

宁波材料所在二维防护薄膜阻隔机理及微区表界面损伤行为方面取得系列进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/5931.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

宁波材料所在二维防护薄膜阻隔机理及微区表界面损伤行为方面取得系列进展。二维纳米薄膜材料(如石墨烯、六方氮化硼、过渡金属二硫化物等)作为一种新兴材料，近年来成为各学科领域最有研究内涵和活力的热点材料。这类材料具有大的比表面积、高的化学惰性以及优异的阻隔性，被认为是已知最薄的防护材料。其中采用化学气相沉积(CVD)法制备的二维纳米薄膜可直接用于金属的腐蚀防护，逐渐成为制备二维纳米防护薄膜最主要的方法。但二维纳米薄膜在制备过程中不可避免地会引入空位、晶界等结构缺陷，以及高导电石墨烯诱发的腐蚀促进行为等，这都限制了二维纳米薄膜在防护领域的可靠应用。

近期，中国科学院宁波材料技术与工程研究所海洋新材料与应用技术重点实验室研究员蒲吉斌和中国工程院院士薛群基带领研究小组针对石墨烯长效腐蚀促进行为这一科学问题，通过氮掺杂的方式降低了石墨烯薄膜体系的导电率，抑制了大气/石墨烯/铜界面处的电化学腐蚀速率(J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 24136-24148, 内封面文章);同时，氮原子掺入石墨烯晶格中增强了石墨烯的表面活性和催化能力，吸附在石墨烯表面的氧原子在氮掺杂位点的催化作用下易与其它氧原子键合形成氧气，造成氧原子在石墨烯表面的脱附，因而呈现出较佳的抗原子氧辐照性能(Appl. Surf. Sci., 2019, 479, 669-678)。一般而言，功能化石墨烯可以赋予其更为新颖的性能，基于此，该团队利用第一性原理理论计算探索了石墨烯和功能化石墨烯与氧原子的相互作用机理。计算结果表明，由于官能团破坏了石墨烯的完美结构，产生了活性的表面悬键，导致氧原子在功能化石墨烯表面的稳定性和扩散迁移率均高于本征石墨烯，抗氧原子氧化性能下降(Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, DOI: 10.1039/C8CP07533F, 内封面文章)。多层构筑也是提高薄膜防护性能的一种有效技术手段，对于单层大面积石墨烯薄膜，氧原子很容易通过薄膜的晶界以及多空位缺陷，进而造成铜基底的氧化。通过多层界面的构筑，可以使单一石墨烯薄膜以A-B的方式生长堆叠，增加了氧原子在缺陷处的空间位阻，进而延缓了氧原子在多层界面的扩散与传输，因此，多层石墨烯相比于单层而言具有更佳的原子氧阻隔效果(Appl. Surf. Sci., 2018, 444, 28-35)。

六方氮化硼(h-BN)纳米片作为一种石墨烯类似物，具有很好的抗渗透性和阻隔性能。该团队通过CVD法在多晶铜衬底上生长出不同层数的h-BN薄膜，由于h-BN自身的绝缘特性，单层和多层h-BN薄膜均表现出优异的大气长效防护性能。在加热条件下(200 °C)，高能氧气容易通过单层h-BN薄膜的褶皱、晶界和点缺陷与铜基底发生氧化反应，形成的氧化物颗粒撕裂单层h-BN薄膜，导致薄膜的防护性能急剧下降，氧化区域不断扩大;相反地，h-BN薄膜多层界面的构筑抑制了氧气的横向扩散，显著提高了铜基底的抗氧化性能(ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 27152-27165)。

此外，二硫化钼(MoS_2)因其特殊的层状结构而被广泛应用于空间防护领域。然而， MoS_2 却普遍存在抗湿热氧化不足的问题，其表面缺陷和边缘的悬键会与环境中的氧(O_2)和水(H_2O)分子发生氧化反应，形成 MoO_3 硬质颗粒阻止层间滑动。目前，解决 MoS_2 耐湿热的手段逐渐成熟，元素掺杂或构建多层结构是改善其抗氧化性能、机械性能和摩擦学性能的主要途径。该团队基于第一性原理理论计算揭示出 O_2 和 H_2O 分子引起 MoS_2 的氧化反应分别起源于两种缺陷(MoS_2 -VS1和 MoS_2 -VS2+Mo类型)，并通过 O_2 和 H_2O 分子的物理化学吸附、分解、扩散等方式生成 MoO_3 硬质颗粒。同时，揭示出Ti和Pb掺杂的 MoS_2 可分别通过优先和排斥反应与 O_2 和 H_2O 分子作用从而减缓 MoS_2 的氧化现象(*Appl. Surf. Sci.*, 2019, 487, 1121-1130)。

以上研究工作得到中科院前沿科学重点研究项目(QYZDY-SSW-JSC009)、国家杰出青年科学基金项目(51825505)、国家自然科学基金航天联合基金重点项目(U1737214)等的资助。

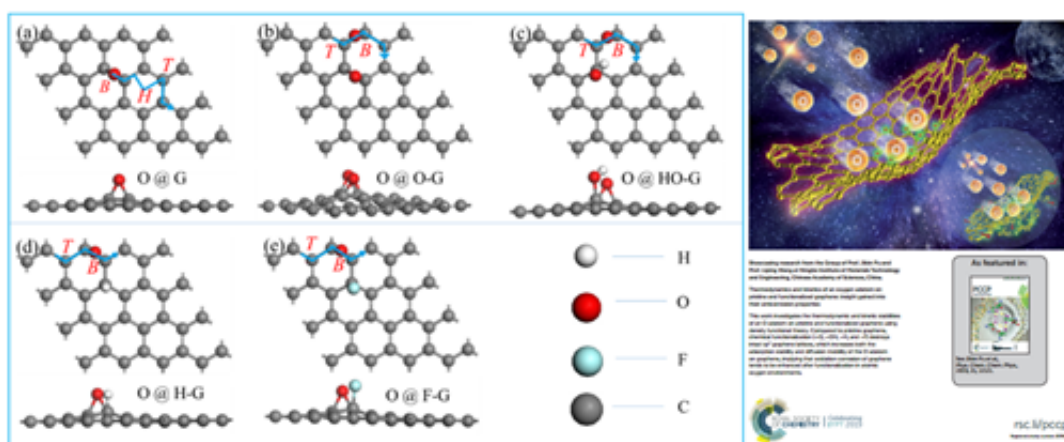


图1 氧原子在功能化石墨烯表面的吸附和扩散，内封面文章

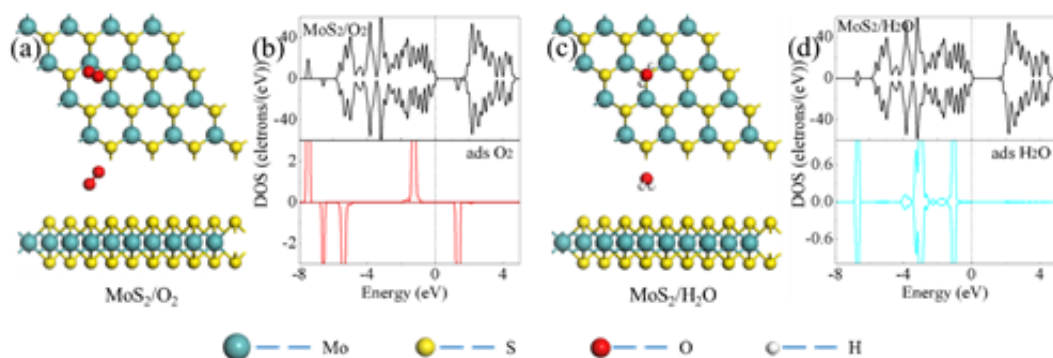


图2 O_2 和 H_2O 吸附于 MoS_2 晶体结构和DOS电子态密度

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发