

氧化石墨烯的结构稳定性及硝酸催化作用的第一性原理研究*

林启民¹⁾ 张霞^{1)†} 芦启超¹⁾ 罗彦彬¹⁾ 崔建功^{2)‡}
颜鑫¹⁾ 任晓敏¹⁾ 黄雪³⁾

1) (北京邮电大学, 信息光子学与光通信国家重点实验室, 北京 100876)

2) (中北大学, 电子测试技术重点实验室, 太原 030051)

3) (北京市计算中心, 北京 100094)

(2019年8月29日收到; 2019年10月23日收到修改稿)

利用第一性原理方法, 采用超软赝势库系统研究了硝酸熏蒸石墨烯得到的氧化石墨烯结构的稳定性及电子结构. 基于石墨烯正交元胞的 2×2 超胞模型建立相应的正交晶系硝酸熏蒸氧化石墨烯模型, 包含 15 个碳原子和 2 个氧原子. 结果表明熏蒸后包含碳氧双键的氧化石墨烯结构为能量较低的稳定结构, 与实验报道一致. 力学稳定性分析表明该结构的 $C_{66} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{11}C_{22} > C_{12}^2$, 处于力学稳定状态. 通过分析熏蒸前后的反应物和生成物, 表明硝酸起催化作用; 且硝酸氧化石墨烯为吸热过程, 反应发生需要外界热源. 通过分析结构的电子特性, 得出氧化石墨烯为直接带隙本征半导体, 带隙值为 1.12 eV, 功函数为 5.28 eV. 研究结果为硝酸氧化石墨烯的制备及其在光电子器件领域的应用提供了理论依据.

关键词: 第一性原理, 氧化石墨烯, 催化

PACS: 73.20.Qt, 73.22.Pr, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.68.20191304

1 引言

单层石墨烯因其良好的电学、光学、磁学和力学性能受到了广泛的关注^[1-9]. 自 2004 年 Novoselov 等^[1] 成功剥离石墨烯片, 到 2010 年 Bae 等^[10] 在滚筒式的铜基底上生长 30 英寸石墨烯薄膜并对其掺杂, 以及近期在减少使用酸性物质实现对其改性和其氧化生物还原物在生物降解、环境保护方面的突出表现^[11,12], 科研工作者一直致力于实现单层石墨烯制备、增大面积、改性等研究^[13,14]. 石墨烯的制

备工艺趋于多元化, 其相关物性也在趋于多元化. Bae 等^[10] 报道了在实验室成功合成大面积的石墨烯, 并就经过硝酸熏蒸后得到的氧化石墨烯结构及其光电性能进行了系统的研究. 研究显示, 硝酸处理后的石墨烯有良好的光电性能, 但在检测结果中未发现氮元素和氢元素, 表明氧化石墨烯中碳氧原子成键方式为单键和双键. Yan 等^[15] 也对氧化石墨烯结构进行了系统的研究, 他们主要通过理论计算分析了石墨烯氧化后氧原子可能出现的位置, 但结果中并未包含实验中发现的碳氧双键^[10,16]. 因此, 目前对于氧化石墨烯的形成过程及其结构和性

* 国家自然科学基金 (批准号: 61774021, 61911530133, 61935003)、中央高校基本科研业务费 (批准号: 2018XKJC05)、山西省青年科技研究基金 (批准号: 201801D221198) 和信息光子学与光通信国家重点实验室 (北京邮电大学) (批准号: IPOC2019ZT07) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xzhang@bupt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jgcui@nuc.edu.cn

质的研究还不完善,有必要进行进一步研究.

本文通过第一性原理方法研究了单层石墨烯经过硝酸熏蒸后得到的氧化石墨烯结构. 首先, 构建了包含氧吸附和氧替位在内的多种可能存在的氧化石墨烯结构模型, 通过分析键长、能量以及弹性常数找出最稳定结构; 然后, 通过对比硝酸熏蒸石墨烯前后结构的形成能, 分析了硝酸在石墨烯氧化过程中的作用; 最后, 计算并分析了该结构的能带结构、电荷密度和功函数, 讨论了其在光电器件中可能的应用前景.

2 计算方法与模型

本工作基于第一性原理密度泛函理论, 计算采用 VASP 商用软件包实现^[17]. 计算方法采用密度泛函理论中的局域密度泛函, 势函数采用超软赝

势, 平面截断能设为 500 eV, 布里渊区所用 K 空间采用中心校准的 Monkhorst-Pack 方法, K 点采用 $5 \times 5 \times 1$ 网格划分, 在计算过程中总能在每个原子上收敛标准为 10^{-6} eV, 为防止层间不同周期原子间相互作用, 在 z 方向设置真空层厚度大于 15 Å^[15].

计算中采用的氧化石墨烯模型基于石墨烯 $1 \times \sqrt{3}$ 正交晶系元胞的 2×2 超胞构建^[15]. 选取的石墨烯结构模型包括 16 个 C 原子, 如图 1(a) 所示, 其中左图为俯视图, 右图为侧视图; 石墨烯吸附氧原子和羟基后的结构如图 1(b) 所示; 图 1(c)–(f) 为硝酸熏蒸石墨烯后可能得到的存在氧吸附和氧替位情况下的氧化石墨烯结构模型. 图中棕色小球代表碳原子, 红色小球代表氧原子, 白色小球代表氢原子, 所有结构都进行充分弛豫.

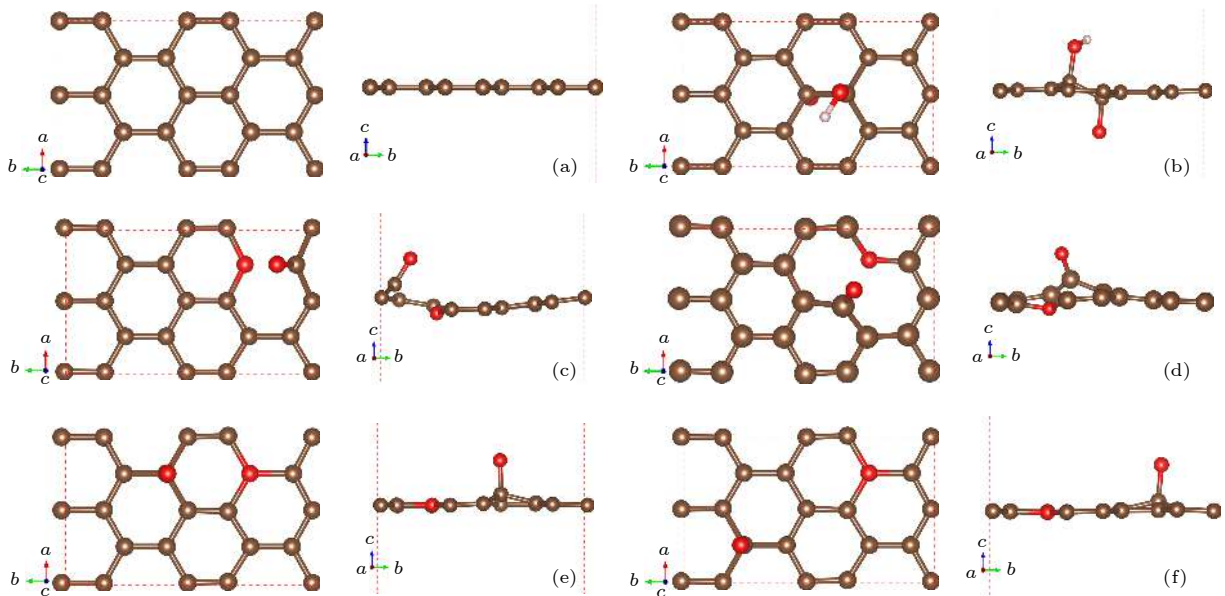


图 1 替位与吸附位组成的石墨烯结构 (a) 石墨烯结构; (b) 吸附位结构; (c), (d) 在同一模型中一个氧原子替换和一个氧原子吸附近邻碳原子结构; (e), (f) 在同一结构中一个氧原子替换和一个氧原子吸附不相邻碳原子结构

Fig. 1. Graphene structures with substitutional and adsorbed oxygen: (a) Pure graphene; (b) adsorbed oxygen; (c), (d) substitutional and adsorbed oxygen between adjacent carbon; (e), (f) substitutional and adsorbed oxygen between nonadjacent carbon.

3 数值结果与分析

3.1 结构及其稳定性

图 1(b) 为计算得到的石墨烯吸附氧原子和羟基后形成氧化石墨烯的稳定构型. 计算结果表明, 与同侧吸附相比, 氧原子和羟基的异侧吸附形成包含环氧键的氧化石墨烯结构是最稳定的构型. 环氧

键的氧原子吸附于石墨烯桥位, 而且氧原子下方的碳原子向上移动, 与相邻碳原子不在同一平面, 导致碳环发生部分扭曲, 形成 sp^3 杂化键, 这一结果与文献 [15] 中的报道一致. 显然, 这一结构中包含的碳氧键均属于碳氧单键, 并未出现实验中测得的碳氧双键^[10].

图 1(c)–(f) 是同时包含氧替位和氧吸附时形成的氧化石墨烯的四种可能结构. 计算得到的各结

表 1 结构总能和碳氧原子键长
Table 1. Total energy of structures and the bond length of carbon and oxygen.

	结构c		结构d		结构e		结构f	
总能/eV	-0.58		-0.65		2.30		3.09	
	替位	吸附位	替位	吸附位	替位	吸附位	替位	吸附位
碳氧键长/Å	1.38	1.24	1.38	1.24	1.46	1.38	1.46	1.38
碳氧键数量	2	1	2	1	3	1	3	1

注: 以纯净石墨烯结构的总能为能量零点.

构总能和碳原子与替位以及吸附位氧原子间的键长如表 1 所列.

从表 1 可以看出, 结构 c 和 d 的能量接近且较低, 相较于结构 e 和 f 更稳定. 其中, 结构 c 的吸附位碳氧键最短 (1.24 Å), 键能较高, 作用较强, 为碳氧双键; 结构 d 中的碳氧键长为 1.38 Å, 吸附的氧原子位于石墨烯碳原子上方. 考虑到与吸附氧原子相邻的碳原子在石墨烯中均与周围三个碳原子成键, 故此碳氧键应为单键. 而结构 e 和 f 中的替位氧原子与周围碳原子处于同一平面, 形成 C—O—C 环键, 即形成 sp^2 杂化键^[15], 其地位类似于石墨烯中的碳原子, 未形成碳氧双键.

为更直观地分析成键情况, 做出结构 c 的电荷密度图如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 替位氧原子并未与吸附氧原子下方的碳原子有电荷交叠, 即并未成键. 但替位氧原子与上方 (图 1 中结构 c 左

侧) 相邻的两碳原子存在电荷交叠, 分别形成碳-氧单键. 同时, 吸附位的氧原子与下方碳原子存在电荷交叠, 形成双键.

为进一步分析结构 c 和 d 的稳定性, 还计算了它们的力学稳定性. 作为稳定的二维正交结构应满足以下力学判据, 即弹性常数关系满足^[18]

$$C_{11} > 0, C_{11}C_{22} > C_{12}^2, \quad (1)$$

$$C_{66} > 0, \quad (2)$$

式中, C_{11} , C_{22} , C_{12} , C_{66} 是相应自由度上的弹性常数.

计算得到的结构 a, c 和 d 的 4 个弹性常数 C_{11} , C_{22} , C_{12} , C_{66} 如表 2 所列.

从表 2 可以看出, 纯净石墨烯结构 a 的结合性最强. 对于氧化石墨烯来说, 结构 d 的 $C_{66} < 0$, 不满足二维结构的力学稳定条件; 结构 c 的 $C_{66} > 0$, $C_{11} > 0$, 且 $C_{11}C_{22} > C_{12}^2$, 满足力学稳定条件. 同时可看出, 该结构 C_{11} , C_{22} 的值较大, 显现出较强的结合性, 在相应的坐标轴方向不易发生形变.

表 2 结构 a, c, d 的弹性常数

Table 2. The elastic constants of structures a, c and d.

	$C_{11}/N \cdot m^{-1}$	$C_{22}/N \cdot m^{-1}$	$C_{12}/N \cdot m^{-1}$	$C_{66}/N \cdot m^{-1}$
结构a	2445.1	2438.7	441.9	0.939
结构c	1607.5	958.7	163.9	0.986
结构d	975.8	1295.3	463.5	-266.9

综合以上分析可以看出, 结构 c 为氧化石墨烯的最稳定结构, 结构中包含碳氧双键.

3.2 形成能

可通过计算反应前后的形成能变化分析反应过程的难易程度^[19]. 形成能的计算公式如下:

$$E_f = E_e - E_b, \quad (3)$$

式中 E_f 为体系的形成能, E_e 为末态体系各组分的总能, E_b 为初始体系各组分的总能.

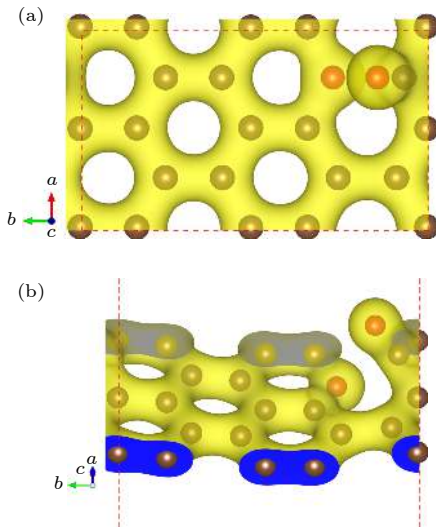


图 2 电荷密度图 (a) 结构 c 及其电荷密度的俯视图; (b) 结构 c 绕 y 轴转角 50° 的电荷密度图 (黄色是电荷分布, 蓝色是其周期边界剖面)

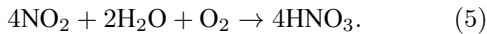
Fig. 2. Charge density of structure c: (a) Top view; (b) rotation 50 degrees around the y axis (yellow represents the charge distribution and blue represents the periodic boundary profile).

通过 3.1 节中对氧化石墨烯的结构稳定性分析, 可知图 1(c) 中的结构最为稳定, 结合硝酸处理石墨烯的实验过程, 可写出如下化学方程式:



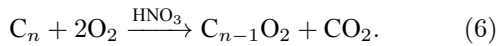
分别分析反应前后的各组分的能量, 结合 (3) 和 (4) 式, 可计算得到上述反应过程的形成能为 7.58 eV, 即这一反应为吸热反应, 故反应的发生需要有外界热源.

考虑到空气中氧气与水蒸气共存, 可以与生成物中的二氧化氮发生反应形成硝酸, 化学反应方程式如下:



可计算得到硝酸的形成能为 -7.05 eV, 为放热反应且形成能较低, 故此过程极易发生. 即生成物中的二氧化氮和水可与空气中的氧气发生反应产生硝酸.

因此, 通过对硝酸熏蒸石墨烯的整体过程进行分析后, 可得到如下总化学反应方程式:



可计算得到氧化石墨烯的形成能为 -6.52 eV. 此反应过程能量降低趋于稳定, 容易发生.

由 (6) 式可知, 硝酸在此过程中起到催化作用. 而硝酸参与的第一步反应有生成物能量增加, 即内能增加为吸热反应, 再考虑到硝酸挥发要吸热, 因此对反应过程予以辅热, 不仅可以提高硝酸挥发, 而且可以促进反应进行从而提高反应速率.

3.3 能带结构与功函数

包含碳氧双键的氧化石墨烯能带结构图如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 与零带隙的石墨烯相比, 氧化石墨烯变为直接带隙的本征半导体材料, 其导带底与价带顶均出现在倒易空间 Γ 点和 X 点之间的同一点, 带隙值为 1.12 eV. 其能带结构显示价带顶下移和导带底上移导致带隙增大.

功函数反映表面电子逃逸的难易程度, 可用来分析材料的电荷转移机制 [20]. 功函数计算公式为 [7,21]

$$\phi = E_{vac} - E_F, \quad (7)$$

其中 E_{vac} 和 E_F 分别表示真空能量和费米能.

图 4(a) 和图 4(b) 分别为石墨烯和氧化石墨烯沿 z 轴方向的势能分布图. 从图 4 可以看出, 石墨烯

氧化前后的功函数分别 4.43 eV 和 5.28 eV. 其中, 计算得到的氧化前石墨烯功函数的值与文献 [7] 中通过广义梯度近似求得的功函数值 4.69 eV 相近. 可见, 氧化后的石墨烯功函数增大 0.85 eV, 这是由于氧元素进入石墨烯结构后使得轨道杂化类型改变导致价带顶下移和导带底上移, 使电子逸出功增大, 即功函数增加, 这与能带结构图中显示的氧化石墨烯带隙增加的结论相符. 实验研究表明, 硝酸熏蒸 5 min 后, 其功函数净增加 130 meV [10].

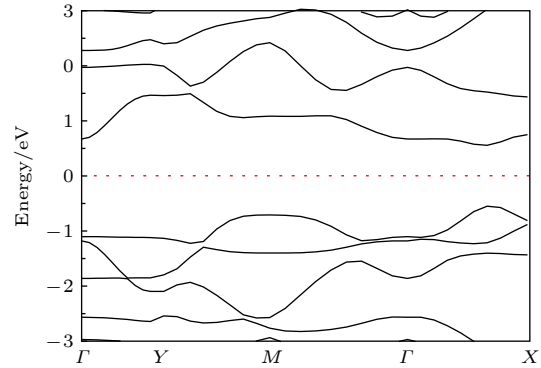


图 3 包含碳氧双键的氧化石墨烯能带结构图 (图中红色虚线代表费米能级)

Fig. 3. Band structures of the graphene oxide with carbon oxygen double bond (red dashed line represents the Fermi level).

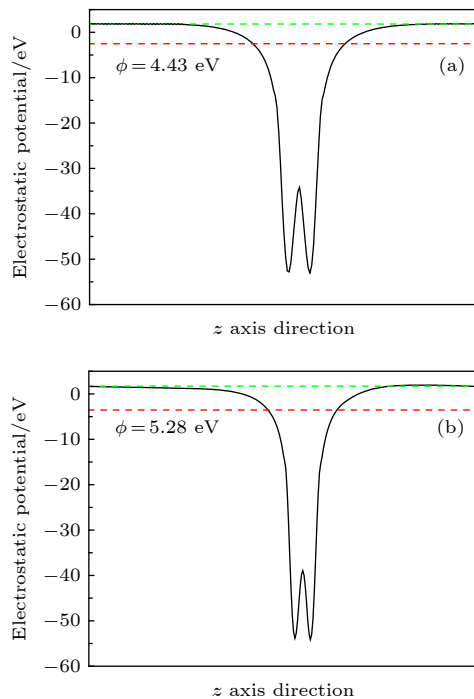


图 4 石墨烯氧化前后沿 z 轴方向的势能分布图 (a) 石墨烯势能分布图; (b) 氧化石墨烯势能分布图

Fig. 4. Potential energy along the z -axis: (a) Graphene; (b) graphene oxide.

X 射线光电子能谱结果显示纯石墨烯结构中存在碳氧单键与双键, 这是由于石墨烯在陈放或制备后转移过程中已经被氧化, 因此测试所得功函数为石墨烯氧化过程中一段过程, 值相对偏小. 其次理论计算虽然本身具有局限性值会偏小, 但是由于计算硬件限制建立模型较小相应的点缺陷浓度较高, 计算所得功函数相对较高. 综上所述, 本文的计算结果与实验报道定性符合. 氧化石墨烯的直接带隙性质和功函数增大的特性, 有利于其在光电器件中的应用.

4 结 论

基于第一性原理方法研究了利用硝酸处理单层石墨烯后得到的包含碳氧双键的氧化石墨烯结构. 结果表明: 硝酸在处理石墨烯发生氧化的过程中起到催化作用; 硝酸催化作用的第一步反应为吸热反应, 因此在实验过程中进行加热可有效提升反应速率; 且整体反应过程的形成能较低, 反应可以稳定进行. 反应得到的包含碳氧双键的氧化石墨烯结构模型满足能量稳定性条件和力学稳定性条件, 是稳定结构. 氧化石墨烯结构中碳氧单键与碳氧双键同时出现, 且碳氧单键以环氧的形式 (C—O—C) 存在于石墨烯中, 与实验报道相符. 氧化石墨烯结构的带隙打开, 为直接带隙, 带隙值为 1.12 eV; 氧化石墨烯的功函数相对于石墨烯的功函数增大 0.85 eV, 与实验报道定性符合. 以上研究可以为理解氧化石墨烯的结构及其在光电器件中的进一步应用奠定基础.

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] Chi M H, Zhao L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 217101 (in Chinese) [池明赫, 赵磊 2018 物理学报 **67** 217101]
- [3] Liu G L, Yang Z H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 076301 (in Chinese) [刘贵立, 杨忠华 2018 物理学报 **67** 076301]
- [4] Liu L, Tang J, Wang Q Q, Shi D X, Zhang G Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 226501 (in Chinese) [刘乐, 汤建, 王琴琴, 时东霞, 张广宇 2018 物理学报 **67** 226501]
- [5] Pu X Q, Wu J, Guo Q, Cai J Z 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 217301 (in Chinese) [蒲晓庆, 吴静, 郭强, 蔡建臻 2018 物理学报 **67** 217301]
- [6] Wang J J, Wang F, Yuan P F, Sun Q, Jia Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 106801 (in Chinese) [王建军, 王飞, 原鹏飞, 孙强, 贾瑜 2012 物理学报 **61** 106801]
- [7] Wang Y F, Li X W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 116301 (in Chinese) [王逸飞, 李晓薇 2018 物理学报 **67** 116301]
- [8] Zhang X B, Qing F Z, Li X S 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 096801 (in Chinese) [张晓波, 青芳竹, 李雪松 2019 物理学报 **68** 096801]
- [9] Hsieh Y P, Hofmann M, Chang K W, Jhu J G, Li Y Y, Chen K Y, Yang C C, Chang W S, Chen L C 2014 *ACS Nano* **8** 443
- [10] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574
- [11] Yang H, Wu X, Ma Q, Yilihamu A, Yang S N, Zhang Q Q, Feng S C, Yang S 2019 *Chemosphere* **216** 9
- [12] Luo D, Zhang F H, Ren Z S, Ren W Y, Yu L, Jiang L L, Ren B S, Wang L, Wang Z M, Yu Y, Zhang Q Y, Ren Z F 2019 *Mater. Today Phys.* **9** 100097
- [13] Mo J W, Qiu Y W, Yi R B, Wu J, Wang Z K, Zhao L H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 156501 (in Chinese) [莫佳伟, 裘银伟, 伊若冰, 吴俊, 王志坤, 赵丽华 2019 物理学报 **68** 156501]
- [14] Li C, Cai L, Li W W, Xie D, Liu B J, Xiang L, Yang X K, Dong D N, Liu J H, Li C, Wei B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 118102 (in Chinese) [李闯, 蔡理, 李伟伟, 谢丹, 刘保军, 向兰, 杨晓阔, 董丹娜, 刘嘉豪, 李成, 危波 2019 物理学报 **68** 118102]
- [15] Yan J A, Xian L, Chou M Y 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 086802
- [16] Cai W W, Piner R D, Stadermann F J, Park S, Shaibat M A, Ishii Y, Yang D X, Velamakanni A, An S J, Stoller M, An J, Chen D M, Ruoff R S 2008 *Science* **321** 1815
- [17] Zhang Y, Shi Y M, Bao Y Z, Yu X, Xie Z X, Ning F 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 197302 (in Chinese) [张勇, 施毅敏, 包优赓, 喻霞, 谢忠祥, 宁锋 2017 物理学报 **66** 197302]
- [18] Yi W C, Hu T, Su T, Islam R, Miao M S, Liu J Y 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8498
- [19] Zhang M L, Chen Y H, Zhang C R, Li G P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 087101 (in Chinese) [张梅玲, 陈玉红, 张材荣, 李公平 2019 物理学报 **68** 087101]
- [20] Fang C H, Shang J X, Liu Z H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047101 (in Chinese) [房彩红, 尚家香, 刘增辉 2012 物理学报 **61** 047101]
- [21] Du Y J, Chang B K, Zhang J J, Li B, Wang X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 067101 (in Chinese) [杜玉杰, 常本康, 张俊举, 李颀, 王晓晖 2012 物理学报 **61** 067101]

First-principles study on structural stability of graphene oxide and catalytic activity of nitric acid*

Lin Qi-Min¹⁾ Zhang Xia^{1)†} Lu Qi-Chao¹⁾ Luo Yan-Bin¹⁾ Cui Jian-Gong^{2)‡}
Yan Xin¹⁾ Ren Xiao-Min¹⁾ Huang Xue³⁾

1) (*State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China*)

2) (*State Key Laboratory of Dynamic Testing Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

3) (*Beijing Computing Center, Beijing 100094, China*)

(Received 29 August 2019; revised manuscript received 23 October 2019)

Abstract

The stability and electronic structure properties of graphene fumigated by nitric acid are systematically studied by the first-principles method based on ultrasoft pseudopotentials. The model of graphene oxide fumigated by nitric acid is built based on the 2×2 supercell model with orthogonal graphene unit cells, which contains 15 carbon and 2 oxygen atoms. The results show that the fumigated graphene containing a carbon atom bonded to an oxygen atom is a stable structure with lower energy, which is consistent with the experimental result. In addition, the mechanical stability analysis shows $C_{66} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{11}C_{22} > C_{12}^2$, which satisfies the mechanical stability condition. By analyzing the reactant and product, it can be concluded that the nitric acid acts as catalyst. Moreover, the process of graphene oxidation catalyzed by nitric acid is endothermic and the reaction needs heating. By analyzing the electronic properties of the structure, the graphene oxide is determined to be an intrinsic semiconductor with a direct band gap of 1.12 eV and work function of 5.28 eV. These results provide theoretical basis for preparing the graphene oxide and its applications in the field of optoelectronic devices.

Keywords: first-principles calculation, graphene oxide, catalytic

PACS: 73.20.Qt, 73.22.Pr, 63.20.dk

DOI: [10.7498/aps.68.20191304](https://doi.org/10.7498/aps.68.20191304)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61774021, 61911530133, 61935003), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2018XKJC05), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 201801D221198), and the Fund of State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications (Beijing University of Posts and Telecommunications), China (Grant No. IPOC2019ZT07).

† Corresponding author. E-mail: xzhang@bupt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jgcui@nuc.edu.cn