

基于密度泛函理论研究掺杂 Pd 石墨烯吸附 O₂ 及 CO*

孙建平[†] 缪应蒙 曹相春

(华北电力大学电气与电子工程学院, 北京 102206)

(2012 年 8 月 14 日收到; 2012 年 9 月 9 日收到修改稿)

基于第一性原理的密度泛函理论研究了单个 O₂ 和 CO 气体分子吸附于本征石墨烯和掺杂钯 (Pd) 的石墨烯的体系, 通过石墨烯掺 Pd 前后气体分子的吸附能、电荷转移及能带和态密度的计算, 发现掺 Pd 后气体分子吸附能和电荷转移显著增大, 这是由于 Pd 的掺杂, 在本征石墨烯能带中引入了杂质能级, 增强了石墨烯和吸附气体分子间的相互作用; 氧化性气体 O₂ 和还原性气体 CO 吸附对石墨烯体系能带结构和态密度的影响明显不同, 本征石墨烯吸附 O₂ 后, 费米能级附近态密度变大, 掺 Pd 后在一定程度变小; 吸附还原性的 CO 后, 石墨烯费米能级附近态密度几乎没有改变, 表明掺杂 Pd 不会影响石墨烯对 CO 的气体灵敏度, 但由于 CO 对石墨烯的吸附能增大, 可以提高石墨烯对还原性气体的气敏响应速度.

关键词: 石墨烯, Pd 掺杂, 吸附, 密度泛函

PACS: 63.20.dk, 71.15.Mb, 73.22.Pr, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.62.036301

1 引言

石墨烯由于其独特的二维蜂窝状平面结构, 优异的电学特性、良好的透光性及其机械性能在科学界引起了广泛关注^[1-3]. 石墨烯在集成电路、超级电容、透明导电膜以及气体传感器方面的广泛应用前景^[4-7], 吸引着科学家为之不懈努力. 石墨烯气体传感器的工作原理是, 当气体分子吸附到石墨烯表面时, 气体分子和石墨烯之间会发生电荷的转移, 使载流子电子或空穴密度发生变化, 进而改变石墨烯的电导率. 由于石墨烯的二维平面结构使其具有极大的比表面积, 这使得石墨烯在吸附气体分子时可以具有很高的灵敏度. 此外, 石墨烯具有良好的导电性, 这使得石墨烯即使有载流子热运动时也具有较低的约翰逊噪声. 另外, 石墨烯由于具有周期性的六元环结构, 几乎没有晶格缺陷, 保证了石墨烯器件在进行热开关时具有较低的 $1/f$ 噪声, 这使得石墨烯可以实现单个气体分子的检测^[6].

关于石墨烯吸附和气敏体特性的实验及理论研究工作很多, Schedin 等^[6] 采用实验的方法, 证明了本征石墨烯对于不同浓度的 NH₃, CO, H₂O, CO₂ 均具有一定的灵敏度. Wehling 等^[8] 采用实验的方法研究了本征石墨烯吸附 NO₂ 和 N₂O₄, 发现石墨烯对于开壳电子结构的 NO₂ 表现出很强的吸附特性, NO₂ 在其中起着受主杂质的作用, 而对于具有闭合电子结构的 N₂O₄, 石墨烯则表现出了较弱的吸附作用. Leenaerts 等^[9] 采用 DFT 计算的方法研究石墨烯吸附 H₂O, NH₃, CO, NO₂, NO 也得到了相同的结论. Huang 等^[10] 采用第一性原理计算的方法研究了石墨烯吸附气体分子 CO, NO, NO₂, O₂, N₂, CO₂ 和 NH₃, 发现扶手椅型石墨烯纳米带对 NH₃ 表现出了较强的气敏特性. 大量研究表明, 由于石墨烯中碳原子的化学惰性, 使得本征石墨烯对气体分子的吸附作用较弱, 特别是对一些还原性气体, 这不利于石墨烯对气体分子的检测, 通过掺杂和引入缺陷等方式改善石墨烯对气体分子的吸附特性成为研究的关注点. Zhang 等^[11] 采用第一

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 12MS26) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: sunjp@ncepu.edu.cn

性原理计算的方法研究了石墨烯吸附 HF, 表明本征石墨烯对 HF 的吸附具有一定的敏感性, 但吸附作用属于较弱的物理吸附, 而通过掺杂 Al, 则可以使吸附作用大大增强. Dai 等^[12] 采用 DFT 计算分别研究了掺杂 B, N, Al, S 的石墨烯吸附常见的气体分子, 表明掺 S 和掺 B 的石墨烯可以很好的检测 NO 和 NO₂, 而掺 Al 的石墨烯对大多数气体分子, 包括 O₂ 在内都具有很好的气敏特性. 胡小会等^[13] 采用 DFT 计算方法研究了金掺杂的锯齿形石墨烯纳米带的电学特性, 发现通过改变掺杂金的浓度可以得到具有半导体特性, 半金属特性, 以及金属特性的石墨烯纳米带. Chung 等^[14] 采用实验的方法, 用臭氧对本征石墨烯进行处理, 进而吸附 NO₂, 结果表明臭氧处理过的石墨烯对 NO₂ 的检测具有高敏感性. 最近有理论研究过渡金属掺杂的石墨烯对气体分子的吸附, Zhou 和 Lux^[15] 采用 DFT 方法研究了石墨烯掺杂 Pt, Fe, Cu 吸附 CO, NO₂ 等气体, 计算结果表明通过掺杂确实可以提高石墨烯吸附气体分子的反应活性.

贵金属 Pd 常用于掺杂氧化物半导体气敏材料如 SnO₂, 提高气体传感器灵敏度, 而其用在石墨烯中的研究较少, 而 O₂ 和 CO 作为最常见的氧化性气体和还原性气体, 具有一定代表性. 本文采用基于第一性原理的密度泛函理论方法, 研究石墨烯掺杂 Pd 后分别吸附 O₂ 和 CO, 重点在不同体系的吸附构型、石墨烯掺杂 Pd 后吸附体系电学性质的变化, 结果表明 Pd 对于石墨烯吸附气体分子具有很好的催化作用, 当它掺在石墨烯表面时, 可以大大提高石墨烯的反应活性, 缩短响应时间, 有效改善气敏特性, 这对于研究石墨烯在气体传感器领域的应用具有参考价值.

1.1 计算方法

采用基于第一性原理的自旋极化密度泛函理论构架下的 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件包对石墨烯吸附体系进行电子特性的计算. 选用 PAW 赝势来描述离子实与电子间的相互作用, 由于局域密度近似 (LDA) 在计算时高估了体系的键能, 低估了平衡时的键距离, 所以能量交换关联能函数采用 PBE 形式的广义梯度近似 (GGA). 结构优化和计算时采用截断能为 500 eV 的平面波基组展开, 在布里渊区积分计算时采用了 VASP 软件推荐的原点在 Γ 点的 Monkhorst-Pack 型网格, k 点取值为 $11 \times 11 \times 1$, 能量收敛到 0.01 eV 以内, 弛

豫计算时核运动收敛精度取为 (EDIFFG)-0.02. 石墨烯原胞选用 $5 \times 5 \times 1$ 共 50 个原子, C 方向上真空层厚度取 20 Å 以避免石墨烯层间干扰. 通过计算本征石墨烯的能带和态密度对算法的有效性进行验证, 结果表明, 石墨烯属于零带隙半金属材料, 在费米能级处态密度几乎为零, 和理论及文献 [16] 结果一致, 证明采用该算法进行石墨烯吸附体系的计算是适宜的.

体系吸附能 E_{ad} 定义为

$$E_{ad} = E_{molecule} + E_{graphene} - E_{molecule+graphene}, \quad (1)$$

其中, $E_{molecule}$ 为单个气体分子的能量, $E_{graphene}$ 为本征石墨烯或掺杂 Pd 的石墨烯的能量, $E_{molecule+graphene}$ 为吸附体系的能量.

体系差分电荷密度定义为

$$\Delta\rho = \rho_{molecular+graphene} - (\rho_{graphene} + \rho_{molecular}), \quad (2)$$

其中, $\rho_{molecular+graphene}$ 表示吸附体系的电荷密度, $\rho_{graphene}$ 表示石墨烯或石墨烯掺杂钯的电荷密度, $\rho_{molecular}$ 表示单个气体分子的电荷密度.

体系的电荷转移 ΔQ 计算方法为: 采用 bader 电荷分析^[17] 得到体系中每个原子的电荷量, 通过累加, 进而可以得到总体系的电荷量. 对于本征石墨烯吸附气体分子, 通过计算吸附的气体分子前后电荷量的变化, 即可得到电荷转移量.

2 结果与讨论

2.1 本征石墨烯、掺杂 Pd 的石墨烯吸附 O₂

本征石墨烯吸附单个 O₂, 需要考虑三个吸附位置: H 点, 在碳环的中心; B 点, 在 C—C 键的中心; T 点, 在碳原子上方, 在每一个可能的吸附点上, O₂ 的 O—O 键可能平行于石墨烯平面, 也可能垂直于石墨烯平面. 通过采用自动优化方法, 在每一个吸附点上分别对 O₂ 平行于石墨烯平面、垂直于石墨烯平面的情况进行计算, 结果表明, 当 O₂ 吸附在碳原子正上方, 即 T 点, O—O 键垂直于石墨烯平面时, 体系有最小能量, 即体系达到最稳定的状态, 如图 1(a) 所示. O₂ 的键长 O—O 为 1.31 Å, O₂ 距离石墨烯平面的距离为 2.92 Å, 吸附能为 0.19 eV; 由 bader 电荷分析知, 从本征石墨烯转移到 O₂ 的电荷为 0.2443 e, 电荷分布如图 1(b) 所示. 表明纯净的石墨烯对 O₂ 分子为物理吸附.

石墨烯掺杂 Pd 原子, Pd 的位置需要考虑到 H 点, 在碳环的中心; B 点, 在 C—C 键的中心; T 点, 在

碳原子上方. 采用自动优化方法对石墨烯掺 Pd 体系进行结构优化, 计算结果表明, 当 Pd 原子位于 T 点, C—Pd 键长为 2.20 Å 时, 体系对应有最小能量. Pd 在石墨烯上的吸附能为 1.006 eV, 由 bader 电荷分析知, 由 Pd 转移到石墨烯上的电荷为 0.2259 e.

石墨烯掺杂 Pd 后吸附 O_2 , 同样, O_2 需要考虑平行于石墨烯平面和垂直于石墨烯平面两种情况, 采用自动优化方法分别对两种吸附情况进行计算, 结果为 Pd 原子位于碳原子上方, O_2 平行于石墨烯平面吸附在 Pd 原子上, 此时体系有最小能量. C—Pd 键长为 2.24 Å, 氧原子到 Pd 的距离为 1.83 Å, O_2 的 O—O 键长为 1.40 Å, 结构如图 2(a) 所示,

相比于本征石墨烯吸附 O_2 , O—O 键增长 0.09 Å, 说明由于 Pd 的作用, O_2 中氧原子间的相互作用力有所减弱, 符合催化剂的催化机理. 吸附体系电荷分布如图 2(b) 所示, 吸附能为 2.08 eV. O_2 吸附到掺杂 Pd 的石墨烯上, 电荷转移明显增大. 分析数据发现, 石墨烯—Pd— O_2 体系中 Pd 上减少的电荷量为 0.6341 e, 而 O_2 增加的电荷转移量为 0.6280 e, 因此电荷是从 Pd 原子转移到 O_2 原子, Pd 上的电荷还有 0.0061 e 转移到石墨烯上. O_2 吸附 Pd 后, C—Pd 键长从 2.20 Å 增加到 2.24 Å, 表明吸附气体在一定程度上削弱了 Pd 和石墨烯间的键合.

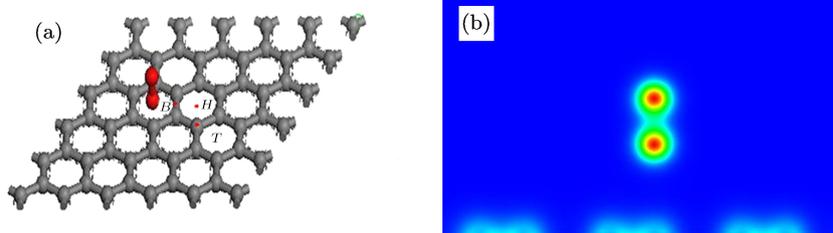


图 1 (a) 本征石墨烯吸附 O_2 结构; (b) 本征石墨烯吸附 O_2 分子电荷分布

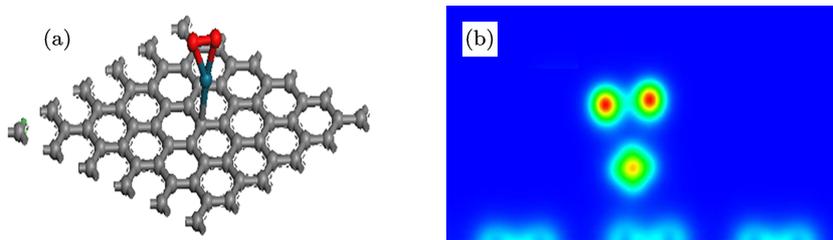


图 2 (a) 石墨烯掺 Pd 吸附 O_2 结构; (b) 石墨烯掺 Pd 吸附 O_2 电荷分布

采用 VASP 软件对本征石墨烯, 石墨烯吸附 O_2 , 掺杂 Pd 的石墨烯吸附 O_2 的能带和态密度进行计算. 结果表明, $T = 0$ K 时, 纯净的石墨烯在 K 点带隙为零, 在费米能级处, 态密度接近于零, 能带和态密度如图 3(a), (c) 所示, 为半金属特性, 这与文献 [18, 19] 用紧束缚方法计算得到的结论相一致, 证明我们选取的计算方法和参数设置可靠. 通过 Pd 掺杂使得石墨烯的能带和态密度均有所改变, 如图 3(b), (c) 所示. 从吸附能来看, Pd 和石墨烯存在比

较强的相互作用, 文献 [20] 认为石墨烯吸附 Pd 属于共价性的化学吸附, 与离子性吸附不同, 转移电荷应该是局域在共价键区域无法注入石墨烯能带, 因而不能引起费米能级的移动. 图 3(c) 给出的掺 Pd 石墨烯 DOS 图表明, 掺杂后体系费米能级仍在 Dirac point 未改变. 这主要是由于 bader 电荷分析采用空间电荷密度积分得到的电荷转移量, 和由体系 DOS 得到的电荷转移物理意义有所不同, 所以未能体现在费米能级的位移上.

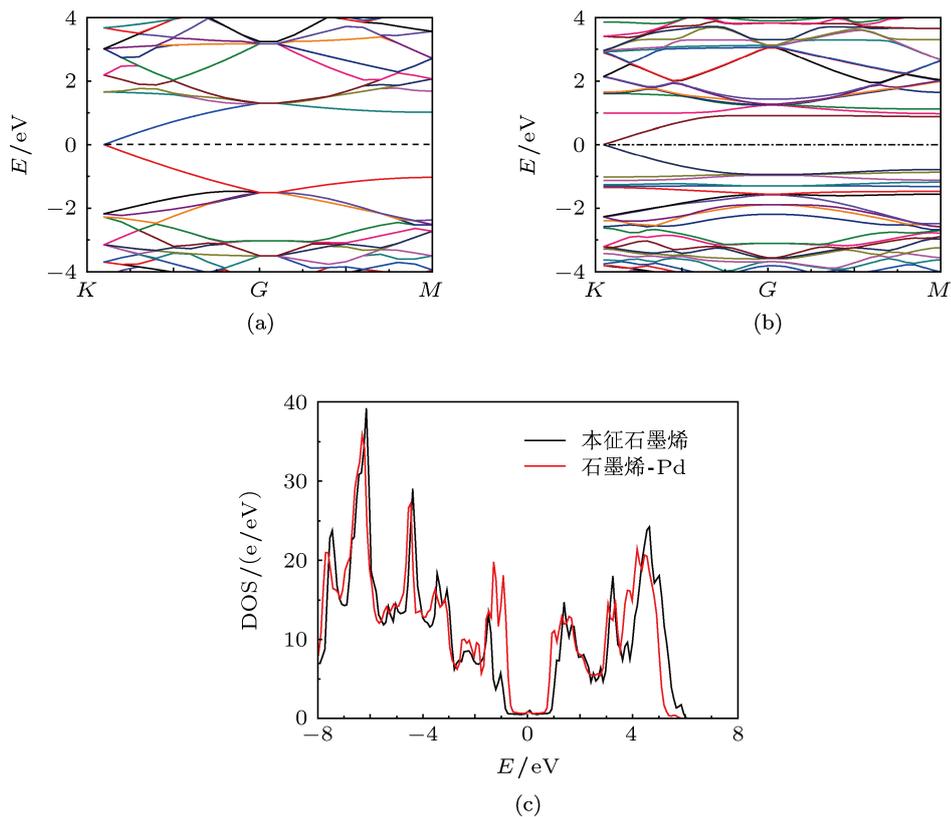


图3 (a) 本征石墨烯能带; (b) 石墨烯掺 Pd 后体系的能带; (c) 本征石墨烯, 掺杂 Pd 的石墨烯态密度

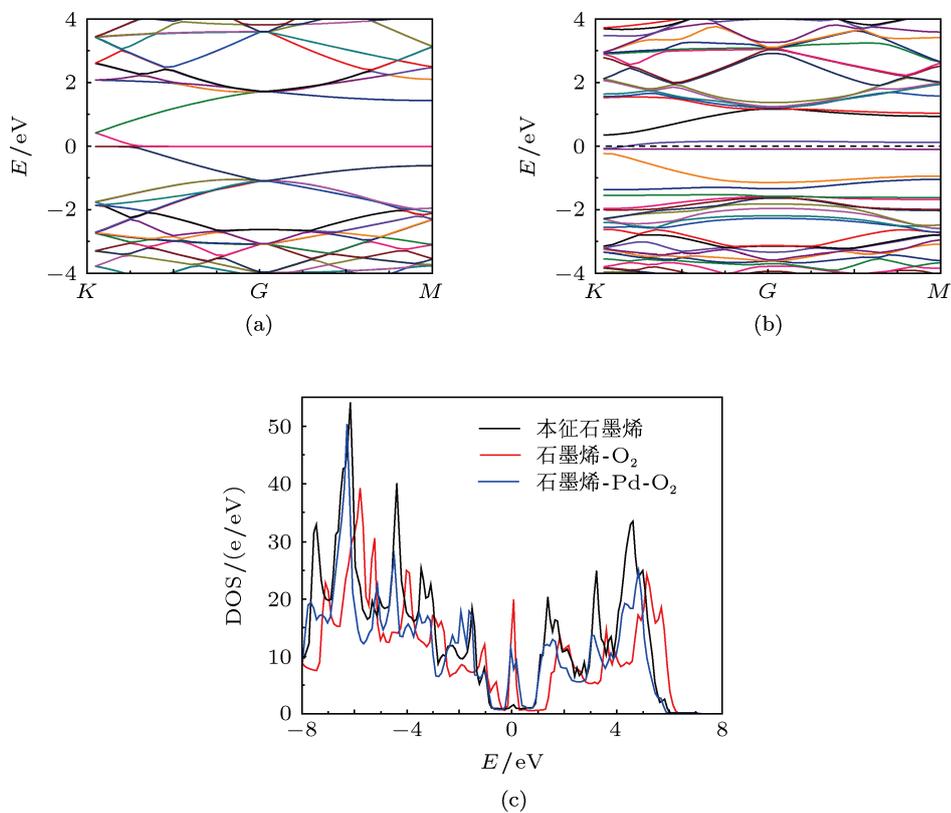


图4 (a) 本征石墨烯吸附 O_2 能带; (b) 掺杂 Pd 的石墨烯吸附 O_2 能带; (c) 本征石墨烯 (黑色曲线)、石墨烯掺 Pd 前 (红色曲线)、后 (蓝色曲线) 吸附 O_2 态密度

图 4(a) 为本征石墨烯吸附 O_2 能带, 相比于本征石墨烯的能带, 费米能级下移进入价带, 并且在费米能级处产生了新的能级, O_2 在吸附过程中得到了电子, 表现出典型的 p 型掺杂特性. 图 4(b) 为石墨烯掺杂 Pd 后吸附 O_2 的能带图, 掺杂 Pd 后, 石墨烯吸附体系在 K 点出现了 0.15 eV 的禁带, 在禁带之间出现了杂质能级, 通过对比知, 此条能带是由氧原子引入的, 应该属于定域的杂质态. 由图 4(c) 电子态密度曲线可知, 石墨烯掺杂 Pd 吸附 O_2 相比于本征石墨烯吸附 O_2 , 在费米能级处态密度减少. 在这里我们对石墨烯吸附体系的导电性进行粗略估计, 石墨烯吸附体系的电导率取决于费米能级处载流子的浓度、种类以及迁移率. 对于 n 型导电特性的体系, 参与导电的载流子主要是电子, 通过对态密度曲线从狄拉克点到费米能级进行积分, 即可得到载流子电子的浓度; 对于 p 型导电特性的体系, 参与导电的载流子主要是空穴, 通过对态密度曲线从费米能级到狄拉克点进行积分, 即可得到载流子空穴的浓度. 由于在石墨烯体系中载流子常采用弹道运输的方式运动, 忽略缺陷及杂质引起的晶格散射, 可以认为载流子电子和空穴的迁移率近似相等, 不因掺杂而改变, 由电导计算公式 $\sigma = ne\mu$ 计算掺杂 Pd 前后石墨烯吸附 O_2 体系电导率比值 σ_1/σ_2 知, 相比于本征石墨烯吸附 O_2 , 掺杂 Pd 后石墨烯吸附 O_2 体系电导率约为原来的 1/3

倍. 其中, n 表示体系的载流子密度, e 表示一个单位电荷量, μ 表示载流子迁移率, σ_1 为本征石墨烯吸附 O_2 体系的电导率, σ_2 掺杂 Pd 后石墨烯吸附 O_2 体系的电导率.

2.2 本征石墨烯、掺杂 Pd 的石墨烯吸附 CO

本征石墨烯吸附 CO, 采用相同的 O_2 吸附石墨烯的优化方法, 结果表明, 当 CO 的 C—O 键平行于石墨烯平面, CO 距离石墨烯平面距离为 3.40 Å 时, 体系有最小能量, 即体系达到最稳定的状态, 如图 5(a) 所示. CO 的 C—O 键长为 1.16 Å, 吸附能为 0.01 eV; 由 bader 电荷分析知, 从 CO 转移到石墨烯的电荷为 0.0081 e, 电荷分布如图 5(b) 所示. 说明本征石墨烯对 CO 的吸附能力比较弱, 气敏特性不显著.

石墨烯掺杂 Pd 后吸附 CO, 对于 CO 的配置需要考虑平行于石墨烯平面和垂直于石墨烯平面两种情况. 对于 CO 垂直吸附情况, 还需考虑 CO 分子中碳原子向上和向下两种情况. 采用自动优化方法分别对三种吸附情况进行计算, 结果为当 Pd 原子位于碳原子上方, CO 垂直于石墨烯平面, 且碳原子向下吸附在 Pd 原子上, 结构如图 6(a) 所示, 此时体系有最小能量. CO 碳原子到 Pd 的距离为 1.87 Å, Pd 到石墨烯之间的距离为 2.32 Å, CO 的 C—O 键长为 1.17 Å, CO 吸附到掺杂 Pd 的石墨烯上, 电荷

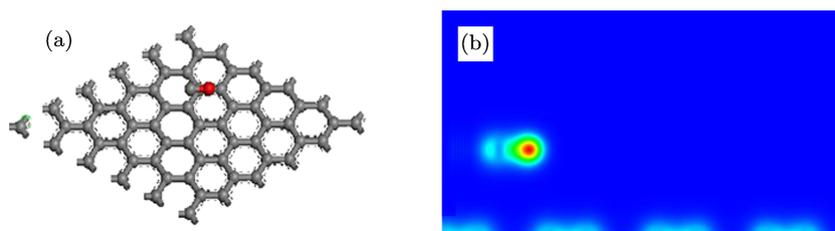


图 5 (a) 本征石墨烯吸附 CO 结构; (b) 本征石墨烯吸附 CO 电荷分布

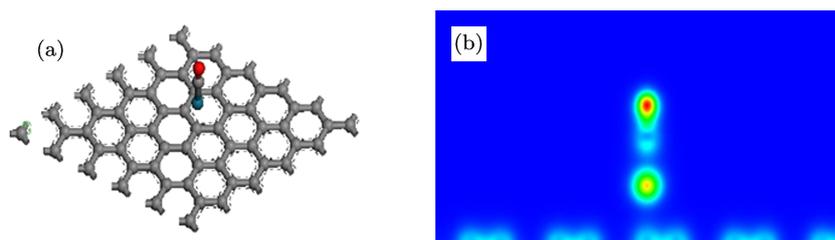


图 6 (a) 石墨烯掺 Pd 吸附 CO 结构; (b) 石墨烯掺 Pd 吸附 CO 电荷分布

转移也明显增大. 分析数据表明, 石墨烯-Pd-CO 体系中 Pd 上减少的电荷量为 0.2972 e, 而 CO 增加的电荷量为 0.2449 e, 因此电荷是从 Pd 转移到 CO, Pd 上的电荷还有 0.0523 e 转移到了石墨烯上. 体系电荷分布如图 6(b) 所示, 吸附能为 2.20 eV. 本征石墨烯、掺杂 Pd 的石墨烯吸附 O₂, CO 计算结果如表 1.

通过分析本征石墨烯、掺杂 Pd 的石墨烯吸附 CO 的能带和态密度, 如图 7(a), (b), (c), 本征石墨烯吸附 CO 后能带和态密度几乎不发生改变, 原因推测是由于石墨烯结构中, C = C 键很强, 本征石墨烯具有很好的化学稳定性. 而离域的 π 电子的存在又使其带上一定还原性, 因而与还原性 CO 相互作用不强. 通过 Pd 的掺杂, 在石墨烯的能带中引入了杂质能级, 通过杂质能级间的相互作用增强了石墨烯和 CO 之间的吸附作用. 由前面的分析知, 掺杂

Pd 的石墨烯吸附 CO 相比于本征石墨烯吸附 CO, 吸附能和电荷转移均明显增大, 两者分析得到结论一致. 通过对费米能级处态密度进行积分, 进而计算出吸附体系费米能级处的载流子浓度, 结果表明本征石墨烯, 掺杂 Pd 的石墨烯吸附 CO 后体系的电导率没有明显变化.

表 1 本征石墨烯、掺杂 Pd 的石墨烯吸附 O₂, CO 计算结果

配置	$d/\text{\AA}$	E_{ad}/eV	$\Delta Q/e$	
			O—O (C—O)/\AA	
石墨烯-O ₂	2.92	0.19	1.31	0.2443
石墨烯-Pd-O ₂	1.83	2.08	1.40	0.6280
石墨烯-CO	3.40	0.01	1.16	-0.0081
石墨烯-Pd-CO	1.87	2.20	1.17	0.2449

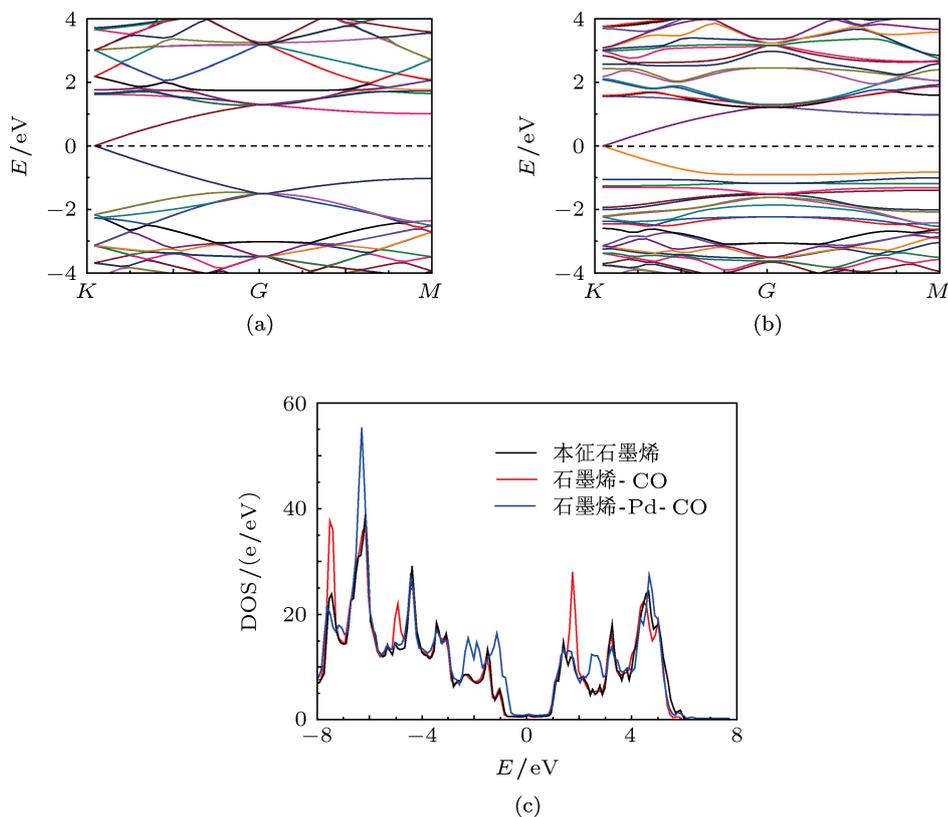


图 7 (a) 本征石墨烯吸附 CO 能带; (b) 掺杂 Pd 的石墨烯吸附 CO 能带; (c) 本征石墨烯 (黑色曲线)、石墨烯掺 Pd 前 (红色曲线)、后 (黑色蓝色曲线) 吸附 CO 态密度

3 结论

采用第一性原理计算本征石墨烯和掺杂 Pd 的石墨烯吸附 O₂ 及 CO 体系, 结果表明, 石墨烯掺杂 Pd 以后相比于本征石墨烯吸附气体分子, 吸附能明显增大, 电荷转移明显增加, 但由于 O₂ 和 CO 本身

性质的不同, O₂ 属于氧化性气体, CO 属于还原性气体, 使得它们分别吸附在石墨烯体系上时表现出的性质有所差别, O₂ 吸附在石墨烯体系上时电荷转移较大, 电导率明显改变, 表明石墨烯对 O₂ 有显著的气体敏感特性; CO 吸附在石墨烯体系上时电荷转移较小, 电导率几乎不改变. 通过 Pd 的掺杂,

无论是对于氧化性气体, 还是还原性气体, 石墨烯对于气体分子的吸附作用明显增强, 可以加快气体敏感响应速度. 需要说明的是, 增大的吸附能也会

带来不利影响, 如延长气体传感器的恢复时间, 实际应用中常采用紫外辐照等方式缩短恢复时间.

-
- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [3] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [4] Chen J H, Masa I, Jang C, Hines D R, Fuhrer M S, Williams E D 2007 *Adv. Mater.* **19** 3623
- [5] Stoller M D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R S 2008 *Nano Lett.* **8** 3498
- [6] Schedin F, Geim A K, Morozov S V 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [7] Kong J, Franklin N R, Zhou C, Chapline M G, Peng S, Cho K, Dai H 2000 *Science* **287** 622
- [8] Wehling T O, Novoselov K S, Morozov S V, Vdovin E E, Katsnelson M I, Geim A K, Lichtenstein A I 2008 *Nano Lett.* **8** 173
- [9] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125416
- [10] Huang B, Li Z Y, Liu Z R, Zhou G, Hao S G, Wu J, Gu B L, Duan W H 2008 *Phys. Chem. C* **112** 13442
- [11] Zhang F W, Sun Y Y, Chen L 2010 *Solid State Commun.* **150** 1906
- [12] Dai J Y, Yuan J M, Giannozzi P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 232105
- [13] Hu X H, Xu J M, Sun L T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047106 (in Chinese) [胡小会, 许俊敏, 孙立涛 2012 物理学报 **61** 047106]
- [14] Chung M G, Kim D H, Lee H M 2012 *Sens. Actuators B* **166-167** 172
- [15] Zhou M, Lu Y H 2011 *Nanotechnology* **22** 385502
- [16] Avouris P, Chen Z, Perebeinos V 2007 *Nature Nanotech.* **2** 605
- [17] Henkelman R, Arnaldsson A, Jonsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [18] Ma F, Zhang Z X, Jia H S, Liu X G, Hao Y Y, Xu B S 2010 *J. Mol. Struct.* **955** 134
- [19] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, Qiu M, Ding K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 10 (in Chinese) [胡海鑫, 张振华, 刘新海, 邱明, 丁开和 2009 物理学报 **58** 10]
- [20] Chan K T, Neaton J B, Cohen M L 2007 *Phys. Rev. B* **77** 23543

Density functional theory studies of O₂ and CO adsorption on the graphene doped with Pd*

Sun Jian-Ping[†] Miao Ying-Meng Cao Xiang-Chun

(*Electrical and Electronic Engineering Institute, North China Electric Power University, Beijing 102206, Chian*)

(Received 14 August 2012; revised manuscript received 9 September 2012)

Abstract

Based on density functional theory, the single O₂ and CO adsorption on pristine and palladium (Pd) doped graphene are studied using first-principles calculations. By calculating the system adsorption energy, charge transfer, band structure and density of states (DOS), we find that compared with O₂ and CO adsorbed on the pristine graphene, the Pd doped systems have high adsorption energies and large charge transfers. The reason is that the new energy levels which are brought into pristine graphene by the dopant Pd strengthened the interaction between graphene and the adsorbed gas molecule. Oxidizing gas O₂ and reducing gas CO have obviously different effects on band structure and DOS of graphene. The DOS near the Fermi level of graphene has great change after adsorbing O₂ and the change becomes smaller when O₂ is adsorbed on Pd doped graphene, while there is almost no change in DOS when graphene adsorbs CO, which indicates that doping Pd on graphene adsorbing CO will not enhance the gas sensitivity. However, the adsorption energy increases, which can improve the gas sensing response speed when graphene adsorbs reducing gas.

Keywords: graphene, Pd doping, adsorption, density functional theory

PACS: 63.20.dk, 71.15.Mb, 73.22.Pr, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.62.036301

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 12MS26).

[†] Corresponding author. E-mail: sunjp@ncepu.edu.cn