第 32 卷第 1 期 Volume 32 Number 1 2022 年 1 月 January 2022

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36692

空位缺陷及 B 掺杂石墨烯吸附 Co²⁺的 第一性原理研究



张 炎,安立宝,范青青,陈 韬

(华北理工大学 机械工程学院, 唐山 063210)

摘 要:采用第一性原理方法研究了本征石墨烯、硼掺杂石墨烯、空位缺陷石墨烯、空位硼掺杂石墨烯对 Co²⁺离子的吸附作用。通过计算、分析上述不同石墨烯模型吸附 Co²⁺后几何结构、吸附能、电荷转移量及 能带结构的变化,发现本征石墨烯与 Co²⁺虽能发生吸附,但吸附效果差;硼掺杂与空位缺陷使石墨烯与 Co²⁺ 之间的吸附能增大,并使石墨烯能带产生带隙,显著提高了石墨烯对 Co²⁺的吸附性。吸附后的体系态密度 分析表明,三种改性石墨烯均与 Co²⁺的态密度曲线发生明显重叠,表明相互之间发生了化学吸附。其中空 位缺陷石墨烯对 Co²⁺的吸附性能最优,其次是空位硼掺杂石墨烯,表明空位缺陷石墨烯和空位硼掺杂石墨 烯可作为 Co²⁺的检测和吸附去除材料。

关键词:石墨烯;空位缺陷;掺杂;吸附;Co²⁺;第一性原理 文章编号: 1004-0609(2022)-01-0139-09 中图分类号: TB34 文献标志码: A

引文格式: 张 炎, 安立宝, 范青青, 等. 空位缺陷及 B 掺杂石墨烯吸附 Co²⁺的第一性原理研究[J]. 中国有 色金属学报, 2022, 32(1): 139-147. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36692

ZHANG Yan, AN Li-bao, FAN Qing-qing, et al. First principles study on adsorption of Co²⁺ on vacancy-defected and boron-doped graphene[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 139-147. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36692

由于优异的物理化学性能、独特的结构和纳米 级尺寸等优点,先进碳纳米材料特别是石墨烯近年 来引起了科研人员的广泛关注和研究[1-3]。石墨烯 是由碳原子以蜂窝状排列构成的二维材料,具有极 大的比表面积和特殊的电学性能^[4],这使得石墨烯 及石墨烯基材料在吸附领域受到高度的关注[5-7]。 JIA 等^[5]的理论研究表明, 空位和掺杂石墨烯对 H₂S 气体分子有较强的吸附作用,可以作为H₂S 气体的 传感材料。GAO 等^[6]采用第一性原理分析石墨烯吸 附 NO 气体分子的原理及过程,结果表明 NO 分子 能够稳定地吸附在石墨烯表面,为石墨烯材料制作 NO 气体吸附剂提供了依据。LIU 等^[7]通过实验表 明,对于吸附 Co³⁺,石墨烯比活性炭吸附效果更优, 是去除溶液中 Co³⁺的理想材料。钴(Co)作为一种重 要金属, 广泛应用于锂离子电池正极材料^[8]和硬质 合金中硬质金属化合物的黏结相中^[9]。工业上在处 理含钴废料时,多采用酸处理方法对含钴的金属化 合物进行溶解以回收利用^[9],处理后的钴元素多以 Co²⁺形式存在于工业废水中。Co²⁺对动物具有致癌 性^[10],如不采取合理手段及时处理 Co²⁺,致使含 Co²⁺的工业废水排放到环境中,会对生物体的生长 和人类的健康产生危害。因此,本文作者利用石墨 烯具有优异的比表面积这一特性,将改性石墨烯应 用于对废水中 Co²⁺的吸附研究。

石墨烯虽然具有高的比表面积和良好的吸附 性能,但本征石墨烯是由 sp²杂化 C 原子构成的稳

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51472074);河北省百人计划资助项目(E2012100005) 收稿日期: 2021-02-25; 修订日期: 2021-06-15

通信作者:安立宝,教授,博士;电话: 0315-8805440; E-mail: lan@ncst.edu.cn

定六边形结构,对某些吸附质的吸附效果不够理 想^[11-12]。LIU等^[11]通过对不同氧含量的石墨烯进行 钴离子的吸附实验发现,氧化石墨烯含氧量低时, 对 Co²⁺吸附效果差。SHAHZAD 等^[12]的研究表明, 本征石墨烯对于钴离子亚纳米闭簇吸附能较低,吸 附效果较差。研究发现,对本征石墨烯进行掺杂改 性可以提高石墨烯与吸附质之间的电荷转移量,改 善吸附效果^[5]。因此,本文作者对石墨烯进行空位 缺陷和掺杂改性模拟计算研究,改变石墨烯的电子 结构[13],提高其对金属离子的吸附能力。本文将通 过计算、分析本征石墨烯(GR)、硼掺杂石墨烯 (B-GR)、空位缺陷石墨烯(V-GR)、空位硼掺杂石墨 烯(B-V-GR)吸附 Co²⁺后的几何模型、吸附能、能带 图及态密度等方面来比较四种石墨烯对 Co²⁺的吸 附效果,研究空位缺陷与硼掺杂两种因素以及两种 改性措施结合在一起对于石墨烯吸附 Co²⁺的影响。

1 模型及计算方法

本文选用 4×4×1 的石墨烯超晶胞,共计 32 个碳原子。为消除石墨烯层间的影响,真空层厚度 选取为1nm。本征及改性石墨烯模型如图1所示, T、B和H分别代表各石墨烯模型后续与 Co²⁺吸附 时的三个吸附位置:顶位、桥位和心位。



图1 石墨烯模型

Fig. 1 Models of graphene: (a) GR; (b) B-GR; (c) V-GR; (d) B-V-GR

本文利用第一性原理对模型进行优化及计 算^[14]。第一性原理对体系进行计算是通过求解 Kohn-Sham 方程来实现的^[15]。求解 Kohn-Sham 方 程是一个自洽运算,本文中将自洽场中单原子能量 收敛标准设为1×10⁻⁵ eV。交换关联泛函选择常用 的广义梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)^[16],使用 PBE(Perdew burke and ernzerhof)交 换关联函数计算交换关联能^[17],自洽运算时采用 DNP(Double numeric with polarization)双值基极化 基组^[18]。由于 Co 为过渡金属元素,能带模型中的 d 带较窄,采用传统的密度泛函理论(Density functional theory, DFT)方法计算会使能带模型失 效,因此,本文在计算 Co²⁺的态密度时增加了反映 电子间库伦排斥作用的 Hubbard U 值^[19],提高了对 局域电子描述的准确性。使用 COSMO(Conductor-like screening model)连续介质模型^[20]来模拟溶液环 境中石墨烯对 Co²⁺的吸附效果。具体优化参数如 下:体系最大能量收敛标准为 0.03 Ha/nm,原子间最大位移收 敛标准为 0.5 pm。

本文中吸附能的计算公式如下[14]:

$$E_{\rm ads} = E_{\rm total} - E_{\rm GR} - E_{\rm Co^{2+}} \tag{1}$$

式中: E_{total} 为石墨烯与 Co^{2+} 吸附体系优化结束后的 总能量; E_{GR} 为吸附石墨烯前的能量; $E_{\text{Co}^{2+}}$ 为吸附 Co^{2+} 前的能量。吸附能为正值表示反应后体系总能 量高于反应前,反应过程吸收热量,难以自发进行。

本文中 Co²⁺与石墨烯的初始距离根据 C 原子、 Co 原子与 B 原子的范德华半径定为 0.37~0.40 nm。 结构优化后的吸附距离定义为 Co²⁺与石墨烯中距 离最近原子之间的质心距离。Co²⁺与石墨烯的初始 位置选择三个高对称位置: T、B 和 H 位,如图 1 所示。

2 结果与分析

2.1 几何结构、吸附能、电荷转移量

将本征石墨烯、硼掺杂石墨烯、空位缺陷石墨 烯、空位硼掺杂石墨烯进行几何优化后,模型中 C--C 键长和 C-B 键长的范围分别变为 0.1385~ 0.1458 nm 和 0.1527~0.1529 nm,符合己有文献结 果^[21-22]。吸附后的 Co²⁺--C、Co²⁺--B之间的距离、 体系吸附能、电荷转移量见表 1。由表 1 中吸附能 可知,GR 与 Co²⁺的吸附能为正值,反应过程中需 要吸热,表明两者之间吸附效果不理想;T 位吸附 模型在结构优化后变成了H 位吸附,说明GR 的H 位吸附 Co²⁺的结构模型较T 位吸附更稳定。对于 B-GR, Co²⁺在 T 吸附位时的最终吸附距离小于 H 位的,电荷转移量高于 H 位的,吸附能大于 B 位的, 所以可认为 T 吸附位为 B-GR 吸附 Co²⁺时最稳定的 吸附位。B-GR 吸附 Co²⁺体系的电荷转移量较 GR 吸附 Co²⁺时有了明显提高,说明掺杂 B 元素能够有 效提升石墨烯对 Co²⁺的吸附性能。对于 V-GR 与 B-V-GR,空位缺陷破坏了 C 原子周围由三个 sp²杂 化的 C—C 键组成的稳定结构,使得空位缺陷易吸 附 Co²⁺并形成稳定结构[^{22]},因此初始位置为 T 位与 B 位吸附的 Co²⁺与石墨烯吸附模型,在结构优化结 束后 Co²⁺与石墨烯的相对位置都变成了 H 位; V-GR 吸附 Co²⁺与石墨烯的相对位置都变成了 H 位; V-GR 吸附 Co²⁺的吸附能较 GR 与 B-GR 相比有很大提升; 虽然 B-V-GR 的吸附能远高于 GR 与 B-GR 吸附 Co²⁺ 的吸附能,但仍低于 V-GR 的吸附能。

表 1 石墨烯吸附 Co²⁺后的吸附距离、吸附能及电荷转移量

Table 1 Adsorption distance, adsorption energy and chargetransfer of graphene after adsorbing Co^{2+}

Model	Configuation	Final distance/nm	Adsorption energy/eV	Charge transfer/e
GR	В	0.1976	0.7369	0.376
	Н	0.2130	0.6522	0.294
B-GR	Т	0.1981	-1.9544	0.571
	В	0.1980	-1.8946	0.563
	Н	0.2172	-2.2392	0.418
V-GR	Н	0.1784	-6.5504	0.245
B-V-GR	Н	0.1834	-5.2586	0.235

2.2 能带结构与态密度

为了分析硼掺杂与空位缺陷给石墨烯及石墨 烯吸附 Co²⁺后体系电子结构带来的变化,本文分析 了石墨烯吸附 Co²⁺前后的能带结构及态密度图,并 根据最终吸附距离及吸附能,对最稳定吸附位置的 能带及态密度图进行分析。图 2~5 所示分别为四种 石墨烯及吸附体系的能带结构。图 6 所示为石墨烯 分波态密度曲线,图 7~10 所示分别为从电子轨道 的角度分析石墨烯对 Co²⁺的吸附效果。

图 2 所示为本征石墨烯及其在 H 位吸附 Co²⁺ 后的能带结构。由图 2 可知,本征石墨烯在吸附 Co²⁺ 后,给本征石墨烯引入电荷,费米能级上移至导带 底以上,与 GAO 等^[6]的本征石墨烯吸附 NO 分子后 的体系导电性变化相符,说明石墨烯吸附分子或离



图 2 本征石墨烯及其在 H 位吸附 Co²⁺的能带结构图 Fig. 2 Band structures of pristine graphene before and after Co²⁺ adsorption on H site: (a) GR; (b) GR-Co²⁺

子后,体系呈现金属性。

图 3 所示为硼掺杂石墨烯及其在 T 位吸附 Co²⁺ 后的能带结构。由图 3(a)可知,石墨烯掺杂 B 后, 由于 B 的价电子比 C 少一个,所以硼掺杂使石墨烯 形成空穴,费米能级下移至价带顶以下,并出现带 隙,与文献[21]中的硼掺杂石墨烯能带图结果吻合。 吸附 Co²⁺使体系引入电荷,费米能级向上移动,且 带隙减小,与 VELAZQUEZ-LOPEZ 等^[23]得出的掺 杂石墨烯吸附 CO 分子后体系导电性提高的结论相 符合。吸附 Co²⁺提高了石墨烯-Co²⁺体系的导电性。

图 4 所示为空位缺陷石墨烯及其在 H 位吸附 Co²⁺后的能带结构。由图 4(a)可知,石墨烯进行空 位缺陷改性后,费米能级下移,并且在费米能级处 出现平滑能带,使石墨烯由半导体性变为金属性, 与文献[24]中缺陷石墨烯的能带结构及特征一致。 与 GR-Co²⁺吸附体系相比,V-GR 吸附 Co²⁺后费米



Fig. 3 Band structures of Boron-doped graphene before and after Co²⁺ adsorption on T site: (a) B-GR; (b) B-GR-Co²⁺



Fig. 4 Band structures of vacancy-defected graphene before and after Co²⁺ adsorption on H site: (a) V-GR; (b) V-GR-Co²⁺

能级处平滑能带数量多于 GR,表明 V-GR-Co²⁺吸附体系的导电性优于 GR-Co²⁺吸附体系的。

图 5 所示为空位硼掺杂石墨烯及其在 H 位吸附 Co²⁺后的能带结构。如图 5(a)所示,空位硼掺杂石 墨烯能带图包含空位缺陷石墨烯与硼掺杂石墨烯 两种石墨烯的能带特征,费米能级下移至价带顶以 下,费米能级处出现平滑能带。但是,相比于空位 缺陷石墨烯,空位硼掺杂石墨烯在空位缺陷周围, 由一个 B 原子取代 C 原子,因此, B-V-GR 在费米 能级处的平滑能带减少。吸附 Co²⁺后,石墨烯的 受主能级被引入 Co²⁺所带的自由电子充满,导致 费米能级向导带方向移动,如图 5(b)所示。与 GR 相比,吸附后体系的导电性能优于 GR-Co²⁺吸附体 系。

图 6 所示为改性后的石墨烯与本征石墨烯态密

度对比曲线。从图 6(a)中可以看出, B-GR 的态密 度曲线相比于 GR 向正向移动,相当于费米能级向 价带方向移动,与能带图结果吻合。同时,在费米 能级处的态密度由 0 eV 变为 4.8 eV,表明石墨烯掺 杂 B 原子后导电性提高。由图 6(b)和(c)可知, V-GR 与 B-V-GR 均在费米能级处出现明显峰值,对应能 带图中在费米能级附近出现平滑能带。费米能级处 的态密度峰值表明空位缺陷使石墨烯导电性提高, 由半导体性变为金属性。

图 7 所示为本征石墨烯吸附 Co²⁺前各自及在 H 位吸附后体系的态密度曲线。本征石墨烯吸附 Co²⁺ 后,石墨烯态密度曲线在费米能级附近穿过 Co²⁺ 的曲线,重合效果差。图 7(b)中 Co²⁺d 轨道与石墨 烯 p 轨道重叠的原因在于吸附前两者的态密度曲线 在-2 eV 和 0 eV 处存在峰值,因此吸附后发生了重



Fig. 5 Band structures of boron-doped vacancy-defected graphene before and after Co²⁺ adsorption on H site: (a) B-V-GR; (b) B-V-GR-Co²⁺



叠。结合前文对吸附能及吸附距离的分析, Co²⁺与 本征石墨烯之间未发生化学吸附。

图 8 所示为 B-GR 吸附 Co²⁺前各自及在 T 位吸 附后体系的态密度曲线。优化后, B-GR-Co²⁺体系 的态密度曲线在费米能级处较吸附前图 8(a)中曲线 发生明显变化, B-GR 中 p 轨道电子与 Co^{2+} 中 d 轨 道的态密度曲线与图 7(b)GR- Co^{2+} 吸附体系相比, 在-2 eV 处重合度提高,表明 B-GR 的 p 轨道与 Co^{2+} 的 d 轨道之间重合度高, B 与 Co^{2+} 之间形成了化学 键。 图 9 所示为 V-GR 吸附 Co²⁺前各自及在 H 位吸 附后体系的态密度曲线。通过对比分析图 9(a)、(b) 态密度曲线,优化后 V-GR 与 Co²⁺态密度曲线-4~6 eV 重合度良好, V-GR 中 C 原子的 p 轨道曲线与 Co²⁺中 d 轨道曲线重合度较高,表明 C 与 Co²⁺之间 形成稳定的化学键,使得 V-GR 与 Co²⁺之间发生强



图 7 本征石墨烯与 Co²⁺态密度图





图8 硼掺杂石墨烯与 Co²⁺态密度图





Fig. 9 DOS diagrams of vacancy-defected graphene and Co^{2+} : (a) Before adsorption; (b) After adsorption

烈的吸附。

图 10 所示为 B-V-GR 吸附 Co²⁺前各自及在 H 位吸附后体系的态密度图。比较图 10(a)、(b)可知, 体系优化结束后,态密度曲线重叠度相比于吸附前 有明显提高, B-V-GR 中 p 轨道电子与 Co²⁺ d 轨道 电子曲线的重合度增加,表明两个轨道的电子之间 发生耦合, C 与 Co²⁺之间形成了化学键。



图 10 空位硼掺杂石墨烯与 Co²⁺态密度图

Fig. 10 DOS diagrams of boron-doped vacancy-defected graphene and Co^{2+} : (a) Before adsorption; (b) After adsorption

3 结论

 利用第一性原理的方法研究了本征、硼掺 杂、空位缺陷与空位硼掺杂四种石墨烯对 Co²⁺的吸 附作用。通过对吸附能与态密度的分析发现,本征 石墨烯对 Co²⁺仅发生物理吸附,吸附效果差。

2) 掺杂硼原子、空位缺陷及空位硼掺杂均能改 变石墨烯的电子结构,提升石墨烯对 Co²⁺离子的吸 附效果。从吸附后的态密度图可以得知,3种改性 石墨烯与 Co²⁺离子之间能够形成化学键,发生稳定 的化学吸附。

3) 与硼掺杂石墨烯相比,空位缺陷与空位硼掺 杂石墨烯能够与 Co²⁺离子形成更稳定的吸附体系, 为改性石墨烯在重金属离子处理和水体净化领域 的应用提供指导和借鉴。

REFERENCES

- LIU Yang, WANG Gang, WANG Yi-ren, et al. Enhanced Cu/graphene adhesion by doping with Cr and Ti: A first principles prediction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8): 1721–1727.
- [2] 卢子龙,安立宝,刘 扬.不同浓度硼掺杂石墨烯吸附多
 层金原子的第一性原理研究[J].材料工程,2019,47(4):
 64-70.

LU Zi-long, AN Li-bao, LIU Yang. First principles study of adsorption of multilayer gold atoms on graphene doped with B under various concentrations[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(4): 64–70.

- [3] DEEPI A S, NESARAJ A S. Design of best performing hexagonal shaped Ag@CoS/rGO nanocomposite electrode material for electrochemical supercapacitor application[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 30(10): 2764–2774.
- [4] CASTRO NETO A H, GUINEA F, PERES N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81: 109–162.
- [5] JIA Xiao-tong, ZHANG Hong, ZHANG Zhi-ming, et al. First-principles investigation of vacancy-defected graphene and Mn-doped graphene towards adsorption of H₂S[J]. Superlattices and Microstructures, 2019, 134: 106235.
- [6] GAO Hong-wei, LIU Zhi-jie. DFT study of NO adsorption on pristine graphene[J]. RSC Advances, 2017, 7(22): 13082–13091.
- [7] LIU Zhen, ZHANG Yan-guo, HAN Bing, et al. Adsorption of cobalt(III) by graphene and activated carbon[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 97(4): 940–946.
- [8] 潘晓勇, 彭 玲, 陈伟华, 等. 废旧锂离子电池中钻和锂的回收及综合利用[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 2047-2054.

PAN Xiao-yong, PENG Ling, CHEN Wei-hua, et al. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries and their comprehensive utilization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 2047–2054.

- [9] KATIYAR P K, RANDHAWA N S. A comprehensive review on recycling methods for cemented tungsten carbide scraps highlighting the electrochemical techniques[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 90: 105251.
- [10] LISON D, DE BOECK M, WEROUGSTRAETE V, et al. Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds[J]. Journal of Occupational and Environmental Medicine, 2001, 58(10): 619–625.
- [11] LIU Xia, HUANG Yong-shun, DUAN Sheng-xia, et al. Graphene oxides with different oxidation degrees for Co(II) ion pollution management[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 763–772.
- [12] SHAHZAD N, REN J, KIM C K. DFT Study on the interaction of subnanometer cobalt clusters with pristine/ defective graphene[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2019, 40(5): 446–452.
- [13] 元丽华, 巩纪军, 王道斌, 等. 碱金属修饰的多孔石墨烯的储氢性能[J]. 物理学报, 2020, 69(6): 273-281.
 YUAN Li-hua, GONG Ji-jun, WANG Dao-bin, et al. Hydrogen storage capacity of alkali metal atoms decorated porous graphene[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(6): 273-281.
- [14] GAO Xin, ZHOU Qu, WAN Jing-xuan, et al. Performance of intrinsic and modified graphene for the adsorption of H₂S and CH₄: A DFT study[J]. Nanomaterials, 2020, 10(2): 299.
- [15] JIA Xiao-tong, AN Li-bao. The adsorption of nitrogen oxides on noble metal-doped graphene: The first-principles study[J]. Modern Physics Letters B, 2019, 33(4): 1950044.

- [16] CUI Hao, ZHANG Xiao-xing, CHEN Da-chang, TANG Ju. Pt & Pd decorated CNT as a workable media for SOF₂ sensing: A DFT study[J]. Applied Surface Science, 2019, 471: 335–341.
- [17] JIA Xiao-tong, ZHANG Hong, ZHANG Zhi-ming, et al. Effect of doping and vacancy defects on the adsorption of CO on graphene[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 249: 123114.
- [18] LIU Yang, ZHANG Hong, ZHANG Zhi-ming, et al. CO adsorption on Fe-doped vacancy-defected CNTs-A DFT study[J]. Chemical Physics Letters, 2019, 730: 316–320.
- [19] KULIK H J, MARZARI N. Accurate potential energy surfaces with a DFT+U(R) approach[J]. The Journal of Chemical Physics, 2011, 135(19): 194105.
- [20] KLAMT A, SCHUURMANN G. Cosmo: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient[J]. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions, 1993, 5: 799–805.
- [21] BABITA R, JINDAL V K, DHARAMVIR K. Energetics of a Li atom adsorbed on B/N doped graphene with monovacancy[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 240: 67–75.
- [22] YANG Shu-lin, LEI Gui, XU Huo-xi, et al. A DFT study of CO adsorption on the pristine, defective, In-doped and Sb-doped graphene and the effect of applied electric field[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 205–211.
- [23] VELAZQUEZ-LOPEZ L, PACHECO-ORTIN S, MEJIA-OLVERA R, et al. DFT study of CO adsorption on nitrogen/boron doped-graphene for sensor applications[J]. Journal of Molecular Modeling, 2019, 25(4): 1–11.
- [24] DANADELIYA S, SRIVASTAVA A. Defected graphene as ammonia sensor: Theoretical insight[J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 19(6): 2031–2038.

First principles study on adsorption of Co²⁺ on vacancy-defected and boron-doped graphene

ZHANG Yan, AN Li-bao, FAN Qing-qing, CHEN Tao

(College of Mechanical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: On the basis of first-principles calculation, the adsorption performance of Co^{2+} ions on pristine graphene, boron-doped graphene, vacancy-defected graphene, and boron-doped vacancy-defected graphene was investigated. By computing and analyzing the geometric structure, adsorption energy, charge transfer and band structure of the above mentioned four types of graphene after Co^{2+} adsorption, we can find that although there exists an adsorption interaction between pristine graphene and Co^{2+} , the effect of the adsorption is poor. Both boron doping and vacancy defects can increase the adsorption energy between graphene and Co^{2+} , and result in a bandgap in the band structure of graphene, greatly enhancing the adsorption effect of graphene to Co^{2+} . Analysis on the density of states of the adsorption system of graphene and Co^{2+} demonstrates that there is a strong coupling between Co^{2+} and the three types of modified graphene, indicating the occurrence of chemical adsorption between them. Among the three types of modified graphene, the vacancy-defected graphene has the strongest adsorption to Co^{2+} , followed by boron-doped vacancy-defected graphene. This indicates that vacancy-defected graphene and boron-doped vacancy-defected graphene can be used for detecting and removing Co^{2+} ions by adsorption.

Key words: graphene; vacancy defect; doping; adsorption; Co²⁺; first principles

Foundation item: Project(51472074) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (E2012100005) supported by the Hundred Talents Program of Hebei Province, China

Received date: 2021-02-25; Accepted date: 2021-06-15

Corresponding author: AN Li-bao; Tel: +86-315-8805440; E-mail: lan@ncst.edu.cn

(编辑 李艳红)