

电场诱导(MgO)₄储氢的理论研究

尹跃洪 徐红萍

Theoretical study on the hydrogen storage properties of (MgO)₄ under external electric field

Yin Yue-Hong Xu Hong-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 163601 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190544

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190544>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电场诱导(MgO)₁₂储氢的从头计算研究

The electric field effect on the hydrogen storage of (MgO)₁₂ by ab initio calculations

物理学报. 2015, 64(19): 193601 <https://doi.org/10.7498/aps.64.193601>

基于MgO:QPLN的多光参量振荡器电场调谐特性理论与实验研究

Electric field tuning characteristic of multiple optical parametric oscillator based on MgO:QPLN

物理学报. 2015, 64(16): 164208 <https://doi.org/10.7498/aps.64.164208>

三明治结构graphene-2Li-graphene的储氢性能

Hydrogen storage capacity of expanded sandwich structure graphene-2Li-graphene

物理学报. 2019, 68(5): 053601 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181497>

Li修饰的C₂₄团簇的储氢性能

Hydrogen storage properties of Li-decorated C₂₄ clusters

物理学报. 2015, 64(23): 238102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.238102>

外场作用下C₁₂H₄Cl₄O₂的分子结构和电子光谱研究

Molecular structure and electronic spectrum of C₁₂H₄Cl₄O₂ under external electric field

物理学报. 2018, 67(22): 223101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181454>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

电场诱导 $(\text{MgO})_4$ 储氢的理论研究*

尹跃洪 徐红萍†

(西北师范大学, 物理与电子工程学院, 甘肃省原子与分子物理及功能材料重点实验室, 兰州 730070)

(2019年4月16日收到; 2019年5月9日收到修改稿)

MgO 是具有强极性的离子化合物, 电场诱导 MgO 吸附 H_2 是一种有效的储氢方法, 但外加的电场很强, 如何降低所需电场的强度是需要解决的关键问题. 本文在密度泛函理论水平上研究了电场中 H_2 在 $(\text{MgO})_4$ 团簇上的吸附性质. 结果表明 $(\text{MgO})_4$ 能承受强电场并保持立方结构, 可用于电场储氢. 电荷分析表明 $(\text{MgO})_4$ 在电场中被极化, 其偶极矩增大为场强 0.005 a.u. 和 0.010 a.u. 时的 1.67 和 3.33 Debye. H_2 能稳定吸附在单个 Mg/O 原子上. H_2 在 Mg 上为侧位吸附, 而在 O 上为端位吸附. 外加电场可提高其吸附强度. 仅需 0.010 a. u. 的外电场, 就可使 H_2 在 Mg/O 上的吸附能由无电场时 $-0.118/-0.060$ eV 提高到 $-0.225/-0.150$ eV. 所需电场强度小于较大尺寸的 $(\text{MgO})_9$ 团簇, 表明降低团簇尺寸是减少所需电场强度的一种可能方式. 利用 QTAIM 方法研究了 H_2 与 $(\text{MgO})_4$ 间的弱相互作用, 表明电场使团簇及氢分子极化, 从而增强了其间的静电作用. 当团簇尺寸降低时, 更多的原子位于表面, 且具有较低的配位数, 更容易被极化, 因此储氢所需的电场强度更低. 电场中 $(\text{MgO})_4$ 中最多能吸附 16 个 H_2 , 相应的质量密度为 16.7 wt%, 表明 $(\text{MgO})_4$ 是一种可能的电场储氢材料.

关键词: 电场, $(\text{MgO})_4$, 储氢, 电子结构**PACS:** 36.40.-c, 31.15.A-, 68.43.Bc**DOI:** 10.7498/aps.68.20190544

1 引言

氢储量丰富、燃烧值高、可再生、清洁无污染, 是化石燃料的理想替代品, 而氢的储运是制约氢能利用的主要因素^[1]. 低温液态 (21 K) 和高压 (35—70 MPa) 储氢的成本高, 还存在严重的安全问题^[2]. 研发各种固体储氢材料是解决储氢问题的基本途径^[2,3]. 根据 H_2 与主体材料的结合强度不同, 固体储氢可粗略分为物理吸附和化学吸附. 物理吸附材料与氢作用较弱 (吸附能一般小于 -0.1 eV), 需在较低的温度下储存, 且储氢密度较小. 化学吸附材料虽达到很高的储氢密度, 但由于吸附材料与氢较强的化学作用 (吸附能一般大于 -1 eV), 脱氢较困难, 常需在几百度的高温下进行^[4]. 对理想的

储氢材料, 追求的目标是对氢分子产生介于物理吸附和化学吸附之间的结合方式. 根据热力学分析, 在室温和 1 MPa 条件下, 理想固体储氢材料吸附单个氢分子的吸附能应为 -0.1 — 0.2 eV^[5]. 探寻具有适宜吸附强度的储氢方法对寻找室温下储氢材料具有重要意义.

近年来, 电场诱导极性材料储氢逐渐受到人们的关注^[6-11]. 电场极化增强了主体材料与 H_2 的静电作用, 从而提高对 H_2 的吸附强度; 而将外电场移除, 又可实现快速脱氢. 通过对电场诱导极性材料 (单层 BCN, BC_2N , BN, AlN 和 C 纳米材料等) 储氢的研究^[6-8,10,11], 表明电场能显著改善其储氢性能. 然而, 所需外加的电场强度约为 0.04—0.05 a.u. (1 a.u. = 5.1×10^{10} V/m), 如此强的电场, 目前还无法实现. 因此, 如何降低所需的电场

* 国家自然科学基金 (批准号: 11164024, 11164034) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xhpwxs@126.com

强度是电场储氢需要解决的关键问题.

采用极性更强的材料是降低场强的一种可能方式. MgO 是具有较强极性的离子化合物. 虽然 H₂ 在 MgO 晶体表面的吸附很早就受到人们的关注, 而理论与实验研究表明 H₂ 通常在 MgO 晶体表面形成弱的物理吸附^[12–16]. 纳米材料如团簇因其极大的比表面积和独特的电子结构而具有比相应体相材料更优越的吸附性能. 虽然团簇储氢面临诸多挑战, 如实验研究比较困难; 如何能在温和条件下操作的储氢以及寻找具有高存储密度和优良循环动力学性能的新储氢体系等^[2]. 通过理论研究能在原子、分子水平上探究储氢的微观机制, 从而设计合理的储氢方法, 并通过调控团簇的尺寸及组成, 为寻找适宜的储氢体系及相关的实验研究提供理论指导^[3,17]. Kwapien 等^[18] 利用从头计算方法研究了 H₂ 在 (MgO)_n ($n = 6, 8$) 上的吸附及解离. Chen 等^[19] 也在 B3LYP/6-31G 水平上研究了 H₂ 在 (MgO)₉ 和 (MgO)₁₂ 幻数团簇上的吸附性质. 虽然 (MgO)_n 团簇的储氢能力较 MgO 晶体有所改善, 但其吸附能仅为 -0.03—0.08 eV, 而将 MgO 材料置于外电场中, 可进一步提高其储氢性质. 实验上 Sun 等制备了多孔 MgO 材料, 发现外加电场后其储氢能力得到一定程度的提高^[9]. 我们之前的理论工作也证实电场能显著改善 (MgO)₉ 储氢性质, 且所需电场强度仅为 0.025 a.u.^[20]. 鉴于此, 我们关心若减小团簇尺寸, 能否进一步降低所需外场强度? 具有立方结构的 (MgO)₄ 是幻数团簇, 特别稳定, 同时也是 MgO 岩盐结构的基本组成单元^[21–23], 因此本文研究了电场中 (MgO)₄ 的储氢性质, 结果发现电场能显著改善其储氢性质, 重要的是所需电场小于大尺寸的 (MgO)₉ 团簇, 仅需外加 0.010 a.u. 的电场就可使其对 H₂ 的吸附能提高到 -0.225 eV, 表明减小团簇尺寸是降低电场强度的可能方式. 电场中 (MgO)₄ 中最多能吸附 16 个 H₂, 相应的质量密度为 16.7 wt%, 表明 (MgO)₄ 是一种可能的电场储氢材料.

2 计算方法

本文计算在密度泛函理论 B3LYP 框架下进行, 电子交换能采用 HF 和 Becke 三参数混合形式, 电子相关能的定域部分使用函数 VWN III, 而非定域部分使用 LYP 的泛函形式^[24,25]. 基组采用

CC-PVTZ^[26]. 电场作用通过在哈密顿中引入 $\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{F}$ 项考虑, 其中 $\boldsymbol{\mu}$ 为分子偶极矩, \boldsymbol{F} 为外场矢量. 我们优化了场强分别为 0, 0.005 和 0.010 a.u. 时 (MgO)₄ 的构型及一个和多个 H₂ 在 (MgO)₄ 上的稳定吸附结构. 结构优化中力和位移的收敛标准分别是 0.00045 Hartree/Å 和 0.0018 Å. 进行了频率计算以保证优化后的结构没有虚频, 即对应于势能面上的一个局域极小点. 用平均吸附能 E_a 衡量对 H₂ 的吸附强度, 其定义为

$$E_a = \{E[(\text{MgO})_4 \cdot n\text{H}_2] - E[(\text{MgO})_4] - nE[\text{H}_2]\} / n \quad (1)$$

式中 $E[(\text{MgO})_4 \cdot n\text{H}_2]$ 、 $E[(\text{MgO})_4]$ 及 $E[\text{H}_2]$ 分别为吸附 n 个 H₂ 的复合体系、(MgO)₄ 团簇及 H₂ 的总能量. 所有结构的总能量均进行了零点能 (ZPE) 校正, 并对计算的吸附能进行了基组重叠误差 (BSSE) 校正. 为研究电场中 (MgO)₄ 吸附体系的稳定性, 我们还进行了 Borne-Oppenheimer 分子动力学模拟, 模拟温度为 300 K, 温度通过 Nosé-Hoover 方法调节, 动力学时间步长为 1 fs, 模拟总时间为 3 ps. 对得到的稳定吸附结构采用 QTAIM (quantum theory of atoms in molecules) 方法进行电子结构分析, 研究了电场中 (MgO)₄ 与 H₂ 的相互作用. 结构优化使用 Gaussian09 程序完成^[27], 分子动力学模拟采用 Dmol³ 进行^[28], 电子结构分析则采用 Multiwfn 软件^[29].

3 结果与讨论

3.1 电场中 (MgO)₄ 的结构

优化得到无外场时 (MgO)₄ 的最稳定结构如图 1 所示. 该结构为具有 T_d 对称性的立方结构, 因此所有 Mg—O 键长均为 1.96 Å, 与之前文献报道的结果一致^[21–23]. NPA 电荷布居分析表明 (MgO)₄ 中 Mg 将其 3s 电子向 O 2p 轨道转移, 从而形成了 Mg 阳离子和 O 阴离子 (图 1 左侧结构图中蓝色代表失电子的原子, 即 Mg 原子, 而红色小球则代表得电子的 O 原子). 由于 (MgO)₄ 的高对称性, 每个 Mg 原子转移的电荷均相同, 为 1.493 e, 因此 Mg 与 O 通过强的静电相互作用结合.

我们进一步优化了强度分别为 0.005 a.u. 和 0.010 a.u. 的不同方向的外电场中 (MgO)₄ 的稳定结构, 结果表明当外场方向沿 O₁-Mg₆ 体对角线方向时, 团簇的能量最低, 其稳定结构如图 1 所示

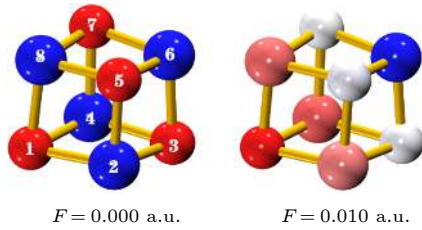


图 1 不同场强下 $(\text{MgO})_4$ 的稳定结构(原子颜色与电荷得失相关, 由蓝色至红色表示失电子越多到得电子越多)
 Fig. 1. The stable structures of $(\text{MgO})_4$ under the electric fields with different intensities(the color is correlated with the gaining or losing of electrons, from blue to red, it represents the variation of from the losing to obtaining electrons).

(场强为 0.005 a.u. 时 $(\text{MgO})_4$ 的结构与场强为 0.010 a.u. 时相似, 图中未给出). 一方面电场中 $(\text{MgO})_4$ 仍保持立方结构, 表明团簇能承受外电场, 可用于电场储氢. 另一方面, 由于 Mg 为阳离子而 O 为阴离子, 外加电场后 Mg 顺电场方向移动而 O 逆电场方向移动, 因此 $(\text{MgO})_4$ 的几何结构有一定畸变. 表 1 给出了不同强度的电场中 $(\text{MgO})_4$ 的 Mg/O 原子 NPA 电荷及 Mg—O 键长. 由于电子逆着电场方向运动, 导致沿场强方向(即 O_1 — Mg_6 方向)电荷重新布居. 电场中 Mg_6 , O_3 , O_5 和 O_7 (图 1 右侧蓝色或篮白色原子)均失电子, 而 O_1 , Mg_2 , Mg_4 和 Mg_8 (图 1 右侧红色或淡粉原子)得电子. 因此与无电场时相比, Mg 和 O 原子均可分为两类: 一类是电荷绝对值增加的 Mg_6/O_1 ; 另一类是电荷绝对值减少的 Mg_2 , Mg_4 , Mg_8 和 O_3 , O_5 , O_7 . 第一类 Mg_6/O_1 原子的电荷由无电场时的 1.493 e/−1.493 e 增加为场强为 0.010 a.u. 时的

表 1 不同场强下 $(\text{MgO})_4$ 中两类 Mg/O 原子的 NPA 电荷 (e) 及 Mg—O 键长 (Å) ($Q_{\text{MgI}}/Q_{\text{MgII}}$ 和 $Q_{\text{OI}}/Q_{\text{OII}}$ 分别是 Mg_2 , Mg_4 , Mg_8/Mg_6 和 O_3 , O_5 , O_7/O_1 上的电荷; Mg—O 键长 $R_{\text{I}} = R_{12} = R_{14} = R_{18} = R_{63} = R_{65} = R_{67}$, 而 $R_{\text{II}} = R_{23} = R_{25} = R_{43} = R_{47} = R_{85} = R_{87}$)

Table 1. The NPA charges for the two types of Mg/O atoms and the Mg—O distances ($Q_{\text{MgI}}/Q_{\text{MgII}}$ and $Q_{\text{OI}}/Q_{\text{OII}}$ are the charges of Mg_2 , Mg_4 , Mg_8/Mg_6 and O_3 , O_5 , O_7/O_1 , respectively. The Mg—O distances $R_{\text{I}} = R_{12} = R_{14} = R_{18} = R_{63} = R_{65} = R_{67}$, while $R_{\text{II}} = R_{23} = R_{25} = R_{43} = R_{47} = R_{85} = R_{87}$).

$F/\text{a.u.}$	$Q_{\text{MgI}}/Q_{\text{MgII}}$	$Q_{\text{OI}}/Q_{\text{OII}}$	R_{I}	R_{II}
0	1.493/1.493	−1.493/−1.493	1.96	1.96
0.005	1.476/1.527	−1.484/−1.503	1.94	1.97
0.010	1.460/1.554	−1.474/−1.512	1.93	1.99

1.554 e/−1.512 e, 第二类的 Mg/O 原子的电荷则减少为 1.460 e/−1.474 e. 相应地, Mg—O 键也可以分为两类: 第一类以 Mg_6/O_1 为端点的 Mg—O 键长 R_{I} 由无电场时的 1.96 Å 缩短为场强 0.010 a.u. 时的 1.93 Å; 而其他 Mg—O 键长(即第二类 R_{II})则拉长至 1.99 Å. 电场诱导电荷重新分布, 使 $(\text{MgO})_4$ 极化, 随着电场逐渐增强, 其偶极矩由无电场时的 0 Debye 分别增加为场强为 0.005 a.u. 和 0.010 a.u. 时的 1.67 和 3.33 Debye.

3.2 电场中单个 H_2 在 $(\text{MgO})_4$ 上的吸附

为了确定无外场时 H_2 在 $(\text{MgO})_4$ 上的稳定吸附结构, 我们优化了 H_2 在 $(\text{MgO})_4$ 上的各种可能吸附方式, 包括 H_2 分别吸附在单个 Mg/O 原子上方, Mg—O 键上方及立方体表面上等. 结果表明 H_2 只能稳定地吸附在 $(\text{MgO})_4$ 的单个 Mg/O 原子上, 与 $(\text{MgO})_9$ 的结果相似^[20]. 由于 $(\text{MgO})_4$ 的高对称性, 其表面所有 Mg 和 O 原子分别等价, 因此只有两种稳定吸附结构如图 2 所示. H_2 在 Mg 上为侧位吸附 (H_2 分子的方向与 H_2 分子到 Mg 离子的连线垂直), 而在 O 上为端位吸附 (H_2 分子的方向与 H_2 分子到 O 离子的连线一致).

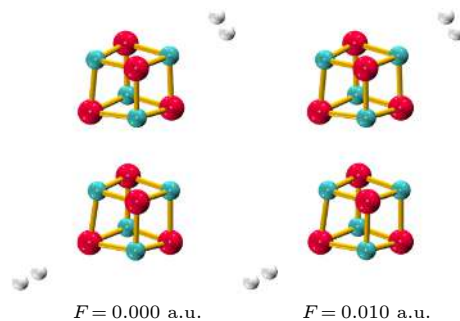


图 2 不同场强条件下 H_2 在 $(\text{MgO})_4$ 上的稳定吸附结构(绿色球 Mg 原子; 红色球 O 原子; 灰色球 H 原子)
 Fig. 2. The stable structures of H_2 adsorbed on $(\text{MgO})_4$ under the electric fields with different intensities (the green, red and gray balls are the Mg, O and H atoms, respectively).

电场中 $(\text{MgO})_4$ 结构的对称性降低, 所有 Mg/O 原子不再等价. 如前所述, Mg 和 O 原子均分为两类. 一类是电荷绝对值增加的 Mg_6/O_1 , 另一类是电荷绝对值减少的 Mg_2 , Mg_4 , Mg_8 和 O_3 , O_5 , O_7 . 由于外加电场相对较弱, 当 H_2 分子吸附在电荷上述六个绝对值减少的原子上时, 仍能形成吸附, 但其吸附能仅为 −0.03—−0.06 eV(0.010 a.u.),

低于无电场时的吸附能;而在 Mg_1 及 O_6 上时的吸附能高于无电场时的吸附能,因此这里我们只讨论 H_2 在这两个原子上的吸附,相应的吸附结构和吸附能、结构参数及 NPA 电荷数据分别如图 2 和表 2 所示. 图 2 给出了场强为 0.010 a.u.时, H_2 在即 Mg_6/O_1 上的稳定吸附结构(由于场强为 0.005 a.u. 时的吸附结构与场强为 0.010 a.u. 时的稳定结构相似,图中未给出). 由于外加电场相对较弱,

与无电场时相似, H_2 在 Mg 和 O 上的吸附结构仍为侧位吸附和端位吸附. 分子动力学模拟结果表明这些吸附结构在 300 K 条件下仍能稳定存在. 以 0.010 a.u.时 H_2 在 Mg 原子上的吸附结构为例,其总能量随时间的演化如图 3 所示,在整个时间范围内,总能量以 -31458.12 eV 为中心波动,且 H_2 一直稳定吸附在 $(MgO)_4$ 上,表明电场中的吸附体系是稳定的.

表 2 H_2 在 $(MgO)_4$ 上的吸附能、到团簇距离 $R_{H-Mg/O}$, H—H 键长 R_{H-H} 及 H 和 H_2 的 NPA 电荷
Table 2. The adsorption energies E_a , H—H bond lengths R_{H-H} , distances between H_2 and cluster $R_{H_2-Mg/O}$ and NPA charges of H atoms and H_2 for $(MgO)_4H_2$.

Site	$F/a. u.$	E_a/eV	$R_{H-H}/\text{\AA}$	$R_{H-Mg/O}/\text{\AA}$	Q_H	Q_{H_2}
H_2 on Mg	0	-0.118	0.751	2.217	0.023/0.023	0.046
	0.005	-0.172	0.752	2.179	0.030/0.030	0.060
	0.010	-0.225	0.753	2.093	0.044/0.044	0.088
H_2 on O	0	-0.060	0.750	2.365	0.044/-0.068	-0.024
	0.005	-0.101	0.755	2.248	0.069/-0.110	-0.041
	0.010	-0.150	0.763	2.136	0.094/-0.157	-0.063

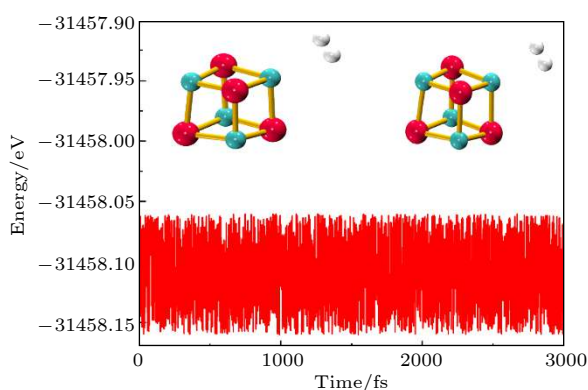


图 3 场强为 0.010 a.u. H_2 吸附在 Mg 上时总能量随时间的演化(附图中为演化始末的吸附结构)

Fig. 3. The variation in the energy for the structure of H_2 adsorbed on Mg atom under the electric field with the intensity of 0.010 a. u.(the adsorbed structures are also presented in attached map).

结合图 1 及图 2 可见, 吸附 H_2 后, $(MgO)_4$ 团簇的结构未见显著改变, 即吸附过程未显著改变团簇的振动模式, 因此 ZPE 校正对 E_a 的影响较小(最大值仅为 0.02 eV), 而 BSSE 的校正则更小(最大值仅为 0.01 eV). 表 2 列出了 ZPE 及 BSSE 校正后的平均吸附能 E_a , 随着场强增加至 0.010 a.u., H_2 在 Mg/O 上吸附能均逐渐增大, 由无电场时的 $-0.118/-0.060$ eV 增加到 $-0.225/-0.150$ eV, 达到了理想的储氢吸附强度. 同时 H_2 到 Mg/O 的距离

变短, 由无电场时的 2.217/2.365 Å 减少至 2.093/2.136 Å. 另一方面, 电场中 H—H 键长变长, 由无电场时的 0.751/0.750 Å 增加至 0.753/0.763 Å. 上述结果表明电场使 H_2 与团簇的相互作用增强而 H—H 键被削弱. 同时, 相同场强条件下, H_2 在 Mg 的吸附能总是大于在 O 上, 表明 H_2 在 Mg 上吸附更稳定.

3.3 电场中 $(MgO)_4$ 与 H_2 的弱相互作用

为深入理解电场中 $(MgO)_4$ 与 H_2 的相互作用, 我们采用 QTAIM 的拓扑分析法对其电子结构进行了研究. 拓扑分析中, 电子密度梯度为零的位置称为临界点 (CP). 根据电子密度 Hessian 矩阵负本征值的个数, 临界点可分为四种. 若三个本征值均为负值, 称为核临界点 (NCP); 若有两个负本征值, 该临界点常位于两个成键原子之间, 称为键临界点 (BCP); 若只有一个负本征值, 该临界点常处于环的中间, 称为环临界点 (RCP); 若没有负的本征值, 称为笼临界点 (CCP). 拓扑分析得到电场中 H_2 在 Mg/O 上吸附结构的临界点如图 4 所示.

由图 4 可见, 除了 Mg/O 原子的 NCP 和各表面的 RCP 外, 还有对应于 Mg—O 键、H—H 键的 BCP, 特别是出现了 Mg—H 键和 O—H 键的

BCP, 表明吸附的 H_2 与吸附位的 Mg/O 原子间存在相互作用. 表 3 列出了相应 BCP 的拓扑参数, 分析这些参数可以了解相应 BCP 的成键性质. 负的拉普拉斯电荷密度 ($\nabla^2\rho$) 和总能密度 ($H(r)$) 表示共价相互作用, 而正值则表示闭壳层电子间相互作用, 如离子键、范德瓦耳斯作用、氢键和互斥作用等. 电子定域化函数 (ELF) 也是研究共价键的有力工具, 其值接近 1 表明强的共价键, 而接近 0 则对应非共价作用. 由表 3 数据可见, 不同场强条件下, H—H 键的 $\nabla^2\rho$ 和 $H(r)$ 均为负值, 而电子密度 ρ 较大且 ELF 接近 1, 表明 H—H 形成强的共价键. 而 Mg—O 键的 $\nabla^2\rho$ 和 $H(r)$ 均为正值, 而 ρ 和 ELF 较小, 表明 Mg—O 形成闭壳层相互作用. 同时较大的 $\nabla^2\rho$ 和 $H(r)$ 表明 Mg—O 间形成离子键. H_2 与 Mg/O 原子间 $\nabla^2\rho$ 和 $H(r)$ 也均为正值, 同时 ρ 和 ELF 接近 0, 表明 H_2 与 Mg/O 间也形成闭壳层相互作用, 但较小的 $\nabla^2\rho$ 和 $H(r)$ 表明其间的相互作用较弱, 属于弱相互作用. 另外随着

电场的逐渐增强, H_2 与 Mg/O 间 ρ , $\nabla^2\rho$, $H(r)$ 和 ELF 绝对值均增大, 表明电场增强了 Mg—H 和 O—H 相互作用, 同时 H—H 间的 ρ 和 $\nabla^2\rho$ 绝对值减小, 表明 H—H 键被削弱, 与之前能量分析的结果一致.

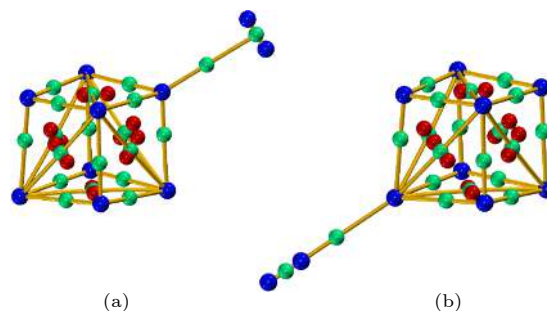


图 4 $F = 0.010$ a.u. 电场中 H_2 在 Mg/O 上稳定吸附结构的临界点 (蓝色球为核临界点, 绿色球为键临界点; 红色球为环临界点)

Fig. 4. The critical points for the stable adsorption structures of H_2 on Mg/O under the electric field with $F = 0.010$ a.u. (the blue, green and red balls represent the nuclear, bond and ring critical points, respectively).

表 3 H_2 在 $(MgO)_4$ 上吸附结构的拓扑参数

Table 3. The topological parameters for the adsorption structures of H_2 on $(MgO)_4$.

$F/a. u.$	H_2 on Mg					H_2 on O				
	BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	$H(r)$	ELF	BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	$H(r)$	ELF
0.000	Mg—H	0.013	0.059	0.002	0.029	O—H	0.011	0.038	0.002	0.045
	H—H	0.266	-1.167	-0.292	1.000	H—H	0.265	-1.167	-0.292	1.000
	Mg—O	0.056	0.403	0.005	0.057	Mg—O	0.056	0.403	0.005	0.057
0.005	Mg—H	0.014	0.063	0.002	0.031	O—H	0.015	0.049	0.002	0.060
	H—H	0.260	-1.165	-0.292	1.000	H—H	0.261	-1.142	-0.287	1.000
	Mg—O	0.054—0.059	0.382—0.426	0.004—0.005	0.056—0.059	Mg—O	0.055—0.059	0.390—0.427	0.004—0.005	0.057—0.059
0.010	Mg—H	0.016	0.069	0.002	0.034	O—H	0.019	0.063	0.002	0.080
	H—H	0.255	-1.162	-0.291	0.999	H—H	0.255	-1.102	-0.278	0.999
	Mg—O	0.051—0.061	0.341—0.533	0.004—0.005	0.055—0.060	Mg—O	0.025—0.061	0.358—0.444	0.004—0.005	0.054—0.060

约化密度梯度 ($RDG(r)$) 是研究弱相互作用的有力工具, 其定义为

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}}. \quad (2)$$

对一个体系, 当某些位置的 $\rho(r)$ 和 $RDG(r)$ 均较小时, 对应于弱相互作用区域. 电场中 $(MgO)_4$ 吸附 H_2 体系的 $RDG(r)$ 如图 5 所示. H_2 无论吸附在 Mg 还是 O 上, 图中均出现两个紫色的弱相互作用区域, 一个是位于 $(MgO)_4$ 各表面的区域, 另

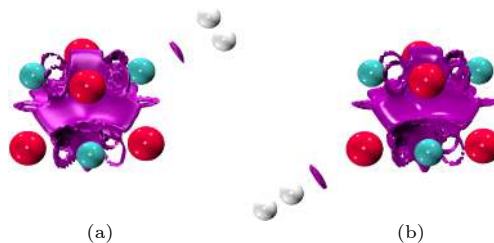


图 5 $F = 0.010$ a. u. 电场中 H_2 在 Mg/O 离子上吸附结构的 RDG 等能面

Fig. 5. The RDG isosurface for the adsorption structures of H_2 on Mg/O under the electric field with $F = 0.010$ a. u.

一个则是位于 H_2 与 Mg/O 原子中间的位置, 表明 H_2 与 Mg/O 间确实存在弱相互作用, 这与拓扑分析的结果一致.

如何知道这两个弱相互作用的类型? 根据 QTAIM 理论, RCP 电子密度 Hessian 矩阵的第二个本征值 (λ_2) 为正值, 而 BCP 则为负值. 同时弱相互作用强度与 $\rho(r)$ 相关, 如范德瓦耳斯作用具有很小的 $\rho(r)$, 而位阻效应等互斥作用则具有相对较大的 $\rho(r)$. 因此 λ_2 的正负号 (记为 $[\lambda_2]$) 与 $\rho(r)$ 的乘积 (记为 $[\lambda_2]\rho(r)$) 可作为确定弱相互作用类型的指标函数. 利用 $[\lambda_2]\rho(r)$ 结合 $RDG(r)$, 不仅可以定位体系中弱相互作用的位置, 同时也能确定弱相互作用的类型. 利用 $[\lambda_2]\rho(r)$ 值对 $RDG(r)$ 等能面进行着色, 形成填色图, 只需考察弱相互作用区域的颜色, 即可确定其类型. 蓝色表示氢键、卤键等具有较强吸引的相互作用; 绿色表示范德瓦耳斯吸引作用; 而红色则表示位阻效应对应的互斥作用. 电场中 $(MgO)_4$ 吸附 H_2 体系的 $RDG(r)$ 等能面填色图如图 6 所示. 由图可见, 位于 $(MgO)_4$ 表面的区域为红色, 表明其间是互斥作用, 而 H_2 与 Mg/O 原子间则是绿色的弱相互作用区域, 表明其间是范德瓦耳斯吸引作用.

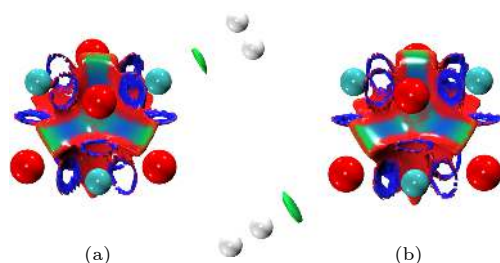


图 6 $F = 0.010$ a. u. 电场中 H_2 在 Mg/O 离子上吸附结构的填色 RDG 等能面

Fig. 6. The color-filled map of RDG isosurface for the adsorption structures of H_2 on Mg/O under the electric field with $F = 0.010$ a. u.

范德瓦耳斯作用本质是静电作用, 因此我们对 $(MgO)_4$ 吸附 H_2 体系的 NPA 电荷进行了计算并列于表 2. H_2 吸附在 Mg 上, 两个 H 原子均带正电荷, H_2 上的净电荷为正, 表明电荷由 H_2 分子向团簇转移. 当 H_2 吸附在 O 上时, 近 O 离子端的 H 原子带正电荷, 另一端 H 原子带负电荷, 表明 H_2 被极化. 同时 H_2 上的净电荷为负, 表明电荷由团簇向 H_2 分子转移. 随着电场的增强, H_2 吸附在 Mg/O 上时的电荷绝对值均单调增加, 表明电场促

进了 H_2 与团簇间的电荷转移. 另一方面, 我们还计算了电场中 ($F = 0.010$ a.u.) 与无电场时 H_2 吸附在 Mg/O 上的电荷密度差分, 如图 7 所示. 图中的暖色/冷色和实线/虚线分别表示电子增加和减小的区域. 当 H_2 吸附在 Mg 上时, Mg 与 H_2 间电子密度增加, 而相反的另一侧电子密度减小, 表明电场中 H_2 被极化; 当 H_2 吸附在 O 上时, 极化效应更加明显, O 与 H_2 间电子密度减少, 而相反的另一侧电子密度增加. 这表明电场中氢分子被有效极化. 综合上述分析, 一方面电场促进了 H_2 与 $(MgO)_4$ 间的电荷转移, 另一方面电场使团簇及 H_2 被有效极化, 增强了其间的静电作用, 从而提高了 $(MgO)_4$ 对 H_2 的吸附. 另外, 在相同的场强条件下, 当 H_2 吸附在 Mg 上时, 转移的电荷量总是大于吸附在 O 上, 因此 H_2 吸附在 Mg 上时更稳定.

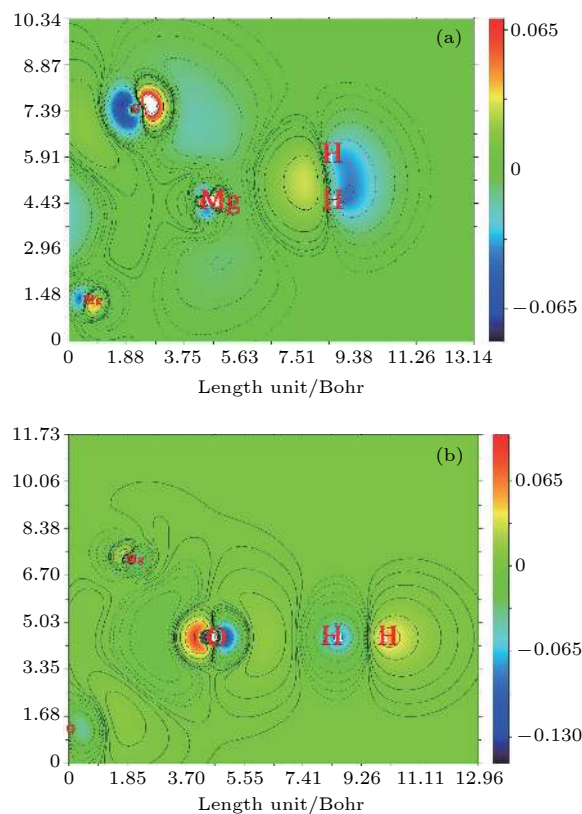


图 7 H_2 在 Mg (a) 和 O (b) 原子上吸附结构的电荷密度差分
Fig. 7. The color-filled contours of charge density difference for adsorption structures of H_2 on Mg (a) and O (b), respectively.

3.4 电场中多个 H_2 在 $(MgO)_4$ 上的吸附

为研究电场中 $(MgO)_4$ 的储氢质量密度, 我们优化了场强为 0.010 a.u. 时多个 H_2 在 $(MgO)_4$ 上

的吸附结构. 由于 H_2 只能吸附在单个 Mg/O 原子上方, 因此首先优化了多个 H_2 吸附在 $(\text{MgO})_4$ 中单个 Mg/O 上的结构, 发现每个 Mg/O 原子上最多能吸附 2 个 H_2 分子. 因此我们又优化了 16 个 H_2 吸附在 $(\text{MgO})_4$ 上的结构 (如图 8 所示), 当继续增加 H_2 分子数目时, 则不能形成稳定的吸附结构, 表明电场中 $(\text{MgO})_4$ 最多能吸附 16 个 H_2 , 相应的质量密度为 16.7 wt%, 达到了美国能源部制定的质量密度需达到 6 wt% 的要求, 表明 $(\text{MgO})_4$ 是一种优良的电场储氢材料. 吸附的 16 个 H_2 的键长为 0.747—0.752 Å, 到吸附的 Mg/O 原子间的距离为 2.316—2.958 Å, 由于先吸附的 H_2 对后吸附 H_2 的位阻效应, 相应每个 H_2 分子的平均吸附能也减小为 -0.09 eV.

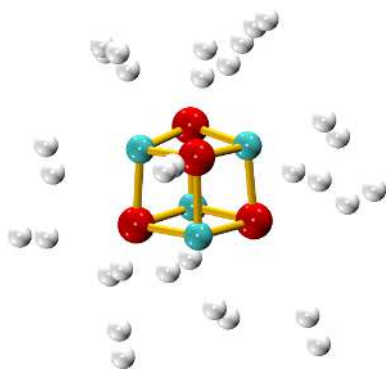


图 8 $F = 0.010$ a.u. $(\text{MgO})_4$ 吸附 16 个 H_2 的稳定结构 (绿色球为 Mg 原子, 红色球为 O 原子; 灰色球为 H 原子)
Fig. 8. The adsorption structures of 16 H_2 on $(\text{MgO})_4$ under the electrical field with the intensity of 0.010 a. u. (the green, red and grey balls are Mg, O and H atoms, respectively).

4 讨论

电场诱导极性材料储氢是一种具有潜力的储氢方法, 如何降低所需的电场强度是需要解决的关键问题. Zhou 等^[8] 提出采用富含阴离子的强极性材料是一种可能的方式. 对电场中 $(\text{MgO})_4$ 储氢行为的研究表明, 只需外加较弱的电场就可显著提升其对 H_2 的吸附性能, 所加外电场的强度小于较大尺寸的 $(\text{MgO})_9$ 团簇, 表明降低团簇尺寸也是减少外电场强度的一种可能方式. 如获得同样的吸附能 (-0.23 eV), 对 $(\text{MgO})_4$ 仅需外加 0.010 a.u. 的电场, 而对 $(\text{MgO})_9$, 外加电场需达到 0.250 a.u.^[19]. 为进一步证实该结论, 我们在同样的理论水平上, 对尺寸更小的 $(\text{MgO})_2$ 在电场中吸附 H_2 的结构进

行了优化, 结果表明达到同样的吸附能, 所需电场确实更低, 仅为 0.005 a.u.. 电子结构分析表明电场使 $(\text{MgO})_4$ 及 H_2 被有效极化, 即极化效应是提高 $(\text{MgO})_4$ 对 H_2 的吸附性能的重要原因. 当团簇尺寸降低时, 更多的原子位于表面, 而这些位于表面的原子配位数较低 ($(\text{MgO})_9$, $(\text{MgO})_4$ 和 $(\text{MgO})_2$ 中 Mg/O 原子的最高配位数分别为 5, 3 和 2), 更容易被极化, 因此仅需较弱的电场就可显著改善其储氢性质.

将小尺寸 $(\text{MgO})_n$ 幻数团簇搭载于轻质基底材料上形成复合体系, 可能进一步提升其储氢性能, 并具有更复杂、更丰富的物理过程. 另外一些稳定的幻数团簇具有原子特性, 称为超原子. 以这些超原子为单元组装形成的新型复合材料, 仍能保持超原子单元本身优良的物化性能^[30]. 因此以小尺寸 $(\text{MgO})_n$ 幻数团簇为单元形成的复合物或组装材料, 仍可能具有较好的电场储氢性能, 而其中涉及的尺寸和电场效应、存储密度及储氢机理等也是值得进一步研究的课题.

5 结论

本文在密度泛函理论水平上研究了电场中 H_2 在 $(\text{MgO})_4$ 上的吸附行为. 结果表明电场能提高 H_2 在 $(\text{MgO})_4$ 部分位置上的吸附强度. 仅需外加 0.010 a.u. 的电场, 就可使 H_2 在 Mg/O 上的吸附能由无电场时 $-0.118/-0.060$ eV 分别提高到 $-0.225/-0.150$ eV. 所加外电场的强度小于较大尺寸的 $(\text{MgO})_9$ 团簇, 因此降低团簇尺寸是降低外电场强度的一种可能方式. 电子结构分析表明, 电场中 H_2 与 $(\text{MgO})_4$ 形成的弱相互作用为范德瓦耳斯静电吸引. 一方面电场促进了 H_2 与 $(\text{MgO})_4$ 间的电荷转移, 另一方面电场使团簇及 H_2 被有效极化, 增强了其间的静电作用, 从而提高了 $(\text{MgO})_4$ 对 H_2 的吸附. 电场中 $(\text{MgO})_4$ 最多能吸附 16 个 H_2 , 相应的质量密度为 16.7 wt%, 表明 $(\text{MgO})_4$ 可作为电场储氢材料.

感谢国家超级计算机中心在广州和深圳提供的计算资源.

参考文献

- [1] Lubitz W, Tumas W 2007 *Chem. Rev.* **107** 3900
- [2] Yu X, Tang Z, Sun D, Ouyang L, Zhu M 2017 *Prog. Mater.*

- Sci.* **88** 1
- [3] Ren J, Musyoka N M, Langini H W, Mathe M, Liao S 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 289
- [4] Jena P 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 206
- [5] Bhatia S K, Myers A L 2006 *Langmuir* **22** 1688
- [6] Ao Z M, Hernandez-Nieves A D, Peeters F M, Li S 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 1463
- [7] Guo J H, Zhang H 2011 *Struct. Chem.* **22** 1039
- [8] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Jena P, Chen X S 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107** 2801
- [9] Sun X, Jiann Y H, Shang Z S 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 7178
- [10] Ao Z M, Peeters F M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 14503
- [11] Liu W, Zhao Y H, Nguyen J, Li Y, Jiang Q, Lavernia E J 2009 *Carbon* **47** 3452
- [12] Wu G, Zhang J, Wu Y, Li Q, Chou K, Bao X 2009 *J. Alloys Compd.* **480** 788
- [13] Dawoud J N, Sallabi A K, Fafous I I, Jack D B 2009 *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **7** 207
- [14] Larese J Z, Frazier L, Adams M A, Arnold T, Hinde R J, Ramirez-Cuesta A 2006 *Phys. B: Cond. Matter* **385** 144
- [15] Skofronick J G, Toennies J P, Traeger F, Weiss H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035413
- [16] Sawabe K, Koga N, Morokuma K, Iwasawa Y 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 4819
- [17] Zhang G, Sheng Y 2018 *Chin. Phys. B* **27** 093601
- [18] Kwapien K, Sierka M, Dbler J, Sauer J 2010 *Chem. Cat. Chem.* **2** 819
- [19] Chen H S, Chen H J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 073601 (in Chinese) [陈宏善, 陈华君 2011 物理学报 **60** 073601]
- [20] Yin Y H, Chen H S 2016 *Comput. Theor. Chem.* **108** 1
- [21] Roberts C, Johnston R L 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5024
- [22] de La Puente E, Aguado A, Ayuela A, López J M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7607
- [23] Ziemann P J, Castleman Jr A W 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 718
- [24] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [25] Michlich B, Savin A, Stoll H, Preuss H 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 200
- [26] Ditchfield R, Hehre W J, Pople J A 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 724
- [27] Frisch M J, Trucks G, Schlegel H, et al. 2013 *Gaussian09 Revision D.01* Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- [28] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [29] Lu T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [30] Castleman Jr A W, Khanna S N 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 2664

Theoretical study on the hydrogen storage properties of $(\text{MgO})_4$ under external electric field*

Yin Yue-Hong Xu Hong-Ping[†]

(Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics and Functional Materials of Gansu Province, College of Physics and Electronics Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

(Received 16 April 2019; revised manuscript received 9 May 2019)

Abstract

MgO is a typical ionic compound with strong polarity. Hydrogen absorbed by MgO materials subjected to an external electric field is a potential method to store hydrogen. However, the method requires an extremely high intensity of electric field, which is difficult to achieve. Therefore, reducing field intensity has become a key problem in the field of hydrogen storage. In this paper, the hydrogen storage properties of an $(\text{MgO})_4$ cluster under an external electric field are investigated. The results show that under the external electric field, $(\text{MgO})_4$ keeps the frame of cube structure but with little distortion, which implies that $(\text{MgO})_4$ cluster can sustain the strong electric field. The $(\text{MgO})_4$ is also polarized by the external electric field and its dipole momentum increases to 1.67 and 3.33 Debye when the field intensity is 0.005 and 0.010 a.u., respectively. H_2 can be adsorbed on a single Mg/O atom: H_2 is adsorbed at lateral position of Mg atom, while at the top of O atom. The adsorption strength is substantially enhanced under an external electric field. Under only 0.010 a. u. of electric field, the adsorption energy of H_2 on the Mg or O atoms increases from -0.118 eV to -0.225 eV or from -0.060 eV to -0.150 eV, respectively. The electric field required is significantly lower than that of a large $(\text{MgO})_9$ cluster. This result suggests that reducing the size of material is a possible method to reduce the electric field for hydrogen storage in polarizable materials. The weak interaction between H_2 and $(\text{MgO})_4$ is analyzed by the quantum theory of atoms in molecules. The results indicate that under an electric field, $(\text{MgO})_4$ and H_2 are effectively polarized, and the electrostatic interaction between them is subsequently enhanced. Meanwhile, the small cluster is easily polarized because most of the atoms are in the surface and have low coordination. Therefore, the electric field required can be substantially reduced. Moreover, $(\text{MgO})_4$ adsorbs 16 H_2 molecules at most. The corresponding mass density of hydrogen storage reaches 16.7 wt%, indicating that $(\text{MgO})_4$ can be used as a hydrogen storage material under an electric field.

Keywords: electric field, $(\text{MgO})_4$, hydrogen storage, electronic structure

PACS: 36.40.-c, 31.15.A-, 68.43.Bc

DOI: 10.7498/aps.68.20190544

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11164024, 11164034).

[†] Corresponding author. E-mail: xhpwlx8@126.com