



空位缺陷及 B 掺杂石墨烯吸附 Co^{2+} 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 Co^{2+} 离子的吸附作用。通过计算、分析上述不同石墨烯模型吸附 Co^{2+} 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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 的吸附性。吸附后体系态密度分析表明, 三种改性石墨烯均与 Co^{2+} 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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 离子的检测和吸附去除材料。本研究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理论基础。

关键词: 石墨烯; 空位缺陷; 掺杂; 吸附; Co^{2+} ; 第一性原理

文章编号: 1004-0609(2021)-xx- -

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 Co^{2+} 的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. 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 Co^{2+} on vacancy-defected and boron-doped graphene[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. 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 H_2S 气体分子有较强的吸附作用, 可以作为 H_2S 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 Co^{3+} , 石墨烯比活性炭吸附效果更优,

是去除溶液中 Co^{3+} 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粘结相中^[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 Co^{2+} 形式存在于工业废水中。 Co^{2+} 对动物具有致癌性^[10], 如不采取合理手段及时处理 Co^{2+} , 致使含 Co^{2+} 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 Co^{2+} 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 sp^2 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 Co^{2+} 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团簇吸附能较低,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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 的影响。

1 模型及计算方法

本文选用 $4 \times 4 \times 1$ 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 1 nm。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 Co^{2+} 吸附时的三个吸附位置:顶位、桥位和心位。

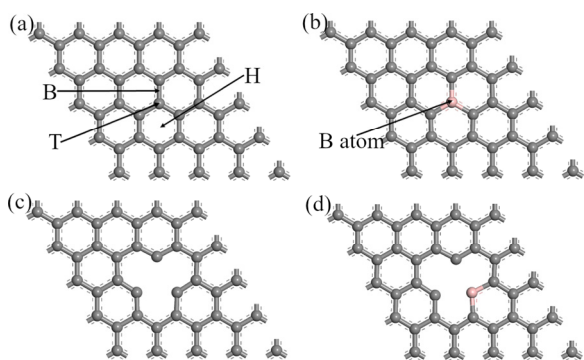


图 1 石墨烯模型

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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 的吸附效果。具体优化参数如下:体系最大能量收敛标准为 0.04 eV,原子间相互作用力收敛标准为 0.03 Ha/nm,原子间最大位移收敛标准为 0.0005 nm。

本文中吸附能的计算公式如下^[14]:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{total}) - E(\text{GR}) - E(\text{Co}^{2+}) \quad (1)$$

式中: $E(\text{total})$ 为石墨烯与 Co^{2+} 吸附体系优化结束后的总能量; $E(\text{GR})$ 为吸附前石墨烯的能量; $E(\text{Co}^{2+})$ 为吸附前 Co^{2+} 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 Co^{2+} 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 0.3700~0.4000 nm。结构优化后的吸附距离定义为 Co^{2+} 与石墨烯中距离最近原子之间的质心距离。 Co^{2+} 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,符合已有文献结果^[21-22]。吸附后的 Co^{2+} -C、 Co^{2+} -B 之间的距离、体系吸附能、电荷转移量见表 1。由表中吸附能可知,GR 与 Co^{2+} 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

Co^{2+} 的结构模型较 T 位吸附更稳定。对于 B-GR, Co^{2+} 在 T 吸附位时的最终吸附距离小于 H 位, 电荷转移量高于 H 位, 吸附能大于 B 位, 所以可认为 T 吸附位为 B-GR 吸附 Co^{2+} 时最稳定的吸附位。B-GR 吸附 Co^{2+} 体系的电荷转移量较 GR 吸附 Co^{2+} 时有了明显提高, 说明掺杂 B 元素能够有效提升石墨烯对 Co^{2+} 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 sp^2 杂化的 C—C 键组成的稳定结构, 使得空位缺陷易吸附 Co^{2+} 并形成稳定结构^[22], 因此初始位置为 T 位与 B 位吸附的 Co^{2+} 与石墨烯吸附模型, 在结构优化结束后 Co^{2+} 与石墨烯的相对位置都变成了 H 位; V-GR 吸附 Co^{2+} 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 Co^{2+} 的吸附能, 但仍低于 V-GR 的吸附能。

表 1 石墨烯吸附 Co^{2+} 后的吸附距离、吸附能及电荷转移量

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

Models		Final distance/nm	Adsorption energy/eV	Charge transfer/e
GR	B	0.1976	0.7369	0.376
	H	0.2130	0.6522	0.294
	T	0.1981	-1.9544	0.571
B-GR	B	0.1980	-1.8946	0.563
	H	0.2172	-2.2392	0.418
V-GR	H	0.1784	-6.5504	0.245
B-V-GR	H	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 Co^{2+} 后体系电子结构带来的变化, 本文分析了石墨烯吸附 Co^{2+} 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 至图 5 为四种石墨烯及吸附体系的能带结构。图 6 为石墨烯分波态密度曲线, 图 7 至图 10 为从电子轨道的角度分析石墨烯对 Co^{2+} 的吸附效果。

图 2 所示为本征石墨烯及其在 H 位吸附 Co^{2+} 后的能带结构。由图 2 可知, 本征石墨烯在吸附 Co^{2+} 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

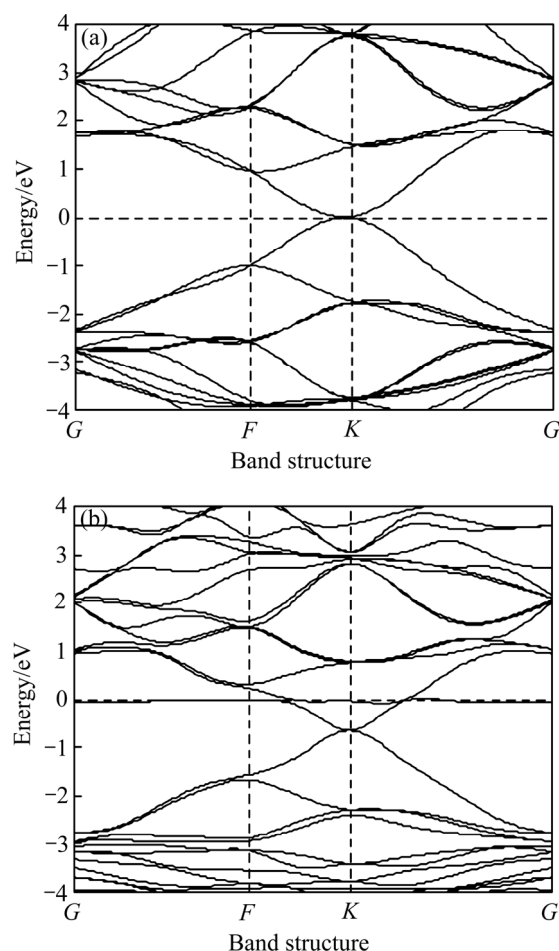


图 2 本征石墨烯及其在 H 位吸附 Co^{2+} 的能带结构图

Fig. 2 Band structure of pristine graphene before and after Co^{2+} adsorption on H site: (a) GR; (b) GR- Co^{2+}

的体系导电性变化相符, 说明石墨烯吸附分子或离子后, 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 Co^{2+} 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, 与文献中硼掺杂石墨烯能带图结果吻合^[21]。吸附 Co^{2+} 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 Co^{2+} 提高了石墨烯- Co^{2+} 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 Co^{2+} 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, 与文献中空位缺陷石墨烯的能带结构及特征一致^[24]。与

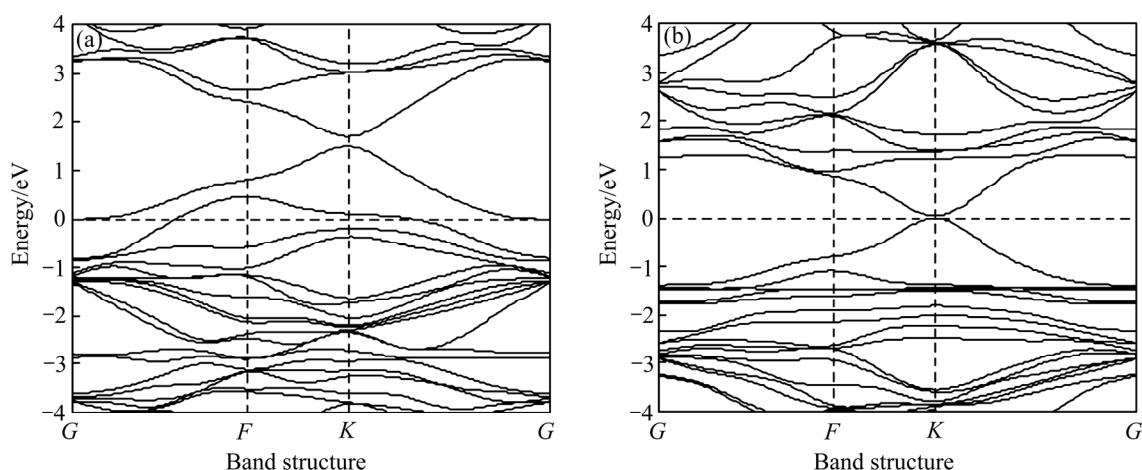


图 3 硼掺杂石墨烯及其在 T 位吸附 Co^{2+} 的能带结构图

Fig. 3 Band structure of Boron-doped graphene before and after Co^{2+} adsorption on T site: (a) B-GR; (b) B-GR- Co^{2+}

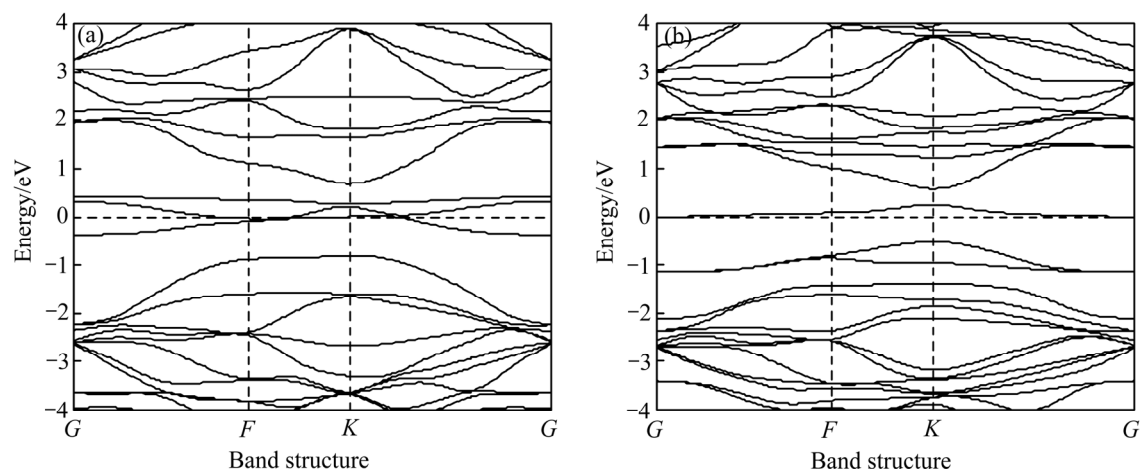


图 4 空位缺陷石墨烯及其在 H 位吸附 Co^{2+} 的能带结构图

Fig. 4 Band structure of vacancy-defected graphene before and after Co^{2+} adsorption on H site: (a) V-GR; (b) V-GR- Co^{2+}

GR- Co^{2+} 吸附体系相比, V-GR 吸附 Co^{2+} 后费米能级处平滑能带数量多于 GR, 表明 V-GR- Co^{2+} 吸附体系的导电性优于 GR- Co^{2+} 吸附体系。

图 5 所示为空位硼掺杂石墨烯及其在 H 位吸附 Co^{2+} 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 Co^{2+} 后, 如图 5(b) 所示, 石墨烯的受主能级被引入 Co^{2+} 所带的自由电子充满, 导致费米能级向导带方向移动。与 GR 相比, 吸附后体系的导电性能优于 GR- Co^{2+} 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) 和图 6(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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 后, 石墨烯态密度曲线在费米能级附近穿过 Co^{2+} 的曲线, 重合效果差。图 7(b) 中 Co^{2+} 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

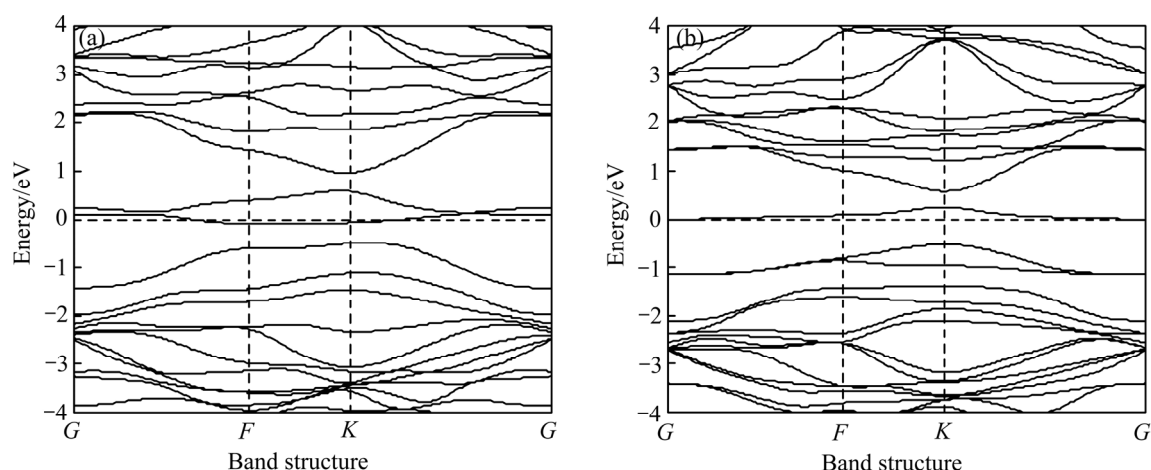


图 5 空位硼掺杂石墨烯及其在 H 位吸附 Co^{2+} 的能带结构图

Fig. 5 Band structure of boron-doped vacancy-defected graphene before and after Co^{2+} adsorption on H site: (a) B-V-GR; (b) B-V-GR- Co^{2+}

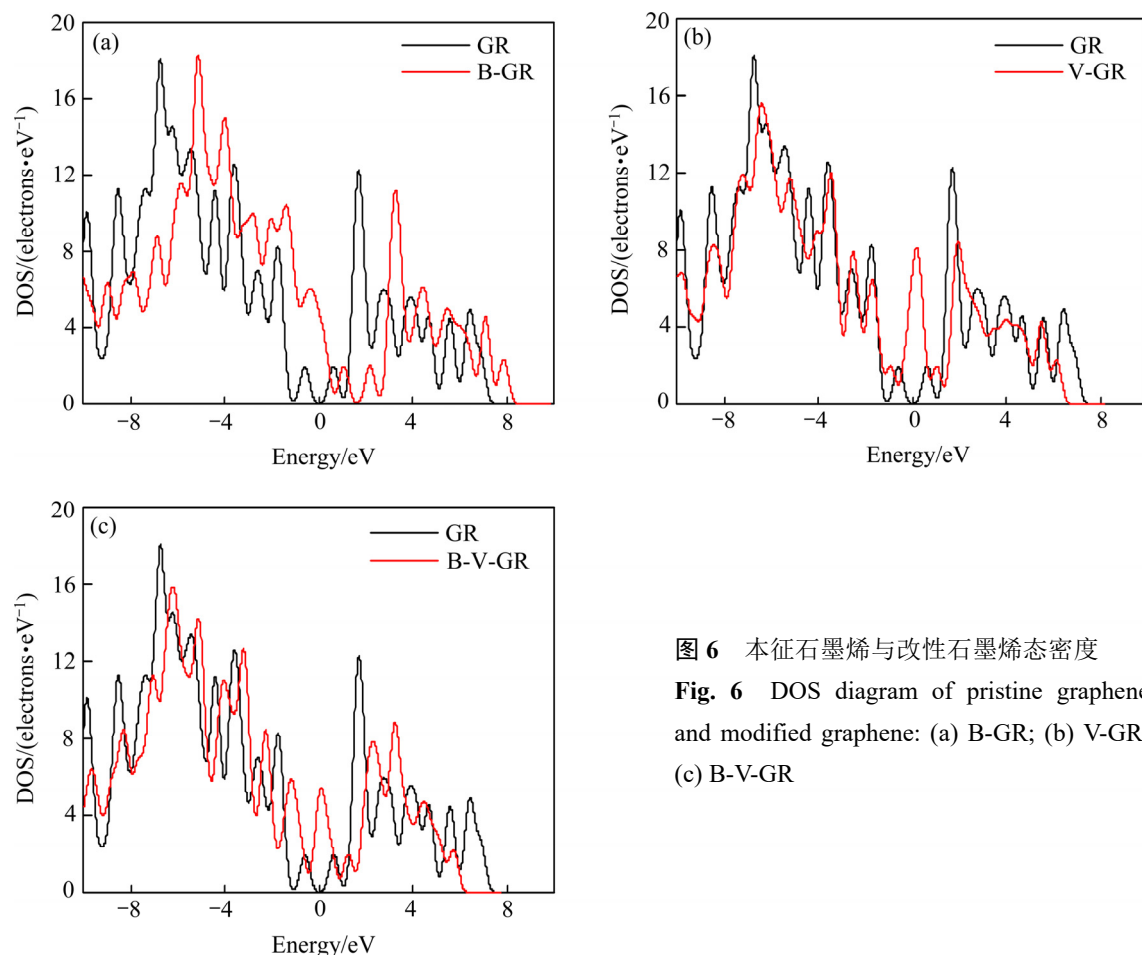


图 6 本征石墨烯与改性石墨烯态密度

Fig. 6 DOS diagram of pristine graphene and modified graphene: (a) B-GR; (b) V-GR; (c) B-V-GR

叠。结合前文对吸附能及吸附距离的分析, Co^{2+} 与本征石墨烯之间未发生化学吸附。

图 8 所示为 B-GR 吸附 Co^{2+} 前各自及在 T 位吸附后体系的态密度曲线。优化后, B-GR- Co^{2+} 体系的态密度曲线在费米能级处较吸附前图(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 Co^{2+} 前各自及在 H 位吸附后体系的态密度曲线。通过对比分析(a)、(b)态密度曲线, 优化后 V-GR 与 Co^{2+} 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 Co^{2+} 中 d 轨道曲线重合度较高, 表明 C 与 Co^{2+} 之间形成稳定的化学键, 使得 V-GR 与 Co^{2+} 之间发生强烈的

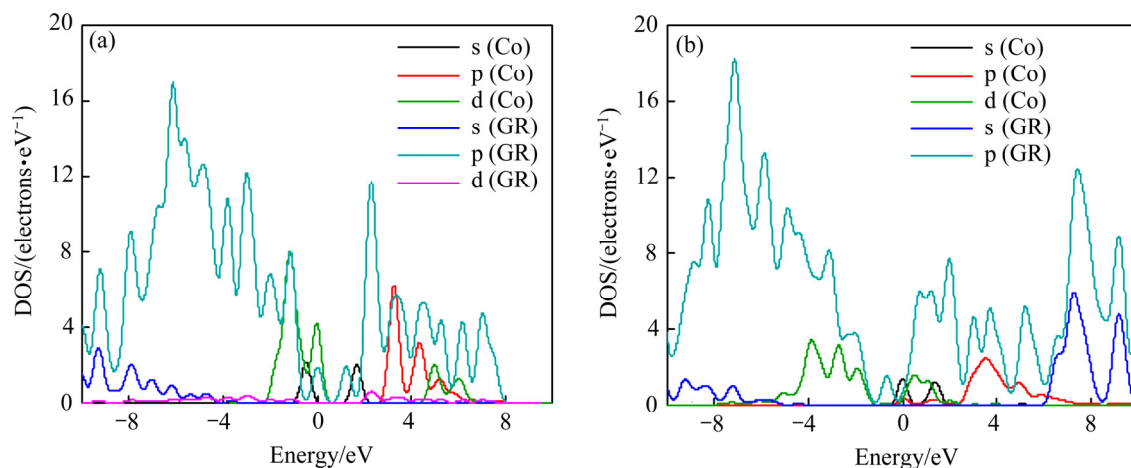


图 7 本征石墨烯与 Co^{2+} 态密度图

Fig. 7 DOS diagram of pristine graphene and Co^{2+} : (a) Before adsorption; (b) After adsorption

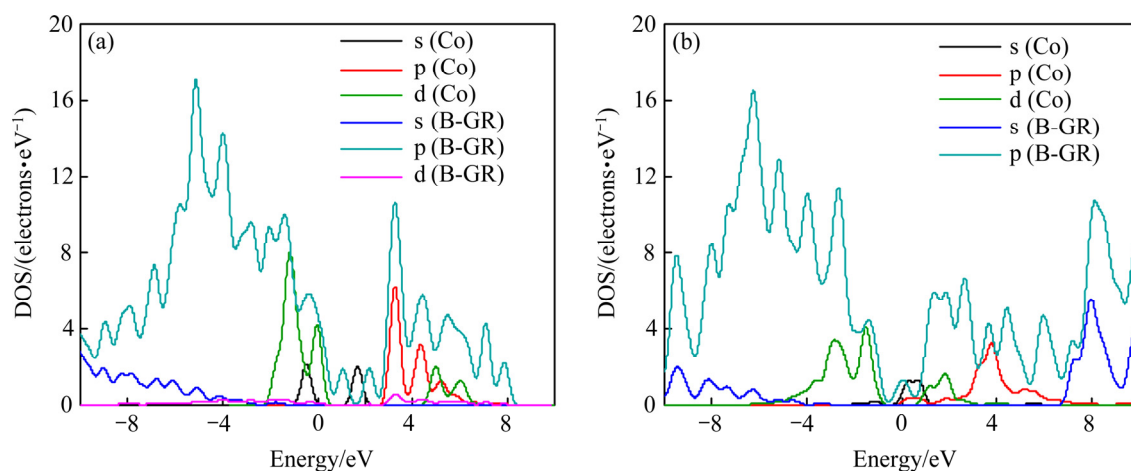


图 8 硼掺杂石墨烯与 Co^{2+} 态密度图

Fig. 8 DOS diagram of Boron-doped graphene and Co^{2+} : (a) Before adsorption; (b) After adsorption

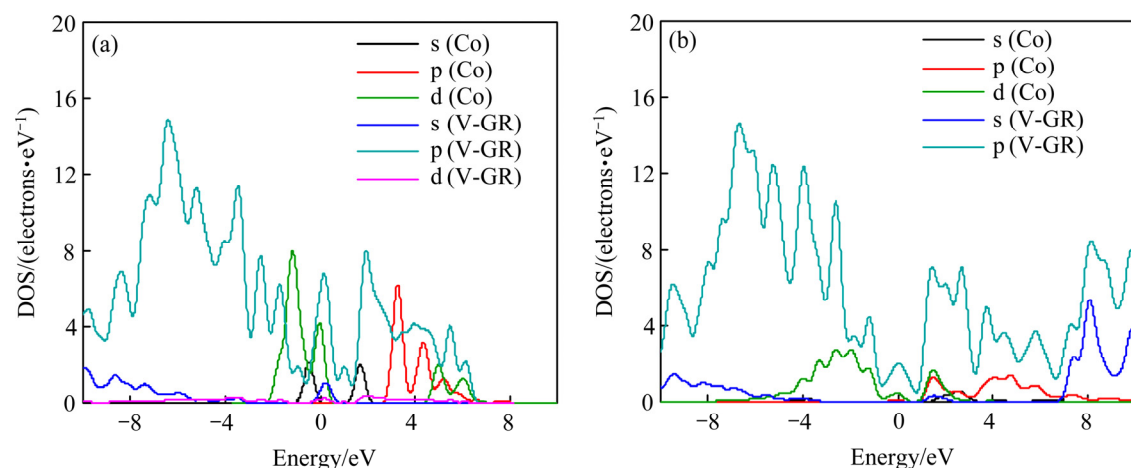


图 9 空位缺陷石墨烯与 Co^{2+} 态密度图

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

吸附。

图10所示为B-V-GR吸附 Co^{2+} 前各自及在H位吸附后体系的态密度图。比较(a)、(b)两图可知, 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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 之间形成了化学键。

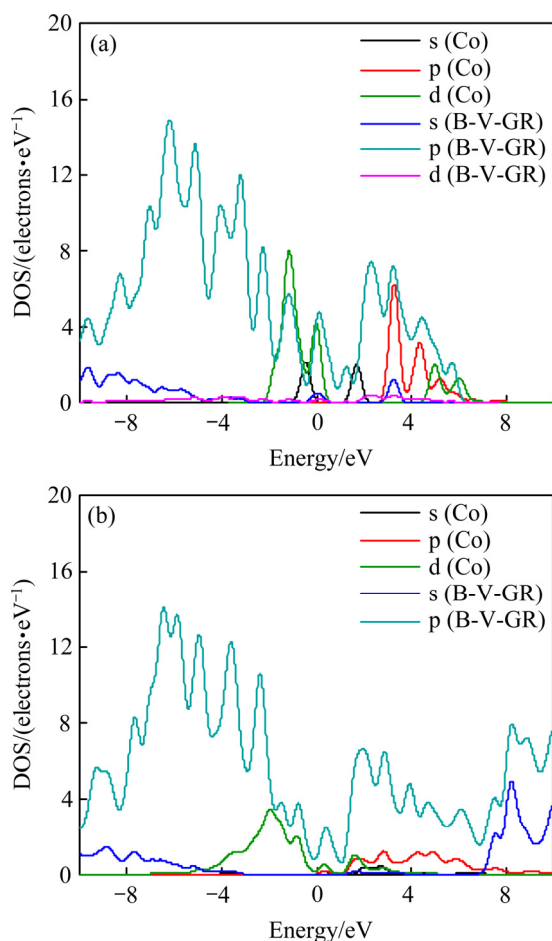


图10 空位硼掺杂石墨烯与 Co^{2+} 态密度图

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

3 结论

1) 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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 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 Co^{2+} 离子的吸

附效果。从吸附后的态密度图可以得知, 三种改性石墨烯与 Co^{2+} 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 Co^{2+} 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

- [1] 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: 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: 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 H_2S [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]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 97(4): 940–946.
- [8] 潘晓勇, 彭 玲, 陈伟华, 等. 废旧锂离子电池中钴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. Recover

- 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 & 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, JIA Xiao-tong, AN Li-bao. 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 plus U(R) approach[J]. 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 2, 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): 91.
- [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 Co^{2+} 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 has been 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, 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 could be used for detecting and removing Co^{2+} ions by adsorption. The research provides a theoretical guidance for the application of modified graphene in heavy metal ion removal and water purification.

Key words: graphene; vacancy defect; doping; adsorption; Co^{2+} ; 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)