

# Mg 原子修饰的封闭型六硼烷 $B_6H_6^{2-}$ 储氢性质的研究\*

卢其亮† 黄守国 李宜德

(安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230601)

(2013 年 6 月 18 日收到; 2013 年 7 月 30 日收到修改稿)

利用密度泛函理论的方法研究了 Mg 原子修饰的封闭型六硼烷  $B_6H_6^{2-}$  吸附氢的性能. Mg 可以稳定地结合在  $B_6H_6^{2-}$  上, 它可以吸附六个氢分子. 电荷转移所导致的 Mg 周围电场的增强和体系更大的偶极矩使得  $MgB_6H_6^{2-}$  比  $MgB_6H_6$  具有更好的储氢性能, 储氢密度达到 11.1 wt%, 氢分子的平均结合能在 0.23 eV/ $H_2$  至 0.34 eV/ $H_2$  之间. 结果表明可以通过控制金属-有机体系的电荷态来增强电场, 进而改善其储氢性能.

**关键词:**  $MgB_6H_6^{2-}$  团簇, 密度泛函理论 (DFT), 储氢性能, 电荷态

**PACS:** 36.40.-c, 82.20.Wt, 88.30.R-

**DOI:** 10.7498/aps.62.213601

## 1 引言

清洁可再生的氢能源被认为可以替代化石燃料成为新世纪最理想的能源, 因而成为世界各国的重要研究课题. 氢能源的一个具有非常挑战性的问题就是如何实现安全、低压、易循环和高密度的氢储存. 为此, 人们研究了许多的储氢材料, 包括金属氢化物、配位氢化物、化学氢化物、有机材料、金属有机骨架化合物等等<sup>[1-11]</sup>. 然而, 这些材料并不能满足上述所有的条件. 传统储氢方法如压缩或液化不仅在经济上不合算而且会带来安全问题. 在氢化物中, 氢原子通过化学成键被紧紧的束缚在基体上, 必须在高温下才能使氢原子脱附. 而氢原子通过范德瓦尔斯力的物理吸附, 由于吸附强度很弱, 很难在室温条件下操作. 因此, 对于一个可在常温常压下可循环操作具有实际应用价值的储氢材料而言, 氢分子的吸附强度应当介于物理吸附和化学吸附中间, 对应的结合能应当在 0.2 至 0.6 eV/ $H_2$  之间<sup>[6,12,13]</sup>.

纳米团簇由于比表面积大, 能吸附很多的氢分子, 近年来得到许多研究者的关注, 如金属覆盖的碳富勒烯以及 BN, Si 和 B 等笼形的团簇<sup>[14-23]</sup>. 这些研究工作给出了氢分子吸附的两种机理. 一种是氢分子通过电场与偶极相互作用吸附在基体上, 比如碱或碱土金属覆盖的  $C_{60}$ ,  $B_{80}$  和  $Si_{60}$  最多可吸附 92 个氢分子, 结合能小于 0.4 eV/ $H_2$ <sup>[16,17,20,21]</sup>, 相应的重量密度达到 12.8 wt%. 另一种机理是通过  $H_2$  分子的与过渡金属原子之间的轨道杂化而束缚在基体上<sup>[18,24-26]</sup>, 比如笼形的  $B_{80}$  可以吸附 72 个氢分子, 重量密度达到 10.5 wt%. 然而, 这些纳米材料的质量比  $H_2$  分子大很多, 不利于提高储氢密度.

如果能找到更轻的基体材料或增强基体所产生的电场, 就可以显著的提高储氢密度<sup>[27,28]</sup>.  $B_6H_6^{2-}$  是已知封闭型硼烷家族中最小的一员, 如果它能吸附多个氢分子, 则可以达到很高的储氢密度. 本文将研究 Mg 修饰的  $B_6H_6^{2-}$  储氢性质以及如何提高储氢密度. 将着重分析下列问题: 1) 这个体系能吸附多少个  $H_2$  分子? 2)  $H_2$  分子的吸附强度如何? 3)  $H_2$  分子的吸附机理是什么?

\* 安徽省自然科学基金 (批准号: 090414186)、安徽省教育厅自然科学基金重点项目 (批准号: KJ2010A029) 和安徽大学 211 工程学术创新团队项目资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qllufd@vip.sina.com

## 2 计算方法

所有的计算都是运用基于密度泛函理论的 DMol3 软件包来完成的<sup>[29]</sup>. 在广义梯度近似 (GGA) 中, 采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的密度泛函<sup>[30]</sup>. 运用极化的双数值原子基组 (DNP) 完成全电子自旋无限制的计算. 总能量和电荷密度的收敛标准设置为  $10^{-5}$  a.u., 几何结构优化的收敛标准设置为力变化和原子位移分别小于 0.004 Hartree/Å 和 0.005 Å (1 Hartree = 27.21 eV). 为了确保计算收敛, 轨道计算中使用的 smearing 标准为 0.0544 eV. 为了和 GGA 的结果进行对比, 还同时使用 Perdew-Wang (PWC) 泛函的局域密度近似 (LDA)<sup>[31]</sup>. 运用振动频率分析判断各种优化结构是否处于稳定态而非过渡态结构, 在 Dmol3 软件包中, 频率是通过有限差分来评估的.

为了验证本文计算方法的可信性, 我们把  $B_6H_6^{2-}$  和  $H_2$  的计算结果与文献的结果进行了对比. 计算得到的 B-B 和 B-H 键长分别 1.738 和 1.237 Å, 与更高精度的计算结果一致<sup>[32]</sup>. 在 GGA 水平上得到的  $H_2$  分子的键长和结合能分别为 0.748 Å 和 4.553 eV, 与实验值 0.741 Å 和 4.533 eV<sup>[33]</sup> 符合得很好. LDA 给出的相应结果则分别为 0.762 Å 和 4.928 eV.

## 3 结果与讨论

$B_6H_6^{2-}$  可以结合一个 Mg 原子形成  $MgB_6H_6^{2-}$ , 也可以结合一个  $Mg^{2+}$  离子而形成中性的  $MgB_6H_6$ , 图 1 给出了二者的结构. 对于  $MgB_6H_6$ , Mg-B 键长约为 2.24 Å, Mg 的结合能为 2.01 eV. 而对于  $MgB_6H_6^{2-}$ , Mg-B 键长则分别为 2.77, 2.82 和 2.86 Å, Mg 原子的结合能为 1.16 eV, 这个值比中性的值小, 但仍然有足够的束缚强度保证  $MgB_6H_6^{2-}$  的稳定性.

首先分析  $H_2$  分子在  $MgB_6H_6$  上的吸附情况, 在图 2 中给出了优化后  $MgB_6H_6(H_2)_3$  的结构.  $H_2$  以侧身的形式吸附在 Mg 原子上, 其几何中心和 Mg 的连线与氢分子轴垂直, Mg-H 的距离在 2.32 到 2.48 Å 之间变化. 氢分子的 H-H 键长为 0.757 Å, 比自由态氢分子的键长有所增大. 每个  $H_2$  分子的

平均结合能 ( $E_a$ ) 和连续吸附能 ( $E_s$ ) 定义为<sup>[24]</sup>

$$E_a = \{E[MgB_6H_6^z] + nE[H_2] - E[MgB_6H_6^z(H_2)_n]\} / n, \quad (1)$$

$$E_s = E[MgB_6H_6^z(H_2)_{n-1}] + E[H_2] - E[MgB_6H_6^z(H_2)_n], \quad (2)$$

这里的  $E(\dots)$  分别表示  $MgB_6H_6^z$ ,  $H_2$ ,  $MgB_6H_6^z(H_2)_{n-1}$  和  $MgB_6H_6^z(H_2)_n$  体系的电子总能量,  $z = 0, 2-$  为电荷态,  $n$  为  $H_2$  分子的个数. 表 1 中给出了计算所得到的  $E_a$  和  $E_s$ . 对于中性的  $MgB_6H_6$ , 当  $n \leq 3$  时, 二者均随着  $H_2$  分子数目  $n$  的增加而增加. 第 4 个和第 5 个 (表中未列出)  $H_2$  分子的连续吸附能仅有 0.01 eV 左右, 这个数值已经在计算的误差范围内. 第 4 个  $H_2$  分子已经开始远离 Mg 原子, 其 Mg-H 的距离为 3.30 Å (其他 3 个  $H_2$  分子的 Mg-H 仍保持在 2.32 Å 左右), 而第 5 个  $H_2$  分子的 Mg-H 值更是增长到 3.60 Å, 这两个值均比  $MgB_6H_6(H_2)_3$  的值大得多. 这意味着 Mg 最多只能吸附 3 个  $H_2$  分子, 相应的储氢量只有不到 6 wt%.  $MgB_6H_6(H_2)_3$  的平均结合能只有不到 0.10 eV, 而 LDA 的结果也只有 0.23 eV, 比较小的结合能表明氢的储存必须在低温以及一定的压强下进行. 可见, 中性的  $MgB_6H_6$  储氢性能比较差.

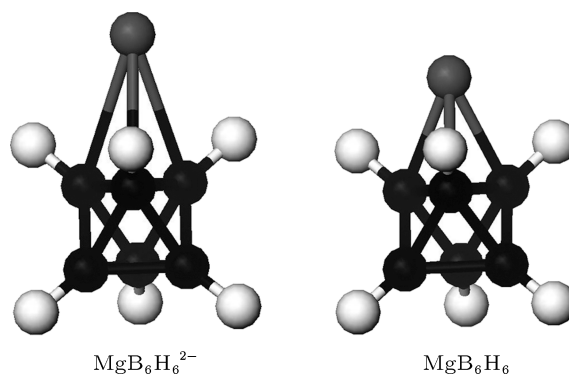


图 1  $MgB_6H_6^{2-}$  和  $MgB_6H_6$  的结构 (黑色球为 B 原子, 浅黑色球为 Mg 原子, 白色球为 H 原子)

下面我们分析  $MgB_6H_6^{2-}$  吸附  $H_2$  分子的情况. 图 2 中给出了  $MgB_6H_6^{2-}(H_2)_n$  的结构. 在  $MgB_6H_6^{2-}H_2$  中,  $H_2$  是以面对面的形式位于 Mg 的正上方, Mg 与最近的 H 原子之间的距离为 3.15 Å. 对于  $n = 2$  和 3,  $H_2$  分子均匀的分布在 Mg 的斜上方. 而对于  $n = 4-6$ , 它们的最稳定结构均是一个  $H_2$  位于 Mg 的正上方, 其余的  $H_2$  是以面对面的形式位于 Mg 的斜上方. 在  $MgB_6H_6^{2-}(H_2)_6$  中, Mg

与最近的 H 原子之间的距离在 3.33 Å 左右, 而 Mg 距离其正上方的 H 原子的距离为 3.47 Å. 这六个  $\text{H}_2$  分子的 H-H 键长均为 0.770 Å 左右, 比自由态  $\text{H}_2$  分子的值大. 从表 1 可以看出对于  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$ ,  $E_a$  和  $E_s$  都随着  $\text{H}_2$  分子数目  $n$  的增加而逐步下降. 还可以看出, 第 7 个和第 8 个 (表中未列出)  $\text{H}_2$  分子的连续结合能已经很小, 分别只有 0.058 eV 和 0.025 eV, 吸附强度相当的弱, 将不予考虑, 这说明

Mg 最多可以吸附六个  $\text{H}_2$  分子, 相应的储氢密度达到 11.1 wt%, 这个值远高于中性  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  的储氢密度.  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}(\text{H}_2)_6$  中  $\text{H}_2$  分子的平均结合能在 0.23 eV (GGA) 至 0.34 eV (LDA) 之间, LDA 给出的结果要比 GGA 的值要大. 众所周知, LDA 通常会高估, 而 GGA 则低估系统的结合强度 [21,34–36], 因此实际的结合能应当介于二者之间, 吸附强度处于理想的 0.2 至 0.6 eV/ $\text{H}_2$  区间.

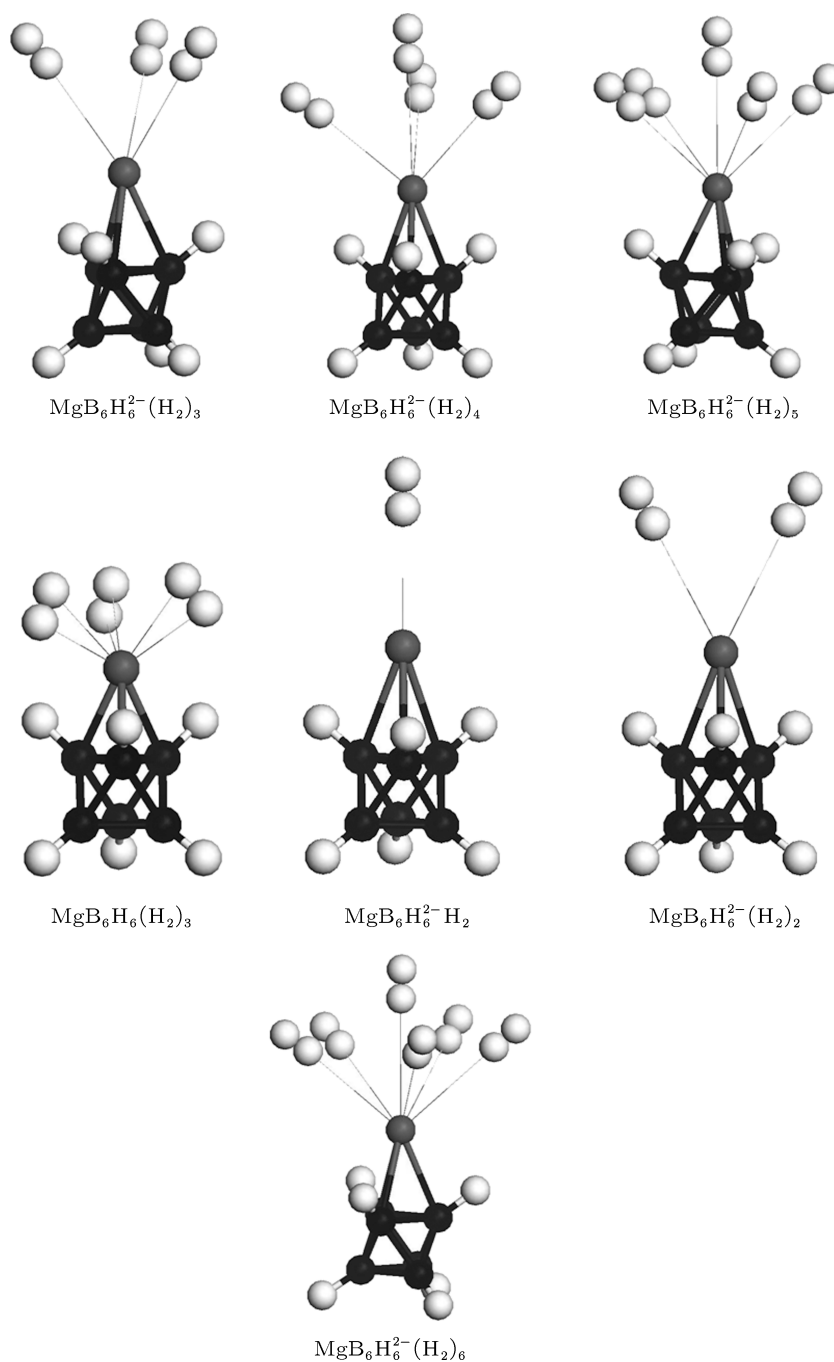


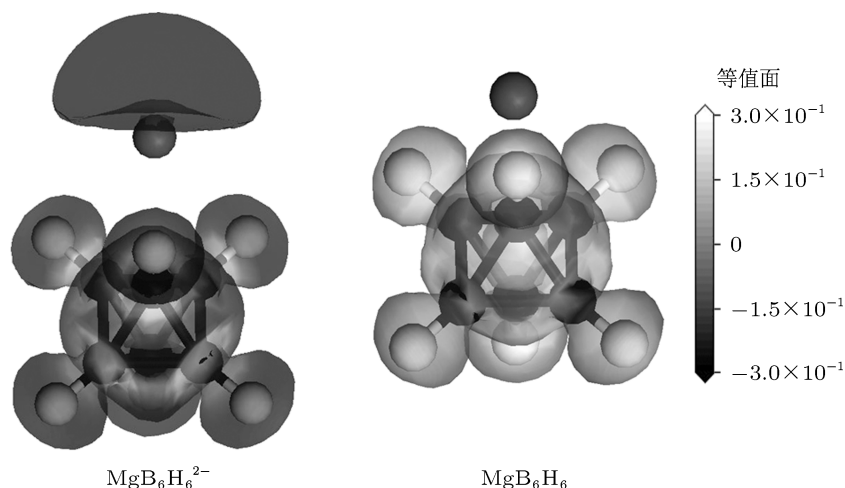
图2  $\text{MgB}_6\text{H}_6(\text{H}_2)_3$  和  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}(\text{H}_2)_n$  ( $n=1, 6$ ) 的结构 (黑色球为 B 原子, 浅黑球为 Mg 原子, 白色球为 H 原子)

表1  $\text{H}_2$  分子的平均结合能 ( $E_a$ ) 和连续吸附能 ( $E_s$ )

	$E_a/(\text{eV}/\text{H}_2)$		$E_s/(\text{eV}/\text{H}_2)$	
	GGA	LDA	GGA	LDA
$\text{MgB}_6\text{H}_6(\text{H}_2)_n$				
1	0.073	0.194		
2	0.085	0.204	0.097	0.214
3	0.097	0.231	0.120	0.285
4			0.010	0.211
$\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}(\text{H}_2)_n$				
1	0.410	0.508		
2	0.343	0.463	0.276	0.417
3	0.311	0.444	0.246	0.406
4	0.274	0.399	0.165	0.266
5	0.251	0.367	0.156	0.238
6	0.234	0.344	0.152	0.226
7			0.058	0.133

Mulliken 布居分析显示, 在  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  中, Mg 带有  $-0.34e$  的电荷, 部分电子从  $\text{B}_6\text{H}_6$  转移到 Mg 上. 而在中性的  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  中, Mg 则是带有  $+0.55e$  的电荷, 部分电子从 Mg 转移到  $\text{B}_6\text{H}_6$  上. 电荷的转移使得  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  和  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  均具有一定的偶极矩, 并在 Mg 的周围产生一个电场. 采用有限场方法得到二者的偶极矩分别为 11.25 Debye 和

9.18 Debye ( $1 \text{ Debye} = 3.335564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ), 负电性的  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  具有更大的偶极矩. 图 3 给出了  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  和  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  静电势等值线图. 可见二者之间有巨大的差异,  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  中 Mg 周围有很强的势场, 而在  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  中 Mg 周围的势场则很弱. 布居分析显示, 吸附的  $\text{H}_2$  分子中的每个氢原子都带有一定量的电荷. 由于  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  中 Mg 周围的电场是由负电荷激发的, 靠近 Mg 的氢原子带正电, 而远离的氢原子则带负电, 这导致  $\text{H}_2$  分子上有一定的电偶极矩.  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  和  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  通过电荷-偶极以及偶极-偶极相互作用束缚  $\text{H}_2$  分子. 由于受电场影响和  $\text{H}_2$  分子之间的相互排斥所导致的空间限制, Mg 原子周围吸附  $\text{H}_2$  分子的数量存在饱和性. 对于中性的  $\text{MgB}_6\text{H}_6$ , Mg 周围的电场比较弱,  $\text{H}_2$  的存在会对电场有比较大的扰动, 其连续吸附能的变化没有规律, 最多只能吸附三个  $\text{H}_2$  分子. 而在  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  中, Mg 周围的电场比较强,  $\text{H}_2$  分子对电场的扰动比较小, 则可以在 Mg 周围有限的空间内最多容纳六个  $\text{H}_2$  分子.  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  更大的偶极矩以及由于电荷转移而增强的电场使得它比中性的  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  具有更好的储氢性能. 这说明可以通过控制体系的电荷态来实现电场增强, 进而改善储氢性能.

图3  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  和  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  静电势等值线图 (等值线为  $0.01 \text{ electron}/\text{\AA}^3$ )

#### 4 结论

本文运用密度泛函理论的广义梯度近似研究了 Mg 原子修饰的封闭型六硼烷  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$  的储氢性质. 研究表明: Mg 能够稳定的吸附在  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$

上; 在中性的  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  中, Mg 只能吸附三个  $\text{H}_2$  分子, 而在  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  中则可以吸附六个  $\text{H}_2$  分子, 平均结合能在  $0.23 \text{ eV}$  至  $0.34 \text{ eV}$  之间, 储氢密度则可以达到  $11.1 \text{ wt}\%$ . 电荷转移引发的电场增强和更大的偶极矩使得  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  比  $\text{MgB}_6\text{H}_6$  具有更好的储

氢性能. 电场可以通过体系的电荷态进行控制, 通过增强电场和选择更轻的基体, 可以大幅度的提高

储氢密度. 本文的研究为设计更好性能的高密度储氢材料提供一定的参考.

- 
- [1] Orimo S, Nakamori Y, Eliseo J R, Züttel A, Jensen C M 2007 *Chem. Rev.* **107** 4111
  - [2] Hamilton C W, Baker R T, Staubitz A, Manners I 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 279
  - [3] Struzhkin V V, Militzer B, Mao W L, Mao H K, Hemley R J 2007 *Chem. Rev.* **107** 4133
  - [4] van den Berg A W C, Areán C O 2008 *Chem. Commun.* **6** 668
  - [5] Weber J, Antonietti M, Thomas A 2008 *Macromolecules* **41** 2880
  - [6] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D T, Kim J, O'Keeffe M, Yaghi O M 2003 *Science* **300** 1127
  - [7] Rowsell J L C, Yaghi O M 2005 *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 4670
  - [8] Fichtner M 2005 *Adv. Eng. Mater.* **7** 443
  - [9] Andrievski R A 2007 *Phys. Usp.* **50** 691
  - [10] Bhihia M, Lakhala M, Labrimb H, Benyoussef A, El Kenza A, Mounkachi O, Hlil E K 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097501
  - [11] Ruan W, Xie A D, Yu X G, Wu D L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 116801
  - [12] Han S S, Goddard W A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8422
  - [13] Zhao Y F, Kim Y H, Dillon A C, Heben M J, Zhang S B 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 155504
  - [14] Sun Q, Wang Q, Jena P 2005 *Nano Lett.* **5** 1273
  - [15] Li H, Ihm J, Cohen M L, Louie S G 2010 *Nano Lett.* **10** 793
  - [16] Sun Q, Jena P, Wang Q, Marquez M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9741
  - [17] Yoon M, Yang S Y, Hicke C, Wang E G, Geohagan D, Zhang Z Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206806
  - [18] Zhao Y F, Lusk M T, Dillon A C, Heben M J, Zhang S B 2008 *Nano Lett.* **8** 157
  - [19] Chandrakumar K R S, Ghosh S 2008 *Nano Lett.* **8** 13
  - [20] Lan J H, Cao D P, Wang W C 2009 *ACS Nano* **3** 3294
  - [21] Li M, Li Y, Zhou Z, Shen P, Chen Z 2009 *Nano Lett.* **9** 1944
  - [22] Li J L, Hu Z S, Yang G W 2012 *Chem. Phys.* **392** 16
  - [23] Gopalsamy K, Prakash M, Kumar R M, Subramanian V 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 9730
  - [24] Wu G, Wang J, Zhang X, Zhu L 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 7052
  - [25] Zhang Y, Zheng X, Zhang S, Huang S, Wang P, Tian H 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **7** 12411
  - [26] Huang H S, Wang X M, Zhao D Q, Wu L F, Huang X W, Li Y C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 073101 (in Chinese) [黄海深, 王小满, 赵东秋, 伍良福, 黄晓伟, 李蕴才 2012 物理学报 **61** 073101]
  - [27] Ruan W, Luo W L, Yu X, Xie A D, Wu D L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 053103 (in Chinese) [阮文, 罗文浪, 余晓光, 谢安东, 伍冬兰 2013 物理学报 **62** 053103]
  - [28] Zhao Y C, Dai Z H, Sui P F, Zhang X L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 137301 (in Chinese) [赵银昌, 戴振宏, 隋鹏飞, 张晓玲 2013 物理学报 **62** 137301]
  - [29] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
  - [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
  - [31] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
  - [32] Kalvoda S, Paulus B, Dolg M, Stoll H, Werner H J 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 514
  - [33] Lide D R 2000 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press: New York)
  - [34] Kim Y H, Zhao Y F, Williamson, Heben M J, Zhang S B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 016102
  - [35] Sun Q, Wang Q, Jena P, Kawazoe Y 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 14582
  - [36] Krasnov P O, Ding F, Singh A K, Yakobson B I 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 17977

# Hydrogen storage of Mg-decorated closo-hexaborate $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ \*

Lu Qi-Liang<sup>†</sup> Huang Shou-Guo Li Yi-De

(School of Physics and Material Science, Anhui University, Hefei 230601, China)

(Received 18 June 2013; revised manuscript received 30 July 2013)

## Abstract

Hydrogen storage capacity of Mg-decorated closo-hexaborate  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$  has been studied using density functional theory. The binding strength of Mg atom is sufficiently large to ensure the stability of  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$ . Each Mg atom can adsorb six  $\text{H}_2$  molecules. Moreover, the larger dipole moment combined with enhanced electrostatic field around the Mg atom originates from the charge transfer from  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$  to Mg, accounting for the higher adsorption capacity of  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  than that of  $\text{MgB}_6\text{H}_6$ . Hydrogen storage capacity of  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  can be up to 11.1 wt% with an average binding energy between 0.23 eV and 0.34 eV. The electrostatic field around the Mg atom can be enhanced by controlling the charge state of the metal-organic complex, thereby significantly improving the hydrogen adsorption capacity.

**Keywords:**  $\text{MgB}_6\text{H}_6^{2-}$  cluster, density functional theory (DFT), hydrogen storage capability, charge states

**PACS:** 36.40.-c, 82.20.Wt, 88.30.R-

**DOI:** 10.7498/aps.62.213601

---

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 090414186), the Key Research Project of Natural Science Foundation of Anhui Provincial Universities, China (Grant No. KJ2010A029), and the 211 Project of Anhui University.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: qllufd@vip.sina.com