

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.04.026

Li 修饰的石墨炔纳米管储氢性能的第一性原理研究

陈泽新, 白忠臣, 秦水介

(贵州大学 大数据与信息工程学院, 贵阳 550025; 贵州大学 贵州省光电子技术及应用重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 储氢材料的性能直接影响环保能源氢的使用, 基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了石墨炔纳米管被 Li 原子修饰后的储氢性能. 结果表明: 由 γ 相石墨炔片卷曲得到的石墨炔纳米管结构的稳定性高; 优化结构后发现单个 Li 的最稳定的修饰位是在单胞石墨炔纳米管的乙炔键所围成的十二元环处; 在修饰位上逐步添加氢分子进行分析后, 得到最大吸附数为 7 个氢分子的结果, 吸附氢分子的质量比达到 2.34 wt%. 这与之之前未修饰和用其他原子修饰后的石墨炔纳米管吸氢性能相比具有明显优势, 为设计和制造储氢材料提供了有力的理论依据.

关键词: 氢; 石墨炔纳米管; 第一性原理; 锂

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)04-0786-05

First-principles study of the ability for hydrogen sorption of Li decorated graphdiyne nanotubes

CHEN Ze-Xin, BAI Zhong-Chen, QIN Shui-Jie

(Big Data and Information Engineering Institute, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

Guizhou Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Application, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The performances of hydrogen storage materials directly affect the use of environmental-friendly energy hydrogen. The study of hydrogen storage properties of Li-decorated graphdiyne nanotubes(GNTs) are based on the first-principle of density functional theory. The results are that GNTs which are made of crimping γ graphdiyne have high stability, the stable decorated position of one Li is on the twelve bonds constituted by acetylene of GNTs after optimizing. After the hydrogens being added to the position, the results are that the maximum of adsorption is 7 hydrogens, and the mass ratio of adsorption of hydrogen is 2.34 wt%. These results have obvious advantages compared with the hydrogen absorption performances of GNTs which have not been decorated and been decorated other atoms. These provide a powerful theoretical basis for design and manufacture of hydrogen storage materials.

Keywords: Hydrogen; Graphdiyne nanotubes; First-principles; Li

1 引言

人类对能源的追求就从未停止, 氢因拥有高

燃烧值、可再生、环保等优点被人们格外关注. 氢的储运是限制氢能源使用的关键性问题. 碳纳米材料因其具有良好的可逆性、吸放氢条件温和等优

收稿日期: 2019-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(61865002); 贵州省国际科技合作专项(黔科合外 G 字[2015]7002 号); 贵州大学引进人才项目(贵大人基合字 201602 号)

作者简介: 陈泽新(1991—), 男, 贵阳人, 硕士研究生, 主要从事半导体材料与应用研究. E-mail: 411525620@qq.com

通讯作者: 秦水介. E-mail: shuijie_qin@sina.com

秀条件, 被赞誉为富有储氢应用前景值得开发的材料^[1-3]. 但单一的纳米材料与氢分子的结合能较弱, 储氢量较低^[4]. 2005 年美国再生能源国家实验室用过渡金属修饰 C_{60} 和 $C_{48}B_{12}$ 后发现其储氢量大大提高^[5], 但后来进一步研究发现过渡金属在 C_{60} 表面吸附不稳定会形成团簇将大大降低储氢量. 为了解决这个问题, 近年来开始关注石墨炔这种在光学和电子学方面有新奇特性的材料. 石墨炔和石墨烯具有同样的对称性, 能看作是将石墨烯中的三分之一的 C-C 键用 C=C 键取而代之形成的一种类石墨烯的单层结构^[6-7], 由于石墨炔表面的孔洞, 金属在表面吸附不会发生聚合现象. 2011 年 Li 等^[8] 研究表明 Ca 修饰的石墨炔储氢的质量比为 9.66 wt%, 吸附能在 0.2 eV/ H_2 左右, 吸附性能比较好是因为石墨炔拥有 π 键.

石墨炔片层材料拥有良好的吸附性能, 因此探究它的管状立体式吸附结构是否会有更好地特性. 石墨炔纳米管结构^[9] 可看作是石墨炔卷成的, 研究表明 γ 型石墨炔是比较稳定的结构, 它形成的 γ 型石墨炔纳米管也是比较稳定的^[10]. 2013 年王玉生^[11] 研究了 Ca 修饰的石墨炔纳米管, 吸附能在 0.13~0.33 eV/ H_2 之间, 每个 Ca 原子可以吸附 4 个氢分子. 由于 Ca 原子相对质量比较大, 储氢质量比不高, 故尝试另外一种过渡金属进行修饰. 很多研究发现 Li 修饰的材料拥有良好的储氢性能^[12-13], 它的原子质量较低, 因此运用基于第一性原理密度泛函理论(DFT)的计算方法研究了 Li 修饰的 γ 型石墨炔纳米管的储氢性能, 模拟分析其在储氢领域的性能并探寻其应用潜力. 这些研究可为今后设计高性能的储氢纳米材料奠定理论基础.

2 理论模型与计算方法

本文应用基于第一性原理密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法(CASTEP 软件包)对石墨炔模型进行构建和计算. 石墨炔是由苯环链接炔键共轭形成的, 结构是全碳分子的二维平面网状, 它的晶格参数为 $a=1.407 \text{ \AA}$, $b=1.394 \text{ \AA}$, $c=1.226 \text{ \AA}$, 空间夹角分别是 $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. 由于 γ 型石墨炔纳米管是最稳定的, 因

此选用 γ 相单胞作为基础模型进行卷管得到管径为 zigzag 型(2,1)的单胞模型. 本研究对石墨炔纳米管单胞布里渊区的 K 点选取为 $2 \times 2 \times 1$, 最佳截断能为 300 eV, 能量收敛精度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 原子间相互作用力收敛标准为 0.01 eV/\AA , 最大应力偏差精度设置为 0.05 GPa.

3 计算分析与讨论

3.1 Li 修饰石墨炔纳米管的稳定性及性能

石墨炔片层理论模型有三种, 如图 1(a) 是 α -graphdyne 片层理论模型, 碳碳单键、双键以及三键键长分别为 1.388、1.240 和 1.410 \AA . 如图 1(b) 是 β -graphdyne 片层理论模型, 碳碳单键、双键以及三键键长分别为 1.43、1.340 和 1.2 \AA . 如图 1(c) 是 γ -graphdyne 片层理论模型, 碳碳单键、 π 键以及三键键长分别为 1.407、1.394 和 1.226 \AA .

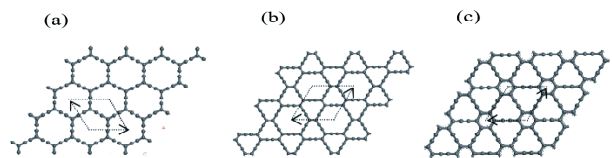


图 1 (a) α 石墨炔片层模型; (b) β 石墨炔片层模型; (c) γ 石墨炔片层模型

Fig. 1 (a) α -graphdyne; (b) β -graphdyne; (c) γ -graphdyne

分别对石墨炔 α 、 β 、 γ 相片层模型进行优化与计算得到 γ 相体系的能量最低的结果, 因此 γ 相石墨炔是三种结构中稳定性最好的. 将 γ 相石墨炔二维片层理论模型沿着 n 方向的片层模型卷曲, 石墨炔纳米管沿着 m 方向生长, 构建的为 zigzag 型 γ -GNT. 沿着 m 方向将石墨炔片层模型卷曲, 石墨炔纳米管沿着 n 方向生长, 构建的为 arm-chair 型 γ -GNT. 本文选择 zigzag 型 γ -GNT 作为研究对象, 图 2 是管径为 zigzag(2,1) γ -GNT 理论模型, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.

本文计算了(2,1)-(12,6)管径的石墨炔纳米管的能带结构如图 2. 从图 2 中可以看出石墨炔纳米管的导带底和价带顶位于同一位置, 证明了石墨炔纳米管属于直接带隙半导体材料, 并且研究不同管径得出的禁带平均宽度在 0.38~0.63 eV 范围与参考文献中所述一致^[14].

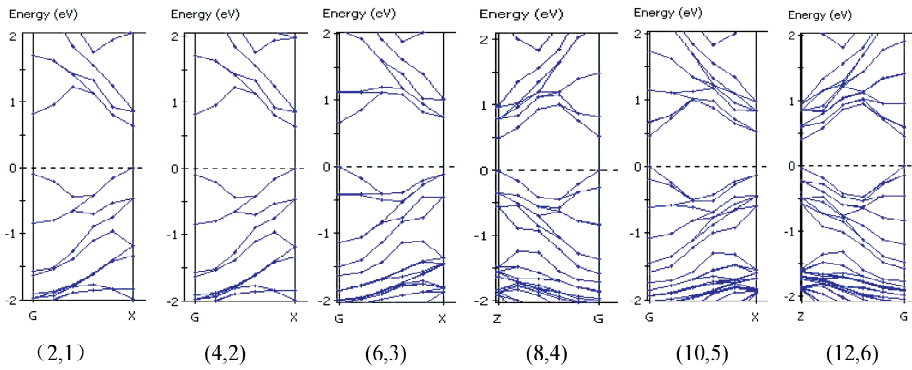
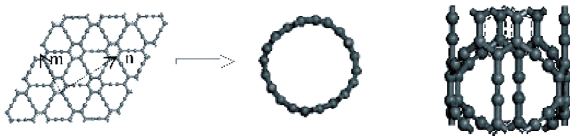
图 2 zigzag 型 γ -石墨炔管(2,1)~(12,6)能带结构图

Fig. 2 Band structures of zigzag (2,1)~(12,6)-GNT

为了进一步研究石墨炔纳米管被修饰后的性能,选择建立管径为 zigzag 型(2,1) γ 相石墨炔管,该体系包含 48 个 C 原子,如图 3.

图 3 zigzag 型 γ -GNT 理论模型Fig. 3 Theoretical structure model of zigzag γ -GNT

研究表明氢的有效吸附能选择在 $0.13 \sim 0.7$ eV^[11]之间,吸附能太小则无法吸附氢,吸附能太大则不利于氢的利用.定义 Li 修饰的石墨炔纳米管储存氢的吸附能公式为^[15]:

$$E_{\text{ad}} = \frac{[E(\text{Li}/\text{GNT}) + nE(\text{H}_2)] - E[n(\text{H}_2) + \text{Li}/\text{GNT}]}{n}$$

(1)

其中 E_{ad} 表示吸附能, n 表示 H_2 分子的数目, $E(\text{Li}/\text{GNT})$ 、 $E(\text{H}_2)$ 、 $E[n(\text{H}_2) + \text{Li}/\text{GNT}]$ 分别表示 Li 修饰 GNT 后体系的总能量、一个孤立的 H_2 分子的能量、Li 修饰的 GNT 体系吸附 n 个 H_2 分子后体系的总能量.

定义被 Li 修饰的石墨炔纳米管计算总能量的公式为:

$$E_b = E(\text{GNT}) + E(\text{Li}) - E(\text{GNT} + \text{Li}) \quad (2)$$

其中 E_b 表示总能量, $E(\text{GNT})$ 代表石墨炔纳米管体系能量, $E(\text{Li})$ 表示 Li 原子能量, $E(\text{Li} + \text{GNT})$ 表示 Li 修饰石墨炔纳米管后的体系能量.

为了使研究目标具有一致性和普遍性,研究一个 Li 原子在 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型上的吸附情况. zigzag 型 γ -GNT 单胞模型上有五个位置提供给 Li 进行修饰,分别是六元环的中心,三个不同的 C-C 键的桥位,乙炔键所围成的十二元环.进行结构优化后,根据公式(2)分析后表明 Li 原子吸附在乙炔键所围成的十二元环位置能量为

-7.59916474×10^3 eV, Li 原子吸附在六元环位置的能量为 -7.59826057×10^3 eV,而其他三个桥位不稳定,经过弛豫 Li 原子会移动到十二元环处,能量最低的位置为乙炔键所围成的十二元环处,因此它是最佳修饰位,如图 4.

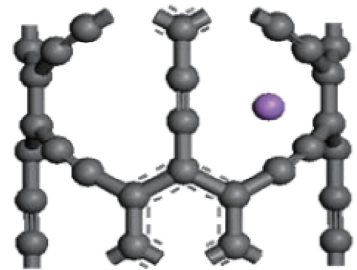


图 4 Li 原子处于十二元环修饰位

Fig. 4 Structure of Li on the twelve bonds constituted by acetylene of GNTs

为了验证经过 Li 修饰的 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型的储氢性能比没修饰过的优越,给出了 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型吸附氢, Li 修饰的 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型上未吸附氢,以及 Li 修饰的 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型吸附氢的分波态密度图,如图 5, 6, 7 所示.

图 5(a)与(b)是未修饰的 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型吸附氢分子中氢原子与碳原子的分波态密度图,从图 5 看出在费米能级处, H 的 s 轨道只有微弱的能量,与 C 的相互作用微弱是由于静电作用力为主要吸附力,因此吸附氢的能力比较弱.

图 6(a)与(b)是 Li 修饰 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型未吸附氢分子中锂原子与碳原子的分波态密度图,从图 6 中可看出在费米能级处, Li 的 s 轨道与 C 的 p 轨道有轨道杂化^[11],因此两者之间有较强的作用力,比较稳定.

从图 7 中可看出, GNT 与 Li 有良好的轨道杂化,多了化学键的作用, H 也比纯净时的能量

有所提高, Li 在其中充当桥梁作用, 使石墨炔对氢的吸附能力变强, Li 修饰的 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型的稳定性较高, H 与 Li 之间的轨道杂化和

静电场作用以及体系的化学键作用力共同提高了整个体系的吸附能^[11], 它能够储存更多的 H₂ 分子, 证明了用 Li 修饰石墨炔纳米管的理论可行性.

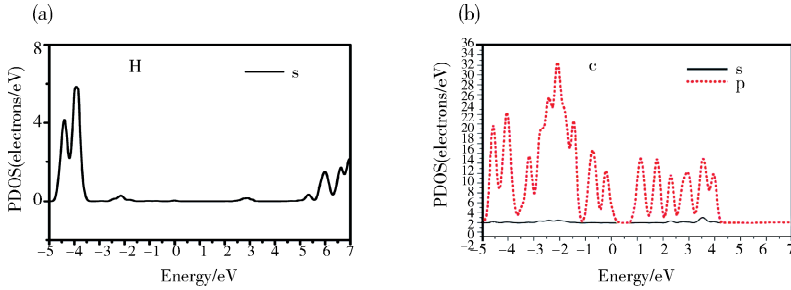


图 5 (a)石墨炔纳米管吸附氢中 H 原子的分波态密度图;(b)石墨炔纳米管吸附氢中 C 原子的分波态密度图
Fig. 5 (a) Partial density of states (PDOS) of H in GNTs adsorb hydrogen molecule; (b) PDOS of C in GNTs adsorb hydrogen molecule

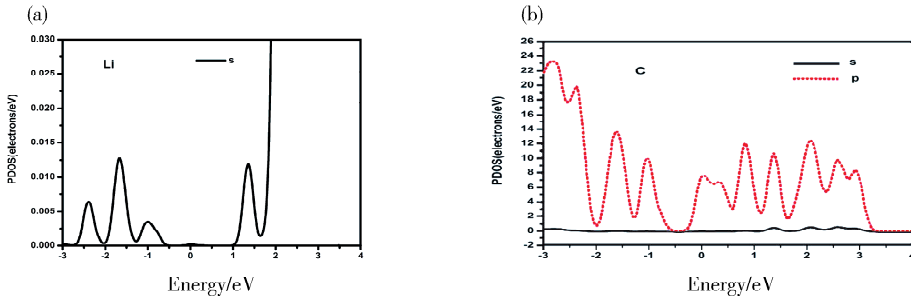


图 6 (a)Li 修饰石墨炔纳米管未吸附氢中 Li 原子的分波态密度图;(b)Li 修饰石墨炔纳米管未吸附氢中 C 原子的分波态密度图

Fig. 6 (a)PDOS of Li in Li decorated GNTs; (b) PDOS of C in Li decorated GNTs

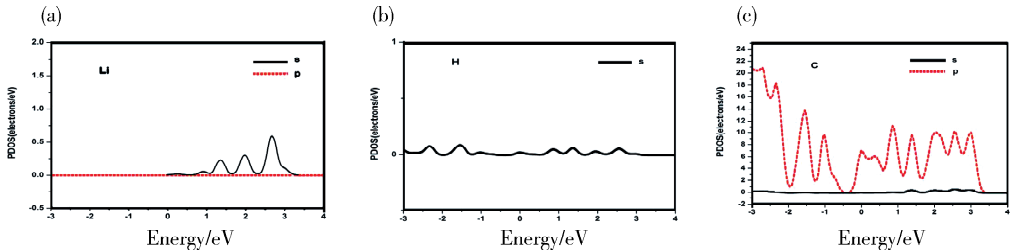


图 7 (a) Li 修饰的石墨炔纳米管吸附氢中 Li 原子的分波态密度图;(b) Li 修饰的石墨炔纳米管吸附氢中氢原子的分波态密度图;(c) Li 修饰的石墨炔纳米管吸附氢中 C 原子的分波态密度图

Fig. 7 (a) PDOS of Li in Li decorated GNTs adsorb hydrogen molecule; (b) PDOS of H in Li decorated GNTs adsorb hydrogen molecule; (c) PDOS of C in Li decorated GNTs adsorb hydrogen molecule

3.2 储氢性能的研究

在找到 Li 修饰的 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型最佳修饰位后, 开始往最佳修饰位处添加氢分子, 加入一个氢分子之后通过 CASTAP 软件包优化和计算得出 Li 修饰的石墨炔纳米管的能量, 通过公式(1)计算出氢的吸附能, 再加入第二个氢分子, 再算出氢的吸附能, 依次类推, 得到的分子模型如图 8, 计算结果如表 1.

从表 1 看出, 随着氢分子的加入系统的吸附能逐渐降低. 当 Li 修饰的石墨炔纳米管吸氢分子数达到 8 时, 它的吸附能为 0.119 503 8 eV, 小于氢分子要求的最低吸附能 0.13 eV. 因此系统无法

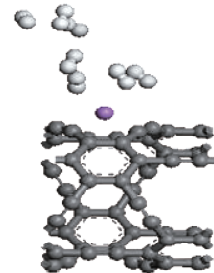


图 8 Li 修饰的石墨炔纳米管吸附七个氢分子模型
Fig. 8 Structure of Li decorated GNTs adsorb 7 hydrogen molecules

吸附 8 个氢分子, 它的最大储氢量为 7 个氢分子.

只有 1 个 Li 修饰 GNT 时, 吸附的 H_2 分子在该体系中的质量比达到 2.34 wt%, 吸附能在 0.13~0.36 eV/ H_2 . 因此可以看出 Li 修饰的石墨炔纳米管在储氢性能方面具有极大的优势和潜力.

表 1 锂修饰的石墨炔纳米管吸附能统计表

Tab. 1 Adsorption energies of Li decorated graphdiyne nanotubes

存储氢分子个数	$E(\text{Li}/\text{GNT}) / (10^3 \text{eV})$	$nE(\text{H}_2) / \text{eV}$	$E(n\text{H}_2 + \text{Li}/\text{GNT}) / (10^3 \text{eV})$	$E_{\text{ab}} / \text{eV}$
1	-7.599 164 74	-31.56	-7.631 086 49	0.361 750 0
2	-7.599 164 74	-63.12	-7.662 833 69	0.274 475 0
3	-7.599 164 74	-94.68	-7.694 317 42	0.157 560 0
4	-7.599 164 74	-126.21	-7.725 983 61	0.144 732 5
5	-7.599 164 74	-157.80	-7.757 643 07	0.135 666 0
6	-7.599 164 74	-189.36	-7.789 310 24	0.130 916 7
7	-7.599 164 74	-220.92	-7.820 995 46	0.130 102 9
8	-7.599 164 74	-252.48	-7.852 600 77	0.119 503 8

4 结 论

通过基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 Li 修饰 γ 石墨炔纳米管的储氢性能得到了以下结论: (1) Li 原子能稳定的吸附在 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型上, 它的最佳修饰位是乙炔键所围成的十二元环处. (2) 随着 Li 修饰的 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型吸附氢分子个数的增加, 氢的吸附能逐渐降低, 由于吸附氢分子数达到 8 时, 氢的吸附能小于 0.13 eV, 因此系统在常温下最大吸附氢的个数为 7 个 H_2 分子. (3) 单个 Li 修饰 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型, 吸附的 H_2 分子在该体系中的质量比达到 2.34 wt%, 吸附能在 0.13~0.36 eV/ H_2 , 而以往的单个 Ca 修饰 zigzag 型 γ -GNT 单胞模型时只能吸附 4 个 H_2 分子且质量比仅为 1.28 wt%^[11], 因此该系统吸附能是比较理想的并且性能优秀的.

综上所述, 本文研究的 Li 修饰的石墨炔纳米管储氢性能优越为设计储氢性能材料提供了理论基础.

参考文献:

[1] Timonina A V, Borisenko D N, Kveder V V, *et al.*

Hydrogen sorption by carbon n-anomaterials [J]. Russ Microelectron, 2011, 11: 595.

[2] Gulidova L V, Kudiyarov V N, Lider A M. The investigation of hydrogen sorption-desorption process by carbon material with content of carbon nanotubes [C]// 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST). [S.l.]: IEEE, 2012.

[3] Srinivasu K, Ghosh S K. Graphyne and graphdiyne promising materials for n-anoelectronics and energy storage applications [J]. J Phys Chem C, 2012, 116: 5951.

[4] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, *et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes [J]. Nature, 1997, 386: 377.

[5] Zhao Y F, Kim Y H, Dillon A C, *et al.* Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs [J]. Phys Rev Lett, 2005, 94: 155504.

[6] 李会学, 王晓峰, 李志锋, 等. 石墨炔结构及性能的理论研究[J]. 化学学报, 2013, 71: 75.

[7] 杨东春. 新型 6,6,12-石墨炔纳米管的理论研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.

[8] Li C, Li J, Wu F, *et al.* High capacity hydrogen storage in Ca decorated graphyne: a first-principles study [J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 23221.

[9] Coluci V, Braga S, Legoas S, *et al.* Families of carbon nanotubes: graphyne-based nanotubes [J]. Phys Rev B, 2003, 68: 035430.

[10] 陈献, 程梅娟, 吴顺情, 等. γ 石墨炔衍生物结构稳定性和电子结构的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2017, 66: 289.

[11] 王玉生. 金属修饰的纳米材料储氢性能的第一性原理研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.

[12] 祁鹏堂, 陈宏善. Li 修饰的 C_{24} 团簇的储氢性能[J]. 物理学报, 2015, 64: 355.

[13] Guo Y, Jiang K, Xu B, *et al.* Remarkable hydrogen storage capacity in Li-decorated graphyne: theoretical predication [J]. J Phys Chem C, 2012, 16: 13837.

[14] 邓运发. 石墨炔和石墨烯网眼物理性能的第一性原理研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.

[15] 赵晗, 周丽娜, 魏东山, 等. 石墨炔类结构储锂性能的第一性原理研究[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35: 1731.

引用本文格式:

中文: 陈泽新, 白忠臣, 秦水介. Li 修饰的石墨炔纳米管储氢性能的第一性原理研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2020, 57: 786.

英文: Chen Z X, Bai Z C, Qin S J. First-principles study of the ability for hydrogen sorption of Li decorated graphdiyne nanotubes [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2020, 57: 786.