



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2023.2.6>

УДК 539.12-022.532

ББК 22.382.921,2

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ПРОТОНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДВУМЕРНОГО КАРБОНИТРИД БОРА

**Евгения Викторовна Борознина**

Кандидат физико-математических наук, доцент,  
кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,  
Волгоградский государственный университет  
boroznina.evgeniya@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Александр Васильевич Шкодин**

Студент, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,  
Волгоградский государственный университет  
NIm-221\_783736@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Анастасия Валерьевна Зимина**

Студент, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,  
Волгоградский государственный университет  
NIm-221\_582198@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Михаил Борисович Белоненко**

Доктор физико-математических наук, профессор,  
кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,  
Волгоградский государственный университет  
belonenko.mikhail@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Аннотация.** Проведено изучение адсорбции атомарного водорода на поверхности двумерного слоя VCN с использованием теории функционала плотности. Изучен процесс миграции одиночного протона по поверхности двумерного слоя VCN и установлен наиболее вероятный путь его перемещения. Проведена оценка плотности состояний слоя VCN с протоном на поверхности. Доказано, что двумерный слой VCN является перспективным материалом для использования его в качестве функционального элемента устройств, обладающих проводимостью.

**Ключевые слова:** двумерные материалы, протонная проводимость, адсорбция, миграция протона, наноматериалы, теория функционала плотности.

Двумерные (2D) атомные слои, полученные из объемных слоистых материалов, очень интересны как с научной, так и с прикладной точек зрения, о чем свидетельствует история графена. Атомарные слои нескольких таких материалов, таких как гексагональный нитрид бора (h-BN), являются примерами, дополняющими графен. Наблюдаемые нетрадиционные свойства графена вызвали интерес к легированию гексагональной ячеистой решетки графена такими атомами, как бор (B) и азот (N), для получения новых слоистых структур. Отдельные атомные слои, содержащие B, C и N различного состава, соответствуют нескольким стабильным фазам на трехкомпонентной фазовой диаграмме B–C–N.

Одним из специфических электрических свойств гексагонального двумерного карбонитрида бора (h-BCN) является протонная проводимость, которой обладают твердые электролиты. Протонные проводники находят широкое применение в качестве компонентов электрохимических устройств, таких как газовые сенсоры, электролизеры, мембраны топливных элементов и т. д. [1–4; 6; 9].

Ключевой особенностью слоя h-BCN является то, что фактически он состоит из смеси углеродных связей C–C и боро-нитридных B–N. Это позволяет изменять проводящие свойства материала путем изменения концентрации связей B–N, что делает данный материал одним из наиболее привлекательных для изучения в настоящий момент.

Относительно осуществления миграции протона авторами [5] выдвинуто два предположения. Согласно одному из них, протон мигрирует, удерживаясь при ионе за счет одновременно образующейся  $\pi$ -связи. Конфигурация иона с низшей энергией при такой миграции носит название  $\pi$ -комплекса.

Между двумя разными состояниями адсорбированной частицы существует только два варианта миграции одиночного протона  $H^+$  (представлен в виде положительного иона водорода), проходящего вдоль поверхности гексагонов слоя:

1) «последовательный» механизм перемещения, при котором протон  $H^+$  двигается вдоль линии связи между атомами;

2) «прыжковый» механизм перемещения, при котором протон  $H^+$  перемещается между атомами внутри самого гексагона напрямую (может проходить через центр).

Для наглядности описанных механизмов перемещения представлен рисунок 1, изображающий миграцию протона внутри гексагонального слоя.

### Получение слоя h-BCN

Для синтеза двумерных наноматериалов широко используется метод расплавленной соли (MSM). Выбранную соль или смесь солей нагревают выше точки плавления, чтобы получить жидкое состояние реакционной среды в процессе растворения прекурсора молекул, находящихся в реакционном сосуде. Быстрое растворение молекул-предшественников и массоперенос в расплавленной соли облегчают сборку двумерных нанолayers B–C–N.

На рисунке 2, а, показана схема синтеза B–C–N нанолayers из трех прекурсоров в расплавленной солевой смеси NaCl и KCl.

При высоких температурах прекурсоры растворяются в растворителе, и молекулы собираются в нанолayers.

После реакции солевая смесь может быть легко разделена, чтобы получить чистые нанолayers h–B–C–N. Соль в этом методе дей-

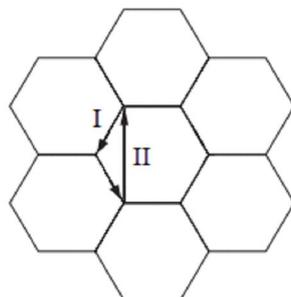


Рис. 1. Пути миграции протона по поверхности гексагонального слоя:

I – последовательный механизм, II – прыжковый механизм

ствует не только как среда растворителя для регулирования роста наноллистов В–С–N, но также предотвращает самоагломерацию слоев. Необходимо учитывать такие факторы, как температура плавления, стабильность и растворимость. Температура плавления ( $T_m$ ) соли играет важную роль при принятии решения о том, какую соль можно использовать в синтетическом процессе. Чистые соли с более сильными ионными связями имеют более высокую  $T_m$ . Например, NaCl ( $T_m = 801\text{ }^\circ\text{C}$ ) имеет более высокую  $T_m$ , чем KCl ( $T_m = 773\text{ }^\circ\text{C}$ ) из-за ее более сильных ионных связей.  $T_m$  можно снизить, используя смесь двух или более солей, ввиду увеличения энтропии и беспорядка решетки в смеси. В случае смеси NaCl и KCl (молярное соотношение 0,506 : 0,496) температура плавления ( $T_m$ ) составляет  $657\text{ }^\circ\text{C}$ . Для МСМ соли должны быть нагреты выше их  $T_m$ , и, следовательно, для синтеза используется

широкий диапазон температур реакции. Как правило, предпочтительны ионные соединения с большим диапазоном текучести.

Растворимость предшественников в расплавленной соли может повлиять на продолжительность реакции, скорость, размер частиц и морфологию поверхности. Обычно используемые соли для синтеза В–С–N – это LiCl (литий хлор), NaCl и KCl; они все ионные соединения со сходной кубической кристаллической структурой [8].

### Адсорбция атома водорода на слое BCN

Для установления возможности создания на поверхности двумерного слоя карбонитрида бора «свободного» протона нами был изучен процесс взаимодействия атома водорода и слоя BCN при их сближении.

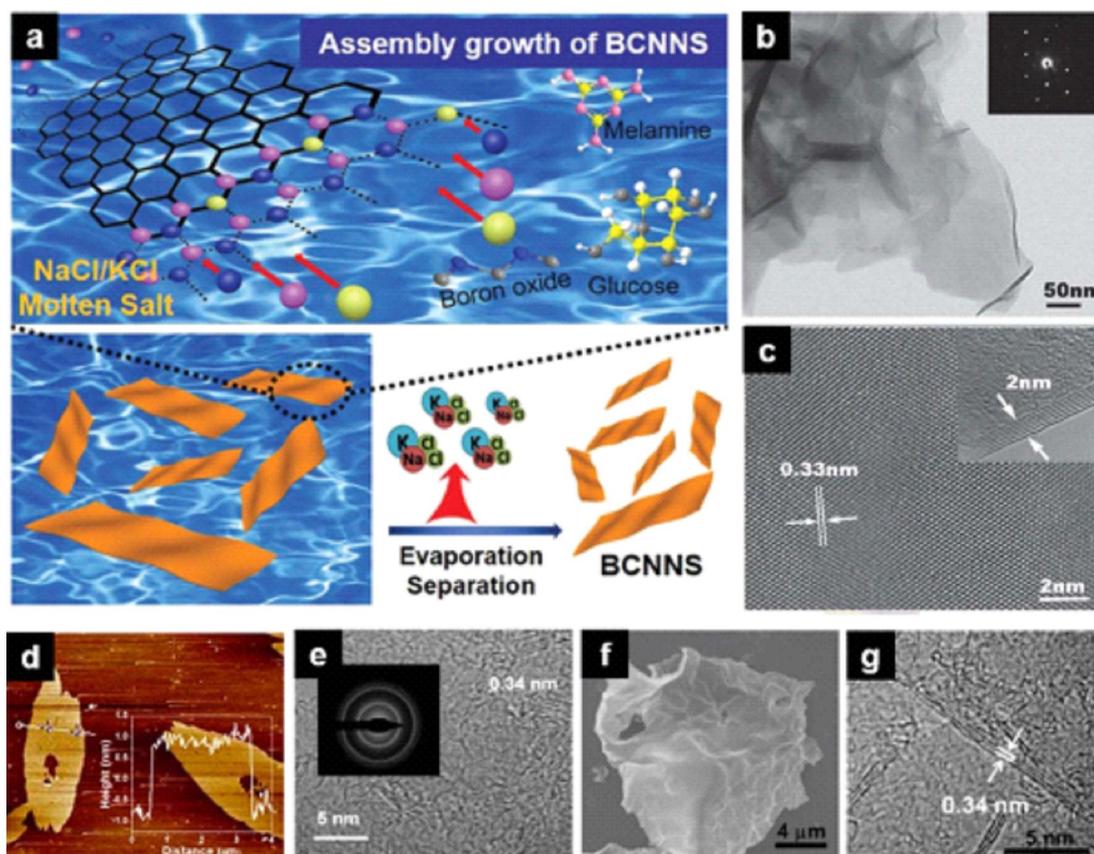


Рис. 2. Нанослои, синтезированные в солевой среде:

*a* – схема синтеза нанослоев h-B-C-N в среде расплавленной соли NaCl /KCl; *b-c* – изображение TEM и изображение HRTEM нанослоев В–С–N, изготовленных из солевой среды LiCl / KCl; *d-e* – изображение SEM и изображение AFM нанослоев m-BCN изготовленных из солевой среды KCl; *f-g* – изображение SEM и изображение HRTEM нанослоев В–С–N, изготовленных из солевой среды NaCl / KCl

Атом водорода пошагово приближался к рассматриваемому слою, а точнее к атомам В, С, N. На каждом шаге определялась потенциальная энергия системы (расчеты проводятся с помощью теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT), основанной на теоремах Хоэнберга и Кона, изложенных в их работе 1964 г. [7] о неоднородном электронном газе). На рисунке 3 представлен график зависимости потенциальной энергии системы от расстояния атома водорода до поверхностного атома углерода. Графики, иллюстрирующие изменение потенциальной энергии системы при приближении водорода к другим атомам, качественно подобны, поэтому не приводятся.

Судя по характеру кривой, атом водорода на расстоянии 1,2 Å от слоя попадает в потенциальную яму, глубину которой мы отождествляем с энергией адсорбции. При этом оказалось, что происходит перераспределение электронной плотности, а точнее единственный свой электрон водород отдает слою, что фактически приводит к появлению протона.

Результаты расчетов показали, что расстояние, на котором происходит адсорбция водоро-

да, составило: 1,2 Å в положении над атомом углерода, 1,4 Å в положении над атомами бора и азота, для обоих типов слоев BCN.

Также была рассчитана ширина запрещенной зоны в момент нахождения атома водорода над атомами углерода, бора и азота (табл. 1).

### Миграция протона по поверхности BCN

#### Анализ потенциальной энергии системы

В нашей работе были исследованы оба варианта миграции протона (рис. 1) при следовании между разными группами атомов для выявления наиболее энергетически выгодных путей, однако в рамках данной статьи будут приведены результаты исследований лишь прыжкового механизма.

Протон размещался в середине кластера для минимизации влияния возможных возникающих краевых эффектов. Сами расчеты производились посредством создания фиктивного атома, находящегося над конечной точ-

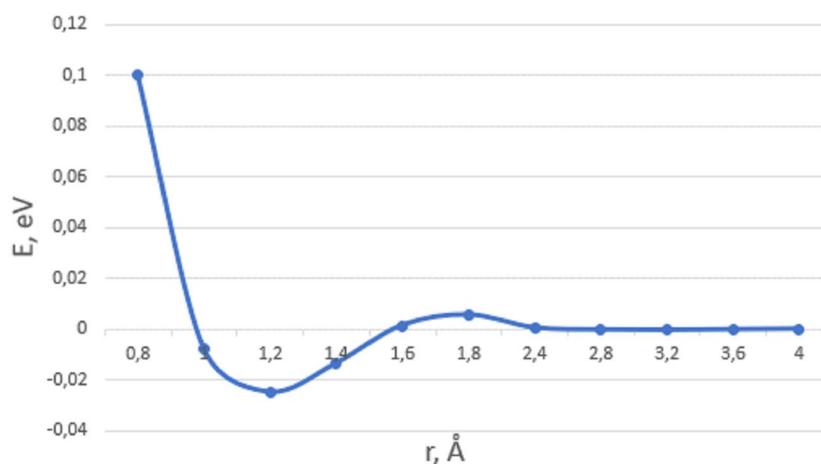


Рис. 3. График зависимости потенциальной энергии взаимодействия слоя BCN с атомом водорода

Таблица 1

**Значения ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ), нижней вакантной и верхней заполненной молекулярных орбиталей ( $E_{\text{нвмо}}$ ,  $E_{\text{взмо}}$ )**

Расположение бор-нитридного слоя	$\Delta E_g$ эВ	$E_{\text{взмо}}$ эВ	$E_{\text{нвмо}}$ эВ
BCN с Н над С	-0.056	-0.14	-0.087
BCN с Н над В	-0.059	-0.14	-0.086
BCN с Н над N	-0.063	-0.14	-0.082
Чистый BCN	-0.057	-0.14	-0.087

кой стационарного состояния протона. Далее происходило пошаговое приближение протона к фиктивному атому с изменением координаты реакции на величину 0.2 Å. На рисунке 4 представлены слои, где стрелками указаны траектории перемещения протона, которые были рассмотрены в данной работе.

На рисунке 5 изображены профили поверхности потенциальной энергии при различных путях перемещения протона. Если анализировать эти кривые, то очевидно, что протону проще пойти по тому пути, на котором ниже

потенциальный барьер, а это путь по связи С-С. Энергетический барьер, претерпеваемый протоном, на приблизительно 0,9 эВ ниже, чем при прохождении по связи В-Н. При прыжковом механизме перемещения протона наиболее выгодным является путь между атомами азота. Высота претерпеваемого протоном энергетического барьера ниже на 0,2 эВ, чем при перемещении между атомами бора, и на 0,5 эВ ниже, чем если бы протон перемещался между атомами углерода. Отметим, что площадь барьера, которая и определяет константу тун-

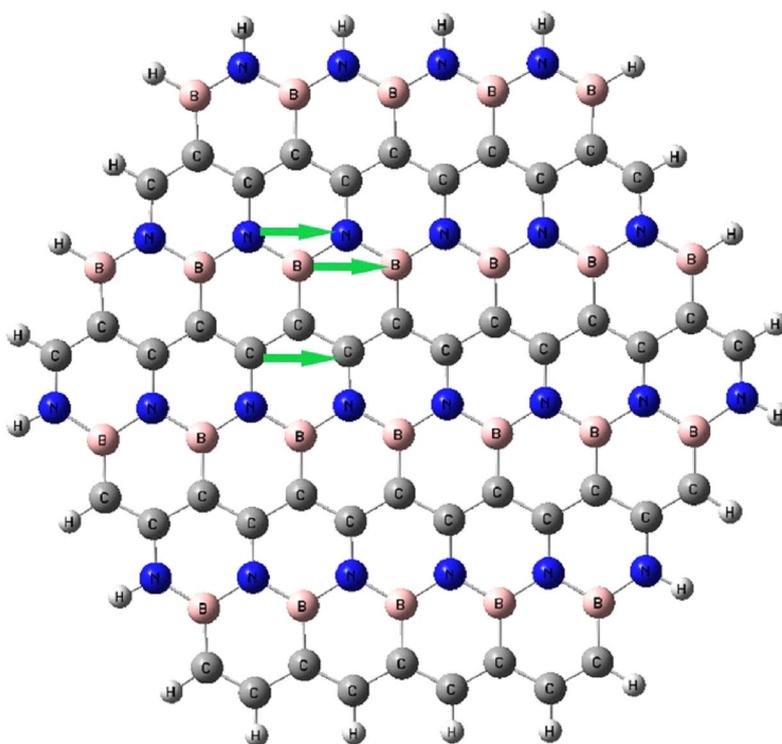


Рис. 4. Пути миграции протона по поверхности слоя h-BCN посредством прыжкового механизма

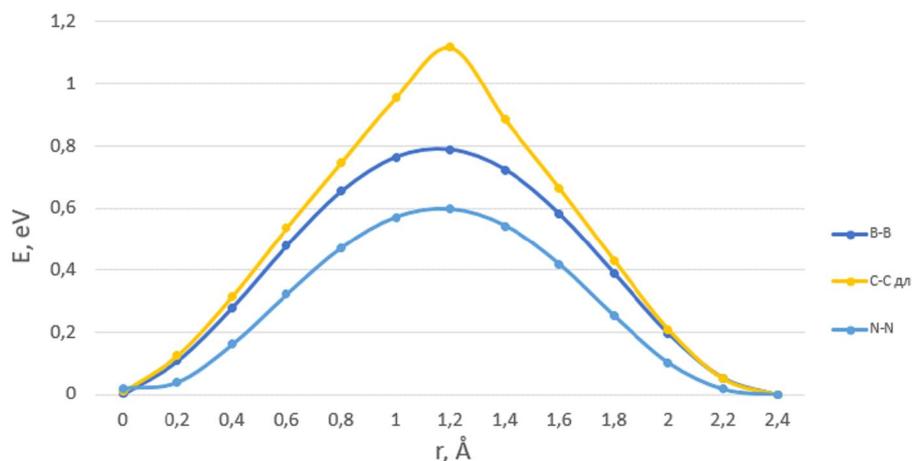


Рис. 5. График сравнения кривых потенциальной энергии протона по разным маршрутам миграции

нелирования протона, однозначно связана с высотой, а именно с увеличением высоты барьера растет и его площадь.

**Анализ зонного строения**

Известно, что важнейшей характеристикой электронной системы наряду с ее законом дисперсии является плотность состояний, то есть число состояний в единичном интервале энергии. Поскольку электроны подчиняются принципу Паули, то плотность состояний определит то максимальное число электронов, которое может разместиться в данном интервале энергий, а распределение электронов по энергиям определит все их остальные свойства.

На рисунках 6, 7 представлены плотности состояний в зависимости от нахождения протона над атомами слоя (рис. 3).

Проводимость для носителей заряда может быть оценена как

$$\sigma = en\mu_n,$$

где  $\mu_n$  – характеризует мобильность носителей;  $e$  – заряд электрона в случае, когда носитель электрон, и  $-e$  для носителя протона;  $n$  – плотность состояний носителей заряда на уровне Ферми.

В нашем случае для оценки влияния протона на электронную проводимость структуры, можно взять отношение величин у чистого слоя BCN и слоя с протоном. При этом это отношение будет определяться отношением плотностей состояний вышеперечисленных структур  $n_{\text{BCN}}/n$ . В таблице 2 приведены значения  $n_{\text{BCN}}/n$ , позволяющие оценить изменение проводимости слоя с протоном на его поверхности.

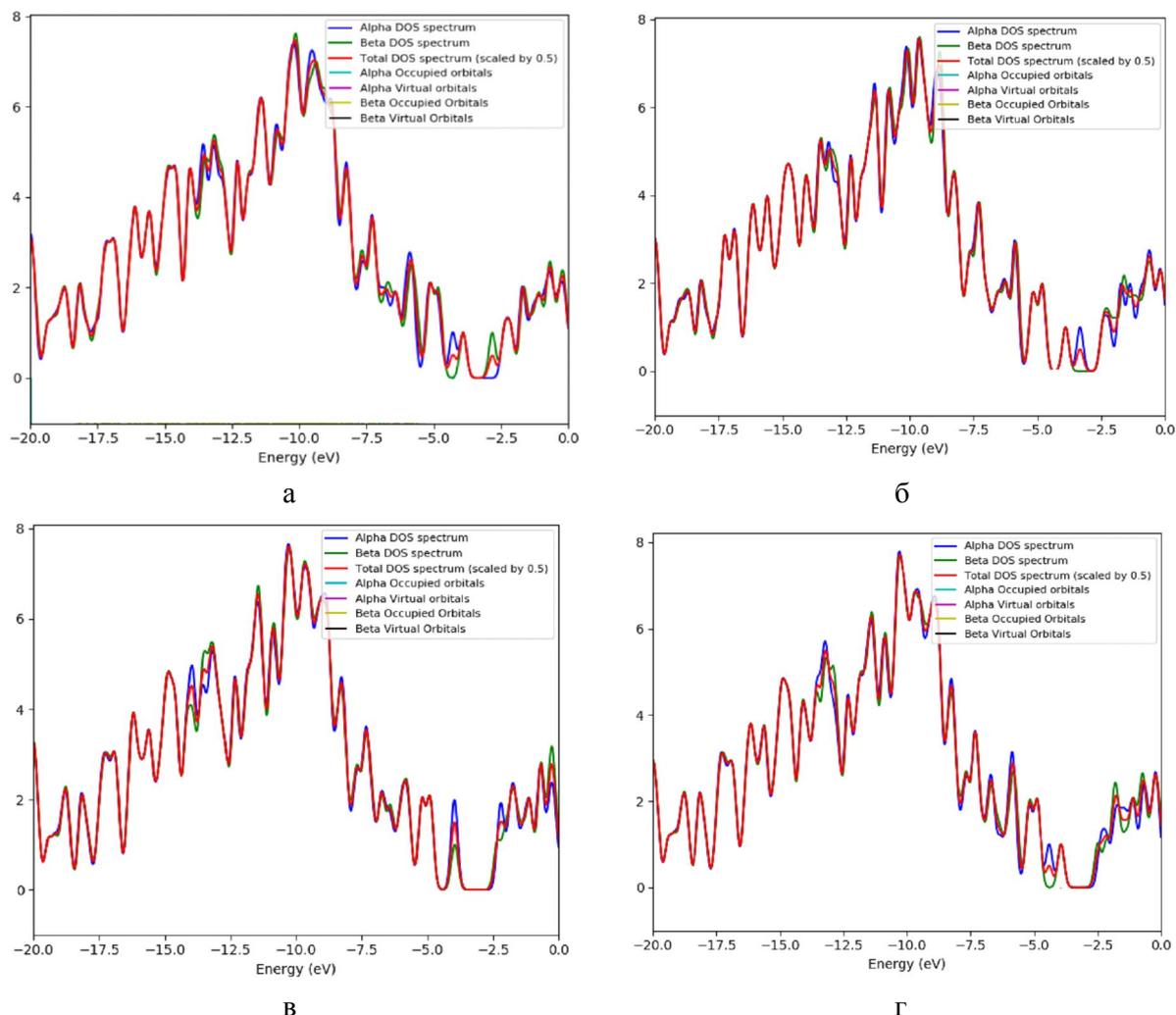


Рис. 6. Плотности состояний при различной локализации протона:

*a* – над атомом C (1); *б* – над центром связи C-C; *в* – над атомом N; *г* – над центром связи B-N

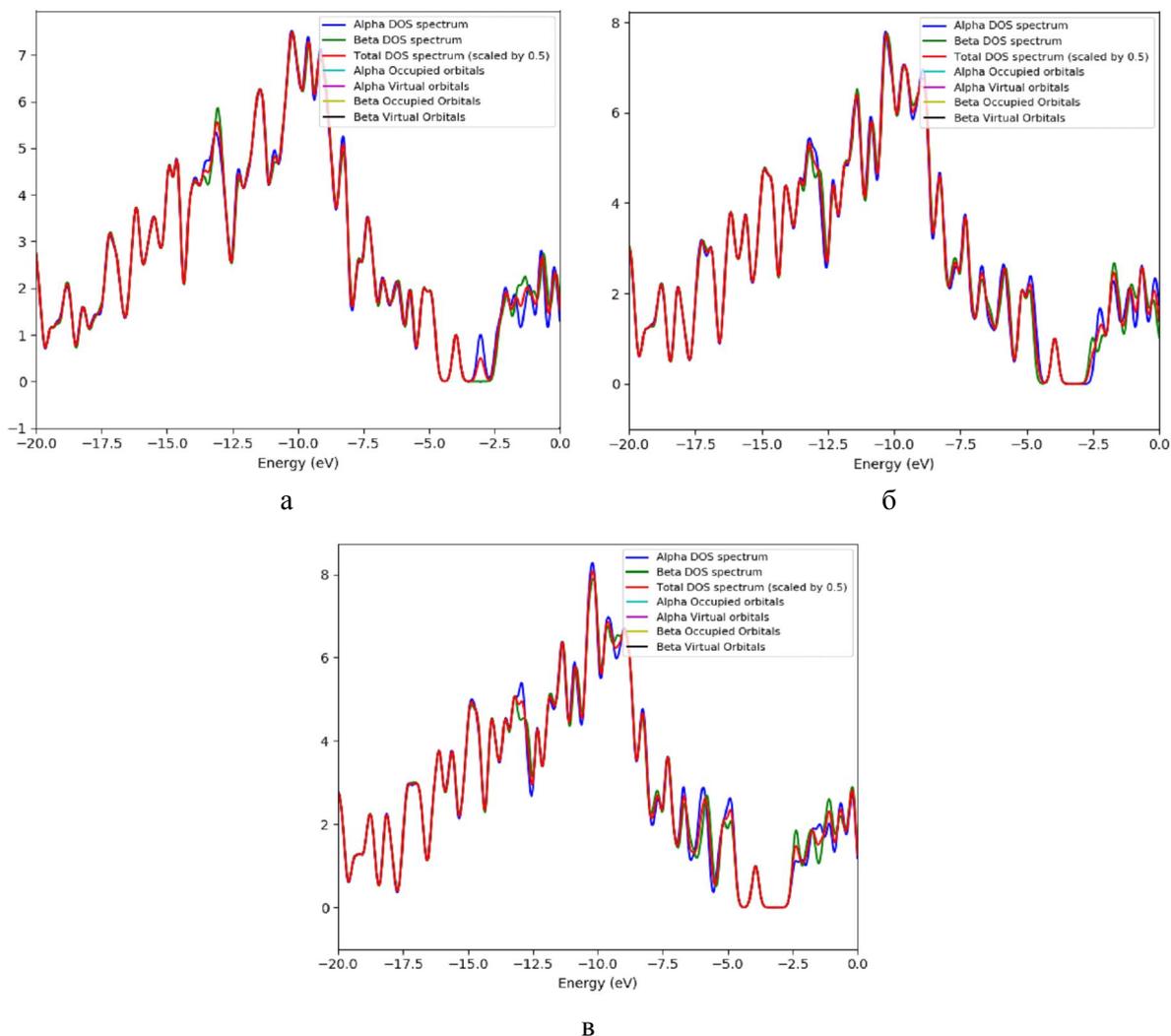


Рис. 7. Плотности состояний при прыжковой миграции протона внутри гексагона:  
 а – при перемещении между атомами С; б – при перемещении между атомами В;  
 в – при перемещении между атомами N

Таблица 2

**Плотность состояний верхней заполненной молекулярной орбитали ( $n$ ) при различных положениях протона над слоем BCN**

Положение протона при прыжковом механизме	$n$	$n_{BCN}/n$	$E_{полн}$ , эВ
С-С: над С (1)	0.5016	1.99	-101674,77
между С	<b>1.2792</b>	0.78	-101673,66
над С (2)	0.5001	2	-101674,78
В-В: над В (1)	0.5028	1.99	-101675,18
между В	0.6623	1.51	-101674,39
над В (2)	0.5091	1.96	-101675,18
N-N: над N (1)	<b>1.1261</b>	0.89	-101673,97
между N	<b>1.3970</b>	0.71	-101674,59
над N (2)	<b>1.0762</b>	0.93	-101673,99

Примечание.  $n_{BCN}$  – плотность состояний на верхней заполненной молекулярной орбитали чистого слоя BCN;  $E_{полн}$  – полная энергия структуры.

## Основные результаты

Итак, в результате проведенных исследований была изучена электронная проводимость двумерного карбонитрида бора при адсорбции атомов водорода и сделаны следующие выводы:

1. При прыжковом механизме перемещения протона наиболее выгодным является путь между атомами азота. Высота претерпеваемого протоном энергетического барьера ниже на 0,2 эВ, чем при перемещении между атомами бора, и на 0,5 эВ ниже, чем если бы протон перемещался между атомами углерода; учитывая, что площадь под барьером однозначно связана с его высотой, можно сделать вывод о наиболее выгодном пути.

2. Анализ плотности состояний верхней заполненной молекулярной орбитали в момент нахождения протона над атомами азота при прыжковом перемещении установил ее увеличение по сравнению с чистым слоем BCN, что свидетельствует о повышении проводимости слоя.

3. Доказано, что двумерный слой BCN является перспективным материалом для использования его в качестве функционального элемента устройств, обладающих протонной проводимостью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. An Enhanced Proton Conductivity and Reduced Methanol Permeability Composite Membrane Prepared by Sulfonated Covalent Organic Nanosheets/Nafion / J. Yao, G. Xu, Z. Zhao [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – № 44. – P. 24985–24996. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.197
2. Composite Proton Exchange Membranes Based on Inorganic Proton Conductor Boron Phosphate Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Chitosan / J. Wang, T. Qu, J. Ni [et al.] // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. – № 36. – P. 102557. – DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102557
3. Construction of a 2D Layered Zinc Sulfite with Proton Conductivity / X. Wang, L. Huang, S. Jiao [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2021. – № 130. – P. 108686. – DOI: 10.1016/j.inoche.2021.108686
4. Edge and Basal Functionalized Graphene Oxide Nanosheets: Two Different Behavior in Improving Electrical Conductivity of Epoxy Nanocomposite Coatings

/A. Rezvani Moghaddam, Z. Ranjbar, U. Sundararaj [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2022. – № 172. – P. 107143. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107143

5. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov [et al.] // *Nature Materials*. – 2004. – № 6. – P. 666–669.

6. Highly Enhanced Thermal Conductivity from Boron Nitride Nanosheets and MXene Phonon Resonance in 3D PMMA Spheres Composites / H. Xu, Y. Tuersun, M. Huang [et al.] // *Materials Today Sustainability*. – 2022. – № 21. – P. 100269.

7. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physics Review*. – 1964. – № 136. – P. B864–B871. – DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864

8. Review-Two-Dimensional Boron Carbon Nitride: A Comprehensive Review / S. Angizi, M. A. Akbar, M. Darestani-Farahani, P. Kruse // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2020. – № 9. – P. 083004. – DOI: 10.1149/2162-8777/abb8ef

9. Surficial Proton Conducting CeO<sub>2</sub> Nanosheets / S. Paydar, B. Zhu, J. Shi [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – № 49(6). – P. 9138–9146. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.11.073

## REFERENCES

1. Yao J., Xu G., Zhao Z., Guo J., Li S., Cai W., Zhang S. An Enhanced Proton Conductivity and Reduced Methanol Permeability Composite Membrane Prepared by Sulfonated Covalent Organic Nanosheets/Nafion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, pp. 24985–24996. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.197
2. Wang, J., Qu, T., Ni, J., Cheng, F., Hu, F., Ou Y., Gong, C., Wen, S., Chen, X., Liu, H. Composite Proton Exchange Membranes Based on Inorganic Proton Conductor Boron Phosphate Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Chitosan. *Surfaces and Interfaces*, 2022, vol. 36, p. 102557. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102557
3. Wang X., Huang L., Jiao S., Li H., Yang Y., Jiang X., Bi Y. Construction of a 2D Layered Zinc Sulfite with Proton Conductivity. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, vol. 130, p. 108686. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.108686
4. Rezvani Moghaddam A., Ranjbar Z., Sundararaj U. Edge and Basal Functionalized Graphene Oxide Nanosheets: Two Different Behavior in Improving Electrical Conductivity of Epoxy Nanocomposite Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2022, vol. 172, p. 107143. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107143
5. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V.,

Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Nature Materials*, 2004, vol. 6, pp. 666-669.

6. Huang X., Tuersun Y., Huang M., Lin W. Highly Enhanced Thermal Conductivity from Boron Nitride Nanosheets and MXene Phonon Resonance in 3D PMMA Spheres Composites. *Materials Today Sustainability*, 2022, vol. 21, p. 100269.

7. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physics Review*, 1964, vol. 136, pp. B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864

8. Angizi S., Akbar M.A., Darestani-Farahani M., Kruse P. Review-Two-Dimensional Boron Carbon Nitride: A Comprehensive Review. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, vol. 9, p. 083004. DOI: 10.1149/2162-8777/abb8ef

9. Paydar S., Zhu B., Shi J., Akbar N., ArifIslam Q., Yun S., Muhammad A., Mohammad H.P., Wu Y. Surface Proton Conducting CeO<sub>2</sub> Nanosheets. *Ceramics International*, 2023, vol. 49(6), pp. 9138-9146. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.11.073

## STUDY OF PROTON MIGRATION ON THE SURFACE OF TWO-DIMENSIONAL BORON CARBON-NITRIDE

**Evgeniya V. Boroznina**

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,  
Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,  
Volgograd State University  
boroznina.evgeniya@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Aleksandr V. Shkodin**

Student, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,  
Volgograd State University  
NIm-221\_783736@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Anastasiya V. Zimina**

Student, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,  
Volgograd State University  
NIm-221\_582198@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Mikhail B. Belonenko**

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,  
Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,  
Volgograd State University  
belonenko.mikhail@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Abstract.** One of the specific electrical properties of hexagonal two-dimensional boron carbon nitride (h-BCN) is proton conductivity, which solid electrolytes possess. Proton conductors are widely used as components of electrochemical devices such as gas sensors, electrolyzers, fuel cell membranes, etc. A key feature of the h-BCN layer is that it actually consists of a mixture of C-C carbon bonds and B-N boron nitride bonds. This makes it possible to change the conductive properties of the material by changing the concentration of the B-N bonds, which makes this material one of the most attractive to study at the moment.

The adsorption of atomic hydrogen on the surface of a two-dimensional BCN layer is studied using density functional theory. The migration process of a single proton along the surface of a two-dimensional BCN layer has been studied, and the most probable path of its movement has been established. The density of states of a BCN layer with a proton on the surface is estimated. It is proved that the two-dimensional BCN layer is a promising material for using it as a functional element of devices with conductivity.

**Key words:** two-dimensional materials, proton conductivity, adsorption, proton migration, nanomaterials, density functional theory.