

Li修饰的C₆分子对H₂O的吸附研究*

张轶杰 唐春梅† 高凤志 王成杰

(河海大学理学院, 南京 210098)

(2014年2月21日收到; 2014年3月24日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似研究C₆Li吸附H₂O分子并将之进行分解的催化过程. 几何优化发现: Li原子最稳定的吸附位置是位于C原子顶位上方. 研究表明, 第一个H₂O分子吸附在C₆Li上需要克服1.77 eV的能量势垒, 然后分解为H和OH且与Li原子成键. 当吸附第二个H₂O分子时, 第二个H₂O分子需要克服1.2 eV的能量势垒分解为H和OH, 其中H与Li原子上的H原子结合成H₂, OH则替代Li原子上的H结合在Li原子上. 因此C₆Li可以作为催化剂将H₂O分子进行分解得到H₂. 分析可知: C₆Li主要是通过Li原子与H₂O之间形成的偶极矩作用来吸附H₂O分子, 与C₆₀Li₁₂的储氢机制类似. 研究结果可为储氢材料的制备提供一个新思路.

关键词: C₆, Li, H₂O, 密度泛函理论

PACS: 74.25.Jb, 71.15.Mb, 71.15.Rb, 81.05.u-

DOI: 10.7498/aps.63.147401

1 引言

如今, 越来越多的温室气体在影响着大气, 氢作为一种无污染的清洁能源越来越受到世界各国的广泛关注. 氢气可以用很多方式获得, 其中应用最多的方法是通过分解水分子获得氢气. 目前广泛采用的方法是利用太阳能光伏电池来分解水, 但是这种方法分解速率慢、占地面积大. 另一种方法是在高温下分解水, 但是需要2000 °C的高温, 这对于制氢材料而言, 加热所需能源和隔热材料的要求较高, 且不能大量用于工业生产. 于是, 人们将目光转移到寻找能够分解水的催化剂上. 一种好的分解水的催化剂应当方便可得, 分子量低, 能够催化相当数量的氢重量百分比, 并具有适当的快速吸附-解吸附动力学行为. 大量的实验和理论研究发现, 经过过渡金属修饰的纳米结构可以吸附H₂O分子^[1-7]. 例如: Chen等^[3]使用遗传算法并结合经验势函数, 对(TiO₂)_n (n = 3—6)团簇吸附H₂O分子的过程进行了理论研究. 在这些理论研究的基础上, 一些研究者对经过金属修饰的纳米结构吸附H₂O分子并将其分解产生H₂的过程进行了理论研

究. 例如Liu等^[8]使用密度泛函理论研究发现经过Ti修饰的C₆₀可以作为水分子分解的催化剂; Giri等^[9]发现经过Li修饰的C₆Li₆可以吸附一定数量的H₂.

在此基础上, 我们希望找到一种简单的、能够代替富勒烯的碳纳米结构经过金属原子修饰后可以成功分解H₂O分子的催化剂. 由C₆Li₆可以吸附一定数量的H₂受到启发, 我们认为经过Li修饰的C₆Li可以吸附H₂O分子. 查阅文献可知, 到目前为止, 还没有研究者对C₆Li催化H₂O分子的过程进行研究. 因此, 本文拟对该体系进行密度泛函计算研究, 具体研究以下两个问题: 1) H₂O在C₆Li上的吸附状态如何? 2) C₆Li对H₂O的催化过程如何? 希望本文的研究结果能够为研究金属原子修饰的碳纳米结构分解水的过程提供理论参考和科学依据.

2 计算方法

本文所有的计算使用Dmol³软件包完成计算^[10]. 计算采用密度泛函理论(density function-

* 国家自然科学基金(批准号: 10947132, 11104062)和河海大学创新训练项目(批准号: 2013102941063)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: tcmnj@163.com

al theory, DFT)^[11,12]中的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)方法. 选取PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 关联梯度修正和极化函数扩展的双数值原子轨道DNP基组, DNP基组就是函数中包含高于自由原子中的最高占据轨道角动量一级的角动量, 和6-31(d, p)的精度一致^[13]. 对C, Li, H, O原子全部采用全电子(all electron)计算. 为了更好地描述Li原子与H₂O分子之间的弱相互作用, 我们在计算过程中引入TS (Tkatchenko-Slcheffler) 经验的长程色散相互作用修正项(DFT-D). 几何结构优化以能量、梯度和位移是否收敛为依据, 收敛标准分别为 1.0×10^{-5} Hartree, 0.002 Hartree/Å和0.005 Å. 电子结构在自旋非限制近似下解KS (Kohn-Sham)^[14]自洽场方程得到. 自洽场过程在能量和电子密度的收敛标准为 10^{-5} a.u.的条件下完成. 文中对所有的稳定结构都进行了频率计算, 计算确定无虚频.

3 结果与讨论

3.1 几何结构

首先研究单个Li原子在C₆外部最稳定的吸附位置. C₆分子是一个平面结构, 所有的C原子等

价, 所有的C=C键也等价, 所以C₆结构中一共有两种不等价位置, 也就是C原子顶位和C=C键桥位. 为了确定哪种位置更稳定, 将Li原子分别放置于C=C键桥位上方[图1(a)]和C原子顶位上方[图1(b)], 并进行结构优化. 表1给出了这两种结构的结合能(binding energy, E_b)和能隙(energy gap, E_g). 众所周知, 结合能 E_b ^[15]定义为该分子总能量减去分子中所有自由原子能量得到的差值, 正的 E_b 表示放热反应. E_b 能够反映体系的热力学稳定性, 体系结合能越大热力学越稳定^[15]. 由表1可知, C₆Li-2的结合能大于C₆Li-1, 所以C₆Li-2分子热力学更稳定. 能隙(E_g)的大小与体系的运动学稳定性有关^[16]. 体系的能隙越大, 说明电子发生跃迁就越困难, 即电子从最高占据轨道跃迁到最低未占据轨道的概率越小, 体系的运动学稳定性越好. 从表1可知, C₆Li-2的能隙大于C₆Li-1, 因此C₆Li-2运动学更稳定. 所以, 当Li原子位于C原子顶位上方时得到的吸附结构运动学和热力学最稳定. 我们在C₆Li-1和C₆Li-2两种结构上均吸附一个H₂O分子进行优化, 发现经过优化的分子发生严重变形, 如图1(c)所示, Li原子从C=C键的桥位上方移到C原子顶位上方. 所以, 我们认为Li原子最稳定的吸附位置是位于C原子顶位上方.

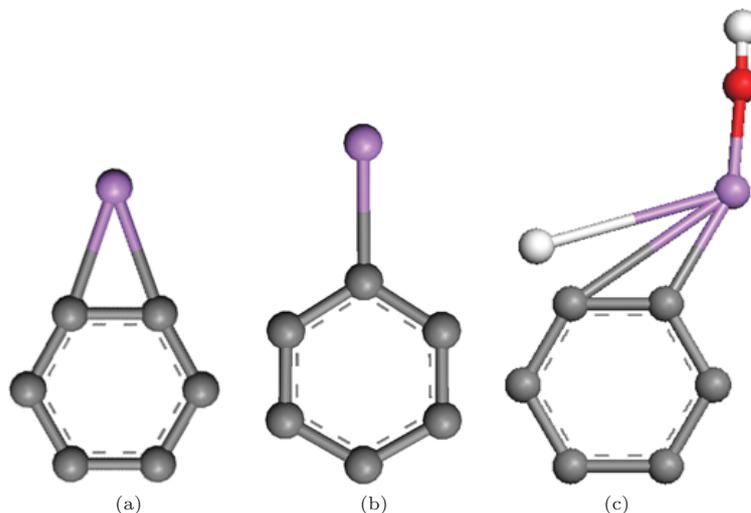


图1 C₆Li和C₆Li-H₂O的几何结构 (a) Li处于C=C键桥位上方(C₆Li-1); (b) Li处于C原子顶位上方(C₆Li-2); (c) Li处于C=C键桥位上方H₂O分子分解结果的结构图

表1 C₆Li-1和C₆Li-2的结合能(E_b)和能隙(E_g)

	E_b /eV	E_g /eV
C ₆ Li-1	37.26	1.46
C ₆ Li-2	37.56	1.60

3.2 过渡态分析

为了确定H₂O在C₆Li上最稳定的吸附状态, 我们同时考虑到水分子吸附后最终的分解产物(H和OH)可扩散到C₆Li分子中的各个可能的位置, 因此一共建立了8种初始结构, 如图2所

示. 其中图 2(a) 为初始状态, (b) 为 H₂O 分解成 -H 和 -OH 两个基团连接在 Li 上, (c)—(e) 为 -H 扩散的情况, (f)—(h) 为 -OH 扩散的情况. 表 2 给出了图 2(a)—(h) 所有结构的 E_b 和 (a) C₆Li-H₂O 中 H₂O 分子的平均吸附能 (average adsorption energy, E_{ad}). H₂O 的平均吸附能定义为^[8]

$$E_{ad} = \frac{E_{C_6Li-nH_2O} - (E_{C_6Li} + nE_{H_2O})}{n},$$

其中, $E_{C_6Li-nH_2O}$, E_{C_6Li} 和 E_{H_2O} 分别是 C₆Li-nH₂O, C₆Li, 和单个 H₂O 分子的总能量, n 是吸附的 H₂O 分子的数目. E_{ad} 越大, 说明 H₂O 的吸附强度越大^[8]. 由表 2 可知, 在 8 种结构中, (b) 的

E_b 最大, 而 (a) 的 E_b 最小, 因此 (b) 是热力学最稳定的结构, 而 (a) 是热力学最不稳定的结构. 计算得知 C₆Li 上吸附一个 H₂O 的吸附能为 1.17 eV. 此外, Liu 等^[8] 使用 BLYP 方法计算得知 H₂O 分子在 C₆₀Ti 上的吸附能为 1.10 eV^[8]. 为了与参考文献值进行比较, 我们使用 BLYP 方法计算得知 C₆Li 上吸附一个 H₂O 的吸附能为 1.38 eV, 因此大于 H₂O 分子与 C₆₀Ti 的结合强度. 为了阐明水分子吸附到 C₆Li 上之后的分解过程, 选择图 2 中的 (a) 为初态, 最稳定的 (b) 为终态, 然后研究初态和终态之间的过渡态.

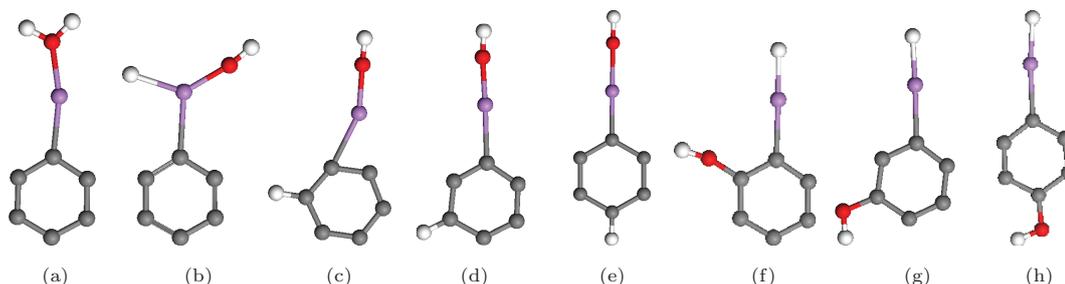


图 2 C₆Li-H₂O 的各种不同的结构 (a) 初始状态; (b) H₂O 分子分解成 -H 和 -OH 两个基团连接在 Li 上; (c)—(e) -H 扩散的情况; (f)—(h) -OH 扩散的情况

表 2 图 2 中 (a)—(h) 所有结构的 E_b 和 (a) C₆Li-H₂O 中 H₂O 分子的 E_{ad} (单位: eV)

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
E_b	45.50	49.59	48.31	48.48	48.47	48.40	47.82	48.13
E_{ad}	1.17	—	—	—	—	—	—	—

图 3 给出了 1 个 H₂O 分子在 C₆Li 体系中的反应路径和 C₆Li-H₂O 吸附第 2 个 H₂O 分子的反应路径. 整个反应过程中的过渡态是一个亚稳态分子结构, 经过频率计算确定只有一个虚频. H₂O 分子吸附到 C₆Li 上的具体过程可以描述为: 当 H₂O 分子吸附到 C₆Li 上之后, 一个 H 原子与 O 原子的间距变长直至脱离, 因此, H₂O 分子分解成一个 H 原子和一个 OH. OH 与 Li 之间的间距由初态的 1.93 Å 缩短为 1.83 Å, 所以, 我们得到过渡态的结构: 一个 H 原子脱离, 一个 OH 和 Li 仍然成键, 并且结合得更加紧密. 然后, 脱离的 H 原子向 Li 原子靠近并且与 Li 原子成键, 整个结构最终稳定下来, 如图 3(b) 所示. 计算发现, C₆Li-H₂O 从初态到过渡态需要吸收 0.19 eV 的能量, 而从过渡态到最终态需要放出 1.77 eV 的能量, 因此整个过程是一个需要少量活化能的放热反应. 最稳态结构中, Li-H 间距为 1.93 Å, Li-OH 间距为 1.83 Å, 比过渡态中 Li-OH 间距更小, 因此整个反应都是朝着 Li-OH 间

距变小的方向进行, 一定程度上说明此反应使 -OH 与 Li 原子结合得更紧密. 由于 Li 与 OH 的间距小于 Li 与 H 的间距, 因此 -OH 与 Li 结合较为紧密. 这个过程模拟了 C₆Li 催化水分子分解并生成氢气的前半段反应过程.

接下来研究 C₆Li-H₂O 对第二个 H₂O 分子的吸附情况. 首先考虑第二个 H₂O 分子可能的吸附位置. Liu 等^[8] 研究第 2 个 H₂O 分子在 C₆₀Ti 上的吸附位置是位于 Ti 原子处, 但是, 为了确定第二个 H₂O 分子最可能的吸附位置, 我们选择了如图 4(a) 所示 Li 原子上, (b) Li 所在 C 原子的邻位 C 上 (靠近 H 原子一侧) 和 (c) Li 所在 C 原子的邻位 C 上 (靠近 OH 的一侧) 等 3 个可能的吸附位置进行计算研究. 我们对这三种结构的结合能进行了计算, 计算得知图 4 中 (a), (b) 和 (c) 的结合能分别为 66.37, 64.19 和 58.82 eV, 由此我们推定第二个 H₂O 分子最可能的吸附位置是 Li 原子处. 如图 3(b) 所示, 当另一个水分子吸附到 C₆Li-

H₂O 结构中的 Li 原子处时, H 也脱离出来, 初态时就吸附在 Li 上的 OH 与 Li 的间隔由 1.83 Å 延长为 1.86 Å. C₆Li-H₂O 中的 H 和 Li 之间的间隔增大并最终使 H 脱离, 然后, 两个 H 和一个 OH 进行了重组, 形成了 H-H 距离为 0.76 Å 的氢分子, OH 与 Li 的间隔由过渡态时的 1.86 Å 缩短为 1.85 Å, 形

成图 3 给出的终态稳定态. 计算可知: 当第 2 个 H₂O 分子靠近 C₆Li-H₂O 时, 需要吸收 0.6 eV 的能量由初态变到过渡态, 并放出了 1.2 eV 的能量变成终态稳定态. 这个过程模拟了 C₆Li 吸附第二个 H₂O 分子之后分解并生成氢气的后半段反应过程.

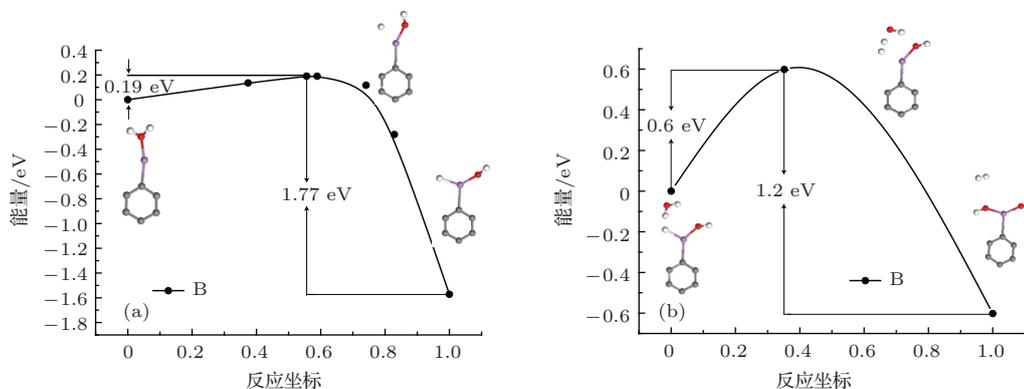


图 3 (a) 1 个 H₂O 分子在 C₆Li 体系中的反应路径和 (b) C₆Li-H₂O 吸附第 2 个 H₂O 分子的反应路径

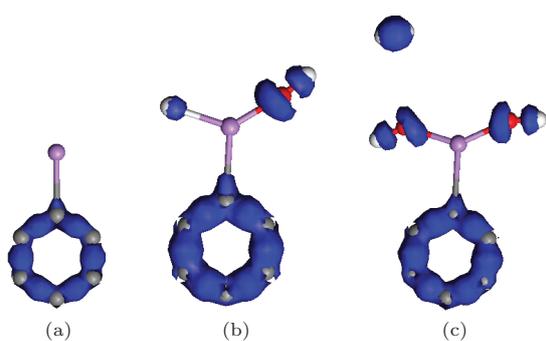


图 4 引入第二个水分子后的可能吸附结果 (a) OH 吸附在 Li 原子上; (b) OH 吸附在 Li 所在 C 原子的邻位 C 上(靠近 H 原子的一侧); (c) OH 吸附在 Li 所在 C 原子的邻位 C 上(靠近 OH 的一侧)

3.3 作用机制

表 3 给出了 C₆Li-H₂O 和 C₆Li-2H₂O 的初态、过渡态和终态的 Li 原子的密立根电荷 M_{Li} . 图 5 给出了 (a) C₆Li, (b) C₆Li-H₂O 和 (c) C₆Li-2H₂O 的差分电荷密度图, 差分电荷密度定义为

$$\Delta\rho(r) = \rho_{C_6Li-nH_2O}(r) - [\rho_{C_6Li}(r) + n\rho_{H_2O}(r)],$$

其中 $\Delta\rho(r)$ 为 C₆Li- n H₂O 在 r 处的差分电荷密度, $\rho_{C_6Li-nH_2O}(r)$, $\rho_{C_6Li}(r)$ 和 $\rho_{H_2O}(r)$ 分别为 C₆Li-H₂O, C₆Li 和 H₂O 的总电荷密度. 从图 5 可以看出, C₆Li 在吸附和分解 H₂O 后, Li 与 H 和 O 之间没有电荷集聚, 说明, Li—C, Li—H, 和 Li—O 键主要体现离子键特性. 从表 3 可知, C₆Li-H₂O 和 C₆Li-2H₂O 的初态、过渡态和终态结构中 Li 所带的电荷

分别相差不大, 说明初态到终态变化的过程中并没有发生太多的电荷转移.

表 3 C₆Li-H₂O 和 C₆Li-2H₂O 的初态、过渡态和终态的 Li 原子的密立根电荷 (M_{Li})

反应态	C ₆ Li-H ₂ O			C ₆ Li-2H ₂ O		
	初始态	过渡态	终态	初始态	过渡态	终态
$M_{Li}(e)$	0.50	0.51	0.49	0.51	0.52	0.57

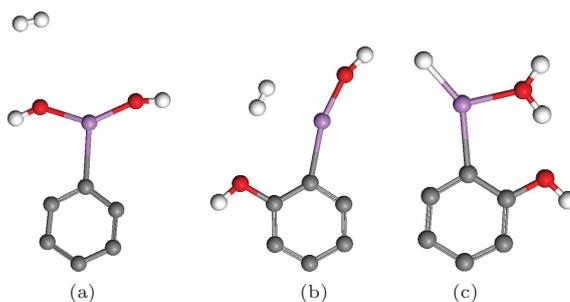


图 5 (a) C₆Li; (b) C₆Li-H₂O; (c) C₆Li-2H₂O 的电荷密度差分图

为进一步理解 H₂O 在 C₆Li 上的吸附机制, 图 6 给出了单独的 Li 原子, C₆Li 中的 Li, C₆Li-H₂O 中的 Li, C₆Li-2H₂O 中的 Li, C₆Li-H₂O 中的 H₂O, C₆Li-2H₂O 中的 H₂O 和单独的 H₂O 分子的态密度图 (partial density of states, PDOS). 态密度图通过对体系离散能级的洛伦兹展开得到, 展开系数为 0.15 eV. 本文取 (HOMO+LUMO)/2 为费米能级 (E_F) 的大小, 在坐标系中取在 0 eV 处, 图中

用黑色虚线表示. 从图6态密度看, 单独的Li原子, C_6Li , C_6Li-H_2O , C_6Li-2H_2O 中Li原子的费米能级都不为零, 说明它具有金属性. 单独的 H_2O 分子的费米能级为零, 说明它的非金属性. 但是, 图6(e), (f)与(g)对比可知, 吸附 H_2O 分子的体系的费米能级并不为零, 体现一定的金属性, 说明水分子与Li原子作用导致 H_2O 分子的态密度图中费米能级发生变化.

由图6(a)和(b)对比可知, Li吸附到 C_6 结构上之后, p轨道态密度向高能级发生位移并发生微小的分裂. 由图6(c)可知, C_6Li 吸附一个 H_2O 后Li原子的p轨道态密度发生分裂, 分别向高能级和低能级位移, 分别分布在 $-2-1$ eV和 $7-8$ eV能级范围内. 由图6(e)中可以看出 C_6Li-H_2O 中 H_2O 分子的轨道态密度主要分布在 $-2-1$ eV能级范围

内, 与Li原子的p轨道态密度分布重叠, 说明Li与 H_2O 在此能级范围内存在相互作用. 由图6(d)可知, C_6Li 吸附两个 H_2O 后Li原子的p轨道态密度同样发生分裂, 并且p轨道向低能级位移, 位移的程度比图6(c)更加严重, 分别分布在 $-2-0$ eV和 $8-9$ eV能级范围内. 由图6(f)可知, C_6Li-2H_2O 中 H_2O 分子的p轨道态密度在 $-2-0$ eV能级范围之内有明显的分布, 与图6(d)中Li原子的p轨道态密度分布有所重叠, 说明Li与两个 H_2O 在此能级范围之内存在相互作用. 由密立根电荷计算可知, Li原子带一定量的正电荷, 而 H_2O 原子带一定量的负电荷, 因此, Li与 H_2O 之间由于正负电荷的存在而形成偶极矩. 因此, 我们认为 C_6Li 主要是通过Li原子与 H_2O 之间的偶极矩作用来吸附 H_2O 分子, 与 $C_{60}Li_{12}$ ^[17]的储氢机制类似.

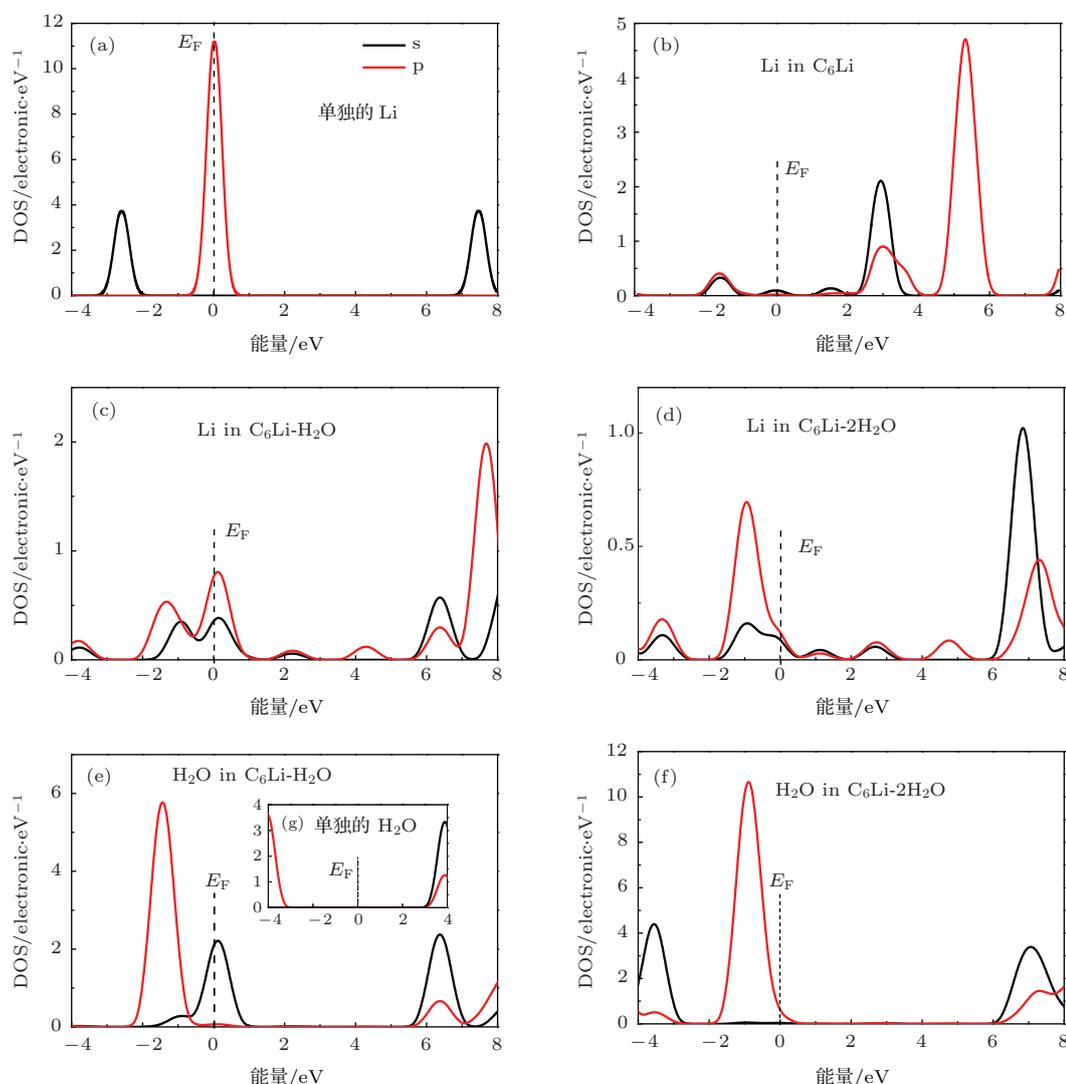


图6 态密度 (a) 单独的Li原子; (b) C_6Li 中的Li; (c) C_6Li-H_2O 中的Li; (d) C_6Li-2H_2O 中的Li; (e) C_6Li-H_2O 中的 H_2O ; (f) C_6Li-2H_2O 中的 H_2O ; (g) 单独的 H_2O 分子

4 结 论

几何优化发现: Li原子最稳定的吸附位置是位于C原子顶位上方. 研究表明, 第一个H₂O分子吸附在C₆Li上需要克服1.77 eV的能量势垒, 然后分解为H和OH且与Li原子成键. 当吸附第二个H₂O分子时, 第二个H₂O分子需要克服1.2 eV的能量势垒分解为H和OH, 其中H与Li原子上的H原子结合成H₂, OH则替代Li原子上的H的位置结合在Li原子上. 因此C₆Li可以作为催化剂将H₂O分子进行分解得到H₂. 分析可知: C₆Li主要是通过Li原子与H₂O之间的偶极矩作用来吸附H₂O分子, 与C₆₀Li₁₂的储氢机制类似. 本文结果为储氢材料的制备提供一个新的思路.

参考文献

- [1] Henderson M A 2002 *Surf. Sci. Rep.* **46** 1
- [2] Phatak A A, Delgass W N, Ribeiro F H, Schneider W F 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 7269
- [3] Chen H S, Meng F S, Li X F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 887
- [4] Hanson C R 2004 *Science* **305** 957
- [5] Crabtree G W, Dresselhaus M S, Buchanan M V 2004 *Phys. Today* **57** 39
- [6] Züttel A 2003 *Mater. Today* **6** 24
- [7] Zhao Y N, Gao T, Lü J Z, Ma J G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 143101 (in Chinese) [赵玉娜, 高涛, 吕金钟, 马俊刚 2013 物理学报 **62** 143101]
- [8] Liu Y C, Huang L P, Gubbins K E, Nardelli M B 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 1
- [9] Giri S, Lund F, Nunez A S, Labbe A T 2013 *J. Phys. Chem.* **117** 5544
- [10] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [11] Tan C L, Cai W, Tian X H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
- [12] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Kohn W, Sham L 1965 *J. Phys. Rev.* **140** A1133
- [15] Lu G L, Yuan Y B, Deng K M, Wu H P, Yang J L, Wang X 2006 *Chem. Phys. Lett.* **424** 142
- [16] Lu L H, Sun K C, Chen C 1998 *Int. J. Quantum Chem.* **67** 187
- [17] Sun Q, Jena P, Wang Q, Marquez M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9741

Adsorption of H₂O by the Li decorated C₆Li molecule*

Zhang Yi-Jie Tang Chun-Mei[†] Gao Feng-Zhi Wang Cheng-Jie

(College of Science, Hohai University, Nanjing 210098, China)

(Received 21 February 2014; revised manuscript received 24 March 2014)

Abstract

The generalized gradient approximation based on the density functional theory is used to study the adsorption process of H₂O molecules by the Li decorated C₆Li and the catalytic process of decomposition of H₂O molecules. The geometry optimization shows that the most stable adsorption position of the Li is above the C atom of C₆. Research shows that the adsorption of the first H₂O molecule on C₆Li needs to overcome an energy barrier of 1.77 eV, then H₂O is decomposed into H and OH and bonding with Li atoms. Furthermore, the adsorption of the second H₂O molecule needs to overcome an energy barrier of 1.2 eV and then the H₂O molecule is decomposed into H and OH, the H atom in which and the H atom on the Li atom combine into an H₂ molecule. OH replacing H atoms on Li atoms combines with the Li atom. Therefore, C₆Li can be used as a catalyst for H₂O molecules, and thus provide a new train of thought for the preparation of hydrogen storage material. The analysis shows that C₆Li mainly adsorbs the H₂O molecules through the dipole moment formed by the positive charge of Li and negative charge of H₂O.

Keywords: C₆, Li, H₂O, density functional theory

PACS: 74.25.Jb, 71.15.Mb, 71.15.Rb, 81.05.uj

DOI: [10.7498/aps.63.147401](https://doi.org/10.7498/aps.63.147401)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10947132, 11104062) and the Hohai University Innovation Training Project, China (Grant No. 2013102941063).

[†] Corresponding author. E-mail: tcmnj@163.com