

碳掺杂氮化硼纳米管吸附气体小分子的 DFT 计算

耿继国^{1,2} 王 宽¹

1 (北京工业大学 固体微结构与性能研究所 北京 100124)

2 (泰山学院 物理与电子工程学院 泰安 271021)

摘要 采用密度泛函理论研究了氮化硼纳米管(Boron nitride nanotubes, BNNTs)及碳掺杂氮化硼纳米管对 O₂、NO₂、F₂ 气体小分子的气敏特性。计算了三种气体小分子吸附在氮化硼纳米管及碳掺杂氮化硼纳米管表面不同位置时的吸附能、相互作用距离,同时还计算得到了气体分子分别吸附在碳掺杂 BNNTs 不同位置时的电子态密度。研究表明,氮化硼纳米管对 O₂、NO₂、F₂ 气体分子比较敏感,碳掺杂氮化硼纳米管可以明显地改变其表面的化学反应活性,增强气体分子与氮化硼纳米管之间的相互作用。

关键词 碳掺杂氮化硼纳米管, 吸附, 气体分子, 密度泛函理论

中图分类号 TL11

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.050501

DFT calculations on the adsorption of small gas molecules onto C-doped boron nitride nanotubes

GENG Jiguo^{1,2} WANG Kuan¹

1(Institute of Microstructure and Properties of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

2(School of Physics and Electronic Engineering, Taishan University, Tai'an 271021, China)

Abstract Background: Chemical sensors that work as electronic noses have attracted extensive attention, yet research about sensor application of C-doped boron nitride nanotubes is still rare. **Purpose:** In order to realize the gas sensing properties of boron nitride nanotubes (BNNTs) and C-doped BNNTs for some small gas molecules, such as NO₂, O₂ and F₂, we calculated the adsorption property of those gas molecules. **Methods:** The gas sensing properties of C-doped BNNTs for some small gas molecules have been investigated by using the density functional theory. **Results:** The interaction distance between gas molecule and BNNT and adsorption energy of gas molecule on the BNNTs and the C-doped BNNTs are obtained by density functional theory (DFT) calculation. We also calculated the electron densities of states for an O₂ molecule or a NO₂ molecule or a F₂ molecule to adsorb on the different positions of C-doped BNNTs. **Conclusion:** The calculated results show that BNNTs present high sensitivity to the gaseous NO₂, O₂ and F₂ molecules. The chemical reactivity of BNNTs has been changed by carbon molecules, and C-doped BNNTs can improve the interaction between the gas molecules and the BNNTs.

Key words C-doped boron nitride nanotubes, Adsorption, Gas molecules, Density functional theory

氮化硼纳米管(Boron nitride nanotubes, BNNTs)是继实验上合成碳纳米管(Carbon nanotube, CNTs)之后成功合成的管状纳米材料之一。其电子学特性与CNTs 有明显的不同,它是一种宽带隙半导体纳米

管,其带隙宽度和直径、螺旋度、管壁层数几乎无关^[1],这些固有的电子学特性使其成为制造纳米电子器件的重要材料之一,引起了广泛的关注^[2-5]。但目前人们对 BNNTs 的研究主要集中在其合成方法、

国家自然科学基金(No.61204051)资助

第一作者:耿继国,男,1979 年出生,2002 年毕业于聊城大学,现为博士研究生,研究方向为功能纳米材料的理论计算

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.61204051)

First author: GENG Jiguo, male, born in 1979, graduated from Liaocheng University in 2002, doctor student, focusing on functional nano materials' theoretical calculation

收稿日期:2016-02-22, 修回日期:2016-03-19

储能等领域^[6-8], 在传感器应用方面的研究还不多见。另外, 掺杂是改变材料性质的有效手段之一, 通过对纳米管掺杂, 不仅改变了其电子学特性, 而且也可以改变其表面化学反应活性, 增强对外来原子、分子的吸附能力^[9-15]。本文采用密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 计算的方法研究了碳掺杂 BNNTs 与 NO₂、O₂、F₂ 气体小分子之间的相互作用, 试图揭示其对不同气体分子的气敏特性。

1 计算方法

本文选取长 1.28 nm、含有 12 层 108 个原子、直径为 0.71 nm 的 (9,0)BNNTs 为研究对象, 用一个碳原子替代 BNNTs 上硼原子或氮原子得到碳掺杂 BNNTs。首先设计了 NO₂、O₂、F₂ 气体小分子吸附在 BNNTs 外表面硼位、氮位或碳位附近的一系列初始结构。在该系列结构中, 气体分子质心到吸附位原子的距离为 0.32 nm, 分子的方向随机选取。为避免 BNNTs 侧向之间的相互作用, 将初始结构放在 2.57 nm×2.57 nm×1.284 nm 的超大格子中, 并使用周期性边界条件。全部采用自旋非限制的计算, 其交换关联泛函采用广义梯度近似 (General gradient approximate, GGA) 的 PBE (Perdew-Burke- Ernzerhof) 泛函, 对原子轨道线性组合基组, 选用双数值精度极化函数 (Double Numerical plus Polarization functions, DNP) 来描述核外价电子的性质。在采用全电子计算时, 明确指出只对离子实引入相对论效应。Kohn-Sham 方程在自洽过程中对体系总能设置的精度是 10⁻⁵ Ha, 截断半径采用 0.45 nm, 同时费米能级附近的收敛精度设置为 0.005 Ha。本文所有计算都是在 Dmol3 程序^[16]上完成。

2 结果与讨论

2.1 碳掺杂 BNNTs 的电子结构

由于硼、碳、氮元素的价电子数目不同, 所以当碳原子替代 BNNTs 中的不同类型原子时, 将得到不同电子学性质的 BNNTs。碳原子替代硼原子后, 多出一个离域的 π 电子, 该电子比较容易失去, 所以在图 1 所示的电子态密度图中可以看到, 在导带低附近 (导带底下约 0.54 eV 处) 多出一个杂质态, 使得碳掺杂 BNNTs 具有 n 型半导体的性质。图 1 中虚线表示费米能级的位置。碳原子替代氮原子后, 形成一个电子空穴位, 比较容易接受外来电子, 所以在价带顶上约 0.68 eV 处出现一个杂质态, 从而使得掺杂体系具有 p 型半导体的性质。另外, 碳原子替代 BNNTs 中的硼原子或者氮原子不仅改

变了其电子学性质, 而且也增强了替代位附近的化学反应活性, 这一点在我们的计算结果中比较容易看出。

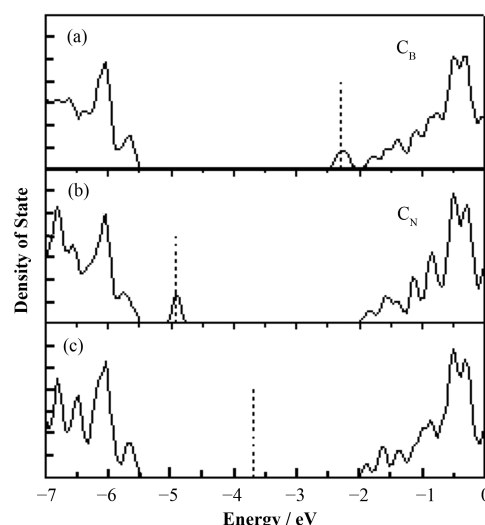


图 1 计算得到碳原子替代硼原子(a)、碳原子替代氮原子(b)、纯 BNNTs (c) 的电子态密度

Fig.1 Calculated electronic density of states for the C-doped BNNTs. (a) Carbon atom replace boron atom, (b) Carbon atom replace nitrogen atom, (c) Intrinsic BNNTs

2.2 气体分子吸附在 BNNTs 或者碳掺杂 BNNTs 表面的吸附能

为考察气体分子与 BNNTs 或者碳掺杂 BNNTs 之间相互作用能力的大小, 我们计算了吸附能。吸附能 E_a 是由式(1)计算得到:

$$E_a = E_{(t+m)} - E_t - E_m \quad (1)$$

式中: $E_{(t+m)}$ 是气体分子吸附在 BNNTs 或者碳掺杂 BNNTs 表面的总能量; E_t 和 E_m 分别是 BNNTs 或者碳掺杂 BNNTs 和单个气体分子的能量。若 $E_a < 0$, 则表示这个吸附过程为放热过程, 可以自发进行。为叙述方便, 文中如果没有特别指明, 所提到的吸附能均是根据式(1)计算所得数值的绝对值。表 1 给出了三种气体分子吸附在 BNNTs 或者碳掺杂 BNNTs 表面时的相互作用距离、吸附能以及吸附类型。其中相互作用距离是指气体分子中到管壁最近的原子与 BNNTs 上相应吸附位置的原子之间的距离。吸附类型主要是根据吸附能的大小、相互作用距离大小以及吸附位置的电子密度来判定。一般来说, 物理吸附的吸附能要比化学吸附小很多, 物理吸附的吸附能往往在几百个 meV 的数量级上, 而化学吸附的吸附能则在 eV 的数量级上。例如, O₂ 分子吸附在 BNNTs 的硼位 (O₂+B) 时, 吸附能为 0.46 eV, 而吸附在碳原子替代硼原子后的碳位 (O₂+C_B) 时, 吸附能为 2.76 eV。在 O₂+B 结构中,

到 BNNTs 距离最近的氧原子到硼原子的距离为 0.241 nm, 而在 O_2+C_B 结构中, 到 BNNTs 距离最近的氧原子到碳原子的距离为 0.162 nm, 这个距离非常接近氧原子化学吸附在 CNTs 表面时的键长^[17]。以上证据说明, O_2 分子吸附在硼位是一种物理吸附, 而吸附在碳位是一种化学吸附。

从表 1 可以看出, O_2 、 NO_2 和 F_2 与 BNNTs 之间的相互作用比较强, 吸附能比较大, 一般都在 0.50 eV 以上。 O_2 和 NO_2 分子在 BNNTs 表面的吸附是物理吸附, 而 F_2 分子在硼位的吸附是化学吸附, 在氮位的吸附是物理吸附。碳掺杂 BNNTs 进一步

增强了 BNNTs 与 O_2 、 NO_2 和 F_2 等气体分子之间的相互作用, 使得这些气体分子与氮化硼纳米管之间发生了化学反应, 且 O_2 和 F_2 吸附在碳替氮位时, 发生了分解反应, 其中一个原子吸附在碳位, 另外一个原子吸附在近邻的硼位。这两种气体分子吸附在碳替硼位时, 虽然也是化学吸附, 但是气体分子并没有发生分解反应。 NO_2 吸附在碳替硼位时, 与 O_2 和 F_2 的情况类似, 吸附在碳替氮位时, 两个氧原子分别与碳原子和近邻的硼原子形成共价键, NO_2 中的氮原子形成一种桥式结构架在两个氧原子之间。

表 1 气体分子在 BNNTs 和碳掺杂 BNNTs 吸附的计算数据
Table 1 Calculated data for the adsorption of gas molecules on the BNNTs and the C-doped BNNTs.

吸附位置 Adsorption site	气体分子与纳米管的距离 Distance between gas molecules and BNNTs / nm	吸附能 Adsorption energy / eV	吸附类型 Adsorption type
O_2+B	0.241(O/B)	-0.463	物理吸附 Physical
O_2+C_B	0.162(O/C)	-2.756	化学吸附 Chemical
O_2+C_N	0.126(O/C)	-3.562	化学吸附 Chemical
O_2+N	0.227(O/B)	-0.561	物理吸附 Physical
NO_2+B	0.229(N/B)	-0.571	物理吸附 Physical
NO_2+C_B	0.141(O/C)	-3.217	化学吸附 Chemical
NO_2+C_N	0.146(O/C)	-3.503	化学吸附 Chemical
NO_2+N	0.225(O/B)	-0.735	物理吸附 Physical
F_2+B	0.151(F/B)	-0.806	化学吸附 Chemical
F_2+C_B	0.144(F/C)	-2.770	化学吸附 Chemical
F_2+C_N	0.137(F/C)	-5.884	化学吸附 Chemical
F_2+N	0.217(F/N)	-0.635	化学吸附 Chemical

2.3 气体分子吸附在碳掺杂 BNNTs 表面的电子结构

为考察气体分子吸附对碳掺杂 BNNTs 的电子结构的影响, 计算了它们的电子态密度(Density of States, DOS), 如图 2 所示。图 2 中虚线表示费米能级的位置。

碳原子掺杂 BNNTs 以后, 上述三种气体分子均与掺杂的碳原子发生了化学反应, 对其电子结构的影响非常大, 并且这三种气体分子的吸附对其电子结构的影响各不相同(图 2)。 O_2 分子吸附在 C_B 位时, 在能带带隙中间产生两个杂质能级, 一个位于费米能级附近, 另一个在价带顶以上约 0.65 eV 的地方。而 O_2 分子吸附在 C_N 位时, 在能带带隙中间也是产生两个杂质能级, 一个位于费米能级附近, 另一个在导带底下约 1.40 eV 的地方。无论 NO_2 分子吸附在 C_B 位还是 C_N 位, 在能带带隙中间只产生一个杂质能级, 并且均在导带底附近, 一个在导带底下约 1.00 eV 处, 另外一个在导带底下约 1.67 eV 处。 F_2 分子吸附在掺杂的碳原子上时, 几乎将由碳原子掺杂对 BNNTs 电子结构(图 1(a)、(b))

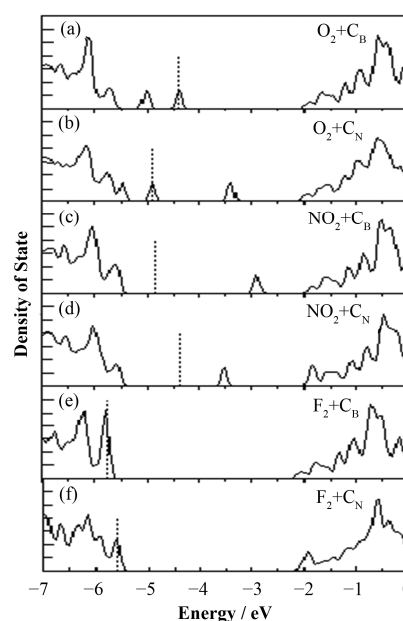


图 2 O_2 、 NO_2 和 F_2 分子分别吸附在碳掺杂 BNNTs 不同位置时的电子态密度

Fig.2 Electron densities of states for a O_2 molecule or a NO_2 molecule to adsorb on different positions of C-doped BNNTs.

的影响补偿掉,由此可见,碳掺杂 BNNTs 对 O_2 、 NO_2 和 F_2 分子的吸附非常敏感,因此,可以用碳掺杂 BNNTs 作为 O_2 、 NO_2 和 F_2 分子的传感器。

3 结语

本文采用密度泛函理论计算研究 NO_2 、 O_2 和 F_2 三种气体分子与 BNNTs 和碳掺杂 BNNTs 之间的相互作用。研究表明, O_2 、 NO_2 和 F_2 与 BNNTs 之间的相互作用比较强,对 BNNTs 的导电特性影响也比较大。碳掺杂 BNNTs 以后, O_2 、 NO_2 和 F_2 非常容易化学吸附在碳掺杂位,形成不同电子学特性的复合体系。因此, BNNTs 和碳掺杂 BNNTs 可以作为 O_2 、 NO_2 和 F_2 分子的新型传感器。

参考文献

- Rubio A, Corkill J L, Cohen M L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes[J]. *Physical Review B*, 1994, **49**(7): 5081–5084. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5081>
- Eslami M, Vahabi V, Peyghan A A. Sensing properties of BN nanotube toward carcinogenic 4-chloroaniline: a computational study[J]. *Physica E*, 2016, **76**: 6–11. DOI: 10.1016/j.physe.2015.09.043
- Kang J H, Sauti G, Park C, *et al.* Multifunctional electroactive nanocomposites based on piezoelectric boron nitride nanotubes[J]. *Acs Nano*, 2015, **9**(12): 11942–11950. DOI: 10.1021/acs.nano.5b04526
- Xu X G, Jiang J H, Leonid G, *et al.* Mid-infrared polaritonic coupling between boron nitride nanotubes and graphene[J]. *Acs Nano*, 2014, **8**(11): 11305–11312. DOI: 10.1021/nn504093g
- Kumar R, Parashar A. Atomistic modeling of BN nanofillers for mechanical and thermal properties: a review[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(1): 22–49. DOI: 10.1039/C5NR06917C
- Ahmad P, Khandaker M U, Amin Y M, *et al.* Low temperature synthesis of high quality BNNTs via argon supported thermal CVD[J]. *Ceramics International*, 2015, **41**(10): 15222–15226. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.102
- Ahmad P, Khandaker M U, Amin Y M. Synthesis of boron nitride nanotubes by argon supported thermal chemical vapor deposition[J]. *Physica E*, 2015, **67**: 33–37. DOI: 10.1016/j.physe.2014.11.003
- Lisa R, Ankan P. Computational design of an iridium based catalyst for releasing H_2 from hydrogenated BN nanotubes[J]. *Chemical Communications*, 2015, **51**(52): 10532–10535. DOI: 10.1039/C5CC02164B
- Paura E N C. CO_2 adsorption on single-walled boron nitride nanotubes containing vacancy defects[J]. *Rsc Advances*, 2015, **5**(35): 27412–27420. DOI: 10.1039/C4RA17336H
- Paura E N C, Cunha W F D, Martins J B L, *et al.* Carbon dioxide adsorption on doped boron nitride nanotubes[J]. *Rsc Advances*, 2014, **54**(54): 28249–28258. DOI: 10.1039/C4RA00432A
- Zhao T, Shi J, Huo M, *et al.* Electronic properties of C-doped boron nitride nanotubes studied by first-principles calculations[J]. *Physica E*, 2014, **64**(6): 123–128. DOI: 10.1016/j.physe.2014.07.016
- Verdinelli V, Germán E, Luna C R, *et al.* Theoretical study of hydrogen adsorption on Ru-decorated (8,0) single-walled carbon nanotube[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(48): 27672–27680. DOI: 10.1021/jp508183t
- Algharagholy L, Pope T, Algaliby Q, *et al.* Sensing single molecules with carbon-boron-nitride nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3**: 10273–10276. DOI: 10.1039/C5TC02284C
- Schimmenti R, Cortese R, Ferrante F, *et al.* Growth of sub-nanometric palladium clusters on boron nitride nanotubes: a DFT study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(3): 1750–1757. DOI: 10.1039/C5CP06625E
- Deng Z Y, Zhang J M, Xu K W. Adsorption of SO_2 molecule on doped (8,0) boron nitride nanotube: a first-principles study[J]. *Physica E*, 2016, **76**: 47–51. DOI: 10.1016/j.physe.2015.09.031
- Delley B. From molecules to solids with the DMol3 approach[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**(18): 7756–7764. DOI: 10.1063/1.1316015
- Liu H J, Chan C T, Liu Z Y, *et al.* Density functional study of oxygen adsorption on 4-Å carbon nanotubes[J]. *Physical Review B*, 2005, **72**(10): 075437. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.075437