文章编号:1007 - 4252(2024)03 - 0003 - 146　　DOI:10.20027/j.gncq.2024.0021

镍掺杂石墨烯材料的第一性原理研究

张　婷,贺欣悦,李　蔚,杨　勇*
(成都医学院大健康与智能工程学院生物医学工程教研室,四川 成都 610500)

摘要:采用 CASTEP 模块,计算石墨烯对镍原子吸附的稳定性,同时研究金属镍、石墨烯和石墨烯增强镍基复合材料晶格常数、能带宽度、形成能、态密度、弹性常数等特性。研究发现:石墨烯吸附镍原子的模型中,吸附高度依次为 H 位 < T 位 < B 位,吸附能大小依次为 H 位 > T 位 > B 位,吸附高度与吸附能成负相关。掺杂的石墨烯弹性常数 C_{11} 由 507.16GPa 提升至 653.12GPa,但是该掺杂条件下结构不稳定。研究结果为石墨烯复合材料的应用提供理论研究基础和参考依据。

关键词:石墨烯;镍基复合材料;力学性能;CASTEP
中图分类号:TB333　　**文献标志码**:A

First principles study of Ni - doped graphene materials

ZHANG Ting, HE Xinyue, LI Wei, YANG Yong*
(Biomedical Engineering Teaching and Research Department, School of Big Health and Intelligent Engineering, Chengdu Medical College, Sichuan, Chengdu 610500, China)

Abstract: The CASTEP module was used to calculate the stability of graphene on nickel atom adsorption. Meanwhile, the lattice constant, band width, formation energy, state density, elastic constant and other properties of metallic nickel, graphene and graphene - reinforced nickel matrix composites were studied. In the model of graphene adsorbing nickel atoms, the adsorption heights are H < T < B position, the adsorption energy is H > T > B position, the adsorption height is negatively correlated with the adsorption energy. The elastic constant of doped graphene C_{11} increased from 507.16GPa to 653.12GPa, but the structure was unstable under the doped condition. The results gave theoretical research basis and reference for the application of graphene composites.

Key words: Graphene; Nickel - based Composites; Mechanical Properties; CASTEP

0　引言

石墨烯因其低成本和优秀的物理化学性质而受到越来越多关注,并已作为吸附剂、催化剂和催化剂载体被广泛应用[1-5]。而基于石墨烯良好的电

收稿日期:2024 - 03 - 30;　**修订日期**:2024 - 04 - 17
基金项目:四川省科技厅重点研发项目(2023YFG0223)、发育与再生四川省重点实验室开放课题(23LHNBZYB06).
作者简介:张　婷(1979—),女,博士,副教授,主要研究方向为电子材料、生物材料(E - mail:flyrain68@126.com).
通信作者:杨　勇(1987—),男,硕士,讲师,主要研究方向为生物材料(E - mail:365925141@qq.com).

学、热学和力学特性,其在能源材料方面应用也十分广泛,主要包括锂电池、燃料电池、太阳能电池和超级电容器等[6]。在锂电池领域,研究者们引入石墨烯开发改进电极材料,以期获得具有更长使用寿命和更高能量密度的电极材料[7]。研究发现,具有超宽光谱吸收特性及独特光电性能的多层石墨烯是制作光电器件的理想材料。然而石墨烯的零带隙半金属性限制了其在微电子工业和卫星等太空探测器领域的应用,通过掺杂方法打开和调控石墨烯带隙成为进一步拓展其广泛应用的关键手段之一。与原始的石墨烯相比,掺杂的石墨烯具有更优的电学性能和催化性能。将杂原子引入石墨烯有可能通过改变石墨烯内电子密度来调整其电子特性和催化活性。众多工作结果都证实,掺杂可以显著改变石墨烯的电子结构及载流子量子输运特性,而且这种改变明显地依赖于掺杂外界原子的种类,浓度及其在石墨烯体系中的位置[8-10]。Zhang 等[11]利用密度泛函理论确定氧化反应可以自发地发生在氮掺杂石墨烯(N – graphene, NG)上,具有高正自旋密度和高正原子电荷密度的中心就是 NG 上的活性催化位点。

Song 等[12]在研究 NG 催化臭氧氧化过程中发现,催化后吡啶 – N 含量减少。由于吡啶 – N 中存在未配位电子,因此吡啶 – N 可以为臭氧氧化提供活性位点。从结构上看,掺杂石墨烯内特定活性物种在催化过程中起到活性位点的作用,且催化剂的催化活性随活性位点含量增加而增强. 其内部活性位点含量可通过改变制备方法中制备条件实现调控,这有助于开发具有高催化活性的掺杂石墨烯催化剂[13]。

晶格常数匹配性是保障掺杂体系稳定的前提。掺杂镍不会显著改变石墨烯的结构,因为过渡金属镍和石墨烯两者的晶格常数较为匹配,且石墨烯本身为半金属性[14],同时之前的研究结果表明改变石墨烯电子结构可以通过元素掺杂来实现,从而调控石墨烯的光学特性[15]。因此,本文从第一性原理出发,选用镍原子对石墨烯进行掺杂,同时探讨镍掺杂石墨烯体系的能带、态密度(DOS)和力学性能的影响规律及作用机理,为石墨烯复合材料的应用提供理论研究基础和参考依据。

1　计算方法

1.1　石墨烯建模及收敛性测试

采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的 CASTEP 模块,优化几何结构和计算电子结构。将石墨烯结构扩展成 4 × 4 × 1 的超晶胞用于计算(图 1),为确定截断能的合理取值,将 K 点取样值设置较大,计算中取为 7 × 7 × 1。以截断能为单一变量做收敛性测试,不同截断能下计算的单层石墨烯晶格能量如图 2 所示,综合考虑,选取截断能最优值为 420eV。以 K 点取样值为单一变量做收敛性测试,不同 K 点取样值下计算的单层石墨烯晶格能量如图 3 所示,综合考虑,选取 K 点取样值为 7 × 7 × 1。

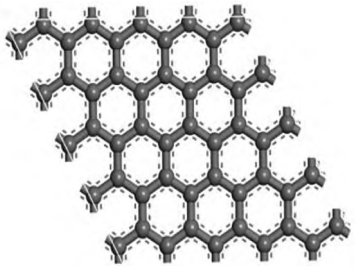


图 1　石墨烯超晶胞结构

Fig. 1 Graphene supercell structure

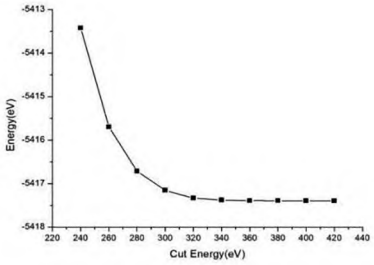


图 2　不同截断能下计算的单层石墨烯晶格能量

Fig. 2 Single – layer graphene lattice energy calculated at different cut energies

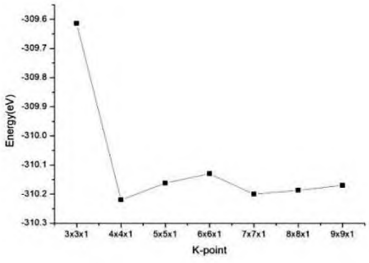


图 3　不同 K 点取样值下计算的单层石墨烯晶格能量

Fig. 3 Single – layer graphene lattice energy calculated at different K points

1.2 石墨烯结构优化

建立的石墨烯晶格边长 a = b = 2.456Å, c = 15Å,晶格角度 α = β = 90°, γ = 90°。其中晶格边长 c 是添加真空层后的长度,目的是排除其他层石墨烯对本层石墨烯的影响。在进行结构优化之前,结构的全部能量是 -309.61416eV,与此相对应的是进行优化之后得到的结构全部能量为 -309.61676eV,下降了 0.00260eV。结构优化后的晶格常数为 a = b = 2.4615 Å,陈斌溢[16]计算结果为2.4608 Å,燕绍九等[17]计算结果为 2.470Å,可见本文优化后的晶格常数较为准确。

1.3 金属镍建模和结构优化

金属镍晶格边长 a = b = c = 3.524 Å,晶格角度 α = β = γ = 90°,金属镍为标准的立方晶胞结构。金属镍的收敛性测试中,以不同动能截断值为单一变量做收敛性测试,不同截断能下计算的金属镍晶格能量如图 4 所示,综合考虑,选取截断能最优值为 340eV。不同 K 点取样值下计算的金属镍晶格能量如图 5 所示,综合考虑,选取 K 点最优值为 6 × 6 × 6,本文中关于金属镍的模拟计算截断能为 340eV,K 点取样值为 6 × 6 × 6。

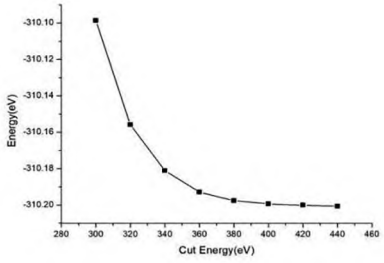


图 4 不同截断能下计算的金属镍晶格能量

Fig. 4 Metal nickel lattice energy calculated at different cut energies

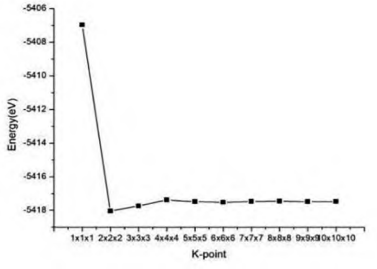


图 5 不同 K 点取样值下计算的金属镍晶格能量

Fig. 5 Metal nickel lattice energy calculated at different K points

在模拟计算前,需要对模型进行几何结构优化,获取初始导入晶体结构的低能构型;获取体系组成发生变化后晶体结构发生的变化,得到低能构型。根据收敛性测试数据,截断能设置为 340eV,K 点取样值设置为 6 × 6 × 6。在进行结构优化之前,结构全部能量是 -5417.51756eV,与它相对应的是经过结构优化之后的全部能量为 -5417.51787eV,全部能量减少了 0.00031eV。结构优化后的晶格常数为 a = b = c = 3.5341 Å,模型库中提供的金属镍晶格常数为 a = b = c = 3.524 Å,可见本文优化后的晶格常数较为准确。

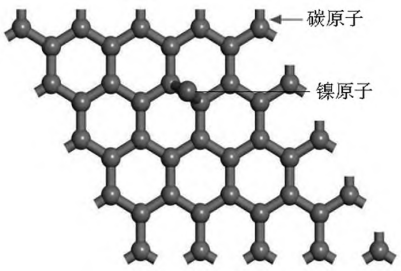
2 结果与讨论

2.1 石墨烯与金属镍结合强度及稳定性分析

对构建的吸附模型,进行结构优化,获取体系能量最小的状态。迭代精度收敛值为 2.0×10^{-6}eV/atom,所有原子力不超过 0.05eV/nm,自洽场循环收敛为 2.0×10^{-6}eV。真空层厚度 20Å,层间相互作用可忽略不计。计算过程中,设置截断能为 300eV,K 点取样值设置为 5 × 5 × 5,调用计算机 4 核并行计算。

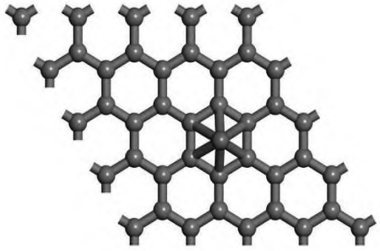
2.2 石墨烯吸附镍原子模型

石墨烯吸附镍原子模型是根据上一节构建的石墨烯为基础,在其基础上吸附一个镍原子,该镍原子在石墨烯上共存在三个吸附位置,分别为碳碳键上方的 B 位,六边形碳原子环中间的 H 位和碳原子上方的 T 位,具体吸附位置如图 6 所示。吸附模型中均包括 41 个碳原子和 1 个镍原子,将晶格常数扩大或缩小适当百分比来表征对模型施加拉伸或者压缩的程度。



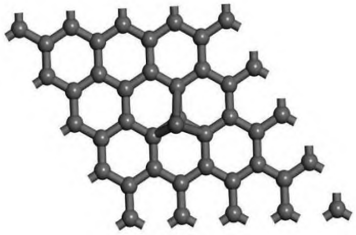
(a)B 位俯视图

(b)B 位正视图



(c)H 位俯视图

(d)H 位正视图



(e)T 位俯视图

(f)T 位正视图

图 6　石墨烯吸附镍原子模型

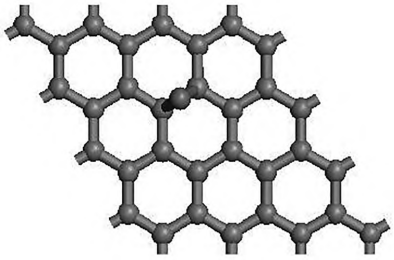
Fig. 6　Graphene adsorbed nickel atom model

2.3　石墨烯对镍原子吸附性能

对三种吸附结构进行结构优化计算,得到如图 7 所示的优化结果。从图 7 能够观察到,石墨烯的整体结构在经过石墨烯吸附镍原子后并未产生较大改变,仅是镍原子的位置发生改变,分别位于分别为碳碳键中心的上方,六边形碳原子环中心上方和碳原子正上方。其中位于 B 位和 T 位的镍原子吸附高度接近,而位于 H 位的镍原子吸附高度最低。吸附能是表征吸附性能的主要参数,由公式(1)所示。

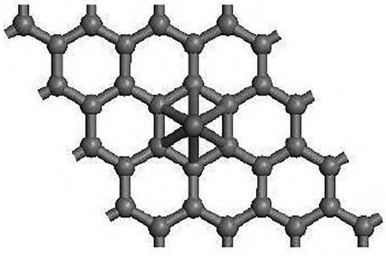
$$E_{ad} = E_{Ni} + (E_{Graphene} - E_{Ni+Graphene})/n \qquad (1)$$

石墨烯没有吸附镍原子前,碳碳键的键长均为 1.42 Å,分析优化后模型发现碳碳键键长发生变化,B 位碳碳键键长变为 1.446 Å,T 位碳碳键键长变为 1.437Å,H 位碳碳键键长变为 1.440 Å。在结构优化前,碳镍键键长是绘制时适当设置的,B 位吸附共有两个碳镍键,键长分别为:1.480 Å 和 4.442 Å,优化后碳镍键键长变为 1.945 Å;H 位共有五个碳镍键,键长分别为:1.969 Å,1.980 Å,2.001 Å,2.023 Å,2.044 Å,2.055 Å,优化后碳镍键键长变为 2.115 Å;T 位共有三个碳镍键,键长分别为:1.736 Å,1.898 Å,2.081 Å,优化后碳镍键键长变为 1.860 Å;优化后模型参数表格如表 1 所示。根据计算的碳镍键长以及吸附能可知,镍原子在石墨烯表面成键稳定,H 位吸附能最大,因此吸附高度最低。



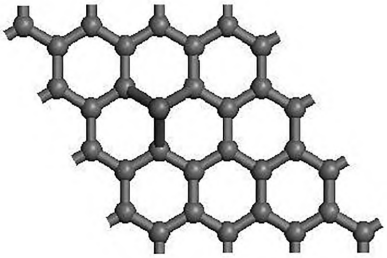
(a)B 位俯视图

(b)B 位正视图



(c)H 位俯视图

(d)H 位正视图



(e)T 位俯视图

(f)T 位正视图

图 7 结构优化后石墨烯吸附镍原子模型

Fig. 7 The optimized structure of graphene adsorbed nickel atom model

表 1 石墨烯在不同位置吸附镍原子的参数

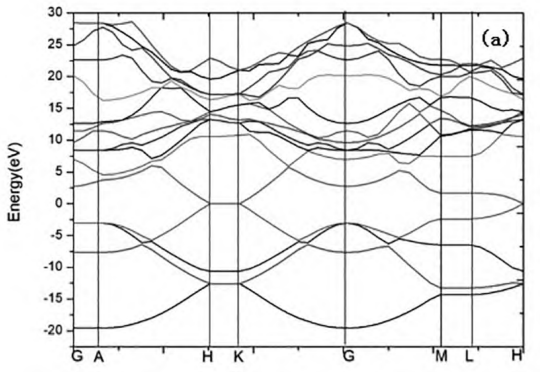
Table1 Parameters of graphene adsorbing nickel atoms at different locations

吸附位置	B 位	H 位	T 位
碳碳键键长(Å)	1.446	1.440	1.437
碳镍键键长(Å)	1.945	2.115	1.860
吸附能(eV)	3.702	4.056	3.626

2.4 石墨烯掺杂镍原子性能

2.4.1 态密度和能带对比分析

能带是研究固体中电子运动的理论基础,它由原子聚集成体,能级发生分裂,形成大量能量差别非常小的能级,最后形成近似连续的带,它为导体和非导体提供了理论说明。为分析材料电子结构的稳定性,获得了如图 8(a)和(b)所示的能带图,图中虚线表示费米(Fermi)能级的位置。从图(a)可以看出,价带顶和导带底重合,能隙宽度为 0eV,导带和价带没有重叠。但是从图(b)可以看出,导带的能带延展到价带,体现出较弱的金属性。石墨烯掺杂镍原子模型的能带交叉比未掺杂模型更密集,即未掺杂的模型能带兼并情况更少,未掺杂的石墨烯电子稳定性优于掺杂了镍原子的石墨烯。



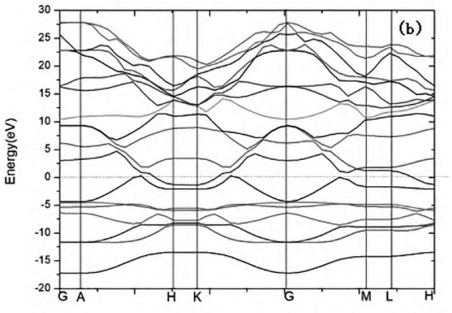


图 8 石墨烯掺杂镍原子的前后的能带对比

Fig. 8 Energy band comparison before and after graphene doping nickel atoms

态密度(DOS)图能够反映材料能隙特性,进而判断材料的稳定性,给出了石墨烯未掺杂和掺杂镍原子模型的态密度图,如图 9(a)和(b)所示。费米(Fermi)能级的位置如图中虚线所示。费米能级的位置和费米能级处态密度的数值 $N(E_F)$ 对材料的稳定性起到决定性作用,费米能级处态密度的数值 $N(E_F)$ 越小,材料结构稳定性越高,反之稳定性越低[18]。而石墨烯未掺杂镍原子时,费米能级处的态密度的 $N(E_F)$ 数值为 0.1927;石墨烯掺杂镍原子时,费米能级处的态密度的 $N(E_F)$ 数值为 1.0173。这说明了掺杂镍原子后,石墨烯的结构稳定降低。

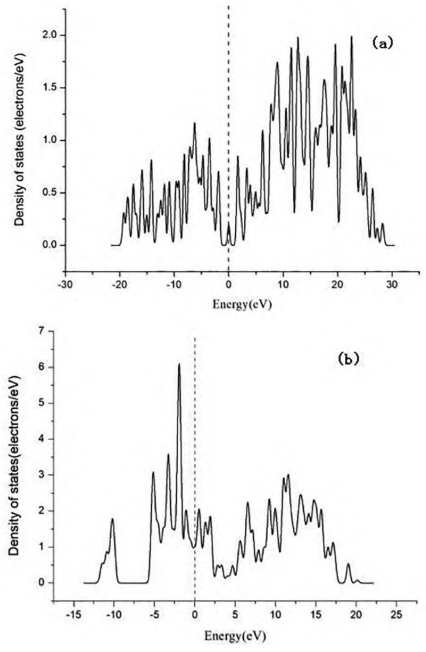
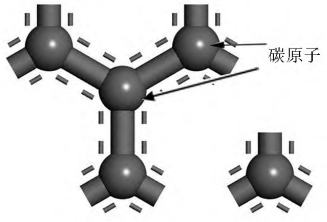


图 9 石墨烯掺杂镍原子的前后态密度对比

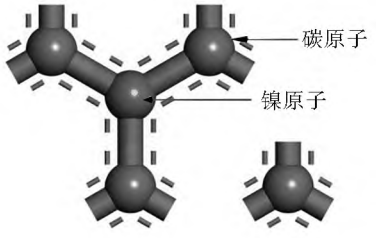
Fig. 9 Comparison of DOS before and after graphene doping nickel atoms

2.4.2 弹性常数计算和分析

弹性常数是结构材料中的一个最基本的参数,可以通过计算材料的弹性常数间接判断出材料的硬度和稳定性。为进一步研究石墨烯吸附镍原子材料的稳定性和力学特性,弹性常数采用 Stress – Strain 关系来拟合,它以矩阵形式存在,联系各向异性,广义弹性张量共有 21 个独立的常数在介质的应力和应变关系中,在计算中对优化后的稳定的晶体构型施加一定的应力,再分析应力应变的关系,进而得到材料的弹性常数,杨氏模量和泊松比等力学参数。石墨烯掺杂镍原子性质研究的模型如图 10 所示。未掺杂模型中有 5 个碳原子,掺杂模型中有 4 个碳原子和一个镍原子,掺杂比例为 20% 。



(a)未掺杂石墨烯模型



(b)石墨烯掺杂镍原子模型

图 10　石墨烯掺杂镍原子模型对比

Fig. 10　Comparison of graphene doped nickel atom models

表 2 为石墨烯掺杂镍原子前后杨氏模量和泊松比的对比。从该表可知,引入镍原子可以提高材料在各个方向的杨氏模量,但是不同方向的泊松比均下降,并且下降幅度巨大。表 3 为石墨烯掺杂镍原子前后弹性常数的对比。从该表可知,未掺杂的石墨烯弹性常数 C_{11} 为 507.16 GPa。与未掺杂的石墨烯对比,掺杂了镍原子的石墨烯的 C_{11},C_{22},C_{33},C_{44},C_{55},C_{12},C_{13},C_{23} 弹性常数均得到了提升,其力学性能增强。但是,根据 Born 弹性稳定性准则,搭建的掺杂石墨烯模型的弹性常数不满足晶体稳定性判据,故可以说明掺杂比例为 20% 时不能获得稳定的复合材料结构。

表 2　石墨烯掺杂镍原子前后杨氏模量和泊松比对比

(单位:GPa)

Table2 Comparison of Young's modulus and Poisson's ratio before and after nickel atom doping in graphene

掺杂情况	未掺杂	掺杂
杨氏模量(X)	–507.16	–1244.7
杨氏模量(Y)	–507.16	–1244.7
杨氏模量(Z)	–19.74	–131.22
泊松比 Exy	–21.88	–1.563
泊松比 Exz	–21.88	0.790
泊松比 Eyx	–800.32	1.563
泊松比 Eyz	1093.47	0.790
泊松比 Ezx	5.36	0.083
泊松比 Ezy	5.36	0.083

表 3　石墨烯掺杂镍原子前后弹性常数对比

(单位:GPa)

Table3　Comparison of elastic constants before and after doping nickel atoms in graphene

掺杂情况	未掺杂	掺杂
C_{11}	–507.16	653.12
C_{22}	–507.16	653.12
C_{33}	–19.74	–106.39
C_{44}	–21.88	–139.32
C_{55}	–21.88	–139.32
C_{66}	–800.32	–242.80
C_{12}	1093.47	1139.73
C_{13}	5.36	149.14
C_{23}	5.36	149.14

3　结论

本文运用第一性原理方法研究镍掺杂石墨烯复合材料的电子结构和力学特性,得出的主要结论如下:

(1)石墨烯经收敛性测试发现,截断能为 420eV,K 点取样值为 7×7×1 时计算效率最高。而金属镍计算中,截断能为 340eV,K 点取样值为 6×6×6 时最好。

(2)石墨烯结构优化后的晶格常数为 a = b = 2.4615 Å,金属镍结构优化后的晶格常数为 a = b = c = 3.5341 Å,与文献中的数据一致,说明理论计算的可靠性。

(3)石墨烯吸附镍原子的模型中,吸附高度依次为 H 位 < T 位 < B 位,吸附能大小依次为 H 位 > T 位 > B 位,吸附高度与吸附能成负相关。

(4)石墨烯以 20% 的原子数量比例掺杂镍原子后,弹性常数表现为各向异性,与掺杂前一致,并且掺杂的石墨烯 C_{11} 弹性常数由 507.16GPa 提升至 653.12GPa,力学性能增强。但是根据稳定性判据可知,该掺杂条件下结构不稳定。

参考文献:

[1]a. Feng Y, Bin D, Zhang K, et al. One - step synthesis of nitrogen - doped graphene supported PdSn bimetallic catalysts for ethanol oxidation in alkaline media[J]. RSC Adv, 2016, 6(23): 19314 - 19321.

[2]Guan Yuan - hao, Bai Jin, Hu Shao - zheng, et al. The effect of electronic transitions on the N2 photofixation ability of phosphorus doped g - C3N4 synthesized by microwave treatment[J]. J Mol Catal(China) 2022, 36(2): 180 - 189.

[3]Tan Jing - jing, Gao Kuan, Su Yi - hao, et al. Direct conversion of xylose to furfuryl alcohol over Ru/sulfonated graphene catalyst[J]. J Mol Catal (China), 2021, 35(2): 103 - 112.

[4]Matsuyama H, Nakamura J. Size optimization of a N - doped graphene nanocluster for the oxygen reduction reaction [J]. ACS Omega, 2022, 7(3): 3093 - 3098.

[5]Wang Y X, Rinawati M, Zhan J D, et al. Boron - doped graphene quantum dots anchored to carbon nanotubes as noble metal - free electrocatalysts of uric acid for a wearable sweat sensor[J]. ACS Appl Nano Mater, 2022, 5(8): 11100 - 11110.

[6]Han J, Wei W, Zhang C, et al. Engineering Graphenes from the Nano - to the Macroscale for Electrochemical Energy Storage[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2018, 1: 139 - 168.

[7]Sang - Hyung K, Hee L D, Cheolho P, et al. Nanocrystalline silicon embedded in an alloy matrix as an anode material for high energy density lithium - ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 395: 328 - 335.

[8]J. Zhou, L. Wang, R. Qin, J. Zheng, W. N. Mei, P. A. Dowben, S. Nagase, Z. X. Gao and J. Lu, J. Phys. Chem. C, 115, 51 (2011).

[9]J. Gebhardt, R. J. Koch, W. Zhao, O. Höfert, K. Gotterbarm, S. Mammadov, C. Papp, A. Gorling, H. P. Steinruck, Th. Seyller, arXiv, 1212.0212 (2012).

[10]李强,掺杂多层石墨烯的电子结构与介电性质研究,上海师范大学硕士论文,2013 年

[11]Zhang L, Xia Z. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen - doped graphene for fuel cells[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(22): 11170 - 11176.

[12]Song Z, Wang M, Wang Z, et al. Insights into heteroatom - doped graphene for catalytic ozonation: Active centers, reactive oxygen species evolution and catalytic mechanism [J]. Environ Sci Technol, 2019,53(9): 5337 - 5348.

[13]李善奇,李双明,于三三,氮、硼掺杂石墨烯活性位点及其在氧化反应中作用的研究进展,分子催化,2023,37(3):293 - 304

[14]王晓,黄生祥,罗衡,邓联文等,镍层间掺杂多层石墨烯的电子结构及光吸收特性研究,物理学报,2023,68(18):187301

[15]Rafique M, Shuai Y, Hussain N. First - principles study on silicon atom doped monolayer graphene. Physica E - Low - Dimensional Systems & Nanostructures. 2018; 95: 94 - 101

[16]陈斌溢,石墨烯/Ti 基复合材料界面性质和力学行为的原子尺度模拟[D].哈尔滨工业大学,2019.

[17]燕绍九,杨程,洪起虎,陈军洲,刘大博,戴圣龙.石墨烯增强铝基纳米复合材料的研究[J].材料工程,2014(04):1 - 6.

[18]HONG T, WATSON - YANG T J, FREEMAN A J, OUGCHIT, XU J H. Crystal structure, phase stability, and electronicstructure of Ti - Al intermetallics: TiAl3 [J]. Physical ReviewB, 1990, 41(18): 12462 - 12467.