

金原子掺杂的碳纳米管吸附 CO 气体的密度泛函理论研究*

张建东¹⁾ 杨春^{2)†} 陈元涛¹⁾ 张变霞³⁾ 邵文英³⁾

1) (青海师范大学化学系, 西宁 810008)

2) (四川师范大学, 可视化计算与虚拟现实四川省重点实验室, 成都 610068)

3) (辽宁庄河育才高级中学, 庄河 116400)

(2010年4月14日收到; 2011年1月16日收到修改稿)

鉴于碳纳米管复合材料具有较强气敏性, 该性质对于指导剧毒气体探测器的研发具有重要意义, 因此, 本文采用密度泛函方法对 CO 气体在本征、金原子掺杂(8,0)单壁碳纳米管的吸附行为进行研究. 通过对吸附体系的几何、电子结构研究表明, CO 分子在金原子掺杂的碳纳米管外壁的金原子位置处的吸附能力远大于 CO 在本征碳纳米管处的吸附, 此外, 还计算了两种典型位置的电子密度、态密度, 进一步支持了掺金碳纳米管对 CO 气体具有超强的敏感性, 因此, 金原子掺杂的碳纳米管有望成为探测 CO 气体的新一代气敏元件.

关键词: 碳纳米管, CO, 金原子, 掺杂

PACS: 61.48.De, 07.05.Tp, 68.35.Dv

1. 引言

单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNT)^[1], 由于其独特的机械、物理性能, 被国内外广泛研究. 尤其是碳纳米管对气体具有超强敏感的特性, 更是吸引了众多人的兴趣. 目前, 已有实验^[2,3]报道碳纳米管在探测二氧化氮、氨气、氧气等气体分子比现有的气敏元件, 有更快的反应速度和更低的探测极限, 同时, 理论上^[4,5]通过研究碳纳米管吸附分子前后的电子结构、电子转移等性质, 进一步证明了碳纳米管的气敏特性. 该性质对新一代气敏元件的开发有重要的指导作用, 尤其对剧毒气体探测器的研究具有重要意义, 而本征碳纳米管却无法探测生活中常见的 CO 这种剧毒气体的存在, 尽管 Al^[6], B^[7,8], Si^[9] 掺杂后的碳纳米管可以实现这一目的, 而最佳气敏材料的开发一直是人们探索的目标, 有研究^[10-13]表明金纳米粒子有很高的敏感性与导电性, 且有实验^[14-17]已经成功合成对生物分子有很高的灵敏度的金原子修饰的碳纳米管. 那么, 金原子掺杂的碳纳米管对 CO 气体是否有更高的气

敏性呢? 因此我们非常有必要运用可靠的理论计算^[18,19], 通过探讨金掺杂的碳纳米管对 CO 气体吸附时的电子特性, 来研究实验不能观测到的微观的物理化学信息, 为新一代气敏元件的研究提供理论指导.

2. 计算方法与物理模型

本文运用全电子线性组合原子轨道的密度泛函理论, 采用 DMol³ 模块完成计算. 计算过程采用局域梯度近似(LDA)^[8,20]中的 PBE(perdew burke and ernzerhof)^[17]交换相关函数(exchange-correlation(x-c) functional)^[20], 计算中价电子波函数用双数值基加极化(DNP)函数展开基组. 计算模型选用理论研究广泛采用的(8,0)半导体型的单壁碳纳米管, 2 × 2 × 0.8520 nm 超晶胞作为周期边界条件, 如图 1(a)所示, 其中包含 64 个碳原子, 在此基础上将其中的一个碳原子用金原子代替成为理想的金掺杂的碳纳米管(Au 掺杂的 SWCNT), 如图 1(b)所示, 图 1(c)为结构优化后的金原子掺杂的碳纳米管. 为了探讨 CO 和本征碳纳米管、金掺杂的碳纳米管的相互作用, 我们按照前人的研究^[6], 将 CO 分

* 国家自然科学基金(批准号:50942025)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chunyang_2000@263.net

子沿着与碳纳米管轴向垂直方向置入体系,分别以 O 原子、C 原子端接近碳纳米管两种构型进行计算,

其中 CO 分子初始位置距离最近原子(图 1 中标号为 1 的 C 原子)的距离为 0.3 nm.

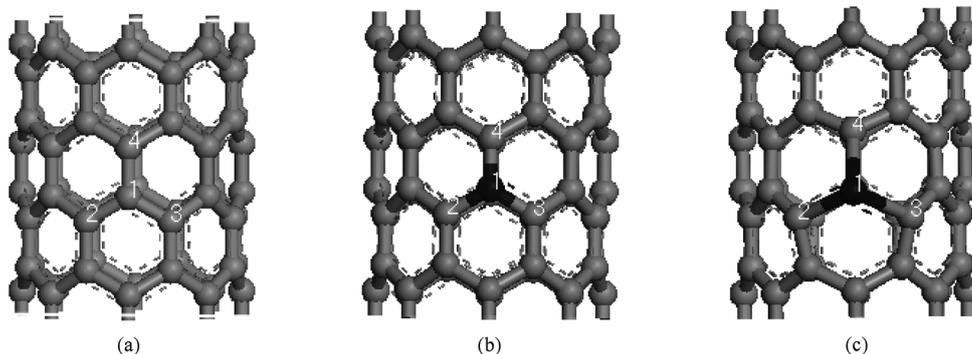


图 1 (8,0)半导体型碳纳米管(灰色为碳原子、黑色为金原子) (a)为本征的(8,0)半导体型碳纳米管;(b)理想的金原子掺杂的(8,0)半导体型碳纳米管;(c)优化后的金原子掺杂的(8,0)半导体型碳纳米管

3. 结果与讨论

3.1. 本征 SWCNT 和 Au 掺杂的 SWCNT 的几何构型分析

首先,在 CO 分子吸附前,对本征、有金原子掺杂的(8,0)半导体型 SWCNT 进行了结构优化,在整个过程中,体系能量呈下降趋势,Au 掺杂的 SWCNT 最终收敛结构如图 1(c),与图 1(b)理想结构比较,优化后的几何构型发生显著变化,金原子突出于碳纳米管表面,在掺杂位置附近增大了碳纳米管直径,同时由表 1 结构参数分析,金原子掺杂结构优化后标号为 1,2,3,4 原子间的键长 C1—C2 从 0.1424 nm 增加到 0.2041 nm,而 C1—C4 的键长从 0.1413 nm 增加到 0.1931 nm,与文献[6]非常符合,表明我们的计算是可靠的.

3.2. CO 在本征 SWCNT 和金掺杂的 SWCNT 上吸附的电子结构分析

为了研究 CO 与本征 SWCNT、金掺杂的 SWCNT 的相互作用,其吸附能(E_b)定义如下:

$$E_b = E_{\text{SWCNT}} + E_{\text{CO}} - E_{\text{CO-SWCNT}},$$

这里 $E_{\text{CO-SWCNT}}$ 是 CO 分子吸附在本征 SWCNT 或金原子掺杂的 SWCNT 表面时体系的总能量, E_{SWCNT} 是本征的或金掺杂的 SWCNT 的能量, E_{CO} 是一个 CO 分子的能量.同时,为了研究 CO 分子吸附前后碳纳米管电导率的改变,我们对吸附模型进行密立根(milliken)布居分析,得到从 CO 分子到本征或金掺

杂的 SWCNT 的净电荷转移(吸附在 SWCNT 上的 CO 分子与孤立 CO 分子的电荷差,用 Q_T ^[7]表示),其相关信息见表 1.当 CO 向着本征的(8,0) SWCNT 吸附时,优化后两种典型的吸附构型,分别如图 2(a1),(a2)所示,其中(a1)为 CO 分子中的氧原子端吸附碳纳米管,(a2)为 CO 分子中的碳原子端吸附碳纳米管构型.在(a1)中 CO 分子中的碳原子与距离碳纳米管表面最近碳原子间的距离为 0.2922 nm(由于优化后 CO 分子中氧原子与标号为 1 的碳原子距离为 0.3371 nm,可见 C、O 原子间无明显相互作用,故未在图中标出),其吸附能为 0.13 eV,(a2)中 CO 分子中的碳原子与碳纳米管表面最近碳原子间的距离为 0.2868 nm,吸附能为 0.15 eV,而 C—C 原子间的范德华半径之和为 0.2500 nm,且由表 1 数据分析,CO 吸附在本征的 SWCNT 前后的构型中,各原子间键长无明显变化.可见 CO 分子与(8,0)半导体型 SWCNT 间属于较弱范德华力在作用.同时图 2(a1),(a2)处的 Q_T 分别为 0.005,0.004,可见 CO 与 SWCNT 间无明显的电荷转移,这些较小 E_b , Q_T 值和较大的键长均表明在 CO 气体本征碳纳米管上是弱的物理吸附,同时也表明碳纳米管对 CO 气体不够敏感.但是当 CO 分子与金原子掺杂的碳纳米管相互作用时,碳纳米管的性质发生了显著地改变,其吸附构型,如图 2(b1),(b2)所示,分别是 CO 分子中的 O 原子、C 原子接近碳纳米管,其中 CO 与 Au 掺杂的 SWCNT 中金原子的距离分别为 0.2295 nm,0.1959 nm,远小于没有掺杂的碳纳米管吸附距离,与金、碳原子间的共价半径之和为 0.2212 nm 非常接近;且

其吸附能分别为 2.1 eV 和 1.88 eV, 远大于在本征碳纳米管的吸附能, 同时从电荷转移 Q_T 分析, 在图 2 (b1), (b2) 两种构型中, 分别为 0.17, 0.23, 表明 CO 与金掺杂的碳纳米管之间发生了较为明显的电荷转移, 这些较大 E_b , Q_T 值和较小的键长均表明在 CO 气体本征碳纳米管上属于较强的化学吸附. 而 Jhi 等人采用 DFT, LDA 理论研究表明^[4]气体分子与 (8,0) SWCNT 作用时, 电导率改变的根本原因是从 SWCNT 转移到气体的电荷

数接近 0.1 是造成, 因此, 在金原子掺杂的碳纳米管吸附 CO 中, 其吸附能与电荷转移显著大于上述吸附在 SWCNT 时的情况. 因此, 我们推测金掺杂的碳纳米管暴露在 CO 气体中, 碳纳米管的电导率一定会发生显著改变. 同时, 金掺杂的碳纳米管在吸附 CO 分子时, 其吸附能、电荷转移量均大于 B, Al, Si 掺杂时的情况. 综上所述, 金掺杂的碳纳米管对 CO 气体更为敏感, 有望成为探测 CO 气体的最佳气敏元件.

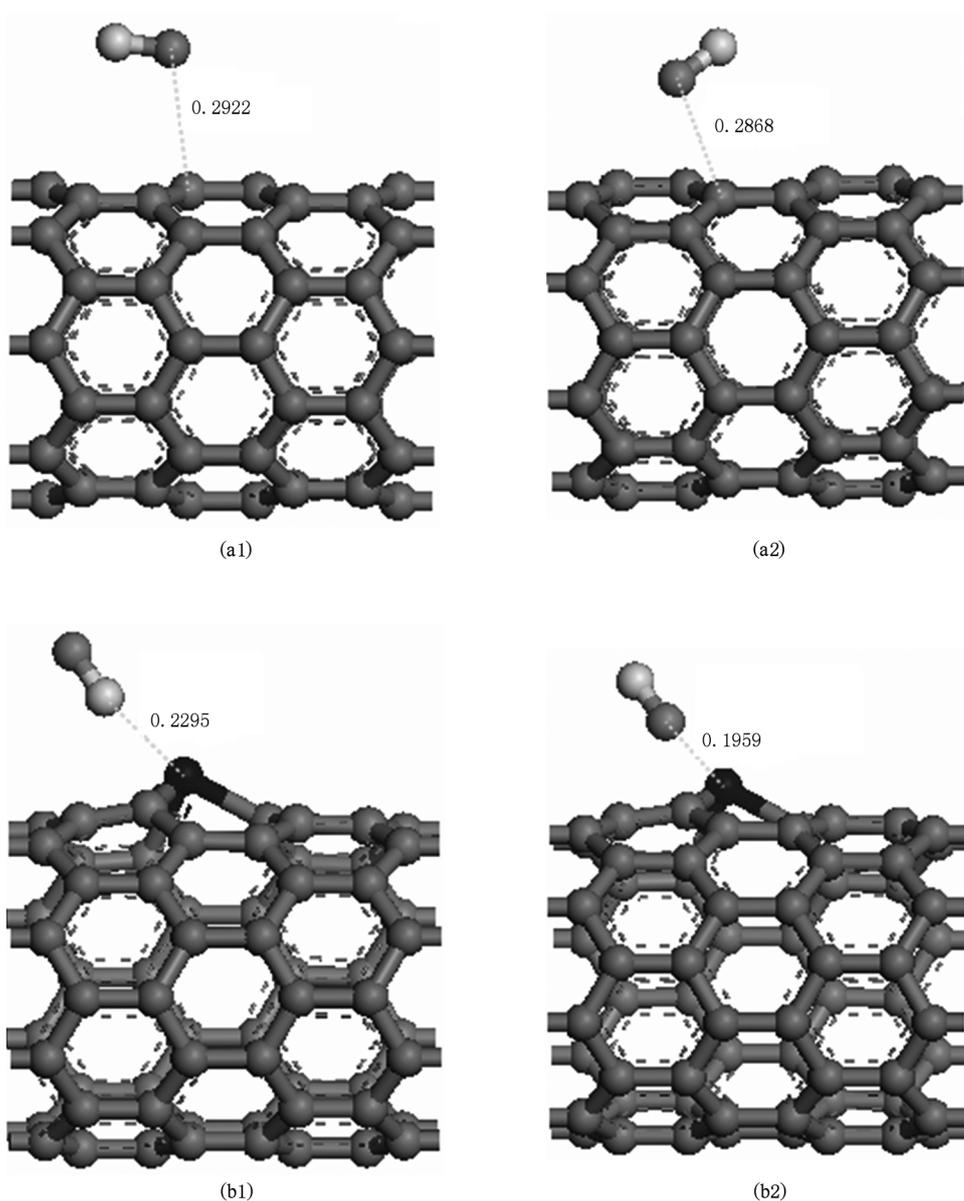


图2 CO 吸附在本征、有 Au 掺杂的 SWCNT 的几何构型 (灰色为碳原子、黑色为金原子、白色为氧原子. 图中数值为原子间的距离, 单位: nm) (a1) 为 CO 分子中的 O 原子接近本征 SWCNT; (a2) 为 CO 分子中的 C 原子接近本征的 SWCNT; (b1) 为 CO 分子中的 O 原子接近 Au 掺杂的 SWCNT; (b2) 为 CO 分子中的 C 原子接近 Au 掺杂的 SWCNT

表1 SWCNT, Au 掺杂的 SWCNT, CO—SWCNT, CO-Au-掺杂的 SWCNT 的计算数据

体系	结构	键	键长/nm	吸附能 E_a /eV	距离/nm	净电荷 (Q_T)
SWCNT	a	C1—C2	0.1424			
		C1—C3	0.1424			
		C1—C4	0.1413			
SWCNT-OC	a1	C1—C2	0.1424	0.13	0.2922	0.004
		C1—C3	0.1424			
		C1—C4	0.1414			
SWCNT-CO	a2	C1—C2	0.1425	0.15	0.2868	0.005
		C1—C3	0.1425			
		C1—C4	0.1414			
SWCNT-Au	b	Au—C2	0.2041			
		Au—C3	0.2042			
		Au—C4	0.1931			
SWCNT-Au-OC	b1	Au—C2	0.2077	1.88	0.2295	0.17
		Au—C3	0.2074			
		Au—C4	0.1931			
SWCNT-Au-CO	b2	Au—C2	0.2118	2.10	0.1959	0.23
		Au—C3	0.2120			
		Au—C4	0.1946			

3.3. 电子密度分析

为了进一步研究金掺杂碳纳米管吸附 CO 分子电子特性的改变,同时便于比较图 2(a1) CO 与本征的碳纳米管、(b1)与有金原子掺杂的碳纳米管吸附情况时的电子密度进行计算,其电子密度轮廓图如图 3(a),(b)所示,明亮的区域代表电子富集区,当形成化学键时电子密度发生有效重叠. 在图 3(a)

中 CO 与碳纳米管顶位间的电子密度值 (field value) 在 1.000×10^{-1} 附近,碳原子与 SWCNT 电子密度未发生有效重叠,显然 CO 与 SWCNT 间形成的是物理吸附. 而在图 3(b)中 CO 与 SWCNT 间电子密度值在 2.000×10^{-1} 附近,发生了有效重叠,存在较强的相互作用,可见其形成的是化学吸附. 与上述分析一致,金掺杂的碳纳米管对 CO 气体有较强的敏感性.

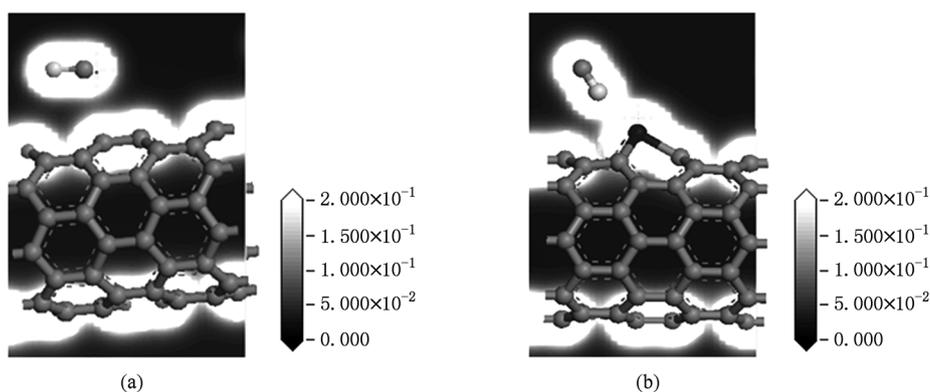


图3 电子密度轮廓图 (a) CO 吸附在本征 SWCNT(通过碳、CO 原子的横截面);(b) CO 吸附在金原子掺杂的 SWCNT(通过金、CO 原子的横截面)

3.4 电子态密度 (DOS) 分析

同时,我们对本征、金原子掺杂碳纳米管对 CO

气体吸附时的态密度变化情况进行相关分析,如图 4(a),(c)分别为本征碳纳米管及其吸附 CO 时的 DOS 图,图 4(b),(d)分别为金原子掺杂的碳纳米

管及其吸附 CO 时的 DOS 图. 从图 4(a), (c) 中, 我们看出 CO 气体吸附前后, 其体系在费米能级处的态密度没有明显的改变; 而对于金原子掺杂的碳纳米管图 4(b), (d) 中, 不仅态密度的最高峰转移到了费米能级的上方, 而且态密度的值也发生了显著

变化, 使其体系的电导率大大增加, 因此通过比较金原子掺杂的碳纳米管吸附 CO 前后电导率的变化, 就可以确定是否有 CO 这种有毒气体存在, 因此金原子掺杂的碳纳米管有望成为探测 CO 气体的新一代气敏元件.

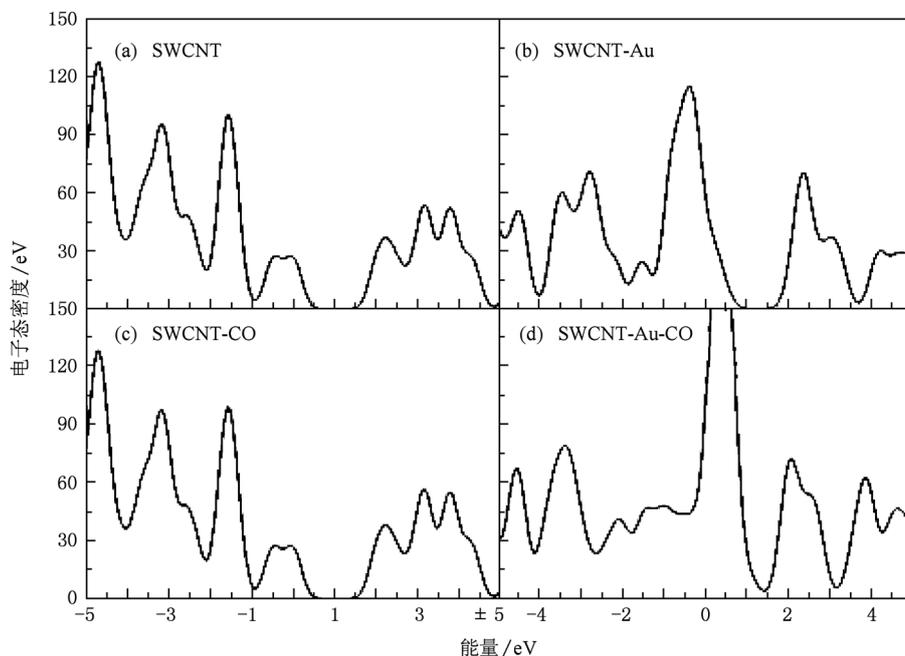


图4 电子态密度图 (a), (c) 分别为本征碳纳米管及吸附 CO 时的 DOS 图; (b), (d) 分别为金原子掺杂的碳纳米管及吸附 CO 时的 DOS 图

4. 结 论

本文采用密度泛函方法对金原子掺杂的碳纳米管吸附 CO 分子的电子结构进行了详细研究.

结果表明, 金原子掺杂后的碳纳米管上吸附 CO 分子时, 二者电子密度发生有效重叠, 且其吸附能、电荷转移均大于 B, Al, Si 掺杂时的情况. 故金掺杂的碳纳米管有望成为 CO 气体分子的最佳探测器.

- [1] Lijima S 1991 *Nature*. **354** 56
- [2] Kong J, Franklin N R, Zhou C W, Chapline M G, Peng S, Cho K J, Dai H J 2000 *Science*. **287** 622
- [3] Collins P G, Bradley K, Ishigami M, Zettl A 2000 *Science* **287** 1801
- [4] Jhi S H, Louie S G, Cohen M L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1710
- [5] Zhao J J, Buldam A, Han J, Lu J P 2002 *Nanotechnology* **13** 195
- [6] Wang R X, Zhang D J, Sun W Q, Han Z, Liu C B 2007 *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **806** 93
- [7] Peng S, Cho K 2003 *Nano Lett.* **3** 513
- [8] Zhang Y M, Zhang D J, Liu C B 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 4671
- [9] Wu R Q, Yang M, Lu Y H, Feng Y P, Huang Z G, Wu Q Y 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 15985
- [10] Daniel M C, Astruc D 2004 *Chem. Rev.* **104** 293
- [11] Tansil N C, Gao Z 2006 *Nanotoday* **1** 28
- [12] Thaxton C S, Georganopoulou D G, Mirkin C A 2006 *Clin. Chim. Acta* **363** 120
- [13] Zhang Z L, Pang D W, Yuan H, Cai R X, Abruna H D 2005 *Bioanal. Chem.* **381** 833
- [14] Jiang L, Gao L 2003 *Carbon* **41** 2923
- [15] Liu L, Wang T, Li J, Guo Z X, Dai L, Zhang D, Zhu D 2002 *Chem. Phys. Lett.* **367** 747
- [16] Ma X, Li X, Lun N, Wen S 2006 *Mater. Chem. Phys.* **97** 351
- [17] Zhang Y, Franklin N W, Chen R J, Dai H 2000 *Chem. Phys. Lett.* **331** 35

- [18] Gao H, Zhu W H, Tang C M, Geng F F, Yao C D, Xu Y L, Deng K M 2010 *Acta Phy. Sin.* **59** 1707 (in Chinese) [高虹、朱卫华、唐春梅、耿芳芳、姚长达、徐云玲、邓开明 2010 物理学报 **59** 1707]
- [19] Cao L, Zhang W H, Cheng T X, Han Y Y, Xu F Q, Zhu J F, Yan W S, Xu Y, Wang F 2010 *Acta Phy. Sin.* **59** 1681 (in Chinese) [曹亮、张文华、陈铁铮、韩玉岩、徐法强、朱俊发、闫文盛、许杨、王峰 2010 物理学报 **59** 1681]
- [20] Zhao Q, Nardelli M B, Lu W, Bernholc J 2005 *Nano. Lett.* **5** 847

A density functional theory study of absorption behavior of CO on Au-doped single-walled carbon nanotubes*

Zhang Jian-Dong¹⁾ Yang Chun^{2)†} Chen Yuan-Tao¹⁾ Zhang Bian-Xia³⁾ Shao Wen-Ying³⁾

¹⁾(College of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008, China)

²⁾(Visual Computing and Virtual Reality Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Normal University, Chendu 610068, China)

³⁾(Liaoning Yu Cai High School, Zhuanghe 116400, China)

(Received 14 April 2010; revised manuscript received 16 January 2011)

Abstract

The absorption behaviors of CO on the (8,0) semiconducting intrinsic and gold doped (Au-doped) single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are investigated by the density functional theory because superior sensitivity of carbon nanotube to many toxic gases becomes a field of growing interest. It is shown that CO molecules can be absorbed to Au atoms on the wall of Au-doped SWCNT with a binding energy as high as 2.1 eV, and can attract larger charge transfer 0.23. Compared with the intrinsic SWCNT, the Au-doped SWCNT presents a high sensitivity to CO in terms of the calculated geometrical structures and electronic properties. Furthermore, the calculated electron densities of two representative adsorption positions show that Au-doped SWCNT electron clouds overlap more on the top of carbon adsorbed CO. By comparison with the oxygen absorption on SWCNT, we infer that the molecular CO absorbed on Au-doped SWCNT can induce significant change in the conductivity of SWCNT. So Au-doped SWCNT is expected to be a potential candidate for detecting the presence of CO.

Keywords: carbon nanotube, CO, Au, doped

PACS: 61.48.De, 07.05.Tp, 68.35.Dv

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50942025).

† Corresponding author. E-mail: chunyang_2000@263.net