

## Chinese Abstracts (中文摘要)

用神经网络方法拟合的反应体系 $H+CH_4 \leftrightarrow H_2+CH_3$ 的一个全局势能面 ..... 373

徐昕, 陈俊, 张东辉\* (中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室和理论与计算化学中心, 大连 116023)

**摘要:** 利用神经网络方法, 基于47783个高精度从头算能量点构建了反应体系 $H+CH_4 \leftrightarrow H_2+CH_3$ 的一个全局势能面. 通过大量的准经典轨线以及量子散射计算测试了势能面的收敛性质. 这个势能面对于拟合过程以及从头算点的数目都已经完全收敛, 拟合误差很小且比Shepard插值的势能面计算速度更快, 代表了此标志性质多原子反应体系最好的势能面.

**关键词:** 势能面, 神经网络, 从头算,  $CH_5$

## 磷酸二氢铵水溶液构型能和径向分布函数的分子动力学模拟 ... 380

王坤<sup>a,\*</sup>, 赵亚范<sup>a</sup>, 卢贵武<sup>b</sup>, 王玉良<sup>a</sup>, 陈菊娜<sup>a</sup>, 宿德志<sup>a</sup> (a. 海军航空工程学院基础部, 烟台 264001; b. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249)

**摘要:** 采用分子动力学模拟对不同温度下磷酸二氢铵水溶液的构型能和径向分布函数进行了研究. 磷酸二氢根被看作七节点模型, 铵离子被看作五节点模型, 而水分子则被看作简单点电荷模型. 在饱和温度附近, 体系局域粒子数密度有波动. 373~400 K的溶液势能增长缓慢表明磷酸二氢铵部分分解. 磷酸二氢根中的氧原子与铵离子中氢原子的径向分布函数在三种不同温度下呈现明显不同, 表明溶液中平均氢键数目随温度的变化明显改变. 温度对磷酸二氢根中的氢原子和氧原子的结合有一定的影响, 而在饱和溶液中有更多的生长基元产生.

**关键词:** 磷酸二氢铵溶液, 构型能, 径向分布函数, 分子动力学模拟

## EuS高压相变及其弹性和热力学性质 ..... 387

刘强, 彭枫\* (洛阳师范学院物理与电子信息学院, 洛阳 471022)

**摘要:** 采用平面波赝势密度泛函理论, 利用第一性原理的方法研究了EuS的晶体结构、高压相变以及弹性性质. 计算结果和实验值以及前人利用不同计算模型得到的理论值相吻合. 研究了EuS的弹性常数、弹性模量和弹性的各向异性等力学性质随压力变化的趋势. 同时研究了泊松比、德拜温度及纵波和横波的弹性波速随压力的变化趋势. 基于德拜模型, 进而研究了EuS在0~800 K和10~60 GPa下相变前后的热膨胀系数、热容、Grüneisen参数等热力学性质.

**关键词:** EuS, 第一性原理, 高压, 热力学性质

基于非金属掺杂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的均匀B-C-N三相单层 ..... 394

张娜<sup>a</sup>, 武晓君<sup>a,b,c,\*</sup> (a. 中国科学技术大学中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学量子信息与量子物理协同创新中心, 合肥 230026; c. 中国科学技术大学化学与材料科学学院与合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

**摘要:** 基于第一性原理方法计算, 通过在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中掺杂C、B和N原子, 预测了四种元素均匀分布的B-C-N三元单层材料. 除了B<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>单层材料是一个具有1.18 eV带隙的半导体, 其余三种C-B-N三元单层材料都是金属材料. 其中, B<sub>3</sub>C-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>是铁磁金属, 其净磁矩为0.57 μ<sub>B</sub>/原胞, 可用于构建自旋电子器件材料. 计算的形成能显示B-C-N三元体系具有较高的热稳定性.

**关键词:** 密度泛函理论, B-C-N三元单层, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

## 二元Ni-Al合金极端条件下的弹性和热力学性能: 全电子准谐波近似 ..... 399

罗永松, 仓玉萍, 陈东\* (信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

**摘要:** 通过在原子尺度上建模来研究Al、NiAl和Ni<sub>3</sub>Al合金在极端高温和高压下的点阵常数、弹性常数、弹性模量、泊松比和弹性各向异性因子等性质. 计算得到的弹性常数均满足相应的力学稳定条件. 由于NiAl和Ni<sub>3</sub>Al具有较高的B/G值, 在0~30 GPa内都属于延展性材料. 通过包含电子热运动对体系吉布斯自由能贡献的全电子准谐波近似方法, 得到了高温高压下Al、NiAl和Ni<sub>3</sub>Al合金的热膨胀系数、体积模量、热容和熵等. 计算值与已有的实验值和理论值符合较好.

**关键词:** 第一性原理, 热容, 体积模量, 德拜近似

Au-MgB<sub>2</sub>-Au纳米结点的负微分电阻效应 ..... 407

柳福提<sup>a,b,c</sup>, 程艳<sup>c,\*</sup>, 陈向荣<sup>c</sup> (a. 宜宾学院物理与电子工程学院, 宜宾 644000; b. 宜宾学院计算物理四川省高校重点实验室, 宜宾 644000; c. 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

**摘要:** 运用密度泛函理论结合非平衡格林函数的方法对MgB<sub>2</sub>直线原

子链与两半无限Au(100)电极构成纳米结点的电子输运特性进行了第一性原理计算. 在模拟Au-MgB<sub>2</sub>-Au纳米结点的拉伸过程中, 计算了结点在不同距离下的结合能与电导. 结果发现结点的Au-B键长为1.90 Å, B-Mg键长为2.22 Å时, 结合能最大, 结构最稳定, 此时结点平衡电导为0.51G<sub>0</sub> (G<sub>0</sub>=2e<sup>2</sup>/h). 通过计算投影态密度发现电子通过结点时主要是通过B、Mg原子的p<sub>x</sub>和p<sub>y</sub>电子轨道形成的π键进行传输的. 在-1.5~1.5 V的电压范围内, 结点的电流-电压近似为线性关系, 表现出类似金属的导电性质, 而当正负电压高于1.5 V时, 电流对称性逐渐减小, 即存在负微分电阻效应, 从不同电压下透射谱的变化对负微分电阻现象进行了分析与讨论.

**关键词:** 电子输运, MgB<sub>2</sub>原子链, 负微分电阻

## 四硝基并咪唑(TNAD)与一些含能材料混合体系熔点的分子动力学模拟 ..... 412

李小红<sup>a,b,\*</sup>, 居学海<sup>b,\*</sup> (a. 河南科技大学物理与工程学院, 洛阳 471003; b. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

**摘要:** 利用分子动力学模拟方法预测了TNAD/HMX、TNAD/RDX、TNAD/DINA和TNAD/DNP四种混合体系的熔点, 利用比容与温度的曲线拐点决定了四种混合体系的熔点. 结果是TNAD/HMX、TNAD/RDX、TNAD/DINA的熔点分别为500、536、488 K. 而TNAD/DNP体系没有明显的熔点, 表明此体系是不相容的. 利用熔点进一步预测了四种体系的相容性, 分析了它们的径向分布函数. TNAD与HMX、RDX、DINA和DNP之间的分子间相互作用是近距离相互作用, 且相容性越好, 分子间相互作用越强. 同时还分析了不同温度下的力场能.

**关键词:** 熔点, 分子动力学模拟, 径向分布函数, 四硝基并咪唑

## 范德华作用和静电作用下的二元粒子自组装 ..... 419

李燕<sup>a</sup>, 李华平<sup>b</sup>, 何学浩<sup>a,\*</sup> (a. 天津大学理学院化学系与天津化学化工协同创新中心, 天津 300072; b. 天津大学化工学院高分子科学与工程系, 天津 300072)

**摘要:** 采用简单粗粒化粒子模型, 通过郎之万动力学模拟研究了具有范德华作用和静电作用的二元粒子自组装. 研究发现, 通过改变粒子尺寸和粒子间作用强度, 二元粒子能够自发形成各种聚集结构, 如球形、堆叠层状与管状结构. 利用两性分子或两嵌段聚合物自组装理论, 解释了二元粒子聚集结构的形成规律. 当向溶液中加入反电荷离子时, 模拟表明粒子聚集结构在相图中的分布出现了明显偏移.

**关键词:** 排斥作用, 自组装, 二元粒子, 粒子动力学, 相图

## 钒酸铟分级结构微米花和纳米线的水热合成和可见光催化性能 ..... 428

林雪<sup>a,\*</sup>, 赵世铨<sup>b</sup>, 郭晓宇<sup>b</sup>, 高新<sup>b</sup>, 史久静<sup>b</sup>, 刘怡丽<sup>b</sup>, 翟宏菊<sup>a</sup>, 王庆伟<sup>b,\*</sup> (a. 吉林师范大学环境友好材料制备与应用教育部重点实验室, 四平 136000; b. 吉林师范大学化学学院, 四平 136000)

**摘要:** 采用水热法合成InVO<sub>4</sub>分级结构微米花和InVO<sub>4</sub>纳米线. FESEM结果表明, 通过控制水热反应参数可以获得不同形貌InVO<sub>4</sub>晶体. 利用可见光(λ>420 nm)照射下的罗丹明B降解实验评价了InVO<sub>4</sub>样品的光催化性能. 结果表明, InVO<sub>4</sub>的光催化活性比商用P25 TiO<sub>2</sub>高得多, 其中花状InVO<sub>4</sub>纳米结构光催化效率最高, 经可见光照射40 min, 罗丹明B溶液(3 μmol/L)的降解率可达100%. 同时还研究了结构和形貌对不同条件下制备的InVO<sub>4</sub>样品光催化活性的影响.

**关键词:** 光催化剂, 钒酸铟, 纳米线, 微米花, 可见光照射

## 利用多元醇共浸渍促进Ni/MCM-41催化剂的萘加氢活性 ..... 433

仇松柏, 翁育靖, 李玉萍, 马龙隆, 张琦, 王铁军\* (中国科学院广州能源研究所可再生能源和水合物重点实验室, 广州 510640)

**摘要:** 研究了利用乙二醇、甘油、木糖醇、山梨醇、葡萄糖多元醇共浸渍方法促进Ni负载在MCM-41载体上的萘加氢活性. 和传统的浸渍方法比较, 只要在硝酸盐的水溶液中添加适量的多元醇即可以提高金属活性中心和载体表面的相互作用, 导致5 nm以下超细NiO粒子的形成, 以及高分散的催化活性中心和异常高的催化活性; 零价Ni的纳米粒子从36.1 nm减少到5 nm以下, 同时萘的加氢活性取决于零价Ni纳米粒子的大小. 利用多元醇共浸渍制备的负载型催化剂表现出优异的催化活性, 即使在55 °C的低温环境中亦表现出100%的萘转化率.

**关键词:** Ni/MCM-41, 共浸渍, 萘加氢, 多元醇

纤维状TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光催化剂的制备及其光催化性能 ..... 439

马占营\*, 邓玲娟, 李小博, 范广\* (咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000)

**摘要:** 以 $C_{16}H_{36}O_4Ti$ 和 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 为原料, 以棉花纤维为生物模板, 合成了系列纤维状 $TiO_2/Bi_2O_3$ 光催化剂. 采用XRD、SEM、UV-Vis等测试技术对样品的相结构、形貌和吸光性能等进行了表征分析. 结果表明, 样品中的 $Bi_2O_3$ 为单斜相和四方相共存的混晶, 纤维长度达到毫米级, 直径为 $0.5 \sim 3 \mu m$ , 与纯的 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 相比, 纤维状 $TiO_2/Bi_2O_3$ 具有更强的可见光吸收性能. 亚甲基蓝的可见光降解实验表明, 与纯的 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 相比,  $TiO_2/Bi_2O_3$ 表现出更强的光催化降解能力, 其中22.84% $TiO_2/Bi_2O_3$ 可见光照射160 min对亚甲基蓝的降解率达到95%左右. 纤维状 $TiO_2/Bi_2O_3$ 光催化活性增强是其强可见光吸收和 $Bi_2O_3$ 与 $TiO_2$ 之间形成的异质结的协同作用的结果.

**关键词:**  $TiO_2/Bi_2O_3$ 纤维, 可见光, 异质结, 光催化

**钼掺杂对 $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 的氧渗透性能和化学稳定性的影响** 445  
宋春林<sup>a\*</sup>, 方曙民<sup>b\*</sup> (a. 西南大学材料与能源学部, 重庆400715; b. 美国南卡罗来纳大学机械工程, 卡来纳, SC 29208)

**摘要:** 研究了 $SrCo_{0.7}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ (SCFM)材料的相组成、微观结构、热膨胀系数、氧渗透性能和化学稳定性, 其结果和文献中的 $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF)做了对比. 通过EDTA-citric混合方法成功获得了纯相SCFM材料. SCFM材料在 $500 \sim 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 显示出比SCF材料更低的膨胀系数( $24 \times 10^{-6} \sim 29 \times 10^{-6}/\text{K}$ ), 表明其具有一种更稳定的结构, 尽管由于Mo掺杂造成其透氧率比SCF材料低, 但是SCFM的透氧率仍然维持在一个较高水平. 证实SCF中的Mo掺杂能够阻止晶格中的有序-无序转变, 提高了其在 $CO_2$ 下的化学稳定性.

**关键词:** 氧渗透,  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ , 化学稳定性, 钼

**表面活性剂修饰的CuCoMn催化剂催化合成低碳醇** ..... 450

张朝霞, 毕培燕, 姜沛汶, 李全新\* (中国科学技术大学化学物理系, 生物洁净能源安徽省重点实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 分别采用阳离子(十六烷基三甲基溴化铵, CTAB)、阴离子(十二烷基硫酸钠, SDS)、非离子(三嵌段共聚物, P123)三种不同类型的表面活性剂对CuCoMn基催化剂进行改性, 利用 $N_2$ 吸脱附、XRD、XPS、IR手段表征了催化剂的微观结构. 在生物质基合成气合成高醇中的应用研究表明, SDS修饰的CuCoMn催化剂表现出较高的CO转化率(29.7%), 而CTAB修饰的CuCoMn催化剂具有优良的高醇选择性(41.2%). 同时, 三种表面活性剂修饰的催化剂均不同程度地提高了高醇产率及其在醇产物中的比例. 由于CTAB修饰的催化剂具有孔径最大、形成的CuCoMn $O_4$ 尖晶石结构晶度最高、表面金属原子趋于低价态等特点, 这些性质与其良好的高醇合成反应性能有关. 在金属沉淀阶段加入CTAB得到的催化剂有利于形成高醇产物.

**关键词:** 高醇, 表面活性剂, 改性, CuCoMn催化剂

**钼掺杂的钙钛矿型钛酸盐基复合阴极高温电解水蒸气** ..... 457

章俊<sup>a</sup>, 谢奎<sup>a,b\*</sup>, 李远欣<sup>a</sup>, 齐文涛<sup>a</sup>, 阮聪<sup>a</sup>, 吴玉程<sup>a,b\*</sup> (a. 合肥工业大学材料科学与工程学院新能源系, 合肥 230009; b. 合肥工业大学先进功能材料与器件重点实验室, 合肥 230009)

**摘要:** 通过在氧化还原稳定的钙钛矿材料钛酸盐的B位晶格中掺杂具有氧化还原活性的钼元素提高固体氧化物电解池复合电极电催化性能. 研究发现, 钼元素成功取代钛酸盐B位的Ti/Nb. 掺杂后的样品的离子电导率在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的氧化气氛和还原气氛下的离子电导率分别提高了约1和0.5个数量级. 基于掺杂后的钛酸盐基复合阴极, 氧离子传导型固体氧化物电解池电解水蒸气的电流效率在有和无还原气体保护下分别提高了25%和30%.

**关键词:** 钙钛矿, 离子电导, 高温水蒸气电解, 氧离子传导, 固体氧化物电解池

**热致可逆变色的聚二炔/稀土离子纳米复合物** ..... 465

傅凯昱, 陈道勇\* (复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 将 $Dy^{3+}$ 或 $Sm^{3+}$ 掺杂到具有层状结构的10,12-二十五碳二炔酸(PCDA)纳米粒子中, 得到二炔酸/稀土离子(PCDA-RE)纳米复合物. 随后在稍微高于二炔酸熔点的温度下对PCDA-RE纳米复合物进行退火处理, 退火后的PCDA-RE纳米复合物发生拓扑聚合反应得到聚二炔酸/稀土离子(PDA-RE)纳米复合物. 虽然纯聚二炔酸的热致变色过程是不可逆的, 但是PDA-Sm纳米复合物和PDA-Dy纳米复

合物分别具有不完全和完全热致可逆变色的性能. 研究表明, PDA-RE纳米复合物的层间距为5.4 nm, 比纯聚二炔酸的层间距(4.7 nm)要大. 对于PDA-RE纳米复合物, 稀土离子和聚二炔酸之间的强相互作用是纳米复合物实现大部分或完全可逆变色的原因. 同时退火处理对实现聚二炔酸可逆变色非常重要, 因为退火处理消除了材料结构中的所有缺陷, 最终促使材料具有热致可逆变色性能.

**关键词:** 聚二炔, 稀土离子, 热致可逆变色, 热退火

**二氧化钒纳米棒的相变行为** ..... 471

罗莹<sup>a</sup>, 李明<sup>a</sup>, 李广海<sup>a,b\*</sup> (a. 中国科学院材料物理重点实验室, 安徽省纳米材料和纳米技术重点实验室, 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031; b. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

**摘要:** 研究了 $VO_2(M)$ 纳米棒的金属绝缘体相变(MIT)行为. 在 $VO_2(M)$ 纳米棒的DSC分析曲线上发现了两个MIT, 分别位于低温和高温区. 低温MIT总是伴随出现 $VO_2(B)$ 纳米棒, 而独立的高温MIT出现在纯 $VO_2(M)$ 纳米棒. 分析和讨论了这两个MIT的机制.

**关键词:** 二氧化钒, 纳米棒, 金属绝缘体相变

**相分离 $La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO_3$ 薄膜体系中的交换偏置效应** 475

李惠, 李林, 成龙, 梁海星, 曾长淦\* (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 在相分离 $La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO_3$ 薄膜体系中发现了大的交换偏置效应. 在4 K时, 交换偏置场的大小达到了约1 kOe. 交换偏置效应可能源自薄膜内禀的电子相分离特性或薄膜的表面效应. 交换偏置效应表现出强的温度、冷却磁场以及厚度依赖的关系.

**关键词:** 交换偏置, 相分离, 脉冲激光沉积, 锰氧化物, 锻炼效应

**Pt(111)电极上 $O_2$ 与 $OH_{ad}$ 的吸脱附及氧还原反应动力学** .... 479

杨帆, 廖玲文, 李明芳, 梅东, 陈艳霞\* (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 研究了Pt(111)电极在 $0.1 \text{ mol/L HClO}_4$ 溶液中 $O_2$ 吸附与 $OH_{ad}$ 脱附及氧还原反应的动力学. 研究发现 $OH_{ad}$ 的可逆吸脱附速率很快; 在氧还原的动力学或动力学与传质混合控制区, 恒电位下氧还原的电流随反应时间缓慢衰减, 在转速较大, 扫速较慢的情形下正向扫描过程中氧还原的电流总是明显低于逆向扫描的电流; Pt/ $0.1 \text{ mol/L HClO}_4$ 从 $O_2$ 饱和到 $O_2$ 耗尽, 其开路电位迅速从0.9 V增加到1.0 V. 结果表明, Pt(111)电极上 $O_2$ 解离生成 $OH_{ad}$ 速率很快, ORR过程中 $OH_{ad}$ 会在表面缓慢积累, 氧还原反应的动力学主要由反应 $OH_{ad}+H^++e \rightleftharpoons H_2O$ 的平衡热力学决定.

**关键词:** 氧还原反应, Pt(111)电极, 反应决速步, 动力学, 热力学平衡, 超电势

**原位聚合法制备凝胶型离子液体/PMMA聚合物电解质** ..... 485

李丽波<sup>a\*</sup>, 杨硕<sup>a</sup>, 李捷斯<sup>a</sup>, 国绍文<sup>b</sup> (a. 哈尔滨理工大学化学与环境工程学院, 绿色化工技术黑龙江省高校重点实验室, 哈尔滨 150040; b. 黑龙江工程学院机电工程学院, 哈尔滨 150040)

**摘要:** 采用原位聚合法制备了含有N-甲基、丙基哌啶双三氟甲磺酰亚胺离子液体的凝胶型聚合物电解质. 利用SEM和XPS测试了电解质膜与 $LiFePO_4$ 电极的界面状态, 充放电循环后, 在电解质膜与 $LiFePO_4$ 之间有一层薄膜, 这层薄膜中含有N和S元素. 结果表明, 随着充放电的不断进行, 凝胶型电解质中未聚合的甲基丙烯酸甲酯与电极表面的锂离子之间发生电子转移, 形成SEI膜, 至少要三个循环后才能形成稳定的SEI膜. 随着SEI膜的增厚, 放电容量增加, 阻碍了电子转移, 使系统更加的稳定. 在不同倍率下测试了凝胶型离子液体/PMMA聚合物电解质电池性能, 当充放电达到30个循环时, 0.2、0.5和1 C下电池比容量分别为132、128和120 mAh/g.

**关键词:** 原位聚合, 凝胶型, 电解质, 电化学

**钌在无水乙醇中的腐蚀** ..... 491

杨海平<sup>a\*</sup>, 唐望堂<sup>b</sup>, 李必慧<sup>a</sup> (a. 湖北工程学院化学与材料科学学院, 孝感 432000; b. 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用动电位极化、循环伏安、交流阻抗和扫描电镜等技术研究了钌在四乙基氯化铵(TEA)乙醇溶液中的腐蚀行为. 在循环伏安曲线的扫描初期, 电极表面因存在一薄层氧化物膜而使得电流密度缓慢增加. 后来钝化膜因受到氯离子的攻击而被击穿, 即点蚀. 扫描电镜图很好地显示出蚀孔的生长过程. 点蚀电位随着TEA浓度的增加而下降, 随着水含量的增加而上升. 在所研究的温度范围内, 电化学反应的活化能为36 kJ/mol. 所有电极电位下的交流阻抗图谱都包含两个时间常数, 钝化膜电阻和电荷传递电阻均随电极电位的增加而下降.

**关键词:** 无水乙醇, 电化学, 钌, 点蚀