

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520081151717

UDC _____

厦门大学

硕士学位论文

锐钛矿二氧化钛纳米管及其表面水分子 吸附的 DFT 研究

DFT Studies of Anatase TiO₂ Nanotubes and Water Adsorption

刘 昊

指导教师姓名: 谭 凯 副教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 月

论文答辩日期: 2012 年 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 纳米管.....	1
1.1.1 碳纳米管	2
1.1.2 无机纳米管	3
1.2 二氧化钛纳米管	4
1.2.1 二氧化钛概况	4
1.2.2 二氧化钛纳米管的制备与应用	6
1.2.2.1 二氧化钛纳米管的制备	6
1.2.2.2 二氧化钛纳米管的应用	7
1.2.3 二氧化钛纳米管的理论研究	8
1.2.3.1 二氧化钛纳米管的结构与理论模型研究	8
1.2.3.2 二氧化钛纳米管上分子吸附的理论研究	11
1.3 研究目的和意义	11
参考文献	13
第二章 密度泛函理论与计算工具	26
2.1 密度泛函理论	26
2.1.1 Thomas-Fermi 理论	27
2.1.2 Hohenberg-Kohn 理论	28
2.1.3 Kohn-Sham 理论	28
2.1.4 交换关联能的近似和泛函形式	29
2.2 紧束缚密度泛函	31
2.3 本文所用计算工具简介	32
参考文献	34
第三章 锐钛矿(101)单壁纳米管	38
3.1 前言	38
3.2 模型与计算方法	39

3.3 结果与讨论.....	40
3.4 本章小结.....	44
参考文献.....	46
第四章 锐钛矿(001)单壁多分子层纳米管.....	50
4.1 前言.....	50
4.2 模型与计算方法.....	51
4.3 结果与讨论.....	51
4.3.1 1 ML 纳米管.....	53
4.3.2 2 ML 纳米管.....	55
4.3.3 3 ML 纳米管.....	56
4.3.4 4 ML 纳米管.....	57
4.4 本章小结.....	58
参考文献.....	62
第五章 H₂O 在锐钛矿(101)单壁纳米管上的吸附.....	66
5.1 前言.....	66
5.2 吸附模型及计算条件.....	67
5.3 结果与讨论.....	68
5.3.1 水分子在(<i>n</i> ,0)纳米管上的吸附.....	68
5.3.2 水分子在(0, <i>m</i>)纳米管上的吸附.....	70
5.3.3 电子性质分析.....	71
5.4 本章小结.....	72
参考文献.....	74
攻读硕士学位期间发表的论文.....	76
致 谢.....	77

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Nanotubes	1
1.1.1 Carbon Nanotubes.....	2
1.1.2 Inorganic Nanotubes	3
1.2 TiO₂ Nanotubes	4
1.2.1 Brief Introduction to TiO ₂ Nanotubes	4
1.2.2 Preparation and Applications of TiO ₂ Nanotubes	6
1.2.2.1 Preparation of TiO ₂ Nanotubes	6
1.2.2.2 Applications of TiO ₂ Nanotubes	7
1.2.3 Theoretical Studies of TiO ₂ Nanotubes.....	8
1.2.3.1 Theoretical Studies of Structures and Models of TiO ₂ Nanotubes	8
1.2.3.2 Theoretical Studies of Molecular Adsorptions on TiO ₂ Nanotubes	11
1.3 Purpose and Significance of This Paper	11
Reference	13
Chapter 2 Density Functional Theory and Calculation Tools	26
2.1 Density Functional Theory	26
2.1.1 Thomas-Fermi Theory.....	27
2.1.2 Hohenberg-Kohn Theory.....	28
2.1.3 Kohn-Sham Theory.....	28
2.1.4 Approximations of Exchange Correlation Energy and Form of Function ..	29
2.2 Density Functional based Tight Binding	31
2.3 Brief Introduction of Calculation Tools	32
Reference	34
Chapter 3 Single-Walled Anatase (101) Nanotubes	38
3.1 Introduction	38
3.2 Models and Method of Calculation	39
3.3 Results and Discussion	40
3.4 Summary	44
Reference	46

Chapter 4 Single-Walled Anatase (001) Multi-Layered Nanotubes..	50
4.1 Introduction	50
4.2 Models and Method of Calculation	51
4.3 Results and Discussion.....	51
4.3.1 1 ML Nanotubes.....	53
4.3.2 2 ML Nanotubes.....	55
4.3.3 3 ML Nanotubes.....	56
4.3.4 4 ML Nanotubes.....	57
4.4 Summary	58
Reference.....	62
Chapter 5 Adsorption of H₂O on Single-Walled Anatase (101) Nanotubes	66
5.1 Introduction	66
5.2 Adsorption Models and Method of Calculation.....	67
5.3 Results and Discussion.....	68
5.3.1 H ₂ O Adsorbed on (<i>n</i> ,0) Nanotubes	68
5.3.2 H ₂ O Adsorbed on (0, <i>m</i>) Nanotubes	70
5.3.3 Analysis of Electronic Property	71
5.4 Summary	72
Reference.....	74
Papers Published during the Study for Master Degree	76
Acknowledgements	77

摘要

半导体材料的光催化技术在利用太阳能解决能源问题以及环境污染治理等方面具有广泛的应用前景。在众多的半导体光催化材料中，二氧化钛具有无毒性、良好的生物兼容性和化学稳定性，并且在光照下表现出强氧化性、自清洁性等优秀特性，引起人们的特别关注。

20 世纪以来，纳米技术得到了很大的发展。与其它纳米材料相比，二氧化钛纳米管具有更大的比表面积，提供了更多的氧吸附位，使其具有更高的吸附性能和反应活性。管壁的弯曲产生曲率效应，从而改变纳米材料的电子结构和力学性能，还能使纳米管的吸附具有选择性。近几十年来，研究者们一直致力于探索二氧化钛纳米管的各种制备方法和改性技术，以期提高二氧化钛的光催化效率和对太阳光的利用率。但是，鉴于目前表征手段的限制，二氧化钛纳米管的结构仍不清楚，其化学组成也还存在争议。因此很有必要借助理论模拟方法对其结构与性能进行深入研究。本文采用密度泛函理论计算对不同手性和管壁厚度的二氧化钛纳米管的结构进行了探讨，在此基础上，对 H_2O 分子在纳米管上的吸附进行了研究，研究结果将有助于增加人们对二氧化钛纳米管结构与性能的认识，并对其未来的应用研究奠定一定的理论基础。

本论文一共分为五章。第一章简单回顾了自碳纳米管发现以来无机纳米管的研究进展，其中重点介绍了二氧化钛纳米管的研究现状，包括实验和理论工作的进展。第二章简要介绍了密度泛函理论 (DFT) 的理论框架和本论文中使用的基于 DFT 的计算工具。第三章使用 DFTB 方法模拟了不同手性的锐钛矿(101)纳米管，并探讨了管径和手性对纳米管稳定性和电子性质的影响：随着纳米管半径的增大，纳米管的稳定性上升；随着纳米管手性的变化，应变能先增大后减小。第四章对不同管壁厚度的 $(n,0)$ 和 $(0,m)$ 锐钛矿(001)纳米管进行了 DFTB 计算，提出水热合成法制得的纳米管的一种结构模型。第五章使用 PBE 方法计算并描述了 H_2O 分子在锐钛矿(101)纳米管内壁和外壁进行分子吸附和解离吸附的情况，结果显示在锐钛矿(101)纳米管上 H_2O 分子的分子吸附形式更有优势，管径对解离吸附有一定影响，而对分子吸附影响不大。

关键词 二氧化钛；纳米管；DFT；H₂O；吸附

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Photocatalytic technology of semiconductor materials has an extensive application prospect in solving energy issue and environmental pollution treatment with solar energy. Compared with other semiconductor photocatalytic materials, titanium dioxide attracts the focus of attention due to its non-toxicity, good biological compatibility, chemical stability, as well as strong oxidizing and self-cleaning property under light.

Since the 20th century, nanotechnology has got a great development. Compared with other nanomaterials, titanium dioxide nanotubes have larger specific surface area providing more sites for oxygen adsorption which leads to better adsorption performance and higher reactive activities. Curvature effect origin from tube bending changes electronic and mechanical property of nanotubes and impart adsorption selectivity to nanotubes. In recent decades, researchers have been devoted to exploring various methods for preparing and modifying TiO_2 nanotubes, so as to enhance their photocatalytic efficiency and utilization rate of sunlight. However, due to the limitations of current methods of characterization, the structure of TiO_2 nanotubes is still unclear, and the chemical composition of TiO_2 nanotubes is also controversial. In this paper, we study the structure of titanium dioxide nanotubes of different chiralities and wall thicknesses by density functional theory, besides that, the adsorption of H_2O molecule on the nanotubes is also studied. The results will help to promote the understanding of the structure and adsorption property of TiO_2 nanotubes, and build a theoretical foundation for their applications in the future.

This paper is divided into five chapters for discussing TiO_2 nanotubes. Chapter 1 briefly reviews the progress in the research of inorganic nanotubes since the discovery of carbon nanotubes, which mainly introduces the current research status of titanium dioxide nanotubes, including the experimental and theoretical progress. Chapter 2 briefly introduces density functional theory (DFT) and the calculation software

packages base on DFT used in this paper. In the third chapter we simulate a series of anatase (101) nanotubes of different chiralities with DFTB method, and discuss the influence of diameter and chirality on nanotubes' stability and electronic property. We find out that nanotubes' stability improves with increasing diameter, and strain energy decreases after increasing when n/m augmenting from zero to infinitely great. In chapter 4, $(n,0)$ and $(0,m)$ anatase (001) nanotubes of different thickness are calculated and a possible structure model of TiO_2 nanotube synthesized in experiment is given. Chapter 5 gives a detailed description of the adsorption of H_2O molecules on the inner and external walls of anatase (101) nanotubes in the manner of molecular adsorption or dissociative adsorption. The results show that molecular adsorption on anatase (101) nanotubes is more favorable. Beyond that, diameter has certain influence on dissociation adsorption, but it doesn't affect molecular adsorption on anatase (101) nanotubes.

Keyword TiO_2 ; nanotube; DFT; H_2O ; adsorption

第一章 绪论

1.1 纳米管

尺寸范围在 1-100 nm 之间的超细材料称为纳米材料，它通常大于原子簇而又小于通常的微小粒子。纳米材料处于宏观与微观之间的介观层次，具有与常规材料不同的物理和化学性质，表现出纳米材料固有的量子尺寸效应、介电限域效应、表面与界面效应和小尺寸效应^[1,2]等特性：

- (1) 量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到某一数值时，费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级或者能隙变宽的现象。当能级的变化程度大于热能、光能、电磁能的变化时，会导致纳米微粒的性质与常规材料有显著的不同，如带隙变宽、导带升高、价带降低、吸收光谱发生蓝移等。
- (2) 当纳米材料与介质的介电常数值相差较大时，会产生明显的介电限域效应，此时，带电粒子间的库仑作用力增强，加大了电子-空穴对之间的结合能和振子强度，减弱了电子-空穴对之间的空间限域能（产生量子尺寸效应的主要原因），此时表面效应引起的能量变化大于空间效应所引起的能量变化，从而使能带间隙减小，吸收光谱表现出明显的红移。介电限域效应越明显，吸收光谱红移也越大。
- (3) 表面与界面效应指纳米晶体粒表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。纳米粒子越小，比表面积越大，单位面积的氧空穴也越多，从而有效增加活性位点。同时，更大的比表面使单位面积吸收的光能越多，吸附的反应物越多，光催化效率也越高。
- (4) 当颗粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长、超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相近或更小时，晶体周期性的边界条件会被破坏。非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近的原子密度减少，将导致颗粒物理特性表现出新的性质变化，这种效应称为小尺寸效应。对于半导体，粒径越小，载流子到达表面的时间越短，体内复合机率越小，因此，电子和空穴能更快地迁移到粒子表面参与反应，光生电荷分离效率越高，催化活性也越高。

这些效应使得纳米材料拥有独特的磁性、介电性、电学、光学、力学以及热力学性能^[3]。以二氧化钛为例，随着纳米颗粒减小，光催化反应的量子产率逐渐提高，粒径减小至 6 nm 左右时，表现出明显的量子尺寸效应；当锐钛矿颗粒大小达到 3.8 nm 时，其量子产率是粒径为 53 nm 的颗粒的 27 倍^[4]。

纳米管是具有管状结构的纳米材料，根据管壁层数的不同，可以分为单壁纳米管和多壁纳米管。与纳米片和粉末颗粒相比，一维纳米管结构具有更大的比表面积和孔面积，更多的吸附中心，更好的物理吸附性能，且管壁的曲率效应也使纳米管拥有更多的活性中心或者形成合适的吸附位点。对于半导体光电材料来说，纳米管形态有利于对光的吸收，从而能提高光电转换效率和光催化性能。

1.1.1 碳纳米管

1991 年，日本 NEC 公司基础研究实验室的电子显微镜专家 Iijima^[5]在高分辨透射电子显微镜下检验石墨电弧设备中产生的球状碳分子时，意外发现了由管状的同轴纳米管组成的碳分子，即碳纳米管。Iijima 合成的碳纳米管为多壁结构，每根纳米管至少有 2 层管壁。在他的工作基础上，1993 年，两个研究小组^[6,7]在同一期 Nature 杂志上发表论文报道了单壁碳纳米管的发现。

碳纳米管具有典型的层状中空结构特征，构成碳纳米管的层片之间存在一定的夹角，管身为准圆管结构，由六边形碳环微结构单元组成，端帽部分为开口或由含五边形碳环组成的多边形锥形结构。碳纳米管中的碳原子以 sp^2 杂化为主，但由于纳米碳管中六角形网格结构会产生一定的弯曲，形成一定的 sp^3 杂化键^[8,9]。从原子力显微镜 (AFM) 中可以观测到 σ 键有一定的弯曲，因此碳纳米管中的 σ 键有部分 p 轨道特征， π 轨道有部分 s 轨道特征。单壁碳纳米管可以看作是由石墨烯卷曲而成，根据片层卷曲方式的不同，可以分成三种不同类型的碳纳米管，分别为：椅式碳纳米管 (armchair)、锯齿型碳纳米管 (zigzag) 和螺旋型碳纳米管 (chiral)^[10]。下面简单介绍这三种类型碳纳米管的卷曲方式：

图 1.1 为一个二维石墨片，取四方形 $OABB$ 所定范围，使其沿 OA 方向卷曲，螺旋矢量 $|C|=OA$ 。

$$C=na_1+ma_2 \quad (1.1)$$

a_1 、 a_2 为单位矢量， n 、 m 为整数， OM 为基准线，与单位向量 a_1 平行，螺旋角为基准线与螺旋矢量的夹角。当 $n=m$ ， $\theta=30^\circ$ 时，形成椅式纳米管； $n=0$ 或

$m=0$, $\theta=0^\circ$ 时, 形成锯齿形纳米管; 当 θ 处于 0° 和 30° 之间时, 形成螺旋形纳米管。单壁碳纳米管管径一般在 $10\text{-}30 \text{ \AA}$, 大于 30 \AA 的纳米管不稳定, 管壁容易发生塌陷^[11], 同时, 理论研究表明碳纳米管随管径或手性的变化呈金属或半导体性^[12-18]。

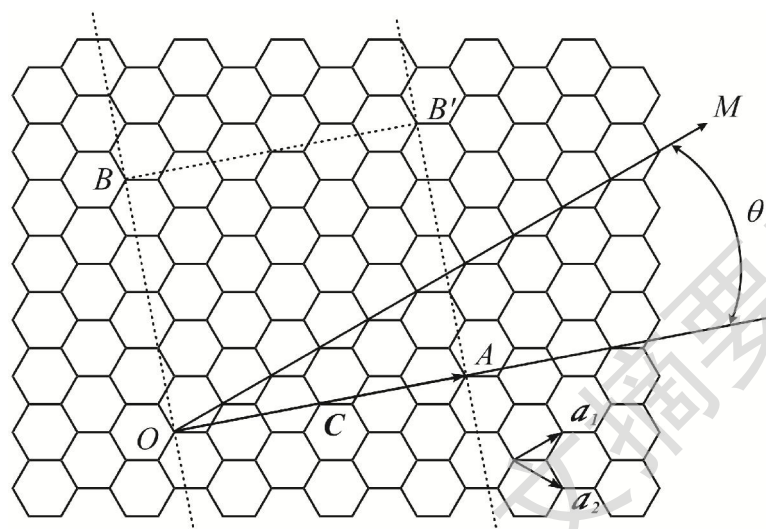


图 1.1 碳纳米管的二维参数

碳纳米管作为一维纳米材料, 重量轻, 六边形结构连接完美, 具有许多异常的力学、电学和化学性能。近些年随着碳纳米管及纳米材料研究的深入, 其广阔的应用前景也不断地展现出来。

1.1.2 无机纳米管

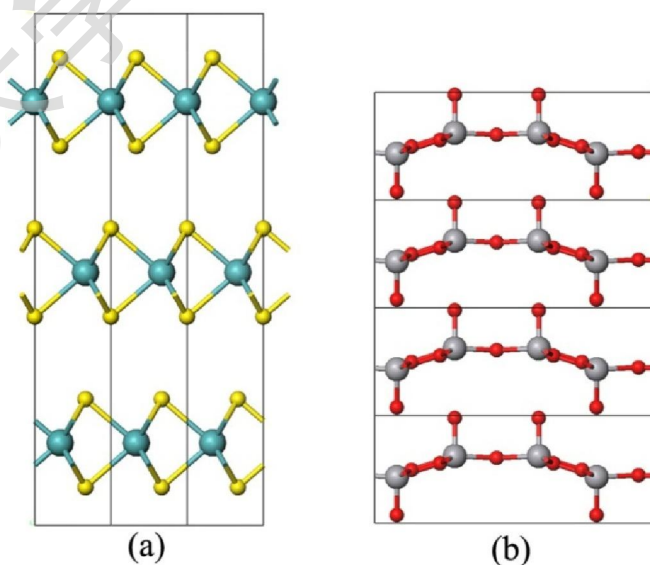


图 1.2 层状晶体结构: (a) MoS_2 和 (b) V_2O_5

由于纳米管结构拥有特殊的物理和化学性质, 自碳纳米管发现以来就引起了

广泛的关注，人们也在考虑其它材料是否也拥有类似的纳米管结构。1992 年 Tenne 小组合成出 WS_2 纳米管^[19]，并在 1995 年合成出了 MoS_2 纳米管^[20]。为与碳纳米管区别，人们将非碳纳米管统称为无机纳米管^[21]。无机纳米管主要分为两类：一种是其块状晶体具有类似碳纳米管的二维层状结构的材料，如 MoS_2 、 NiCl_2 ^[22]、 V_2O_5 ^[23] 纳米管等，其块状晶体层与层之间通过范德华力连接在一起；另一种是块状晶体为三维结构，没有明显层状结构的材料，如 GaN ^[24]、 SiGe ^[25]、 TiO_2 ^[26] 纳米管等，沿不同晶面切割出符合化学配比的片状结构，片状结构之间通过化学键相连。

除了量子尺寸效应，曲率效应所带来的能隙变化以及独特的力学性质外，管状结构的无机纳米材料还具有其它材料所不具备的特性。例如一些半导体纳米管，根据手性的不同具有不同的能带结构，比如锯齿型 MoS_2 纳米管是直接能隙半导体，而扶手椅型则是间接能隙半导体^[27]；拥有奇数层的 NiCl_2 纳米管具有反铁磁性，而拥有偶数层的 NiCl_2 纳米管由于每两层之间的磁矩相互抵消使反铁磁性消失^[22]； BN 纳米管在横加电场的条件下，由绝缘体变为导体，称为 Stark 效应^[28] 等。无机纳米管还有许多令人叹为观止的潜在的性质等待开发和应用。其中，二氧化钛纳米管由于其特殊的性质及其在光催化方面的应用前景受到尤为广泛的关注。

1.2 二氧化钛纳米管

1.2.1 二氧化钛概况

二氧化钛是一种重要的过渡金属氧化物半导体，由于具有化学惰性、良好的生物相容性、较强的氧化能力以及抗化学腐蚀和光腐蚀的能力，且价格低廉等优点，在光催化、光电材料、传感技术、环境保护等领域中有着广泛的应用，对其性能及电子结构的研究是近年来的热门课题^[29-40]。

相关的研究表明，二氧化钛的晶型、晶粒大小、形状、表面修饰以及其它成分的掺杂对其性质及功能有显著的影响^[41]。二氧化钛最常见的晶型有三种：金红石、锐钛矿和板钛矿，在常温常压下均能稳定存在，吉布斯自由能相差很小，转变焓低于 7 kcal/mol ^[42-44]。三种晶型的基本单元都是八面体，但连接的方式不

同。如图 1.3，金红石晶体由八面体共顶点组成，属于四方晶系；锐钛矿晶体由八面体共边组成，也属于四方晶系；板钛矿由八面体共边和共顶角组成，属于斜方晶系，是一种亚稳态结构。另外，三种晶型的稳定性与颗粒大小有关^[44]。当颗粒小于 11 nm 时，锐钛矿最稳定；当颗粒大于 11 nm 小于 35 nm 时，板钛矿最稳定；当颗粒大于 35 nm 时，金红石最稳定。金刚石与石墨^[45]以及多形态氧化物（如 ZrO_2 ^[46]、 Al_2O_3 ^[47]）也存在相稳定性随颗粒大小变化的现象。尽管锐钛矿和金红石属于同一晶系，但金红石的原子排列相对紧密，能隙为 3.0 eV，其相对密度和折射率较大，具有很高的分散光线的能力，有较强的着色力和覆盖力；而锐钛矿能隙为 3.2 eV，与金红石相比，锐钛矿往往表现出较高的催化活性^[48]，这种活性源于其较高的费米能级和较低的导带，同时晶体内部的缺陷和错位产生较多的氧空位来捕获电子^[49]。

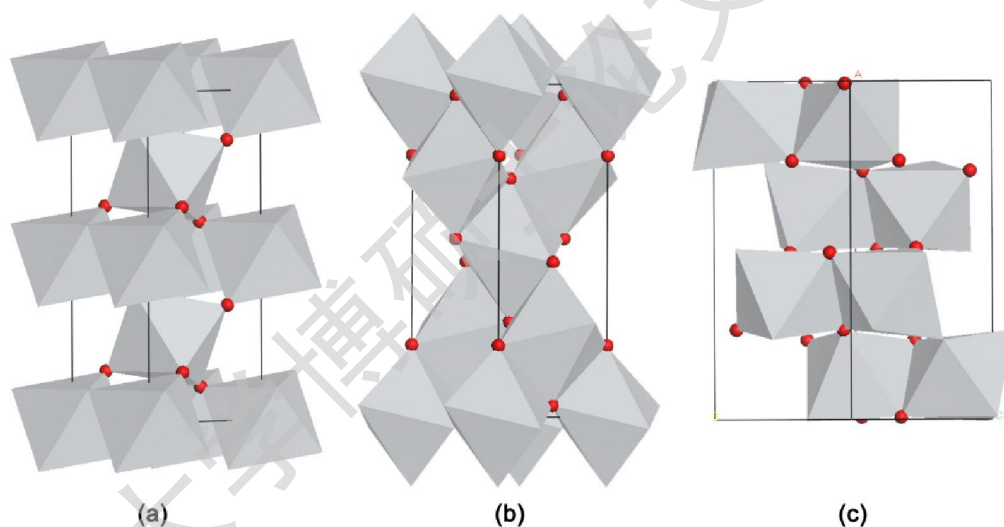


图 1.3 二氧化钛晶体构型：(a) 金红石晶体构型；(b) 锐钛矿晶体构型；(c)板钛矿晶体构型

虽然关于二氧化钛的研究已经取得很多进展，但在实际应用方面尚存在一些问题：一是纳米二氧化钛光催化剂的固定技术，由于纳米二氧化钛颗粒小、易于流失、难于循环利用，需要将其固定以进一步提高光催化效率，主要的载体有玻璃、纤维、活性炭、分子筛、硅胶等^[50-52]。二是二氧化钛光催化剂的催化效率需要进一步提高，二氧化钛催化剂在紫外光激发后将产生电子-空穴对，但其中绝大部分的光生电子和空穴在迁移至催化剂表面前都重新复合，吸收的紫外光能量以热量或荧光的方式损失掉，催化效率一般低于 10%。许多研究发现，在光催化反应中添加电子受体抑制电子和空穴复合^[53,54]，或使用混晶^[55]、复合半导体^[56-58]

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库