

Imogolite 类纳米管直径单分散性密度泛函理论研究

王雅静 李桂霞 王治华 宫立基 王秀芳

Diameter monodispersity of imogolite-like nanotube: a density functional theory study

Wang Ya-Jing Li Gui-Xia Wang Zhi-Hua Gong Li-Ji Wang Xiu-Fang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 048101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.048101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.048101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I4>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的半经验哈密顿方法

Material modeling for large scale and complex nanostructures: A semi-empirical Hamiltonian method

物理学报.2015, 64(18): 187302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187302>

剪切形变对硼氮掺杂碳纳米管超晶格电子结构和光学性能的影响

Influences of shear deformation on electronic structure and optical properties of B N doped carbon nanotube superlattices

物理学报.2015, 64(14): 147304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147304>

$\alpha$ -碳锆炔稳定性及性质模拟

Molecular dynamics study on the stability and properties of  $\alpha$ -Cgeyne

物理学报.2014, 63(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207303>

La Ce Nd 掺杂对单层 MoS<sub>2</sub> 电子结构的影响

Effects of La Ce and Nd doping on the electronic structure of monolayer MoS<sub>2</sub>

物理学报.2014, 63(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067301>

Ag-ZnO 纳米复合热电材料的制备及其性能研究

Preparation and thermoelectric properties of Ag-ZnO nanocomposites synthesized by means of sol-gel

物理学报.2013, 62(9): 097301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097301>

# Imogolite类纳米管直径单分散性 密度泛函理论研究\*

王雅静<sup>1)</sup> 李桂霞<sup>1)†</sup> 王治华<sup>1)</sup> 官立基<sup>1)</sup> 王秀芳<sup>2)‡</sup>

1)(青岛农业大学理学与信息科学学院, 青岛 266109)

2)(西南交通大学峨眉校区, 峨眉 614202)

(2015年8月22日收到; 2015年11月14日收到修改稿)

采用密度泛函理论方法研究了三种 imogolite 类 (未取代、NH<sub>2</sub> 取代和 F 取代) 纳米管的直径单分散性及表面电荷的分布情况, 并从键长方面定性地解释了直径单分散性的原因. 我们给出了 IMO, IMO\_NH<sub>2</sub> 和 IMO\_F 的应变能曲线, 结果表明三种纳米管结构的最稳定管径值按照 IMO < IMO\_NH<sub>2</sub> < IMO\_F 的顺序递增, 而 imogolite 类纳米管直径单分散性是由于管径的增大导致内部 Si—O, Al—O 键与外部 Al—OH 键键长变化趋势相反造成的, 总之是内部 Si—O, Al—O 键和外部 Al—OH 键相互作用的结果. 此外, 对三种稳定的纳米管结构做了 Mulliken 布局分析, 并总结了纳米管直径变化对表面电荷的影响. 结果表明正电荷主要积聚在外表面, 而内表面则感应出负电荷, 同时随着纳米管直径的增大表面电荷逐渐增加, 揭示了表面电荷与管径大小的关系. 研究表明, 可以通过改变 imogolite 内表面不同的官能化取代来控制纳米管直径, 进而调节表面电荷的分布情况, 这在 imogolite 类材料的分子设计及应用方面有着重要意义.

**关键词:** imogolite, 密度泛函理论, 单分散性, Mulliken 电荷

**PACS:** 81.07.De, 73.22.-f

**DOI:** 10.7498/aps.65.048101

## 1 引言

Imogolite 纳米管由于其分子筛分<sup>[1]</sup>、气体存储<sup>[2-5]</sup>、无机催化载体<sup>[6-8]</sup>以及离子的封装和运输<sup>[9]</sup>等方面的潜在应用价值, 已经引起了人们的广泛关注. 1972年, Cardwick 等<sup>[10]</sup>首次确定了其化学组成为 (HO)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiOH, 并提出由于 gibbsite 片层结构 (Al(OH)<sub>3</sub>, 如图 1(a)) 一侧上的 OH 被 O<sub>3</sub>Si(OH) 官能团取代 (如图 1(b)), 从而引起了该侧 O—O 键的缩短, 最终导致了片层 gibbsite 弯曲, 形成了 imogolite 纳米管结构 (如图 2). 管内壁是硅氧四面体, 外壁是铝氧八面体; 内表面悬挂有 SiOH 原子团, 外表面悬挂有 AlOH 原子团, 因此 imogolite 具有较强的亲水性, 因此可以预测 imogo-

lite 在毒性吸收材料以及燃料储存材料等方面有着潜在的应用价值<sup>[11]</sup>. 此外, 由于 imogolite 内外功能化的表面, 水分子以及醇类小分子在其中的扩散现象也一直备受关注<sup>[12-14]</sup>.

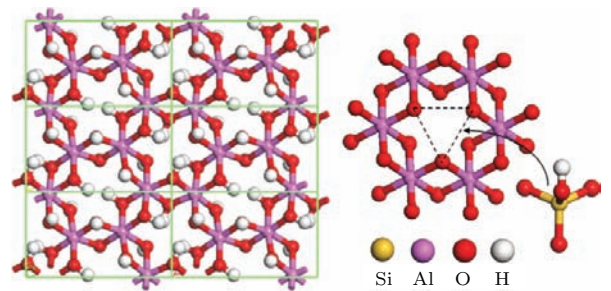


图1 (网刊彩色) Gibbsite 片层结构

Fig. 1. (color online) Lamellar structure of gibbsite.

\* 教育部“春晖计划”(批准号: Z2011120)、核废物与环境安全国防重点学科实验室开放基金(批准号: 13zxnk06)和宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室开放课题基金(批准号: JSWL2014KF01)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qdguixiali@126.com

‡ 通信作者. E-mail: wangxiufanghappy@163.com

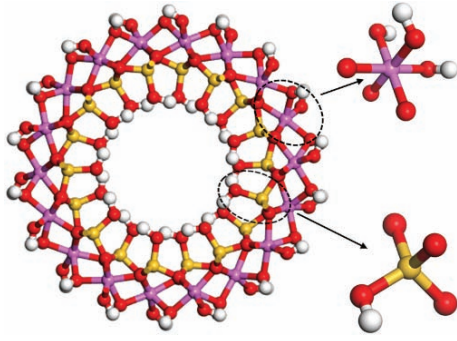


图2 (网刊彩色) Imogolite 纳米管结构

Fig. 2. (color online) Nanotube structure of imogolite.

目前国内的相关报道主要是对于 imogolite 的结构及合成方法等方面的研究. 1989年, 张天乐和王宗良<sup>[15]</sup>对我国首次发现于高岭土矿床中的 imogolite 进行了矿物学研究; 1997年, 王厚亮等<sup>[16]</sup>详细介绍了 imogolite 的结构, 并对其生成条件进行了归纳; 2007年, 杨慧娴和苏朝晖<sup>[17]</sup>在乙醇气氛下对 imogolite 液滴干燥时, 观察到了单根分散的 imogolite 纳米管, 证实了合成的 imogolite 纳米管长度具有多分散性. 而国内关于 imogolite 的性质计算及修饰改性方面的研究较少. 2015年, 马智<sup>[18]</sup>对硅铝酸盐纳米管材料 (imogolite 和 halloysite) 在有机改性方面的研究现状进行了综述分析, 指出有机改性剂不仅对硅铝酸盐纳米管的分散性、吸附释放特性、催化载体性质有所改善, 同时对纳米管自身的热稳定性及孔结构等方面也有非常大的影响.

在国外, imogolite 一直是研究的热点. 近几年, 无论是实验还是模拟方面都有很多关于 imogolite 的研究报道. 2014年, Lourenco 等<sup>[19]</sup>分别研究了单双壁 imogolite 纳米管 (Si 和 Ge) 的结构和电子性质, 并指出由于内部氢键的相互作用, 两类 imogolite 纳米管手性同样具有一定的选择性, 都表现为锯齿型. 同时 Park 等<sup>[20]</sup>成功合成了由甲基 ( $\text{CH}_3$ ) 取代的 imogolite 类纳米管 ( $\text{IMO\_CH}_3$ ), 并指出取代后的纳米管手性由原来的锯齿型转变为扶手型, 并且纳米管孔径也得到一定改善. 此外, González 等<sup>[21]</sup>采用分子动力学方法模拟了 imogolite 平面结构的自卷曲过程, 解释了 imogolite 纳米管的形成机理, 验证了管径的单分散性, 并提出最终的卷曲构型与温度有一定关系. 2015年, da Silva 等<sup>[22]</sup>采用 SCC-DFTB-D 方法对 imogolite 进行热处理进而导致了内表面有机硅烷的脱羟基效应, 结果表明脱羟基后的 imogolite 的杨氏模量减小而带

隙迅速增加, 并指出可以通过调控热处理的程度进而控制 imogolite 类材料的杨氏模量和带隙大小. 由于 imogolite 类材料周期单元包含的原子个数较多 (300 多个原子), 关于其电子性质及光学性质的计算一直受到限制, 这也是 imogolite 类材料在模拟计算方面亟待解决的问题. 2015年, Poli 等<sup>[23]</sup>首次利用 LS-DFT (linear-scaling density functional theory) 方法模拟了 imogolite 的结构及电子性质, 结果表明适当的截断能和截断半径的设置可以兼顾计算精度和计算效率, 指出 LS-DFT 在 imogolite 类材料理论研究方面是一种有效的计算方法.

在上述的诸多研究中, 人们发现无论是天然的还是人工合成的 imogolite 纳米管都具有固定的直径<sup>[24–26]</sup>, 即直径具有单分散性, 与合成条件无关. 这也是 imogolite 区别于其他纳米管的重要的特征之一, 使得 imogolite 在生产和应用方面有着独到的优势, 因此关于其单分散性的研究也一直是人们关注的热点.

由于 imogolite 管壁由 gibbsite 单元连接而成, 因此 imogolite 管径指数可以采用圆周上 gibbsite 的单元数 ( $N$ ) 来表征, 即圆周上 Si 原子的个数. 2002年, Tamura 小组<sup>[27]</sup>采用一种包含三体势的经验势函数, 利用分子动力学方法研究了  $N$  从 10 到 24 的 imogolite 纳米管的稳定性, 得到最稳定管径指数为  $N = 16$ , 并讨论了其单分散性的原因. 自此, 关于其单分散性的研究和报道层出不穷. 由于研究者所采用的具体计算方法不同, 不同的小组得到的 imogolite 最稳定管径值从  $N = 8$  到  $N = 16$  不尽相同<sup>[27–30]</sup>, 但都验证了其管径存在单分散性这一特征. 此外, 上述研究都尝试从不同的角度去解释 imogolite 管径出现单分散性的原因, 总体结论是一致的, 都归因于 imogolite 内外表面的功能化以及铝氧八面体和硅氧四面体的相互影响. 因此我们预测, 可以通过调节 imogolite 内表面的不同功能化结构从而有效地调控其管径尺寸, 而关于这方面的报道还很少, 尤其是通过密度泛函理论方法 (density functional theory, DFT) 来模拟研究 imogolite 内壁功能化取代对其最稳定管径值的影响, 目前还没有文献报道.

本文将 imogolite 内壁上的  $-\text{OH}$  分别替换为了  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{F}$  (分别记为  $\text{IMO\_NH}_2$ ,  $\text{IMO\_F}$ ), 采用 DFT 方法计算了  $N$  从 7 到 14 的纳米管应变能与管径的关系, 确定出了三种纳米管的最稳定管径

值,并分析了管径出现单分散性的原因;最后分析了取代前后纳米管的Mulliken电荷分布情况.

## 2 模型与计算方法

我们按照Sankar Naird的方法<sup>[31]</sup>构建了 $N$ 从7到14的imogolite纳米管结构来研究其管径的单分散性.本文探究的是一维无限长孤立纳米管,为了避免相邻纳米管的镜像作用,在侧向( $x, y$ 方向)均设置了大于15 Å的真空区域( $a = 60$  Å,  $b = 60$  Å),沿着管轴方向( $z$ 方向)采用周期性边界条件.

文中的所有计算都是基于DFT方法,交换关联势采用Perdew-Burke-Ernzerhof形式的广义梯度近似来描述<sup>[32]</sup>,采用数值原子轨道线性组合的方法来构造价电子的基组,采用的基组是双数值轨道基组加d轨道极化函数(DND).总能量收敛条件设置为 $2.0 \times 10^{-5}$  Ha,原子间最大作用力收敛于0.004 Ha/Å.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构优化

对于IMO, IMO\_NH<sub>2</sub>和IMO\_F的管状结构,由于体系中包含的原子个数较多,计算量较大,为了简化计算,我们假定纳米管的轴向周期( $c$ 值)不随管径( $N$ 值)的变化而变化.所以在结构优化过程中我们固定了 $a, b, c$ 三个方向上的晶格常数,只对结构的原子坐标进行优化.为了确定出合理的轴向周期,对于IMO纳米管我们以 $N = 9$ 的结构为例计算了纳米管能量随轴向周期 $c$ 的变化规律曲线,如图3所示.可以看出在 $c = 8.62$  Å处IMO能量出现极小值,这与Alvarez-Ramírez<sup>[33]</sup>计算的8.62 Å完全符合,与实验值8.4—8.5 Å<sup>[24,25]</sup>比较接近.这也验证了我们计算方法的正确性.按照同样的方法,我们确定出了IMO\_NH<sub>2</sub>和IMO\_F的最优轴向周期分别为8.61和8.66 Å,可见imogolite类材料的轴向周期大小与其内表面不同的功能化取代有一定关系.

对于IMO, IMO\_NH<sub>2</sub>和IMO\_F的平面结构(如图4),由于体系包含的原子较少,我们在优化结构时同时优化了原子坐标和晶格参数并计算其能量.为了避免层间镜像作用,在 $z$ 轴方向我们设置

了大于15 Å的真空区域,其他参数的设置与管状结构的计算相同.

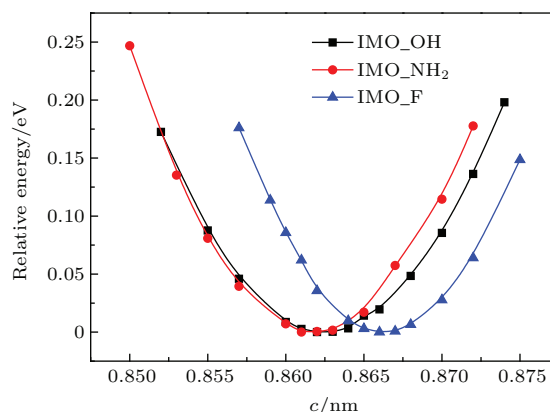


图3 (网刊彩色) 三种纳米管能量随轴向周期 $c$ 的变化  
Fig. 3. (color online) Three kinds of nanotubes energy curves with the axial period  $c$ .

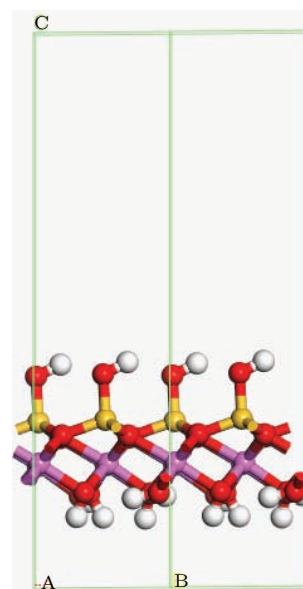


图4 (网刊彩色) IMO平面结构

Fig. 4. (color online) Plane structure of IMO.

### 3.2 单分散性的研究

我们分别计算了IMO, IMO\_NH<sub>2</sub>和IMO\_F平面结构以及 $N$ 从7到14的管状结构的能量,并定义纳米管应变能为纳米管能量与其平面结构能量的差值,如(1)式<sup>[34]</sup>.它反映了从一个片层结构弯曲为管状结构所需要的能量,应变能越低相应地纳米管结构就越稳定.

$$E_{\text{Strain}} = E_{\text{Tubule}} - E_{\text{Sheet}}. \quad (1)$$

优化后的IMO, IMO\_NH<sub>2</sub>和IMO\_F的应变能曲线如图5所示,横坐标为纳米管管径指数 $N$ ,

纵坐标为应变能能量. 图5中显示在  $N = 9$  处为IMO应变能极小值, 即  $N = 9$  为IMO的最稳定管径. 这与2009年Zhao等<sup>[32]</sup>报道的最稳定管径值9完全符合, 与Demichelis等<sup>[29]</sup>报道的最稳定管径10以及Lee等<sup>[28]</sup>报道的8非常接近. 这也进一步验证了我们计算方法的正确性. 而图5中IMO\_NH<sub>2</sub>和IMO\_F的应变能极小值则分别出现在  $N = 10$  和  $N = 11$  处, 较IMO的最稳定值  $N = 9$  管径均有一定的增加, 这是内表面—NH<sub>2</sub>和—F功能化取代导致的结果.

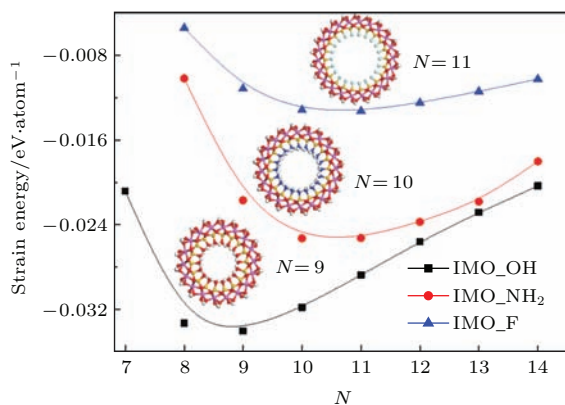


图5 IMO, IMO\_NH<sub>2</sub> 和 IMO\_F 的应变能曲线  
Fig. 5. Strain energy curves of IMO, IMO\_NH<sub>2</sub> and IMO\_F.

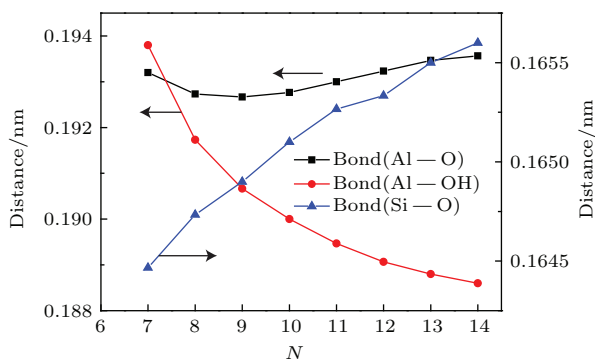


图6 IMO 纳米管键长随管径的变化  
Fig. 6. IMO nanotubes bond length change curves with diameter.

之前的研究表明, 键长大小与键能有着直接关系. 为了进一步揭示IMO, IMO\_NH<sub>2</sub>和IMO\_F管径单分散性的原因, 图6给出了IMO内部Si—O, Al—O键和外部Al—OH键键长随管径指数  $N$  的变化规律曲线. 由图6可以看出, 本文分析的结果与Zhao等<sup>[32]</sup>基于第一性原理的计算结果符合较好, 表明随着管径增大内部Si—O与Al—O键键长逐渐增加导致了应变能的增加, 而外部Al—OH键

键长则表现出递减趋势从而导致了应变能的减小. 所以, 二者的贡献和使得纳米管应变能必然存在一个极小值, 这就是imogolite类材料单分散性的成因. 图7和图8分别为IMO\_NH<sub>2</sub>和IMO\_F中各键长随管径指数的变化情况, 其规律与上述对IMO的分析相同.

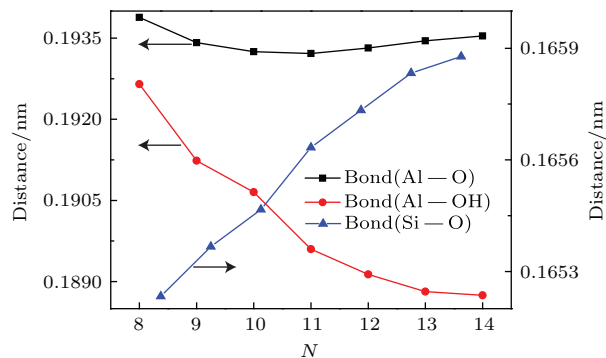


图7 IMO\_NH<sub>2</sub> 纳米管键长随管径的变化  
Fig. 7. IMO\_NH<sub>2</sub> nanotubes bond length change curves with diameter.

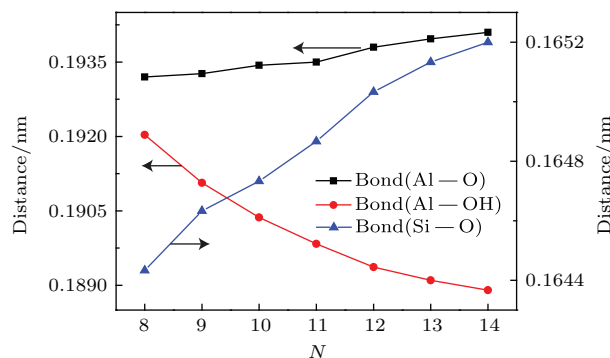


图8 IMO\_F 纳米管键长随管径的变化  
Fig. 8. IMO\_F nanotubes bond length change curves with diameter.

相对于本文以及Zhao等<sup>[32]</sup>基于第一性原理的计算, 一些基于分子动力学方法的模拟结果对于imogolite的单分散性则给出了不同的解释. Tamura小组<sup>[27]</sup>采用了一种包含三体势的经验势函数研究认为内部Si—O键的伸长和外部Al—Al键的缩短导致了imogolite的单分散性; Konduri等<sup>[31]</sup>基于CLAYFF<sup>[35]</sup>力场的动力学模拟表明内部的Si—O键能和Al—O键能变化趋势相反而导致了imogolite的单分散性; 而李丽娟<sup>[36]</sup>基于CATLOW势函数<sup>[37,38]</sup>的计算则显示Al—O和Al—OH键长变化趋势相反是其单分散性的主要原因. 可见分子动力学模拟中所采用的势函数种类直接决定了模拟结果, 上述的报道由于采用了不

同的势函数而得到的结果有所差异, 但都验证了 imogolite 直径单分散性这一特点. 其中李丽娟的报道与我们的结论比较接近, 都表明随着管径的增大 Al—O 和 Al—OH 键长变化趋势相反, 但从我们的计算结果可以看出, 内部 Si—O 键键长随着管径增大不断伸长, 可见 imogolite 类材料直径单分散性是内部 Si—O, Al—O 键与外部 Al—OH 键相互作用的总体结果, 并不仅仅是 Al—O 键和 Al—OH 键键长变化趋势相反造成的.

### 3.3 表面电荷分析

在 gibbsite 表面 OH 被 SiO<sub>3</sub>(OH) 取代形成 imogolite 管状结构的同时, 所引起的应力使得 Al—O 八面体和 Si—O 四面体发生形变, 此外 gibbsite 层的弯曲和内部 SiO<sub>3</sub>(OH) 的连接还会引起管的整体形变, 这些形变必然会引起电荷的重新分布, 从而产生表面电荷. 最早 Gustafsson 等<sup>[39]</sup>已经预测了 imogolite 的表面电荷的存在. 本文采用 DFT 方法基于 Mulliken 布局分析计算了 IMO, IMO\_NH<sub>2</sub>, IMO\_F 三种结构的局域电荷分布, 结果见表 1.

我们同样以 IMO 管为例对表 1 中的 Mulliken 电荷进行分析, 发现 IMO 外壁上 Al—O 八面体中的每一个 OH 平均带有 -0.490e 的负电荷, 每一个 Al 平均带有 +1.504e 的正电荷. Al 离子所带的正

电荷中一部分和外侧的 OH 成键, 剩余部分则形成了表面电荷, 所以每个 gibbsite 单元外表面电荷约为 +1.538e, 相应地内表面则有 -1.538e 的负电荷. 我们的结果和 Gustafsson 小组的预测、Guimarães 等<sup>[30]</sup>的 DFTB 计算结果以及 Li 等<sup>[40]</sup>的 DFT 计算结果是一致的, 都证明在管的外表面感应了微弱的正电荷, 内表面感应了负电荷. 但由于计算方法的区别, 所得到的表面电荷量可能会有差别. 用同样的方法我们分析了 IMO\_NH<sub>2</sub> 和 IMO\_F 两种结构的表面电荷分别为 +1.542e 和 +1.548e, 相对于 IMO 的 +1.538e 都略有增加, 这主要是由于修饰之后纳米管直径的变化引起的. 为了进一步揭示纳米管表面电荷与管径大小的关系, 我们统计了不同管径指数下三类 (IMO, IMO\_NH<sub>2</sub>, IMO\_F) 纳米管的表面电荷情况, 列于表 2.

表 1 不同结构的 Mulliken 电荷  
Table 1. Mulliken charge of different structures.

Tube	R/e	Si/e	O/e	Al/e	OH/e
IMO_OH	-0.408	1.802	-0.978	1.504	-0.490
IMO_NH <sub>2</sub>	-0.369	1.748	-0.975	1.506	-0.490
IMO_F	-0.449	1.824	-0.975	1.506	-0.488

注: R 代表纳米管内表面上的官能团分别为 OH, NH<sub>2</sub>, F; O 为内表面上同时连接 Si 四面体和 Al 八面体 Si—O—Al 上的 O; OH 指的则是外表面悬挂在 Al 八面体上的 OH.

表 2 不同管径时三种纳米管的表面电荷  
Table 2. Surface charge of the three structures in different diameter.

Tube	N							
	7	8	9	10	11	12	13	14
IMO/e	1.519	1.532	1.538	1.545	1.547	1.552	1.555	1.557
IMO_NH <sub>2</sub> /e	—	1.532	1.538	1.542	1.547	1.552	1.555	1.555
IMO_F/e	—	1.530	1.536	1.543	1.548	1.553	1.558	1.560

注: N 代表纳米管管径指数, 即圆周上 gibbsite 的单元数.

由表 2 可以看出, 随着管径的增大, 三种纳米管表面电荷量均表现出逐渐增大的趋势, 而同种管径的不同官能团取代对表面电荷影响很小, 可见纳米管直径的大小与表面电荷有着密切关系. 这是由于管径的增加意味着 gibbsite 片层的形变程度降低, 根据 Gustafsson<sup>[39]</sup>的预测, gibbsite 层的形变程度直接影响了电荷的分布情况. 所以我们可以通

过改变内表面不同的功能化取代来调节纳米管的直径, 进而可以调节表面电荷的分布情况. 这在离子的吸附和输运方面有着重要的意义.

## 4 结 论

本文采用 DFT 方法计算了 IMO, IMO\_NH<sub>2</sub>, IMO\_F 三种纳米管从 N = 7 到 14 的应变能曲线, 得到三种纳米管的最稳定管径值分别为 N = 9,

$N = 10$ ,  $N = 11$ . 然后我们又从键长方面定性地对 imogolite 类纳米管单分散性的成因进行了解释, 结果表明随着管径的增大, 外表面的 Al—OH 键逐渐缩短, 导致应变能降低, 而内表面的 Si—O, Al—O 键则逐渐伸长导致应变能升高, 因此必然存在某一管径使得应变能为极小值, 即管径具有单分散性. 最后我们对不同管径的三种纳米管结构进行了 Mulliken 布局分析, 得到了各原子的 Mulliken 电荷, 从而得到其表面电荷. 结果表明, 对于 IMO, IMO\_NH<sub>2</sub>, IMO\_F 三种结构, 外表面都感应出了微弱的正电荷, 内表面则感应出了负电荷, 并且表面电荷随着管径的增加均表现出逐渐增加的趋势, 揭示了表面电荷与管径大小的关系.

本文的研究表明, 可以通过改变 imogolite 内表面不同的的功能化取代来达到控制纳米管管径的目的, 进而调节内外表面电荷的分布. 这在气体的吸附、存储和离子的输运等方面都有着重要的指导意义.

## 参考文献

- [1] Sehgal R, Brinker C J, Huling J C 1995 *International Conference on Inorganic Membranes Worcester, USA, July 10-14, 1994* p101225
- [2] Bottero I, Bonelli B, Ashbrook S E, Wright P A, Zhou W Z, Tagliabue M, Armandi M, Garrone E 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 744
- [3] Zang J, Chempath S, Konduri S, Nair S, Sholl D S 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 1235
- [4] Kang D Y, Brunelli N A, Yucelen G I, Venkatasubramanian A, Zang J, Leisen J, Hesketh P J, Jones C W 2014 *Nat. Commun.* **5** 163
- [5] Zanzottera C, Armandi M, Esposito S, Garrone E, Bonelli B 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 20417
- [6] Nakagaki S, Wypych F 2007 *J. Colloid Interface Sci.* **315** 142
- [7] Ohashi F, Tomura S, Akaku K, Hayashi S, Wada S I 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 1799
- [8] Farmer V C, Adams M J, Fraser A R, Palmieri F 1983 *Clay Miner.* **18** 459
- [9] Su C, Harsh J B 1993 *Clays Clay Miner.* **41** 461
- [10] Cradwick P D G, Farmer V C, Russell J D, Masson C R, Wada K, Yoshinaga N 1972 *Nature* **240** 187
- [11] Foreign Trend 2006 *Modern Chemical Industry* **26** 71 (in Chinese) [国外动态 2006 现代化工 **26** 71]
- [12] Konduri S, Tong H M, Chempath S, Nair S 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 15367
- [13] Zang J, Konduri S, Nair S, Sholl D S 2009 *ACS. Nano* **3** 1548
- [14] Dvoyashkin M, Zang J, Yucelen G I, Katihar A, Nair S, Sholl D S, Bowers C R, Vasenkov S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 21350
- [15] Zhang T L, Wang Z L 1989 *Acta Petrol. Mineral.* **8** 347 (in Chinese) [张天乐, 王宗良 1989 岩石矿物学杂志 **8** 347]
- [16] Wang H L, Li J B, Huang Y, Zou A H 1997 *Mater. Rev.* **11** 34 (in Chinese) [王厚亮, 李建保, 黄勇, 邹爱红 1997 材料导报 **11** 34]
- [17] Yang H X, Su Z H 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 1719 (in Chinese) [杨慧娴, 苏朝晖 2007 科学通报 **52** 1719]
- [18] Ma Z, Zhu W J, Ding T, Qi X Z 2015 *J. Chin. Ceram. Soc.* **34** 1282 (in Chinese) [马智, 朱伟佳, 刘焕焕, 丁彤, 齐晓周 2015 硅酸盐通报 **34** 1282]
- [19] Lourenço M P, Guimarães L, Da Silva M C, de Oliveira C, Heine T, Duarte H A 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 5945
- [20] Park G, Lee H, Lee S U, Sohn D 2014 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **599** 68
- [21] González R I, Ramírez R, Rogan J, Valdivia J A, Munoz F, Valencia F, Ramirez M, Kiwi M 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 28227
- [22] da Silva M C, Dos Santos E C, Lourenço M P, Gouveia M P, Duarte H A 2015 *Front. Mater.* **2** 16
- [23] Poli E, Elliott J D, Hine N D M, Mostofi A A, Teobaldi G 2015 *Mater. Res. Innov.* **19** S272
- [24] Bursill L A, Peng J L, Bourgeois L N 2000 *Phil. Mag. A* **80** 105
- [25] Mukherjee S, Bartlow V M, Nair S 2005 *Chem. Mater.* **17** 4900
- [26] Koenderink G H, Kluijtmans S G, Philipse A P 1999 *J. Colloid Interface Sci.* **216** 429
- [27] Tamura K, Kawamura K 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 271
- [28] Lee S U, Choi Y C, Youm S G, Sohn D 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 5226
- [29] Demichelis R, Noël Y, D'Arco P, Maschio L, Orlando R, Dovesi R 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 10417
- [30] Guimarães L, Enyashin A N, Frenzel J, Heine T, Duarte H A, Seifert G 2007 *ACS. Nano* **1** 362
- [31] Konduri S, Mukherjee S, Nair S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 033401
- [32] Zhao M W, Xia Y Y, Mei L M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 14834
- [33] Alvarez-Ramírez F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 125421
- [34] Guimarães L, Pinto Y N, Lourenco M P, Duarte H A 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 4303
- [35] Cygan R T, Liang J J, Kalinichev A G 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 1255
- [36] Li L J 2008 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [李丽娟 2008 博士学位论文 (济南: 山东大学)]
- [37] Schröder K P, Sauer J, Leslie M, Richard C, Catlow A 1992 *Chem. Phys. Lett.* **188** 320
- [38] Sainz-Diaz C I, Hernandez-Laguna A, Dove M T 2001 *Phys. Chem. Miner.* **28** 130
- [39] Gustafsson J P 2001 *Clays Clay Miner.* **49** 73
- [40] Li L J, Xia Y Y, Zhao M W, Song C, Li J L, Liu X D 2008 *Nanotechnology* **19** 175702

# Diameter monodispersity of imogolite-like nanotube: a density functional theory study\*

Wang Ya-Jing<sup>1)</sup> Li Gui-Xia<sup>1)†</sup> Wang Zhi-Hua<sup>1)</sup> Gong Li-Ji<sup>1)</sup> Wang Xiu-Fang<sup>2)‡</sup>

1) (Science and Information College, Qingdao Agriculture University, Qingdao 266109, China)

2) (Emei Campus, Southwest Jiaotong University, Emei 614202, China)

( Received 22 August 2015; revised manuscript received 14 November 2015 )

## Abstract

The diameter monodispersity and the surface charge distribution of three imogolite-like nanotubes (not substituted (IMO), substituted by  $\text{NH}_2$  (IMO- $\text{NH}_2$ ), substituted by F (IMO-F)) are investigated using self-consistent periodic density functional theory, and the phenomenon of the monodispersity is explained qualitatively in terms of bond length. We assume that the axial length of the nanotube is constant and confirm it; the energetic minimum axial lengths of the three nanotubes increase in the sequence  $\text{IMO\_NH}_2 < \text{IMO} < \text{IMO\_F}$ , and are respectively 8.61, 8.62 and 8.66 Å. Then the energies for different nanotubes and lamellar structures are calculated. A series of strain energy curves of IMO, IMO- $\text{NH}_2$  and IMO-F are plotted based on calculations, and the results show that the energetic minimum diameters of these three nanotubes increase in the sequence of  $\text{IMO} < \text{IMO\_NH}_2 < \text{IMO\_F}$ , and are respectively  $N = 9, 10$  and  $11$ . In order to explain the diameter monodispersity, we have calculated the bond lengths of Si—O, Al—O and Al—OH three nanotubes and plotted the curves of length against diameter. Results show that the monodispersity can be attributed to the interaction between the energy increase resulting from the stretching of the Si—O, Al—O bonds in the inner wall, and the energy decreases caused by the shortening of the Al—OH bond in the outer wall. In a word, with the increase of tube diameter, the Si—O and Al—O bonds increase while the Al—OH bond decreases monotonically. Additionally, we have also calculated the Mulliken charge distributions of the three nanotubes with different diameter and analysed their surface charges. On this basis, we summarize the effect of diameter on surface charge. Results show that the main positive charges are accumulating on the outer surface while the negative charges are located on the inner region, and the outer surface charge increases gradually with the increase of the diameter of the nanotubes. The study indicates that the internal surface functional group has an effect on the axial length, diameter and surface charge of the imogolite-like nanotubes. We can control the nanotube diameter and surface charge distribution by changing different functional substitutes in the inner surface; it is significant in the molecular design and application of imogolite-like materials.

**Keywords:** imogolite, density functional theory, monodispersity, Mulliken charge

**PACS:** 81.07.De, 73.22.-f

**DOI:** 10.7498/aps.65.048101

\* Project supported by the Chunhui Project of Ministry of Education of China (Grant No. Z2011120), the Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, China (Grant No. 13zxnk06), the Yibin University Open Research Fund of Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, China (Grant No. JSWL2014KF01).

† Corresponding author. E-mail: [qdguixiali@126.com](mailto:qdguixiali@126.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [wangxiufanghappy@163.com](mailto:wangxiufanghappy@163.com)