中图分类号： O73 文献编号： 1005-1198 (2017) 01-0057-07
文献标识码： A DOI： 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.09.006

研究论文

二维碳化物与石墨烯相互作用的第一性原理研究

陈进峰，胡前库，周爱国
河南理工大学 材料科学与工程学院，河南 焦作 454000

摘 要：二维 $Ti_3C_2T_x$–石墨烯复合材料导电性能好、比容量高，在储能领域有很重要的应用前景。研究 Ti_2C、Ti_3C_2 表面与石墨烯的相互作用，有助于认识碳元素对二维碳化物表面修饰的特性。通过计算对比 Ti_2C、Ti_3C_2 与 TiC (111) 的表面原子、电子结构，确定 Ti_2C、Ti_3C_2 与 TiC (111) 具有相似的活性。从 Ti_2C、Ti_3C_2 与石墨烯复合得到的材料电子结构可以看出，吸附后石墨烯层内电子结构发生了明显的变化，两类二维结构间存在有强于范德华力的结合。

关键词：二维碳化物；石墨烯；第一性原理

二维材料因其特殊的维度效应[1, 2]、高比表面积[3]而具有特殊的物理化学性能。在石墨烯应用与研究的推动下，越来越多的二维材料逐渐成为研究热点。石墨烯[3,4]、六方氮化硼[1]、MoS_2 和 WSe_2[2]等具有各种各样的电学性能。二维钛碳化物 $Ti_{n+1}C_n$ (n = 1，2，3) 由 $Ti_{n+1}AC_n$ (A = Al，Si) 相在氢氟酸溶液[5,6]或氟盐与酸的混合溶液[7]中选择性地被刻蚀掉其中的 A 原子层制备而来。$Ti_{n+1}AC_n$ 属于典型的 MAX 相[8]。MAX 作为一类特殊的三元层状化合物，化学式为 $M_{n+1}AX_n$，其中 M 为早期过渡金属，A 表示 III、IV 主族元素，X 表示 C 或 N。$Ti_{n+1}C_n$ 具有与石墨烯类似的二维结构，因此也被称为 MXene [9]。其结构中，Ti、C 原子层沿垂直于二维表面的方向交替堆叠，最外层为 Ti 原子，C 原子位于 Ti 原子形成的八面体空隙中。在储能领域 (包括储氢[10]、锂离子电池[11,12]、超级电容器[7,13]、燃料电池[14]等) 对 MXene 开展的广泛研究证明了此类材料有很好的应用前景。

MXene 与石墨烯形成的复合材料具有高导电性[15]、高比容量[16]，这类材料在薄膜电极领域方面具有很好的应用前景。然而，石墨烯与 MXene 表面间的相互作用并没有得到明确的报道，碳原子对 MXene 表面的修饰作用也未见研究。Ti_2C、Ti_3C_2 表面与 TiC (111) 面具有相似的表面结构[17]。实验

收稿日期： 2016–09–29 **收到修改稿日期：** 2016–10–08
基金项目： 国家自然科学基金 (51202058; 51205111; 51472075)；河南理工大学创新型科研团队 (T2013–4)；河南理工大学杰出青年基金 (J2015–3)。
第一作者： 陈进峰 (1989 –)，男，河南郑州人，硕士研究生。E-mail: jinmount@gmail.com。
通讯作者： 胡前库 (1977 –)，男，河北石家庄人，副教授。E-mail: hqk@hpu.edu.cn。

研究发现，TiC (111) 面上可以生长单层石墨烯；而且，在 1600°C 以上单层石墨烯会蒸发，重新获得干净的 TiC (111) 面[18]。

本文将借助于第一性原理的方法研究单层石墨烯与 Ti_2C、Ti_3C_2 表面间的相互作用。

1 计算方法

本文采用密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 实现第一性原理计算，利用基于 VASP 软件包[19]中的全电子缀加平面波方法 (Projector Augmented-Wave, PAW) [20]，交换关联能则用 GGA–PBE 进行处理。平面波截断能取 600 eV 以确保总能收敛精度设为 1.0×10^{-3} eV·cell^{-1}。用 Monhkorst–Pack 方法产生 11 × 11 × 2 K–Point，所有结构保持层间大于 1.5 nm 的真空层，以阻止相邻层间的相互作用。

根据实验报道中石墨烯在 TiC (111) 面生长时碳原子的位置信息[18]，构建初始结构模型进行结构优化。为了对比 MXene 表面与 TiC (111) 面的相似性，本文对 TiC (111) 面也进行了结构优化，沿 <111> 方向截取 7 层原子 (如图 1 所示)，使 Ti 原子层为上表面，并固定最底端的两层原子。

石墨烯与 Ti_2C、Ti_3C_2 的相互作用在能量上表征为吸附能 E_{ad}。吸附能定义如下：

$$E_{ad} = \left(E_{MXene}^{graphene} - E_{MXene} - E_{graphene}\right)/a \tag{1}$$

其中，$E_{MXene}^{graphene}$ 表示石墨烯吸附在 MXene (Ti_2C、Ti_3C_2) 表面的总自由能，E_{MXene} 表示纯净 MXene 的自由能，$E_{graphene}$ 表示单层石墨烯的自由能，a 为 MXene 表面石墨烯层中包含的 C 原子个数。

2 结果与讨论

2.1 Ti_2C、Ti_3C_2、TiC (111) 表面结构对比

如图 1 所示，Ti_2C、Ti_3C_2 与 TiC (111) 面结构基本相同：C 原子位于 Ti 原子构成的八面体空隙，表面 Ti 原子与相邻的三个碳原子形成稳定键合，并在表面形成文献中所报道的三种高对称性位置 (最外层 Ti、C 原子正上方以及次外层 Ti 原子正上方)。

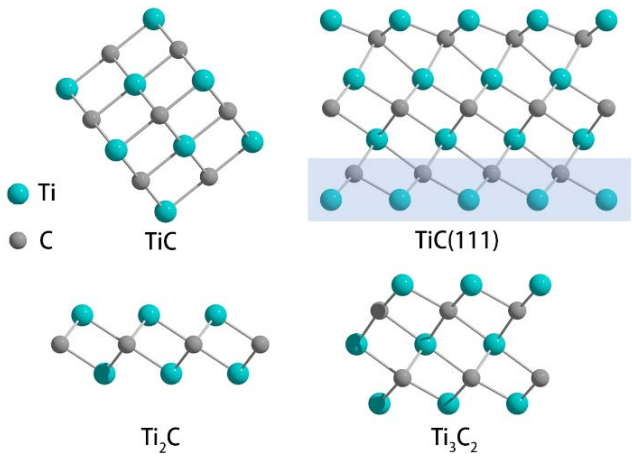

图 1 纯净 MXene、TiC (111) 面、TiC 晶体结构图
Figure 1 Structure of pristine MXene, TiC (111) surface and bulk TiC

表 1 Ti_2C、Ti_3C_2、TiC (111) 面以及 TiC 结构中的 Ti–C 键长

Table 1 Length of Ti–C bond in the structure of Ti_2C, Ti_3C_2, TiC (111) surface and bulk TiC

	Ti_2C		Ti_3C_2		TiC (111) surface		TiC	
	Ti–C	2.098	Ti1–C	2.053	Ti1–C1	2.043	Ti–C	2.168
			Ti2–C	2.225	Ti2–C1	2.258		
键长/Å					Ti2–C2	2.129		
					Ti3–C2	2.167		
					Ti3–C3	2.174		

注：Ti、C 原子后的数字表示两种原子层从外到内在结构中的位置。根据对称性，Ti_2C、TiC 结构中只有一种 Ti 原子位置和一种 C 原子位置，Ti_3C_2 只有一种 C 原子位置和两种 Ti 原子位置。

表 1 列出了 Ti_2C、Ti_3C_2、TiC (111) 以及 TiC 块体结构中键长的对比结果，表面 Ti–C 键长最短，表面的 Ti–C 结合较内部更加紧密。TiC (111) 面自第二层 C 原子以里结构依然保持 TiC 块体内部结构特征。

2.2 Ti_2C、Ti_3C_2、TiC (111) 表面电子结构对比

三种结构表面 Ti 原子的投影态密度如图 2 所示。可以看出，三种结构的表面活性都来源于 Ti 原子的 *d* 轨道电子，随着结构中原子层数的增加，Ti 原子的电子 (特别是 *d* 轨道电子) 倾向于分布在能级更低的轨道。Ti_2C 表面 Ti 原子的电子最高能级约为 9 eV，Ti_3C_2 表面 Ti 原子的最高能级约为 6 eV，TiC (111) 表面 Ti 原子的最

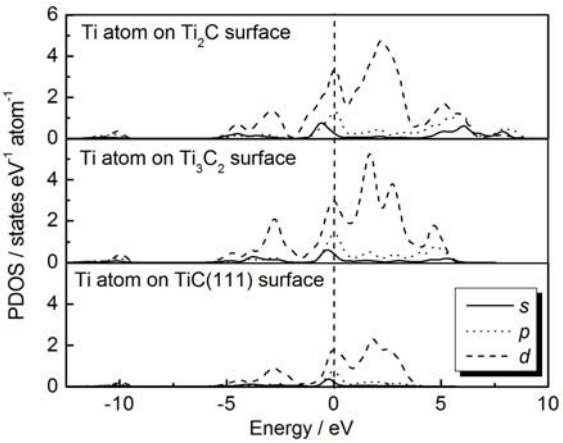

图 2 Ti_2C、Ti_3C_2、TiC (111) 表面 Ti 原子的投影态密度

Figure 2 Projected density of states (PDOS) of Ti atoms on Ti_2C, Ti_3C_2, TiC (111) surfaces

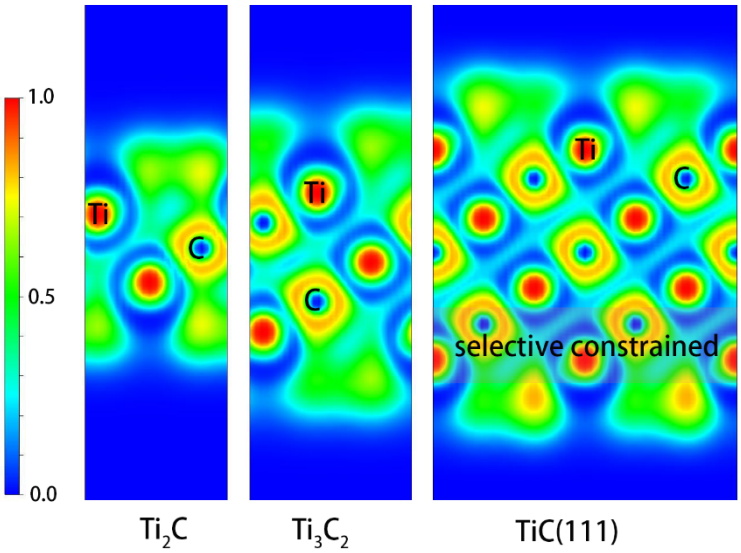

图 3　Ti_2C、Ti_3C_2、TiC (111) 表面 (110) 切面的 ELF 分析

Figure 3 ELF of (110) section for Ti_2C, Ti_3C_2, TiC (111) surfaces

高能级则为 4 eV。这说明 Ti_2C 结构中的 Ti–C 键相对于最稳定的 TiC 块体结构中的 Ti–C 键畸变程度最大，表面 Ti 原子的反应活性也最强。随着原子层数的增加，三种结构表面的活性逐渐降低。

下一部分的讨论中将看到，石墨烯在 Ti_3C_2 表面的吸附能略高于 Ti_2C 表面 (约 0.06 eV·atom^{-1})，这也进一步印证了上述结论。

电子局域函数 (Electron Localization Function, ELF) 表征了电子的局域化分布特征。三种结构的 ELF 示于图 3。图中 TiC (111) 面最下方的原子被假设在 TiC 块体结构内部，因此在计算过程中底部两层原子的位置被选择性地限制，同时图中下表面的结果并没有太大意义。在 Ti_2C、Ti_3C_2、TiC (111) 面绿色区域为电子局域化程度很低的位置，呈自由电子状态，这一位置其实也是实验中制备的 MXene 表面官能团 (O/OH，F) 最稳定的吸附位。

2.3 石墨烯吸附于 MXene 表面的吸附能及结构特征

根据文献报道中单层石墨烯生长在 TiC (111) 表面的结构特征[18]，在 MXene 上下两个表面分别根据对称性放置单层 C 原子进行结构优化。图 4 和图 5 分别是结构优化后的 Ti_6C_{19} (Ti_2C–石墨烯)、Ti_9C_{22} (Ti_3C_2–石墨烯) 的 2 × 2 超胞结构模型，结构中吸附于 MXene 表面的单层 C 原子排布依然保持蜂窝形状，与文献报道 TiC (111) 表面生长的石墨烯单层结构一致。

优化后，石墨烯层内最近邻 C 原子距离为 1.46 Å ~ 1.48 Å，与单层石墨烯中 C–C 键长 1.42 Å 相比增加了约 3.5%。石墨烯层中 C 原子与 MXene 表面 Ti 原子形成的最短键长约为 2.2 Å。

根据式 (1) 的定义，石墨烯作用于 Ti_2C、Ti_3C_2 的吸附能分别是–0.193 eV·atom^{-1} 和–0.126 eV·atom^{-1}。

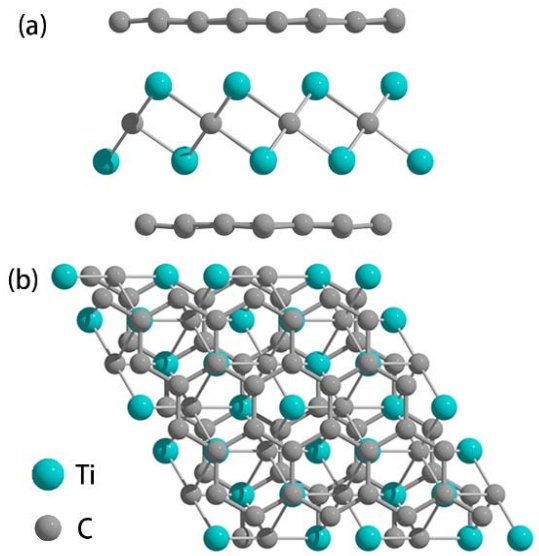

图 4 石墨烯吸附于 Ti_2C 表面的结构
Figure 4 Structure of Ti_2C-graphene:
(a) side view; (b) top view

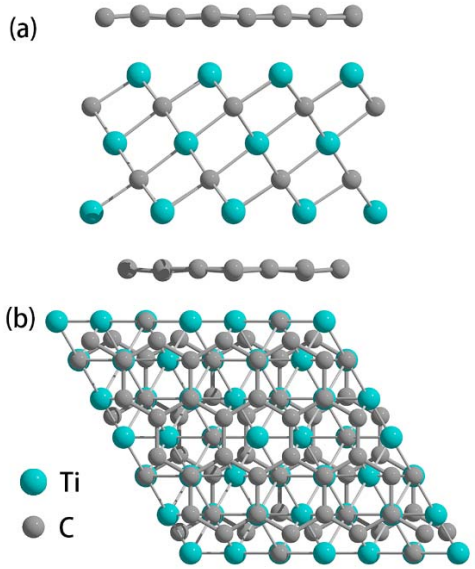

图 5 石墨烯吸附于 Ti_3C_2 表面的结构
Figure 5 Structure of Ti_3C_2-graphene:
(a) side view; (b) top view

2.4 石墨烯吸附于 MXene 表面的电子结构

表 2 为石墨烯与纯净的 MXene 相互作用前后的 Bader 电荷分析结果。单层石墨烯中，C–C 成键，呈蜂窝状分布；部分碳原子得电子，另一部分碳原子则失去相应数目的电子。与 MXene 二维结构相

互作用之后，石墨烯中 C–C 键伸长的同时，每个 C 原子的电子数都相应增多。MXene 结构中 C 原子得到的电子减少，Ti 原子失去的电子却增多，也表明单层石墨烯与 MXene 表面有电子交换，两者之间属于化学作用。

表 3 石墨烯与 MXene 相互作用前后 Bader 电荷分析
Table 3 Bader analysis of graphene, MXene and MXene-graphene.

Species	Bader charge / e				
	Graphene	Ti_2C	Ti_2C-graphene	Ti_3C_2	Ti_3C_2-graphene
Ti1		1.07	1.38	1.17	1.42
C		–2.15	–1.85	–1.96	–1.77
C–graphene	+0.1/–0.1		–0.1 ~ –0.3		–0.07 ~ –0.31
Ti2				1.59	1.62

图 6 所示为石墨烯与 MXene 作用前后原子态密度的变化情况。吸附于 MXene 表面后，石墨层中电子的局域化程度明显增加，都分布于 5 eV 以下，石墨烯层内的电子结构发生明显变化。通过对比可知，Ti 的 *s* 轨道与石墨烯层中 C 原子 *s*、*p* 电子轨道在 –20 eV 附近重叠，而在高于 2.5 eV 能级只有石墨烯层中 C 原子的 *p* 轨道与 Ti 原子的电子轨道重叠。这说明石墨烯与 MXene 之间 Ti、C 原子形成了化学键，二者之间的结合强于范德华力。

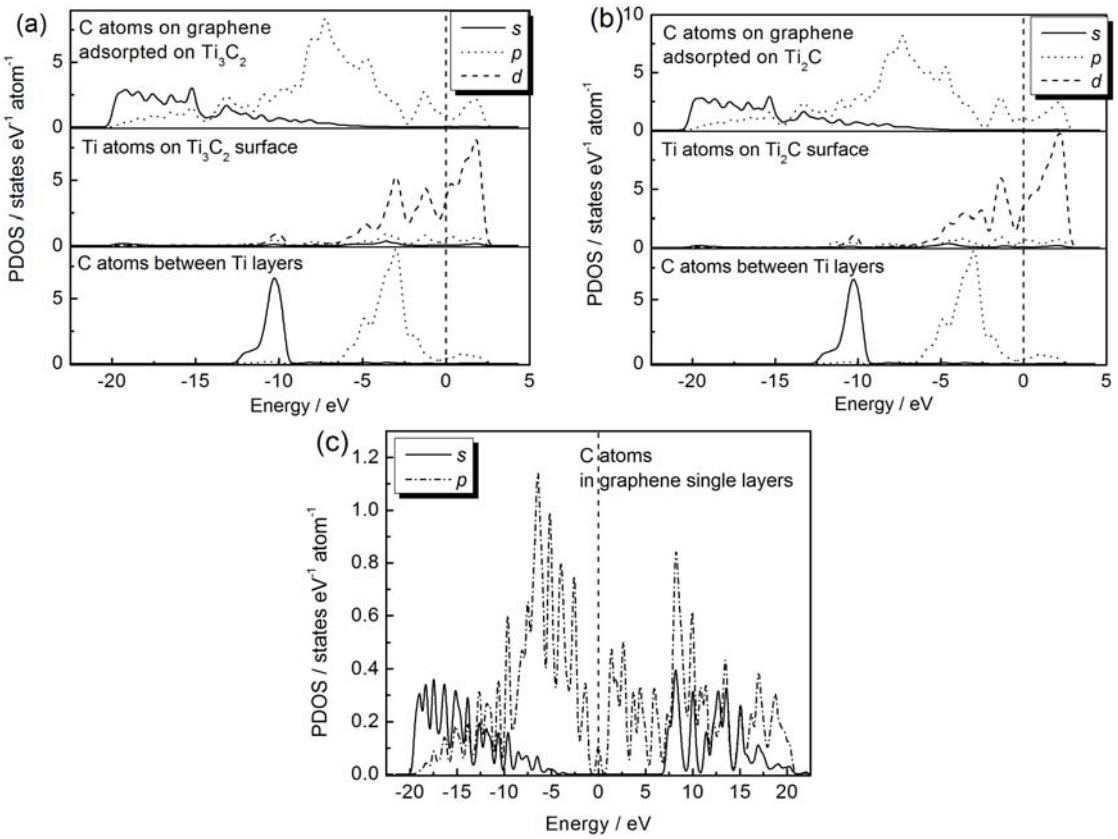

图 6 单层石墨烯已经 MXene–石墨烯中 Ti、C 原子的投影态密度：
(a) Ti_3C_2–石墨烯; (b) Ti_2C–石墨烯；(c) 石墨烯
Figure 6 Projected density of states (PDOS) of Ti atoms and C atoms in structure of graphene and MXene-graphene: (a) Ti_3C_2-graphene; (b) Ti_2C-graphene; (c) graphene

图 7 所示的 ELF 分析结果表明石墨烯与 MXene 表面相互作用后，随着电子数目的增加，电子的局域化分布也发生了明显的改变。吸附后电子主要局域于相邻两个 C 原子对之间，而自由电子则分布于六元环的外层。

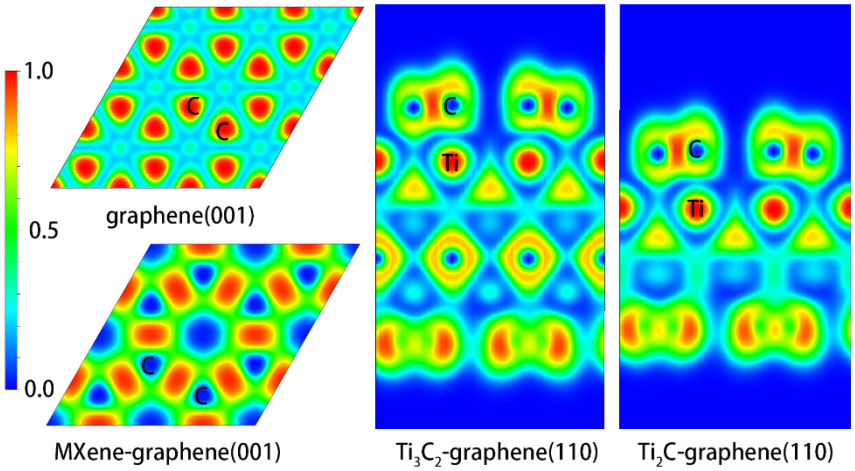

图 7 石墨烯、MXene–石墨烯 (001) 表面以及 MXene–石墨烯 (110) 面的 ELF 分析

Figure 7 ELFs of (001) section for graphene, MXene-graphene and (110) section for MXene-graphene

3 结 论

本文通过第一性原理计算，对比了 Ti_2C、Ti_3C_2 和 TiC (111) 三种结构的表面特征。三种结构表面都因为 Ti 原子的 *d* 电子轨道而具有较高的表面活性，表面活性随着结构中原子层数的增加而减弱。石墨烯吸附于 MXene 表面，表面结构特征与文献报道的 TiC (111) 情况一致，二者之间的结合力强于范德华力。两者相互作用后，石墨烯中 C–C 键长增加约 3.5%。从 MXene 获得电子后，石墨烯的电子结构发生明显改变，层内电子主要局域于 C–C 原子间。

参考文献

[1] CI L, SONG L, JIN C, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains [J]. Nature Materials, 2010, 9 (5): 430–435.

[2] VAN DER ZANDE AM, HUANG PY, CHENET DA, et al. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide [J]. Nature Materials, 2013, 12 (6): 554–561.

[3] NOVOSELOV KS, GEIM AK, MOROZOV S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306 (5696): 666–669.

[4] AISSA B, MEMON NK, ALI A, et al. Recent progress in the growth and applications of graphene as a smart material: a review [J]. Frontiers in Materials, 2015, 2: No. 58.

[5] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. Advanced Materials, 2011, 23 (37): 4248–4253.

[6] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides [J]. ACS Nano, 2012, 6 (2): 1322–1331.

[7] GHIDIU M, LUKATSKAYA MR, ZHAO MQ, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance [J]. Nature, 2014, 516 (7529): 78–81.

[8] BARSOUM MW. The $M_{N+1}AX_N$ phases: a new class of solids [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28 (1–4): 201–281.

[9] NAGUIB M, MOCHALIN VN, BARSOUM MW, et al. MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. Advanced Materials, 2014, 26 (7): 992–1005.
[10] HU Q, SUN D, WU Q, et al. MXene: a new family of promising hydrogen storage medium [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117 (51): 14253–14260.
[11] NAGUIB M, COME J, DYATKIN B, et al. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2012, 16 (1): 61–64.
[12] NAGUIB M, HALIM J, LU J, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (43): 15966–15969.
[13] LUKATSKAYA MR, MASHTALIR O, REN CE, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide [J]. Science, 2013, 341 (6153): 1502–1505.
[14] XIE X, CHEN S, DING W, et al. An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $Ti_3C_2X_2$ (X = OH, F) nanosheets for oxygen reduction reaction [J]. Chemical Communications, 2013, 49 (86): 10112–10114.
[15] AISSA B, ALI A, MAHMOUD KA, et al. Transport properties of a highly conductive 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene/graphene composite [J]. Applied Physics Letters, 2016, 109 (4): No. 043109.
[16] ZHAO C, WANG Q, ZHANG H, et al. Two-dimensional titanium carbide/RGO composite for high-performance supercapacitors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (24): 15661–15667.
[17] OSHIMA C, AONO M, ZAIMA S, et al. The surface properties of TiC (001) and TiC (111) surfaces [J]. Journal of the Less Common Metals, 1981, 82: 69–74.
[18] ITOH H, ICHINOSE T, OSHIMA C, et al. Scanning tunneling microscopy of monolayer graphite epitaxially grown on a TiC (111) surface [J]. Surface Science Letters, 1991, 254 (1): L437–L442.
[19] KRESSE G, FURTHM LLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54 (16): 11169–11186.
[20] PERDEW JP, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77 (18): 3865–3868.

※ ※

First Principles Studies of Interaction Between Graphene and 2D Carbide

CHEN Jin-Feng, HU Qian-Ku, ZHOU Ai-Guo

School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

Abstract: Due to high conductivity and specific capacitance, 2D $Ti_3C_2T_x$-graphene composite have been demonstrated as promising candidates for energy storage applications. It is necessary to know the surface character of 2D carbides modified by carbon atoms by studying the interaction between graphene and them. By calculating the structures of atoms and electrons in surface of Ti_2C, Ti_3C_2 and TiC (111) surface, it was confirmed that they have similar activity induced by Ti atoms. After being adsorpted on carbide, the change of electron structure in graphene is explicit. Bonding between this two kinds of 2D structure is stronger than Van der Waals' force.

Keywords: 2D carbide; Graphene; First principle