在其内的结构和化学反应都出现了新的现象, 可以看作是一个纳米反应器, 具有限域作用, 这为调控化学反应提供了新的途径.

1981 年 Verhoff 等^[6]首次提出限域反应的概念, 他们认为当限域反应体系空间内, 有限的原材料被消耗掉或可利用的空间被完全填满时, 材料生长过程就会停止. 基于空间限域生长的原理便可构筑纳米尺度的限域反应体系以实现限域合成, 达到对材料微观结构和形貌等的控制. 在研究限域反应时, 由于零维结构的分子筛和一维结构的碳纳米管构型都比较复杂, 利用他们的限域体系作为模型结

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0700500)、河北省重点研发计划自筹项目 (批准号: 18211233)、河北省高等学校科学技术研究重点项目 (批准号: ZD2018301) 和沧州市自然科学基金 (批准号: 177000001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cswjin@126.com

构, 研究微观尺度上的限域反应具有较大的挑战. Yao 等^[7]对石墨烯与金属之间的弱相互作用充分认识的基础上, 创新性地提出利用石墨烯与金属表面之间形成的两维空间可以作为纳米反应器, 并进行了石墨烯限域下的表面催化反应研究, 研究了 CO 在石墨烯/铂 (Pt(111)) 体系中的吸附、脱附过程以及石墨烯与 Pt 界面间的 CO 完全氧化反应, 理论计算认为 Pt(111) 表面的石墨烯不会阻碍 CO 分子在 Pt 表面的吸附, CO, O₂ 等分子在近常压条件下能够迅速插层到石墨烯与金属界面, 这种由石墨烯层和金属表面形成的限域空间中独特的电子环境, 降低了 CO 氧化反应的活化能, 使催化反应速率明显加快. 实验上也研究两维材料与固体表面形成的微结构, 能够看作两维的纳米反应器, 以及两维材料限域下的分子插层和催化反应增强等现象, 说明存在两维限域催化效应^[8,9]. 同时, 石墨烯具有的层状结构与金属表面构成的两维限域空间, 可以通过构建两维平板模型进行理论研究. 因此两维材料限域微环境可以提供一种理想的、实用的模型系统, 来探索受限反应的基本原理^[10–12]. Lei 等^[13]通过高温快速焙烧碳包覆的超薄 SnO₂ 纳米层, 在石墨烯层间限域生长了 Sn 量子点, 有效地控制了 Sn 量子点的颗粒尺寸, 提高了 Sn 量子点的配位数, 作为二氧化碳还原电催化剂, 表现出优异的催化活性. Zhang 等^[14]发现当温度和压强适合时, 氧气可以在石墨烯/钌 (Ru(0001)) 界面之间发生插层, 一氧化碳可以在石墨烯/镍 (Ni(111)) 体系发生插层. 已有的研究发现, 在石墨烯/铂 (Pt(111)) 模型体系中, CO, O₂ 等小分子能够有效地进入层间并发生反应. 他们从实验和理论上探索通过体系尺寸变化调控催化特性的方法和概念, 提出基于限域效应的催化“尺度调控法”的原理. 通过改变石墨烯表面结构改变表面电子性能, 最终实现化学反应的调控.

最近, Li 等^[15]利用密度泛函方法研究了限域催化作用, 得出两维材料与金属表面之间的范德瓦耳斯作用和两维材料覆盖层, 可以改变金属表面上的势能分布, 金属表面上原子在两维限域下吸附弱化, 致使吸附分子的失稳. 他们把这种现象类似于施加了一个外电场于固体表面上, 为了说明限域微环境通过与活性结构和反应物的弱相互作用而实现对表面化学的调变作用, Li 等^[15]提出“限域场”的概念, 这种限域效应为未来设计高效催化剂提供

了重要的参考依据.

虽然石墨烯与金属表面之间形成的两维空间, 作为纳米反应器方面研究很多, 对于双层石墨烯层间性质的研究相关报道很少. Wang 等^[16]通过实验及第一原理计算得出, 插入双层石墨烯层间的氢原子的一些基本迁移路径的势垒会被极大地降低 (氢原子在石墨烯表面的吸附和解吸附过程, 可能是石墨烯层间最简单的化学反应). 周晓峰等^[17]通过密度泛函理论, 研究了三明治结构 graphene-2Li-graphene 的储氢性能. 受到上面提到的表面模型体系研究结果的启发, 我们希望研究双层石墨烯层间纳米通道内的限域反应.

本文利用密度泛函理论, 研究了双层石墨烯层间一氧化碳 (CO) 与氧 (O) 的氧化反应, 获得了双层石墨烯层间距与反应能垒的定量关系, 并分析双层石墨烯的上层和下层电子结构对化学反应的影响. 第二部分给出计算模型和方法, 第三部分给出结果并进行讨论, 最后结论在第四部分给出.

2 计算模型和方法

2.1 计算模型

双层石墨烯模型采用 $4 \times 4 \times 1$ 超胞 (共 64 个原子). 超胞优化后的晶格常数为 $a = b = 2.4607 \text{ \AA}$ (a 和 b 在 xy 平面上), $c = 6.6927 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. c 轴真空层的厚度设置为 20 \AA , 以避免 c 轴方向超胞间的相互作用.

双层石墨烯结构优化后的层间距为 3.4 \AA . C—O 键长为 1.14 \AA , 当 CO 和 O 插入双层石墨烯层间时, 全局优化得到双层石墨烯间距膨胀至 5.9 \AA . 下层层吸附 O 原子后, 为保证 O 原子距上层石墨烯间距垂直距离大于 3.4 \AA , 双层石墨烯间距 d 选取在 $4.7\text{--}5.9 \text{ \AA}$ 范围, 选取间隔为 0.3 \AA . 优化后整个不同层间距体系的几何结构侧面图和俯视图如图 1 所示 (其中灰色原子标定为双层石墨烯中的 C 原子, 金色标定 CO (CO₂) 中的 C 原子, 红色标定为 O 原子), 所有的单位都是 \AA .

2.2 计算方法和参数设定

本文所有计算过程均基于密度泛函理论并采用 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件包完成计算^[18,19]. 离子实与价电子间的相互作用采用投影缀加平面波赝势^[20,21], 并设定相应的截

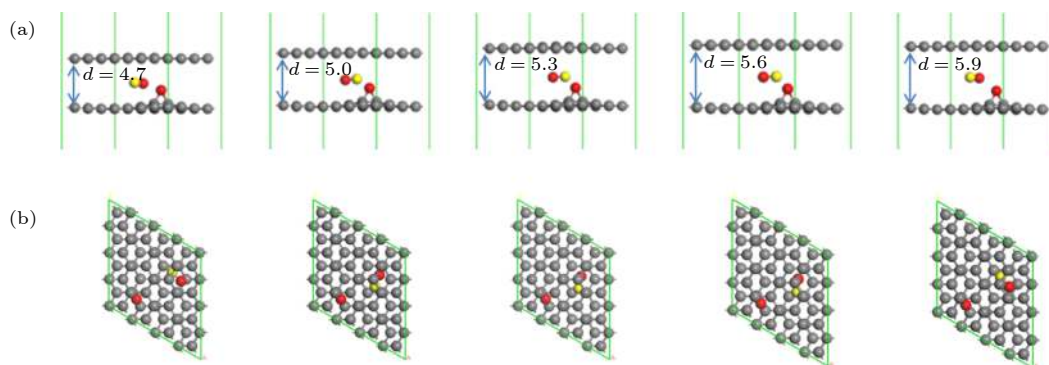


图 1 初始结构优化模型 (a) 侧面图; (b) 俯视图

Fig. 1. Side view (a) and top view (b) of the initial optimized structures about different models.

断能为 400 eV, 交换关联项采用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函进行描述 [22]; 自洽场收敛标准为 1×10^{-5} eV, 原子受力收敛标准为 1×10^{-2} eV/Å, K 点网格取 $3 \times 3 \times 1$, 使 K 点间距为 0.3 \AA^{-1} . 考虑范德瓦耳斯修正 (PBE + D3) [23], 结构优化采用 CG (conjugated gradient) 算法. CO 氧化反应过渡态搜寻以及能垒计算采用 CINEB 方法 (climbing-image nudged elastic band method), 用反应坐标标记反应路径, 该方法已经用于研究石墨烯的限域行为 [24,25].

3 结果与讨论

通过密度泛函理论计算研究 CO 与 O 在双层石墨烯层间氧化反应机制. 首先讨论不同层间距对 CO 氧化反应反应能垒的影响, 然后计算电子结构进一步讨论分析石墨烯对 CO 氧化反应的限域作用.

3.1 双层石墨烯层间反应能垒

反应能垒的大小可以反映化学反应发生的难易程度, 指分子从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量, 或者是反应物从初始的状态到能够参加反应所需要的能量 (反应能垒又称活化能), 即:

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}}, \quad (1)$$

其中 E_a 是双层石墨烯层间一氧化碳与氧反应时的反应能垒 (activation energy), E_{IS} 是反应系统初态 (initial state) 总能, E_{TS} 是反应系统过渡态 (transition state) 总能.

反应热可以写成以下形式:

$$\Delta H = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}}, \quad (2)$$

其中 ΔH 是反应放出的热量, E_{FS} 是反应系统末态 (final state) 总能.

通过密度泛函理论计算得到双层石墨烯五个不同层间距时, 氧 (O) 在石墨烯的顶位 (top site)、桥位 (bridge site) 的吸附能 $E_{\text{ads-O}}^{\text{Top}}(\text{IS})$, $E_{\text{ads-O}}^{\text{Bridge}}(\text{IS})$, 一氧化碳与氧反应体系的反应能垒 E_a 和反应热 ΔH , 结果列于表 1 中, 长度单位是 Å, 能量单位是 eV.

表 1 五个不同间距情况下的 $E_{\text{ads-O}}^{\text{Top}}(\text{IS})$, $E_{\text{ads-O}}^{\text{Bridge}}(\text{IS})$, E_a 和 ΔH

Table 1. Adsorption energy at top site and bridge site, the reaction energy barrier and reaction heat at five different interlayer distances.

Model	d	$E_{\text{ads-O}}^{\text{Top}}(\text{IS})$	$E_{\text{ads-O}}^{\text{Bridge}}(\text{IS})$	E_a	ΔH
1	4.7	-1.85	-2.51	1.13	-3.82
2	5.0	-1.81	-2.47	0.82	-3.97
3	5.3	-1.68	-2.34	0.61	-4.05
4	5.6	-1.41	-2.07	0.40	-4.08
5	5.9	-0.90	-1.56	0.39	-4.10

注: d 是双层石墨烯层间距.

由表 1 可得 CO 氧化反应为放热反应, 层间距增大, 释放热量增多, 降低生成物所处环境温度, 将有利于 CO 氧化反应动态平衡正向进行.

图 2 给出了反应能垒 E_a 与双层石墨烯层间距 d 之间的定量关系. 从图 2 可以明显地看出, E_a 与 d 呈指数关系变化, d 越小, E_a 越大. 当 $d = 4.7 \text{ \AA}$ 时, 反应能垒最大为 1.13 eV, 是 $d = 5.6 \text{ \AA}$ 时能垒的 3 倍. 随着双层石墨烯层间距的增大, 反应能垒逐渐减小, 关系曲线趋于平缓. 其他文献也报道了相关结果, Yao 等 [7] 计算了一氧化碳在石墨烯/Pt(111) 体系中的能垒, 石墨烯与 Pt(111) 表面间的间距 $d = 3.3 \text{ \AA}$, 反应能垒为 0.51 eV, Liu 等 [26]

计算的结果为石墨烯与 Pt(111) 表面间的间距 $d = 1.76 \text{ \AA}$, 反应能垒为 0.33 eV . 通过比较可以看出石墨烯与贵金属表面形成的限域环境, 间距越小, 能垒越小, 加快反应的进行, 而当二维限域的微环境为双层石墨烯时, 层间距的减小增加了反应能垒, 反应变慢, 阻碍反应的进行. 进一步说明双层石墨烯层间间距可以调控反应能垒.

图 3 给出了不同层间距时, 各状态对应的结构图.

五个不同间距时初态、过渡态、末态下, 一氧化碳中 C—O 键长、O 与 CO 分子间距, 以及 CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) 中 O—C 与 C—O 键长列于表 2.

我们研究了从初态 IS 到末态 FS 不同层间距离下一氧化碳氧化反应路径, 具体结果如图 4 所示.

从图 4(a) 可以看出, 依据过渡态理论 (CINEB) 计算, 对应层间距为 4.7 \AA , 双层石墨烯层间 CO

氧化反应能垒为 1.13 eV . 所涉及的反应为 $\text{CO} + \text{O}^* = * + \text{CO}_2$, 反应路径需要两步: 首先 O^* 原子吸热在石墨烯内表面脱附, 与 CO 形成过渡态 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$; 随后快速生成 CO_2 脱离双层石墨烯. 结

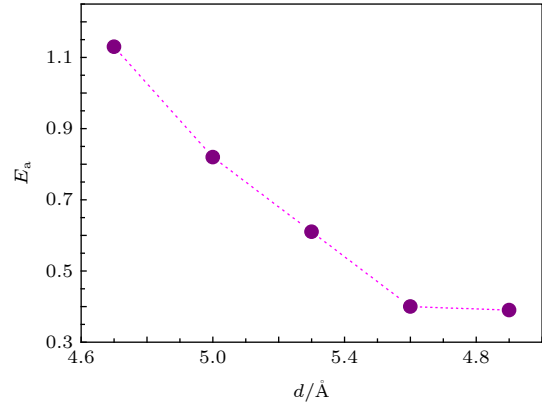


图 2 反应能垒 E_a 与双层石墨烯层间距 d 的关系
Fig. 2. Relation between E_a and d .

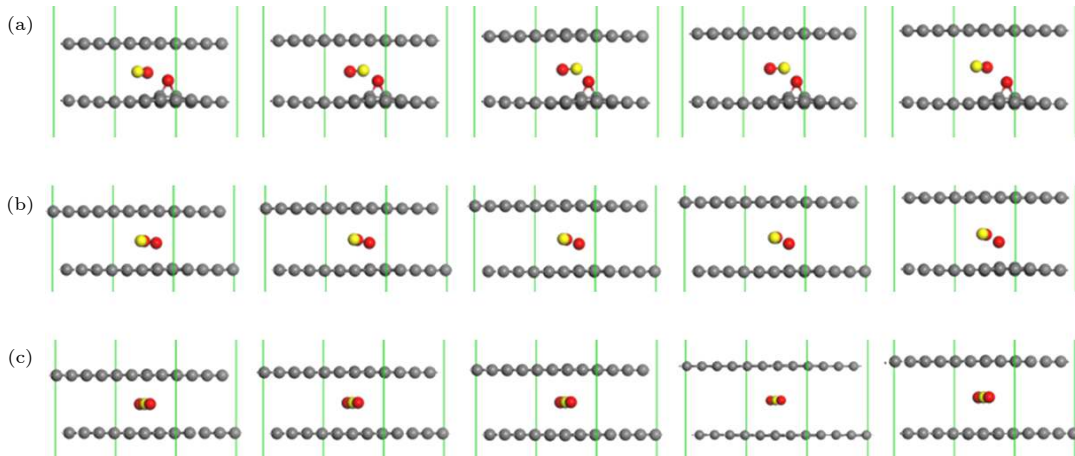


图 3 各状态对应结构的侧视图 (a) 初态; (b) 过渡态; (c) 末态

Fig. 3. Side view of local configurations at various states along the reaction pathway: (a) Initial state; (b) transition state; (c) final state.

表 2 五个不同间距时初态 (IS)、过渡态 (TS)、末态 (FS) 的 CO 中 C—O 键长, O 与 CO 分子间距以及 CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) 中 O—C 与 C—O 键长 (分别对应 $d_{\text{C-O}}(\text{CO})$, $d_{\text{CO-O}}$, $d_{\text{O-C}}(\text{CO}_2)$, $d_{\text{C-O}}(\text{CO}_2)$, 单位为 \AA)

Table 2. The C—O bond lengths of the initial, transition and final states of CO at five different distances, the molecular distances between O and CO, and the O—C and C—O bond lengths in CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). They correspond to $d_{\text{C-O}}(\text{CO})$, $d_{\text{CO-O}}$, $d_{\text{O-C}}(\text{CO}_2)$, $d_{\text{C-O}}(\text{CO}_2)$ with the units of \AA .

Model	Reaction state					
	IS		TS		FS	
	$d_{\text{C-O}}(\text{CO})$	$d_{\text{CO-O}}$	$d_{\text{C-O}}(\text{CO})$	$d_{\text{CO-O}}$	$d_{\text{O-C}}(\text{CO}_2)$	$d_{\text{C-O}}(\text{CO}_2)$
$d = 4.7$	1.153	4.170	1.170	2.057	1.175	1.175
$d = 5.0$	1.149	3.463	1.172	2.118	1.175	1.175
$d = 5.3$	1.148	3.385	1.168	2.110	1.176	1.176
$d = 5.6$	1.146	3.530	1.163	2.038	1.176	1.176
$d = 5.7$	1.145	4.338	1.167	2.276	1.176	1.176

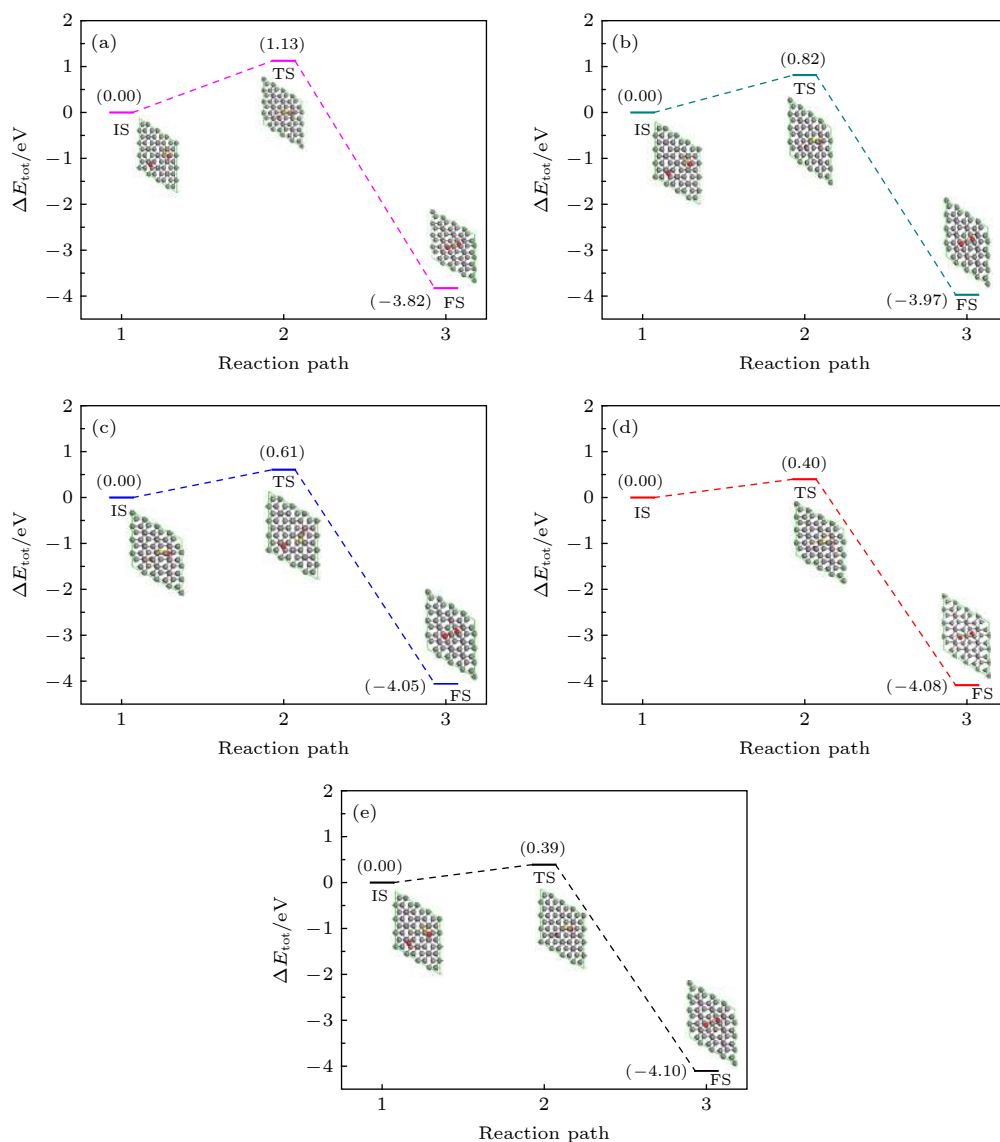


图 4 不同层间距下, 从初态到末态一氧化碳氧化反应路径 (a) $d = 4.7 \text{ \AA}$; (b) $d = 5.0 \text{ \AA}$; (c) $d = 5.3 \text{ \AA}$; (d) $d = 5.6 \text{ \AA}$; (e) $d = 5.9 \text{ \AA}$

Fig. 4. Reaction pathway of the oxidation of CO and O from the initial state to final state under different interlayer distance: (a) $d = 4.7 \text{ \AA}$, (b) $d = 5.0 \text{ \AA}$, (c) $d = 5.3 \text{ \AA}$, (d) $d = 5.6 \text{ \AA}$, (e) $d = 5.9 \text{ \AA}$.

合表 1 中的反应热 ΔH , 正向反应所释放的热量一部分可以满足 O^* 脱附与 CO 反应所需越过势垒的能量, 导致后续反应加速正向进行. 然而双层石墨烯层间距缩小, 则会使得上下层石墨烯对反应分子相互作用增强, 令 O^* 脱附变得困难, 阻碍反应正向进行.

3.2 差分电荷密度

为了进一步分析双层石墨烯不同层间距对一氧化碳的反应能垒的影响, 探究双层石墨烯与一氧化碳、氧的电子转移, 分别计算了不同层间距对应过渡态与双层石墨烯间的电荷差分密度, 结果如

图 5 所示.

图 5 中黄色为电子聚集区域, 蓝色为电子减少区域. 从图 5 可以看到过渡态 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 结构中的电荷转移情况. 电子主要聚集在双层石墨上下层 CO 分子上方的碳原子以及原来的碳氧键中. 电荷差分密度图分析表明, 当层间距较大时, 例如 $d = 5.6 \text{ \AA}$ 或 5.9 \AA 时, 过渡态 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 与石墨烯上下层之间的电荷转移较少, 过渡态中的 C 原子与石墨烯中 C 原子相互作用不明显, CO 与 O 的反应能垒较低; 当层间距较小时, 例如 $d = 4.7 \text{ \AA}$ 时, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 与石墨烯上下层之间的电荷堆积增多, 电荷转移增加, 出现 sp 轨道杂化, 导致二者相互作用

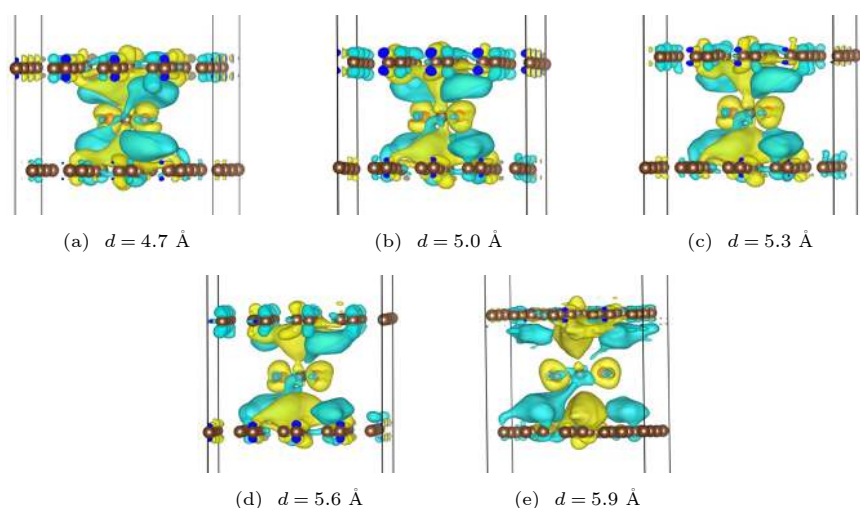


图 5 CO 与 O 反应, 在不同间距的双层石墨烯间过渡态的电荷差分密度图, 其中等值面数值分别为 (a) 0.00014 e (a.u.)³; (b) 0.00020 e (a.u.)³; (c) 0.00025 e (a.u.)³; (d) 0.00035 e (a.u.)³; (e) 0.00048 e (a.u.)³

Fig. 5. Electron density different of the transition states between the bilayer graphene and the isosurface is (a) 0.00014 e (a.u.)³, (b) 0.00020 e (a.u.)³, (c) 0.00025 e (a.u.)³, (d) 0.00035 e (a.u.)³, (e) 0.00048 e (a.u.)³, respectively.

用增强, 在 z 轴方向受到束缚力, 难以与吸附在石墨烯表面的 O 原子形成较弱的 O—C 键, 阻碍了过渡态 O—C=O 的形成, CO 与 O 的反应能垒升高. 较小的双层石墨烯层间距诱导 s, p 轨道电子局域化. 当双层石墨烯靠近时过渡态 (O—C=O) 中 C 原子与上下两层石墨烯中的 C 原子相互作用增强, 过渡态 (O—C=O) 在 z 轴方向受到束缚力, 反应势垒相应增大, 与计算结果一致. 双层石墨烯缝隙阻碍一氧化碳与氧的氧化反应, 不仅与受限空间的几何效应有关, 还可能与碳材料特殊的电子结构有关.

4 结 论

通过密度泛函理论研究了双层石墨烯层间一氧化碳 (CO) 与氧 (O) 的氧化反应, 获得了双层石墨烯层间距与反应能垒的定量关系. 计算了层间距从 4.7 Å 到 5.9 Å 时初态的能量、过渡态的能量、末态的能量以及反应能垒, 当 $d = 4.7$ Å, 反应能垒为 1.13 eV, 当 $d = 5.9$ Å, 反应能垒为 0.39 eV, 随着层间距的缩小, 反应能垒增加. 为了进一步分析双层石墨烯不同层间距对一氧化碳氧化反应能垒的影响, 探究双层石墨烯与一氧化碳、氧的电子转移情况, 计算了对应过渡态下体系的电荷差分密度图. 计算结果表明, 当层间距较大时, 例如 $d = 5.6$ Å 或 5.9 Å 时, 过渡态 O—C=O 与石墨烯上下层之间的电荷堆积少, 电荷转移较少, 过渡态中的

C 原子与石墨烯中 C 原子相互作用不明显, CO 与 O 的反应能垒较低; 当层间距较小时, 例如 $d = 4.7$ Å 时, O—C=O 与石墨烯上下层之间的电荷堆积多, 过渡态中的 C 原子与石墨烯中 C 原子之间存在电荷转移, 形成 sp 轨道杂化, 二者之间相互作用增强, 阻碍了 O—C 键的形成, CO 与 O 的反应能垒升高. 较小的双层石墨烯层间距诱导 s, p 轨道电子局域化. 当双层石墨烯靠近时过渡态 (O—C=O) 中 C 原子与上下两层石墨烯中的 C 原子相互作用增强, 过渡态 (O—C=O) 在 z 轴方向受到束缚力, 反应势垒相应增大, 与计算结果一致. 合适间距的双层石墨烯缝隙能显著增加 CO 氧化反应的能垒, 进一步说明层间间距可以调控反应能垒. 该研究为石墨烯的应用及新型碳基插层复合材料的制备提供一定的理论支撑. 利用层间限域反应可以有效调控碳纳米材料的微观结构, 并可以制备新型碳基插层复合材料, 具有良好的发展前景.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Mao Y, Yuan J, Zhong J 2010 *J. Phys. Condens. Matt.* **405** 3337
- [3] Liu X, Wang C Z, Yao Y X 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235411
- [4] El-Kady M F, Strong V, Dubin S, Kaner R B 2012 *Science* **335** 1326
- [5] Reddy A L M, Srivastava A, Gowda S R, Gullapalli H, Dubey M, Ajayan P M 2010 *ACS Nano* **4** 6337
- [6] Verhoff F H, Labourt-Ibarre P, Ballal G D 1981 *Chem. Eng.*

- Sci.* **36** 1713
- [7] Yao Y X, Fu Q, Zhang Y Y, Weng X F, Li H, Chen M S, Jin L, Dong A Y, Mu R T, Jiang P, Liu L, Bluhm H, Liu Z, Zhang S B, Bao X H 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 17023
- [8] Fu Q, Bao X 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 1842
- [9] Zhang Y, Wang X, Li H, Li H, Wei M, Xiao X, Liu Z, Chen M, Fu Q, Bao X 2015 *Nano Lett.* **15** 3616
- [10] Deng, D, Novoselov K, Fu Q, Zheng N, Tian Z, Bao X 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 218
- [11] Sutter P, Sadowski J T, Sutter E A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8175
- [12] Ferrighi L, Datteo M, Fazio G, Di Valentin C 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7365
- [13] Lei F, Liu W, Sun Y, Xu J, Liu K, Liang L, Yao T, Pan B, Wei S, Xie Y 2016 *Nat. Commun.* **7** 12697
- [14] Zhang H, Fu Q, Cui Y, Tan D, Bao X 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 8296
- [15] Li H, Xiao J, Fu Q, Bao X 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114** 5930
- [16] Wang W X, Wei Y W, Li S Y, Li X Q, Wu X S, Feng J, He L 2018 *Phys. Rev. B* **97** 085407
- [17] Zhou X F, Fang H Y, Tang C M 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 053601 (in Chinese) [周晓峰, 方浩宇, 唐春梅. 2019 物理学报 **68** 053601]
- [18] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [19] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [22] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [23] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [24] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [25] Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [26] Liu X, Sui Y H, Duan T, Meng C G, Han Y 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 23584

Theoretical study of density functional of confined CO oxidation reaction between bilayer graphene^{*}

Cui Shu-Wen^{1)2)†} Li Lu³⁾ Wei Lian-Jia¹⁾ Qian Ping³⁾

1) (*Department of Physics and Information Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou 061001, China*)

2) (*State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China*)

3) (*School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 29 March 2019; revised manuscript received 26 July 2019)

Abstract

Graphene is a two-dimensional (2D) crystal of carbon atoms packed in a honeycomb lattice. Because of this unique structure, it shows a number of intriguing properties. Interface between neighboring 2D layers or between 2D overlayers and substrate surfaces provides confined space for chemical process. The interlayer spacing between bilayer graphenes of van der Waals material is expected to modify the properties of atoms and molecules confined at the atomic interfaces. In this paper, the carbon monoxide (CO) and oxygen (O) in bilayer graphene are studied by density functional theory (DFT). The quantitative relationship between the interlayer spacing of bilayer graphene (d) and the reaction energy barrier (E_a) is obtained. Five values of d between 4.7 Å and 5.9 Å are used. The calculated results show that the total energy of the initial state, the transition state, the final state system and the reaction barrier are sensitive to the variation of the interlayer distance: the reaction barrier increases gradually with interlayer distance decreasing. The calculated energy barrier is 1.13 eV when the interlayer distance is 4.7 Å, while the energy barrier is 0.39 eV when the interlayer distance is 5.9 Å. It is also found that adsorption energy between O and graphene at the top site and the bridge site increase gradually with interlayer distance decreasing. Therefore, the atomic-level regulation of the reaction barrier can be achieved by changing the interlayer spacing of bilayer graphene. The charge density difference shows that when the distance between two layers of graphene is small, there is an obvious charge accumulation between C atoms in transition state O—C=O and C atoms in the upper or lower layer of graphene. This results in sp orbital hybridization, which leads the interaction between two C atoms to be enhanced. It is difficult to form a weak O—C bond of transition state O—C=O with O atoms adsorbed on graphene because of a binding force which exists in the z -axis direction. The DFT calculation of CO oxidation reaction barrier can be reduced by adjusting the spacing of bilayer graphene, which provides a theoretical support for the application of graphene and the preparation of new carbon-based intercalated composites.

Keywords: graphene, confined reaction, density functional theory, reaction energy barrier

PACS: 81.05.ue, 71.15.Mb

DOI: [10.7498/aps.68.20190447](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190447)

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0700500), the Key Research and Development Program of Hebei Province, China (Grant No. 18211233), the Key Scientific Studies Program of the Higher Education Institute of Hebei Province, China (Grant No. ZD2018301), and the Natural Science Foundation of Cangzhou, China (Grant No. 177000001).

[†] Corresponding author. E-mail: cswjin@126.com