

氧原子在氟化石墨烯上扩散的第一性原理计算*

杨海林¹⁾ 陈琦丽^{1)†} 顾星²⁾ 林宁²⁾¹⁾ (中国地质大学 (武汉) 数学与物理学院, 武汉 430074)²⁾ (云浮中科石材创新科技有限公司, 云浮 527300)

(2022 年 8 月 15 日收到; 2022 年 9 月 15 日收到修改稿)

石墨烯的氟化是改善石墨烯涂层腐蚀防护能力的有效方法之一. 本文使用 NEB 过渡态搜索方法研究了 O 原子在完全氟化石墨烯 (CF) 和部分氟化石墨烯 (C₄F) 上的扩散和穿透行为, 分析 F 原子对石墨烯薄膜抗腐蚀能力的影响. 计算结果显示, F 原子的吸附能有效抑制 O 原子在石墨烯上的扩散, C₄F 上 O 原子的表面扩散能垒显著提高, CF 内 O 原子的水平扩散能垒更是高达 2.69 eV. 而且 F 原子的增加使得 C 原子层对 O 原子穿透的阻隔能力减小, 在 CF 中, O 原子的穿透主要受到 F 原子层的阻隔. 此外采用第一性原理计算方法计算了纯石墨烯、CF 和 C₄F 薄膜与 Cu(111) 表面的界面粘附功以及电子结构. 计算表明, 相比于纯石墨烯, CF 和 C₄F 能更好地与基底结合, 界面粘附功随着 F 原子的吸附浓度增大而提高. Cu/C₄F 和 Cu/CF 界面的电荷转移均增加, 其中 Cu/C₄F 界面的电荷转移更多, C₄F 与 Cu(111) 表面的部分 Cu 原子生成 Cu—C 键.

关键词: 氟化石墨烯, 腐蚀, 扩散能垒, 第一性原理计算**PACS:** 68.43.Jk, 31.15.es, 73.20.At, 68.65.Pq**DOI:** 10.7498/aps.72.20221630

1 引言

金属的腐蚀就是金属和腐蚀性介质 (如 O₂, Cl⁻ 等) 发生氧化还原反应而发生有害的物理化学等变化, 失去原有性能的过程. 金属腐蚀是一种非常常见的现象, 几乎遍及日常生活中所有产业. 2020 年中国工程院调查表明, 我国年腐蚀成本高达 3 万亿元, 占全国 GDP 的 3.34%.

石墨烯 (G) 是目前最薄的防腐蚀涂层和填料^[1–5], 其几何孔径小, 使得原子、分子都难以通过. 2008 年, Bunch 等^[3]研究了气体分子对 G 的渗透, 发现 G 能阻隔所有气体分子. 有研究^[6]表明, O₂ 分子、H₂O 分子穿过 G 分别需要克服 16.34 eV, 42.8 eV 的能垒. Topsakal 等^[7]发现 O 原子穿过 G 需要克服 5.98 eV 的能垒, O 原子穿透 G 的扩散率约为表面扩散率的 10⁻⁸⁷ 倍, 可以

忽略. G 还具有优异的机械性能 (杨氏模量约为 1.0 TPa, 断裂强度约为 130 GPa)^[1,2,8] 和优异的耐磨性. 单层和多层 G 薄膜都非常透明 (4 层 G 的透射率 > 90%), 因此 G 涂层不会干扰下层金属的光学特性^[9,10].

但是 G 也具有优异的导电性 (电子迁移率为 10⁵–10⁶ cm²/(V·s))^[2], 在缺陷和破损处会发生电化学腐蚀, 从而加速金属的腐蚀速度^[11–13]. 解决这一问题的方法包括功能化石墨烯^[14–18]、多层石墨烯^[19]、制备自修复石墨烯涂层^[10]和掺杂原子^[3]等. 功能化石墨烯是在 G 表面引入一些特定的官能团 (如-F, -H, -O 等^[20]), 当这些官能团吸附在 G 表面时, 可以打开 G 的带隙, 降低其导电性能, 从而抑制电化学腐蚀的发生. 以氟化石墨烯 (FG) 为例, F 原子的吸附使 G 上 C 原子的 sp² 杂化变为 sp³ 杂化, 破坏了 G 的 π 键, 达到降低 G 的导电性, 抑制缺陷处的电化学腐蚀的目的^[21]. Shen 等^[22]采

* 国家自然科学基金 (批准号: 41827808) 和云浮市科技计划项目 (批准号: 2021A090101, 2019B090502) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenqili@cug.edu.cn

用 F_2 在还原氧化石墨烯上吸附 F 原子的办法, 制备了氟吸附浓度 (氟化浓度) 分别为 12.56%, 33.98% 和 43.36% 的 3 种氟化还原氧化石墨烯, 发现随着氟化浓度的增加, 氟化石墨烯的导电率降低. 此外, 还有研究表明, 氟功能化石墨烯材料由于氟的存在, 会导致表面能降低, 在水环境中表现出高度疏水性^[23]. 高度疏水性有利于潮湿环境下抑制腐蚀性介质的吸附, 可以用于制备超疏水防腐蚀涂层^[21]. 同时, FG 继承了 G 的片状结构, 这种结构被认为产生了“迷宫效应”, 扩展了腐蚀性介质的扩散路径, 有利于涂层的抗腐蚀性能的提高^[18].

不仅如此, 氟功能化的石墨烯还继承了石墨烯薄膜优异的阻隔性能. Wu 等^[24]通过实验证实了 F 元素的引入可以限制腐蚀物种的扩散, 延缓腐蚀产物的形成; 并通过理论计算发现其机制在于: 当 G 表面吸附 F 原子后, 石墨烯层对腐蚀性介质, 如 Cl 原子的吸附更强, 同时 Cl 原子穿过缺陷的能垒也显著提高. Li 等^[20]使用密度泛函理论分别计算了 O 原子在单个-O, -OH, -H 和-F 吸附的 G 涂层上的扩散和穿透, 结果表明, 这些吸附介质打破了石墨烯的电子结构, 增强了吸附位置的电子云, 提高了 O 原子垂直穿透 G 的能垒, 从而增加了 O 原子通过石墨烯的阻碍; 但同时 O 原子在水平方向上的扩散迁移率也有所提高, 这有利于 O 原子对金属基底的腐蚀. Yao 等^[25]通过第一性原理计算分析了 O 原子在 G、两个 Cl 原子吸附的 G 和单个 Cl, F 原子共吸附的 G 表面的扩散, 结果发现 Cl 原子的引入会降低 O 原子在 G 上的扩散能垒, 因此当环境中的 Cl 原子吸附在 G 表面时, 会导致 O 原子的扩散速率增大, 而 F 原子吸附在 Cl 原子的对顶位, 增加了 O 原子的扩散能垒, 能有效抑制 O 原子的扩散; 该研究说明氟化对含氯环境下的腐蚀防护有利.

以上研究表明降低腐蚀性物质在水平方向上的扩散迁移率是功能化石墨烯的抗腐蚀研究上需要关注的一个问题. 但以上理论研究都是围绕单个 F 原子吸附的 FG (低于 5%) 展开的. 对于氟化浓度较高的石墨烯, 如完全氟化石墨烯 (CF) 和 C:F 为 4:1 的单面吸附的部分氟化石墨烯 (C_4F), 它们都是最稳定氟化石墨烯结构^[26], 其宽带隙为 3 eV 左右^[21,27-29], 而且 CF 的 C 原子都是 sp^3C 原子, 与纯粹石墨烯相比, 电子结构变化最大; 而 C_4F 上的 F 原子呈对顶位吸附, 可以将其表面分

隔开, 可推测这能抑制 O 原子的表面扩散. 因此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 原子在 CF 和 C_4F 上的扩散和穿透, 探讨 CF 和 C_4F 对腐蚀性物质的阻隔机理. 此外, 与基底界面的结合强度也是涂层抗腐蚀性能的重要指标之一, 本文也对 CF 和 C_4F 与 Cu 基底的相互作用进行了研究.

2 计算方法与模型

2.1 计算方法

本工作使用的是基于密度泛函理论的第一性原理计算软件 VASP (vienna *ab-initio* simulation package)^[30], 使用投影缀加平面波 (PAW) 方法^[31]描述电子-离子相互作用, 利用广义梯度近似 (GGA) PW91 泛函交换关联相互作用^[32]. 采用 500 eV 的平面波截断能, 二维结构和表面的 k 点网格设置为 $3 \times 3 \times 1$, 真空层厚度为 15 Å, 所有几何结构都进行了全优化, 直到作用在每个原子上的能量和力分别小于 10^{-5} eV 和 10^{-2} eV/Å. 还使用 DFT-D2 方案^[33]来修正范德瓦耳斯 (vdW) 力.

使用 VASP 软件的 NEB 过渡态搜索方法^[34]来找到 O 原子在 CF 和 C_4F 上的扩散和穿透的路径和能垒. NEB 方法只需要知道初态和末态的结构, 就能得到扩散的路径和能垒.

为了评估 FG 涂层与基底材料的结合能力, 本文计算了 FG 涂层与 Cu(111) 表面的界面结合能, 界面结合能 (E_{ab}) 的计算公式^[35]如下:

$$E_{ab} = E_{Cu} + E_l - E_{Cu/l}, \quad (1)$$

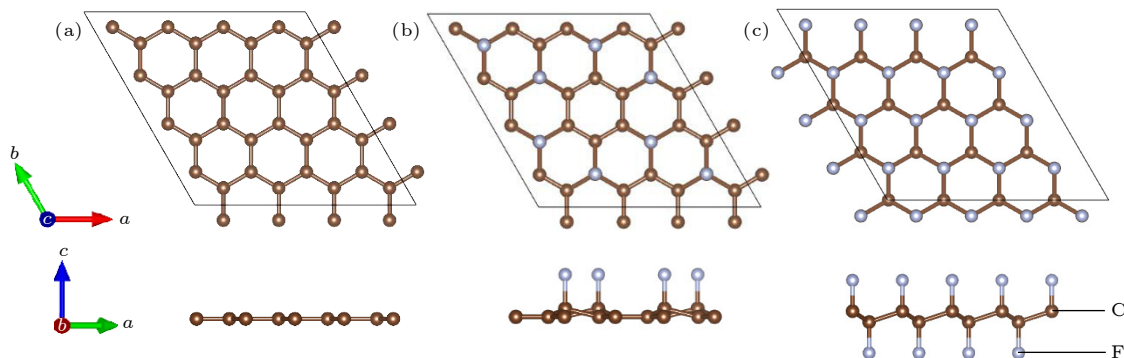
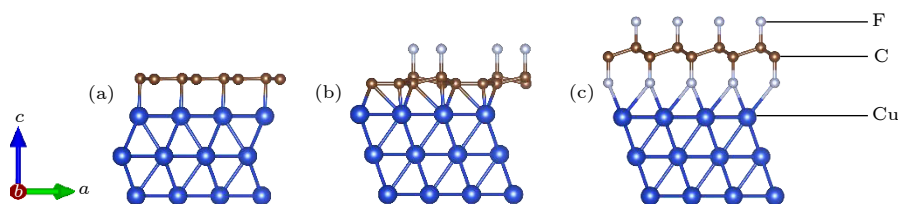
其中 $E_{Cu/l}$ 表示结合后界面总能量, E_{Cu} 表示 Cu(111) 表面能量, E_l 表示吸附的 G 和 FG (包括 C_4F 和 CF) 层能量, 由于各界面的面积不同, 可以用界面粘附功 (W_{ab}) 来对比不同界面的结合强度以及界面的稳定性, 粘附功越大, 界面结合力越强, 界面结构越稳定. 其计算公式如下^[35]:

$$W_{ab} = E_{ab}/A_{Cu/l}, \quad (2)$$

其中 $A_{Cu/l}$ 为界面接触面积.

2.2 计算模型

首先构建并优化了 G, C_4F 和 CF 的单层模型, 结构如图 1 所示. CF 中的 F 原子交替吸附在 C 原子层两侧, C—F 键为 1.383 Å, C—C 键为

图1 优化后的晶格结构 (a) G; (b) C₄F; (c) CFFig. 1. Optimized lattice structure: (a) G; (b) C₄F; (c) CF.图2 优化前的界面模型 (a) Cu/G 界面; (b) Cu/C₄F 界面; (c) Cu/CF 界面Fig. 2. Interface model before optimization: (a) Cu/G interface; (b) Cu/C₄F interface; (c) Cu/CF interface.

1.577 Å, 与文献 [36] 的 1.38 Å 和 1.58 Å 一致. C₄F 的 F 原子吸附在 C 原子层同一侧, 且呈对顶位分布, C—F 键长为 1.46 Å, 接近文献的 1.45 Å, C—C 键长为 1.508 Å 和 1.401 Å, 与文献 [37] 的 1.51 Å (C_{sp3}-C_{sp2}) 和 1.40 Å (C_{sp2}-C_{sp2}) 一致.

FG 与 Cu(111) 界面模型如图 2 所示. 分别选取了 4 × 4 的单层 G (C₃₂, $a = b = 9.86$ Å), C₄F (C₃₂F₈, $a = b = 9.93$ Å) 和 CF (C₃₂F₃₂, $a = b = 10.39$ Å) 与 2 × 2 的 3 层 Cu(111) 表面结构 (Cu₄₈, $a = b = 10.26$ Å) 结合, 晶格失配率分别为 3.97%, 3.27% 和 1.26%, 晶格失配率公式 [38] 如下:

$$\delta = \frac{2|a-b|}{a+b}. \quad (3)$$

3 结果和讨论

3.1 O 原子在 C₄F 上的扩散与穿透

研究表明, 桥位是 O 原子在 G 上的最佳吸附位 [20,7]. 首先计算了 O 原子在 G 相邻两个桥位上的扩散, 得到它的最佳扩散路径是桥位 (B)-顶位 (T)-桥位 (B), 与文献 [20, 7] 一致. 如图 3 所示, 它的扩散能垒为 0.72 eV, 接近文献 [20] 的 0.79 eV. 说明计算方法可取.

分别计算 O 原子在 C₄F 无 F 面和有 F 面上

的扩散, 首先, 研究发现 sp² 碳原子 (不吸附 F 的 C 原子) 间的桥位是 O 原子的最稳定吸附位 (见附表 A1). 图 4(a) 展示了 O 原子在 C₄F 无 F 面的四条扩散路径, 分别是路径 1: B-T-B; 路径 2: B-

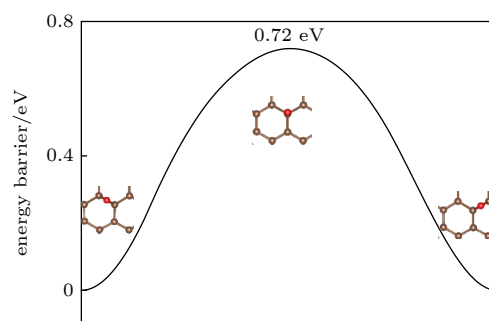
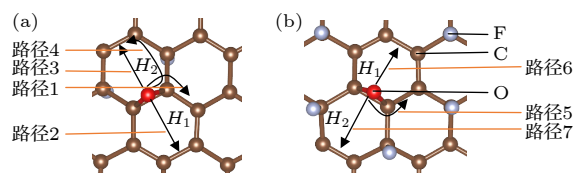


图3 O 原子在 G 相邻桥位上的扩散的能垒图

Fig. 3. The diffusion barrier diagram of diffusion of O atom on the adjacent bridge site of G.

图4 (a) O 原子在 C₄F 无 F 面的扩散路径; (b) O 原子在 C₄F 有 F 面的扩散路径Fig. 4. (a) the diffusion paths of O atom on the F-free surface of C₄F; (b) the diffusion paths of O atom on the F-adsorbed surface of C₄F.

H_1 (空心位 1)-B; 路径 3: B- H_2 (空心位 2)-B; 路径 4: B-T-T-B. 图 4(b) 展示了 O 原子在 C_4F 有 F 面的 3 条扩散路径, 分别是路径 5: B-T-B; 路径 6: B- H_1 -B; 路径 7: B- H_2 -B.

在 C_4F 无 F 面上, O 原子的最佳扩散路径是 B-T-B, 即路径 1, 如图 5(a) 所示, 其能垒为 1.44 eV, 相比于在 G 上的扩散能垒提高了近一倍. O 原子沿路径 2(通过空心位 H_1) 扩散到 sp^2 碳六边形对桥位的能垒为 4.31 eV, 沿路径 3(通过空心位 H_2) 扩散到不同 sp^2 碳六边形环上的能垒为 3.42 eV, 远高于沿顶位扩散的能垒, O 原子难以通过空心位扩散. 在 C_4F 无 F 面上, O 原子还可以通过路径 4 扩散到不同 sp^2 碳六边形环上, 其能垒如图 5(d) 所示, 为 2.66 eV, 小于沿空心位扩散的能垒, 但相较于路径 1 而言, 扩散难度大大提升.

O 原子在 C_4F 有 F 面上的最佳扩散路径也是 B-T-B, 即路径 5, 如图 6(a) 所示, 能垒为 1.42 eV, 与无 F 面相近. 图 6(b) 显示了 O 原子沿路径 6 的扩散, 相对于沿顶位的扩散, 沿空心位的能垒更高, 达到了 3.36 eV, O 原子难以沿空心位扩散. 在不同 sp^2 碳六边形间的扩散, 由于 F 原子的阻隔, O 原子只能通过空心位 H_2 扩散, 如图 6(c) 所示, 沿路径 7 的能垒高达 4.0 eV, 如此高的能垒将 O 原子困在 sp^2 碳六边形环上, 几乎无法扩散出 F 原子的包围, 这有利于涂层的腐蚀防护.

O 原子垂直穿透 G 的最佳路径是从桥位穿

透^[4,7], 如图 7(a) 所示, 计算得到该路径的能垒为 6.16 eV, 与文献 [4] 的 5.5 eV 和文献 [7] 的 5.98 eV 相差不大. 对于 O 原子穿透 C_4F 的路径, 同样计算了从桥位穿透的情况, 得到能垒为 5.08 eV(见图 7(b)), 略小于穿透 G 的能垒, 但仍然能有效阻隔 O 原子的穿透. 虽然 F 的加入破坏了 C_4F 上部分 C 原子的 sp^2 结构, 但其保留的 sp^2 C 原子环的结构仍然很稳定, 因此能有效阻隔 O 原子的穿透.

以上计算表明 C_4F 上的 F 原子大大提高了 O 原子的水平扩散难度, 能有效抑制 O 原子在其表面的扩散, 有利于阻碍 O 原子对金属基底的腐蚀. 这与文献 [20] 中 O 在单个 F 原子修饰的 G 表上扩散能垒降低的情况不同, 而与文献 [25] 中 Cl 原子和 F 原子对顶位吸附在 G 中时, O 原子的扩散能垒增加相似, 说明 C_4F 上 F 原子的对顶位吸附应该是 O 原子的扩散能垒提升的主要原因, 有可能是对顶位的 F 在石墨烯上形成的稳定共轭电子, 从而增大了 O 原子的扩散能垒.

C_4F 中只有单面吸附 F 原子, 但无论是有 F 面还是无 F 面, O 原子都倾向于吸附在 sp^2 C 原子环的桥位上, 并沿着桥位-顶位-桥位扩散. F 原子的环绕排列, 大大提高了 O 原子向周边扩散的能垒, F 原子将 C_4F 分隔成一个个区块, 每个区块像陷阱一样, 当 O 原子吸附在上面时, 巨大的能垒使其难以向下或向其他区块扩散, 因此能很好阻止 O 原子扩散到金属基底.

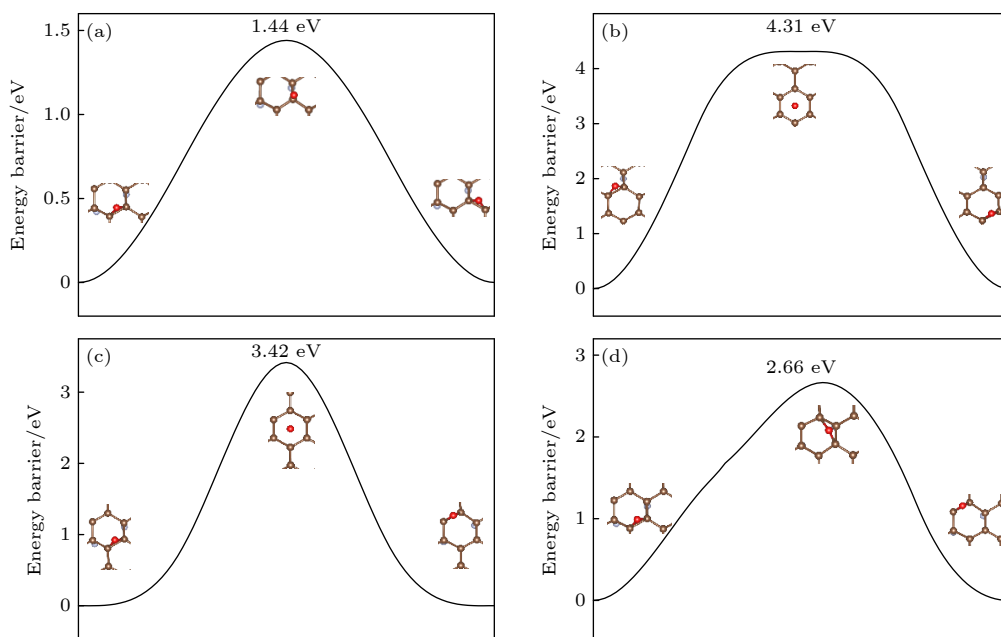


图 5 O 原子在 C_4F 无 F 面上扩散的能垒图 (a) 路径 1; (b) 路径 2; (c) 路径 3; (d) 路径 4

Fig. 5. Diffusion barrier diagram of O atom diffusion on the F-free surface of C_4F : (a) Path 1; (b) path 2; (c) path 3; (d) path 4.

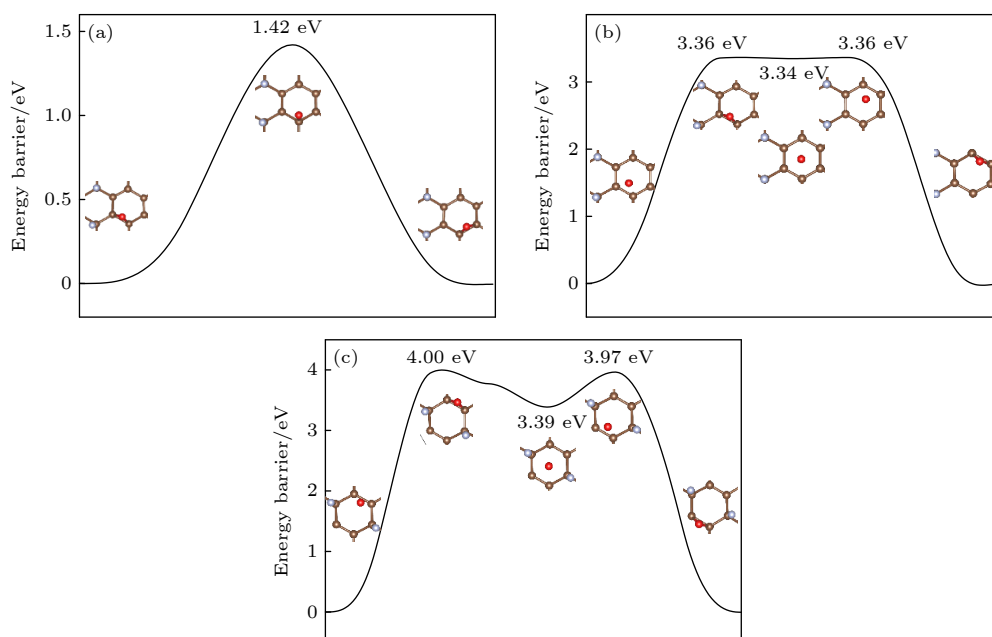
图 6 O 原子在 C_4F 有 F 面上扩散的能垒图 (a) 路径 5; (b) 路径 6; (c) 路径 7

Fig. 6. Diffusion barrier diagram of O atom diffusion on the F adsorbed surface of C_4F : (a) Path 5; (b) path 6; (c) path 7.

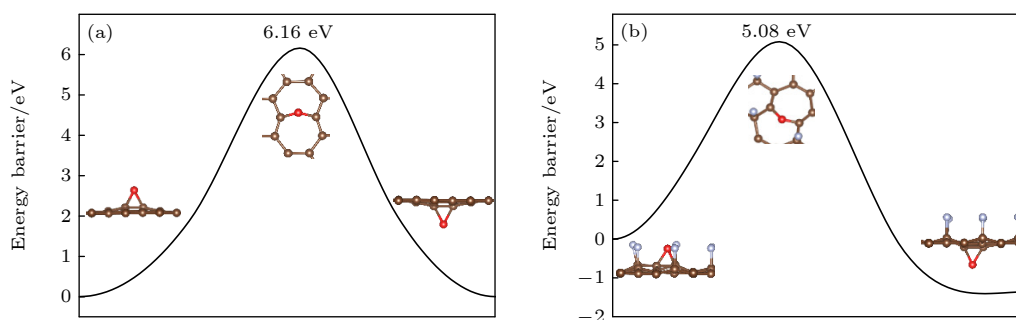
图 7 O 原子穿透 (a) G; (b) C_4F 的能垒图

Fig. 7. Diffusion barrier diagram of O atom penetrating: (a) G; (b) C_4F .

3.2 O 原子在 CF 上的扩散和穿透

在 CF 上, 所有的 C 原子都吸附一个 F 原子, 变为了 sp^3C 原子, C 原子间距离变大. O 原子需要穿过表面 F 原子层进入 C 原子层, 首先讨论了 O 原子穿透 CF 的情形. 如图 8(a) 所示, 首先, 当 O 原子接近 F 原子层时, 受到 F 原子的排斥, 要克服 2.82 eV 的能垒进入 F 原子层并替换 F 原子, 吸附在 C 原子顶位上, 之后向下运动到 C 原子间桥位上, 该过程需克服 1.84 eV 的能垒, 之后 O 原子再穿过桥位, 需要克服 0.81 eV 的能垒. 可见, 相比于 G, CF 的阻隔能力下降, O 原子穿透 CF 的阻力主要来自于 F 原子层; 但 O 原子穿透 CF 的路径更复杂, 对于减缓 O 原子的穿透有一定作用.

O 原子穿过 F 原子层后, O 原子取代 C—C

键连接在两个相邻 C 原子间. 我们计算了 O 原子在 CF 层内的水平扩散, 其中沿空心位扩散需要克服 7.60 eV 的巨大能垒 (见图 8(c)), 相比之下, 在相邻桥位间扩散更容易. 其最佳扩散路径的能垒如图 8(b) 所示, O 原子扩散到相邻桥位过程中, 先与两个 C 原子成键连接, 移动到中间时, 与 3 个 C 原子成键连接, 这个过程吸热, 能垒为 2.69 eV, 之后再移动到相邻桥位上, 与两个 C 原子成键连接, 如此高的能垒能有效防止 O 原子向周围扩散.

3.3 过渡态电子结构分析

为了确定 F 吸附对 O 扩散的影响, 对表面扩散的几条最佳扩散路径过渡态的电子结构进行了分析, 图 9 和图 10 显示了 O 原子在石墨烯和 F 化

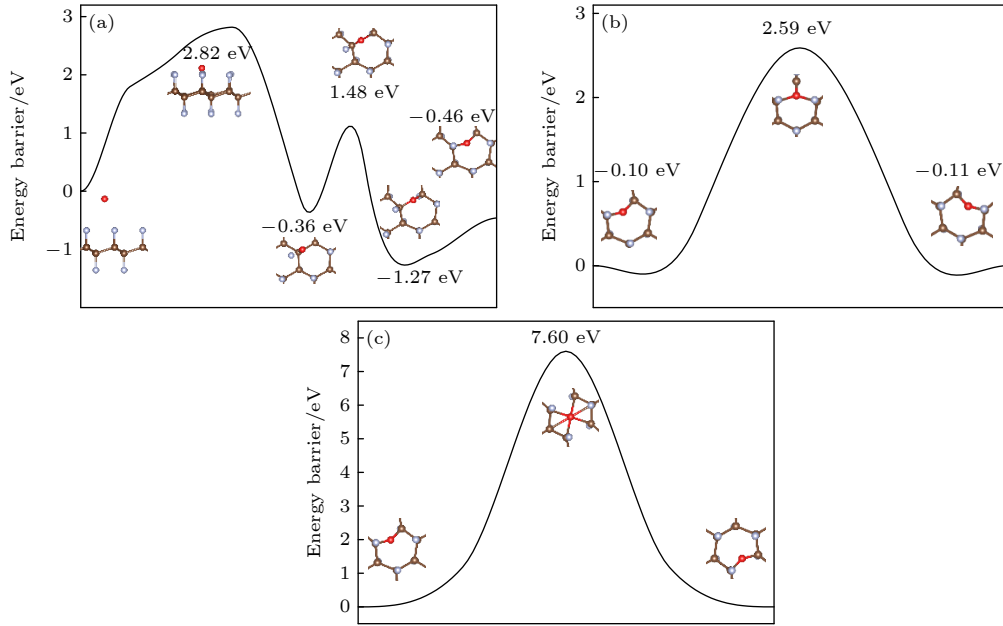


图 8 (a) O 原子穿透 CF 的 F 原子层到达 C 原子层的能垒图; (b) O 原子在 CF 内相邻桥位上的扩散的能垒图; (c) O 原子在 CF 内沿空位扩散的能垒图

Fig. 8. (a) Diffusion barrier diagram of O atom penetrating the F atomic layer of CF to the C atomic layer; (b) diffusion barrier diagram of O atom diffusion on the adjacent bridge site in CF; (c) diffusion barrier diagram of O atom diffusion along the hollow site in CF.

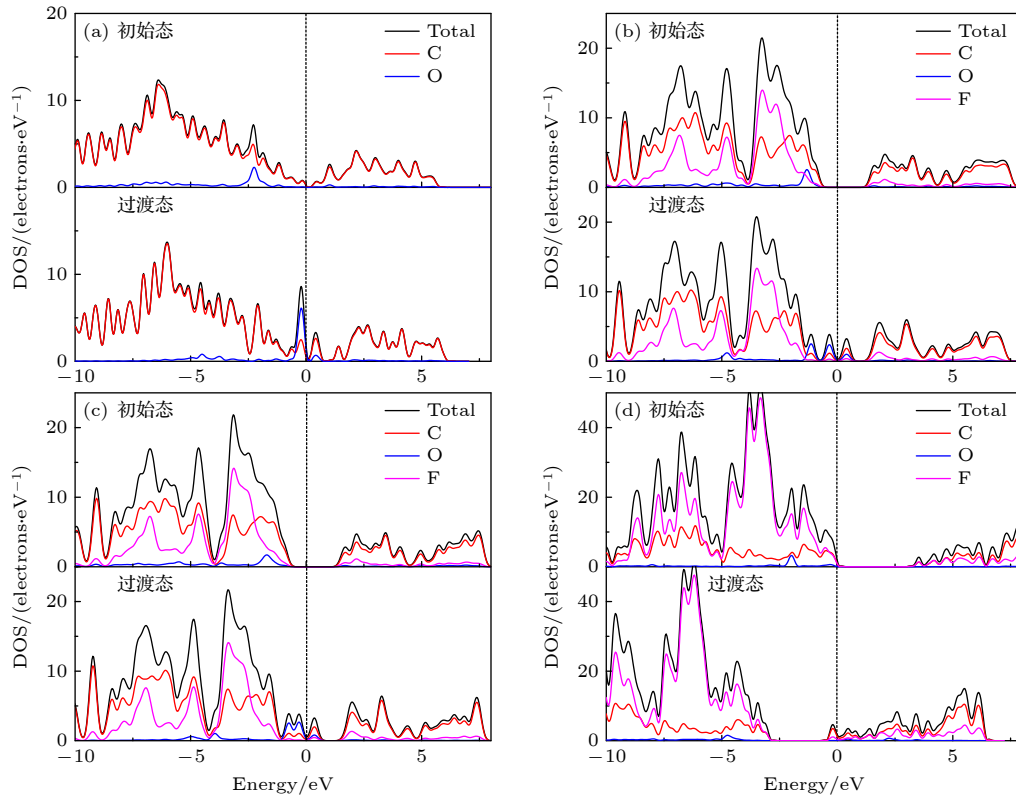
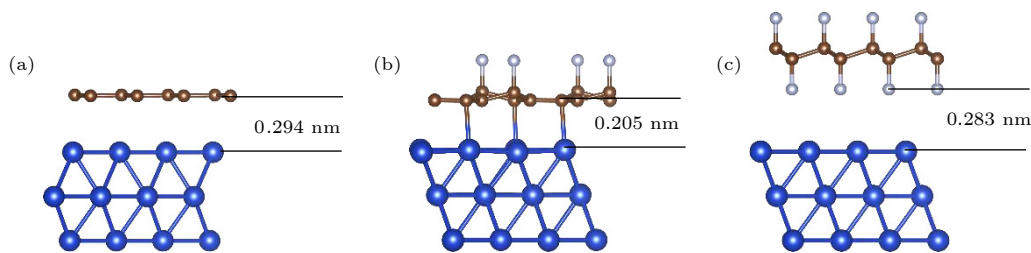


图 9 O 原子沿最佳扩散路径扩散的 DOS 图 (a) G 表面初始态和过渡态的 DOS 图; (b) C_4F 有 F 面初始态和过渡态的 DOS 图; (c) C_4F 无 F 面初始态和过渡态的 DOS 图; (d) CF 内初始态和过渡态的 DOS 图

Fig. 9. DOS diagram of O atom diffusion along the optimal diffusion path: (a) DOS diagram of initial state and transition state of G surface; (b) DOS diagram of initial state and transition state on the F adsorbed surface of C_4F ; (c) DOS diagram of initial state and transition state on the F-free surface of C_4F ; (d) DOS diagram of initial state and transition state in CF.

图 10 优化后的界面模型 (a) Cu/G 界面; (b) Cu/C₄F 界面; (c) Cu/CF 界面Fig. 10. Optimized interface model: (a) Cu/G interface; (b) Cu/C₄F interface; (c) Cu/CF interface.

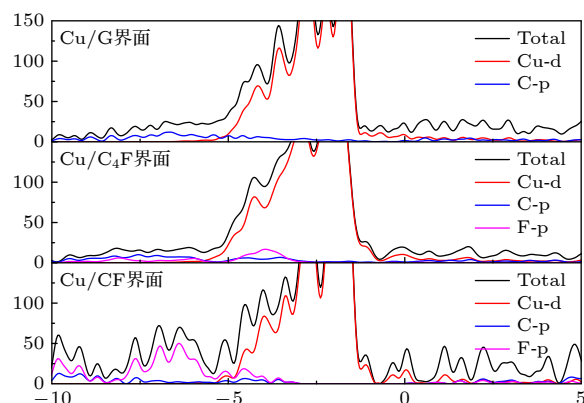
石墨烯上沿最佳路径扩散的初始态及过渡态的态密度. 对比初始态和过渡态的态密度可以发现, 在各个过渡态的费米能级附近都会出现新的杂化峰, 这些杂化峰由 C 的 p 轨道和 O 的 p 轨道杂化产生. 从初始态到过渡态过程中, 在 G 和 C₄F 表面, 过渡态的 O 原子处于顶位, 其中一个 C—O 键断裂, 体系能量升高, 而在 CF 内断裂一个 C—C 键, 生成一个 C—O 键. O 原子吸附在 C₄F 和 CF 上时, O 原子的 p 轨道与 F 原子的 p 轨道在 -5 eV 附近有重叠峰, 到达过渡态时, 峰值减小, 扩散过程中, 受到 F 原子的影响, O 原子需要更高的能量完成迁移.

3.4 涂层与 Cu(111) 面的结合

除了涂层的阻隔性能, 还研究了 FG 与金属 Cu(111) 面间的相互作用, 并与 G 与 Cu(111) 面的相互作用进行比较, 这对于评估涂层材料的使用价值有很大意义. 本文使用的是 4×4 的 G, G 与 Cu(111) 面的界面粘附功为 2.626 J/m^2 , 界面距离为 $2.938 \text{ \AA}$ (见图 10(a)), 根据 bader 电荷分析, 发现 G 与 Cu 表面第一层原子发生电荷交换, 平均单个 Cu 原子向 G 层转移 0.03 个电荷, G 与 Cu 表面通过弱键相连. C₄F 与 Cu(111) 面的界面粘附功更高, 粘附功为 3.529 J/m^2 , C₄F 与 Cu 基底表面距离为 $2.045 \text{ \AA}$ (见图 10(b)), 可以看到部分 C 原子与表面 Cu 原子间形成较强的键合, bader 电荷分析发现, 表面 Cu 原子与 C₄F 的 C 原子间的电荷交换增加, 平均单个 Cu 原子失去 0.092 个电荷, 界面粘附功的增加与 F 原子没有直接关系, 主要是 F 的吸附破坏了石墨烯的电子结构, 使得 C 原子与表面的 Cu 原子能形成更强的键合, 这使得 C₄F 与 Cu 基底的结合更为紧密, 有利于金属的腐蚀防护. CF 与 Cu(111) 面的界面粘附功为 3.559 J/m^2 , 略高于 C₄F 与 Cu(111) 面的界面粘附

功, 底层 F 原子与表层 Cu 原子间距离为 $2.827 \text{ \AA}$ (见图 10(c)). 根据 bader 电荷分析, 最上层 Cu 原子平均失去 0.042 个电荷, 相比 Cu/G 界面略微增加, 下层 F 原子与表面 Cu 原子间形成弱键.

图 11 展示了 3 种界面体系在费米面附近的总态密度以及 3 种原子 (包括 Cu 原子的 3d 轨道、C 原子的 2p 轨道和 F 原子的 2p 轨道) 的分波态密度, 与 Cu/G 界面一样, Cu/C₄F 界面的 C 原子在费米能级处态密度不为 0, 说明 C₄F 与 Cu 结合后, 复合体系表现出金属性, 对电化学腐蚀有利.

图 11 Cu/G、Cu/C₄F 和 Cu/CF 界面的 DOS 图, 虚线为费米能级Fig. 11. DOS diagram of Cu/G, Cu/C₄F and Cu/CF interfaces.

由 Cu/G 界面的态密度图可以发现, G 中 C 的 p 轨道与 Cu 的 d 轨道共振峰较少, 只在费米能级附近出现, 而且展宽较小, 说明 G 与 Cu 基底间相互作用不强. 对于 Cu/C₄F 界面, Cu 原子的 d 轨道主要在 0 到 5 eV 以内与 C 原子的 p 轨道发生杂化, 共振峰的波峰较为平缓, 重叠区域面积较大, 电子离域性较强, 说明 Cu 原子和 C 原子间成键较强, C₄F 与 Cu 表面的相互作用较强. 对于

Cu/CF 界面, F 原子和 C 原子的 p 轨道在 0 到 5 eV 和 -3 eV 以下有多处共振峰和重叠区域, 说明 CF 比 C_4F 更稳定, CF 在费米能级处态密度为 0, 与 Cu 的结合对 CF 的电子结构没有受到太大影响. 值得注意的是, 在 -5 到 5 eV 范围内, 相比于 Cu/G 和 Cu/ C_4F 界面, Cu/CF 界面上 Cu 原子的 d 轨道与 F 原子和 C 原子的 p 轨道有更多的重叠区域, 尖峰数量较多, 而且在 -5—3 eV 范围内 Cu 的 d 轨道与 F 的 p 轨道有明显的杂化峰, 且重叠区域面积较大, 说明 Cu/CF 界面中 Cu 基底与 F 原子间的杂化作用更强, 因此 Cu/CF 界面的粘附功大于 Cu/G 和 Cu/ C_4F 界面, 所以 Cu/CF 界面结构更稳定. 界面粘附功的提升可能是因为 F 原子具有高负电性, 与表面 Cu 原子间的相互作用更强.

为了更好地比较界面原子间的键合强度, 使用 Lobster 程序^[39] 计算了表面 Cu 原子与界面处最近

邻的 C 原子或 F 原子间的 COHP 和 ICOHP, 如图 12 展示了界面处原子对的 -COHP, -COHP 为正表示成键作用, 为负表示反键作用. Cu/G 界面的 Cu—C 键、Cu/ C_4F 界面的 Cu—C 键和 Cu/CF 界面的 Cu—F 键的 -ICOHP 值分别为 0.195, 0.395 和 0.032, 表明界面间键强由大到小为 Cu/ C_4F 界面的 Cu—C 键 > Cu/G 界面的 Cu—C 键 > Cu/CF 界面的 Cu—F 键. 由图 12 可以发现 Cu/CF 界面的 Cu—F 键在费米能级以下有很大的反键区域, 这使得 Cu/CF 界面的电荷转移虽高于 Cu/G 界面, 但 Cu/CF 界面的 Cu—F 键的强度却更小.

4 总 结

本文采用第一性原理计算方法, 研究了 O 原子在 CF 和 C_4F 上的扩散和穿透行为. 计算结果表明, 在 C_4F 上, O 原子的扩散受到了 F 原子的阻碍, O 原子吸附在相邻 sp^2C 原子间的桥位上, 最佳扩散路径是沿 sp^2C 原子环上的 B-T-B, 需要克服 1.42 eV 的能垒. O 原子在 CF 内的扩散能垒为 2.69 eV, 比在 G 和 C_4F 上的扩散能垒大很多, 扩散难度大.

研究还发现随着 F 原子吸附浓度的增大, 石墨烯 C 原子层的稳定结构被逐渐破坏, C 原子层的阻隔能力逐渐减小, CF 的 C 原子层对 O 原子的阻隔能力大大减小, O 原子主要受到 F 原子层的阻隔, C_4F 的 C 原子层的结构没有受到太大的破坏, 依旧有很好的阻隔能力.

CF 和 C_4F 薄膜与 Cu 基底界面的相互作用研究表明, 石墨烯的 F 化可以提高薄膜与金属基底的结合强度, 且界面结合强度与稳定性随 F 化浓度的增大而变强. 3 种界面体系中, Cu/CF 界面的界面粘附功最大, 说明 Cu/CF 界面的结构最稳定, Cu 原子的电荷转移比 Cu/G 界面高一些, 相比于 Cu/ C_4F 界面则更少, 成键不强, 界面粘附功主要由 F 原子和 Cu 原子间的电荷相互作用提供; Cu/ C_4F 界面的界面粘附功略小于 Cu/CF 界面的界面粘附功, 其界面结构较为稳定, Cu 原子的电荷转移最多, 部分 Cu 原子和 C 原子间成键较强, C_4F 上 F 的吸附导致石墨烯电子结构被破坏, 使得 C 原子与 Cu 表面原子间形成强键, 界面粘附功增大; Cu/G 界面的界面粘附功最小, 电荷转移也最少, 说明 G 与 Cu 基底的结合最不稳定.

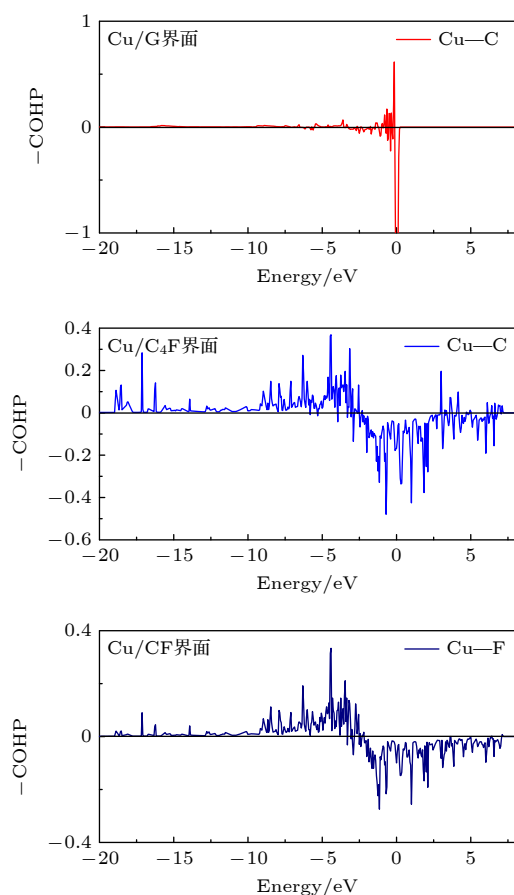


图 12 3 种界面的轨道哈密顿分布 (-COHP), 费米能级位于 0 eV

Fig. 12. Crystal orbital Hamilton populations (-COHP) of three interfaces, the Fermi level is at 0 eV.

附录 A

表 A1 O 原子在 C₄F 不同位置吸附的能量数据
Table A1. Energy data of O atom adsorption at different positions of C₄F.

O原子吸附位置	C ₄ F	
	有F面/eV	无F面/eV
桥位	-325.31	-326.67
顶位	-323.89	-325.23
空心位H ₁	-321.96	-322.36
空心位H ₂	-321.92	-323.25

表 A2 O 原子在 CF 内不同位置吸附的能量数据
Table A2. Energy data of O atom adsorption at different positions in CF.

O原子吸附位置	CF内/eV
桥位	-413.70
空心位	-406.10

参考文献

- Nine M J, Cole M A, Tran D N H, Losic D 2015 *J. Mater. Chem. A Mater.* **3** 12580
- Sun W, Yang Y J, Yang Z Q, Wang L D, Wang J, Xu D K, Liu G C 2021 *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **91** 278
- Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, van der Zande A M, Parpia J M, Craighead H G, McEuen P L 2008 *Nano Lett.* **8** 2458
- Tsetseris L, Pantelides S T 2014 *Carbon* **67** 58
- Miao M, Nardelli M B, Wang Q, Liu Y 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 16132
- Zhang R Y, Yu X, Yang Q W, Cui G, Li Z L 2021 *Constr. Build. Mater.* **294** 123613
- Topsakal M, Sahin H, Ciraci S 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155445
- Zhao W Q, Zhang D, Cui M H, Du Y, Zhang S Y, Qu Q R 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 095208 (in Chinese) [赵雯琪, 张岱, 崔明慧, 杜颖, 张树宇, 区琼荣 2021 物理学报 **70** 095208]
- Prasai D, Tuberquia J C, Harl R R, Jennings G K, Rogers B R, Bolotin K I 2012 *ACS Nano* **6** 1102
- Guo X M, Qing F Z, Li X S 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 098102 (in Chinese) [郭晓蒙, 青芳竹, 李雪松 2021 物理学报 **70** 098102]
- Cui C L, Lim A T O, Huang J X 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 834
- Jihyung L, Diana B 2018 *Carbon* **126** 225
- Ding J H, Zhao H R, Zhao X P, Xu B Y, Yu H B 2019 *J. Mater. Chem.* **7** 13511
- Boukhvalov D W, Kurmaev E Z, Urbańczyk E, Dercz G, Stolarczyk A, Simka W, Kukharenko A I, Zhidkov I S, Slesarev A I, Zatsepin A F, Cholakh S O 2018 *Thin Solid Films* **665** 99
- Ankit Y, Rajeev K, Pratap P U, Balaram S 2021 *Carbon* **173** 350
- Chauhan D S, Quraishi M A, Ansari K R, Saleh T A 2020 *Prog. Org. Coat.* **147** 105741
- Ding R, Chen S, Lv J, Gui T J, Wang X, Zhao X D, Liu J, Li B J, Song L Y, Li W H 2019 *Acta Chem. Sin.* **77** 1140 (in Chinese) [丁锐, 陈思, 吕静, 桂泰江, 王晓, 赵晓栋, 刘杰, 李秉钧, 宋立英, 李伟华 2019 化学学报 **77** 1140]
- Karolina O, Marek L 2020 *Coatings* **10** 883
- Cui G, Bi Z X, Zhang R Y, Liu J G, Yu X, Li Z L 2019 *Chem. Eng. J.* **373** 104
- Li Q, Zheng S X, Pu J B, Sun J H, Huang L F, Wang L P, Xue Q J 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 12121
- Sadeghi A, Neek Amal M, Berdiyrov G R, Peeters F M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 014304
- Shen L, Li Y, Zhao W J, Wang K, Ci X J, Wu Y M, Liu G, Liu C, Fang Z W 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **44** 121
- Dou B J, Fu Y K, Gao X L, Zhang Y J, Lin X Z, Wang Z H, Ma B, Fang Z W 2020 *Surf. Tech.* **49** 241 (in Chinese) [窦宝捷, 付英奎, 高秀磊, 张颖君, 林修洲, 王兆华, 马兵, 方治文 2020 表面技术 **49** 241]
- Wu Y M, Jiang F W, Qiang Y J, Zhao W J 2021 *Carbon* **176** 39
- Yao W J, Zhou S G, Wang Z X, Lu Z B, Hou C J 2020 *Appl. Surf. Sci.* **499** 143962
- Widjaja H, Jiang Z T, Altarawneh M, Yin C Y, Goh B M, Mondinos N, Amri A, Dlugogorski B Z 2016 *Appl. Surf. Sci.* **373** 65
- Robinson J T, Burgess J S, Junkermeier C E, Badescu S C, Reinecke T L, Perkins F K, Zalahutdniov M K, Baldwin J W, Culbertson J C, Sheehan P E, Snow E S 2010 *Nano Lett.* **10** 3001
- Zbořil R, Karlický F, Bourlinois A B, Steriotis T A, Stubos A K, Georgakilas V, Šafařová K, Jančík D, Trapalis C, Otyepka M 2010 *Small* **6** 2885
- Samarakoon D K, Chen Z F, Nicolas C, Wang X Q 2011 *Small* **7** 965
- Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- Lee K, Murray É D, Kong L, Lundqvist B I, Langreth D C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 081101
- Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- Wu D, Yang Y, Zhang X F, Huang Z Y, Wang Z D 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086301 (in Chinese) [吴迪, 杨永, 章小峰, 黄贞益, 王昭东 2022 物理学报 **71** 086301]
- Chronopoulos D D, Bakandritsos A, Pykal M, Zbořil R, Otyepka M 2017 *Appl. Mater. Today* **9** 60
- Li Y F, Pantoja B A, Chen Z F 2014 *J. Chem. Theory. Comput.* **10** 1265
- Yu J Z, Wang X H 2001 *Physics* **3** 169 (in Chinese) [余金中, 王杏华 2001 物理 **3** 169]
- Deringer V L, Tchougréeff A L, Dronskowski R 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 5461

First-principles calculations of O-atom diffusion on fluorinated graphene*

Yang Hai-Lin¹⁾ Chen Qi-Li^{1)†} Gu Xing²⁾ Lin Ning²⁾

1) (*School of Mathematics and Physics, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China*)

2) (*Yunfu Zhongke Stone Innovation Technology Co., Ltd, Yunfu 527300, China*)

(Received 15 August 2022; revised manuscript received 15 September 2022)

Abstract

Fluorination of graphene is one of the most effective methods to improve the corrosion protection of graphene coatings. In this work, the diffusion and penetration behaviors of O atoms on fully fluorinated graphene (CF) and partially fluorinated graphene (C₄F) are investigated by using the method of searching for NEB transition state. The effects of F atoms on the corrosion resistance of fluorinated graphene films are also analyzed. The results show that the adsorption of F atoms can effectively inhibit the diffusion of O atoms on graphene. On C₄F, the F atoms are distributed in a para-top position, which greatly increases the surface diffusion energy barrier of O atoms. Moreover, it is difficult for the adsorbed O atoms to diffuse to different sp² C rings through the obstruction of F atoms. The energy barrier of the horizontal diffusion of O atoms even reaches 2.69 eV in CF. And with the increase of F atoms, the stable structure of graphene is gradually destroyed, the ability of C-atom layer to bar the penetration behaviors of O atoms decreases greatly. Furthermore, the interfacial adhesion work of pure graphene, CF and C₄F films with Cu(111) surfaces are calculated, as well as the electronic structures of the composite interface are investigated by using first-principles calculations. The interfacial adhesion work of the Cu/G, Cu/C₄F and Cu/CF interfaces are 2.626 J/m², 3.529 J/m² and 3.559 J/m², respectively. The calculations show that the bonding of C₄F and C₄F with Cu substrate are stronger than pure graphene with Cu substrate, and the interfacial adhesion work increases with the augment of F atom adsorption concentration. The calculation of the density of states also conforms that the interaction between Cu and C atoms of the Cu/C₄F interface is stronger than that at the Cu/CF interface. Bader charge analysis shows that the charge transfer at the Cu/C₄F interface and the Cu/CF interface increase comparing with that at the Cu/G interface, and Cu/C₄F interface has more charge transfer, in which Cu—C bonds are formed.

Keywords: fluorinated graphene, corrosion, diffusion energy barrier, first principle calculation

PACS: 68.43.Jk, 31.15.es, 73.20.At, 68.65.Pq

DOI: 10.7498/aps.72.20221630

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41827808) and Yunfu Science and Technology Plan Program, China (Grant Nos. 2021A090101, 2019B090502).

† Corresponding author. E-mail: chenqili@cug.edu.cn

氧原子在氟化石墨烯上扩散的第一性原理计算

杨海林 陈琦丽 顾星 林宁

First-principles calculations of O-atom diffusion on fluorinated graphene

Yang Hai-Lin Chen Qi-Li Gu Xing Lin Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 016801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221630

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221630>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯过渡层对金属/SiC接触肖特基势垒调控的第一性原理研究

First principle study on modulating of Schottky barrier at metal/4H-SiC interface by graphene intercalation

物理学报. 2022, 71(5): 058102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211796>

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报. 2018, 67(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

变形及电场作用对石墨烯电学特性影响的第一性原理计算

First-principles calculation of effects of deformation and electric field action on electrical properties of Graphene

物理学报. 2018, 67(7): 076301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172491>

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

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

物理学报. 2019, 68(24): 247302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191304>

铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

石墨烯/BiOI纳米复合物电子结构和光学性质的第一性原理模拟计算

First-principle calculation on electronic structures and optical properties of hybrid graphene and BiOI nanosheets

物理学报. 2018, 67(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172220>