

Ag, Cu 掺杂氧化石墨烯吸附 NH_3 的第一性原理研究*

万煜炜 王瑞 周文权 王一平 蔡亚楠 王常†

(西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100)

(2024 年 12 月 17 日收到; 2025 年 1 月 11 日收到修改稿)

基于第一性原理的密度泛函理论, 系统地研究了氧化石墨烯及其 Ag 与 Cu 掺杂对 NH_3 分子的吸附特性. 通过计算电荷分布、态密度、能带结构和吸附能, 研究了含氧基团及金属掺杂对氧化石墨烯气敏性能的调控效应. 通过对掺杂 Ag 原子的氧化石墨烯的态密度进行分析, 发现 Ag 原子与 NH_3 中的 N 原子的 s, p 和 d 轨道之间存在共振, 表明 Ag 原子和 N 原子之间形成了化学键. 这种化学键导致 Ag 对 NH_3 的吸附作用明显强于含氧基团, 从而使得掺杂后的氧化石墨烯的吸附能提升了数倍. 此外, Cu 掺杂氧化石墨烯同样能够显著地提升其对 NH_3 的吸附性能. 在掺杂浓度均为 3.13% 的条件下, Cu 掺杂的氧化石墨烯对 NH_3 表现出更强的吸附能力. 同时, Ag 或 Cu 掺杂的氧化石墨烯中, 羧基和环氧基对 NH_3 的吸附模式由物理吸附转变为化学吸附; 而羟基则在掺杂前后始终显示出化学吸附特性. 综上所述, 金属掺杂的氧化石墨烯的吸附能会受到含氧基团和金属原子共同作用影响, 且 Ag 或 Cu 原子掺杂能显著提高氧化石墨烯对 NH_3 的吸附性能.

关键词: 掺杂, 氧化石墨烯, 第一性原理, 吸附

PACS: 31.15.-p, 31.15.E-, 07.07.Df, 68.43.Bc

DOI: 10.7498/aps.74.20241737

CSTR: 32037.14.aps.74.20241737

1 引言

氨气作为一种极易溶于水且具有强烈刺激气味的有毒气体, 广泛存在于工业生产和医疗等领域, 对人们日常生活造成了一定的负面影响^[1,2]. 研究表明, 长时间接触高浓度的氨气会刺激人体的呼吸系统、眼睛和皮肤, 对健康造成危害^[3,4]. 此外, 氨气也是大气污染源之一, 能够与空气中的氮氧化物和硫化物反应, 生成硫酸铵和硝酸铵. 因此, 实时监测氨气浓度显得尤为重要. 在过去几十年间, 氨气传感器得到了快速发展, 涌现出多种以金属氧化物、金属硫化物和碳纳米管为气敏材料的氨气传感器^[5-8]. 石墨烯因其超大的比表面积、高载流子迁移率、良好的强度和韧性, 以及优异的导电性能和光

学特性而备受关注^[9-11]. 2007 年, Schedin 等^[12]利用氧化硅晶体表面的石墨微机械裂解技术制备出基于石墨烯的氨气传感器. 然而, 石墨烯的完整结构和零带隙特性限制了其气敏特性. 因此, 研究人员开始通过对石墨烯进行掺杂, 或将氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 作为气敏材料, 以开发对氨气具有响应特性的气体传感器. 据报道, Peng 与 Li^[13]利用第一性原理 (DFT) 研究了氨气在石墨烯和氧化石墨烯表面的最佳吸附位置. 此外, Luo 等^[14]从理论上研究了碱土金属 (Be, Mg, Ca 和 Sr) 掺杂石墨烯对氨气的吸附能和灵敏度的影响. Park 等^[15]和 Raza 等^[16]则分别通过对氧化石墨烯掺杂氮 (N) 和氟 (F) 原子, 实现了对氨气的检测. Tran 等^[17]采用溶液法合成技术制备了 rGO/AgNWs 混合纳米结构, 并成功实现了在室温下对氨气的检测. 接下

* 国家自然科学基金 (批准号: 12204380, 52002331) 和西北农林科技大学科研启动项目 (批准号: Z1090220158) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangc254@nwfafu.edu.cn

来, Karaduman 等^[18]通过对比 Ag, Au 和 Pd 的特性, 发现 Ag 修饰的还原氧化石墨烯展现出了良好的气敏特性. 与传统的电极式有源气体传感器不同, Zhang 等^[19]利用近场电磁耦合技术构建了一种基于 NFC 的无线无源的 Ag-rGO 复合结构氨气传感器. 近年来, 一些学者开始研究 Ag 或 Cu 与石墨烯复合结构的气体传感器, 但对于 Ag 或 Cu 与石墨烯复合结构的氨气传感器的理论计算和传感器响应增强原理的研究仍然较为有限^[20-22].

本研究利用第一性原理 (DFT) 方法计算了体系的电荷布居、态密度和吸附能, 探讨了 GO, Ag 掺杂氧化石墨烯 (AgGO) 与 Cu 掺杂氧化石墨烯 (CuGO) 对 NH_3 的吸附机理. 首先, 针对不同含氧基团 (羟基、羧基和环氧基) 的 GO 对 NH_3 的吸附特性进行了研究. 然后, 通过 Ag 或 Cu 原子的掺杂调控 GO 对 NH_3 的吸附性能. 本研究从吸附距离、电荷转移、吸附能和态密度等方面分析了 NH_3 在 GO 表面的吸附机理, 为进一步开发性能优异的氨气传感器提供了理论基础.

2 计算方法与结构模型

石墨烯模型采用包含 32 个 C 原子的 4×4 超级晶胞进行建模, 石墨烯平面与 XY 平面平行. 同时, 在 Z 方向设置了 30 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) 的真空层, 以减少相邻石墨烯层之间的相互作用. 布里渊区积分使用 $4 \times 4 \times 1$ 中心的 Monkhorst-Pack (MP) 网格进行结构优化, 并使用 $4 \times 4 \times 1$ 中心的 MP 网格进行态密度 (DOS) 计算. 计算得到的石墨烯晶格常数为 2.46 Å. 几何优化和相关电子参数采用 Materials Studio 2020 的 DMol3 模块进行第一性原理计算. 在 DMol3 模块中, 对于电子密度变化较大的体系, 局域密度近似 (LDA) 可能导致较大误

差. 相反, 对于电子密度变化较小的体系, 广义梯度近似 (GGA) 通常能提供更准确的能量和结构计算^[23]. 本文采用 GGA 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函描述相互作用关系, 并选择 DFT-D 的 Grimme 方法对范德瓦耳斯力进行校正. 所有原子自旋不受限制, 采用全电子核心处理和具有偏振的双数值基组 (DNP), 该基组与 6-31G* 基组相当^[24,25]. 布里渊区的 k 点设置为 $4 \times 4 \times 1$, 采用 0.005 Ha 的费米弥散和 6.1 Å 的全局轨道截止. 在几何优化方面, 能量收敛标准设置为 1.0×10^{-6} Ha; 最大力容差设置为 0.002 Ha/Å; 最大位移公差设置为 0.005 Å. 在能量计算中, 自洽场容差设置为 1.0×10^{-6} Ha/atom. 在几何优化过程中, 晶格参数不变.

氧化石墨烯模型的建立是通过在石墨烯模型上引入含氧基团实现的. Lerf 等^[26]和 Szabó 等^[27]提出的 Lerf-Klinowski 模型和 Szabo-Dekany 模型被认为是最接近氧化石墨烯结构和性质的模型, 认为氧化石墨烯中主要存在环氧基、羟基和羧基这三种含氧基团. 本文在石墨烯表面引入羟基和环氧基, 在石墨烯边缘引入羧基, 形成三种带有不同含氧基团的氧化石墨烯模型, 并展开了对这三种含氧基团的研究. 基于上述氧化石墨烯模型, 将表面的一个 C 原子替换为 Ag 或 Cu 原子, 得到了 Ag 或 Cu 掺杂的氧化石墨烯模型, 其原子掺杂比例为 3.13%. 图 1 展示了这些模型优化前的结构. NH_3 分子在所有模型中的吸附位置均设定在距表面 3 Å 处. 在图 1(a) 中, NH_3 与石墨烯表面平行, 置于碳原子上方; 图 1(b)–(d) 中, NH_3 与 GO 表面平行, 并放置于与含氧基团相连的碳原子上方; 图 1(e)–(j) 中, NH_3 与 GO 表面平行, 并放置于包含 Ag 或 Cu 以及含氧基团的碳六圆环中心位置. NH_3 分子在 GO 或 XGO (X 表示 Ag 或 Cu) 的吸附能计算如下:

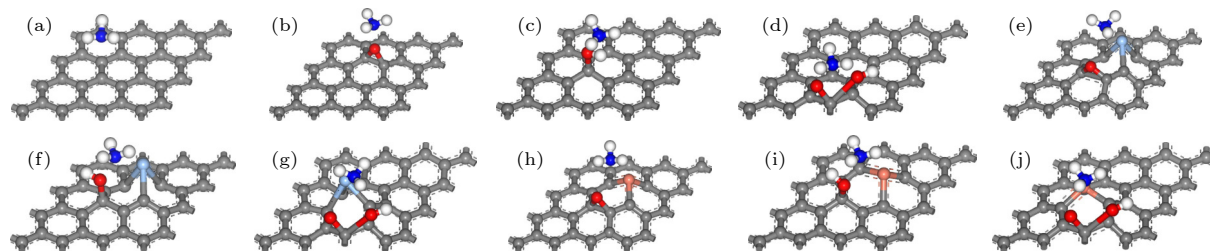


图 1 优化前相关建模图 (a) G- NH_3 ; (b) GO-O- NH_3 ; (c) GO-OH- NH_3 ; (d) GO-COOH- NH_3 ; (e) AgGO-O- NH_3 ; (f) AgGO-OH- NH_3 ; (g) AgGO-COOH- NH_3 ; (h) CuGO-O- NH_3 ; (i) CuGO-OH- NH_3 ; (j) CuGO-COOH- NH_3

Fig. 1. Related model diagrams before optimization: (a) G- NH_3 ; (b) GO-O- NH_3 ; (c) GO-OH- NH_3 ; (d) GO-COOH- NH_3 ; (e) AgGO-O- NH_3 ; (f) AgGO-OH- NH_3 ; (g) AgGO-COOH- NH_3 ; (h) CuGO-O- NH_3 ; (i) CuGO-OH- NH_3 ; (j) CuGO-COOH- NH_3 .

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{GO/XGO+NH}_3} - (E_{\text{GO/XGO}} + E_{\text{NH}_3}), \quad (1)$$

其中 $E_{\text{GO/XGO+NH}_3}$ 为 GO 或 XGO 吸附一个 NH_3 分子的总能量; $E_{\text{GO/XGO}}$ 为 GO 或 XGO 的总能量; E_{NH_3} 为 NH_3 分子的总能量. 研究 Ag 和 Cu 原子掺杂 GO 体系的气敏性能, 需要探讨掺杂 GO 体系的稳定性. 因此, 本文计算了系统掺杂后的结合能. 结合能的计算如下:

$$E_b = E_{\text{XGO}} - E_{\text{GV}} - E_X, \quad (2)$$

其中 E_b 为结合能; E_{XGO} 为 XGO 的总能量; E_{GV} 为含单空位 GO 的能量; E_X 为 X 金属原子的能量. 计算得到 AgGO-O, AgGO-OH 和 AgGO-COOH 的结合能分别为 -2.49 eV, -1.94 eV 和 -2.36 eV, CuGO-O, CuGO-OH 和 CuGO-COOH 的结合能分别为 -4.47 eV, -4.24 eV 和 -4.91 eV. 6 种掺杂 GO 的结合能均为负值, 说明 Ag 和 Cu 原子掺杂 GO 体系具有良好的稳定性.

3 结果与讨论

3.1 GO 吸附 NH_3 的几何构型和电子参数

为了研究 GO 中不同含氧基团对 NH_3 的吸附机理, 本文分别研究了环氧基、羟基和羧基对

NH_3 的气敏特性, 并将其与石墨烯进行了比较. 吸附 NH_3 分子后的模型分别记为 GO-O- NH_3 , GO-OH- NH_3 , GO-COOH- NH_3 和 G- NH_3 . 图 2 为含有不同含氧基团的 GO 表面吸附 NH_3 后的几何构型图, 而表 1 总结了各模型优化后的键长、键角和吸附距离. 环氧基和羟基位于 GO 表面, 而羧基位于 GO 边缘, 这与 Anton 等^[26] 提出的 Lerf-Klinowski 模型一致.

从几何构型的角度看, 与表面碳原子相比, 图 2(b)–(d) 中的三种含氧基团对 NH_3 分子具有更强的捕获能力, 体现为吸附距离更近的趋势, 这可能是因为 GO 表面的含氧基团为 NH_3 提供了更多吸附位点. 在吸附作用方面, 气体分子与被吸附表面的距离在一定程度上反映了吸附作用的强度. 吸附距离越小, 则吸附作用越强; 反之, 吸附作用越弱或者不存在. 根据表 1 所列, G- NH_3 , GO-O- NH_3 , GO-OH- NH_3 和 GO-COOH- NH_3 的吸附距离分别为 3.24 Å, 2.28 Å, 1.80 Å 和 2.44 Å. 吸附距离的大小顺序为 G- NH_3 > GO-COOH- NH_3 > GO-O- NH_3 > GO-OH- NH_3 . 在三种含氧基团中, GO-OH- NH_3 的吸附距离最小 (1.80 Å), 表明 GO 中的羟基对 NH_3 的吸附作用较强. 相比之下, 石墨烯对 NH_3 的吸附距离最大 (3.24 Å), 显示出石墨烯

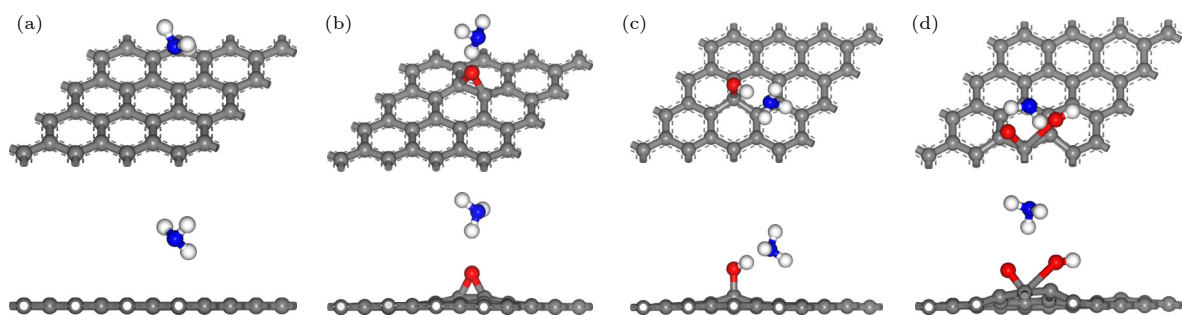


图 2 优化后 G 和含有不同含氧基团的 GO 吸附 NH_3 的俯视图和侧视图 (a) G- NH_3 ; (b) GO-O- NH_3 ; (c) GO-OH- NH_3 ; (d) GO-COOH- NH_3

Fig. 2. Top and side views of optimized G and GO with different oxygen-containing groups adsorbing NH_3 : (a) G- NH_3 ; (b) GO-O- NH_3 ; (c) GO-OH- NH_3 ; (d) GO-COOH- NH_3 .

表 1 G 和含有不同含氧基团的 GO 吸附 NH_3 的几何参数. C1, C2 和 C3 为与含氧基团相连的最近的三个碳原子; D 表示吸附距离

Table 1. Structural parameters of G and GO with different oxygen-containing groups adsorbing NH_3 : C1, C2, and C3 are the three nearest carbon atoms connected to the oxygen-containing group; D represents the adsorption distance.

Species	Bond angles/(°)			D/Å
	C1-C2	C2-C3	C3-C1	
G- NH_3	120.06	119.98	119.94	3.24 (N—C)
GO-O- NH_3	118.75	118.19	118.17	2.28 (H—O)
GO-OH- NH_3	112.95	112.72	112.77	1.80 (N—H)
GO-COOH- NH_3	119.57	—	—	2.44 (H—O)

对 NH_3 的吸附能力较弱. 因此, 这也说明在石墨烯中引入含氧基团可以一定程度上提高对 NH_3 的吸附能力.

通过计算电荷总密度、差分电荷密度和 Mulliken 布居, 进一步分析石墨烯与 GO 对 NH_3 吸附作用的详细机理. 图 3 展示了 NH_3 分子、石墨烯和 GO 形成的电荷密度区域. 电荷密度区域的重叠情况反映了对气体分子的吸附特性. 若电荷密度区重叠, 说明存在较强的化学吸附; 反之, 若电荷密度区未重叠, 则表明吸附作用较弱, 存在较弱的物理吸附. 观察到图 3 中 GO-OH- NH_3 模型, NH_3 分子与 GO 中的羟基之间存在明显的电荷密度重叠, 表明 GO-OH- NH_3 发生了较强的化学吸附; 而 G- NH_3 , GO-O- NH_3 和 GO-COOH- NH_3 之间没有电荷密度重叠, 显示出较弱的物理吸附. 化学吸附相对物理吸附更强, 这一特性通过表 1 的吸附距离数据分析得到了验证.

图 4 显示了石墨烯和 GO 吸附 NH_3 时的差分电荷密度图, 不同颜色区域显示了电荷的分布趋

势, 蓝色表示电子积累区, 黄色表示电子耗尽区. 在图 4(c) 中, 可以清晰地观察到黄色区域围绕着羟基中的 H 原子, 而蓝色区域围绕着 NH_3 分子中的 N 原子. 差分电荷密度图显示, GO 表面 H 原子周围的电荷耗尽区几乎与 NH_3 分子中 N 原子周围的电荷积累区相接触, 表明电荷从 H 原子周围的电荷耗尽区转移到 N 原子的电荷积累区. 根据表 2 中的 Mulliken 布居分析结果, 吸附前 NH_3 分子的电荷量为 0, 吸附后 NH_3 分子的电荷变化量表示从石墨烯或 GO 向 NH_3 分子转移的电荷量. 从表 2 数据可以得出, 在 G- NH_3 , GO-O- NH_3 , GO-OH- NH_3 和 GO-COOH- NH_3 中, NH_3 分子的电荷变化量分别为 $0.022e$, $0.005e$, $0.078e$ 和 $0.036e$. 这些电荷变化量为正, 表明在吸附过程中 NH_3 从石墨烯或 GO 获得了电子. 尤其在 GO-OH- NH_3 中, NH_3 分子的电荷变化量达到最高值为 $0.078e$, 较高的电荷转移量通常意味着更强的相互作用, 结合差分电荷密度图, 可以得出 GO-OH 中的羟基与 NH_3 分子之间存在较强的相互作用.

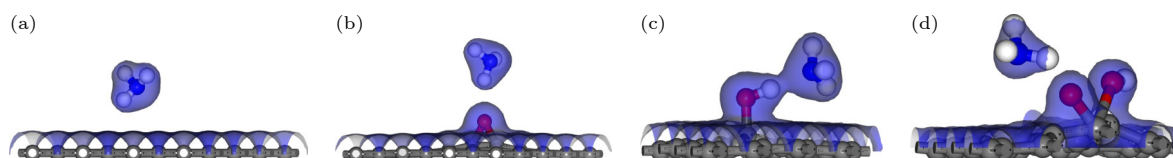


图 3 G 和含有不同含氧基团的 GO 吸附 NH_3 的电荷总密度图 (等值面为 0.2) (a) G- NH_3 ; (b) GO-O- NH_3 ; (c) GO-OH- NH_3 ; (d) GO-COOH- NH_3

Fig. 3. Total charge density of G and GO with different oxygen-containing groups adsorbing NH_3 (The isosurface value is 0.2): (a) G- NH_3 ; (b) GO-O- NH_3 ; (c) GO-OH- NH_3 ; (d) GO-COOH- NH_3 .

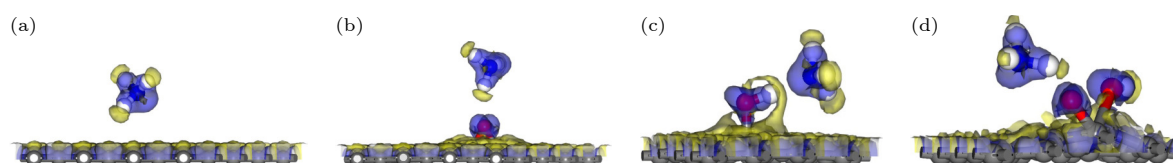


图 4 G 和含有不同含氧基团的 GO 吸附 NH_3 的差分电荷密度图 (等值面为 0.05) (a) G- NH_3 ; (b) GO-O- NH_3 ; (c) GO-OH- NH_3 ; (d) GO-COOH- NH_3

Fig. 4. Charge density difference of G and GO with different oxygen-containing groups adsorbing NH_3 (The isosurface value is 0.05): (a) G- NH_3 ; (b) GO-O- NH_3 ; (c) GO-OH- NH_3 ; (d) GO-COOH- NH_3 .

表 2 G 和含有不同含氧基团的 GO 吸附 NH_3 的吸附能和电荷布居

Table 2. Adsorption energy and Mulliken charge of G and GO with different oxygen-containing groups adsorbing NH_3 .

System	Mulliken charge/ e				E_{ads}/eV
	C1	C2	C3	NH_3	
G- NH_3	0.013	0.004	-0.039	0.022	-0.15
GO-O- NH_3	0.112	0.024	0.026	0.005	-0.11
GO-OH- NH_3	0.004	-0.035	0.006	0.078	-0.60
GO-COOH- NH_3	0.125	-0.016	—	0.036	-0.17

根据表 2 显示, 吸附能均为负值, 表明该过程为放热反应, 而放热反应则有利于吸附过程的进行. GO 中不同含氧基团对 NH_3 分子的吸附能绝对值大小排序为羟基 (0.60 eV) > 羧基 (0.17 eV) > 环氧基团 (0.11 eV), 该结果与 Peng 和 Li^[13] 的研究结论一致. 吸附能的绝对值越大, 表明系统结构越稳定, 吸附作用也越强. 结合表 1 中三种含氧基团对 NH_3 的吸附距离, 可以推断三种含氧基团对 NH_3 的吸附能力由强到弱依次为羟基、羧基和环氧基团.

图 5 展示了 G 和 GO 的能带结构, 其中 $E = 0$ eV 为费米能级. 由图 5(a) 可见, G 的带隙宽度为 0 eV, 导带底和价带顶在布里渊区中心相接. 结合图 6(a) 的情况, 可以得出 G 为零带隙半导体材料, 这与 Liu 等^[28] 的研究结果一致. 此外, G 的零带隙能带结构容易受外部电场、表面吸附和晶格掺杂等因素的影响, 可能导致载流子类型的转变, 从而引起带隙打开现象^[29,30]. 当引入含氧基团形成 GO 后, 与 G 相比, GO 的能带结构呈现明显差异. 如图 5(b)–(d) 所示, 费米能级附近的能带曲线出现明显的曲率减小区域. 在图 5(b) 中, C 原子和 O 原子的成键导致狄拉克点左移, 使得费米能级附近的态密度 (DOS) 更为陡峭^[31,32]. 这也导致产生了 0.101 eV 的小带隙, 带隙增加意味着电子从导带跃迁到价带所需能量增加, 系统的电导率下降, 阻抗

增大. 因此, 吸附 NH_3 后, GO-O 与 NH_3 之间的电荷转移量降低, 使得 GO-O- NH_3 的吸附能相比 G- NH_3 减小. 在图 5(c) 和图 5(d) 中, 狄拉克点被移除, 费米能级上出现具有小峰的能带, DOS 在费米能级附近也发生了显著的变化 (图 6(c) 和图 6(d)). 这可能与羟基和羧基修饰石墨烯表面有助于促进基底与 NH_3 分子之间的电荷转移有关.

图 6 展示不同结构吸附 NH_3 后的态密度. 带有不同含氧基团的 GO 吸附 NH_3 后, 与 G 吸附 NH_3 相比, 对应的 DOS 呈现出不同程度的变化. 图 6(c) 和图 6(d) 显示, 带有羟基和羧基的 GO 的 DOS 在费米能级附近均产生了显著变化, 而图 6(b) 显示, 带有环氧基的 GO 的 DOS 在费米能级附近变化不大. 通过对比可知, 羟基的引入导致在费米能级附近的变化明显大于羧基和环氧基. GO-OH- NH_3 具有最大的吸附能和 Mulliken 转移电荷, 表明羧基与 NH_3 分子的相互作用比其他含氧基团更强, 更有利于 GO 对 NH_3 分子的吸附. 在 -20 eV 时, 图 6(c) 和图 6(d) 均出现了明显的特征峰, 这可能与羟基和羧基提供了更多的吸附位点有关. 更多的吸附位点有利于对 NH_3 的吸附, 因此相对于环氧基和原始石墨烯, 羟基和羧基对 NH_3 具有更强的吸附能力.

综合考虑吸附距离、电荷密度、差分电荷密度、Mulliken 转移电荷、吸附能以及态密度等因素, 对带有三种含氧基团的 GO 以及原始石墨烯对

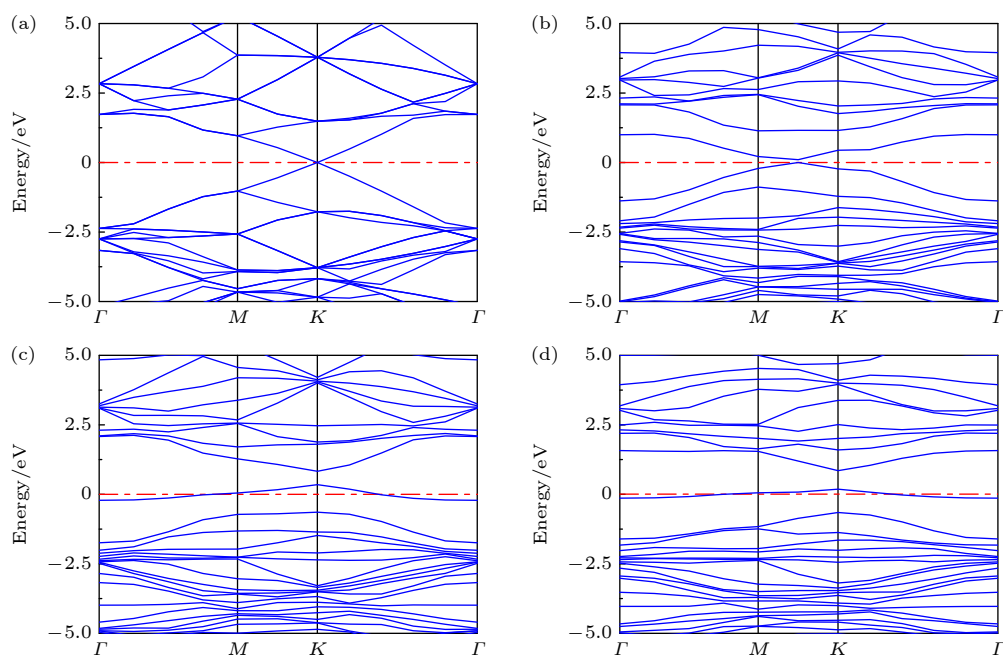


图 5 G 和 GO 的能带结构 (a) G; (b) GO-O; (c) GO-OH; (d) GO-COOH

Fig. 5. Band structures of G and GO: (a) G; (b) GO-O; (c) GO-OH; (d) GO-COOH.

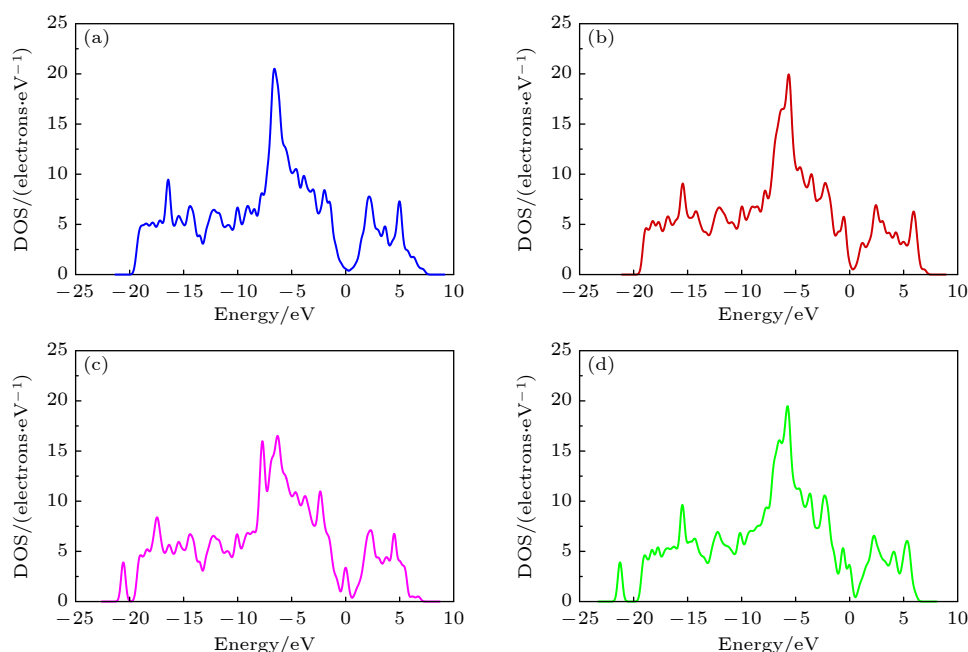


图 6 G 和 GO 吸附 NH_3 的态密度图 (a) G-NH_3 ; (b) GO-O-NH_3 ; (c) GO-OH-NH_3 ; (d) GO-COOH-NH_3

Fig. 6. Density of states of G and GO adsorbing NH_3 : (a) G-NH_3 ; (b) GO-O-NH_3 ; (c) GO-OH-NH_3 ; (d) GO-COOH-NH_3 .

NH_3 分子的吸附机理进行了分析. 在吸附过程中, NH_3 分子充当电子受体, 而 G 和 GO 则充当电子供体, 电子由 G 和 GO 转移到 NH_3 中. 电子转移量的大小反映了吸附强度. 研究结果显示, 在 GO 对 NH_3 的吸附过程中, 羟基表现出较强的吸附能力, 羧基次之, 而环氧基团的吸附能力最弱.

3.2 Ag 掺杂 GO 吸附 NH_3 的几何构型和电子参数

对带有不同含氧基团的 GO 进行 Ag 掺杂, 并系统地研究了掺杂前后其对 NH_3 分子的吸附机理. 建立了相关掺杂模型, 通过将 GO-O-NH_3 , GO-OH-NH_3 和 GO-COOH-NH_3 表面同一位置的 C 原子替换为 Ag 原子, 分别得到了 AgGO-O-NH_3 , AgGO-OH-NH_3 和 AgGO-COOH-NH_3 模型. 图 7 展示了经过几何优化后的 GO 和 AgGO 吸附 NH_3 的俯视图, 图 7(a)—(c) 与图 7(d)—(f) 分别为 Ag 掺杂前后 GO 的俯视图. 通过比较发现, 图 7(a)—(c) 中, 所有 NH_3 分子倾向于靠近含氧基团, 说明掺杂前的 GO 对 NH_3 的吸附能主要源于含氧基团; 而在图 7(d)—(f) 中, 所有 NH_3 分子在吸附过程中从含氧基团的中心位置向 Ag 原子靠近, 表明 AgGO 中的 Ag 原子对 NH_3 分子具有更强的吸附作用.

表 3 总结了关于 AgGO 的吸附特性所需的相关参数, 包括吸附距离、电荷转移和吸附能. 分

析吸附距离发现, Ag 掺杂后, NH_3 分子倾向于与 AgGO 中的 Ag 原子接触, 而不是靠近含氧基团. 具体而言, 几组 AgGO 吸附 NH_3 时, N 原子与 Ag 原子的吸附距离均为 2.29 Å, 表明 Ag 原子在吸附过程中扮演主导角色, 展现出比含氧基团更强的吸附作用. 在观察电荷转移与吸附能之间的关系时, 发现 NH_3 分子中更多的电荷转移并不意味着系统具有更高的吸附能. 例如, 在表 3 中, AgGO-O-NH_3 中 NH_3 分子的电荷转移量 (0.171e) 最大, 但其吸附能为 -1.25 eV, 低于 AgGO-COOH-NH_3 的吸附能 (-1.39 eV). 此外, AgGO-COOH-NH_3 中 Ag 原子的电荷转移量为 -0.082e, 明显高于 AgGO-O-NH_3 中 Ag 原子的电荷转移量 (-0.038e). 虽然 AgGO-O-NH_3 和 AgGO-COOH-NH_3 中 NH_3 分子的电荷转移量几乎相同 (分别为 0.171e 和 0.170e), 但 AgGO-COOH-NH_3 的吸附能 (-1.39 eV) 明显高于 AgGO-O-NH_3 的吸附能 (-1.25 eV). 这表明在吸附过程中, Ag 原子比含氧基团具有更强的作用力. 在该情况下, Ag 充当电子供体, NH_3 作为电子受体, 导致大量电荷从 Ag 原子转移到 NH_3 分子. 在 AgGO-OH-NH_3 中, Ag 原子的电荷转移量 (-0.033e) 低于 AgGO-O-NH_3 (-0.038e), 而 AgGO-OH-NH_3 的吸附能 (-1.26 eV) 则略高于 AgGO-O-NH_3 (-1.25 eV). 表明在 Ag 原子的电荷转移量相近的情况下, 含氧基团对系统的吸附能产生显著影

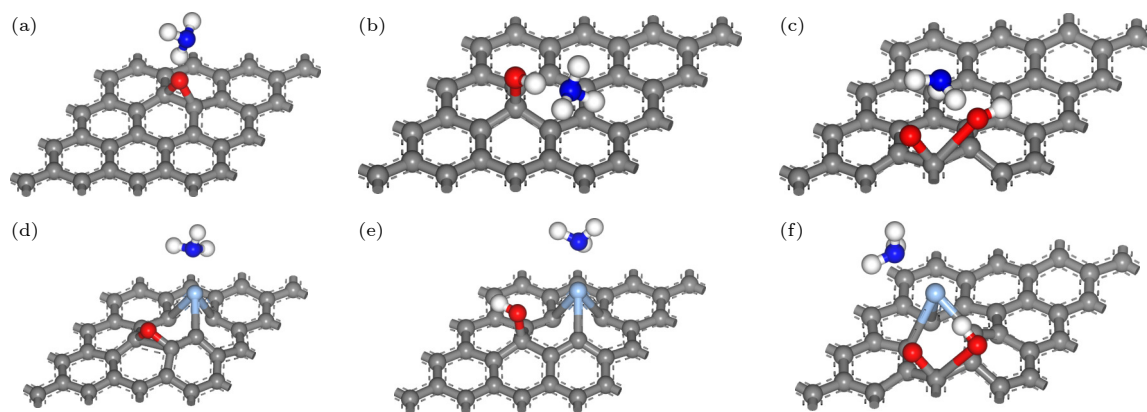


图 7 优化后含不同含氧基团的 AgGO 和 GO 吸附 NH_3 的俯视图 (a) GO-O- NH_3 ; (b) GO-OH- NH_3 ; (c) GO-COOH- NH_3 ; (d) AgGO-O- NH_3 ; (e) AgGO-OH- NH_3 ; (f) AgGO-COOH- NH_3

Fig. 7. Top views of optimized AgGO and GO with different oxygen-containing groups adsorbing NH_3 : (a) GO-O- NH_3 ; (b) GO-OH- NH_3 ; (c) GO-COOH- NH_3 ; (d) AgGO-O- NH_3 ; (e) AgGO-OH- NH_3 ; (f) AgGO-COOH- NH_3 .

响. 由前文可知, 羟基的吸附能力明显优于环氧基, 这在一定程度上解释了 AgGO-OH- NH_3 的吸附能略高于 AgGO-O- NH_3 的原因. 综上所述, 可以得出结论, AgGO 的吸附能受含氧基团和 Ag 原子的协同效应影响. 从表 3 可以看出, Ag 掺杂能显著地提高系统的吸附能. 进行 Ag 掺杂后, GO-O- NH_3 和 GO-COOH- NH_3 的吸附能均提高了一个数量级, 而 GO-OH- NH_3 的吸附能则提高了约 2 倍. 这可能是因为 Ag 具有比含氧基团更强的吸附作用, 而 Ag 的掺杂导致表面产生缺陷, 引入更多的吸附位点, 有利于气体的吸附作用.

表 3 带有不同含氧基团的 AgGO 和 GO 吸附 NH_3 的吸附距离 D 、电荷转移 Q 和吸附能 E_{ads}

Table 3. Adsorption distance D , charge transfer Q , and adsorption energy E_{ads} of AgGO and GO with different oxygen-containing groups adsorbing NH_3 .

Species	$D/\text{\AA}$	Q/e		E_{ads}/eV
		NH_3	Ag	
GO-O- NH_3	2.28 (H-O)	0.005	—	-0.11
AgGO-O- NH_3	2.29 (N-Ag)	0.171	-0.038	-1.25
GO-OH- NH_3	1.80 (N-H)	0.078	—	-0.60
AgGO-OH- NH_3	2.29 (N-Ag)	0.160	-0.033	-1.26
GO-COOH- NH_3	2.44 (H-O)	0.036	—	-0.17
AgGO-COOH- NH_3	2.29 (N-Ag)	0.170	-0.082	-1.39

图 8(a)–(c) 展示了 Ag 掺杂后系统的 DOS 变化, 在费米能级两侧均可以观察到明显的 DOS 变化, 表明 Ag 掺杂有助于提高系统对 NH_3 的吸附性能. 特别是图 8(c) 中, 费米能级两侧的变化更为显著, 表明 Ag 掺杂的 AgGO-COOH 能显著增强对 NH_3 分子的吸附能力, 与表 3 中吸附能提高的

结果一致. 图 8(d)–(f) 和图 8(g)–(i) 研究了 Ag 原子和 NH_3 分子中的 N 原子的部分态密度 (PDOS), 有助于更好地理解 NH_3 分子与 AgGO 的相互作用. 根据图 8(d)–(f) 和图 8(g)–(i) 中显示的信息, 可以观察到 Ag 原子和 N 原子的 s, p 和 d 轨道之间的共振现象, 显示出 Ag 原子和 N 原子之间形成了化学键. 这也证实了 Ag 原子与 N 原子之间存在较强的相互作用, 从而解释了 Ag 掺杂后系统吸附能增强的原因.

通过比较掺杂前后的 GO, 发现在吸附 NH_3 分子时, Ag 原子与 N 原子之间存在较强的相互作用. 在掺杂后的系统中, Ag 原子的吸附作用明显优于 GO 中的含氧基团, 导致吸附能发生显著变化. 从 DOS 和 PDOS 的角度解释了产生这种变化的原因: Ag 原子在吸附过程中与 N 原子形成了化学键, 使系统结构更加稳定. 此外, 在更复杂的系统中, 不能仅根据电荷转移量来判断吸附性能的优劣, 因为吸附能的大小受多种因素共同影响.

3.3 Ag 和 Cu 掺杂 GO 吸附 NH_3 的比较

将 AgGO 模型中的 Ag 原子替换为 Cu 原子, 获得 Cu 掺杂的 GO 相关模型, 分别命名为 CuGO-O- NH_3 , CuGO-OH- NH_3 以及 CuGO-COOH- NH_3 . 带有不同含氧基团的 AgGO 和 CuGO 吸附 NH_3 时的电荷总密度图如图 9 所示. 从图 9(a)–(f) 中可以观察到, NH_3 分子与各个 AgGO 或 CuGO 间均存在显著的电荷密度重叠, 表明 Ag 或 Cu 原子在 AgGO 或 CuGO 中对 NH_3 分子表现出较强的化学吸附.

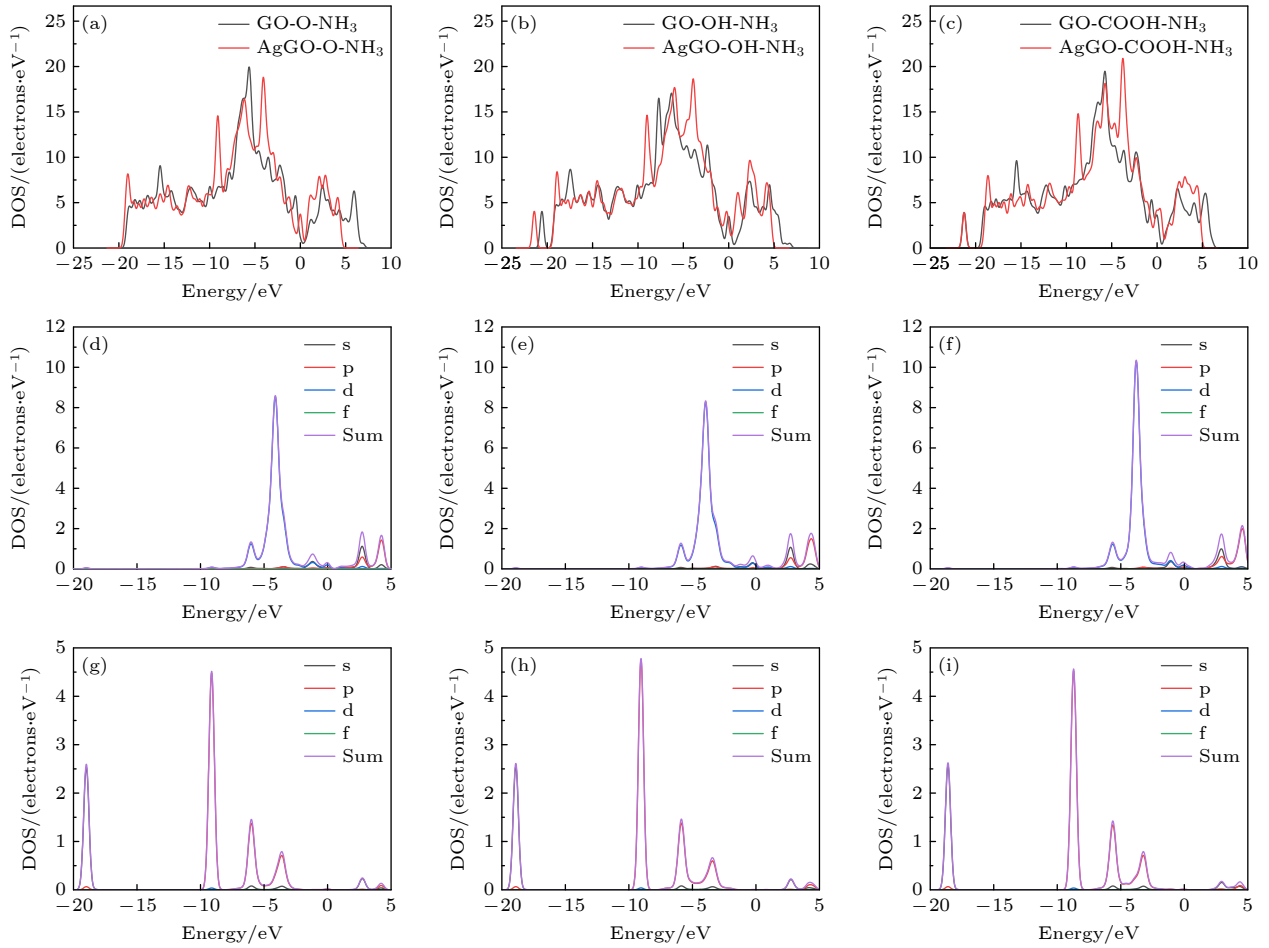


图 8 GO 与 AgGO 的 DOS 和 PDOS (a) GO-O-NH₃ 和 AgGO-O-NH₃ 的 DOS; (b) GO-OH-NH₃ 和 AgGO-OH-NH₃ 的 DOS; (c) GO-COOH-NH₃ 和 AgGO-COOH-NH₃ 的 DOS; (d) AgGO-O-NH₃ 中 Ag 的 DOS 和 PDOS; (e) AgGO-OH-NH₃ 中 Ag 的 DOS 和 PDOS; (f) AgGO-COOH-NH₃ 中 Ag 的 DOS 和 PDOS; (g) AgGO-O-NH₃ 中 N 的 DOS 和 PDOS; (h) AgGO-OH-NH₃ 中 N 的 DOS 和 PDOS; (i) AgGO-COOH-NH₃ 中 N 的 DOS 和 PDOS

Fig. 8. DOS and PDOS of GO and AgGO: (a) DOS of GO-O-NH₃ and AgGO-O-NH₃; (b) DOS of GO-OH-NH₃ and AgGO-OH-NH₃; (c) DOS of GO-COOH-NH₃ and AgGO-COOH-NH₃; (d) DOS and PDOS of Ag in AgGO-O-NH₃; (e) DOS and PDOS of Ag in AgGO-OH-NH₃; (f) DOS and PDOS of Ag in AgGO-COOH-NH₃; (g) DOS and PDOS of N in AgGO-O-NH₃; (h) DOS and PDOS of N in AgGO-OH-NH₃; (i) DOS and PDOS of N in AgGO-COOH-NH₃.

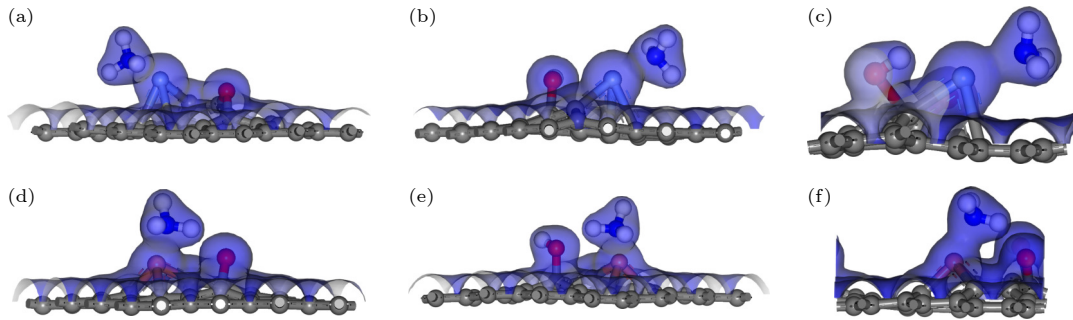


图 9 含有不同含氧基团的 AgGO 和 CuGO 吸附 NH₃ 的电荷总密度图 (等值面为 0.2) (a) AgGO-O-NH₃; (b) AgGO-OH-NH₃; (c) AgGO-COOH-NH₃; (d) CuGO-O-NH₃; (e) CuGO-OH-NH₃; (f) CuGO-COOH-NH₃.

Fig. 9. Total charge density of AgGO and GO with different oxygen-containing groups adsorbing NH₃ (The isosurface value is 0.2): (a) AgGO-O-NH₃; (b) AgGO-OH-NH₃; (c) AgGO-COOH-NH₃; (d) CuGO-O-NH₃; (e) CuGO-OH-NH₃; (f) CuGO-COOH-NH₃.

表 4 总结了 AgGO 和 CuGO 吸附 NH₃ 的电荷转移和吸附能数据. 数据显示, 相较于 AgGO-

O-NH₃ (0.171e), CuGO-O-NH₃ (0.192e) 中 NH₃ 分子的电荷转移提高了 0.021e; CuGO-OH-NH₃

(0.180 e) 比 AgGO-OH-NH₃ (0.160 e) 中 NH₃ 分子的电荷转移提高了 0.020 e ; CuGO-COOH-NH₃ (0.192 e) 相比 AgGO-COOH-NH₃ (0.170 e), NH₃ 分子的电荷转移增加了 0.022 e . 综合分析发现, 相对于 Ag 掺杂系统, Cu 掺杂系统中 NH₃ 分子的电荷转移量均增加了约 0.020 e , 表明 NH₃ 在 CuGO 中吸收了更多电子, 从而增强了其对 NH₃ 的吸附作用. 特别是在带有羟基和环氧基的 GO 中进行 Cu 掺杂时, 展现出比 Ag 掺杂更出色的吸附效果, 对应的吸附能分别增强了 0.17 eV 和 0.14 eV; 而对于带羧基的 GO, 吸附能减少了 0.05 eV. 在 AgGO 中, 不同含氧基团对 NH₃ 的吸附能排列顺序为 —COOH> —OH> —O—; 而在 CuGO 中, 吸附能排序为 —OH> —O—> —COOH; 而在 GO 中,

表 4 带有不同含氧基团 AgGO 和 CuGO 吸附 NH₃ 的电荷转移 Q 和吸附能 E_{ads}

Table 4. Charge transfer Q and adsorption energy E_{ads} of AgGO and GO with different oxygen-containing groups adsorbing NH₃.

Species	Q/e		E_{ads}/eV
	NH ₃	Ag/Cu	
AgGO-O-NH ₃	0.171	-0.038	-1.25
CuGO-O-NH ₃	0.192	0.020	-1.39
AgGO-OH-NH ₃	0.160	-0.033	-1.26
CuGO-OH-NH ₃	0.180	-0.001	-1.43
AgGO-COOH-NH ₃	0.170	-0.082	-1.39
CuGO-COOH-NH ₃	0.192	0.034	-1.34

排序为 —OH> —COOH> —O—. 这说明仅通过含氧基团对 NH₃ 的吸附能力来评估金属掺杂的 GO 的吸附能大小是不全面的. 系统变得更为复杂, 吸附能的大小受系统中的含氧基团和金属原子共同作用的影响.

根据掺杂金属的类型及其与碳原子的距离, 可以将掺杂分为 p 型掺杂和 n 型掺杂, 这可能导致狄拉克点发生偏移 [33,34]. 如图 10 所示, AgGO 和 CuGO 的能带结构显示, Ag 或 Cu 掺杂后, 狄拉克点向左移动. 具体而言, 在图 10(a), (d) 中, AgGO-O 和 CuGO-O 的带隙为 0 eV, 可能是由于 C 原子和 O 原子成键所致. 而在图 10(b), (c) 中, AgGO-OH 和 AgGO-COOH 的带隙分别为 0.391 eV 和 0.353 eV; 在图 10(e), (f) 中, CuGO-OH 和 CuGO-COOH 的带隙分别为 0.520 eV 和 0.183 eV. 带隙的开启会增加载流子浓度, 加强电荷转移, 同时增加系统对 NH₃ 分子的吸附能. 图 11 展示了 AgGO 或 CuGO 吸附 NH₃ 的系统中 Ag 或 Cu 与 NH₃ 的 DOS 图. 当空间中两个原子距离较近且两者的 DOS 在某些能量区间有交叠时, 可以推断这两个相邻原子之间存在化学键. 如图 11(a)—(f) 所示, Ag 或 Cu 原子的 DOS 均与 NH₃ 的 DOS 之间存在交叠能量区间, 表明 Ag 或 Cu 与 NH₃ 之间形成化学键, 进一步证实了图 9 中电荷密度重叠区域存在化学吸附的现象.

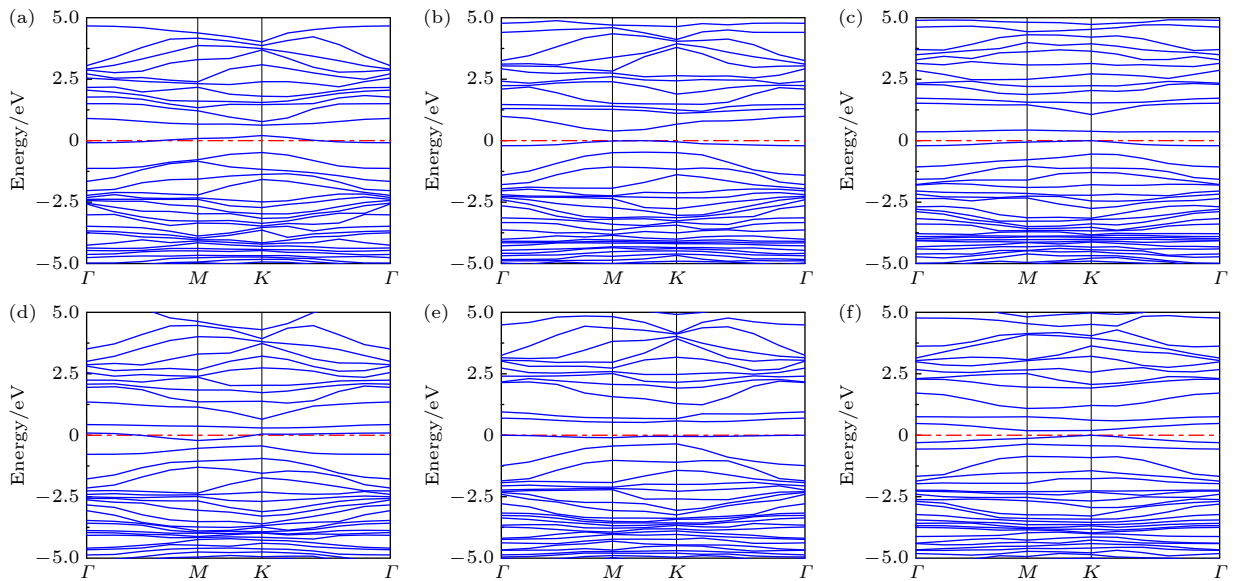


图 10 AgGO 和 CuGO 的能带结构 (a) AgGO-O; (b) AgGO-OH; (c) AgGO-COOH; (d) CuGO-O; (e) CuGO-OH; (f) CuGO-COOH

Fig. 10. Band structures of AgGO and CuGO: (a) AgGO-O; (b) AgGO-OH; (c) AgGO-COOH; (d) CuGO-O; (e) CuGO-OH; (f) CuGO-COOH.

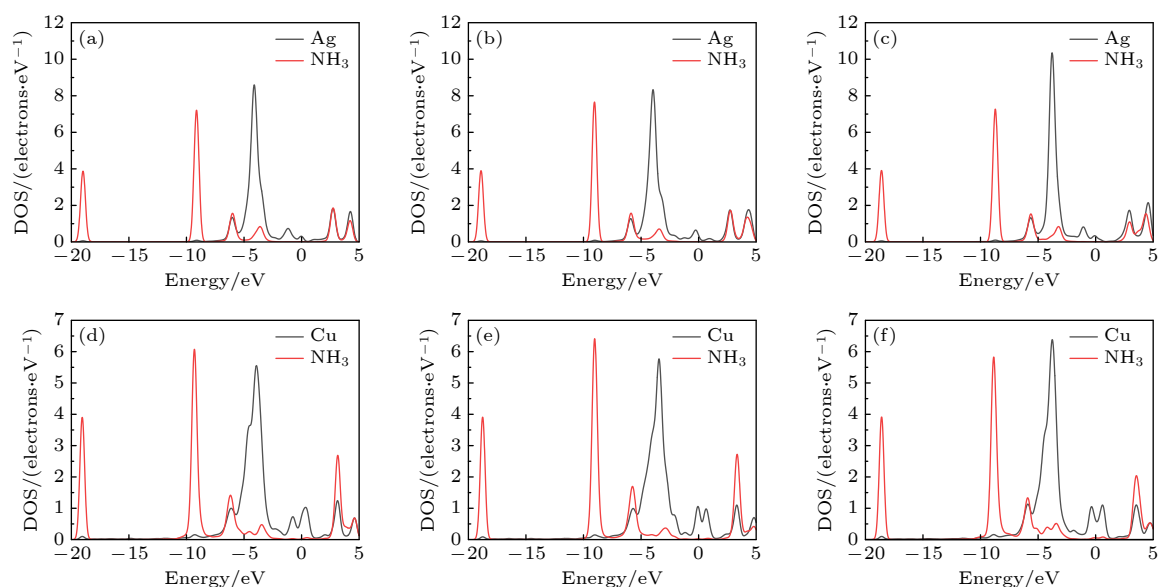


图 11 AgGO 与 CuGO 的 DOS (a) AgGO-O-NH₃ 中 Ag 和 NH₃ 的 DOS; (b) AgGO-OH-NH₃ 中 Ag 和 NH₃ 的 DOS; (c) AgGO-COOH-NH₃ 中 Ag 和 NH₃ 的 DOS; (d) CuGO-O-NH₃ 中 Cu 和 NH₃ 的 DOS; (e) CuGO-OH-NH₃ 中 Cu 和 NH₃ 的 DOS; (f) CuGO-COOH-NH₃ 中 Cu 和 NH₃ 的 DOS

Fig. 11. DOS of AgGO and CuGO: (a) DOS of Ag and NH₃ in AgGO-O-NH₃; (b) DOS of Ag and NH₃ in AgGO-OH-NH₃; (c) DOS of Ag and NH₃ in AgGO-COOH-NH₃; (d) DOS of Cu and NH₃ in CuGO-O-NH₃; (e) DOS of Cu and NH₃ in CuGO-OH-NH₃; (f) DOS of Cu and NH₃ in CuGO-COOH-NH₃.

4 结 论

通过深入研究带有不同含氧基团的 GO 及其 Ag 与 Cu 掺杂对 NH₃ 分子的吸附特性, 本文系统地分析了 GO 对 NH₃ 的吸附机理. 通过综合电荷总密度、差分电荷密度、电荷转移、吸附能和态密度等方面的研究, 深入地揭示了吸附过程的机制. 研究结果显示, 在 GO 吸附 NH₃ 的过程中, 羟基呈现明显的化学吸附特性, 而其他两种基团则表现为物理吸附, 其中羟基的吸附能力最强, 羧基次之, 环氧基最弱. 同时, 通过 Ag 或 Cu 原子掺杂调控 GO 对 NH₃ 的吸附作用, 电荷密度重叠以及 Ag 或 Cu 原子与 N 原子的轨道共振表明了其对 NH₃ 为化学吸附, 且掺杂后 GO 对 NH₃ 的吸附性有显著提升. 相较而言, CuGO 对 NH₃ 表现出更强的吸附能力. 值得注意的是, 吸附 NH₃ 能力的强弱受金属原子和含氧基团共同作用影响. 研究结果表明, Ag 或 Cu 原子掺杂能显著提高 GO 对 NH₃ 的吸附能力.

参考文献

- [1] Yu Z, Wang B, Li Y, et al. 2017 *RSC Adv.* **7** 22599
- [2] Hibbard T, Killard A J 2011 *Crit. Rev. Anal. Chem.* **41** 21
- [3] Risby T H, Solga S F 2006 *Appl. Phys. B* **85** 421
- [4] Ishpal I, Kaur A 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 938
- [5] Wang J, Yang P, Wei X 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 3816
- [6] Li Y, Li H, Zhao F L 2024 *Phys. Status Solidi RRL* **18** 2400015
- [7] Mirzaei M, Roohollahi H, Bagheri H 2024 *Progresses in Ammonia: Science, Technology and Membranes* (1st Ed.) (Amsterdam: Elsevier) pp69–94
- [8] Kwak D, Lei Y, Maric R 2019 *Talanta* **204** 713
- [9] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk J W, Potts J R 2010 *Adv. Mater.* **22** 3906
- [10] Wu J, Lin H, Moss D J 2023 *Nat. Rev. Chem.* **7** 162
- [11] Bi J, Du Z, Sun J 2023 *Adv. Mater.* **35** 2210734
- [12] Schedin F, Geim A K, Morozov S V 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [13] Peng Y, Li J 2013 *Front. Environ. Sci. Eng.* **7** 403
- [14] Luo H, Zhang L, Xu S 2021 *Appl. Surf. Sci.* **537** 147542
- [15] Park M S, Kim K H, Kim M J 2016 *Colloid Surface A* **490** 104
- [16] Raza W, Krupanidhi S B 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 25285
- [17] Tran Q T, Hoa H T M, Yoo D H 2014 *Sens. Actuators, B* **194** 45
- [18] Karaduman I, Er E, Çelikkan H 2017 *J. Alloys Compd.* **722** 569
- [19] Zhang L, Tan Q, Kou H 2019 *Sci. Rep.* **9** 9942
- [20] Saleh A M, Albiss B A 2024 *ChemistrySelect* **9** e202401500
- [21] Li Q, Liu Y, Chen D 2021 *Chemosensors* **9** 227
- [22] Rawat S, Bamola P, Negi S 2023 *ACS Appl. Nano Mater.* **7** 746
- [23] Sinnott S B 2013 *J. Vac. Sci. Technol., A* **31** 050812
- [24] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [25] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [26] Lerf A, He H, Forster M 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 4477
- [27] Szabó T, Berkesi O, Forgó P 2006 *Chem. Mater.* **18** 2740
- [28] Liu H, Liu Y, Zhu D 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3335
- [29] Guo B, Fang L, Zhang B 2011 *Insciences J.* **1** 80
- [30] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183

- [31] Wei D, Zhao C, Khan A 2019 *Chem. Eng. J.* **375** 121964
 [32] Yan J A, Chou M Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 125403
 [33] Wang X, Huang S X, Luo H, Deng L W, Wu H, Xu Y C, He J, He L H 2019 *Acta. Phys. Sin.* **68** 187301 (in Chinese) [王
 晓, 黄生祥, 罗衡, 邓联文, 吴昊, 徐运超, 贺军, 贺龙辉 2019 物
 理学报 **68** 187301]
 [34] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 026803

First-principles study of NH₃ adsorption on Ag- and Cu doped graphene oxide^{*}

WAN Yuwei WANG Rui ZHOU Wenquan WANG Yiping
 CAI Yanan WANG Chang[†]

(College of Science, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

(Received 17 December 2024; revised manuscript received 11 January 2025)

Abstract

Graphene has attracted great attention due to its large specific surface area, high charge carrier mobility, and excellent electrical conductivity. However, the inherent structural integrity and zero bandgap characteristics of graphene limit its gas sensing properties. Consequently, researchers have embarked on exploring avenues such as doping graphene or using graphene oxide as a gas-sensitive material to design gas sensors that respond optimally to ammonia. This work, based on first-principle density functional theory, focuses on the field of ammonia gas sensors, investigating in detail the adsorption characteristics of ammonia molecules on graphene oxide (GO) and graphene oxide doped with Ag and Cu (AgGO, CuGO). By calculating parameters including charge distribution, density of states, band structures, and adsorption energy, this work delves into the influences of diverse oxygen-containing groups and metal doping on the gas sensing properties of graphene oxide. The research results show that there is a substantial charge density overlap between the density of states of hydroxyl groups in graphene oxide and NH₃ molecules, indicating a clear tendency towards chemical adsorption. It is particularly noteworthy that after NH₃ adsorption, the graphene oxide containing hydroxyl shows the highest charge transfer (0.078 e) and adsorption energy (0.60 eV), which indicates that the adsorption efficacy of NH₃ is higher, followed by carboxyl groups and epoxy groups, which mainly participate in physical adsorption. Furthermore, this work delves into the influence of metal doping on graphene oxide, demonstrating that the adsorption capability of doped graphene oxide hinges upon the synergistic influence of oxygen-containing groups and metal atoms, with Ag-doped graphene oxide showing a several-fold increase in adsorption energy. Through the analysis of density of states, it is found that Ag atoms resonate with s, p, and d orbitals of the N atom in NH₃, proving the formation of a chemical bond between Ag atom and N atom. Moreover, a comparative analysis shows that Cu-doped graphene oxide (CuGO) has an increased charge transfer of about 0.020 e and slightly higher adsorption energy than Ag-doped graphene oxide (AgGO) when adsorbing NH₃. Intriguingly, under the same doping concentration, CuGO exhibits superior adsorption performance to NH₃. It is worth noting that in graphene oxide doped with Ag or Cu, the adsorption mechanism of carboxyl and epoxy groups transforms from physical adsorption into chemical adsorption, while the hydroxyl groups maintain consistent chemical adsorption properties before and after doping. This indicates that doping with Ag or Cu atoms can significantly enhance the adsorption capability of graphene oxide to NH₃.

Keywords: doping, graphene oxide, first principle, adsorption

PACS: 31.15.-p, 31.15.E-, 07.07.Df, 68.43.Bc

DOI: 10.7498/aps.74.20241737

CSTR: 32037.14.aps.74.20241737

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12204380, 52002331) and the Scientific Research Staring Foundation of Northwest A&F University, China (Grant No. Z1090220158).

[†] Corresponding author. E-mail: wangc254@nwfau.edu.cn

Ag, Cu掺杂氧化石墨烯吸附NH₃的第一性原理研究

万煜炜 王瑞 周文权 王一平 蔡亚楠 王常

First-principles study of NH₃ adsorption on Ag- and Cu doped graphene oxide

WAN Yuwei WANG Rui ZHOU Wenquan WANG Yiping CAI Yanan WANG Chang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 073101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241737

CSTR: 32037.14.aps.74.20241737

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241737>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一性原理研究硼掺杂氧化石墨烯对过氧化锂氧化反应的催化机理

First-principles study of catalytic mechanism of boron-doped graphene oxide on oxygen evolution reaction of lithium peroxide

物理学报. 2024, 73(9): 098804 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240197>

NH₃在TaC(0001)表面吸附和解离的第一性原理研究

First principle study of adsorption and desorption behaviors of NH₃ molecule on the TaC (0001) surface

物理学报. 2022, 71(1): 017103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210400>

利用掺杂提高石墨烯吸附二氧化氮的敏感性及其光学性质的理论计算

Theoretical calculation study on enhancing the sensitivity and optical properties of graphene adsorption of nitrogen dioxide via doping

物理学报. 2024, 73(20): 203101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240992>

铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

In掺杂h-LuFeO₃光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped h-LuFeO₃

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

氧原子在氟化石墨烯上扩散的第一性原理计算

First-principles calculations of O-atom diffusion on fluorinated graphene

物理学报. 2023, 72(1): 016801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221630>