

碳硼富勒烯衍生物 $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$) 的储氢性能计算研究

唐春梅 王成杰 高凤志 张轶杰 徐燕 巩江峰

Calculations of the hydrogen storage of the boron carbon Fullerene $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$)

Tang Chun-Mei Wang Cheng-Ji Gao Feng-Zhi Zhang Yi-Jie Xu Yan Gong Jiang-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 096103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.096103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.096103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究

Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles technique

物理学报.2015, 64(9): 097101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097101>

Mg_2Si 化合物在静水压下的电子输运性能研究

Electron transport properties of Mg_2Si under hydrostatic pressures

物理学报.2015, 64(7): 077103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077103>

B, P 掺杂 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的电子结构和光学性质研究

Electronic structures and optical properties of boron and phosphorus doped $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

物理学报.2015, 64(6): 067102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067102>

边缘重构对锯齿型石墨烯纳米带电子输运的影响

Influence of edge reconstruction on the electron transport in zigzag graphene nanoribbon

物理学报.2014, 63(11): 117102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117102>

含 Stone-Wales 缺陷 zigzag 型石墨烯纳米带的电学和光学性能研究

Electronic and optical properties of zigzag graphene nanoribbon with Stone-Wales defect

物理学报.2011, 60(1): 017102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.017102>

碳硼富勒烯衍生物 $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li}, \text{Ti}, \text{Fe}$) 的储氢性能计算研究*

唐春梅[†] 王成杰 高凤志 张轶杰 徐燕 巩江峰

(河海大学理学院, 南京 210098)

(2014年7月28日收到; 2014年11月23日收到修改稿)

本文使用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 中的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 研究了经碱金属原子 Li、过渡金属原子 Ti 和 Fe 原子修饰的富勒烯 $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li}, \text{Ti}, \text{Fe}$) 的储氢性能. 研究发现, $C_{18}B_2$ 由于 B 的替代掺杂, 比 C_{20} 对金属原子具有更高的结合能. 由平均吸附能分析可知: $C_{18}B_2\text{Li}$ 对 H_2 的吸附能力较弱, $C_{18}B_2\text{Fe}$ 对 H_2 的吸附能力过强, 而 $C_{18}B_2\text{Ti}$ 对 H_2 的平均吸附能介于 0.45—0.59 eV 之间, 介于物理吸附和化学吸附之间 (0.2—0.6 eV), 因此可以实现常温下的可逆储氢. $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li}, \text{Ti}, \text{Fe}$) 能够吸附的 H_2 数目最多分别为 4, 6 和 4. 由储氢机理分析可知: $C_{18}B_2\text{Li}$ 主要通过碱金属离子激发的静电场来吸附 H_2 , 而 $C_{18}B_2\text{Ti}$ 和 $C_{18}B_2\text{Fe}$ 主要通过金属原子与 H_2 之间的 Kubas 作用来吸附 H_2 . 由于 $C_{18}B_2\text{Ti}$ 既有较大的储氢数目, 又可以实现可逆储氢, 因此有望开发成新型纳米储氢材料.

关键词: C_{20} , $C_{18}B_2$, 储氢性能, 密度泛函理论

PACS: 61.48.-c, 71.20.Tx, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.64.096103

1 引言

氢能源被认为是最理想的能源载体之一, 有可能减少我们对化石燃料的依赖, 有助于解决全球变暖问题. 储氢材料应该具有较大的氢质量密度 (hydrogen gravity density, HGD) (美国能源部 (department of energy, DOE) 制定的 2017 年的储氢密度目标为 5.5 wt%), 良好的热力学, 和快速的动力学反应过程^[1]. 通过化学吸附形成的氢化物需要在高温下离解氢和其他原子之间较强的共价键. 另一方面, 通过物理吸附形成的储氢材料中由于氢在材料上吸附太弱^[2], 因此不可能实现常温常压下的可逆储氢. 一般来说, 理想的储氢材料中每个 H_2 的平均吸附能 (average adsorption energy per H_2 , E_{ad}/H_2) 应该介于化学吸附和物理吸附之间 (0.2—0.6 eV)^[3–5].

掺杂的富勒烯已经成为备受关注的储氢材料, 研究发现, 在富勒烯表面吸附金属原子能够改善体系的储氢能力. 特别值得注意的是, 用 B 原子替代掺杂富勒烯中的 C 原子有助于提高体系的储氢性能. 例如, Li 等^[6] 研究发现在掺杂 B 的大曲率碳材料中, 经过过渡金属原子修饰的 MB_2 纳米管对氢气有较强的吸附作用; Zhao 等^[7] 研究发现 $Sc_{20}B_{60-n}H_2$ 的储氢密度为 8.6 wt%. 众所周知, C_{20} 是目前最小的笼状富勒烯, Liang 等^[8] 研究表明经过 B 原子替代掺杂的衍生物 $C_{20-n}B_n$ 的反应活性大大提高, 其中最稳定的是 $C_{18}B_2$ 结构. 因此, 我们可以推测经 B 原子替代掺杂的 $C_{18}B_2$ 应具有较高的储氢性能.

经查阅文献可知, 到目前为止, 还没有人对经过 B 原子替代掺杂形成的 $C_{18}B_2$ 的储氢性能研究进行详细报道. 众所周知, Li 原子是质量数最小的

* 国家自然科学基金 (批准号: 11104062, 10947132) 和河海大学创新训练项目 (批准号: 2014102941048, 201410294035X) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: tcmnj@163.com

碱金属原子, Ti原子是过渡金属原子中外层电子较少的原子, Fe原子过渡金属原子中外层电子较多的原子, 这三种原子分别属于不同种类的原子, 并且这三种原子修饰的碳纳米材料已经体现良好的储氢性能^[9-11], 故对这三种原子修饰的 $C_{18}B_2$ 的储氢性能进行研究应该具有一定的代表性. 因此, 本文拟研究经过碱金属原子Li、过渡金属原子Ti和Fe原子修饰的 $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$)体系的储氢性能. 第二部分给出计算细节, 第三部分给出结果与讨论, 最后结论在第四部分给出.

2 计算方法

本文所有的计算采用Dmol³软件完成^[12]. 计算主要采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)^[13,14]中的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA). 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(Double Numerical plus polarization)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)基组的精度一致^[15]. 本文对含有过渡金属原子的结构采用有效赝势(DFT Semi-core Pseudopotentials, DSPP)的核处理方式, 对其他结构采用全电子(all electron)的核处理方式. 为了更好地描述金属原子与H原子之间的弱相互作用, 我们在计算过程中引入基于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 2.721×10^{-4} eV, 0.05442 eV/Å和 0.005 Å. 自洽场过程以体系的能量和电荷密度是否收敛为依据, 自洽场收敛标准为 2.721×10^{-5} eV. 最后, 本文计算所有体系的NBO电荷(natural bond orbital)来分析原子之间的电荷转移情况.

为了检验上述计算方法的正确性, 我们用上述方法对 C_{20} 进行几何结构优化, 得到C—C键长在 1.43 — 1.46 Å范围之内, 总能量为 -20703 eV, 能隙(energy gap, E_g)为 0.62 eV. Wang等^[16]计算得到 C_{20} 的C—C键长范围为 1.41 — 1.54 Å, 总能量为 -20720 eV; An等^[17]使用PBE/GGA计算方法计算得到 C_{20} 的能隙值为 0.56 eV. 本文的计算结果与这些结果十分接近, 表明本文所采用的计算方法

可靠.

3 结果分析和讨论

梁云霄等^[8]研究指出, $C_{18}B_2$ 的两种同分异构体1, 3- $C_{18}B_2$ 和1, 14- $C_{18}B_2$ 具有较好的稳定性, 如图1所示. 为了证明其可靠性, 我们也对这两种结构的结合能(binding energy, E_b)和能隙进行计算. 众所周知, 结合能 E_b 定义为该分子中所有自由原子能量之和减去分子总能量得到的差值^[18], 它能够反映体系的热力学稳定性, 结合能越大的体系热力学越稳定. 我们计算得知: (a)和(b)两种结构的 E_b 分别为 135.13 eV和 135.11 eV, 非常接近, 表明它们的动力学稳定性相当.

能隙 E_g 定义为最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)之间的能量差^[19]. 体系的能隙越大, 就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, 体系的动力学稳定性越好. 我们计算得知两者的能隙分别为 2.08 eV和 2.07 eV, 也非常接近, 表明它们的热力学稳定性相当.

由于1, 3- $C_{18}B_2$ 结构的一个五元环中含有两个B原子, 考虑到本文的研究需要不同的基底, 故本文选用1, 3- $C_{18}B_2$ 结构进行进一步储氢研究.

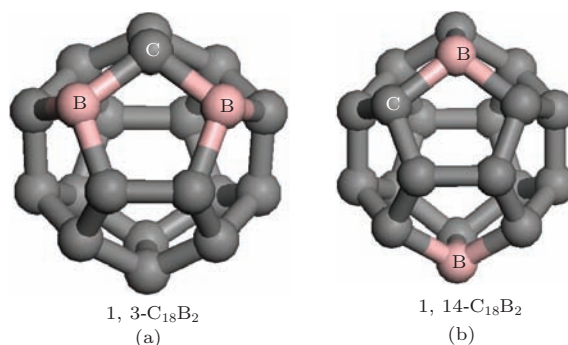


图1 $C_{18}B_2$ 的两种较稳定的结构 (a) 1, 3- $C_{18}B_2$; (b) 1, 14- $C_{18}B_2$

Fig. 1. Two stable structures of $C_{18}B_2$. (a) 1, 3- $C_{18}B_2$; (b) 1, 14- $C_{18}B_2$.

分析可知: 1, 3- $C_{18}B_2$ 笼子中一共存在7种不等价位置, 如图2(a)所示. 我们最初将金属原子放置于这七种位置上方, 然后进行结构优化, 发现在经过优化的结构中, Li和Ti原子均吸附在 $C_{18}B_2$ 表面含B五元环的面心位上方(图2(a)中第(7)种

位置), Fe 吸附在 B—C 键桥位上方(图 2(a) 中第 (4) 种位置), 如图 2(b), (c), (d) 所示.

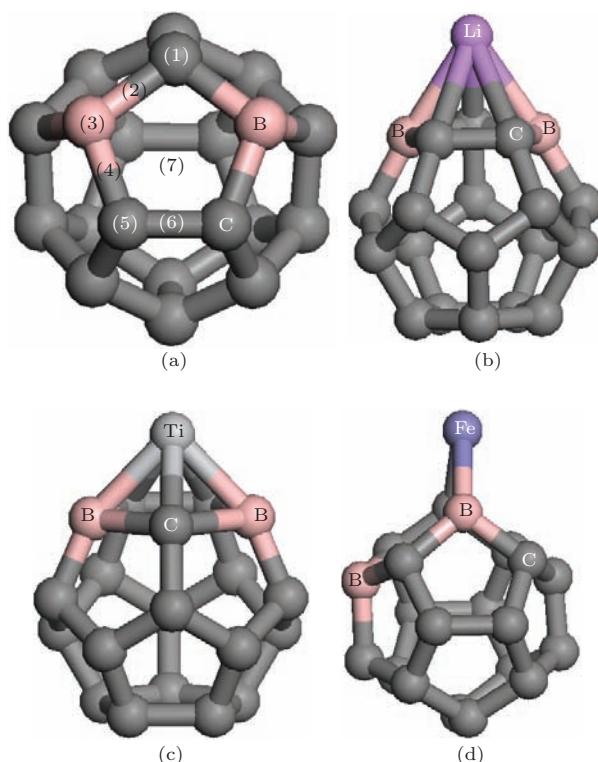


图 2 (a) $C_{18}B_2$ 中 7 种不等价位置; (b) $C_{18}B_2Li$; (c) $C_{18}B_2Ti$; (d) $C_{18}B_2Fe$ 的优化结构

Fig. 2. (a) Seven different structures of $C_{18}B_2$; Optimized structures of (b) $C_{18}B_2Li$; (c) $C_{18}B_2Ti$; (d) $C_{18}B_2Fe$.

表 1 $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$) 的 E_b 和 E_g , 单位: eV
Table 1. E_b and E_g of $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$), unit: eV.

$C_{18}B_2Li$	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
E_b	2.14	2.25	2.25	2.21	2.28	2.25	2.29
E_g	0.53	0.53	0.52	0.53	0.52	0.52	0.54
$C_{18}B_2Ti$	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
E_b	4.29	4.28	3.7	3.55	4.29	4.29	5.09
E_g	0.85	0.84	0.53	0.31	0.85	0.85	0.91
$C_{18}B_2Fe$	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
E_b	2.08	1.97	2.12	2.59	1.77	1.68	2.03
E_g	0.95	1.05	0.88	1.14	0.78	0.73	1.04

表 1 给出了 $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$) 的 E_b 和 E_g . 由表 1 可知: 对于 $C_{18}B_2Li$ 和 $C_{18}B_2Ti$ 而言, 当 Li 和 Ti 原子位于含 B 五元环面心位上方时形成的结构的 E_b 和 E_g 最大, 故其面心位上方吸附结构最稳定; 对于 $C_{18}B_2Fe$ 而言, B—C 键桥位上方吸附结构(第 (4) 种结构)的 E_b 和 E_g 分别为最大, 故 $C_{18}B_2Fe$ 的 B—C 键桥位上方吸附结构的动力学和

热力学最稳定. 我们另外计算得知, Li 和 Ti 原子在 C_{20} 五元环面心位上方的结合能分别为 1.59 eV 和 4.42 eV, 小于在 $C_{18}B_2$ 五元环面心位上方的结合能. 因此, 我们认为, C_{20} 中 B 原子的替代掺杂有利于富勒烯对金属原子的结合, 与文献中报道的 B 原子能增强 Li 原子与 B—C 化合物的结合强度相一致^[20]. $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$) 的能隙值大于 $C_{20}M$ ($M = Li, Ti, Fe$) 的能隙值 (0.21 eV, 0.60 eV 和 0.67 eV), 因此 B 原子的替代掺杂增加了体系的运动学稳定性.

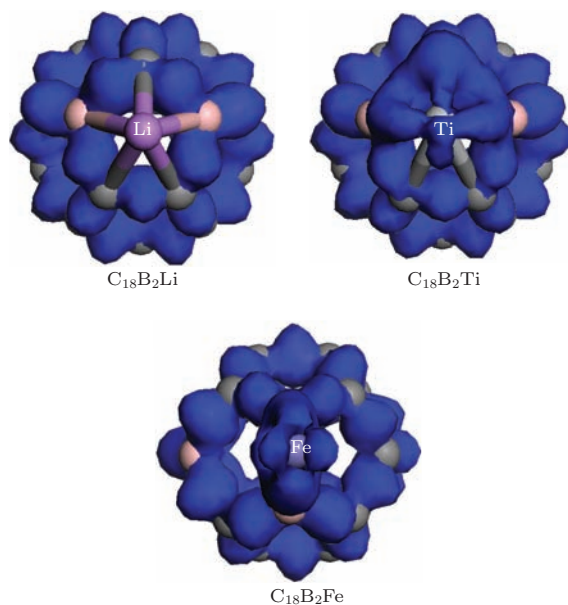


图 3 $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$) 的差分电荷密度图

Fig. 3. The difference charge density of $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$).

众所周知: C 和 B 的共价半径分别为 0.77 Å 和 0.82 Å, Li, Ti, 和 Fe 的原子半径分别为 1.54 Å, 1.45 Å, 和 1.27 Å. 因此, 计算得知: M —C 的最小键长分别为 2.14 Å, 2.01 Å 和 1.84 Å, 小于 M 与 C 的半径之和 (2.31 Å, 2.22 Å 和 2.04 Å), 说明 M —C 键具有一定的离子性; $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$) 的 M —B 的最小键长分别为 2.23 Å, 2.01 Å 和 1.97 Å, 均小于 M 与 B 的半径之和 (2.36 Å, 2.82 Å 和 2.09 Å), 同样说明 M-B 键具有一定的离子性. 图 3 给出了 $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$) 的差分电荷密度图, 差分电荷密度定义为^[21]: $\delta\rho(r) = \rho_{C_{18}B_2M}(r) - (\rho_{C_{18}B_2}(r) + \rho_M(r))$. 其中, $\delta\rho(r)$ 是 $C_{18}B_2M$ 在 r 处的差分电荷密度, $\rho_{C_{18}B_2M}(r)$, $\rho_{C_{18}B_2}(r)$, $\rho_M(r)$ 分别为 $C_{18}B_2M$, $C_{18}B_2$ 和 M 在 r 处的总电荷密度. 黑色表示电荷密度集聚的区域. 由图 3 可知,

$C_{18}B_2Li$ 中 Li 与 C, B 之间都几乎没有电荷集聚, $C_{18}B_2Ti$ 和 $C_{18}B_2Fe$ 中 Ti 和 Fe 与 C, B 之间均有一定的电荷积聚, 说明 Li—B 键和 Li—C 键几乎没有共价性, Ti—B 键和 Ti—C 键、Fe—B 键和 Fe—C 键则具有一定的共价性. 综上所述, Li—B 键和 Li—C 键主要具有离子性, 而 Ti—B 键和 Ti—C 键、Fe—B 键和 Fe—C 键则既具有一定的共价性, 又具有一定的离子性.

本文接下来分别采用含 B 五元环面心位上方吸附的 $C_{18}B_2Li$ 和 $C_{18}B_2Ti$, C—B 键桥位上方吸附的 $C_{18}B_2Fe$ 进行进一步的储氢研究. 我们在 $C_{18}B_2Li$ 上吸附 1—7 个 H_2 , $C_{18}B_2Ti$ 上吸附 1—7 个 H_2 分子, $C_{18}B_2Fe$ 上吸附 1—5 个 H_2 , 图 4 给出了 $C_{18}B_2Li-nH_2$ ($n < 8$), $C_{18}B_2Ti-nH_2$ ($n < 8$), 和 $C_{18}B_2Fe-nH_2$ ($n < 6$) 结构优化图.

表 2 列出了 $C_{18}B_2Li-nH_2$ ($n < 8$), $C_{18}B_2Ti-nH_2$ ($n < 8$), 和 $C_{18}B_2Fe-nH_2$ ($n < 6$) 中 H_2 的平均吸附能 (average adsorption energy, E_{ad}), 连续

吸附能 (continuous adsorption energy, E_c), E_g , M 和 H 所带的电荷 Q_M 和 Q_H . 其中, 氢分子的平均吸附能^[22] (E_{ad}) 定义为

$$E_{ad} = \frac{E_{C_{18}B_2M} + nE_{H_2} - E_{C_{18}B_2M-nH_2}}{n}, \quad (1)$$

式中, $E_{C_{18}B_2M}$, $E_{C_{18}B_2M-nH_2}$, E_{H_2} 分别为 $C_{18}B_2M$, $C_{18}B_2M-nH_2$ 和 H_2 的总能量. 氢分子的连续吸附能 E_c 定义为^[23]

$$E_c = E_{C_{18}B_2M-(n-1)H_2} + E_{H_2} - E_{C_{18}B_2M-nH_2}. \quad (2)$$

体系的连续吸附能越低, 吸附 H_2 越困难.

由表 2 可知: $C_{18}B_2Li$ 在吸附第 5 个氢分子时的连续吸附能为 0.03 eV, $C_{18}B_2Ti$ 在吸附第 7 个氢分子时连续吸附能为 0.01 eV, $C_{18}B_2Fe$ 在吸附第 5 个氢分子时的连续吸附能为 0.03 eV, 由此可以判断 $C_{18}B_2Li$, $C_{18}B_2Ti$ 和 $C_{18}B_2Fe$ 最大的储氢数目分别为 4, 6, 4 个.

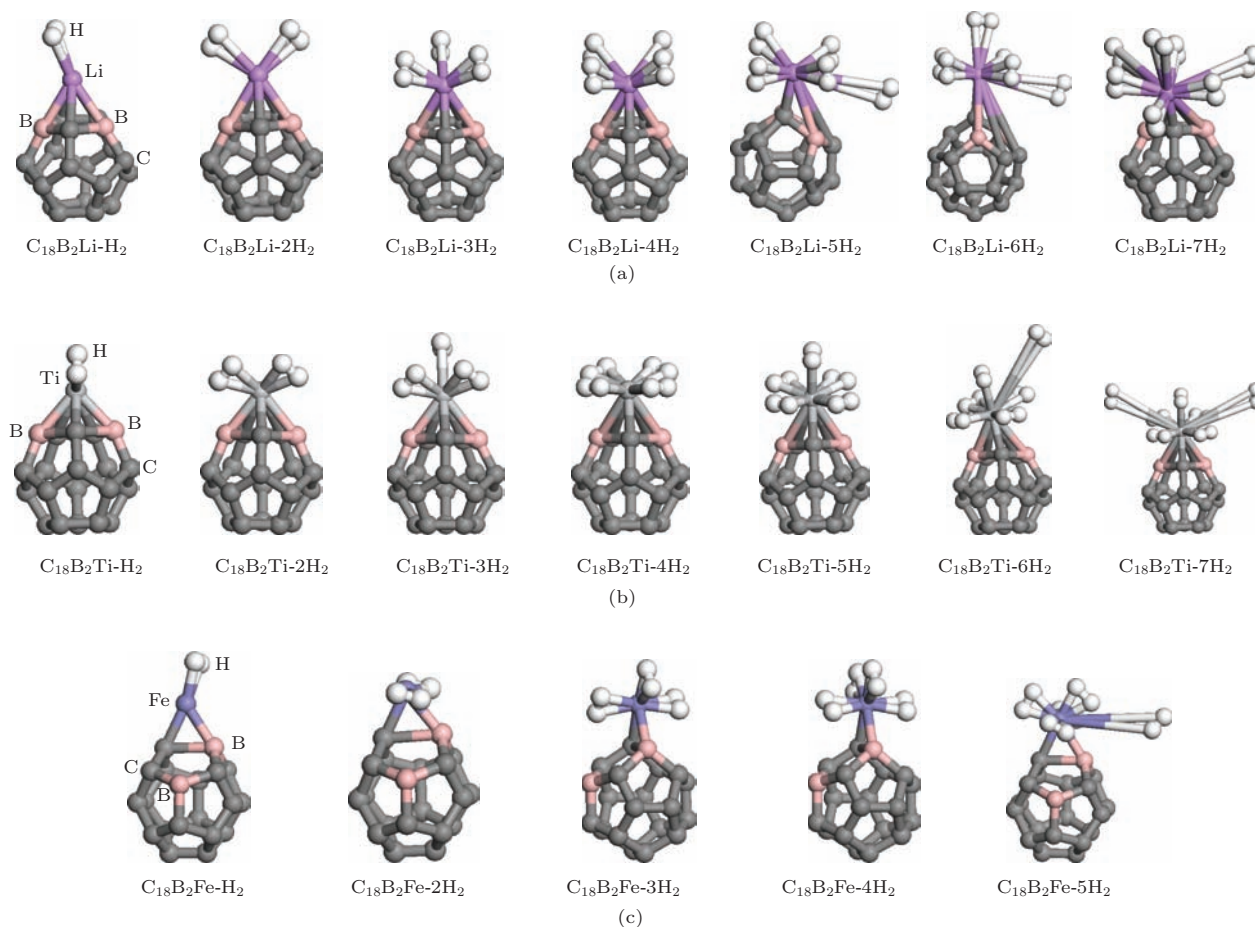


图 4 (a) $C_{18}B_2Li-nH_2$ ($n < 8$), (b) $C_{18}B_2Ti-nH_2$ ($n < 8$), 和 (c) $C_{18}B_2Fe-nH_2$ ($n < 6$) 结构优化图

Fig. 4. Optimized structures of (a) $C_{18}B_2Li-nH_2$ ($n < 8$), (b) $C_{18}B_2Ti-nH_2$ ($n < 8$), and (c) $C_{18}B_2Fe-nH_2$ ($n < 6$).

表2 $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$) 的 E_g 和 Q_M , $C_{18}B_2M-nH_2$ ($M = \text{Li, Ti, 和 Fe}$) 的 E_{ad} , E_c , E_g , Q_M 和 Q_H
 Table 2. E_g and Q_M of $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$), E_{ad} , E_c , E_g , Q_M and Q_H of $C_{18}B_2M-nH_2$ ($M = \text{Li, Ti, and Fe}$).

	$C_{18}B_2Li$	$C_{18}B_2Li-H_2$	$C_{18}B_2Li-2H_2$	$C_{18}B_2Li-3H_2$	$C_{18}B_2Li-4H_2$	$C_{18}B_2Li-5H_2$	$C_{18}B_2Li-6H_2$	$C_{18}B_2Li-7H_2$
E_{ad}/eV	—	0.13	0.14	0.17	0.15	0.18	0.16	0.15
E_c/eV	—	0.13	0.16	0.22	0.19	0.03	−0.06	−0.02
E_g/eV	0.54	0.52	0.52	0.54	0.53	0.54	0.54	0.54
Q_M/e	0.89	0.79	0.69	0.62	0.62	0.62	0.59	0.16
Q_H/e	—	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
	$C_{18}B_2Ti$	$C_{18}B_2Ti-H_2$	$C_{18}B_2Ti-2H_2$	$C_{18}B_2Ti-3H_2$	$C_{18}B_2Ti-4H_2$	$C_{18}B_2Ti-5H_2$	$C_{18}B_2Ti-6H_2$	$C_{18}B_2Ti-7H_2$
E_{ad}/eV	—	0.58	0.59	0.54	0.53	0.51	0.45	0.39
E_c/eV	—	0.58	0.60	0.45	0.48	0.44	0.16	0.01
E_g/eV	0.91	1.01	1.16	1.13	1.52	1.57	1.57	1.57
Q_M/e	0.54	0.32	−0.04	−0.35	−0.41	−0.92	−0.91	−0.93
Q_H/e	—	0.07	0.09	0.10	0.11	0.13	0.10	0.09
	$C_{18}B_2Fe$	$C_{18}B_2Fe-H_2$	$C_{18}B_2Fe-2H_2$	$C_{18}B_2Fe-3H_2$	$C_{18}B_2Fe-4H_2$	$C_{18}B_2Fe-5H_2$		
E_{ad}/eV	—	0.80	0.62	0.69	0.64	0.69		
E_c/eV	—	0.80	0.21	1.04	1.29	0.03		
E_g/eV	1.14	1.14	1.18	1.44	2.01	2.01		
Q_M/e	0.63	0.41	−0.20	−0.69	−1.26	−1.26		
Q_H/e	—	0.05	0.12	0.15	0.17	0.14		

$C_{18}B_2Li-nH_2$ 中 H_2 的平均吸附能在 0.13—0.18 eV 之间, 吸附能比较小, 观察其电荷转移情况可以发现, 由于 Li 原子与 B 原子电负性接近导致 Li 原子电子转移较少, 所以其吸附氢分子的能力不高; $C_{18}B_2Fe-nH_2$ 中 H_2 的平均吸附能均大于 0.6 eV, 因此 $C_{18}B_2Fe$ 对 H_2 的吸附较强; 当 H_2 的平均吸附能在 0.2—0.6 eV 之间时, 其吸附和脱附反应容易进行^[24,25]. 因此, $C_{18}B_2Fe$ 对 H_2 的吸附较强不利于 H_2 的释放. $C_{18}B_2Ti-nH_2$ 中 H_2 的平均吸附能在 0.45—0.59 eV 之间, 因此, $C_{18}B_2Ti-nH_2$ 对 H_2 容易实现脱吸附. 相比较而言, $C_{18}B_2Ti-nH_2$ 一方面具有较大的储氢数目, 另一方面容易实现对 H_2 的可逆吸附, 所以 $C_{18}B_2Ti$ 具有较好的储氢性能, 这和其他研究中发现 Ti 原子修饰的富勒烯体系体现良好的储氢性能一致^[26].

从表 2 可知: 对于 $C_{18}B_2Li-nH_2$ 体系, 随着 H_2 吸附数目的增加, E_g 变化很小. 因为, Li 是碱金属原子, 核外只有 1 个未配对电子. 在吸附 H_2 的过程中, Li 原子的正电荷逐渐减少, 而且 $C_{18}B_2Li$ 原子吸附的 H_2 分子上的平均电荷并没有发生太大的变化, 因此, 我们认为, 在吸附 H_2 的过程中, Li 和 H_2

之间的电荷转移并不明显, 从而使得体系总是处于缺电子状态而体现较小的能隙, 这也是 $C_{18}B_2Li$ 对 H_2 的吸附能较小的原因. 而对于 $C_{18}B_2Ti-nH_2$ 和 $C_{18}B_2Fe-nH_2$ 而言, 随着 H_2 吸附数目的增加, E_g 越来越大, 并分别在吸附 5 个和 4 个 H_2 时, E_g 达到饱和值, 这解释了 $C_{18}B_2Ti$ 和 $C_{18}B_2Fe$ 分别在吸附第 7 个和第 5 个 H_2 时连续吸附能明显减小的现象. 从 Ti 和 Fe 原子所带的电荷 Q_M 来看, 在吸附 H_2 的过程中, Ti 和 Fe 原子上所带的正电荷逐渐减小并且转变成带有负电荷, 并分别在吸附第 5 和第 4 个 H_2 时电荷达到饱和. 因此, 我们认为在 $C_{18}B_2Ti$ 和 $C_{18}B_2Fe$ 吸附 H_2 的过程中, Ti 和 Fe 与 H_2 之间通过电荷转移使得 Ti 和 Fe 原子的最外层电子轨道被逐渐填满. 同时, Ti 与 Fe 相较而言, Ti 的外层电子较少而能接受更多的电子, 因此其能隙和电荷的饱和出现在比 Fe 多吸附一个 H_2 , 这也解释了 Ti 为什么具有更大储氢量的原因.

对表面掺杂金属原子的储氢材料, 氢原子最大吸附量可由 18 电子规则^[27] 计算得到

$$n_H = 18 - n_v^e - n_s^e - n_m^e, \quad (3)$$

式中 n_v^e 为金属原子的价电子个数, 一旦选定金属

原子其值即确定; n_s^e , n_m^e 分别是基底和相邻的其他金属原子提供的成键电子数. 考虑过渡金属原子 Ti, Fe 的 3d 轨道, Li, Ti, Fe 原子的 n_v^e 分别为 3, 4, 8.

根据图 2 可知, $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$) 结构中 Li, Ti, Fe 原子由于吸附位置的不同而具有不同的吸附基底. 考虑到 Li 和 Ti 原子吸附在五元环面心位上方, 而 Fe 原子吸附在 C—B 键桥位上方, 但是它们分别与 C 和 B 都成键, 因此 $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$) 的 n_s^e 分别为 5, 5, 2. 因为周围没有其他

的金属原子, 因此 $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$) 的 n_m^e 都为 0, 所以计算得到的 $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$) 能吸附的最多氢原子的数目 n_H 分别为 10, 9, 8, 即其最大氢分子吸附数目为 5, 4.5, 4. 与计算结果相比较得知: $C_{18}B_2\text{Li}$ 实际储氢少于理论结果, 因此储氢性能较差. $C_{18}B_2\text{Fe}$ 的最大储氢数目符合理论预期, 此外, $C_{18}B_2\text{Ti}$ 在吸附第 6 个氢分子时吸附能即明显下降但仍有一定强度, 明显高于理论计算的 4.5 个氢分子, 体现出它较好的储氢性能.

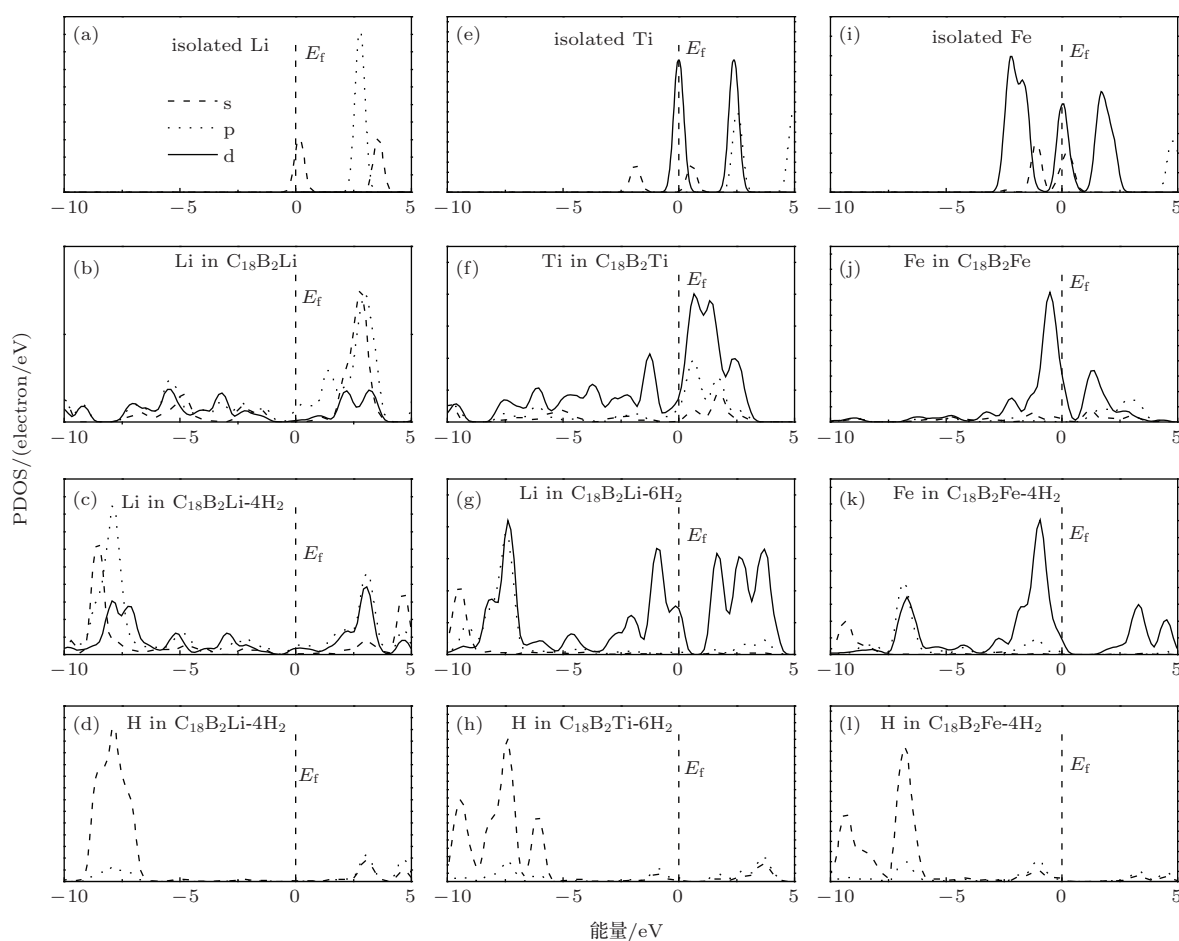


图 5 单独的 M 原子、 $C_{18}B_2M-nH_2$ 中的 H, $C_{18}B_2M$ 中的 M 及 $C_{18}B_2M-nH_2$ 中的 M 的分态密度图

Fig. 5. Partial density of states of isolated atom M , H in $C_{18}B_2M-nH_2$, M in $C_{18}B_2M$ and M in $C_{18}B_2M-nH_2$.

为进一步理解氢分子在 $C_{20}M$ 上的吸附机理, 图 5 给出了 (a)—(d) $C_{18}B_2\text{Li}$, (e)—(h) $C_{18}B_2\text{Ti}$, (i)—(l) $C_{18}B_2\text{Fe}$ 吸附氢分子前后的分波态密度 (PDOS). 态密度图通过对离散能级进行洛伦兹展开而获得, 展开系数为 0.15 eV. 在这里, 取 $(\text{HOMO} + \text{LUMO})/2$ 为费米能级 (E_f) 的大小, 在坐标系中取在 0 eV 处. 从图 5 可知, $C_{18}B_2M-nH_2$ 中

的 H_2 的 s 轨道的态密度主要分布在 $-10 \sim -5$ eV 处, 对应于氢分子中 σ 成键态, 而 Fermi 能级附近态密度则对应于 H_2 的 σ^* 反键态, 成键态占主导地位则说明 H—H 键未断裂. $C_{18}B_2M-nH_2$ 中的 M 原子的态密度均在与相应的 H_2 的相同位置有着类似的分布, 表明金属原子 M 与 H_2 存在着相互作用. 值得注意的是, 在吸附 H_2 之后 $C_{18}B_2\text{Li}-4H_2$ 与

$C_{18}B_2Ti-6H_2(C_{18}B_2Fe-4H_2)$ 的态密度分布有明显的几点不同: Li 原子的 p 轨道态密度仅向低能级发生位移并在靠近 -10 eV 的小范围内与 H 的态密度发生叠加而并没有发生能级分裂, 而 Ti 原子和 Fe 原子的 d 轨道态密度在 Fermi 能级附近有所降低, 同时在 -10 — -5 eV 整个能级范围内分裂出了较强的能级. 这表明 Li 与 Ti, Fe 吸附 H_2 的机理是不同的, 即 Li 原子与 H_2 之间并没有发生轨道的杂化, 主要通过 Li 离子形成的静电场来吸附 H_2 ; 而 Ti 原子和 Fe 原子的 3d 轨道在 -10 — -5 eV 能级范围内与 H_2 的 s 轨道发生了明显的伴随着电荷转移的轨道杂化. 据文献可知, 过渡金属原子 M 的 3d 轨道向 H_2 的反键轨道提供电子被称为 Kubas 作用 (Kubas interaction) [28]. 我们在表 2 中的数据和图 5 中的态密度图说明 $C_{18}B_2Ti$ 和 $C_{18}B_2Fe$ 主要通过过渡金属原子与 H_2 之间较强的 Kubas 作用来吸附一定数目的 H_2 分子.

4 结 论

由几何结构优化可知 $C_{18}B_2$ 中 Li 原子和 Ti 原子最稳定吸附位置是位于含 B 的五元环面心位上方, 而 Fe 原子的最稳定吸附位置位于 $C_{18}B_2$ 的 B—C 键桥位上方. 由键长及差分电荷密度图分析可知, Li 与 $C_{18}B_2$ 之间主要成离子键, 而 Ti 和 Fe 与 $C_{18}B_2$ 的成键既有离子性又有共价性. 由平均吸附能分析可知: $C_{18}B_2Li$ 对 H_2 的吸附能较小, $C_{18}B_2Fe$ 对 H_2 的吸附能较大. $C_{18}B_2Ti$ 对 H_2 的平均吸附能介于 0.45 — 0.59 eV 之间, 介于物理吸附和化学吸附之间 (0.2 — 0.6 eV), 可以实现常温下的可逆储氢. $C_{18}B_2M$ ($M = Li, Ti, Fe$) 吸附的 H_2 数目分别为 4, 6 和 4. 由能隙, 金属原子所带的 NBO 电荷以及态密度图分析可知, $C_{18}B_2Li$ 主要通过 Li 离子形成的静电场来吸附 H_2 分子, 而 $C_{18}B_2Ti$ 和 $C_{18}B_2Fe$ 主要通过金属原子与 H_2 之间的 Kubas 作用来吸附 H_2 分子. 由于 $C_{18}B_2Ti$ 既有较大的储氢数目, 又可以实现可逆储氢, 表明 $C_{18}B_2Ti$ 有望开发成新型纳米储氢材料, 我们希望本文的计算结果可以为实验研究者提供科学依据和理论指导.

参考文献

[1] <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/>

- [2] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, Kiang C H, Bethune D S, Heben M J 1997 *Nature* **386** 377
- [3] Chen P, Wu X, Tan K L 1999 *Science* **285** 91
- [4] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D T, Kim J, Keeffe M O, Yaghi O M 2003 *Science* **300** 1127
- [5] Han S S, Goddard W A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8422
- [6] Li M, Zhou Z, Li Y F 2009 *Scientia Sinica Chimica*. **39** 971
- [7] Zhao Y F, Lusk M T, Dillon A C 2008 *Nano Letters* **1** 157
- [8] Liang Y X, Shui M, Li R S 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 1647 (in Chinese) [梁云霄, 水淼, 李榕生 2007 物理化学学报 **23** 1647]
- [9] Sun Q, Puru. Jena, Wang Q, Manuel Marquez 2006 *Am. Chem. Soc.* **128** 9741
- [10] Guo Y J, Liu Z G, Liu S Q, Zhao X H, Huang K L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 023107
- [11] Dillon A C, Parilla P A, Gennet T, Gilbert K E H, Blackburn J L, Kim Y H, Zhao Y, Zhang S B, Alleman J L, Jones K M, McDonald T, Heben M 2004 *DOE Hydrogen Program*, FY Progress Report
- [12] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [13] Tan C L, Cai W, Tian X H 2006 *Chin. Phys. B* **15** 2718
- [14] San D 1996 *Dmol. Biosym. Technologies CA*
- [15] Zhao J Y, Zhao F Q, Xu S Y, Ju X H 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 2213
- [16] Wang Z Q, Day P, Pachter R 1996 *Chem. Phys. Lett.* **248** 121
- [17] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2010 *Cur. App. Phys.* **10** 260
- [18] Lu G L, Yuan Y B, Deng K M, Wu H P, Yang J L, Wang X 2006 *Chem. Phys. Lett.* **424** 142
- [19] Aihara J I 2001 *Chem. Phys. Lett.* **343** 465
- [20] Ye X J, Liu C S, Jia R, Zeng Z, Zhong W 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 2507
- [21] Hossain M Z, Kato H S, Kawai M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15030
- [22] Huang H S, Wang X M, Zhao Q D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 073101 (in Chinese) [黄海深, 王小满, 赵冬秋 2012 物理学报 **61** 073101]
- [23] Wu G F, Wang J L, Zhang X Y, Zhu L Y 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 17
- [24] Schleyer P v R, Maerker C, Dransfeld A 1996 *J Am Chem. Soc.* **118** 6317
- [25] SchSeyer P v R, Manohasan M, Wang Z X 2001 *Org. Lett.* **3** 2465
- [26] Guo J, Liu Z G, Liu S Q, Zhao X H, Huang K L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 023107
- [27] Kubas G J 2001 *Kluwer Academic/Plenum Publishing*: New York. 2001
- [28] Crabtree R H 2001 *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3rd ed.; Wiley Interscience: New York, NY

Calculations of the hydrogen storage of the boron carbon Fullerene $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$)*

Tang Chun-Mei[†] Wang Cheng-Ji Gao Feng-Zhi Zhang Yi-Jie Xu Yan Gong Jiang-Feng

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

(Received 28 July 2014; revised manuscript received 23 November 2014)

Abstract

The generalized gradient approximation of density functional theory is applied to study the hydrogen storage capacity of the alkali metal atom Li, transition metal atoms Ti and Fe decorated $C_{18}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$) fullerenes. It is found that the metal is bonding to $C_{18}B_2$ stronger than to C_{20} . When the average adsorption energy of $C_{18}B_2\text{Li}-n\text{H}_2$ is low, and the binding of H_2 to $C_{18}B_2\text{Fe}$ is too strong, $C_{18}B_2\text{Ti}-n\text{H}_2$ has the average adsorption energy between 0.45—0.59 eV, which is in the range from 0.2 to 0.6 eV, so it can realize the reversible adsorption of H_2 . A maximum number of H_2 adsorbed on to $C_{20}B_2M$ ($M = \text{Li, Ti, Fe}$) should be 4, 6, and 4, for Li, Ti, and Fe respectively; this agrees well with the 18 electronic rule. $C_{18}B_2\text{Li}$ adsorbs H_2 molecules mainly through the static electronic field formed by Li ions, while $C_{18}B_2\text{Ti}$ and $C_{18}B_2\text{Fe}$ adsorb H_2 mainly through the Kubas interaction. Therefore, $C_{18}B_2\text{Ti}$ can not only adsorb more H_2 molecules, but also realize the reversible hydrogen storage.

Keywords: C_{20} , $C_{18}B_2$, hydrogen storage, density functional

PACS: 61.48.-c, 71.20.Tx, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.64.096103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104062, 10947132), and the Hohai University Innovation Training Project, China (Grant Nos. 2014102941048, 201410294035X).

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