

18,07

Влияние азотного допирования и механического напряжения на адсорбционную способность графдиена

© И.Ю. Долинский¹, К.С. Гришаков^{1,2,¶}, В.С. Прудковский^{2,3}

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

³ University of Crete, Heraklion, Greece

¶ E-mail: ksgrishakov@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 18 июля 2018 г.)

Проведено квантово-химическое моделирование адсорбции атомарного водорода на чистый и допированный азотом графдиен. Выделены предпочтительные узлы, адсорбция на которые наиболее выгодна энергетически. Показано, что наличие азота приводит к существенному увеличению адсорбционной способности листа. Продемонстрирована способность допированного азотом графдиена обратимо растягиваться на 4% под действием внешнего механического напряжения. Установлено, что механическое натяжение позволяет управлять адсорбционными свойствами как чистого, так и допированного графдиена.

Работа поддержана РФФИ, проект 16 32-60081 mol_a_dk.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47144.215

1. Введение

Атомы углерода могут находиться в состояниях с различными типами гибридизации (sp , sp^2 , sp^3), благодаря чему существует множество аллотропных модификаций углерода. Самыми распространенными из них являются алмаз (sp^3) и графит (sp^2). В последние десятилетия было синтезировано множество новых аллотропов, в том числе фуллерены, нанотрубки и графен, для которых характерна sp^2 -гибридизация.

Известны также более сложные системы со „смешанными“ типами гибридизации. Примерами таких аллотропов являются графин [1] и графдиен [2], состоящие из атомов углерода, которые находятся в sp - и sp^2 -состояниях. В графдиене, который является объектом исследования в данной работе, атомы углерода образуют гексагональные кольца, которые связаны между собой двумя ацетиленовыми связями.

Пленки графдиена были впервые синтезированы в 2010 г. [3]. В последующих экспериментальных работах удалось получить структуры более высокого качества, а также синтезировать различные морфологии на основе графдиена — графдиеновые нанотрубки [4], нанопровода [5] и наностенки [6].

Успешный синтез графдиена стимулировал множество исследований, направленных на изучение его электронных, структурных, оптических и механических свойств. В отличие от графена графдиен является полупроводником. Теоретические расчеты предсказывают ширину запрещенной зоны в диапазоне 0.46–1.22 eV в зависимости от методики расчета и используемого функционала [7–9]. Графдиен является более мягким материалом

по сравнению с графином за счет меньшего числа C–C-связей [10]. Под действием внешних механических деформаций ширина его запрещенной зоны увеличивается, что позволяет управлять ее величиной [10]. Теоретически рассчитанная подвижность электронов в монослое графдиена может достигать $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при комнатной температуре [11], что близко к соответствующему значению для графена [12]. Однако измеренная подвижность в синтезированных нанокристаллах графдиена составляет всего $7.1 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при комнатной температуре [13], что связано с недостаточным качеством используемых образцов. Определенная из эксперимента проводимость многослойных графдиеновых пленок и графдиеновых нанопроводов составляет $2.5 \cdot 10^{-4}$ и $1.9 \cdot 10^3 \text{ S/m}$ [13,14], соответственно, то есть принимает значения, типичные для полупроводников. Графдиен проявляет высокую нелинейную оптическую восприимчивость, а также высокую эффективность флуоресценции и термостойкость [15].

Благодаря своим отличительным свойствам, графдиен может найти практическое применение в наноэлектронике [16–18], нанопотонике [18], фотоэлектронике [19] и спинтронике [20]. Его предлагается использовать в качестве полевого транзистора, работающего при комнатной температуре [21]. В отличие от графена, он не требует приложения внешнего электрического поля или структурной модификации для открытия запрещенной зоны. На основе графдиена могут быть созданы солнечные элементы [22–24], литий-ионные аккумуляторы [17,25,26], конденсаторы [25], катализаторы [19,27,28] и молекулярные датчики [29]. Графдиен может использоваться как источник полевой эмиссии [30,31].

Как и другие двумерные материалы, графдиен характеризуется очень большой удельной поверхностью. Наличие свободных связей позволяет графдиену присоединять водород [18,32], кислород [27], галогены [18] и другие функциональные группы [33,34]. Адсорбционные свойства графдиена предлагается использовать для хранения водорода [17], создания мембран для очистки водорода [16,35], разделения газов $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ [36] и фильтрации воды [37].

Множество потенциальных приложений делают актуальным вопрос о возможности управления адсорбционными свойствами графдиена. Одним из известных способов модификации углеродных наноструктур является замещающее азотное допирование — замена одного или нескольких атомов углерода атомами азота [22,28,35]. Выбор именно азота обусловлен тем, что этот элемент легко встраивается в углеродную сеть. Графдиен, допированный азотом, был получен в 2014 г. на поверхности меди с помощью реакции кросс-сочетания с использованием гексаэтинилбензола в качестве прекурсора [28,38]. Азотное допирование многих углеродных структур приводит к увеличению их адсорбционной способности [39,40]. Поэтому можно ожидать, что допирование окажет влияние на адсорбционные свойства графдиена. Механическое напряжение листа открывает дополнительные возможности для управления адсорбционной способностью графена [41–43] и может оказаться полезным также и для графдиена.

Настоящая работа посвящена моделированию адсорбции водорода на чистый и допированный азотом графдиен. Цель работы состоит в исследовании влияния механических напряжений и замещающего допирования на адсорбционную способность графдиена.

2. Методика расчета

Графдиен моделировался при помощи сверхъядейки C_{162} , содержащей 3×3 элементарных ячеек (см. рис. 1). Для случая N-легированного графдиена использовалась аналогичная сверхъядейка C_{161}N , в которой один из атомов углерода замещен атомом азота. В плоскости листа использовались периодические граничные условия, а в перпендикулярном направлении — свободные. Выбранный размер ячейки достаточен для того, чтобы адсорбированный водород и его периодические образы не взаимодействовали друг с другом.

Для описания межатомного взаимодействия использовалась неортогональная модель сильной связи [44,45] с параметризацией [45]. Эта полуэмпирическая модель обладает существенно большей скоростью расчета по сравнению с *ab initio* подходами, и корректно описывает системы с углеродно-азотным скелетом [46,47], а также широкий класс соединений с различными типами углеродных каркасов — графен [48], фуллерены [49], призматы [50,51] и их производные [52] и системы

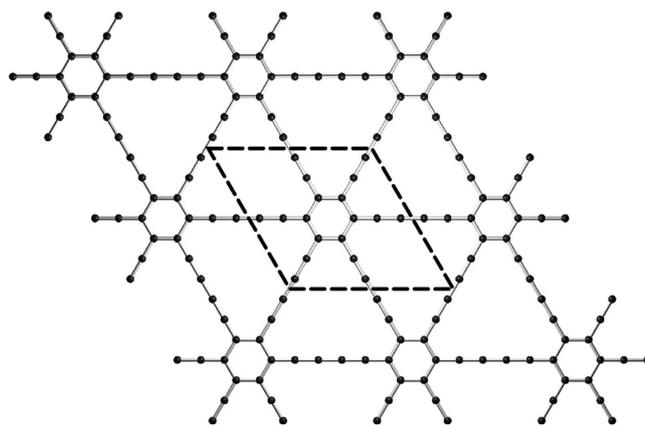


Рис. 1. Сверхъядейка графдиена, содержащая 162 атома углерода.

с различными типами гибридизации [53,54]. Геометрическая оптимизация графдиена проводилась методом градиентного спуска: атомы смещались в направлении действующих на них сил, пока эти силы не становились меньше $0.001 \text{ eV/\text{Å}}$. Приложенная к структуре деформация растяжения учитывалась посредством соразмерного (на одинаковое количество процентов) увеличения обоих периодов сверхъядейки.

Энергия адсорбции водорода E_{ads} вычислялась по формуле $E_{\text{ads}} = E(\text{S}_0 + \text{H}) - E(\text{S}_0) - E(\text{H})$, где $\text{S}_0 = \text{C}_{161}\text{N}$ или C_{162} , а $E(\text{S}_0 + \text{H})$, $E(\text{S}_0)$ и $E(\text{H})$ — оптимизированные значения энергии для сверхъядейки с адсорбированным водородом, для изолированной сверхъядейки и для водорода, соответственно. Отрицательные значения E_{ads} показывают, что в процессе адсорбции полная энергия системы понижается.

3. Результаты

Графдиен обладает высокой симметрией, и в его решетке есть только три неэквивалентных положения атомов углерода. Они обозначены буквами А, В и С на рис. 2. Мы рассчитали относительные энергии сверхъядейки C_{161}N , которые составили 0, -0.72 и 0.32 eV для расположений замещающего атома азота в узлах А, В

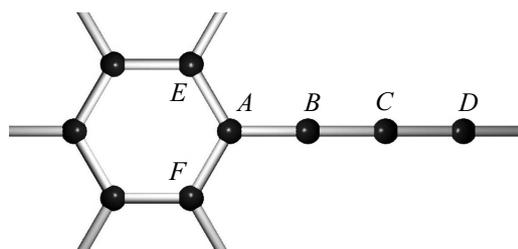


Рис. 2. Обозначения различных атомных позиций в структуре графдиена.

Энергии адсорбции водорода (eV) на чистый и допированный азотом графдиен в зависимости от расположения замещающего атома азота и адсорбированного атома водорода в решетке графдиена (см. рис. 2)

Позиция атома N	A			B		C		Нет азота		
Позиция атома H	B	E	F	A	C	B	D	A	B	C
E_{ads}, eV	—*	−2.38	−2.38	−2.20	−2.13	−2.20	−2.00	−1.70	−1.32	−1.30

Примечание. * Происходит разрыв связи C—N

и C соответственно. Из приведенных данных видно, что наименьшей энергией обладает конфигурация, в которой атом азота находится в положении B. Разница в энергиях сверхъячеек составляет ~ 1 eV, поэтому появление атома азота в положении B значительно более вероятно, в то время как замещение узлов A и C возможно лишь при высоких температурах.

Далее мы рассмотрели адсорбцию одного атома водорода на чистый и допированный азотом графдиен. Рассматривались три возможных расположения замещающего атома азота. Наши расчеты подтвердили, что самая сильная связь между допированным графдиеном и водородом возникает в тех случаях, когда водород адсорбируется на соседний с азотом атом углерода. Повышенная реактивность атомов углерода, находящихся около азота, характерна для углеродных систем и ранее наблюдалась в графене [55] и фуллерене [56]. Полученные энергии адсорбции приведены в таблице. Для чистого графдиена абсолютное значение E_{ads} максимально при адсорбции водорода на узел A. Наибольший выигрыш в энергии для N-легированного графдиена достигается в случае, когда атом азота находится в узле A, а атом водорода адсорбируется на узел E или F. Отметим, что наибольшее абсолютное значение E_{ads} для чистого графдиена превышает соответствующие значения для графена на ~ 0.2 eV [55], то есть графдиен более реактивен по отношению к водороду. Это объясняется наличием у графдиена дополнительных нескомпенсированных связей. Однако в отличие от графена, в графдиене существуют предпочтительные узлы адсорбции.

Допирование графдиена азотом повышает энергетическую выгоду от адсорбции водорода на узлы, соседние с атомом азота. При этом энергия адсорбции достигает значений, близких к энергии диссоциации молекулы H_2 (2.24 eV/atom).

Далее мы изучили влияние растяжения графдиена на энергию адсорбции водорода. Рассматривался как недопированный, так и допированный азотом графдиен. В случае недопированного графдиена, водород находился на самом энергетически выгодном узле (A, см. рис. 2). В случае допированного графдиена, атом азота находился в самом энергетически выгодном положении B, а атом водорода адсорбировался на узел A. Зависимость энергии адсорбции от растяжения графдиена представлена на рисунке 3. Из этого рисунка видно, что при растяжении листа в пределах 4% связь графдиена с атомом водорода становится все более и более прочной. При растяжении

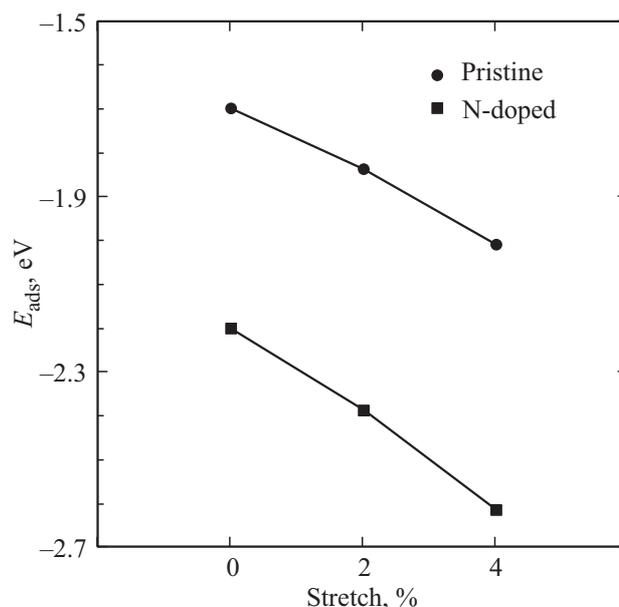


Рис. 3. График зависимости энергии адсорбции водорода на чистый (кружки) и N-легированный (квадраты) графдиен от величины растяжения.

графдиена на 5% и более мы наблюдали необратимый разрыв C—C или C—N-связей. Тем не менее, даже небольшого растяжения в пределах 4% достаточно для существенного варьирования величины E_{ads} .

4. Заключение

В настоящей работе мы исследовали адсорбцию водорода на растянутый графдиен, допированный атомами азота. Расчеты показали, что растяжение способствует адсорбции как на допированный, так и на недопированный графдиен. Даже небольшого растяжения $\sim 4\%$ достаточно для того, чтобы изменить энергию адсорбции на несколько десятых электрон-вольта. Адсорбция на наиболее активные узлы допированного графдиена приводит к значительно большему энергетическому выигрышу по сравнению с недопированным графдиеном. Этот выигрыш сравним с энергией диссоциации молекулы H_2 .

Во взаимодействии атома водорода с листом графдиена проявляются те же общие тенденции, что и при его взаимодействии с графеном: допирование и растяжение заметно увеличивают энергию химической

связи. Графдиен связывается с водородом несколько сильнее графена, однако его низкая прочность ограничивает эффективность управления адсорбцией при помощи механического натяжения. В целом, нам не удалось выявить значительных преимуществ адсорбционных характеристик графдиена по сравнению с графеном. Тем не менее, даже малое механическое натяжение графдиена обеспечивает достаточное изменение энергии адсорбции. При различных натяжениях листа реакция расщепления молекулы H_2 с последующим осаждением атомов водорода на графен может быть как эндо-, так и экзотермической. Это открывает принципиальную возможность управлять процессами адсорбции/десорбции водорода на графдиен.

Список литературы

- [1] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz. *J. Chem. Phys.* **87**, 6687 (1987).
- [2] M.M. Haley, S.C. Brand, J.J. Pak. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **36**, 835 (1997).
- [3] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, D. Zhu. *Chem. Commun.* **46**, 3256 (2010).
- [4] G. Li, Y. Li, X. Qian, H. Liu, H. Lin, N. Chen, Y. Li. *J. Phys. Chem. C* **115**, 2611 (2011).
- [5] X. Qian, Z. Ning, Y. Li, H. Liu, C. Ouyang, Q. Chen, Y. Li. *Dalton Trans.* **41**, 730 (2012).
- [6] J. Zhou, X. Gao, R. Liu, Z. Xie, J. Yang, S. Zhang, G. Zhang, H. Liu, Y. Li, J. Zhang, Z. Liu. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7596 (2015).
- [7] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao. *Phys. Rev. B* **58**, 11009 (1998).
- [8] A.L. Ivanovskii. *Prog. Solid State Chem.* **41**, 1 (2013).
- [9] G. Luo, X. Qian, H. Liu, R. Qin, J. Zhou, L. Li, Z. Gao, E. Wang, W.-N. Mei, J. Lu, Y. Li, S. Nagase. *Phys. Rev. B* **84**, (2011).
- [10] Y. Pei. *Physica B* **407**, 4436 (2012).
- [11] M. Long, L. Tang, D. Wang, Y. Li, Z. Shuai. *ACS Nano* **5**, 2593 (2011).
- [12] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, J. Hone, H.L. Stormer, P. Kim. *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008).
- [13] X. Qian, Z. Ning, Y. Li, H. Liu, C. Ouyang, Q. Chen, Y. Li. *Dalton Trans.* **41**, 730 (2012).
- [14] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, D. Zhu. *Chem. Commun.* **46**, 3256 (2010).
- [15] J.A. Marsden, M.M. Haley. *J. Organic Chem.* **70**, 10213 (2005).
- [16] Y. Jiao, A. Du, M. Hankel, Z. Zhu, V. Rudolph, S.C. Smith. *Chem. Commun.* **47**, 11843 (2011).
- [17] K. Srinivasu, S.K. Ghosh. *J. Phys. Chem. C* **116**, 5951 (2012).
- [18] J. Koo, M. Park, S. Hwang, B. Huang, B. Jang, Y. Kwon, H. Lee. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8935 (2014).
- [19] Y. Li, L. Xu, H. Liu, Y. Li. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2572 (2014).
- [20] X. Chen, P. Gao, L. Guo, Y. Wen, Y. Zhang, S. Zhang. *J. Phys. Chem. Solids* **105**, 61 (2017).
- [21] Y. Pan, Y. Wang, L. Wang, H. Zhong, R. Quhe, Z. Ni, M. Ye, W.-N. Mei, J. Shi, W. Guo, J. Yang, J. Lu. *Nanoscale* **7**, 2116 (2015).
- [22] J. Li, T. Jiu, C. Duan, Y. Wang, H. Zhang, H. Jian, Y. Zhao, N. Wang, C. Huang, Y. Li. *Nano Energy* **46**, 331 (2018).
- [23] H. Du, Z. Deng, Z. Lü, Y. Yin, L. Yu, H. Wu, Z. Chen, Y. Zou, Y. Wang, H. Liu, Y. Li. *Synthetic Met.* **161**, 2055 (2011).
- [24] C. Kuang, G. Tang, T. Jiu, H. Yang, H. Liu, B. Li, W. Luo, X. Li, W. Zhang, F. Lu, J. Fang, Y. Li. *Nano Lett.* **15**, 2756 (2015).
- [25] K. Wang, N. Wang, J. He, Z. Yang, X. Shen, C. Huang. *Electrochim. Acta* **253**, 506 (2017).
- [26] H. Zhang, Y. Xia, H. Bu, X. Wang, M. Zhang, Y. Luo, M. Zhao. *J. Appl. Phys.* **113**, 44309 (2013).
- [27] H. Qi, P. Yu, Y. Wang, G. Han, H. Liu, Y. Yi, Y. Li, L. Mao. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 5260 (2015).
- [28] R. Liu, H. Liu, Y. Li, Y. Yi, X. Shang, S. Zhang, X. Yu, S. Zhang, H. Cao, G. Zhang. *Nanoscale* **6**, 11336 (2014).
- [29] X. Chen, P. Gao, L. Guo, S. Zhang. *Sci. Rep.* **5**, (2015).
- [30] G. Li, Y. Li, X. Qian, H. Liu, H. Lin, N. Chen, Y. Li. *J. Phys. Chem. C* **115**, 2611 (2011).
- [31] J. Gong, Y. Tang, P. Yang. *J. Mol. Structure* **1064**, 32 (2014).
- [32] H. Qiul, X. Sheng. *Phys. Lett. A* **382**, 662 (2018).
- [33] N. Ketabi, T.M. Tolhurst, B. Leedahl, H. Liu, Y. Li, A. Moewes. *Carbon* **123**, 1 (2017).
- [34] P. Zhang, S. Ma, L.Z. Sun. *Appl. Surf. Sci.* **361**, 206 (2016).
- [35] Y. Jiao, A. Du, S.C. Smith, Z. Zhu, S.Z. Qiao. *J. Mater. Chem. A* **3**, 6767 (2015).
- [36] L. Zhao, P. Sang, S. Guo, X. Liu, J. Li, H. Zhu, W. Guo. *Appl. Surf. Sci.* **405**, 455 (2017).
- [37] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, M.I. Hernández, J. Campos-Martínez, F. Pirani, G. Giorgi, K. Yamashita. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 751 (2014).
- [38] H. Shang, Z. Zuo, H. Zheng, K. Li, Z. Tu, Y. Yi, H. Liu, Y. Li, Y. Li. *Nano Energy* **44**, 144 (2018).
- [39] Z. Zhang, K. Cho. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 075420 (2007).
- [40] K.Y. Kang, B.I. Lee, J.S. Lee. *Carbon* **47**, 1171 (2009).
- [41] D.W. Boukhalvalov, Y.-W. Son. *Chem. Phys. Chem.* **13**, 1463 (2012).
- [42] K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov. *Phys. Lett. A* **381**, 2686 (2017).
- [43] S.Yu. Davydov. *Phys. Solid State* **59**, 845 (2017).
- [44] К.П. Катин, М.М. Маслов. *Химическая физика* **30**, 41 (2011).
- [45] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, K.P. Katin. *Mol. Simulation* **42**, 305 (2015).
- [46] K.P. Katin, M.M. Maslov. *J. Phys. Chem. Solids* **108**, 82 (2017).
- [47] Н.Н. Дегтяренко, К.П. Катин, М.М. Маслов. *ФТТ* **56**, 1415 (2014).
- [48] Л.А. Опеннов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **58**, 821 (2016).
- [49] А.И. Подливаев, К.П. Катин. *Письма в ЖЭТФ* **92**, 54 (2010).
- [50] S.A. Shostachenko, M.M. Maslov, V.S. Prudkovskii, K.P. Katin. *Phys. Solid State* **57**, 1023 (2015).
- [51] K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov. *Physica E* **81**, 1 (2016).
- [52] K.P. Katin, S.A. Shostachenko, A.I. Avkhadiyeva, M.M. Maslov. *Adv. Phys. Chem.* **2015**, 1 (2015).
- [53] M.M. Maslov, K.P. Katin. *Chem. Phys. Lett.* **644**, 280 (2016).
- [54] M.M. Maslov, K.P. Katin. *Chem. Phys.* **387**, 66 (2011).
- [55] И.Ю. Долинский, К.П. Катин, К.С. Гришаков, В.С. Прудковский, Н.И. Каргин, М.М. Маслов. *ФТТ* **60**, 816 (2018).
- [56] I.Y. Dolinskiy, N.V. Novikov. *J. Phys. Conf. Ser.* **938**, 12068 (2017).

Редактор К.В. Емцев