

# Effect of Intrinsic O Vacancy Defects on the Adsorption Properties of Formaldehyde on ZnO Surface: A Density Functional Theory Study

Qin Xu<sup>1</sup>, Dazhi Chen<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu Sichuan

<sup>2</sup>Ningbo Haobo Industry and Trade Co., Ltd., Ningbo Zhejiang

Email: \*cdz@swjtu.edu.cn

Received: Jun. 1<sup>st</sup>, 2020; accepted: Jun. 16<sup>th</sup>, 2020; published: Jun. 23<sup>rd</sup>, 2020

---

## Abstract

Formaldehyde has attracted great attention due to its wide source and serious harm. Hence, it is urgent to develop an efficient and sensitive formaldehyde detection sensor. In this article, adsorption behavior of formaldehyde on the surface of ZnO with O vacancy defects was investigated via density functional theory (DFT) method. The calculation results revealed that the adsorption between formaldehyde molecule and ZnO was physical. The binding distance and the binding energy between formaldehyde molecules and ZnO are 2.123 Å and 0.496 eV respectively. Meanwhile, adsorption induced electron migration from ZnO to formaldehyde. The formaldehyde molecules trapped electrons from the defective ZnO by 0.055 e. Calculation of the variety of the density of states before and after formaldehyde adsorption was conducted and it is demonstrated that the adsorption of formaldehyde produced impurity levels in the interstitial band and affected the conductance of defective ZnO, thus generating formaldehyde sensitive signal. This study is expected to provide theoretical reference for the research of formaldehyde gas sensor based on ZnO film.

## Keywords

Density Functional Theory, ZnO, O Vacancy Defects, Gas Adsorption

---

# 本征O空位缺陷对ZnO表面甲醛吸附性质影响的密度泛函理论研究

徐沁<sup>1</sup>, 陈大志<sup>1,2\*</sup>

\*通讯作者。

<sup>1</sup>西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都

<sup>2</sup>宁波浩渤工贸集团, 浙江 宁波

Email: \*cdz@swjtu.edu.cn

收稿日期: 2020年6月1日; 录用日期: 2020年6月16日; 发布日期: 2020年6月23日

## 摘要

甲醛因其来源广泛、危害大, 而受到社会各界的极大关注, 研制一种高效快捷的甲醛检测传感器迫在眉睫。本文通过密度泛函理论方法, 研究了甲醛在本征O空位缺陷ZnO表面的吸附性质, 结果表明, 甲醛在缺陷ZnO表面发生了物理吸附, 甲醛分子与ZnO的最近结合距离为2.123 Å, 结合能为0.496 eV。同时, 吸附过程中伴随着电子的转移, 甲醛分子从缺陷ZnO中捕获电子0.055 e。进一步计算甲醛吸附前后的总体态密度变化, 发现甲醛吸附使带隙中产生了杂质能级, 改变了O空位缺陷ZnO的电导性质, 从而产生甲醛敏感信号。该研究期望为基于ZnO薄膜的甲醛气体传感器的研究提供理论参考。

## 关键词

密度泛函理论, ZnO, O空位缺陷, 气体吸附

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

甲醛是世界上产量最高的十种化学品之一, 被广泛应用于我们的日常生活中[1]。然而, 甲醛也是一种有害气体, 已被国际癌症研究机构列为一级致癌物质, 长期接触不仅对人体眼部、呼吸道、免疫系统等产生危害, 更会引起人体的癌变和生殖遗传变异[2]。由甲醛引起的室内空气污染引起了人们的高度关注, 中华人民共和国国家标准《居室空气中甲醛的卫生标准》规定: 居室空气中甲醛的最高允许浓度为 0.08 mg/m<sup>3</sup> [3]。因此, 为了人们的身体健康, 探索一种高效快捷的甲醛检测方法迫在眉睫。电阻型金属氧化物半导体传感器检测是目前广泛研究的甲醛检测方法之一, 在金属氧化物半导体中, ZnO 具有性质稳定、电子迁移率高等特点, 是近十年研究最为广泛的 n 型半导体材料[4]。ZnO 气体传感器的传感机制依赖于半导体电导的变化, 这种变化又是由具有强还原性或氧化性的目标气体与激发源活化后的金属氧化物半导体发生反应而引起的[5]。因此, 被检测气体在 ZnO 表面的吸附性质对气体传感器的性能有着重要影响。

近年来, 密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是研究 ZnO 气体吸附的主要方法之一。Wei An [6]等人研究了 H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在 ZnO 单壁纳米管上的吸附, 结果表明, CO 和 NH<sub>3</sub> 的吸附导致部分电子转移至 ZnO 纳米管, 而 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 则相反, 说明被测气体的性质影响了电子的迁移方向, 这种电子迁移规律在其他研究中也类似发现[7] [8]。此外, 大量研究发现在 ZnO 中掺杂贵金属、过渡金属和金属氧化物能有效提高 ZnO 气体传感器的气敏性并降低工作温度。Oleg Lupan [9]等通过 Ag 的掺杂, 成功制备了能在室温下对 H<sub>2</sub> 快速响应的纳米传感器。X. Chang 等[10]报道了 CdSO<sub>4</sub> 掺杂的 ZnO 传感器能够在室温下对甲醛具有较高的灵敏度, 其检测最低阈值低于 1 ppm, 作者将薄膜对甲醛的高敏感性归因于 Cd<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的协同作用, 掺杂增加了载流子密度并降低了表面传感反应的活化能。

在我们之前的研究中报道了甲醛在无缺陷 ZnO 表面的吸附性质[11]。甲醛 O 原子与无缺陷 ZnO 的 Zn 原子之间的最近结合距离为 2.081 Å, 结合能为 0.496 eV, 吸附过程中电子从 ZnO 向甲醛分子转移 0.089 e。本文以 O 空位缺陷的 ZnO<sub>(0001)</sub>为研究对象, 用密度泛函理论方法计算甲醛在 O 空位缺陷 ZnO 表面的吸附性能, 分析 O 空位缺陷对甲醛的吸附性能的影响, 对 ZnO 表面气体吸附方面的后续研究起到参考作用。

## 2. 计算方法

本文在模拟甲醛分子吸附机制时, 使用 Material Studio 7.0 中的 Dmol3 软件包[12]。交换相关泛函采用 GGA 下的 PBE 修正[13]; 自旋计算中, 勾选 Spin unrestricted 和 Use formal spin as initial; 为保证计算精度的同时, 较快速的完成计算, 精度采用 Medium; 核心处理采用 DFT Semi-Core Pseudopotentials (DSSP); 计算基组选用双数值极化基(DNP) [14]; 布里渊区 K 点设置为较适用于检测纳米结构 ZnO 表面气体吸附性质的  $1 \times 1 \times 8$  [15]; 全局轨道截断设置为 5.0 Å; 能量、势力、位移分别设置为  $1 \times 10^{-5}$  Ha, 0.002 Ha/Å 和 0.005 Å。

甲醛分子与 ZnO 的结合能  $E_b$  定义为:

$$E_b = E(\text{ZnO}) + E(\text{HCOH}) - E(\text{total})$$

其中  $E(\text{ZnO})$  表示模型最优结构下的能量,  $E(\text{HCOH})$  为甲醛模型最优结构下的能量,  $E(\text{total})$  为甲醛吸附在 ZnO 表面最优模型的全部能量。

为研究吸附进程中的电荷改变情况, ZnO 模型与甲醛间的电荷转移(Charge Transfer, CT)用 Mulliken 电子布局电荷分析方法计算[16]。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 甲醛分子模型

甲醛分子建模时, 先通过长度为 1.200 Å 的双键链接 C 原子和 O 原子, 再为 C 原子自动添加 H 原子链接, 初步建立甲醛分子模型。能量最小化后的甲醛分子最优拓补结构如图 1 所示, H、O 间键角为 121.350° 和 121.389°, H、H 间键角为 117.261°; C、H 键长为 1.110 Å, C、O 键长为 1.234 Å。

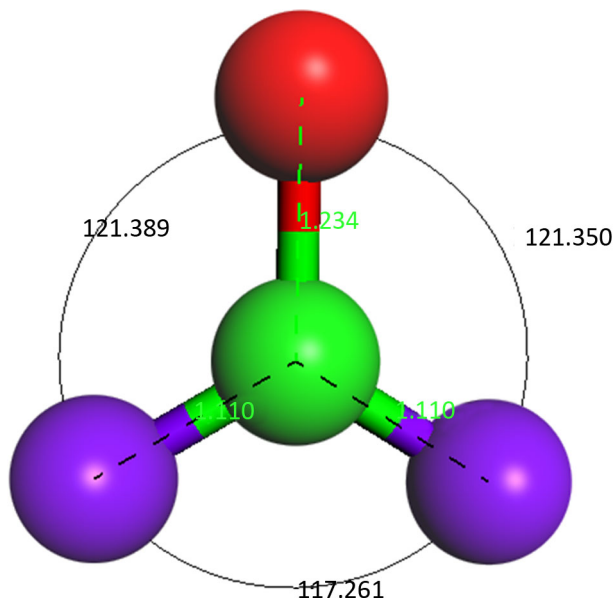


Figure 1. Formaldehyde molecular model

图 1. 甲醛分子模型

### 3.2. 本征 O 空位缺陷 ZnO 拓扑结构

O 空位缺陷 ZnO 模型由两层 ZnO 分子构成, 包含了 42 个 Zn 原子和 41 个 O 原子, O 空位位于 ZnO 表面, 模型底层固定。同时 ZnO 模型表面的 O 的空位缺失会导致缺陷周围形成三个仅成两个单键的 Zn 原子。值得注意的是, 这三个 Zn 原子的另外两个 Zn-O 键的键长比远离缺陷处略长, 其中一个 Zn 原子两个 Zn-O 键长相等, 为 1.965 Å; 另外两个 Zn 原子的两个 Zn-O 键长都分别为 1.978 Å 和 1.957 Å, 而远离 O 空位的 Zn-O 键的键长为 1.913 Å, 如图 2 所示。

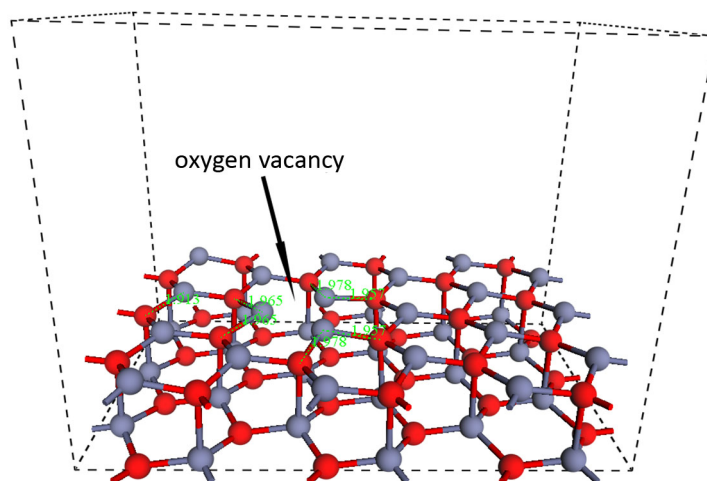


Figure 2. Intrinsic O vacancy defect ZnO model

图 2. 本征 O 空位缺陷 ZnO 模型

### 3.3. 能带结构

计算所得能带结构如图 3(a)所示, O 空位缺陷 ZnO 能带结构为典型的半导体型, 既有满带又有空带, 禁带较小, 其中, 价带顶(VBM)和导带底(CBM)都位于布里渊区的 G 点处, G 点到 F 点之间的导带底和价带顶都是接近水平的光滑曲线, 能量没有剧烈变化, 只是价带能量分布密度较导带大, 这些结果表明, 计算所采用的参数、模型等都符合要求, 计算过程中, 并没有发生 O 空位缺陷 ZnO 之间的相互作用。

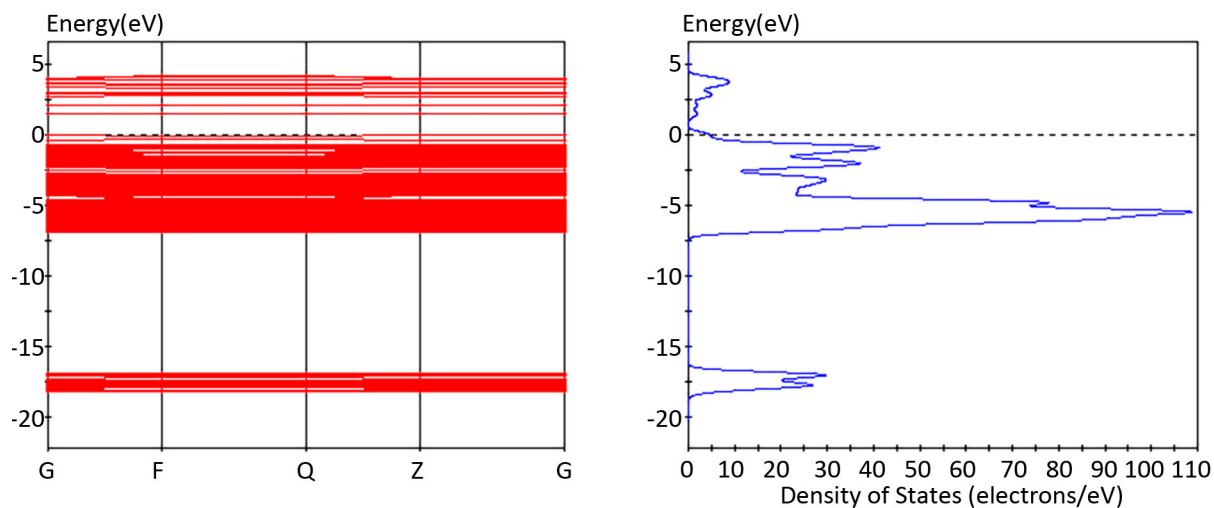


Figure 3. Intrinsic O vacancy defect ZnO band structure (a) and overall state density (b)

图 3. 本征 O 空位缺陷 ZnO 能带结构(a)和总体态密度(b)

结合缺陷 ZnO 总体态密度图对能带结构进一步分析, 如图 3(b)所示, 位于 1.451~3.958 eV 的能带为导带, 0.0 eV 以下为价带, 价带由二个部分组成, 分别为-6.884~0.0eV 的上价带区和-18.163~-16.868 eV 的下价带。能带结构图中给出了导带底和价带顶所对应的能量值, 能隙值为两者之差, 为 1.451eV, 与无缺陷 ZnO 相比增加了 0.356 eV [11]。

### 3.4. 吸附性质

吸附性质主要体现在两个物理量上, 结合距离( $D$ )和结合能( $E_b$ )。结合距离是几个粒子相互靠近, 结构最优化后的最小距离, 结合距离数值越小, 分子结构越稳定; 结合能是几个粒子从自由状态结合成为一个复合粒子时所释放的能量, 结合能数值越大, 分子结构越稳定。在具有 O 空位缺陷的 ZnO 中, O 的空位缺失会导致 ZnO 中形成三个仅成两个单键的 Zn 原子, 与其他 Zn 原子相比少了一个单键, 为考察该部分 Zn 原子对甲醛分子吸附性质与其他 Zn 原子差异, 本文在计算过程中, 将甲醛分子放置于三个 Zn 原子中间, 吸附结构稳定后的结果如图 4 所示。甲醛中的 O 原子与三个 Zn 原子的结合距离分别为 3.815 Å、3.663 Å 和 2.123 Å, 最近的结合距离为 2.123 Å, 比无缺陷 ZnO 远了 0.042 Å, 整体结合能为 0.496 eV, 比无缺陷 ZnO 少了 0.175 Å。同时, 吸附过程并未导致 ZnO 结构产生较大变化。

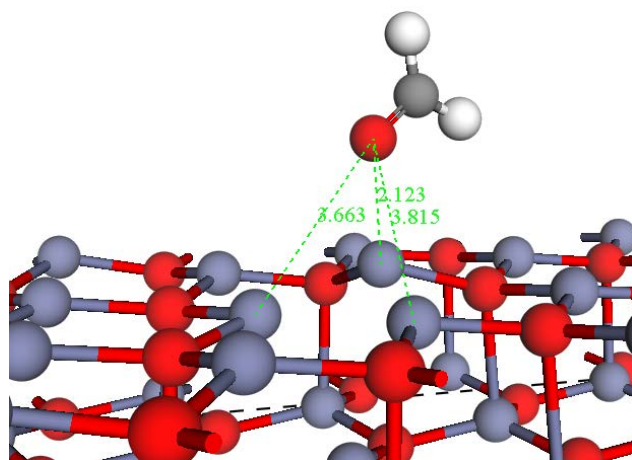
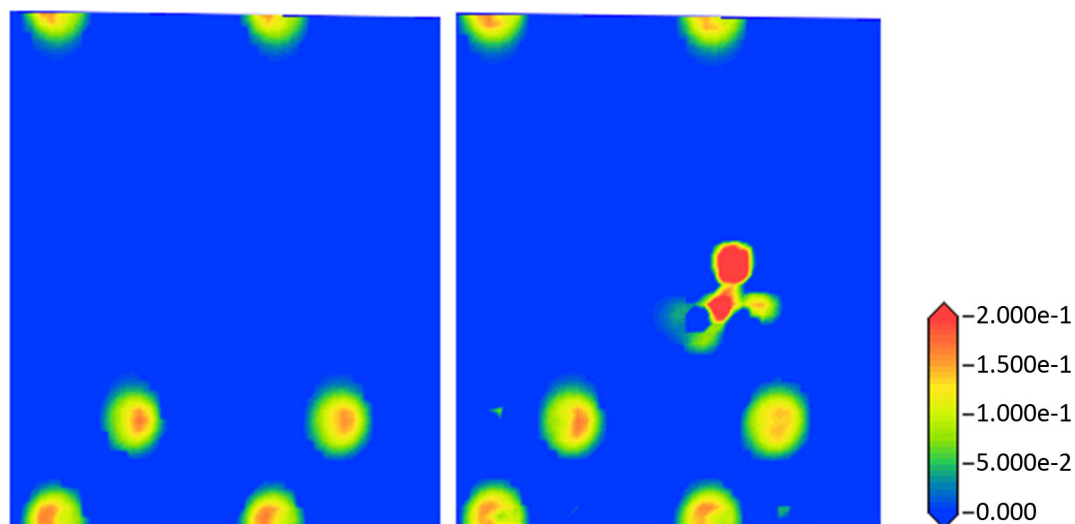


Figure 4. Adsorption structure of formaldehyde on the surface of O vacancy defect ZnO

图 4. 甲醛在 O 空位缺陷 ZnO 表面吸附结构图

通过电子布局分析, 可以了解甲醛分子在 O 空位缺陷 ZnO 表面吸附前后的电荷分布和转移情况, 通过对电荷转移的研究可以进一步了解相互作用的基底在吸附进程中扮演电子受体还是电子供体的角色。计算结果表明, 独立的甲醛分子各原子电子布局分别为 2.914 e(C), 0.452 e(H), 0.453 e(H), 4.181 e(O), 当甲醛分子吸附于 ZnO 表面后, 各原子电荷布局分别为 2.933 e(C), 0.453 e(H), 0.470 e(H), 4.199 e(O), 即在甲醛分子吸附于 ZnO 表面过程中, 甲醛分子中的 C 得到了 0.022 e, H<sub>1</sub> 得到了 0.001 e, H<sub>2</sub> 得到了 0.011 e, O 得到了 0.021 e, 得到的电子总数为 0.055 e, 得电子比甲醛在无缺陷 ZnO 吸附时少了 0.034 e。此外, 远离 ZnO 表面的 H 原子基本无电荷变化, C 和 O 原子电荷变化较大, 邻近 ZnO 表面的 H 原子次之, 而 ZnO 表面中与甲醛中 O 原子结合距离最近的 Zn 原子电荷变化数为 0.052 e, 这是因为甲醛分子中的 O 原子具有强烈的电负性, 在吸附过程中, 甲醛分子扮演电子受体的角色, 从 ZnO 表面捕捉电子, 甲醛分子中的 O 原子与 ZnO 表面的 Zn 原子相互作用, 同时产生电荷转移。

为了直观的观测吸附过程中电荷的转移情况, 进一步分析了甲醛分子吸附时的电荷密度, 如图 5 所示, 越红表示该区域电子密度越高, 越蓝表示该区域电子密度越低。由该图可以看出, 因为 O 原子强烈的电负性, 电子主要集中在 O 原子周围, O 原子电荷密度大, Zn 原子电荷密度小。当甲醛分子吸附在 O 空位缺陷 ZnO 表面, ZnO 表面电荷发生了变化, 电荷密度有所降低, 说明电子由 ZnO 表面向甲醛分子转移, 这与电子布局分析结果相吻合。



**Figure 5.** Charge density of formaldehyde molecules before and after adsorption on the surface of O vacancy defect ZnO

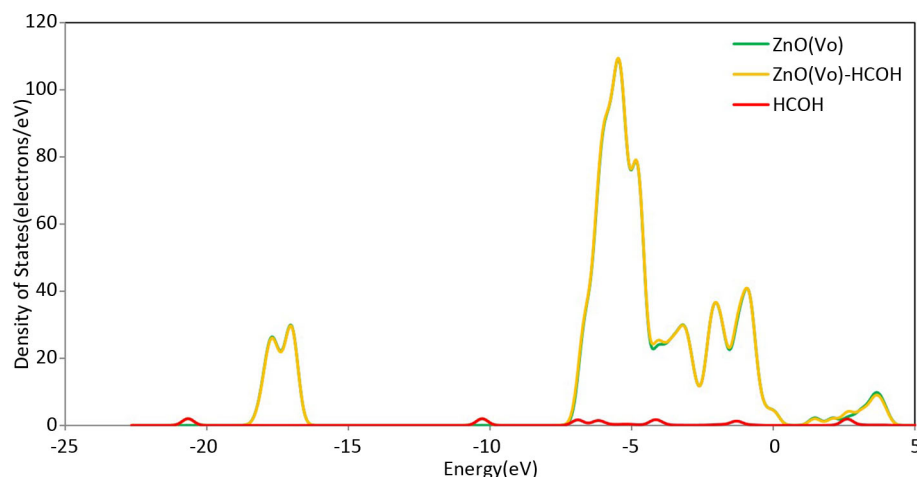
**图 5.** 甲醛分子在 O 空位缺陷 ZnO 表面吸附前后的电荷密度

为进一步分析甲醛分子在 O 空位缺陷 ZnO 表面的吸附性质, 本文计算并比较了甲醛吸附前后的能带结构和态密度变化, 结果如图 6 所示。甲醛的吸附在 O 空位缺陷 ZnO 表面吸附前后的总体态密度没有太大的变化, 导带和上价带部分在  $-6.918\sim 3.899$  eV, 下价带部分在  $-18.150\sim -16.483$  eV, 但甲醛吸附后在下价带末端、下价带与上价带和导带之间产生了明显的新的电子态密度岛峰, 这两个态密度岛峰完全由甲醛分子贡献。价带末端的岛峰不会对 O 空位缺陷 ZnO 表面的电导性产生影响, 带隙间产生的明显岛峰表明出现了杂质能级, 并且带隙较甲醛吸附前有变窄的趋势, 这将有利于电子更容易的从下价带经杂质能级激发到上价带和导带, 从而增加导带中电子数量, 改变 O 空位缺陷 ZnO 电导性质, 从而产生甲醛敏感信号。

综合分析 O 空位缺陷 ZnO 的电子结构以及甲醛在其表面的吸附性质, 并与纯 ZnO 进行比较, 不难发现, O 空位会使 ZnO 的禁带宽度增加, 同时减少导带底与价带顶的电子态, 导致 ZnO 的导电性下降, 从而降低了甲醛在其表面的吸附性能。事实上, 已有研究表明半导体导电性的变化与气体吸附性能变化呈正相关关系。Chen [17] *et al.*通过在碳纳米管中掺杂 Cu, 使带隙变窄了 0.48 eV, 导致甲醛与碳纳米管的结合距离由  $3.346$  Å 缩短为  $1.987$  Å, 结合能由 0.005 eV 增大至 0.715 eV, 显著增强了气体吸附性能。在 Hadipour [18] *et al.*的研究中, Al 原子替换 Zn 原子的掺杂使 ZnO 带隙宽度减少了 2.93 eV, 提高了 ZnO 的导电性, 同时提高了 ZnO 对 CO 分子的敏感性。综上, O 空位缺陷降低了 ZnO 半导体的导电性, 对其甲醛敏感性有不利影响, 应尽量避免。

#### 4. 结论

本文采用了密度泛函理论方法, 研究了甲醛在 O 空位缺陷 ZnO 表面的吸附情况, 结果表明本征 O 空位缺陷会导致 ZnO 能隙增大, 甲醛与 O 空位临近的 Zn 原子结合距离为  $2.123$  Å, 结合能为 0.496 eV。



**Figure 6.** Changes of the overall density of states before and after formaldehyde adsorption on the surface of O vacancy defect ZnO

**图 6.** 甲醛在 O 空位缺陷 ZnO 表面吸附前后的总体态密度变化

同时, 甲醛的吸附会使 ZnO 表面的电荷密度降低, 电子向甲醛分子转移, 甲醛分子得电子量为 0.055 e。对甲醛吸附前后的总体态密度变化研究发现, 甲醛吸附会导致带隙中出现杂质能级, 并且使带隙变窄, 改变 O 空位缺陷 ZnO 的电导性质, 从而产生甲醛敏感信号。对比甲醛在无缺陷 ZnO 表面的吸附情况, 发现 O 空位缺陷导致甲醛分子与 ZnO 之间的结合距离增加, 结合能减小, 但吸附前后的总体态密度变化趋势相同。该研究期望为基于 ZnO 薄膜的甲醛气体传感器的研究提供理论参考。

## 基金项目

本文得到了中央高校基本科研业务费 (2682020CX05) 和博士后基金面上项目的支持。

## 参考文献

- [1] 崔连喜, 李利荣, 吴宇峰, 等. 液相色谱法测定土壤和沉积物中 15 种醛酮类化合物[J]. 理化检验: 化学分册, 2018, 54(4): 117-120.
- [2] 李娜. 甲醛的毒理学研究进展[J]. 职业卫生与应急救援, 2009, 27(6): 309-311.
- [3] Wang, J., Liu, L., Cong, S.Y., et al. (2008) An Enrichment Method to Detect Low Concentration Formaldehyde. *Sensors & Actuators B Chemical*, **134**, 1010-1015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.07.010>
- [4] Rai, P., Kim, Y.S., Song, H.M., et al. (2012) The Role of Gold Catalyst on the Sensing Behavior of ZnO Nanorods for CO and NO<sub>2</sub> Gases. *Sensors & Actuators B*, **165**, 133-142. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.030>
- [5] Fabbri, B., Gaiardo, A., Giberti, A., et al. (2016) Chemoresistive Properties of Photo-Activated Thin and Thick ZnO Films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **222**, 1251-1256. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.048>
- [6] An, W., Wu, X. and Zeng, X.C. (2008) Adsorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, and NO<sub>2</sub> on ZnO Nanotube: A Density Functional Theory Study. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 5747-5755. <https://doi.org/10.1021/jp711105d>
- [7] Hosseini, Z.S., Zad, A.I. and Mortezaali, A. (2015) Room Temperature H<sub>2</sub>S Gas Sensor Based on Rather Aligned ZnO Nanorods with Flower-Like Structures. *Sensors & Actuators B Chemical*, **207**, 865-871. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.085>
- [8] Dey, A. (2018) Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors: A Review. *Materials Science and Engineering*, **229**, 206-217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
- [9] Lupan, O., Cretu, V., Postica, V., et al. (2016) Silver-Doped Zinc Oxide Single Nanowire Multifunctional Nanosensor with a Significant Enhancement in Response. *Sensors & Actuators B*, **223**, 893-903. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.002>
- [10] Chang, X., Peng, M., Yang, J., et al. (2015) A Miniature Room Temperature Formaldehyde Sensor with High Sensitivity and Selectivity Using CdSO<sub>4</sub> Modified ZnO Nanoparticles. *RSC Advances*, **5**, 75098-75104.

<https://doi.org/10.1039/C5RA13459E>

- [11] Chen, D., Liu, Y. and Yuan, Y.J. (2020) Investigation of Formaldehyde Adsorption on ZnO (0001) Surface by Density Functional Theory. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **94**, 423-428. <https://doi.org/10.1134/S0036024420020089>
- [12] Delley, B. (1998) A Scattering Theoretic Approach to Scalar Relativistic Corrections on Bonding. *International Journal of Quantum Chemistry*, **69**, 423-433. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)69:3<423::AID-QUA19>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)69:3<423::AID-QUA19>3.0.CO;2-2)
- [13] Perdew, J., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [14] Delley, B. (1990) An All Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules. *Journal of Chemical Physics*, **92**, 508-517. <https://doi.org/10.1063/1.458452>
- [15] Tran, H.T.T. and Spencer, M.J.S. (2017) Zinc Oxide for Gas Sensing of Formaldehyde: Density Functional Theory Modelling of the Effect of Nanostructure Morphology and Gas Concentration on the Chemisorption Reaction. *Materials Chemistry & Physics*, **193**, 274-284. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.031>
- [16] Zhang, X., Dai, Z., Chen, Q., *et al.* (2014) A DFT Study of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Gas Adsorption on Au-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physica Scripta*, **89**, Article ID: 065803. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/6/065803>
- [17] Chen, D. and Yuan, Y.J. (2017) Formaldehyde Adsorption on Carbon Nanotubes Fragment by Density Functional Theory. *International Journal of Modern Physics B*, **31**, Article ID: 1744074. <https://doi.org/10.1142/S021797921744074X>
- [18] Hadipour, N.L., Ahmadi Peyghan, A. and Soleymanabadi, H. (2015) Theoretical Study on the Al-Doped ZnO Nanoclusters for CO Chemical Sensors. *Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 6398-6404. <https://doi.org/10.1021/jp513019z>