

含缺陷碳纳米管 和石墨烯的电磁学性质 及其与分子间相互作用

周清晓◎著



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

含缺陷碳纳米管和石墨烯的电磁学性质 及其与分子间相互作用

周清晓 著



电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书是在作者数年来对含缺陷碳纳米管和石墨烯的研究基础上撰写而成的,系统介绍了几种典型的缺陷对碳纳米管和石墨烯电磁学性质的影响,并基于缺陷基底探究了其不同分子间的相互作用。全书共分为9章:第1~2章介绍了碳纳米管和石墨烯的研究背景及理论方法;第3~5章介绍了含缺陷碳纳米管的电磁学性质及其与 O_2 和 H_2CO 分子的相互作用;第6~9章介绍了含缺陷石墨烯的电磁学性质及其与 H_2CO 和 H_2 分子的相互作用。

本书可供碳纳米材料领域的科技工作者参考,也可以作为高等院校相关专业的本科生和研究生的参考书。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

含缺陷碳纳米管和石墨烯的电磁学性质及其与分子间相互作用 / 周清晓著. — 北京:电子工业出版社, 2017.9
ISBN 978-7-121-32218-1

I. ①含… II. ①周… III. ①碳—纳米材料—电磁学—研究 ②石墨—纳米材料—电磁学—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第167666号

策划编辑:王晓庆

责任编辑:王晓庆 文字编辑:杜 军

印 刷:北京京师印务有限公司

装 订:北京京师印务有限公司

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编:100036

开 本:787×1092 1/16 印张:8.25 字数:211千字

版 次:2017年9月第1版

印 次:2017年9月第1次印刷

定 价:59.00元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010)88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: wangxq@phei.com.cn。

前 言

碳纳米管和石墨烯由于其独特的分子结构、良好的热稳定性、优异的力学和电学性能已经引起国内外学者的广泛关注与研究。在制备碳纳米管和石墨烯的过程中,由于制备工艺和生长条件的限制,几乎无法获得完美的碳纳米管和石墨烯,在其中不可避免地出现各种缺陷。缺陷的出现影响和改变了碳纳米管和石墨烯器件的物理和化学性质。有研究发现,通过人为地控制缺陷的种类和数量,可以改变其物理、化学及机械特性。同时,碳纳米管和石墨烯在检测气体的过程中,表现出的反应迅速、可控尺寸及可控温度等优点使其被寄予厚望,有可能作为气体探测器的应用来发展。而理解缺陷的出现对碳纳米管和石墨烯的电磁学性质及与分子间相互作用的影响,不仅对碳纳米材料的应用探究有重要价值,还对整个物理的许多相关领域的发展都起到极大的推动作用。

本书首先介绍了碳纳米管和石墨烯两种碳纳米材料的电磁学性质、制备方法、常见缺陷类型和研究现状,随后对本书中用到的相关理论基础做了介绍。后面的章节主要介绍了作者近年来的研究成果,主要包括不同类型的缺陷对碳纳米管和石墨烯电磁学性质的影响、不同分子在含缺陷的碳纳米管和石墨烯基底的吸附性质等。本书是在河南科技大学物理工程学院周清晓老师多年来对碳纳米管和石墨烯的研究基础上撰写而成的。

本书的相关研究和分析工作得到了河南科技大学的大力支持。本书的出版得到了国家自然科学基金(11604080)、河南科技大学博士科研启动基金、河南科技大学青年学术带头人基金的资助,在此深表感谢。

本书在撰写过程中参考的相关文献,已在每章后列出,如有疏漏,敬请海涵。在此,对相关学者表示衷心的感谢。由于作者水平有限,书中难免存在错误和不当之处,敬请专家、学者和读者批评指正。

作 者

2017年8月于河南科技大学图书馆

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 碳纳米管	1
1.1.1 碳纳米管的基本简介	1
1.1.2 碳纳米管的制备方法	2
1.2 石墨烯	2
1.2.1 石墨烯基本简介	2
1.2.2 石墨烯的制备方法	4
1.3 含缺陷碳纳米管和石墨烯	4
1.4 含缺陷碳纳米管和石墨烯的研究现状	5
参考文献	7
第 2 章 理论方法	11
2.1 密度泛函理论	11
2.1.1 Born-Oppenheimer 绝热近似	11
2.1.2 Hohenberg-Kohn 定理	12
2.1.3 Kohn-Sham 方程	14
2.1.4 交换关联能泛函	15
2.2 赝势理论	16
2.2.1 赝势的导出	16
2.2.2 模型赝势	18
2.2.3 模守恒赝势	18
2.2.4 超软赝势	20
2.3 原子轨道线性组合	21
2.4 能带结构和态密度	22
2.4.1 能带结构	22
2.4.2 态密度	23
2.5 表面吸附	24
2.5.1 表面吸附的分类	25
2.5.2 吸附能 (结合能)	25
参考文献	26
第 3 章 含缺陷碳纳米管的电磁学性质	29
3.1 前言	29

3.2	计算方法与模型	30
3.3	结果与讨论	31
3.3.1	空位缺陷	31
3.3.2	Stone-Wales 缺陷	34
3.3.3	5-8 元环缺陷	37
3.4	本章总结	42
	参考文献	42
第 4 章	Cr 掺杂的空位和 Stone-Wales 缺陷碳纳米管与 O_2 分子的相互作用	45
4.1	前言	45
4.2	计算方法与模型	46
4.3	结果与讨论	47
4.3.1	含空位和 Stone-Wales 缺陷碳纳米管与 O_2 分子的相互作用	48
4.3.2	Cr 掺杂的空位和 Stone-Wales 缺陷碳纳米管与 O_2 分子的相互作用	50
4.4	本章总结	53
	参考文献	54
第 5 章	Al 掺杂的含空位缺陷碳纳米管与 H_2CO 分子的相互作用	57
5.1	前言	57
5.2	计算方法与模型	58
5.3	结果与讨论	58
5.3.1	单空位和双空位缺陷碳纳米管与 H_2CO 分子的相互作用	58
5.3.2	Al 掺杂的单空位和双空位缺陷碳纳米管与 H_2CO 分子的相互作用	63
5.4	本章总结	67
	参考文献	68
第 6 章	过渡金属与含缺陷石墨烯的相互作用	71
6.1	前言	71
6.2	计算方法与模型	72
6.3	结果与讨论	72
6.3.1	过渡金属原子与 Stone-Wales 缺陷石墨烯的相互作用	72
6.3.2	过渡金属原子与空位缺陷石墨烯的相互作用	77
6.4	本章总结	82
	参考文献	83
第 7 章	H 掺杂的含缺陷石墨烯的电磁学性质的研究	85
7.1	前言	85
7.2	计算方法与模型	86
7.3	结果与讨论	86

7.3.1	几何结构	86
7.3.2	电子结构和磁性性质	88
7.4	本章总结	93
	参考文献	93
第 8 章	H_2CO 分子与含缺陷石墨烯的相互作用	97
8.1	前言	97
8.2	计算方法与模型	98
8.3	结果与讨论	98
8.3.1	H_2CO 分子与 Stone-Wales 缺陷石墨烯的相互作用	98
8.3.2	H_2CO 分子与空位缺陷石墨烯的相互作用	102
8.4	本章总结	108
	参考文献	109
第 9 章	H_2 分子与含缺陷石墨烯的相互作用	111
9.1	前言	111
9.2	计算方法与模型	112
9.3	结果与讨论	113
9.3.1	空位缺陷石墨烯与 B 掺杂的空位缺陷石墨烯	113
9.3.2	Pd 掺杂的 SVG、DVG、BSVG 和 BDVG	115
9.3.3	H_2 与 Pd 掺杂的缺陷石墨烯与含 B 的缺陷石墨烯的相互作用	117
9.4	本章总结	122
	参考文献	122

第1章 绪 论

1.1 碳 纳 米 管

1.1.1 碳纳米管的基本简介

碳纳米管是一种一维的纳米器件材料,可视为由片层结构的石墨卷曲而成。自1991年日本 NEC 公司的 S.Iijima^[1]在实验中意外地发现了碳纳米管之后,由于其独特的一维分子结构、良好的热稳定性、优异的力学和电学性能引起国内外研究学者的广泛研究。根据碳纳米管管壁的层数,碳纳米管可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。单壁碳纳米管可视为由单层的片状石墨卷曲而成,多壁碳纳米管可视为由多个半径不同的单壁碳纳米管嵌套而成,相邻管壁之间的距离为 0.34nm。碳纳米管的另外一种分类方式是根据片层石墨卷曲的方式不同进行的,可分为扶手椅形纳米管(Armchair)、锯齿形纳米管(Zigzag)和手性纳米管(Chiral)。

如图 1-1 所示,碳纳米管的三种不同类型可以用手性矢量 C_h 、平移矢量和对称性矢量来描述。图 1-1 给出了单层石墨的网格结构, C-C 键长为 $1.42\text{\AA}$, a_1 和 a_2 是单位矢量。在网格中任选一个格点 O 作为原点,作晶格矢量 OA ,然后过 O 点作垂直于 OA 的直线,同时直线所经过二维石墨晶格的第一个格点为 B 。直线 OD 是平行于单位矢量 a_1 的直线。此时,向量 OA 和 OD 之间的夹角称为螺旋角,表征了碳纳米管的螺旋度。过 A 点作垂直于向量 OA 的直线,与过 B 点垂直于 OB 的直线相交于 B' 点,以 OB 为对称轴卷曲石墨片,使得 O 和 A 相接或使得 OB 和 AB' 重合,这样就形成了单层碳纳米管。矩形 $OAB'B$ 为碳纳米管的原胞。向量 OA 和向量 OB 称为碳纳米管的手性向量(C_h)和平移向量(T)。手性向量可以表示为 $C_h = na_1 + ma_2$,此时卷曲而成的单壁碳纳米管可记为 (n,m) ,其中 n 、 m 为整数,且 $0 \leq |m| \leq n$ 。根据 C_h 的不同,碳纳米管的卷曲方式不同,对应三种类型:扶手椅形($m=n$)、锯齿形($m=0$)和手性形。

碳纳米管具有优异的物理和化学性质,尤其表现在力学、热力学和电学性能上。碳纳米管的原子之间是 sp^2 杂化,使碳纳米管具有高模量、高强度^[2~3]。理想的碳纳米管的抗拉强度约为 8000GPa,是钢的 5 倍。碳纳米管也具有优异的柔韧性^[4~6],被科学家们称为“超级纤维”,其作为力学材料的应用前景是十分乐观的。碳纳米管也具有优异的热稳定性和导热能力,可以构成各向异性的热传导材料。有研究表明,

长度大于 10nm 的碳纳米管，其导热系数在低温下超过 $2800\text{W/m}\cdot\text{K}^{[7]}$ ，室温下高达 $6000\text{W/m}\cdot\text{K}^{[8, 9]}$ 。结构不同的碳纳米管可以表现为金属性或半导体性^[10~12]。一个给定的碳纳米管 (n, m) ，当 $n=m$ 时，碳纳米管表现为金属性，若 $n-m=3q$ (q 为整数)，则表现为金属性，否则为半导体性。

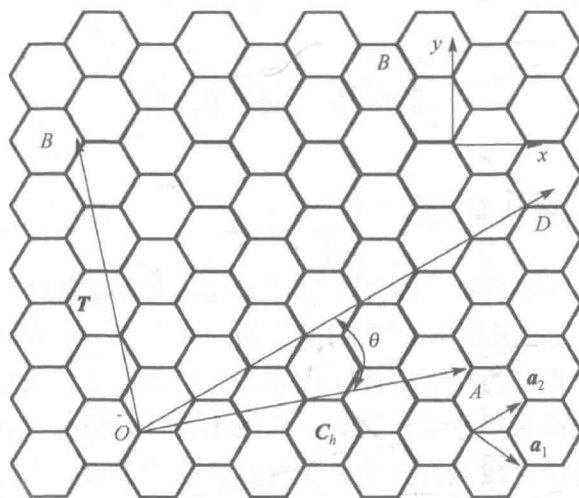


图 1-1 单层石墨上碳纳米管的手性向量 C_h 的选取

1.1.2 碳纳米管的制备方法

碳纳米管的制备方法主要包括电弧法^[13]、激光蒸发法^[14]和化学气相沉积法^[15]。电弧法是最早用于制备碳纳米管的方法，其工艺是：在充满惰性气体或氢气的容器中，以掺有铁、钴、镍等催化剂的石墨为电极，在电弧放电过程中，阳极石墨烯被蒸发消耗提供碳源，在阴极石墨上沉积，从而获得碳纳米管。激光蒸发法是利用激光束照射在含有催化剂的石墨靶上，石墨靶在激光的照射下形成气态碳，在催化剂的作用下，在基底上沉积出碳纳米管。化学气相沉积法 (CVD) 是以烃类 (甲烷、乙烯、乙炔等)、还原性气体 (氢气) 和惰性气体的混合气为载体，在催化剂的作用下裂解为 C 原子，从而沉积在基底上，形成碳纳米管。

1.2 石 墨 烯

1.2.1 石墨烯基本简介

石墨烯是一种由碳原子组成的单层片状结构的材料，是一种只有一个碳原子厚度的新型二维材料。2004 年，英国曼彻斯特大学教授 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 成功地利用胶带剥离方法从石墨中分离出石墨烯，从而证实了石墨烯二

维晶体结构可以单独存在^[16]。理想石墨烯的基本结构是由碳原子以 sp^2 杂化轨道构成的六边形呈蜂巢状的晶格结构^[17]，是世界上已知的最薄、最坚硬的纳米材料。如图1-2所示，石墨烯也是构建其他维度碳材料的基本单元，石墨烯包裹起来就形成零维度的富勒烯，卷起来就形成了一维材料碳纳米管，层层堆积就形成三维状石墨烯^[18]。由于石墨烯独特的结构，使其具有很多优良的性能：石墨烯是一种几乎完全透明的材料，它只吸收2.3%的光；它具有良好的导热性，导热系数高达 $5300\text{W/m}\cdot\text{K}$ ^[19]，高于金刚石和碳纳米管；同时，它在常温下表现出的电子迁移率高达 $15000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[20]。石墨烯表现出的优异性质，使其在纳米电子器件^[21]、气体传感器^[22]、太阳能电池^[23]、透明触控屏^[24]等方面的应用得到广泛的关注与研究。

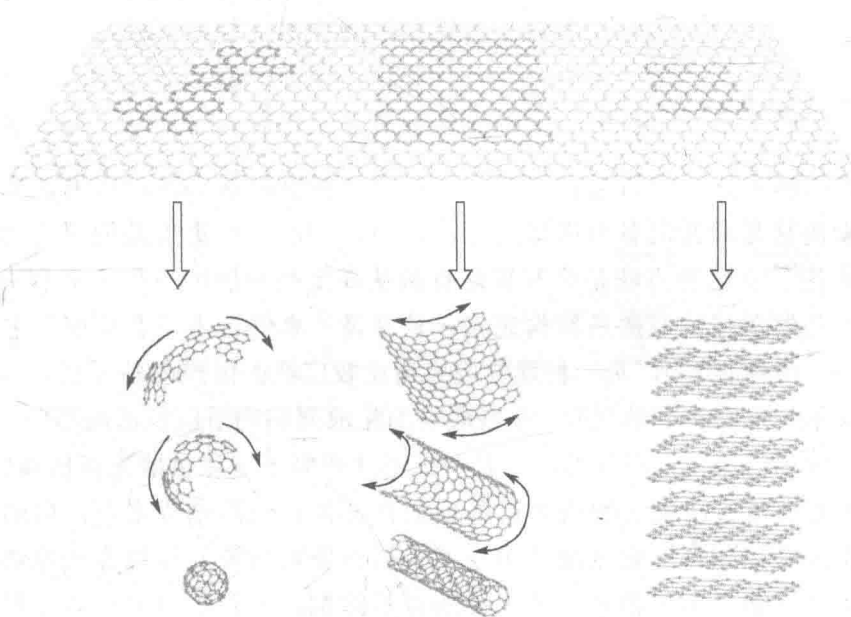


图 1-2 石墨烯与其他碳材料的关系

石墨烯是一种零带隙的半导体。早在1947年，石墨烯的能带结构就通过理论计算而得到^[25]。如图1-3所示，石墨烯的能带结构中，价带和导带在第一布里渊区的六个对称点处相交，由此可得知，石墨烯是一种没有带隙的半导体。石墨烯在常温下表现出高速的电子迁移性质，使其具有优异的光学性质。其电子迁移率高达 $15000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，要比硅晶体中电子迁移率高约100倍^[20]。2005年，Kim等人在室温下测得石墨烯具有量子霍尔效应^[26]。石墨烯中的载流子是零质量的狄拉克费米子，在布里渊区的6个转角（狄拉克点）存在着一个朗道能级，当费米能级越过狄拉克点时，石墨烯表现出霍尔电导平台的量子跳跃，并表现为半整数量子霍尔效应。石墨烯是世界上现存的强度和硬度最高的材料^[27]，基于此优异性质，人们期望石墨烯能够应用于航空材料、坚韧防弹衣和“太空电梯”缆线等方面。

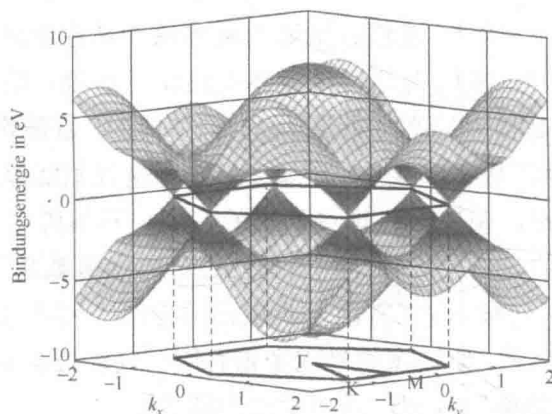


图 1-3 石墨烯的能带结构

1.2.2 石墨烯的制备方法

石墨烯的制备方法包括微剥离法、化学气相沉积法、液相剥离法和电化学法等。微剥离法是最初制备石墨烯的方法，同时 Geim 小组也是使用这种方法制得单层石墨烯的^[16]。这种方法是将石墨烯直接从高定热裂解的石墨表面剥离下来，该方法的优点是制备出的石墨烯结构完整，缺点是产率低，不适合规模化生产；化学气相沉积法，简称 CVD，是一种现阶段应用比较广泛的薄膜制备方法，其原理是反应物在气态条件下发生化学反应，在基底表面生成固态物质沉积形成薄膜，但是该方法的缺点是制备的大尺寸石墨烯总是存在缺陷和薄膜不能完全地无损伤地转移^[28,29]；液相剥离法是通过直接把石墨或膨胀石墨加在某种有机溶剂或水中，借助超声波、加热或气流的作用制备一定浓度的单层或多层石墨烯溶液。这种方法能够制备质量较好的石墨烯，但是需要消耗大量昂贵的有机溶剂，而且长时间超声作用容易将石墨烯打碎^[30, 31]。电化学法通过电流作用氧化石墨烯电极获得氧化石墨烯，再对氧化石墨烯进行还原得到单层石墨烯。这种方法可以大批地制备石墨烯，但是在氧化石墨烯的过程中会在其表面形成大量的含氧官能团，破坏了石墨烯的结构，降低了导电性。

1.3 含缺陷碳纳米管和石墨烯

在实际碳纳米管和石墨烯的制备中，由于制造工艺的限制，几乎无法获得完美的碳纳米管和石墨烯，其中不可避免地出现各种缺陷^[32~37]。因此，研究碳纳米管和石墨烯中的缺陷和杂质，对于更好地应用这两种材料具有十分重要的指导意义。

缺陷的出现影响和改变了碳纳米管和石墨烯器件的物理和化学性质。同时，有研究发现，通过人为地控制缺陷的种类和数量可以改变其物理、化学及机械特性。两种碳纳米材料中常见的缺陷包括：空位缺陷、拓扑缺陷和表面吸附杂质原子。以下我们对这几种缺陷做简单介绍。

(1) 空位缺陷是由碳原子的缺失引起的,是最常见和最典型,并且稳定存在的点缺陷。常见的类型有单空位缺陷、双空位缺陷和多空位缺陷。目前有研究者利用原子控制技术,在纳米结构中指定位置引入单空位缺陷^[38],而且研究结果表明,在外部施加作用力会有新的缺陷出现在空位缺陷附近^[39]。

(2) 拓扑缺陷也是一种存在于碳纳米管和石墨烯中常见的缺陷,它的存在形式是当对碳纳米管或石墨烯施加外部机械力时造成材料的弯曲变形,原本完整的六边形网状结构出现非六边形(五边形、七边形及八边形等)的变形,我们称这类缺陷为拓扑缺陷。Stone-Wales 缺陷作为最常见的拓扑缺陷,如图 1-4 所示,又称 5-7-7-5 缺陷,它是由 C-C 键沿着键中心旋转 90° ,形成了两个五边形和两个七边形。Ebbesen • T 等人发现,高温引起的热振动或多方向应力的拉伸就可能在碳纳米管中形成一个 Stone-Wales 缺陷。这种缺陷一旦形成,5-7 元环会在结构中移动,导致大面积的结构重组,从而破坏碳纳米管完整的结构^[40]。

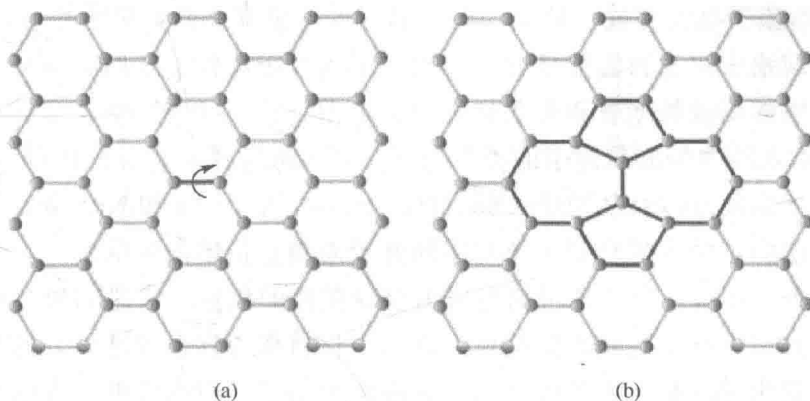


图 1-4 石墨烯中 Stone-Wales 缺陷的形成

(3) 杂质原子的吸附也是一类重要的缺陷。在碳纳米管和石墨烯的制备中,由于空位缺陷的出现,从而造成近邻的三个碳原子形成悬挂键,使得这三个成键不饱和的碳原子很容易与外来原子形成化学键。例如,当 C-C 双键变为单键后,每个碳原子吸附一个氢原子,这样就形成了石墨烷^[41]。

1.4 含缺陷碳纳米管和石墨烯的研究现状

碳纳米管和石墨烯由于其独特的低维结构及优异的物理、化学性质,从发现以来一直是人们关注的焦点。然而,这一领域依然充满了未知与挑战。与此同时,缺陷在碳纳米管和石墨烯的应用中一直扮演着重要的角色,由于缺陷不可避免地存在,使研究缺陷对其性质产生的影响变得非常重要。Choi 等人^[42]研究了 SW 缺陷对碳纳米管的影响,其结果表明 SW 缺陷的出现改变了碳纳米管的带隙,使带隙大的碳纳

米管带隙减小,但是对于带隙小的碳纳米管又使其带隙增大。Yazyev^[43]等人研究发现,空位缺陷的出现带给了石墨烯一定的磁性(每个空位约 $1.12\mu_B \sim 1.53\mu_B$),而具体磁矩的大小与空位缺陷的浓度有关。Joice^[44]等研究者通过第一性原理计算发现,随着石墨烯中拓扑缺陷的位置变化,石墨烯从导体转变为半导体。不同的缺陷赋予碳纳米管和石墨烯不同的物理特性。同时,当碳纳米管和石墨烯中存在缺陷时,不同位置对杂质原子的吸附作用是不同的,因此,研究含缺陷的碳纳米管和石墨烯及其与吸附原子的作用机理有利于更好地调控与设计碳纳米材料不同的特性,从而发展其在各方面的应用,如电子器件、镀膜或制备纳米合金^[45]等。

本书主要通过第一性原理研究了含缺陷的碳纳米管和石墨烯的电磁学性质,同时以含缺陷碳纳米管和石墨烯为基底探究了其于分子间的相互作用。

如果在碳原子缺失的位置上引入过渡金属杂质原子,其结合是非常牢固的,而且过渡金属本身的磁性性质也赋予石墨烯一定的磁性。Yang^[46]等人基于密度泛函理论,研究了铬原子链在有线性缺陷的石墨烯与碳纳米管表面的吸附情况,结果表明,铬原子链表现出一定的自旋能隙并呈现出一维的半金属性链状结构。另一方面,杂质的引入能够改变碳纳米管和石墨烯的电子结构^[47~49],如硼(B)就是一种典型的杂质。B的引入能够控制载流子的类型与浓度,从而得到p型半导体^[50]。在本书中,我们研究了不同的过渡金属原子(Sc、Ti、Cr、V、Mn、Fe和Ni)杂质的出现,对完整和含缺陷的碳纳米管和石墨烯与不同分子间相互作用的影响。

随着工业的发展,空气质量问题成为全球关注的焦点。先进的气体传感器在空气环境监测方面具有举足轻重的地位。碳纳米材料作为候选者之一,具有很大的应用前景,大量的研究也证实了碳纳米管和石墨烯的这种应用潜能。碳纳米管和石墨烯已制成可以精确探测单个气体分子的化学气体传感器,从而极大地提高了对微量气体快速检测的灵敏性。研究发现,半导体性质的碳纳米管对某些气体,如 NO_2 、 O_2 和 NH_3 分子表现出较高的灵敏性^[51, 52]。由于气体分子与碳纳米管的相互作用,分子与碳纳米管基底之间发生了电荷转移,使得碳纳米管的导电性发生了变化,这可以作为探测气体的电信号^[51, 53]。研究者发现石墨烯可以从环境中吸收气体分子,因此将空穴掺杂到二维碳片中,通过测试电导率的变化来得知周围环境中气体分布的情况^[54]。Schedin^[55]等人报道了石墨烯对 NO_2 、 NH_3 、CO和 H_2O 等分子表现出较高的灵敏性。其研究结果表明,吸附分子后,石墨烯迅速的反应时间与电导率的改变使得石墨烯作为气体探测器成为可能。同时大量的研究表明,当石墨烯中存在缺陷时,缺陷周围的位置对某些气体表现出更高的灵敏性^[56~58]。另一方面, H_2O 分子作为常见的室内污染气体被众人所知,甲醛的蒸汽能强烈刺激粘膜,具有致癌性与高毒性,因此控制与减少甲醛的排放是非常重要的^[59, 60]。最近,基于第一性原理,很多研究者计算了 H_2CO 在含缺陷石墨烯及碳纳米管的吸附结构,结果表明 H_2CO 在缺陷位置的吸附稳定性更高,且与 H_2CO 作用后一些体系的导电性发生了逆转,这种转变可作为探

测信号应用于气体传感器中^[61, 62]。但是, 掺杂杂质与缺陷对碳纳米管和石墨烯基底与 H_2CO 之间相互作用的影响的相关研究依然缺乏。因此, 我们设计了含空位缺陷和 Stone-Wales 缺陷的碳纳米管和石墨烯, 并基于缺陷基底引入了不同的掺杂杂质, 通过密度泛函理论, 探究了 H_2CO 在我们设计的碳材料基底的作用机制。

碳纳米管和石墨烯作为一种新型的高效储氢材料得到广泛的关注。但是完整的碳纳米管和石墨烯并不能够稳定地吸附 H_2 , 其吸附能小于 $0.1\text{eV}/\text{H}_2$ ^[63], 这与要求的吸附能范围 $0.16\sim 0.4\text{eV}/\text{H}_2$ ^[64, 65]存在一定的差距。一种克服这种差距的方法就是引入过渡金属(TM)与 H_2 发生 Kubas 相互作用^[66]。但是由于过渡金属粒子之间的结合能要比其在完整的碳纳米管和石墨烯表面的吸附能大很多, 所以在其表面, TM 纳米粒子倾向于形成金属团簇^[67~70]。为了避免这种现象的发生, 研究者们探索了很多方法来增强 TM 纳米粒子在碳纳米管和石墨烯表面的吸附稳定性, 提出了引入空位缺陷这种有效的方法, 结果表明, 过渡金属原子在碳纳米管和石墨烯空位位置的吸附能要大于金属粒子结合能^[71~73]。因此, 通过空位缺陷来提高碳材料的活性从而增大材料的储氢量, 这种期望是有理论依据支持的。另一方面, 大量研究表明, 在石墨烯中掺入 B 元素是一种增强 H_2 在材料表面的吸附稳定性的实际可行的方法^[74, 75]。B 掺杂的碳材料在实验中已经能够成功制备, 并且运用于提高储氢量的应用也得到验证^[76]。Liu 等人基于第一性原理计算了 Li 点缀的 B 掺杂的石墨烯结构的储氢性能, 结果表明在 Li 原子周围能够稳定地存在四个 H_2 , 每个 H_2 表现出合适的吸附能 ($0.13\text{eV}/\text{H}_2$)^[77]。Yang 等人^[78]研究结果表明, Ru 掺杂的含 B 元素的多孔碳材料在 298K 和 10MPa 下储氢量能够达到 1.2 wt%, 而且引起这种储氢性能提升的原因是 H_2 在材料中发生了氢溢流效应。Wu 等人^[79]探究了在 B 掺杂的石墨烯表面的氢溢流效应的机制, 结果表明 H 原子在 B 掺杂的石墨烯表面比纯净的石墨烯表面表现出更合适的能量势垒。在本书的最后, 我们研究了 Pd 掺杂的含 B 空位缺陷石墨烯的结构稳定性, 而且探究了 H_2 在其表面的吸附稳定态。

参 考 文 献

- [1] S. Iijima, Nature (Landon) 1993, 603: 354.
- [2] J.P. SalVeta, Phys. Rev. Lett. 1999, 82: 944.
- [3] V. Lordi, Y. Nan, J. Chem. Phys. 1998, 109: 2509.
- [4] J.P. SalVetal, J.M. Bonard, N.H. Thomson, J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli, Appl. Phys. A 1999, 69: 255.
- [5] V.M. Harik, Comp. Mater. Sci. 2002, 24: 328.
- [6] M.F. Yu, O. Lourie, Science 2000, 287: 637.
- [7] J.W. Chen, T. Cagin, W.A. Goddard, Nanotechnology 2000, 11: 65.

- [8] P.G. Collins, M.S. Arnold, P. Avouris., Science 2001, 292: 706.
- [9] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek, Phys. Rev. Lett. 2000, 84: 4613.
- [10] A. Rubio, Appl. Phys. A 1999, 68: 275.
- [11] R.A. Jishi, M.S. Dressemaus, G. Gresselhaus, Phys. Rev. B 1993, 47: 16671.
- [12] C.L. Kane, E.J. Mele, Phys. Rev. Lett. 1997, 78: 1932.
- [13] C. Journet, W.K. Maser, A. Loiseau, 1997, 388: 756.
- [14] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thase, Chem. Phys. Lett. 1995, 243: 49.
- [15] P.R. Birkett, A.J. Cheetham, B.R. Eggen, Chem. Phys. Lett. 1997, 281: 111.
- [16] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, Science 2004, 306: 666.
- [17] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Crit. Rev. Solid State 2010, 35: 52.
- [18] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater. 2007, 6: 183.
- [19] A.A. Balandin, Nat. Mater. 2011, 10: 569.
- [20] A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, Nano Lett. 2011, 11: 2396.
- [21] D.W. Lee, T.K. Hong, D.Kang, J. Mater. Chem. 2011, 21: 3438.
- [22] Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Langmuir 2010, 26: 6158.
- [23] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, Nano Lett. 2007, 8: 323.
- [24] D.S. Hechet, L. Hu, G. Irvin, Adv. Mater. 2011, 23: 1482.
- [25] P.R. Wallace, Phys. Rev. 1947, 71: 622.
- [26] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, Nature, 2005, 438: 201.
- [27] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, Science 2008, 321: 385.
- [28] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, Science 2009, 324: 1312.
- [29] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, Nature 2009, 457: 706.
- [30] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, Nat. Nanotechnol. 2008, 3: 538.
- [31] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Nature 2008, 3: 563.
- [32] F. Ding, Phys. Rev. B 2005, 72: 245409.
- [33] F.J. Ribeiro, J.B. Neaton, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 2005, 72: 075302.
- [34] G.-D. Lee, C.Z. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, K.M. Ho, Phys. Rev. Lett. 2005, 9: 205501.
- [35] E.J. Duplock, M. Scheffler, P.J.D. Lindan, Phys. Rev. Lett. 2004, 92: 225502.
- [36] M.T. Lusk, L.D. Carr, Phys. Rev. Lett. 2008, 100: 175503.
- [37] S.C. Pradhan, J.K. Phadikar, Phys. Lett. A 2009, 373: 1062.
- [38] A. Julio A. M. Rodriguez, B. Florian, Nano. Lett. 2009, 9: 2285.
- [39] 韩同伟, 贺鹏飞, 王健. 空位缺陷对单层石墨烯薄膜拉伸力学性能的影响. 同济大学学报(自然科学版), 2010, 38: 1210.
- [40] Y. Mina, H. Seungwu, K. Gunn, Phys. Rev. Lett. 2004, 92: 075504.

- [41] Y. Chih, Carbon, 2010, 48: 3901.
- [42] H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 2917.
- [43] O.V. Yazyev, L. Helm, Phys. Rev. B 2007, 75: 125408.
- [44] J. Silva, H. Chacham, R.W. Nunes, Phys. Rev. B 2010, 81:193405.
- [45] 姚向卫, 李德昌. SW 缺陷石墨烯铝原子吸附能的第一性原理研究. 纳米科技(基础理论研究). 2010, 7:2.
- [46] Y. Yang, Y. Xiao, W. Ren, X.H. Yan, F. Pan, Phys. Rev. B 2011, 84:195447.
- [47] S. Peng, K. Cho, Nano Lett. 2003, 3:513.
- [48] Z.M. Ao, J. Yang, S. Li, Q. Jiang, Chem. Phys. Lett. 2008, 461:276.
- [49] E. Rangel, G. Ruiz-Chavarria, L.F. Magana, Carbon 2009, 47:527.
- [50] X. Deng, Y. Wu, J. Dai, D. Kang, D. Zhang, Phys. Lett. A 2011, 375:3890.
- [51] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Science 2000, 287: 622.
- [52] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Science 2000, 287: 1801.
- [53] M. Dragoman, J. Appl. Phys. 2007, 101: 106103-1.
- [54] 曹钰华, 崔树茂, 刘轲, 等. 单原子二维碳片的独特性质与应用前景展望. 材料导报, 2008 年 1 月, 22(1), 21-25.
- [55] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Naturematerials 2007, 6:652.
- [56] X. J. Qi, X. Guo, C. G. Zheng, Appl. Sur. Sci. 2012, 259:195.
- [57] P. C. Sanfeliix, G. R. Darling, J. Phys. Chem. C 2007, 111:18258.
- [58] S. Roh, J. Oh, Y. Choi, D. Sohn, W. Kim, C. Cho, W. Yi, H. Ago, J. Vac. Sci. Technol. B 2004, 22:1411.
- [59] N.I.f.O. Safety, Health, I. Tracor Jitco, Registry of toxic effects of chemical substances, U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, 1987.
- [60] D. Cockcroft, V. Hoepfner, J. Dolovich, Chest, 1982, 82:49.
- [61] X. Qin, Q. Meng, W. Zhao, Surf. Sci. 2011, 605:930.
- [62] S. Noorizadeh, E. Shakerzadeh, Comp. Mater. Sci. 2012, 56:122.
- [63] D. Henwood, J.D. Carey, Phys Rev B. 2007, 75:245413.
- [64] R.C. Lochan, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. 2006, 8:1357.
- [65] S.K. Bhatia, A.L. Myers. Langmuir 2006, 22:1688.
- [66] G.J. Kubas, J. Organomet. Chem. 2001, 635:37.
- [67] G. Kim, S.H. Jhi, S. Lim, N. Park, Appl. Phys. Lett. 2009, 94:173102.
- [68] E. Beheshti, A. Nojeh, P. Servati, Carbon 2011, 49:1561.

- [69] G. Kim, S.H. Jhi, N. Park, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 2008, 78:085408.
- [70] H. Valencia, A. Gil, G. Frapper, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114:14141.
- [71] D.H. Lim, A.S. Negreira, J. Wilcox, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115:8961.
- [72] I. Fampiou, A. Ramasubramaniam, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116:6543.
- [73] D. Sen, R. Thapa, K.K. Chattopadhyay, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2013, 38:9.
- [74] T.M. Chung, Y. Jeong, Q. Chen, A. Kleinhammes, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130:6668.
- [75] Y. Jeong, M.T. Chung, *Carbon*. 2010, 48:2526.
- [76] L. Panchakarla, K. Subrahmanyam, S. Saha, A. Govindaraj, *Adv Mater.* 2009, 21:4726.
- [77] C. Shen, Z. Zeng, *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96:123101.
- [78] L. Wang, F.H. Yang, R.T. Yang, *Aiche. J.* 2009, 55:1823.
- [79] H.Y. Wu, X. Fan, J.L. Kuo, W.Q. Deng, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115:9241.