

钇覆盖 Si@Al_{12} 团簇的贮氢性能*黄海深¹⁾²⁾ 王小满¹⁾ 赵冬秋¹⁾ 伍良福¹⁾ 黄晓伟¹⁾ 李蕴才^{1)†}

1) (河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004)

2) (海口经济学院基础课部, 海口 571127)

(2011年4月28日收到; 2011年8月17日收到修改稿)

利用密度泛函理论系统地研究了 $\text{Y}_m\text{Si@Al}_{12}$ ($m = 1-3$) 团簇及其贮氢性质. 结果表明, 在所研究的尺度范围内, 钇原子未在 Si@Al_{12} 团簇上团聚; 每个钇原子按 18 电子规则吸附氢分子, 其中 $\text{Y}_3\text{Si@Al}_{12}$ 团簇可以吸附 16 个完整氢分子, 贮氢质量分数为 5.0%, 平均吸附能处于 0.324—0.527 eV 之间, 较为理想的吸附能说明在室温条件下吸氢和脱氢是可行的.

关键词: $\text{Y}_m\text{Si@Al}_{12}$ 团簇, 吸附能, 密度泛函理论, 贮氢材料

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

1 引言

近年来, 煤、天然气和石油等不可再生能源贮存量不断减少, 同时气温升高和大气污染等全球性问题日益突出, 氢能源作为清洁而高效的新能源越来越受到人们的重视. 其中贮氢材料的发展是氢能源得以广泛应用的关键所在. 优良的贮氢材料不仅要廉价、质轻, 而且还应具有比较高的贮氢能力和热力学稳定性, 并易于氢气的吸附和脱附.

氢气一般以物理吸附或者化学吸附的形式与贮氢材料相互作用. 物理吸附时, 材料与氢分子之间的相互作用是范德华力, 由于相互作用较弱, 常温常压下的贮氢能力一般比较弱^[1]; 而化学吸附时, 氢分子发生解离, 材料与氢原子之间形成稳定的化学键, 以致氢分子的解离性吸附和脱附需要克服较高的势垒^[2]. 理想的贮氢材料与氢之间的作用力应介于物理吸附的范德华力和化学吸附的化学键之间, 吸附能应处于 0.2—0.6 eV 之间^[3,4], 以保证常温常压下高效地吸氢和脱氢.

团簇具有不同于宏观物体的结构特点和物理化学性质, 因而为开发和制备优良的贮氢材料开辟了一条新途径. 最近, 铝及其掺杂团簇的贮氢性能得到了实验和理论的广泛研究^[5-9]. 大量的研究表明, 二十面体结构的 Si@Al_{12} 团簇因具有 40 个价电子的满壳层结构而非常稳

定^[10-13], 为组装成具有特殊性能的纳米材料提供了可能. 然而, 氢分子在 Si@Al_{12} 团簇上的解离性吸附和脱附需要克服的势垒分别为 31.1 kcal/mol (1.3 eV) 和 15.6 kcal/mol (0.7 eV)^[5] (1 cal = 4.18J), 物理性吸附的吸附能小于 0.01 eV^[14], 表明氢分子的物理性吸附难于发生. 此外研究发现, 过渡金属的掺入可以提高贮氢材料的氢吸附性能^[14-22]. 例如, 钪原子能稳定地覆盖于 C_{60} 和 $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$ 上, 而且每个钪原子周围能吸附 5 个氢分子, 贮氢质量分数接近 9%^[17]. 最近, Lu 等人^[14] 报道 $\text{Sc}_4\text{Si@Al}_{12}$ 团簇可以吸附 18 个氢分子, 贮氢质量分数为 6.3%. 本文以地壳中贮量比钪更为丰富的钇元素覆盖 Si@Al_{12} 团簇, 运用密度泛函理论 (DFT) 方法研究其与氢分子的相互作用机理, 并分析 $\text{Y}_m\text{Si@Al}_{12}$ 团簇作为高性能贮氢材料的可行性.

2 计算方法

本文采用 DFT 下的广义梯度近似 (GGA), 在 DMol³ 软件包^[23] 中对初始构型进行结构优化和电子性质计算. 在 GGA 方案中, 选取 PBE 作为关联梯度修正, 采用带极化的双数值原子基组 (DNP) 进行全电子自旋非限制计算, 为更好地描述分子间的相互作用, 引入了 Grimme 的经验

* 国家自然科学基金 (批准号: 10904031) 资助的课题.

† E-mail: liyuncai@henu.edu.cn

的长程色散相互作用修正项 (DFT-D)^[24]. 几何结构优化以梯度、位移和能量是否收敛为判据, 梯度、位移和能量的收敛标准分别为 0.002 hartree/Å, 0.005 Å 和 1.0×10^{-5} hartree (1 hartree=27.21 eV). 自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据, 自洽场收敛标准为 10^{-6} hartree. 为了加速收敛选用了 DIIS 方法, 轨道计算中拖尾参数为 0.005 hartree. 另外为了对比, 还用局域密度近似 (LDA) 的 Perdew-Wang (PWC) 泛函计算了所有结构和性质.

体系的电荷由 Hirshfeld 布居分析获得, 同时通过频率分析来判断体系是否处于稳定态, 对于有虚频的体系, 适当调整原子间的键长和键角再重新进行优化, 以确保每个体系都处于稳定态. 氢分子的平均吸附能 (E_{ad}) 由下式给出:

$$E_{\text{ad}} = [E(Y_m\text{Si}@Al_{12}) + nE(\text{H}_2) - E(Y_m\text{Si}@Al_{12} \cdot n\text{H}_2)]/n, \quad (1)$$

式中 $E(Y_m\text{Si}@Al_{12})$, $E(Y_m\text{Si}@Al_{12} \cdot n\text{H}_2)$, $E(\text{H}_2)$ 分别为 $Y_m\text{Si}@Al_{12}$, $Y_m\text{Si}@Al_{12} \cdot n\text{H}_2$ 团簇和氢分子的总能量.

为了验证所选用计算方法的可靠性, 我们首先优化了 H_2 和 $\text{Si}@Al_{12}$ 团簇. 结果显示 H_2 键长为 0.749 Å, 结合能为 4.47 eV, 与文献结果 0.750 和 4.47 eV 接近^[25]. $\text{Si}@Al_{12}$ 团簇的平均结合能为 2.947 eV, 平均 Si—Al 键长为 2.645 Å, 最高分子占据轨道 (HOMO) 和最低分子空轨道 (LUMO) 之间的能隙为 2.02 eV, 与文献 [14] 的结果 (2.947 eV, 2.646 Å, 2.01 eV) 相符. 这说明所选用的方法是可靠的.

3 结果与讨论

在研究钇覆盖 $\text{Si}@Al_{12}$ 团簇的氢分子吸附性能之前, 我们首先研究单个钇原子在 $\text{Si}@Al_{12}$ 团簇表面的吸附. 可能的吸附位置包括: 顶位、桥位和穴位, 分别对应钇原子与一个、两个和三个 Al 原子相结合. 结果显示钇原子倾向于以穴位的形式吸附在 $\text{Si}@Al_{12}$ 团簇表面, 优化后的结构如图 1(a) 所示 (本文所有图均是由 GGA 计算得出), 平均 Y—Al 键长为 2.894 Å. Hirshfeld 布居分析显示电荷由钇原子向 $\text{Si}@Al_{12}$ 转移, 钇原子所带电荷为 0.384e.

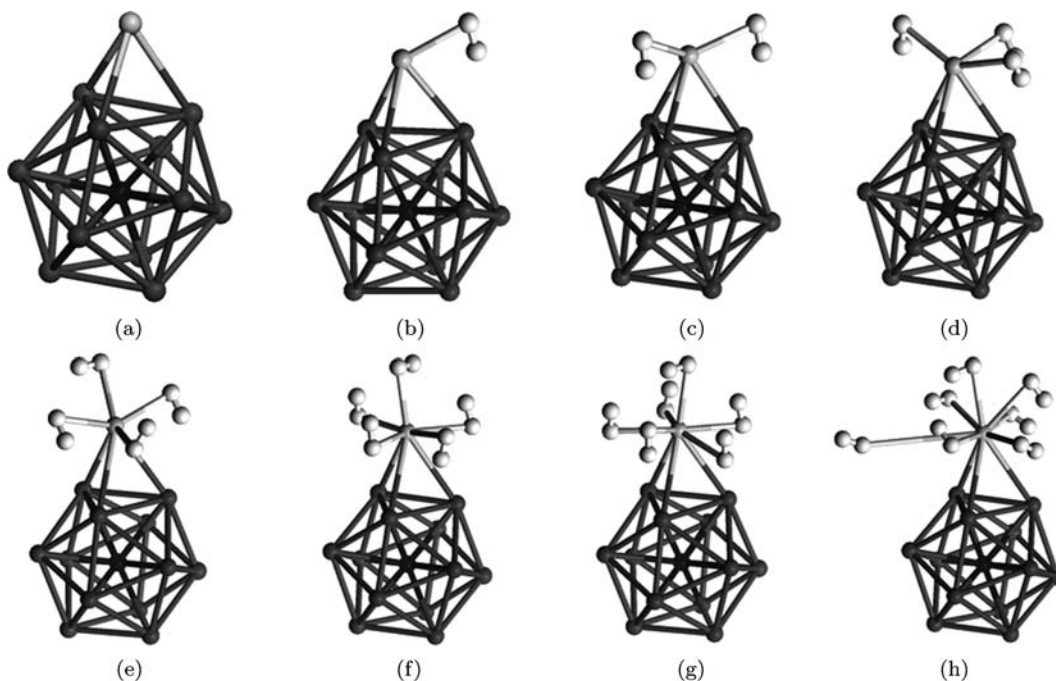


图1 $YSi@Al_{12}$ 和 $YSi@Al_{12} \cdot n\text{H}_2$ ($n = 1 - 7$) 团簇的几何结构 (颜色由浅到深分别代表 H, Y, Al, Si 原子, 下同) (a) $YSi@Al_{12}$; (b) $YSi@Al_{12} \cdot \text{H}_2$; (c) $YSi@Al_{12} \cdot 2\text{H}_2$; (d) $YSi@Al_{12} \cdot 3\text{H}_2$; (e) $YSi@Al_{12} \cdot 4\text{H}_2$; (f) $YSi@Al_{12} \cdot 5\text{H}_2$; (g) $YSi@Al_{12} \cdot 6\text{H}_2$; (h) $YSi@Al_{12} \cdot 7\text{H}_2$

优化得出的 $YSi@Al_{12} \cdot n\text{H}_2$ 团簇的结构如图 1(b)—(h) 所示, 平均吸附能及平均 H—Y 和 H—H 键长等参数详见表 1. 由图 1 可以看

出, 在 $YSi@Al_{12}$ 团簇上, 每个钇原子周围可以吸附 1—6 个氢分子. 当优化吸附 7 个氢分子的结构时, 发现有一个氢分子被排斥出来, 其 H—Y 键长达

到了 4.248 Å. 由此说明, YSi@Al₁₂ 团簇最多吸附 6 个氢分子.

在表面掺入过渡金属的贮氢材料中, 氢原子的吸附量一般满足 18 电子规则^[17,26,27], 即氢原子的最大吸附量可以由下式得出^[27]:

$$n_H = 18 - n_v^e - n_s^e - n_m^e, \quad (2)$$

式中 n_v^e , n_s^e 和 n_m^e 分别代表过渡金属原子的价电子个数, 基底和相邻的其他过渡金属原子提供的成键电子数, 对 YSi@Al₁₂ 来说, 三者分别为 3, 3, 0, 即体系还需要吸附 6 个氢分子以达到稳定的闭壳层结构.

由表 1 中可以看出, 随着氢分子吸附量的增加, 氢分子的平均吸附能逐渐减小. 由 GGA 得到的平均吸附能为 0.333—0.416 eV, 平均 H—H 键长为 0.800—0.886 Å, 由 LDA 得到的结果普遍较大, 分别为 0.550—0.604 eV 和 0.835—0.923 Å. 众所周知, GGA 低估氢分子吸附能, LDA 则高估氢分子吸附能^[4,28]. 因此, 氢分子与 YSi@Al₁₂ 团簇之间真实的吸附能应处于 0.333—0.604 eV 之间, 这说明两者之间的相互作用强度适中, 常温常压下实现氢分子的吸附和脱附是可能的.

我们还分别采用 Gaussian03 程序^[29] 中 MP2/6-31G(d, p) 和 B3LYP/6-31G(d, p) (钇原子使用 Lan12DZ 赝势基组) 方法, 检验了 YSi@Al₁₂·2H₂ 团簇中氢分子的平均吸附能, 计算过程中用了完全均衡校正法 (counterpoise procedure)^[30] 以消除基组重叠误差 (BSSE). 结果分别为 0.241 eV 和 0.333 eV, 与 DMol³ 的 GGA 得到 0.375 eV 接近, 这说明 DMol³ 得到的结果是可信的.

钇原子的掺入增强了 Si@Al₁₂ 团簇对氢分子的吸附能力, 同时又不致使氢分子解离, 这种吸附机制可以用 Kubas 相互作用^[31] 来解释. 当氢分子靠近钇原子时, 氢分子的部分 σ 电子传递给钇原

子的空 d 轨道, 同时钇原子的成键轨道上的 d 电子又传递给氢分子的 σ^* 反键轨道, 形成反馈键, 这导致氢分子成键轨道电子云密度降低, 反键轨道电子云密度增加, 氢原子间相互作用减弱, 氢分子键长伸长, 但不至于断裂.

Kubas 相互作用会伴随着氢分子和过渡金属原子之间的电荷转移, 转移量与相互作用的强弱有关. 作用较强时, 氢键伸长, 同时氢分子与过渡金属原子之间的距离缩短, 吸附能变大. 如果作用过强, 氢分子的 σ^* 反键轨道被过度占据, 氢键将断裂, 进而形成解离性化学吸附. 表 1 中 GGA 和 LDA 的结果都显示, 钇原子失去了少量的电荷, 而氢分子则得到少量电荷. 随着氢分子吸附量的增大, 每个氢分子得到的电荷逐渐减少, 键长变短, 钇原子与氢分子之间的距离拉长, 这说明钇原子与氢分子之间的相互作用逐渐减弱, 并在吸附 6 个氢分子时达到饱和, 以致第 7 个氢分子被排斥. 这也是平均吸附能逐渐减小的原因. 相对于 GGA, LDA 给出了较大的 H—H 键长和较小的 H—Y 键长, Si@Al₁₂·H₂ 团簇中, Kubas 相互作用过强, 致使氢分子解离.

由表 1 还可以看出, 钇原子的掺入导致 Si@Al₁₂ 团簇膨胀, Si—Al 键长变长. YSi@Al₁₂ 团簇中钇原子带正电, Si@Al₁₂ 带少量负电荷, 可能是由多余的负电荷带来的库仑排斥作用致使 Si@Al₁₂ 团簇发生膨胀. 随着氢分子吸附量的增加, 钇原子失去的电荷逐渐减少, 向主体 Si@Al₁₂ 团簇转移的电荷也在减少, 库仑排斥作用减弱, Si—Al 键长逐渐缩短, 掺杂所带来的膨胀逐渐减弱. 但 YSi@Al₁₂·6H₂ 团簇中平均 Si—Al 键长依然比 Si@Al₁₂ 团簇中的平均 Si—Al 键长约长 0.006 Å. LDA 给出了相同的趋势. 氢吸附过程中的所带来的 Si—Al 键长的伸缩在 0.010 Å 以内, 这说明 YSi@Al₁₂ 团簇的势力学稳定性比较强, 可以在循环吸附和脱附氢气过程中保持原有结构而不至于破碎.

表 1 YSi@Al₁₂·nH₂ (n=1–6) 团簇的平均吸附能、相关的平均键长和电荷. 其中 LDA 得到的 YSi@Al₁₂·H₂ 中氢分子解离, 未给出相关数据

	E_{ad}/eV		$d_{Y-H}/\text{Å}$		$d_{H-H}/\text{Å}$		$d_{Si-Al}/\text{Å}$		Q_Y/e		Q_{H_2}/e	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
YSi@Al ₁₂ ·H ₂	0.416		2.150		0.886		2.662	2.623	0.420	0.474	-0.110	
YSi@Al ₁₂ ·2H ₂	0.375	0.604	2.237	2.128	0.833	0.923	2.660	2.622	0.381	0.384	-0.052	-0.096
YSi@Al ₁₂ ·3H ₂	0.363	0.593	2.273	2.183	0.812	0.859	2.657	2.621	0.346	0.325	-0.034	-0.056
YSi@Al ₁₂ ·4H ₂	0.375	0.586	2.279	2.197	0.804	0.839	2.656	2.618	0.277	0.235	-0.018	-0.028
YSi@Al ₁₂ ·5H ₂	0.358	0.576	2.302	2.201	0.802	0.841	2.653	2.617	0.263	0.214	-0.012	-0.022
YSi@Al ₁₂ ·6H ₂	0.333	0.550	2.313	2.213	0.800	0.835	2.651	2.614	0.247	0.186	-0.008	-0.014

在上面工作基础上, 我们进一步优化了 2 个和 3 个钇原子的吸附, 所得基态结构和亚稳态结构如图 2 所示. 对 $Y_m\text{Si}@Al_{12}$ ($m = 2, 3$) 团簇来说, 钇原子依然倾向于以穴位的形式吸附于主体团簇 $\text{Si}@Al_{12}$ 之上, 吸附能分别为 3.59 eV 和 3.58 eV, 比 Y_{15} 和 Y_{16} 团簇的平均结合能高约 0.5 eV^[32], 如此大的吸附能说明 $Y_m\text{Si}@Al_{12}$ 团簇能在室温下稳定存在^[14].

研究表明, 金属覆盖于硼或碳的富勒烯或纳米管上之后, 由于较小的迁移势垒 (migration barriers) 和金属原子间能形成较强的金属键, 金属原子倾向于团聚, 而这会显著降低材料的贮氢能力; 金属的覆盖只有在保证不发生团聚的情况下才能使材料具有较好的贮氢性能^[21,33]. 我们的研究表明, 钇原子均匀覆盖的结构比发生团聚的结构在能量上更有利 (对 $\text{Sc}_3\text{Si}@Al_{12}$ 来说, 图 2(3c) 所示结构的能量要比图 2(3a) 所示结构的高 0.632 eV), 而文

献 [19] 也报道钇元素不倾向于在 $\text{Si}@Al_{12}$ 团簇上团聚.

由于 $Y\text{Si}@Al_{12}$ 团簇最多吸附 6 个氢分子, 我们在 $Y_2\text{Si}@Al_{12}$ 团簇上依次优化了 $2n$ ($n = 1-6$) 个氢分子的吸附, 结果显示 $Y_2\text{Si}@Al_{12}$ 最多能稳定吸附 10 个氢分子, 见图 3(a)—(e). 氢分子的吸附量也可以按 18 电子规则来解释: 此时 n_v^e , n_s^e 和 n_m^e 分别为 3, 3, 1, 每个钇原子最多吸附 11 个氢原子, 即 5 个氢分子. 对于 $Y_2\text{Si}@Al_{12}\cdot 10\text{H}_2$, GGA 和 LDA 得到的平均吸附能分别为 0.304 eV 和 0.502 eV, 贮氢质量分数为 3.7%.

鉴于 $Y\text{Si}@Al_{12}\cdot 6\text{H}_2$ 和 $Y_2\text{Si}@Al_{12}\cdot 10\text{H}_2$ 团簇的构型特点, 在 $Y_3\text{Si}@Al_{12}$ 团簇上共考虑了 16 个氢分子的吸附, 所得结构如图 3(f) 所示. GGA 得出的平均吸附能为 0.324 eV, LDA 得出的为 0.527 eV, 贮氢质量分数达到 5.0%.

为进一步理解氢分子在 $Y_m\text{Si}@Al_{12}$ 团簇上的

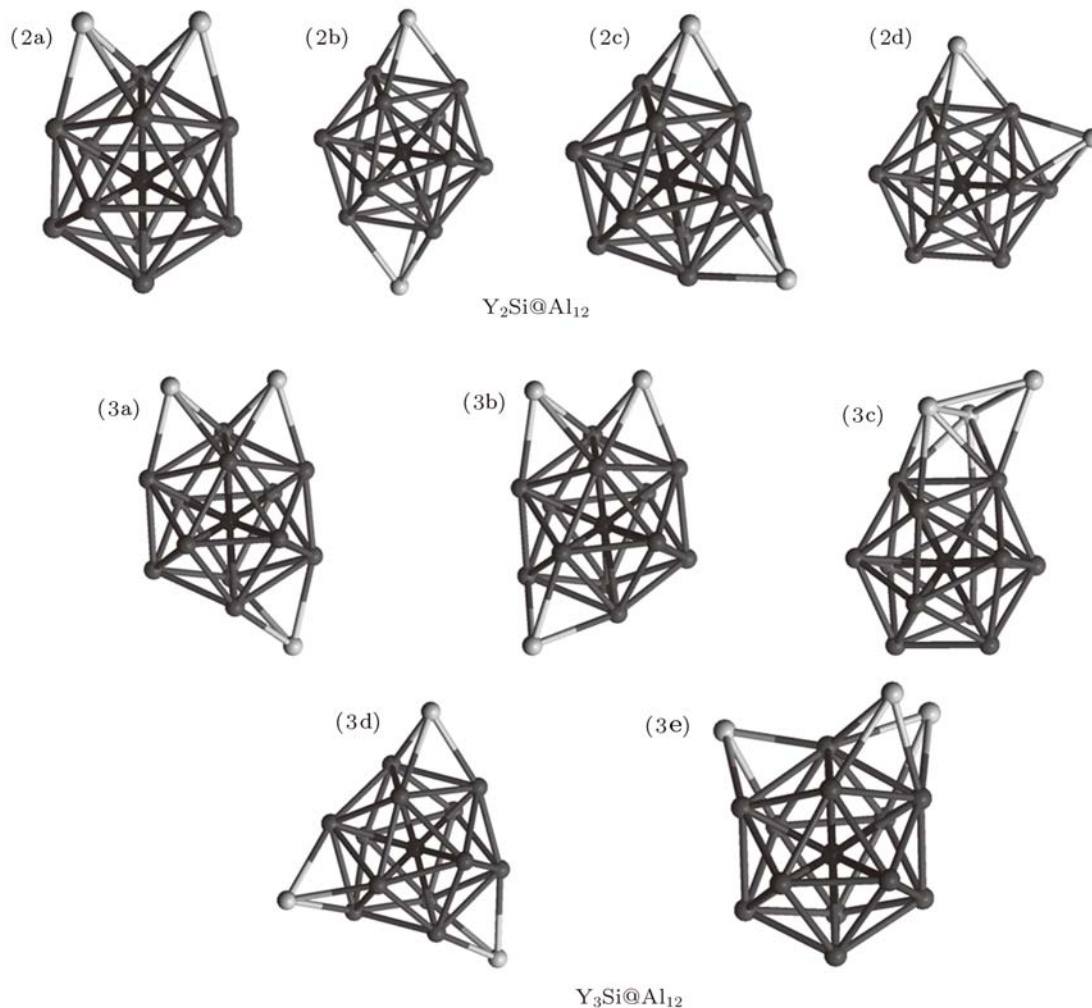


图 2 $Y_m\text{Si}@Al_{12}$ ($m = 2, 3$) 团簇的基态结构和亚稳态结构 (2a) $\Delta E = 0.000$ eV; (2b) $\Delta E = 0.021$ eV; (2c) $\Delta E = 0.839$ eV; (2d) $\Delta E = 1.161$ eV; (3a) $\Delta E = 0.000$ eV; (3b) $\Delta E = 0.318$ eV; (3c) $\Delta E = 0.632$ eV; (3d) $\Delta E = 0.846$ eV; (3e) $\Delta E = 0.881$ eV

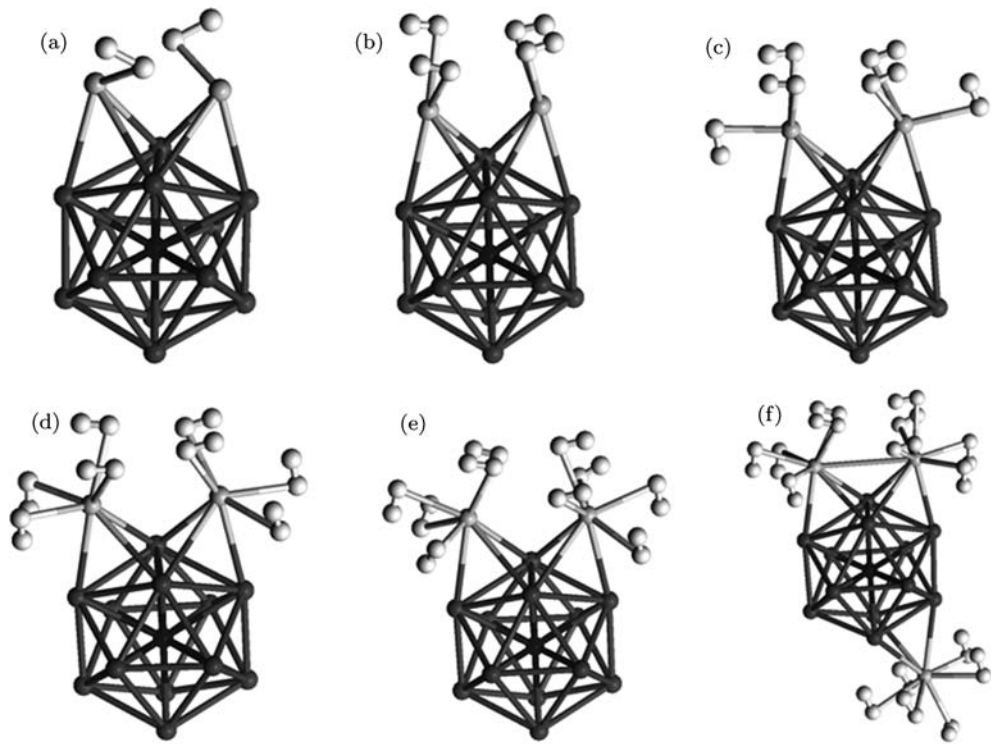


图3 $Y_2Si@Al_{12}\cdot 2nH_2$ ($n = 1-5$) 和 $Y_3Si@Al_{12}\cdot 16H_2$ 团簇的几何结构 (a) $Y_2Si@Al_{12}\cdot 2H_2$; (b) $Y_2Si@Al_{12}\cdot 4H_2$; (c) $Y_2Si@Al_{12}\cdot 6H_2$; (d) $Y_2Si@Al_{12}\cdot 8H_2$; (e) $Y_2Si@Al_{12}\cdot 10H_2$; (f) $Y_3Si@Al_{12}\cdot 16H_2$

吸附机制, 图4给出了 $Y_3Si@Al_{12}$ 团簇吸附氢分子前后的分波态密度 (PDOS). 从图中可知, 氢的 s 轨道的态密度主要分布在 -9 eV 处, 对应于氢分子中的 σ 成键态, 而 Fermi 能级附近态密度则对应于 σ^* 反键态, 成键态占主导地位说明 H—H 键未断裂; 吸附氢分子后钇原子 d 轨道态密度在 Fermi 能级附近有所降低, 而在 -9 eV 处有所增加, 同时在 Fermi 能级处及 -9 eV 处与氢的 s 轨道都有着显著重叠, 说明 $Y_3Si@Al_{12}\cdot 16H_2$ 团簇中钇原子与氢原子之间有着较强的 Kubas 相互作用.

我们还对 $Y_3Si@Al_{12}\cdot 16H_2$ 团簇进行了前线轨道分析, 结果如图5所示. 从图中可以看出, Fermi

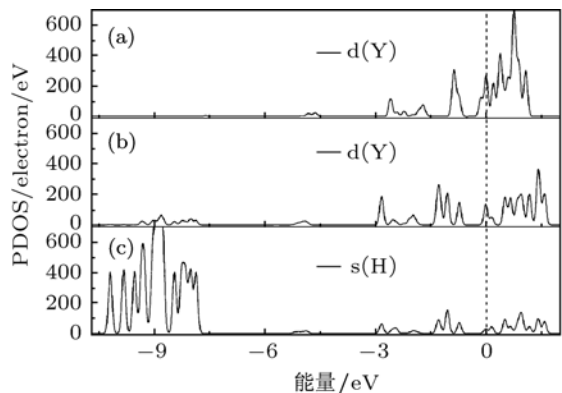


图4 $Y_3Si@Al_{12}$ 和 $Y_3Si@Al_{12}\cdot 16H_2$ 团簇的分波态密度 (PDOS) (垂直虚线为 Fermi 能级) (a) $Y_3Si@Al_{12}$; (b), (c) $Y_3Si@Al_{12}\cdot 16H_2$)

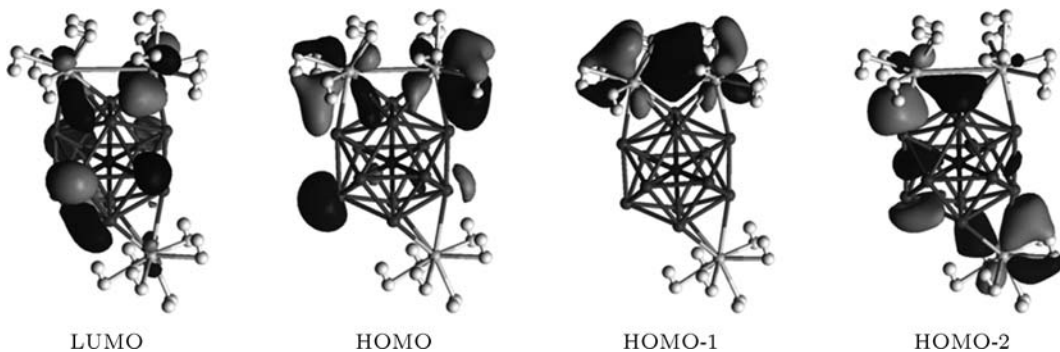


图5 $Y_3Si@Al_{12}\cdot 16H_2$ 团簇的部分分子轨道轮廓图

能级附近的分子轨道主要由钇原子的 4d 轨道、氢原子的 1s 轨道以及铝原子的 3s 和 3p 轨道组成; 钇原子的 d 轨道和氢分子的 σ^* 反键轨道发生了明显的交叠, 表明钇原子提供电子给氢分子的 σ^* 反键轨道, 这是典型的 Kubas 相互作用, 与 PDOS 分析结果一致.

4 结论

本文利用密度泛函理论系统地研究了 $Y_mSi@Al_{12}$ ($m = 1-3$) 团簇与氢分子的相互

作用, 并比较了 GGA 和 LDA 的计算结果. 研究表明: 钇原子以穴位的形式吸附于主体团簇 $Si@Al_{12}$ 之上, 且在我们的研究尺度范围内, 钇原子未在 $Si@Al_{12}$ 团簇上团聚; $YSi@Al_{12}$ 团簇最多可以吸附 6 个完整的氢分子; $Y_2Si@Al_{12}$ 和 $Y_3Si@Al_{12}$ 团簇分别可以吸附 10 个和 16 个氢分子, 贮氢质量分数分别为 3.7% 和 5.0%; 对于 $Y_mSi@Al_{12} \cdot nH_2$ 团簇, GGA 得出的平均吸附能为 0.304—0.416 eV, LDA 得出的平均吸附能为 0.502—0.604 eV, 适宜的吸附能有利于在常温常压吸氢和脱氢. 本文的理论计算结果为贮氢材料的研制提供了新的研究思路和理论依据.

- [1] Wong-Foy A G, Matzger A J, Yaghi O M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3494
- [2] Han S S, Goddard W A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8422
- [3] Meng S, Kaxiras E, Zhang Z 2007 *Nano Lett.* **7** 663
- [4] Kim Y H, Zhao Y, Williamson A, Heben M J, Zhang S B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 016102
- [5] Wang L, Zhao J J, Zhou Z, Zhang S B, Chen Z F 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 2509
- [6] Lu Q L, Luo Q Q, Jalbout A F, Wan J G, Wang G H 2009 *Eur. Phys. J. D* **51** 219
- [7] Kochnev V K, Charkin O P, Klimentko N M 2009 *Russ. J. Inorg. Chem.* **54** 1114
- [8] Lu Q L, Jalbout A F, Luo Q Q, Wan J G, Wang G H 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 224707
- [9] Goldberg A, Yarovsky I 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195403
- [10] Li S, Gong X 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045432
- [11] Akutsu M, Koyasu K, Atobe J, Hosoya N, Miyajima K, Mitsui M, Nakajima A 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 12073
- [12] Chen G, Kawazoe Y 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014703
- [13] Kumar V, Bhattacharjee S, Kawazoe Y 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8541
- [14] Lu Q L, Wan J G 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 224308
- [15] Li F, Zhao J J, Chen Z F 2010 *Nanotechnology* **21** 134006
- [16] Zhang H, Qi K Z, Zhang G Y, Wu D, Zhu S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8077 (in Chinese) [张辉, 戚克振, 张国英, 吴迪, 朱圣龙 2009 物理学报 **58** 8077]
- [17] Zhao Y, Kim Y H, Dillon A, Heben M, Zhang S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 155504
- [18] Ye J Y, Liu Y L, Wang J L, He Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4178 (in Chinese) [叶佳宇, 刘亚丽, 王靖林, 何垚 2010 物理学报 **59** 4178]
- [19] Li M, Li Y, Zhou Z, Shen P, Chen Z 2009 *Nano Lett.* **9** 1944
- [20] Yu D L, Chen Y H, Cao Y J, Zhang C R 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1991 (in Chinese) [于大龙, 陈玉红, 曹一杰, 张材荣 2010 物理学报 **59** 1991]
- [21] Krasnov P O, Ding F, Singh A K, Yakobson B I 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 17977
- [22] Zhang H, Xiao M Z, Zhang G Y, Lu G X, Zhu S L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 026103 (in Chinese) [张辉, 肖明珠, 张国英, 路广霞, 朱圣龙 2011 物理学报 **60** 026103]
- [23] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [24] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [25] Liang J J 2003 *Appl. Phys. A* **80** 173
- [26] Kiran B, Kandalam A K, Jena P 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 224703
- [27] Zhao Y, Lusk M T, Dillon A C, Heben M J, Zhang S B 2008 *Nano Lett.* **8** 157
- [28] Gao Y, Zeng X C 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 386220
- [29] Frisch M J *et al* Gaussian 03 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004)
- [30] Simon S, Duran M, Dannenberg J J 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 11024
- [31] Kubas G J 2001 *J. Organomet. Chem.* **635** 37
- [32] Yuan H K, Chen H, Kuang A L, Ahmed A S, Xiong Z H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174412
- [33] Sun Q, Wang Q, Jena P, Kawazoe Y 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 14582

Hydrogen storage capacity of Y-coated Si@Al₁₂ clusters*

Huang Hai-Shen¹⁾²⁾ Wang Xiao-Man¹⁾ Zhao Dong-Qiu¹⁾ Wu Liang-Fu¹⁾
Huang Xiao-Wei¹⁾ Li Yun-Cai^{1)†}

1) (Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475004, China)

2) (Department of Basic Course, Haikou College of Economics, Haikou 571127, China)

(Received 28 April 2011; revised manuscript received 17 August 2011)

Abstract

The adsorption property of hydrogen molecules on Y_mSi@Al₁₂ ($m = 1-3$) cluster is investigated using the density functional theory. The results show that yttrium atoms do not suffer from clustering on the Si@Al₁₂ cluster. The 18-electron rule can be used to design these systems, and Si@Al₁₂ cluster coated with three yttrium atoms can adsorb 16 H₂ molecules with a gravimetric density of up to 5.0 wt%. The calculated adsorption energy of 0.324–0.527 eV/H₂ molecule is suited for reversible hydrogen storage in near-ambient conditions.

Keywords: Y_mSi@Al₁₂ clusters, adsorption energy, density functional theory, hydrogen storage medium

PACS: 31.15.es, 21.60.Gx, 88.30.R–

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904031).

† E-mail: liyuncai@henu.edu.cn