

不同 N 掺杂构型石墨烯的量子电容研究

杨光敏 徐强 李冰 张汉壮 贺小光

Quantum capacitance performance of different nitrogen doping configurations of graphene

Yang Guang-Min Xu Qiang Li Bing Zhang Han-Zhuang He Xiao-Guang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 127301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.127301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I12>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单轴压力下  $\text{Ge}_2\text{X}_2\text{Te}_5$  (X=Sb Bi) 薄膜拓扑相变的第一性原理研究

First-principles study on the uniaxial pressure induced topological quantum phase transitions of  $\text{Ge}_2\text{X}_2\text{Te}_5$  (X =Sb Bi) thin films

物理学报.2015, 64(10): 107301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107301>

磁场中的拓扑绝缘体边缘态性质

Edge mode of InAs/GaSb quantum spin hall insulator in magnetic field

物理学报.2015, 64(9): 097302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097302>

I 掺杂金红石  $\text{TiO}_2$ (110) 面的第一性原理研究

First-principles investigation of iodine doped rutile  $\text{TiO}_2$ (110) surface

物理学报.2014, 63(20): 207302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207302>

碳、氧、硫掺杂二维黑磷的第一性原理计算

First-principles calculations of phosphorene doped with carbon oxygen and sulfur

物理学报.2014, 63(20): 207301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207301>

利用同步辐射光电子能谱技术测量 ZnO/PbTe 异质结的能带带阶

Band offsets of ZnO/PbTe heterostructure determined by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy

物理学报.2014, 63(16): 167301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167301>

## 不同N掺杂构型石墨烯的量子电容研究\*

杨光敏<sup>1)3)</sup> 徐强<sup>2)</sup> 李冰<sup>1)</sup> 张汉壮<sup>3)</sup> 贺小光<sup>1)†</sup>

1)(长春师范大学物理学院, 长春 130032)

2)(长春工程学院勘查与测绘工程学院, 长春 130021)

3)(吉林大学物理学院, 长春 130012)

(2014年12月27日收到; 2015年2月7日收到修改稿)

超级电容器是一种利用界面双电层储能或在电极材料表面及近表面发生快速可逆氧化还原反应而储能的装置, 其特点是功率密度高、循环寿命长. 制备出兼有高能量密度的电极材料是当前超级电容器研究的重点. 以提高电容储能为目标, 通过掺杂N原子来调制石墨烯的电子结构, 使用基于密度泛函理论的第一原理计算了不同N掺杂构型石墨烯的态密度和能带结构, 拟合出了石墨烯的量子电容, 分析了量子电容储能提升的原因.

**关键词:** 石墨烯, 密度泛函理论, N掺杂, 量子电容

**PACS:** 73.20.At, 81.05.ue

**DOI:** 10.7498/aps.64.127301

## 1 引言

随着煤炭、石油、天然气等不可再生资源的不断枯竭以及环境污染的日益严重, 研究和开发出能为人类提供可再生、绿色、清洁能源的新型能量储存装置显得尤为迫切和重要. 在此背景条件下, 超级电容器应运而生. 超级电容器由于兼有传统电容和电池的双重功能, 其具有充电速度快、放电电流大、效率高、体积小、循环寿命长、工作温度范围宽、可靠性好、免维护和绿色环保等优点, 在汽车、电力、铁路、通信、国防、消费性电子产品等方面有着巨大的应用价值和市场潜力. 由于超级电容器的性能和应用与电极材料及储能机理密切相关, 其技术发展核心之一是电极材料的构筑, 而制备出兼有高能量密度的电极材料始终是超级电容器发展所面临的主要问题. 因此, 在超级电容器的研究中, 许多工作都是围绕着开发在大电流充放条件下具有

较高比容量的电极材料而进行的. 目前, 纳米碳材料如石墨烯(GN)、碳纳米管、多孔碳等由于具有高的比表面积和电导率等优点, 可用于超级电容器双电层电极材料, 其功率密度高、循环稳定性好, 但能量密度低. 目前, 超级电容器电极材料的研究主要集中在某一种材料合成手段的改进(掺杂等)和多种材料复合两个方面<sup>[1-6]</sup>. 尽管人们使用各种方法制备出纳米碳材料、掺杂改性纳米碳材料、碳基复合材料, 但仍存在制备技术可控性低, 以及对材料微观电子结构、储能机理及循环稳定性的了解不够深入等诸多困境. 设计并制备出结构合理的纳米薄膜电极, 对于理解材料的内禀性质和电荷存储机理具有重要的基础研究价值.

目前, 为了提高GN的比电容, 主要通过增加其比表面积, 进行化学掺杂等增加自由电荷传递密度<sup>[6-10]</sup>, 控制开口的孔径, 避免层状结构的叠加, 提高分散性, 控制晶格缺陷密度的比例, 控制碳的成键类型. 例如, 含有sp和sp<sup>2</sup>杂化原子的GN类

\* 吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(批准号: 2014-250, 2014-260)、吉林省科技厅自然科学基金(批准号: 2014-0101061JC)、国家自然科学基金(批准号: 11404036)、长春师范大学自然科学基金(批准号: 2012-01)和中国博士后面上基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hxguang03@163.com

二维材料由于其优良的导电性和导热性能, 可作为二次电池或超级电容的电极材料; 最近发现石墨炔<sup>[11]</sup>和含12C环的GN类材料都有比较大的容量<sup>[12]</sup>. 掺杂GN中, 其中N掺杂GN比较受关注, N掺杂的GN还具有优异的氧还原催化活性<sup>[13]</sup>, 而具有吡啶型和吡咯型N掺杂的GN, 作为电极材料可以提升二次电池的电容容量<sup>[14]</sup>. 对于N掺杂GN比电容提升的原因, 有人归因于N掺杂后GN导电性增强、化学反应活性增加、掺杂构型中的N和电极溶液中的碱金属离子的键能增加、掺杂导致载流子的增加而产生了极化官能团导致电解液与GN孔隙壁良好的润湿性等因素, 从而导致了双电层电容的提升<sup>[15]</sup>, 众说纷纭. 除此之外, 总电容的增加有N掺杂引起的GN本身的电极电容(量子电容 $C_Q$ )贡献,  $C_Q$ 对总电容的贡献如何及如何有效调控量子电容等是需要关注的问题. 最近, Hwang课题组<sup>[16]</sup>用经典分子动力学和密度泛函理论研究了N掺杂GN的 $C_Q$ 和双电层电容 $C_D$ , 离子电解液使用1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIM-PF6), 排除了电解液对赝电容的影响的前提下, 总电容 $C_T$ (界面电容)满足 $1/C_T = 1/C_Q + 1/C_D$ , 研究发现N掺杂GN的 $C_T$ 随 $C_Q$ 的增加而增加,  $C_D$ 与掺杂之前相比无变化. 因此, N掺杂GN的量子电容对总电容的影响值得关注. 量子电容反映了电子填充体系有限的量子态的过程, 在对体系充电时, 体系会积累电荷, 受泡利不相容原理的限制, 载流子从电极板的低能态逐渐向高能态填充时, 会造成费米能级的移动, 该过程相对外部电路而言, 可等效于一个电容. 然而, 就目前来看, 有关GN量子电容的

研究工作尚处于起步阶段<sup>[17,18]</sup>, 相关的报道还不多, 对量子电容缺乏系统的研究. 本文采用基于密度泛函理论VASP软件包, 探究不同的N掺杂构型(Quaternary N, Pyrrolic N, Pyridinic N)对GN的量子电容的影响. 通过对GN电子结构的调制, 改变了GN的态密度, 因GN的量子电容与态密度密切相关, 可定量地描述N-GN等在狄拉克点附近的量子电容行为, 从而有效地调控GN量子电容的大小, 并探究提升机理.

## 2 理论计算

使用VASP软件包, 所有的计算都采用基于密度泛函理论的缀加投影波方法. 采用广义梯度近似下的Perdew-Burke-Ernzerhof泛函来表示相互作用的电子交换关联能.  $K$ -点的设置基于确保满足总能量收敛在1 meV/atom, 截止能为450 eV. 用Monkhorst-Pack方法取布里渊区中的 $K$ 点. 计算过程中, 考虑了断键C及掺杂N原子的磁矩, 自旋计算也考虑在内. 我们构建了单层六方GN( $4 \times 4$ )超晶胞结构(图1), 图1(a)为石墨N(Quaternary N)掺杂GN, 即一个N原子取代GN中的一个C原子; 图1(b)为单空位缺陷GN; 图1(c)为吡啶N(Pyridinic N)掺杂GN, 在图1(b)所示结构上, N取代其中一个断键C原子; 图1(d)为多空位缺陷GN, 即去掉了3个相邻C原子; 图1(e)为吡咯N(Pyrrolic N)掺杂GN, 是在图1(d)所示结构上, 由N取代一个断键的C原子构建而成的; 图1(f)为吡啶N掺杂GN, 在图1(d)所示结构上,

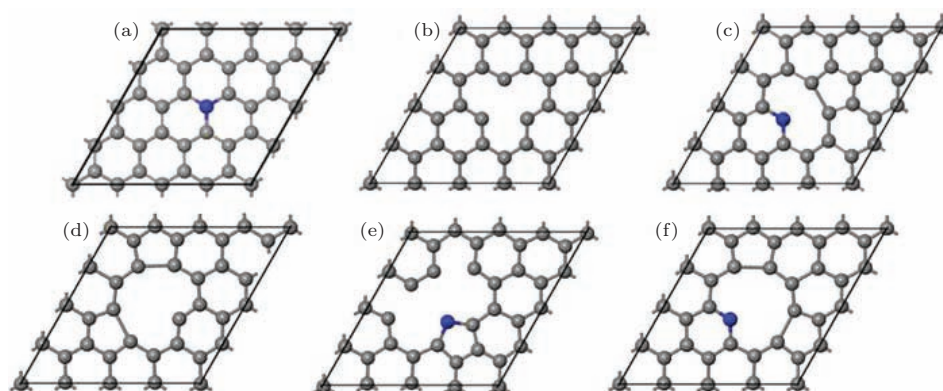


图1 六种 $4 \times 4$ 优化后的超晶胞结构模型 (a) 石墨N掺杂GN; (b) 单空位缺陷GN; (c) 吡啶N掺杂GN; (d) 多空位缺陷GN; (e) 吡咯N掺杂GN; (f) 吡啶N掺杂GN

Fig. 1. Structures of six types of the optimized graphene models including (a) quaternary-N doping, (b) single-vacancy, (c) pyridine-N doping, (d) multiple-vacancy, (e) pyrrolic-N doping, (f) pyridine-N doping. The results are obtained by the supercell  $4 \times 4$  ( $P(4 \times 4)$ ).

由N取代任一个断键的C原子.  $4 \times 4$ 超胞的布里渊区采用 $\Gamma$ 中心的 $K$ -点网格 $12 \times 12 \times 1$ . 相邻两层GN之间的距离设为1.5 nm, 确保层间相互作用足够小. 采用以上参数优化的GN中C—C键长为0.1420 nm, 晶格常数为0.246 nm, 与Yu<sup>[19]</sup>用带有色散校正的理论获得的GN的晶格常数 $a = 0.2467$  nm (对应于C—C键长为0.1424 nm) 较为一致, 而实验晶格常数为0.2462 nm<sup>[20]</sup>. 还计算了上述各构型的GN的电子态密度及能带结构.

### 3 结果与讨论

我们计算了图1中各结构所对应的电子态密度(图2), 从图2可看出, 与GN相比, N掺杂及缺陷的GN的态密度均有明显的改变. 如图2(a)和图2(b)所示, 与GN相比, 由于N的掺杂及断键C原子的引入, 导致更多局域在费米能级附近的电子态. 图2(c)与图2(b)相比, 少了一个C原子, 多了一个N原子, 而且有两个C原子只成了两个键, 留有悬挂键, 这两个特殊C原子与同样留有悬挂键的掺杂N原子形成的三角形中心区域称为空位, 该位置为吸附时的高活性位. 图2(d)与图2(b)相似, 断键C原子导致局域在费米能级附近的电子态. 如图2(e)和图2(f)所示, 与GN相比, 少了4个C原子多了一个N原子, 与图2(d)相比, 都是少一个C原子, 多一个N原子, 二者组成相同, 但由于二者几何结构不同, 而导致电子结构有明显差异. 从态密度曲线图可看出, 上述不同N掺杂构型的GN和空位的GN与GN相比, 费米能级右侧紧邻能量区间内有更多的未占态, 从而在电压作用下, 使得费米能级附近的电子或外来电子进入未占态并换位移动形成电流, 使它们的导电性均得到增强<sup>[21]</sup>.

从图3所示能带结构可见, 石墨N掺杂GN会有0.23 eV左右的带隙, 且费米能级位于导带, 严格意义上它已成为一种金属材料, 其导电能力会比带隙恰为零的GN强. 尹伟等<sup>[21]</sup>使用非限制性Kohn-Sham方法, 由Dmol3软件包计算得到NG1的带隙也约为0.2 eV, 其能带结构特征为费米能级上移至导带区域, 由于电子进入了大 $\pi$ 键体系当中, 与本文的结果基本一致. 从图3还可以看出, 吡啶N、吡咯N掺杂和空位缺陷的GN的费米能级都下移至价带区域, 这与金属类似, 衬底发生由半金属性向金属性的转变, 故吡啶N、吡咯N掺杂和空位GN的导电能力要比GN和石墨N掺杂GN强. 还

可以看出, N掺杂GN和空位缺陷的GN都打开了GN的带隙, 使原本导带与价带恰好相接的半金属GN变成了窄带隙半导体, 但导电能力增强. 另外, 从图3(b)和图3(d)能带结构还可以看出, 只有空位缺陷的GN发生了自旋劈裂, 而N掺杂的GN均没有自旋劈裂.

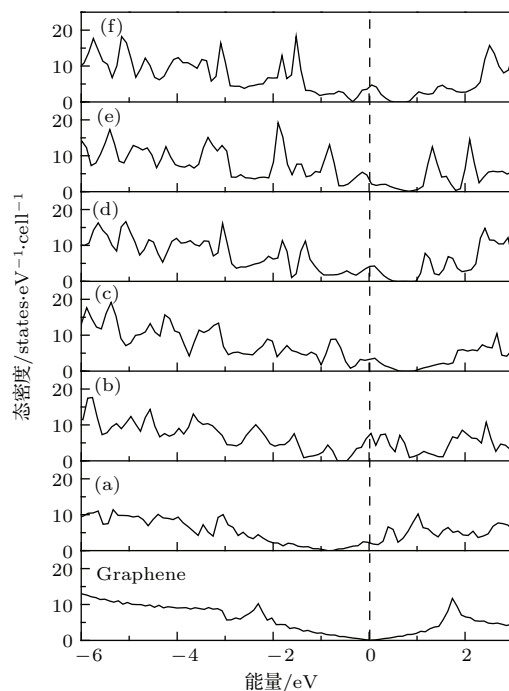


图2 GN的电子态密度图 (a)—(f)分别对应于图1(a)—(f)结构模型的电子态密度图

Fig. 2. Density of states of pristine graphene and structure models shown in Fig. 1. (a)–(f).

对单层GN通过引入N掺杂和缺陷(Quaternary N, Pyrrolic N, Pyridinic N, 单空位缺陷, 多空位缺陷)实现了对GN的电子结构的调制, 探究N掺杂构型和空位缺陷对GN量子电容的影响. 通过拟合以下公式可获得量子电容<sup>[22,23]</sup>:

$$C_Q = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) F_T(E - \mu) dE, \quad (1)$$

$$F_T(E) = (4kT)^{-1} \operatorname{sech}^2(E/2kT), \quad (2)$$

$$\mu = e\phi_G, \quad (3)$$

$$C_Q = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) \{ (4kT)^{-1} \times \operatorname{sech}^2[(E - e\phi_G)/2kT] \} dE, \quad (4)$$

其中,  $F_T(E)$ 为电子热振动函数, 温度取300 K; (3)式是能量和电势的转化关系式;  $D(E)$ ,  $E$ 分别是态密度图中的电子态密度和相对于费米能级处 $E_F$ 的能量;  $\mu$ 为化学势,  $T$ 为热力学温度,  $k$ 为玻尔兹曼



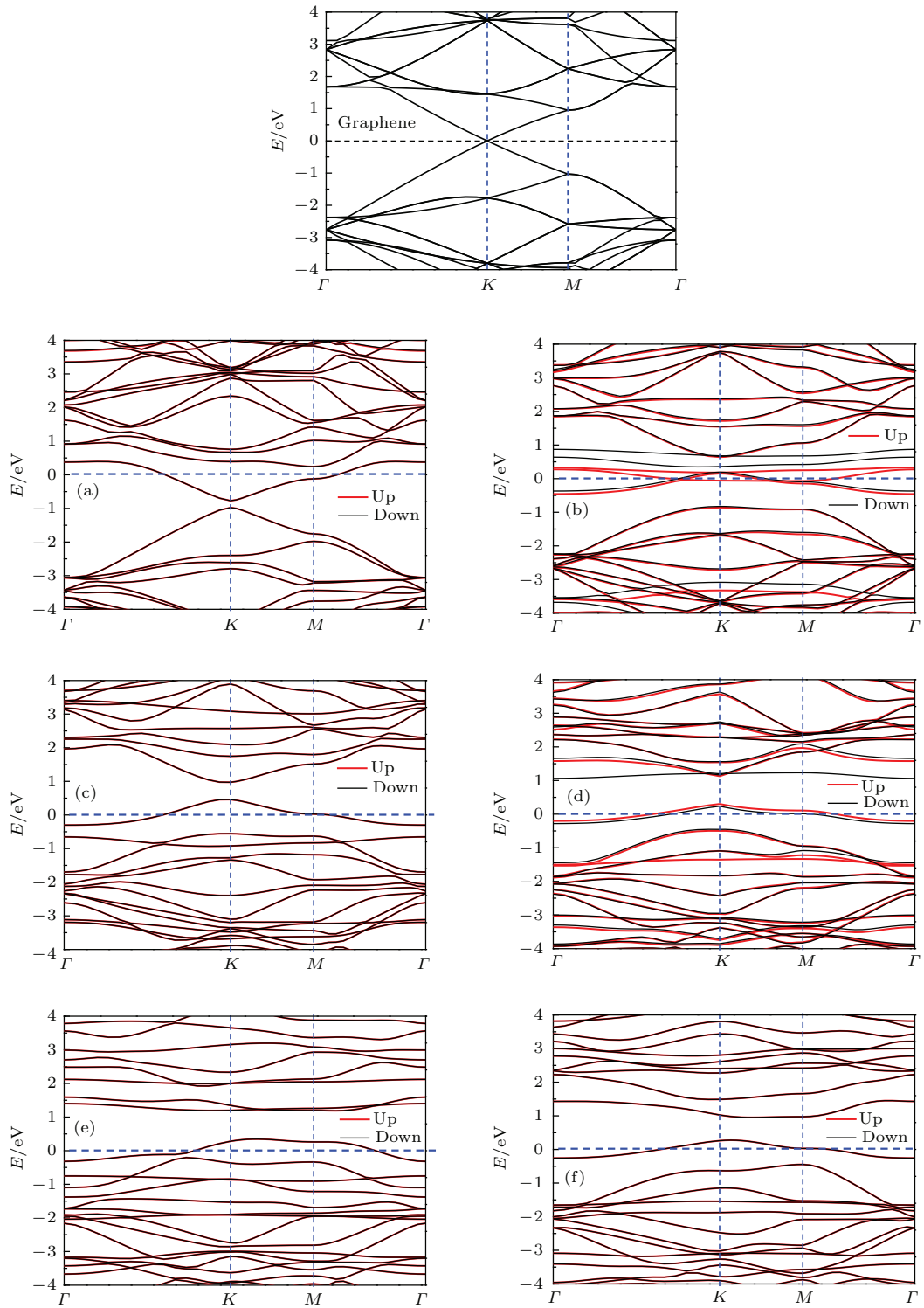


图3 (网刊彩色) GN的能带结构 (a)–(f) 分别对应于图1(a)–(f) 结构模型的能带结构

Fig. 3. (color online) Band structures of pristine graphene and structure models shown in Fig. 1. (a)–(f). The results are obtained by the supercell  $4 \times 4$  ( $P(4 \times 4)$ ).

常数,  $e$ 为电子电量,  $\Phi_G$ 为电势. 将(2)和(3)式代入(1)式, 得(4)式, 对其进行编程, 将它们的态密度数据代入到量子电容公式中, 使用Matlab软件分别拟合出对应的电势-量子电容关系图, 如图4所示. 从图4可知, N掺杂和空位缺陷导致费

米能级处局域态的存在, 三种N掺杂GN及单空位和多空位缺陷GN, 在费米能级附近的量子电容与GN相比均有提高. GN与图1(a)–(f)结构对应的量子电容的最大值分别为10.33, 58.50, 68.69, 32.53, 39.68, 48.72, 42.38  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $\Phi_G$ 在 $-0.6\text{ V}$

到0.6 V 区间, 见表1. 表1中构型(a)–(f)分别对应于图1(a)–(f)所示的各GN构型. 其中, 单空位缺陷的GN的量子电容的提升最为显著. 图4(c)与图4(b)相比, 零电势点附近的量子电容还有所下降, 因为3个断键C原子增加了费米能级处的局域态, 而N取代其中一个断键C原子之后引起了

费米能级的移动, 减少了费米能级附近的局域态. 图4(e)和图4(f)与图4(d)相比, 零电势点附近的量子电容都得到了提高, 而吡咯N掺杂GN量子电容最大值高于吡啶N的量子电容, 二者的组成一样, 但N掺杂构型不同, 还发现二者静态计算后的能量相差2.4 eV, 吡啶N掺杂GN构型更稳定.

表1 对应图1(a)–(f)中不同缺陷GN构型的量子电容最大值比较, 电势区间为−0.6 V–0.6 V  
Table 1. The maximum of  $C_Q$  corresponding structure models shown in Fig. 1. (a)–(f).  $\Phi_G$  is between −0.6 V and 0.6 V.

Model	GN	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$\Phi_G$ (−0.6–0.6 V)	$\pm 0.6$	−0.43	−0.30	−0.084	−0.072	0.13	−0.06
$C_{Q\max}/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	10.33	58.50	68.69	32.53	39.68	48.72	42.38

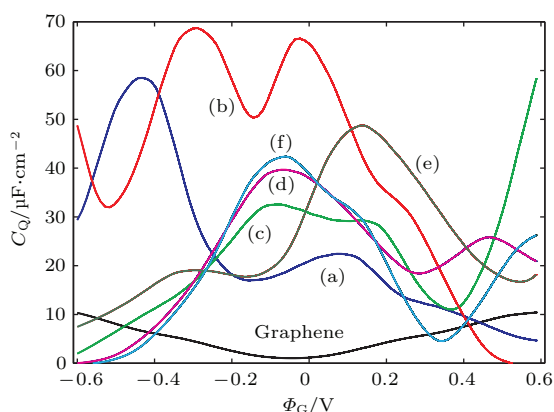


图4 (网刊彩色) GN的电势-量子电容的关系 (a)–(f)对应于图1(a)–(f)结构模型的电势-量子电容的关系, 电势区间为−0.6 V–0.6 V

Fig. 4. (color online) Calculated quantum capacitance of pristine graphene and structure models shown in Fig. 1. (a)–(f).  $\Phi_G$  is between −0.6 V and 0.6 V. The results are obtained by the supercell  $4 \times 4$  ( $P(4 \times 4)$ ).

## 4 结 论

本文以提高电容储能为导向, 使用基于密度泛函理论的第一原理, 通过对GN进行N掺杂及引入空位缺陷来调制GN的电子结构. 结果表明, N掺杂后的GN的电子结构由半金属性向金属性转变, 增加了费米能级附近的态密度. 与GN相比, 三种N掺杂构型的GN的量子电容均得到了不同程度的提高, 其中石墨N掺杂GN的量子电容提升最为显著. 从量子电容的数值来看, N掺杂导致GN比电容增加的主要原因是量子电容的贡献, 本工作为实验研究提供了一定的理论支持. 此外, 还发现空位缺陷在费米能级附近对量子电容的影响很显著, 从能带结构上看, 空位缺陷引起的与单纯的N掺杂对

载流子浓度的效果相反, 下一步工作需要关注空位缺陷对量子电容的影响.

## 参考文献

- [1] Zhang L P, Xia Z H 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 11170
- [2] Li X, Zhu G X, Xu Z 2012 *Thin Solid Films* **520** 1959
- [3] Shao Y Y, Zhang S, Engelhard M H, Li G S, Shao G C, Wang Y, Liu J, Aksay I A, Lin Y H 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 7491
- [4] Hou J B, Shao Y Y, Ellis M W, Moore R B, Yi B L 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 15384
- [5] Wang Y, Shi Z Q, Huang Y, Ma Y F, Wang C Y, Chen M M, Chen Y S 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 13103
- [6] Panchakarla L S, Govindaraj A, Rao C N R 2010 *Inorg. Chim. Acta* **363** 4163
- [7] Zeng H, Zhao J, Wei J W, Hu H F 2011 *Eur. Phys. J. B* **79** 335
- [8] Jeong H M, Lee J W, Shin W H, Choi Y J, Shin H J, Kang J K, Choi J W 2011 *Nano Lett.* **11** 2472
- [9] Wang H B, Maiyalagan T, Wang X 2012 *Acs Catal.* **2** 781
- [10] Luo G X, Liu L Z, Zhang J F, Li G B, Wang B L, Zhao J J 2013 *ACS Appl. Mater. Interfac.* **5** 11184
- [11] Zhao H, Zhou L N, Wei D S, Zhou X J, Shi H F 2014 *Chem. J. Chin. Univ.* **35** 1731 (in Chinese) [赵晗, 周丽娜, 魏东山, 周新建, 史浩飞 2014 高等学校化学学报 **35** 1731]
- [12] Yu Y X 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 13559
- [13] Fu R B, Yang L Q, Feng L Y, Guo W 2014 *Chem. J. Chin. Univ.* **35** 825 (in Chinese) [付融冰, 杨兰琴, 冯雷雨, 郭伟 2014 高等学校化学学报 **35** 825]
- [14] Yu Y X 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 16819
- [15] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker S I, Seal S 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 1178
- [16] Paek E, Pak A J, Kweon K E, Hwang G S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 14461

- [17] Pak A J, Paek E, Hwang G S 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 19741  
 永凡, 黄昕, 陈文凯 2013 催化学报 **33** 1578]
- [18] Pak A J, Paek E, Hwang G S 2014 *Carbon* **68** 734  
 [22] Paek E, Pak A J, Hwang G S 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A1
- [19] Yu Y X 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 8910  
 [23] John D L, Castro L C, Pulfrey D L 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5180
- [20] Chung D D L 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 1475
- [21] Yin W, Lin H X, Zhang Y F, Huang X, Chen W K 2013  
*Chin. J. Catal.* **33** 1578 (in Chinese) [尹伟, 林华香, 章

## Quantum capacitance performance of different nitrogen doping configurations of graphene\*

Yang Guang-Min<sup>1)3)</sup> Xu Qiang<sup>2)</sup> Li Bing<sup>1)</sup> Zhang Han-Zhuang<sup>3)</sup> He Xiao-Guang<sup>1)†</sup>

1) (College of Physics, Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

2) (School of Prospecting and Surveying, Changchun Institute of Technology, Changchun 130021, China)

3) (College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

( Received 27 December 2014; revised manuscript received 7 February 2015 )

### Abstract

Supercapacitor is an energy storage device which obtains energy from the electrochemical double layer or the redox-type reactions at or beyond the surface of the electrode, which can meet the demands for high power and long cycle life. However, the electrode still has low energy density for supercapacitor device. The design of electrode material is essential for obtaining high capacity. We employ density functional theory based on the first principle to calculate the electronic structures and derive the capacitance of N-doping graphene. We find that the quantum capacitance can be substantially improved by N doping. The physical mechanism of such phenomena is discussed in this paper.

**Keywords:** graphene, density functional theory, nitrogen doping, quantum capacitance

**PACS:** 73.20.At, 81.05.ue

**DOI:** 10.7498/aps.64.127301

\* Project supported by the Twelfth Five-year Planning Project of Jilin Provincial Education Department Foundation, China (Grant Nos. 2014-250, 2014-260), the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 2014-0101061JC), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11404036), the Natural Science Foundation of Changchun Normal University, China (Grant No. 2012-01), and the China Postdoctoral Science Foundation.

† Corresponding author. E-mail: [hxguang03@163.com](mailto:hxguang03@163.com)