

• 研究论文 •

## 硼氮掺杂的碳纳米管对硫化氢气敏性能的理论研究

王若曦<sup>a,b</sup> 张冬菊<sup>a</sup> 武剑<sup>a</sup> 刘成卜<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> 山东大学理论化学研究所 济南 250100)

(<sup>b</sup> 山东警察学院刑事科技系 济南 250014)

**摘要** 应用密度泛函理论研究了纯(8, 0)单壁碳纳米管(SWCNT)和B原子、N原子以及BN原子对掺杂的(8, 0) SWCNTs对硫化氢气体分子的传感性质. 计算结果表明, 与纯碳纳米管相比, B原子掺杂的SWCNT显示了对H<sub>2</sub>S分子的敏感性, 其几何结构和电子性质在吸附H<sub>2</sub>S分子后发生了显著变化; 而N原子和BN原子对的掺杂没有改善SWCNT对H<sub>2</sub>S分子的吸附性能, 因此我们建议B原子掺杂的SWCNT作为检测H<sub>2</sub>S分子的新型气相传感器.

**关键词** 单壁碳纳米管; 硫化氢; 掺杂; 气相传感器; 密度泛函理论

## Theoretical Study on the Sensing Properties of the Boron and Nitrogen Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Sulfide

WANG, Ruo-Xi<sup>a,b</sup> ZHANG, Dong-Ju<sup>a</sup> WU, Jian<sup>a</sup> LIU, Cheng-Bu<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

(<sup>b</sup> Criminal Technological Department, Shandong Police College, Jinan 250014)

**Abstract** The intrinsic and B atom, N atom and BN atoms doped (8, 0) single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), as sensors to detect hydrogen sulfide, have been investigated using density functional theory (DFT). The calculated results show that the B-doped SWCNTs present high sensitivity to the gaseous hydrogen sulfide molecule, and their geometric structures and electronic properties present dramatic changes after the adsorption of H<sub>2</sub>S molecule, compared with the intrinsic SWCNTs. While N-doped SWCNTs and BN-doped SWCNTs can not improve the sensing performance of the SWCNTs to H<sub>2</sub>S molecule. So it is suggested that B-doped SWCNTs would be promising candidates for serving as effective sensors to detect the presence of H<sub>2</sub>S molecules.

**Keywords** single-walled carbon nanotubes; hydrogen sulfide; doping; gas sensor; density functional theory

碳纳米管(CNT)拥有极高的表面积, 对气相化学组分有很强的吸附和解吸能力, 是制造气相敏感器件的优良材料<sup>[1]</sup>. 近来的研究表明, 碳纳米管作为气相传感器可以检测很多气体分子, 如 O<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, NH<sub>3</sub><sup>[3,4]</sup>, NO<sub>2</sub><sup>[3,5]</sup>和 SO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>等. 与传统的粗晶电子敏感材料相比, 碳纳米管制作的气敏器件具有响应速率快、气敏选择性强、工作温度低等优点. 但碳纳米管对某些分子如 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

和一些毒性气体(如CO等)等没有敏感性<sup>[6]</sup>, 因而作为气敏器件, 其应用范围受到很大限制. 为了克服这种局限性, 最近人们提出了通过对碳纳米管进行各种物理或化学修饰、掺杂等手段改变其性能, 制备功能性纳米管来检测各种气相组分的方案<sup>[7-12]</sup>. 例如, Dai等<sup>[8]</sup>使用钯修饰的单壁碳纳米管(Pd-SWNT)实现了对低浓度H<sub>2</sub>分子的检测. 金属纳米簇与CNT的组装体被认为是一种新型

\* E-mail: cblu@sdu.edu.cn

Received April 14, 2006; revised July 7, 2006; accepted September 14, 2006.

国家重点基础研究发展计划(973计划)(No. 2004CB719902)和国家自然科学基金(Nos. 20373033, 20473047, 20503014)资助项目.

传感器, 提高了对  $\text{NH}_3$  的敏感性<sup>[11]</sup>. Peng 等<sup>[12]</sup>发现 B 原子掺杂的单壁碳纳米管(B-掺杂的 SWCNT)对有毒气体 CO 和  $\text{H}_2\text{O}$  有较灵敏的响应. 实验上已经通过  $\text{B}_2\text{O}_3$  和 CNT 替代反应在氩气或氮气的保护下成功合成了 B 原子或和 N 原子掺杂的单壁或多壁碳纳米管<sup>[13]</sup>, 这为 B 或 N 掺杂的碳纳米管作为气相传感器提供了实验上的可行性. 最近, 我们报道了 B-掺杂的 SWCNT 对有毒氧化物的敏感性<sup>[14]</sup>.

硫化氢气体( $\text{H}_2\text{S}$ )具有恶臭、腐蚀性和毒性, 对人体健康有严重危害. 到目前为止, 已经报道了许多测定  $\text{H}_2\text{S}$  气体的方法, 如氧化还原法<sup>[15]</sup>、电量分析法<sup>[16]</sup>、色谱法<sup>[17]</sup>和电解法<sup>[18]</sup>等. 但这些方法有的需要较高温度, 有的存在漏液问题, 有的灵敏度不够高, 有的不易于操作. 为了解决这些问题, 先后提出了一些相对有效、灵敏度高、选择性强的方法<sup>[19-23]</sup>. 以  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  金属氧化物为基的薄膜或厚膜形式的半导体气相传感器被大量报道<sup>[20-22]</sup>. 掺杂了质量分数为 1.5% 金的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  传感器在 300 °C 对  $\text{H}_2\text{S}$  气体表现了优良的反应性和选择性<sup>[23]</sup>. 最近, 碳纳米管改性的玻璃碳电极对硫显示了较强的电催化响应<sup>[24]</sup>. 我们感兴趣的是, 作为气敏器件的纯碳纳米管和功能改性的碳纳米管对毒性气态  $\text{H}_2\text{S}$  是否具有好的传感性能. 为此, 我们研究了纯碳纳米管以及 B 原子或 N 原子以及 BN 原子对掺杂的碳纳米管对气态  $\text{H}_2\text{S}$  的吸附, 从而寻找优良的  $\text{H}_2\text{S}$  半导体纳米传感器.

## 1 计算方法

使用 Perdew 和 Wang 提出的局域密度泛函 LDA 函数<sup>[25]</sup>和包含  $p$  极化函数的双数字基组(DNP)对(8, 0)半导体 SWCNT, B 或 N 原子以及 BN 原子对掺杂的 SWCNT 进行了有无  $\text{H}_2\text{S}$  分子吸附的几何优化和性质计算. 以前的理论计算<sup>[11,12]</sup>表明, LDA 函数能精确地描述碳纳米管的性质以及与气体分子的相互作用过程, 尽管 LDA 高估了键能, 但键的定量性质没有变化<sup>[11]</sup>, 而且我们以前的工作<sup>[14]</sup>已证明了 LDA 函数对碳纳米管气敏体系的有效性. 为避免 CNT 间的相互作用, 我们设计了  $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm} \times 0.8439 \text{ nm}$  的超大格子, 并使用周期性边界条件. 一个超格子内 SWCNT 由 64 个 C 原子组成, 而 B 掺杂的碳纳米管由 63 个 C 原子和一个 B 原子组成, 再加上吸附的  $\text{H}_2\text{S}$  分子.  $\text{H}_2\text{S}$  分子与碳纳米管的初始作用距离设置为 0.160 nm. 对所有的原子均采用了全原子势计算, 并且对于 B 或 N 原子掺杂的 SWCNT 体系考虑了自旋极化作用. 文献<sup>[26]</sup>表明, 对(8, 0) SWCNT 布里渊区取样 2 个  $k$  点可以得到很好的计算结果, 因此本计算沿着管轴设  $k=2$ , 所有的计算在 Dmol<sup>3</sup> 程序上完成<sup>[27]</sup>.

对于一个硼原子取代掺杂的(8, 0)半导体碳纳米管,

我们考虑了两个掺杂位, 见图 1 标记的 1 和 2. 计算结果表明无论是几何结构还是吸附能, 这两个位置的掺杂均没有明显区别, 所以下文中我们以位置 1 来讨论.

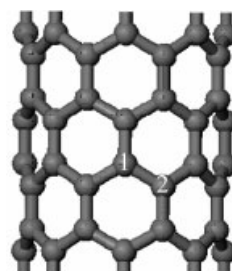


图 1 (8, 0) SWCNT 结构模型

Figure 1 Structural model of the semiconducting (8, 0) carbon nanotube

## 2 结果和讨论

为了评价  $\text{H}_2\text{S}$  分子与单壁碳纳米管或掺杂的单壁碳纳米管相互作用能力的大小, 我们计算了它们的吸附能  $E_b$  (或称为键能).  $E_b$  的定义为

$$E_b = E(\text{H}_2\text{S-SWCNT}) - E(\text{SWCNT}) - E(\text{H}_2\text{S})$$

其中  $E(\text{H}_2\text{S-SWCNT})$  是  $\text{H}_2\text{S}$  分子吸附于 SWCNT 或掺杂的 SWCNT 表面上的总能量,  $E(\text{SWCNT})$  和  $E(\text{H}_2\text{S})$  分别是 SWCNT 或掺杂的 SWCNT 和单个  $\text{H}_2\text{S}$  分子的能量. 若  $E_b < 0$ , 则表示这个吸附过程为放热过程, 可以自发进行. 为了表征 SWCNT 导电性质的变化, 我们计算了由  $\text{H}_2\text{S}$  分子到碳纳米管的电荷转移( $Q_T$ ). 电荷转移的大小可以提供体系电子响应的重要信息,  $Q_T$  为  $\text{H}_2\text{S}$  分子吸附在碳纳米管上与孤立单个分子存在时的电荷变化<sup>[12]</sup>.

对  $\text{H}_2\text{S}$  分子在单壁碳纳米管表面的吸附, 我们设计了几种初始结构, 计算结果表明以 S 原子接近 SWCNT 表面为最佳吸附, 所以在下文中以此进行讨论. 纯碳纳米管、缺电子的硼原子和富电子的氮原子掺杂的碳纳米管、BN 原子对掺杂的碳纳米管对  $\text{H}_2\text{S}$  分子的吸附构象见图 2, 吸附能、相互作用距离和电荷转移的结果见表 1. 从图 2 和表 1, 我们发现纯碳纳米管对  $\text{H}_2\text{S}$  分子作用距离较大, 对应的  $E_b$  值为  $-0.583 \text{ eV}$ , 因此 SWCNT 和  $\text{H}_2\text{S}$  间的吸附应该被归结为弱的物理吸附. 这个吸附构象对应着很小的电荷转移, 表明  $\text{H}_2\text{S}$  与纯碳纳米管具有极弱的静电作用. 由上我们可以看出, 纯 SWCNT 对  $\text{H}_2\text{S}$  有弱的选择性和敏感性. 对于 B 原子掺杂的构象,  $\text{H}_2\text{S}$  分子平行于 SWCNT 表面, S 原子与 B 原子的距离为 0.2161 nm, 与纯 SWCNT 相比, 大大缩短了与碳纳米管的距离, 这说明  $\text{H}_2\text{S}$  分子和 B-掺杂的 SWCNT 有更强烈的相互作用. 此构象对应的  $E_b$  值为  $-0.956 \text{ eV}$ , 与纯碳纳米管相比, 吸附能增加了 0.373 eV, 并且对应的电

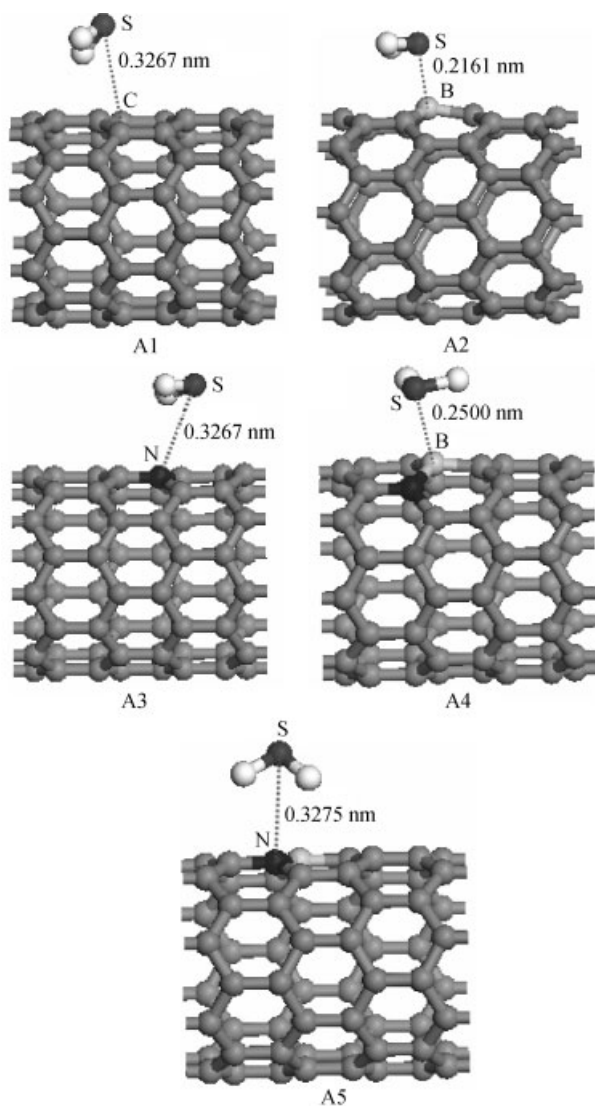


图2  $\text{H}_2\text{S}$  分子吸附在纯碳纳米管和掺杂的碳纳米管上的优化构象

A1,  $\text{H}_2\text{S}$ -SWCNT; A2,  $\text{H}_2\text{S}$ -B-掺杂的 SWCNT; A3,  $\text{H}_2\text{S}$ -N-掺杂的 SWCNT; A4 和 A5, 分别为  $\text{H}_2\text{S}$  中的 S 原子接近 BN-掺杂的 SWCNT 的 B 位和 N 位

Figure 2 Optimized configurations of  $\text{H}_2\text{S}$  molecule adsorbed on the intrinsic and the doped-SWCNTs

A1,  $\text{H}_2\text{S}$ -SWCNT; A2,  $\text{H}_2\text{S}$ -B-doped SWCNT; A3,  $\text{H}_2\text{S}$ -N-doped SWCNT; A4 and A5, the BN-doped-SWCNT with boron atom and nitrogen atom close to the sulfide atom of the  $\text{H}_2\text{S}$  molecule, respectively

表1 硫化氢在纯碳纳米管和掺杂碳纳米管表面吸附的计算数据

Table 1 Calculated data for the adsorption of  $\text{H}_2\text{S}$  on the intrinsic SWCNT and the doped-SWCNT surfaces

System	Configuration <sup>a</sup>	$E_b/\text{eV}$	$D/\text{nm}$	$Q_T^b/\text{a.u.}$
$\text{H}_2\text{S}$ -SWCNT	A1	-0.583	0.3267	0.012
$\text{H}_2\text{S}$ -B-doped SWCNT	A2	-0.956	0.2161	0.298
$\text{H}_2\text{S}$ -N-doped SWCNT	A3	-0.600	0.3267	0.024
$\text{H}_2\text{S}$ -BN-doped SWCNT	A4	-0.634	0.2500	0.185
$\text{H}_2\text{S}$ -NB-doped SWCNT	A5	-0.386	0.3275	0.007

<sup>a</sup> All the configurations are given in Figure 2; <sup>b</sup> Charge transfer from  $\text{H}_2\text{S}$  to the SWCNT

荷转移也大幅度增加, 这说明 B-掺杂的 SWCNT 对于  $\text{H}_2\text{S}$  分子具有更大的吸附敏感性. 而由 N 原子掺杂的 SWCNT 吸附  $\text{H}_2\text{S}$  分子的构象可看出,  $\text{H}_2\text{S}$  分子平行于掺杂的 SWCNT 表面, 作用距离较大, 对应的  $E_b$  值为  $-0.600 \text{ eV}$ , 与纯碳纳米管相比, 氮原子的掺杂没有引起碳纳米管吸附性能的变化, 由此我们认为 N 原子掺杂的 SWCNT 不能作为  $\text{H}_2\text{S}$  分子的传感器. 对于 BN 原子对掺杂的构象 A4 和 A5, 我们发现后者具有与 N 原子掺杂构象相近的较大作用距离, 对应的  $E_b$  值与纯碳纳米管相比明显降低, 这说明 N 原子的加入反而抑制了 SWCNT 对  $\text{H}_2\text{S}$  分子的吸附. 尽管前者的  $E_b$  值比纯的 SWCNT 略微增高, 但与 B-掺杂的 SWCNT 相比, 增敏的效果并不明显. 综上所述, B 原子的掺杂可以很好地改善 SWCNT 对  $\text{H}_2\text{S}$  分子的吸附性能, 而 N 原子的掺杂反而起到一定的抑制作用, BN 原子对的掺杂效果也不明显, 因此, 我们认为 B-掺杂的 SWCNT 有望作为  $\text{H}_2\text{S}$  分子的新型传感器.

为了进一步评估纯 SWCNT 和掺杂硼原子的 SWCNT 吸附  $\text{H}_2\text{S}$  后体系导电性质的变化, 我们计算了它们的电子态密度(DOSs), 见图 3. 与纯碳纳米管相比,  $\text{H}_2\text{S}$ -SWCNT 吸附体系在费米能级附近态密度没有发生明显改变(图 3a 和 3c), 这意味着纯碳纳米管吸附  $\text{H}_2\text{S}$  分子后没有引起导电性质的变化, 这也与表 1 没有发生电荷转移的结果相一致, 因此我们认为纯碳纳米管不能作为  $\text{H}_2\text{S}$  分子的传感器. 而碳纳米管取代掺杂了一个 B 原子后态密度发生了变化, 在费米能级处的带隙明显变窄(图 3b), 但还是属于半导体. 而吸附  $\text{H}_2\text{S}$  分子后 B-掺杂的碳纳米管的态密度发生了更大的变化, 费米能级处的带隙消失了, DOS 变成明显连续峰(图 3d), 这表明现在的纳米管吸附体系变成了导体. 从电子结构看, SWCNT 掺杂缺电子的硼原子后, 形成了空穴, 具有受主特征, 属于  $p$ -型半导体. 当它与富电子的  $\text{H}_2\text{S}$  分子作用时, 从  $\text{H}_2\text{S}$  分子到 B-掺杂的 SWCNT 发生了较大的电荷转移, 从而显著改变了纳米管的导电性质, 使得 B-掺杂的 SWCNT 从半导体变成了导体. 这样, 通过检测 B 原子掺杂的 SWCNT 在吸附  $\text{H}_2\text{S}$  分子前后导电性的变化, 可以检测  $\text{H}_2\text{S}$  的存在. 因此, B 原子掺杂的 SWCNT 可作为有效的传感器来检测低浓度的  $\text{H}_2\text{S}$  分子.

### 3 结论

应用密度泛函理论计算了 B 原子、N 原子以及 BN 原子对掺杂的 SWCNT 对  $\text{H}_2\text{S}$  分子的吸附性能. 计算结果表明, B-掺杂的 SWCNT 具有较大的吸附能、较短的作用距离和较大的电荷转移, 并且态密度在费米能级处发生了明显变化. 由于缺电子 B 原子的掺杂, 使得吸附

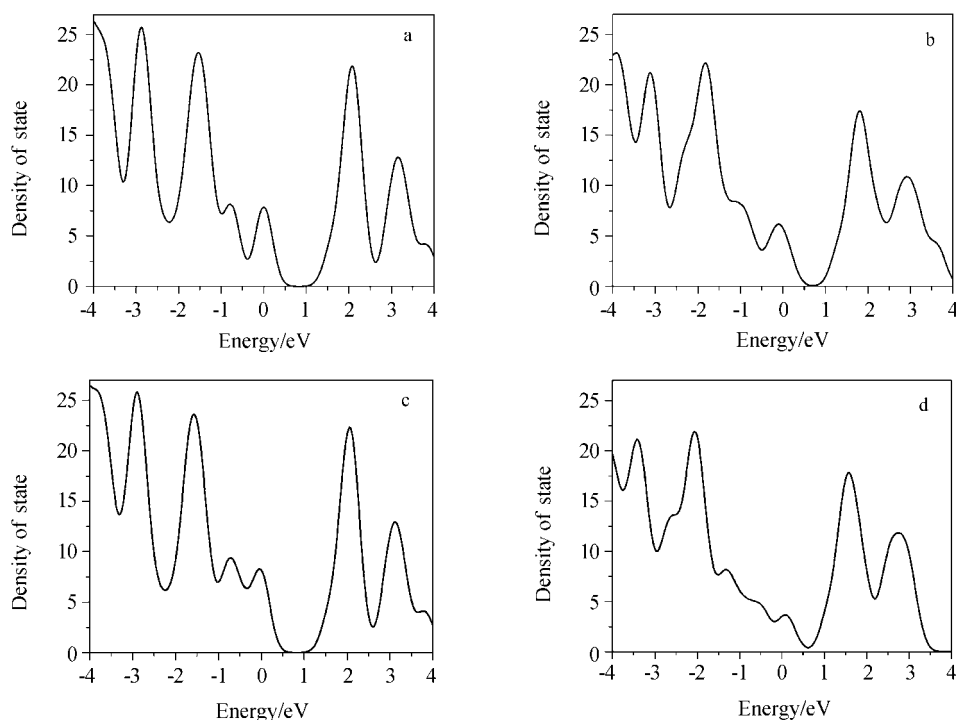


图3 计算的纯碳纳米管(a), B原子掺杂的碳纳米管(b), 纯碳纳米管-H<sub>2</sub>S(c)及B原子掺杂的碳纳米管-H<sub>2</sub>S(d)的态密度

Figure 3 Calculated electronic density of states (DOSs) for the intrinsic SWCNT (a), B-doped SWCNT (b), SWCNT-H<sub>2</sub>S (c) and the B-doped-SWCNT-H<sub>2</sub>S systems (d)

H<sub>2</sub>S分子的SWCNT变成了导体。而富电子N原子的掺杂没有改善SWCNT对H<sub>2</sub>S分子的吸附性能, BN原子对的掺杂效果也不明显, 尤其是N位的吸附反而起到抑制作用, 因此, B-掺杂的SWCNT可作为H<sub>2</sub>S分子的新型传感器。

## References

- Law, M.; Kind, H.; Messer, B.; Kim, F.; Yang, P. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2405.
- Collins, P. G.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettl, A. *Science* **2000**, *287*, 1801.
- Kong, J.; Franklin, N.; Zhou, C.; Chapline, M.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H. *Science* **2000**, *287*, 622.
- Feng, X.; Irlle, S.; Witek, H.; Morokuma, K.; Vidic, R.; Borguet, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10533.
- Li, J.; Lu, Y. J.; Ye, Q.; Cinke, M.; Han, J.; Meyyappan, M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 929.
- Goldoni, A.; Larciprete, R.; Petaccia, L.; Lizzit, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11329.
- Wei, B. Y.; Lin, C. S.; Lin, H. M. *Sens. Mater.* **2003**, *15*, 177.
- Kong, J.; Chapline, M. G.; Dai, H. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1384.
- Duclaux, L. *Carbon* **2002**, *40*, 1751.
- Wei, B. Y.; Hsu, M. C.; Su, P. G.; Lin, H. M.; Wu, R. J.; Lai, H. J. *Sens. Actuators, B* **2004**, *101*, 81.
- Zhao, Q.; Nardelli, M. B.; Lu, W.; Bernholc, J. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 847.
- Peng, S.; Cho, K. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 513.
- Han, W.; Cumings, J.; Huang, X.; Bradley, K.; Zettl, A. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *346*, 368.
- Zhang, Y. M.; Zhang, D. J.; Liu, C. B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4671.
- Balasubramanian, N.; Kumar, B. S. M. *Analyst* **1990**, *115*, 859.
- Adams, D. F.; Bamesberger, W. L.; Robertson, T. J. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1968**, *18*, 145.
- Jacobsson, S.; Falk, O. *J. Chromatogr.* **1989**, *479*, 194.
- Yan, Y.; Miura, N.; Yamazoe, N. *Chem. Lett.* **1994**, *9*, 1753.
- Wang, Y. R.; Yan, H. Q.; Wang, E. F. *Sens. Actuators, B* **2002**, *87*, 115.
- Tao, W. H.; Tsai, C. H. *Sens. Actuators, B* **2002**, *81*, 237.
- Li, J. P.; Wang, Y.; Gao, X. G.; Ma, Q.; Wang, L.; Han, J. H. *Sens. Actuators, B* **2000**, *65*, 111.
- Jiménez, I.; Arbiol, J.; Dezanneau, G.; Cornet, A.; Morante, J. R. *Sens. Actuators, B* **2003**, *93*, 475.
- Liu, Y. L.; Wang, H.; Yang, Y.; Liu, Z. M.; Yang, H. F.; Shen, G. L.; Yu, R. Q. *Sens. Actuators, B* **2004**, *102*, 148.
- Lawrence, N. S.; Deo, R. P.; Wang, J. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *517*, 131.
- Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- Srivastva, D.; Menon, M.; Cho, K. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2973.
- Cerius<sup>2</sup>, Version 4.6, Dmol<sup>3</sup>, Molecular Simulations Inc, San Diego, CA, **2001**.