



大连理工大学学术文库

低维纳米材料的 结构、性质与应用

Structures, Properties and Applications
**of the Low-dimensional
Nanomaterials**

王 璐◇著



大连理工大学出版社 Dalian University of Technology Press

大连理工大学学术文库

低维纳米材料的结构、 性质与应用

Diwei Nami Cailiao de Jiegou
Xingzhi yu Yingyong

王

璐



大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

低维纳米材料的结构、性质与应用 / 王璐著. — 大连 : 大连理工大学出版社, 2018. 7

(大连理工大学学术文库)

ISBN 978-7-5685-1616-7

①低… Ⅱ. ①王… Ⅲ. ①纳米材料—应用化学—研究 Ⅳ. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 153897 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

电话:0411-84706041 邮购:0411-84708943 传真:0411-84706041

E-mail:dutp@dutp.cn URL:<http://www.dutp.cn>

大连金华光彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:155mm×230mm

印张:13.75

字数:170 千字

2018 年 7 月第 1 版

2018 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑:遆东敏 张昕焱

责任校对:杨 丹

封面设计:孙宝福

ISBN 978-7-5685-1616-7

定 价:45.00 元

本书由

大连市人民政府资助出版

**The published book is sponsored
by the Dalian Municipal Government**

Dalian University of Technology Academic Series

**Structures, Properties and Applications of
the Low-dimensional Nanomaterials**

Wang Lu

Dalian University of Technology Press

序

教育是国家和民族振兴发展的根本事业。决定中国未来发展的关键在人才,基础在教育。大学是培育创新人才的高地,是新知识、新思想、新科技诞生的摇篮,是人类生存与发展的精神家园。改革开放三十多年,我们国家积累了强大的发展力量,取得了举世瞩目的各项成就,教育也因此迎来了前所未有的发展机遇。国内很多高校都因此趁势而上,高等教育在全国呈现出欣欣向荣的发展态势。

在这大好形势下,我校本着“海纳百川、自强不息、厚德笃学、知行合一”的精神,长期以来在培养精英人才、促进科技进步、传承优秀文化等方面进行着孜孜不倦的追求。特别是在人才培养方面,学校上下同心协力,下足功夫,坚持不懈地认真抓好培养质量工作,营造创新型人才成长环境,全面提高学生的创新能力、创新意识和创新思维,一批批优秀人才脱颖而出,其成果令人欣慰。

优秀的学术成果需要传播。出版社作为文化生产者,一直肩负着“传播知识,传承文明”的历史使命,积极推进大学文化建设和大学学术文化传播是出版社的责任。我非常高兴地看到,我校出版社能够始终抱有这种高度的使命感,积极挖掘学校的学术出版资源,以充分展示学校的学术活力和学术实力。

在我校研究生院的积极支持和配合下,出版社精心策划和编辑出版的“大连理工大学学术文库”即将付梓面市,该套丛书也获得了大连市政府的重点资助。第一批出版的是获得“全国百优博士论文”称号的6篇博士论文。这6篇论文体现了化工、土木、计算力学等专业的学术培养成果,有学术创新,反映出我校近几年博士生培养的水平。

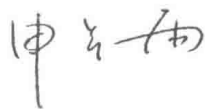
评选优秀学位论文是教育部贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要》、实施辽宁省“研究生教育创新计划”的重要内

容,是提高研究生培养和学位授予质量,鼓励创新,促进高层次人才脱颖而出的重要举措。国务院学位办和省学位办从1999年开始首次评选,至今已开展14次。截至目前,我校已有7篇博士学位论文荣获全国优秀博士学位论文,30篇博士学位论文获全国优秀博士学位论文提名论文,82篇博士学位论文获辽宁省优秀博士学位论文。所有这些优秀博士学位论文都已被列入“大连理工大学学术文库”出版工程之中,在不久的将来,这些优秀论文会陆续出版。我相信,这些优秀论文的出版在传播学术文化和展示研究生培养成果的同时,一定会在全校范围内营造出一个在学术上争先创优的良好氛围,为进一步提高学校的人才培养质量做出重要贡献。

博士生是我们国家学术发展最重要的力量,在某种程度上代表了国家学术发展的未来。因此,这套丛书的出版必然会有助于孵化我校未来的学术精英,有效推动我校学术队伍的快速成长,意义极其深远。

高等学校承担着人才培养、科学研究、服务社会、文化传承与创新四大职能任务,人才培养作为高等教育的根本使命一直是重中之重。2012年辽宁省启动了“大连理工大学领军型大学建设工程”,明确要求我们要大力实施“顶尖学科建设计划”和“高端人才支撑计划”,这给我校的人才培养提供了新的机遇。我相信,在全体师生的共同努力下,立足于持续,立足于内涵,立足于创新,进一步凝心聚力,推动学校的内涵式发展;改革创新,攻坚克难,追求卓越,我校一定会迎来美好的学术明天。

中国科学院院士



2013年10月

前 言

近年来,对低维纳米结构如团簇、碳纳米管、石墨烯的研究,构成了物理学、化学、材料科学等多个学科交叉的热点领域。对它们的深入研究有助于揭示从微观的单个原子、分子到宏观凝聚态物质的演变规律,为微纳尺度的材料设计和改性提供科学依据。本书采用密度泛函理论方法分别讨论了零维的半导体和金属原子团簇、水分子团簇在一维纳米限域环境下的行为以及二维氧化石墨烯的结构和储氢性能。

半导体团簇和金属团簇是原子团簇研究中的两个热点领域。半导体团簇的研究对于理解半导体材料的生长机制和揭示具有新奇物理特性的低维半导体纳米结构有着重要的意义。对于半导体团簇,本书采用密度泛函理论研究了单质 Ge 团簇和Ⅲ~V 族化合物 AlP 和 InP 团簇的结构和电子性质。通过遗传算法对中等尺寸 Ge_n ($n=30\sim39$) 团簇的结构进行了全局搜索,得到这个尺寸下的最低能量结构是由 Ge_{10} 和 Ge_6 为基元加一些连接原子构成的超团簇结构,对其电子性质进行了分析和讨论,并与填充式富勒烯结构进行了比较。而对于 AlP 和 InP 半导体团簇,我们研究了其小尺寸团簇的结构和电子性质,包括结合能、能隙和电子亲和能,并模拟了阴离子团簇的光电子谱特征,与实验符合很好。对于金属团簇,我们研究了常见金属 Al 构成的 Al_{13} 幻数团簇,讨论了 Al_{13} 团簇的基态构型与选择计算泛函和基组的依赖性;并通过替代掺杂 Al_{13} 团簇调控其电子性质,从而调控氢气分子在掺杂团簇 Al_{12}X ($\text{X}=\text{B}, \text{Al}, \text{C}, \text{Si}, \text{P}, \text{Mg}, \text{Ca}$) 表面的分解特性。我们计算了氢气分解反应过程中的反应热和反应势垒,其中, Al_{12}Ca 具有最大的反应热和最低的反应势垒,是较好的分解 H_2 分子的催化剂。这一理论结果对于设计高效、低价的 H_2 分子催化剂具有一定的理论指导意义。

水是生命体的重要组成部分,研究水分子限域在纳米尺寸环

境中的行为有助于理解水在生物大分子通道中的运输行为和质子穿越细胞薄膜把水分子带进和带出细胞的行为特征。水分子在限域环境下会表现出和自由空间下不同的结构和电子性质。我们采用密度泛函理论研究了水分子团簇分别限域在笼状和管状纳米尺寸环境下的结构、电子性质和振动频率特征。计算结果表明无论是笼状还是管状环境都会对里面水分子产生屏蔽作用,使得水分子的偶极矩减小。水分子与外界限域环境之间是较弱的范德瓦尔斯相互作用,但是这种弱作用对填充水分子的电子性质和振动频率均有一定的影响。我们还模拟了纳米尺寸管状限域环境下有序和无序水分子结构的红外吸收光谱,两者存在明显差异,为实验上对限域环境下的水分子团簇构型进行区分和辨别提供了理论依据。

氧化石墨烯是目前碳基纳米材料的研究热点,其用途十分广泛,例如,可以用来大批量生产纯净的石墨烯材料和制备电子器件等。由于氧化石墨烯的结构确定在实验上存在一定的困难,因此到目前为止对其具体结构特征还不是特别清楚。我们从组成氧化石墨烯的零维结构基元出发,得到稳定的一维链状结构,进而得到二维的稳定氧化石墨烯结构。通过对氧化石墨烯结构的组成单元的拉曼光谱模拟和分析,为实验上探测和辨认氧化石墨烯结构提供了一定的理论依据。我们在稳定结构的基础上研究其储氢特性发现,氧化石墨烯表面的含氧官能团可以有效地固定过渡金属,从而避免金属团聚的现象,而被固定的过渡金属还可以继续吸附多个氢气分子,从而可以实现较为理想的储氢质量比和体积比,分别为 4.9 wt % 和 64 g/L,开辟了氧化石墨烯在能源方面新的应用前景。

本书获得大连市人民政府资助出版,在此深表谢意!

限于时间和作者的能力,本书难免有不足之处,恳请读者批评指正。

编 者

2018 年 5 月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 团簇的分类、性质和研究意义	2
1.1.1 原子团簇	7
1.1.2 分子团簇	14
1.2 石墨烯和氧化石墨烯的研究背景及应用	16
1.2.1 石墨与石墨烯	16
1.2.2 氧化石墨烯	18
1.3 新型纳米储氢材料	21
1.4 概述	25
第二章 常用理论方法介绍	28
2.1 密度泛函理论	28
2.2 紧束缚模型	33
2.3 遗传算法	35
2.4 过渡态搜索	38
2.5 常用软件包简介	42
第三章 半导体团簇结构生长模式和电子性质	45
3.1 前言	45
3.2 计算方法与定标计算	49
3.3 锗团簇 $\text{Ge}_{30} \sim \text{Ge}_{39}$	51
3.4 Al_nP_n ($n=1\sim 9$) 团簇	58
3.5 In_nP_n ($n=1\sim 12$) 团簇	65
3.6 小结	69
第四章 掺杂金属团簇 Al_{12}X 及其表面的 H_2 分解	71
4.1 前言	71
4.2 计算方法	73
4.3 Al_{13} 团簇的结构	74

4.4	掺杂二十面体 Al_{12}X 团簇的结构稳定性	81
4.5	H_2 在 Al_{12}X 团簇表面的分解	82
4.6	小结	88
第五章	纳米限域环境下水团簇的结构和电子性质	90
5.1	前言	90
5.2	计算方法与定标计算	94
5.3	笼状限域环境下的水团簇	98
5.3.1	结构稳定性和电子性质	98
5.3.2	不同直径碳笼内的结构行为	107
5.4	管状限域环境下的水团簇	110
5.4.1	结构稳定性和电子性质	110
5.4.2	振动频率特征	119
5.5	限域环境下水分子的红外吸收光谱分析	123
5.6	小结	126
第六章	氧化石墨烯及其储氢性能	129
6.1	前言	129
6.2	计算方法	131
6.3	氧化石墨烯的结构	133
6.4	氧化石墨烯的拉曼光谱特征	143
6.5	储氢性能	150
6.6	小结	162
附录	能量单位换算	164
参考文献		165

Table of Contents

Chapter 1	Introduction	1
1.1	Classifications, properties and significance of clusters	2
1.1.1	Atomic clusters	7
1.1.2	Molecular clusters	14
1.2	Introduction and applications of graphene and graphene oxide	16
1.2.1	Graphite and graphene	16
1.2.2	Graphene oxide	18
1.3	Novel nanomaterials for hydrogen storage	21
1.4	Overview	25
Chapter 2	Introduction to the popular used theoretical methods	28
2.1	Density Functional Theory	28
2.2	Tight-binding model	33
2.3	Genetic Algorithm	35
2.4	Transition state search	38
2.5	Introduction to the popular used software packages	42
Chapter 3	Structural growth pattern and electronic properties of semiconductor clusters	45
3.1	Introduction	45
3.2	Computational method and benchmark calculations	49
3.3	Ge clusters of Ge_{30} — Ge_{39}	51
3.4	Al_nP_n ($n=1-9$) clusters	58
3.5	In_nP_n ($n=1-12$) clusters	65
3.6	Summary	69

Chapter 4	Doped metal clusters of Al_{12}X and the H_2 dissociations on their surfaces	71
4.1	Introduction	71
4.2	Computational method	73
4.3	Structures of Al_{13} cluster	74
4.4	Structural stability of doped Al_{12}X clusters	81
4.5	H_2 dissociations on the Al_{12}X cluster surfaces	82
4.6	Summary	88
Chapter 5	Structures and electronic properties of water clusters in the confinement	90
5.1	Introduction	90
5.2	Computational method and benchmark calculations	94
5.3	Water clusters in the cage confinement	98
5.3.1	Structural stability and electronic properties	98
5.3.2	Structural behaviors in the carbon cages with different diameters	107
5.4	Water clusters in the nanotube confinement	110
5.4.1	Structural stability and electronic properties	110
5.4.2	Vibrational frequencies	119
5.5	Analysis of IR spectra of water molecules in the confinement	123
5.6	Summary	126
Chapter 6	Graphene oxide and its hydrogen storage capability	129
6.1	Introduction	129
6.2	Computational Method	131
6.3	Structures of graphene oxide	133
6.4	Raman spectra signature of graphene oxide	143
6.5	Hydrogen storage capability	150
6.6	Summary	162
Appendix	Conversion of energy units	164
References		165

第一章 绪论

以团簇、纳米管、纳米线、超晶格、量子点等为代表的低维体系,由于至少有一个维度的尺寸小到纳米尺度范围(0.5~100 nm),故也称为“低维纳米结构”。这类体系拥有丰富的科学内涵,表现出了明显的量子特性。按照空间维数,低维纳米结构可以分为三类:(1)零维,体系的空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米颗粒、原子团簇等;(2)一维,体系的空间三维尺度中有两个维度处在纳米尺度,如纳米线、纳米棒、纳米管等;(3)二维,体系的空间三维尺度中有一维在纳米尺度,如超薄膜、多层膜、超晶格等。由这些基本单元都可构筑成三维宏观纳米固体材料。探索新型低维纳米材料的结构和物性是纳米科技的重要研究方向之一。在低维纳米材料的研究和发展中,理论模型分析和模拟计算起着不可或缺的作用。因为纳米尺度下的物质特性在许多情况下难以直接测量,或者由于测量方法和手段对被测对象带来无法避免的干扰,以至于测量结果不准确。此时,可以借助第一性原理的理论方法或者通过其他理论模型来阐明低维纳米材料的组成、结构和性能的关系,预测

新结构和新性能,设计新型纳米材料和器件等。

本书侧重团簇和氧化石墨烯,及其储氢特性的研究。以下分别对有关的研究背景和现状进行综述。

1.1 团簇的分类、性质和研究意义

原子或分子团簇(简称“团簇”)是由几个乃至上千个原子、分子或者离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体。团簇的空间尺寸在几埃到几百埃的范围内,其物理和化学性质随所包围的原子数目的多少而变化,许多性质既不同于单个原子或分子,又不同于宏观固体或液体。因此,人们把团簇看作是介于微观原子、分子与宏观凝聚态物质之间的物质结构新层次。近年来,对于团簇的研究已经逐步发展成为一个重要的学科领域,因为对它的深入研究将有助于揭示从微观的单个原子、分子到宏观凝聚态的演变规律,为微观尺度材料的合理设计和改性提供了科学依据^[1, 2]。

团簇处于经典和量子描述相交叠的尺度范围,有可能会同时呈现经典粒子的位置序特征和量子德布罗意波的动量序特征,究竟哪一种序占主导地位,就要看是哪一类粒子支配团簇的行为且粒子的间距是否达到物质波波长的量级^[2]。如果使团簇中主导粒子的动能等于平均热能,那么这两种序的界限可以通过简并温度 T_0 来表征,粗略估计为

$$T \leq \frac{h^2}{3mk_B a^2} \equiv T_0 \quad (1.1)$$

在团簇中原子间距 $a \approx 3\text{\AA}$, 原子质量约为质子质量 $1.6 \times 10^{-24} \text{ g}$ 乘以质子和中子的总数 A , 故而 $T_0 \approx 60 \text{ AK}^{[2]}$ 。于是, 在正常温度 $T > T_0$ 下, 在以原子为主导粒子的原子或离子团簇中, 位置序应占主导地位, 例外的情况是低温下由轻元素(如氢、氦)构成的团簇。另一方面, 由于电子质量轻(约 $1 \times 10^{-27} \text{ g}$), 故简并温度 T_0 (104 K) 比较高, 因而以电子系统行为占主导因素的团簇就会反映出动量序的特征, 并明显地表现出量子力学效应。在同一种团簇中, 位置序与动量序在决定团簇的稳定构型与物理性质上还存在竞争, 例如尺寸在约 2000 个原子以内的碱金属团簇具有电子壳层结构, 而更大尺寸的碱金属团簇则转变为原子壳层结构^[3]。

我们可以根据不同特征对团簇进行分类。最简单直接的可以根据团簇的组成成分将团簇分为原子团簇和分子团簇。还可以根据团簇中原子键合的类型和强度, 大致将团簇分为六种类型: 范德瓦尔斯团簇、分子团簇、氢键团簇、离子键团簇、共价键团簇和金属键团簇, 其主要特征在表 1.1 中给出。其中范德瓦尔斯团簇与离子键团簇是典型的位置序占主导的团簇, 而金属键团簇是动量序团簇的范例, 至于共价键团簇等较为复杂的系统, 则兼有位置序与动量序的共同特征。另外我们可以根据团簇结构和性质随尺寸变化趋势的不同, 将团簇大致划分为小团簇、中等尺寸团簇和大团簇三个尺寸范围。基本划分标准是: 小团簇的结构和性质随尺寸的

改变而发生剧烈变化,无法给出简单平缓的尺寸依赖关系;中等尺寸团簇的结构基本上沿着确定的模式发展,其性质随尺寸的改变所发生的变化较为缓慢,但尺寸效应仍十分明显;大团簇已经基本具备体材料的结构和性质,但仍受到表面效应和量子尺寸效应的影响。以 Wigner-Seitz 半径为 $1.5 \text{ \AA}$ 的 fcc 金属团簇为例,在表 1.2 中我们给出了这三个尺寸范围内团簇的一些大致特征。可以看出,团簇的特征参量如表面原子所占比例和平均配位数在小团簇和中等尺寸团簇的范围内发生了较大改变,并对应于团簇性质的显著变化,这正是团簇科学所关注的问题。特别是对于中等尺寸的团簇,团簇的性质随尺寸的改变而发生较大变化,而在该尺寸范围内,对分子轨道理论和固体理论的描述都不太适用,因此需要发展各种近似程度下的半经验模型。

表 1.1 六种基本类型团簇的典型代表、键合特点和平均结合能

Tab. 1.1 Representatives, bonding properties and the average binding energies for the six typical clusters

类型	典型代表	键合特点	平均结合能
范德瓦尔斯团簇	$\text{Ar}_n, (\text{N}_2)_n$	弱静电作用	$\leq 0.3 \text{ eV}$
分子团簇	$(\text{I})_n, (\text{C}_6\text{H}_6)_n$	弱静电作用	$0.3 \sim 1.0 \text{ eV}$
氢键团簇	$(\text{HF})_n, (\text{H}_2\text{O})_n$	电荷转移特征	$0.3 \sim 0.5 \text{ eV}$
离子键团簇	$(\text{NaCl})_n, (\text{MgO})_n$	静电作用	$2.0 \sim 4.0 \text{ eV}$
共价键团簇	$\text{C}_n, \text{Si}_n, \text{Ge}_n$	共价键结合	$1.0 \sim 4.0 \text{ eV}$
金属团簇	Na_n, Cu_n	金属键结合	$0.5 \sim 3.0 \text{ eV}$