

锂原子修饰 B_6 团簇的储氢性能研究*

阮文[†] 罗文浪 余晓光 谢安东 伍冬兰

(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

(2012年7月23日收到; 2012年10月30日收到修改稿)

利用密度泛函理论研究 B_6 和 Li_mB_6 ($m = 1-2$) 团簇的结构及其储氢性能. 结果表明, 氢分子在 B_6 团簇的三种可能结构中均发生解离吸附, Li 原子在 B_6 团簇表面不发生团聚, 每一个 Li 原子均吸附几个氢分子. 其中以两个 Li 原子修饰笼形 B_6 团簇吸附完整氢分子数最多, 储氢质量分数为 20.38%, 氢分子的平均吸附能为 1.683 kcal/mol, 表明了它在常温常压条件下作为储氢材料的可行性.

关键词: Li_mB_6 ($m = 1-2$) 团簇, 密度泛函理论 (DFT), 吸附能, 储氢性能

PACS: 31.15.es, 21.60.Gx, 88.30.R-

DOI: 10.7498/aps.62.053103

1 引言

在当前世界范围面临能源危机和环境污染日益严峻的形势下, 发展清洁可再生的氢能源成为世界各国的重要课题. 氢能技术发展的难点之一是氢的储存. 储氢技术分为物理法和化学法. 前者主要包括液化储氢、压缩储氢、碳质多孔材料物理吸附储氢等; 后者主要包括金属(合金)氢化物储氢、无机氢化物储氢、有机氢化物储氢等. 高压气态或液态形式储氢既不经济也不安全, 物理吸附时材料与氢分子之间的相互作用为较弱的范德瓦尔斯力, 常温常压下的储氢能力一般较弱; 而化学方法一般会使得氢分子发生解离, 材料与氢原子之间形成稳定的化学键, 使氢分子通过解离吸附和脱附均需克服较高的能垒, 不利于常温常压下吸放氢行为的顺利进行. 理想的储氢材料不仅应具有较高的储氢密度, 而且还应具备在常温常压下良好的吸放氢行为和循环稳定性等. 可见, 纯粹物理法和化学法储氢均不理想. 然而, 若材料与氢分子之间的相互作用介于物理吸附与化学吸附之间, 既能保证具有较高的储氢能力, 又能常温常压下良好的吸放氢行为. 因此, 理想的储氢材料与氢分子之间的相互作用应

介于物理吸附与化学吸附之间^[1].

为寻找理想的储氢材料, 人们提出了一些有益的思考. 首先, 为了使储氢密度尽可能高, 材料必须是由轻质元素构成, 故由第二周期 (Li, Be, B, C 等) 和第三周期 (Na, Mg, Al, Si 等) 成为此类材料的首选元素, 如 $Li_3Be_2H_7$ 、碳纳米管^[1-3] 等; 其次, 材料与氢分子的相互作用应介于物理吸附与化学吸附之间, 用于满足室温条件下完整氢分子的吸附. 由于具有较大的比表面积, 纳米管在高密度储氢材料的研究中具有非常重要的作用. 然而, 大多数纳米管由于其本身的化学稳定性导致与氢分子的结合太弱不能达到储氢目的, 如早期实验表明碳纳米材料在室温下的储氢密度仅为 0.43 wt%^[4]. 为了克服纳米管其本身的化学稳定性, 人们尝试通过在纳米材料表面掺杂金属, 从而在理论上较大地提高材料的储氢能力. 如 Sc 修饰硼富勒烯^[5] 使其储氢密度达到 8.77 wt%; Ti 修饰碳纳米管^[6] 使其储氢密度达到 7.69 wt%. 但是研究发现, 多个金属原子修饰纳米材料时, 在纳米材料表面可能发生团聚, 这种团聚将会不利于杂合纳米材料的储氢^[7].

硼元素具有比碳元素更小的质量, 硼富勒烯或纳米管被认为是除碳纳米储氢材料以外的另一类

* 国家自然科学基金(批准号: 10965002, 11264020)、江西省教育厅科技研究项目(批准号: GJJ12463, GJJ11530, GJJ11540)、井冈山大学博士科研启动基金(批准号: JZB11003)和江西省原子与分子物理重点学科项目(批准号: 2011-2015)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: ruanwensongyan@126.com

潜在的储氢媒介. 但同样由于本身的化学稳定性, 导致 H_2 在纯的硼基材料的吸氢能力较弱. 采用金属原子修饰其表面可以使材料与氢的相互作用显著增强, 如用 Ti 修饰硼纳米管表面可使其储氢密度达到 5.5 wt%^[1]; Jia 等^[8] 提出用过渡金属 Sc 修饰 B_{12} 表面, 可使其储氢密度达到 7.25 wt%. 研究表明, 由轻质碱金属掺杂或修饰硼纳米材料具有更高的储氢密度. 如 $NaBH_4$ 的储氢密度为 10.7 wt%, 而 $LiBH_4$ 的储氢密度可达 18.5 wt%^[9]. 有望成为将来新型的储氢材料之一, 为开发和制备优良的储氢材料开辟了一条新的途径. 因而, 硼及掺杂团簇的研究得到了广泛的关注^[10-19]. 但是, 据我们了解, 目前对碱金属修饰硼团簇材料介于物理吸附与化学吸附之间的储氢性能还不是很清楚. 受文献 [1] 的启发, 介于 B_6 团簇是构成硼纳米材料的基本组成单元, 本文以锂修饰 B_6 团簇为研究对象, 运用密度泛函理论方法^[20,21] 系统研究其与氢分子的相互作用, 并分析碱金属锂修饰 B_6 团簇作为储氢材料的可行性. 为进一步研究碱金属原子修饰硼团簇材料的储氢性能提供一定的理论基础.

2 计算方法

使用杂化密度泛函 B3LYP 方法研究硼团簇以及碱金属修饰硼团簇和它们的储氢性能等, 已被很多研究证实为有效的方法之一^[10-19,22]. 为此, 本文采用该方法在 6-311 + G (d, p) 基组水平上, 首先对 B_6 团簇可能存在的平面形、锥形和笼形结构进行优化, 优化出了这三种构型下最稳定的团簇结构 (见图 1). 接着研究氢分子在三种构型中的吸附情况, 然后分别优化并计算了一个、两个和三个 Li 原子修饰平面形、锥形和笼形 B_6 团簇的最稳定结构. 最后, 对 Li 原子修饰平面形、锥形和笼形 B_6 团簇吸附氢分子的物理化学性质作了详细的研究. 几何结构优化以梯度、位移和能量是否收敛为判据, 其梯度力阈值、位移和能量收敛标准分别为 0.00045 a.u., 0.0018 Å 和 1×10^{-6} a.u., 并结合振动频率分析

判断各种优化结构是否处于稳定态, 对于有虚频存在的体系, 通过采用自编的消虚频程序, 适当调整原子间的结构重新进行优化, 以确保每个体系都是势能面上的局域最小点, 而不是过渡态或高阶鞍点, 从而确定了体系存在的可能性. 所有计算都是在 Gaussian03 程序下完成. 氢分子的平均吸附能 (E_{ad}) 由下面公式计算给出^[23]:

$$E_{ad} = [E(Li_m B_6) + nE(H_2) - E(Li_m B_6 \cdot nH_2)]/n, \quad (1)$$

式中, $E(Li_m B_6)$, $E(Li_m B_6 \cdot nH_2)$ 和 $E(H_2)$ 分别代表了 $Li_m B_6$, $Li_m B_6 \cdot nH_2$ 团簇和氢分子的基态能量.

3 计算结果与分析

在研究 $Li_m B_6$ 团簇的储氢性能之前, 我们首先研究 B_6 团簇的各种可能的构型, 并选择平面形、锥形和笼形结构作为研究基础. 氢分子在此三种构型团簇表面的吸附表现要么为物理吸附要么化学解离吸附, 没有出现介于两者之间的吸附行为. 为了研究 Li 原子修饰 B_6 团簇的储氢性能, 分别考虑单个、两个和三个锂原子在 B_6 团簇三种不同异构体表面的吸附. 结果显示对于平面形 B_6 , 单个锂原子倾向于吸附在 B_6 平面的一侧, 两个锂原子则倾向于分居在平面的两侧, 但并非对称分布; 对于锥形 B_6 , 单个锂原子倾向于吸附在 B_6 锥底侧, 两个锂原子则倾向于一个分布在锥形的底侧, 另一个吸附于锥顶的 B 原子上; 对于 B_6 笼形团簇, 单个锂原子倾向于使 B_6 笼形发生畸变而吸附于其穴位上形成“篮子”形结构, 两个锂原子则倾向于吸附在笼形对称两侧的顶位 B 原子上. 三个锂原子吸附时, 使以上 B_6 团簇三种异构型均被破坏并改变了 B_6 团簇原有的构型, 在此我们没有作进一步的详细研究. Li 原子在 B_6 团簇上的吸附行为表明, Li 原子总是趋于离散分布在 B_6 团簇表面而不发生团聚. 优化后的 $Li_m B_6$ ($m = 1, 2$) 团簇各种结构分别如图 2, 图 3 和图 4 所示.



图 1 B_6 团簇的平面形、锥形和笼形结构

氢分子在 Li_mB_6 ($m = 1, 2$) 团簇表面吸附的几何构型示于图 2, 图 3 和图 4, 由图可见, 对于单个 Li 原子修饰 B_6 团簇, 三种构型均能吸附三个氢分子 (图 2(d), 图 3(d), 图 4(d)), 当吸附第四个氢分子时, 有一个 H_2 被排斥出来, 以修饰平面形和笼形 B_6 团簇为例 (图 2(e), 图 4(e)), 其 Li—H 键长均在 4.4 Å 以上. 说明单个 Li 原子修饰 B_6 团簇, 最多只能吸附三个氢分子. 对于两个 Li 原子修饰 B_6 团簇, 三种构型吸附氢分子的数目不尽相同, 修饰平面形 B_6 团簇最多可以吸附五个氢分子 (图 2(i)), 当

吸附到第六个氢分子时, 发现有一个 H_2 被排斥出去, 其 Li—H 键长在 4.55 Å 以上 (图 2(j)); 修饰锥形 B_6 团簇最多可以吸附七个氢分子 (图 3(i)), 当吸附到第八个氢分子时, 发现有一个 H_2 被排斥出去, 其 Li—H 键长在 4.78 Å 以上 (文中未给出图); 而修饰笼形 B_6 团簇最多可以吸附十个氢分子, 且有两个氢分子直接吸附在两个 B 原子上 (图 4(k)), 当吸附的氢分子继续增加时, 发现有 H_2 被排斥出去, 其 Li—H 键长在 6.18 Å 以上 (文中未给出图).

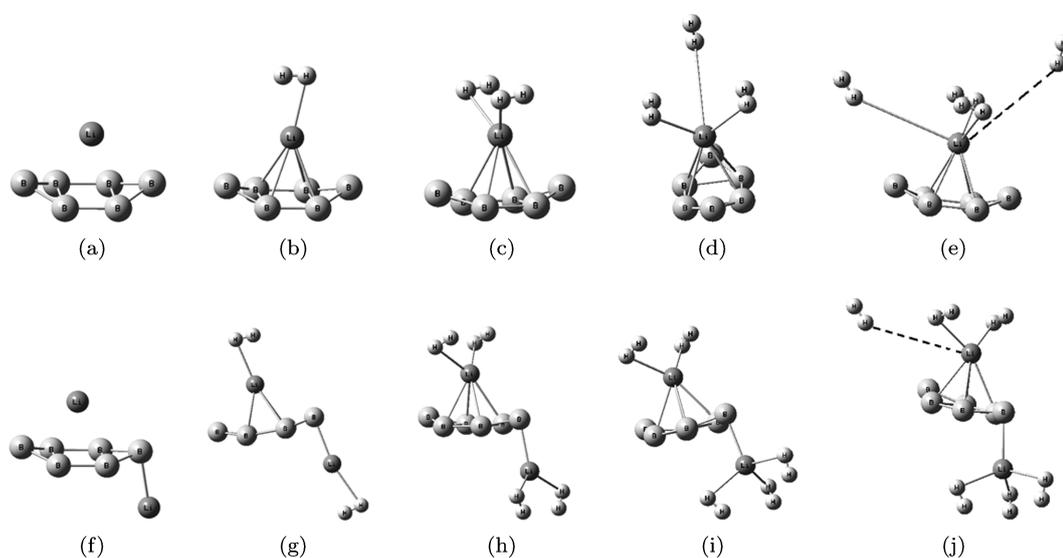


图 2 Li 修饰平面形 B_6 团簇及 $\text{Li}_m\text{B}_6 \cdot n\text{H}_2$ 团簇的几何结构

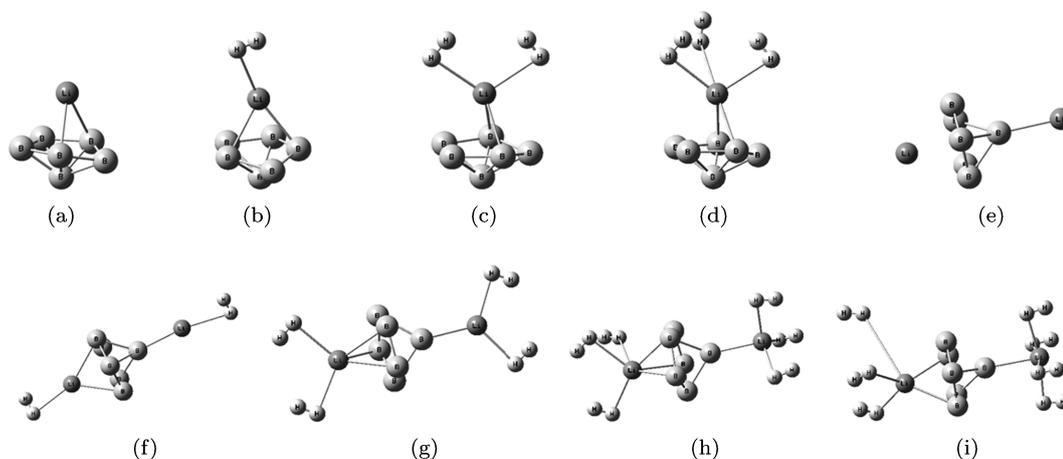
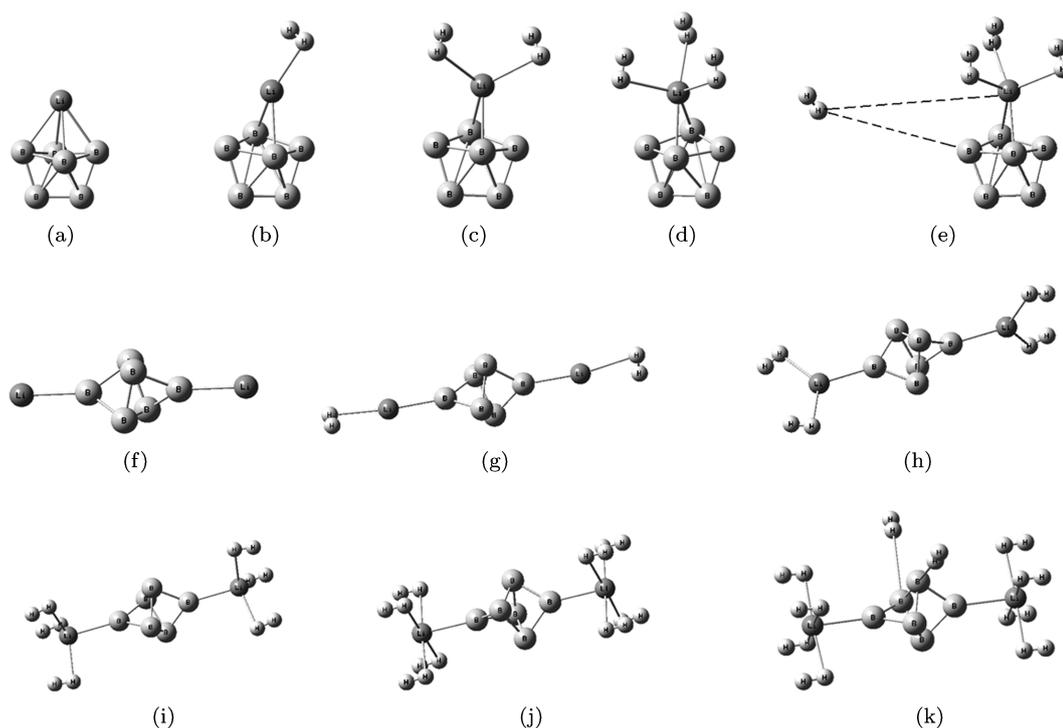


图 3 Li 修饰锥形 B_6 团簇及 $\text{Li}_m\text{B}_6 \cdot n\text{H}_2$ 团簇的几何结构


 图4 Li修饰笼形 B_6 团簇及 $Li_m B_6 \cdot n H_2$ 团簇的几何结构

$Li_m B_6 \cdot n H_2$ ($m = 1, 2$) 团簇的平均 H_2-Li , $H-H$ 键长和平均吸附能以及 H_2 及 Li 的密里根平均电荷分布列于表 1, 表 2 和表 3.

在相同的方法和基组条件下, 计算自由 H_2 分子的键长为 0.744 \AA , 表 1, 表 2 和表 3 可见, 吸附在 $Li_m B_6$ ($m = 1, 2$) 团簇表面后, H_2 分子的键长均有增大, 在 0.747 \AA 到 0.756 \AA 的范围内变化. 其原因是由于氢分子与锂原子或硼原子间的相互作用, 使氢分子上部分电荷转移到了锂原子或硼原子上, 导致氢分子失去部分电子, 从而氢原子间的相互作用较自由 H_2 分子中的相互作用减

弱. 除单个 Li 原子修饰锥形 B_6 团簇的情形之外, Li 原子修饰 B_6 团簇在表面吸附 H_2 分子的过程中, 锂原子均得到部分电子, 表现出明显的非金属属性.

由表 1, 表 2 和表 3 可见, 在 $Li_m B_6 \cdot n H_2$ ($m = 1, 2$) 团簇中, 随着吸附 H_2 分子数目的增加, 氢分子与锂原子的平均距离增大 (笼形 $Li_2 B_6 \cdot n H_2$ 情形例外), 表明随着吸附 H_2 分子数目的增加, 氢分子与锂原子间的平均相互作用呈减弱趋势. 而在笼形 $Li_2 B_6 \cdot n H_2$ 情形下, 氢分子与锂原子的平均间距变化较小, 且呈下降趋势.

 表 1 H_2 吸附在 Li 修饰平面形 B_6 团簇表面的平均 H_2-Li , $H-H$ 键长、平均吸附能和 H_2 及 Li 电荷分布

	$d_{H_2-Li}/\text{\AA}$	$d_{H-H}/\text{\AA}$	$E_{ad}/(\text{kcal/mol})$	H_2 平均电荷/a.u.	Li 平均电荷/a.u.
$LiB_6 \cdot H_2$	2.031	0.750	3.113	0.042	0.004
$LiB_6 \cdot 2H_2$	2.059	0.750	2.537	0.065	-0.028
$LiB_6 \cdot 3H_2$	2.655	0.748	2.075	0.044	-0.049
$Li_2 B_6 \cdot 2H_2$	2.066	0.749	2.744	0.049	-0.087
$Li_2 B_6 \cdot 4H_2$	2.078	0.750	2.283	0.061	-0.090
$Li_2 B_6 \cdot 5H_2$	2.087	0.750	2.260	0.063	-0.129

注: $1 \text{ cal} = 4.19 \text{ J}$.

表 2 H₂ 吸附在 Li 修饰锥形 B₆ 团簇表面的平均 H₂—Li, H—H 键长、平均吸附能和 H₂ 及 Li 电荷分布

	$d_{\text{H}_2\text{-Li}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-H}}/\text{\AA}$	$E_{\text{ad}}/(\text{kcal/mol})$	H ₂ 平均电荷/a.u.	Li 平均电荷/a.u.
LiB ₆ ·H ₂	2.065	0.749	2.606	0.041	0.014
LiB ₆ ·2H ₂	2.193	0.748	1.591	0.050	0.015
LiB ₆ ·3H ₂	2.673	0.747	0.969	0.034	0.023
Li ₂ B ₆ ·2H ₂	2.145	0.748	1.683	0.054	-0.057
Li ₂ B ₆ ·4H ₂	2.169	0.750	1.199	0.037	-0.034
Li ₂ B ₆ ·6H ₂	2.410	0.753	1.245	0.032	-0.025
Li ₂ B ₆ ·7H ₂	2.293	0.755	1.338	0.038	0.029

氢分子在三种不同结构中的平均吸附能表明,随着吸附的氢分子数的不同,氢分子的平均吸附能在 0.969—4.082 kcal/mol 的范围内变化,表明氢分子吸附在 Li 修饰三种不同结构 B₆ 团簇表面的相互作用介于物理吸附与化学吸附之间. 表 1 可见,无论对于单个 Li 原子还是两个 Li 原子修饰的平面形 B₆ 团簇,氢分子的平均吸附能均随表面吸附的分子数增加而减小. 而从表 2 和表 3 可见,氢分子的平均吸附能均随表面吸附的分子数增加而减小的现象仅适用于单个 Li 原子修饰 B₆ 团簇,对于两个 Li 原子修饰的 B₆ 团簇的情形则没有规律. 但在三种不同结构中对于吸附相同氢分子数(如 2H₂),随 Li 原子数增加,氢分子的平均吸附能均有增大,表明 Li 原子数增加,对氢分子的吸附能力增大. 这与由单个 Li 原子修饰 B₆ 团簇,最多只能吸附三个完整的氢分子,储氢质量分数为 7.76%;两个 Li 原子修饰平面形 B₆ 团簇最多能吸附五个完整的氢分子,储氢质量分数为 11.34%;两个 Li 原子修饰锥形 B₆ 团簇最多能吸附七个完整的氢分子,储氢质量分数

为 15.19%;两个 Li 原子修饰笼形 B₆ 团簇最多能吸附十个完整的氢分子,储氢质量分数可达 20.38%是一致的.

Li 原子的掺入改善了 B₆ 团簇对氢分子的吸附方式,既不至于使氢分子与 B₆ 团簇的相互作用太弱而从团簇表面脱附,又不至于使氢分子与 B₆ 团簇的相互作用太强而解离. 这种吸附机理可以用 Kubas 相互作用^[24]来解释,当氢分子靠近 Li 原子时,氢分子的部分 σ 成键电子传递给 Li 原子的空轨道,同时 Li 原子的成键轨道上部分电子又传递给氢分子的 σ^* 反键轨道,导致氢分子的成键轨道电子云密度下降,反键轨道电子云密度增大,氢原子间相互作用减弱,故使氢分子键长伸长,而又不至于断裂. 同时, Kubas 相互作用使氢分子与 Li 原子之间发生部分电荷的转移,因此导致多个完整氢分子能够以介于物理吸附与化学吸附之间的方式吸附于 Li 原子周围,从而达到改善 B₆ 团簇对氢分子的吸附能力.

表 3 H₂ 吸附在 Li 修饰笼形 B₆ 团簇表面的平均 H₂—Li, H—H 键长、平均吸附能和 H₂ 及 Li 电荷分布

	$d_{\text{H}_2\text{-Li}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-H}}/\text{\AA}$	$E_{\text{ad}}/(\text{kcal/mol})$	H ₂ 平均电荷/a.u.	Li 平均电荷/a.u.
LiB ₆ ·H ₂	2.043	0.747	2.721	0.042	-0.162
LiB ₆ ·2H ₂	2.144	0.749	1.822	0.057	-0.102
LiB ₆ ·3H ₂	2.269	0.748	1.660	0.055	-0.113
Li ₂ B ₆ ·2H ₂	2.153	0.748	2.075	0.057	-0.064
Li ₂ B ₆ ·4H ₂	2.066	0.751	2.099	0.052	-0.168
Li ₂ B ₆ ·6H ₂	1.994	0.755	4.082	0.057	-0.248
Li ₂ B ₆ ·8H ₂	2.034	0.756	1.960	0.059	-0.242
Li ₂ B ₆ ·10H ₂	2.026	0.754	1.683	0.046	-0.246

为了进一步研究更多 Li 原子修饰 B₆ 团簇的结构及储氢性能,本文对三个 Li 原子修饰 B₆ 团簇的情形进行了初步理论计算. 发现三个 Li 原子修饰使 B₆ 团簇原有的结构发生了完全改变,并且最

多只能吸附九个完整的氢分子,其储氢质量分数为 17.47%,低于两个 Li 原子修饰笼形 B₆ 团簇的储氢质量分数,表明从吸氢的角度, Li 原子对 B₆ 团簇的修饰可能存在一定的饱和性,这有待作进一步研究.

4 结 论

本文采用密度泛函理论研究了 Li_mB_6 ($m = 1, 2$) 多种构型团簇与氢分子的相互作用, 研究结果表明: Li 原子在 B_6 团簇表面不发生团聚, Li 原子的掺入使氢分子与 Li 原子发生相互作用而吸附在 Li 原子修饰的 B_6 团簇表面, 从而改善了 B_6 团簇的吸氢能力; 氢分子的平均吸附能为 0.969—4.082

kcal/mol, 介于物理吸附与化学吸附之间; 以两个 Li 原子修饰笼形 B_6 团簇吸附完整氢分子数最多, 理论计算储氢质量分数可达 20.38%, 平均吸附能为 1.683 kcal/mol, 较高的储氢密度和适宜的吸附能, 理论上揭示它在常温常压条件下作为储氢材料的可能性. 本文的理论计算为储氢材料的研制提供了一种新的研究思路和理论指导.

- [1] Meng S, Kaxiras E, Zhang Z Y 2007 *Nano. Lett.* **7** 663
- [2] Zhou J J, Chen Y G, Wu C L, Zheng X, Fang Y C, Gao T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4853 (in Chinese) [周晶晶, 陈云贵, 吴朝玲, 郑欣, 房玉超, 高涛 2009 物理学报 **58** 4853]
- [3] Liu X Y, Wang C Y, Tang Y J, Sun W G, Wu W D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 036103
- [4] Kajiuira H, Tsutsui S, Kadono K, Kakuta M, Ata M, Murakami Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1105
- [5] Zhao Y F, Kim Y H, Dillon A C, Heben M J, Zhang S B 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 155504
- [6] Yildirim T, Ciraci S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 175501
- [7] Sun Q, Wang Q, Jena P, Kawazoe Y 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 14582
- [8] Ma L J, Wang J F, Jia J F, Wu H S 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 1854
- [9] Zhang J, Bai C G, Pan F S, Luo X D 2008 *Ordnance Material Science and Engineering* **31** 90 (in Chinese) [张静, 白晨光, 潘复生, 罗晓东 2008 兵器材料科学与工程 **31** 90]
- [10] Li Q S, Gong L F 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 4322
- [11] Zhao Y Y, Zhang M, Xu S, Sun C C 2006 *Chem. Phys. Lett.* **432** 566
- [12] Liu L R, Lei X L, Chen H, Zhu H J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5355 (in Chinese) [刘立仁, 雷雪玲, 陈杭, 祝恒江 2009 物理学报 **58** 5355]
- [13] Liu L R, Lei X L, Chen H, Zhu H J 2009 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **26** 474 (in Chinese) [刘立仁, 雷雪玲, 陈杭, 祝恒江 2009 原子与分子物理学报 **26** 474]
- [14] Yang M, Wang L D, Chen G D, An B, Wang Y J, Liu G Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7151 (in Chinese) [杨敏, 王六定, 陈国栋, 安博, 王益军, 刘光清 2009 物理学报 **58** 7151]
- [15] Liu Z F, Lei X L, Liu L R, Liu H Y, Zhu H J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 023101
- [16] Ruan W, Xie A D, Yu X G, Wu D L 2011 *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)* **48** 99
- [17] Ruan W, Xie A D, Yu X G, Wu D L 2011 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **28** 466 (in Chinese) [阮文, 谢安东, 余晓光, 伍冬兰 2011 原子分子物理学报 **28** 466]
- [18] Ruan W, Xie A D, Yu X G, Wu D L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043104
- [19] Ruan W, Xie A D, Yu X G, Wu D L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 043102 (in Chinese) [阮文, 谢安东, 余晓光, 伍冬兰 2012 物理学报 **61** 043102]
- [20] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [21] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [22] Prakash M, Elango M, Subramanian V 2011 *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 3922
- [23] 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, 赵冬秋, 伍良福, 黄晓伟, 李蕴才 2012 物理学报 **61** 073101]
- [24] Kubas G J 2001 *J. Organomet. Chem.* **635** 37

Hydrogen storage capacity of lithium decorated B_6 cluster*

Ruan Wen[†] Luo Wen-Lang Yu Xiao-Guang Xie An-Dong Wu Dong-Lan

(College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

(Received 23 July 2012; revised manuscript received 30 October 2012)

Abstract

The structures and the hydrogen storage capacities of the B_6 clusters and the lithium decorated B_6 clusters are investigated by using the density functional theory. The results show that the hydrogen is adsorbed in the atomic form by chemical bonds in the three possible structures of the B_6 cluster. The lithium atoms do not cluster on the surface of decorated B_6 cluster. Every lithium atom, as hydrogen molecules are adsorbed on the surface of lithium atoms decorated B_6 clusters, can adsorb several intact hydrogen molecules. Of the lithium decorated B_6 clusters the B_6 cage cluster which is decorated by two lithium atoms can most adsorb the intact hydrogen molecules. The calculated gravimetric density and the average adsorption energy of hydrogen molecule are 20.38% and 1.683 kcal/mol, respectively, which are suitable for reversible hydrogen storage under the ambient condition of the normal temperature and pressure.

Keywords: Li_mB_6 ($m = 1-2$) clusters, density functional theory, adsorption energy, hydrogen storage capability

PACS: 31.15.es, 21.60.Gx, 88.30.R-

DOI: 10.7498/aps.62.053103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10965002, 11264020), the Science Foundation of Education Committee of Jiangxi Province, China (Grant Nos. GJJ12463, GJJ11530, GJJ11540), the Doctoral Startup Fund of Jingguangshang University (Grant No. JZB11003), and the Key Subject of Atomic and Molecular Physics in Jiangxi Province (Grant No. 2011-1015).

[†] Corresponding author. E-mail: ruanwensongyan@126.com