

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.01.021

SiLi₅⁺团簇的结构及储氢性能理论研究

阮文, 方子剑, 冯五强, 林雪麒, 温在国

(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

摘要: SiLi₅⁺团簇由于具有高稳定特性, 并且 SiLi₅⁺可以最多有效绑定 15 个氢分子, 其理论质量储氢密度达到了 32.3 wt%。在 B3LYP 理论水平上, 氢分子与 SiLi₅⁺相互作用过程中的平均氢吸附能在 1.36~2.62 kcal·mol⁻¹之间, 从平均氢吸附能看, 此系统满足可逆吸氢反应的热力学要求, 可以作为理想储氢材料的候选物。

关键词: 密度泛函理论; SiLi₅⁺团簇; 储氢能力; 平均吸附能

中图分类号: O641; O561 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)01-0147-05

A study on the structure and hydrogen storage properties of SiLi₅⁺ cluster

RUAN Wen, FANG Zi-Jian, FENG Wu-Qiang, LIN Xue-Qi, WEN Zai-Guo

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

Abstract: The theoretical prediction of the high stability of the SiLi₅⁺ cluster was investigated. Moreover, the SiLi₅⁺ cluster can bind effectively up to 15 hydrogen molecules at most, and its theoretical mass hydrogen storage density reaches 32.3 wt%. At the B3LYP theory level, the average adsorption energies per H₂ molecule of the interaction between H₂ molecules and SiLi₅⁺ cluster are in the range of 1.36~2.62 kcal·mol⁻¹. From the point of view of the average hydrogen adsorption energy, the present systems meet the thermodynamic requirement for reversible hydrogen reaction, and it can be used as an ideal candidate material for hydrogen storage.

Keywords: Density functional theory; SiLi₅⁺ cluster; Hydrogen storage capacity; Average hydrogen adsorption energy

1 引言

氢是宇宙中最丰富的元素, 由于其可再生、能量密度高、易燃性强等特点, 可作为一种高效的燃料物质, 且燃烧时不会产生二氧化碳和其他有害气体。对于氢的利用可以进一步减少世界对石化燃料的依赖, 有利于解决全球能源危机和环境污染问题, 被视为取代石化燃料最好的选择之一。尽管作为一种很有前途的能源, 然而氢燃料的使用必须克服储存方面的难题。因此, 人们致力于寻找和

研究安全、经济的储氢材料。传统的储氢技术是在低温液化和高压的钢瓶中储存的, 这在车辆运输过程中很不安全且成本高昂, 并不是理想的储氢方式。由此, 人们想到了采用固态材料来吸附氢分子以达到储氢的目的。但要在室温和中压下获得可逆的储氢效果, 氢与固态材料的相互作用能应大于物理结合能, 而小于化学结合能。如过渡金属可以经由 Kubas 相互作用来结合氢分子, 即氢分子的反键轨道和过渡金属原子的 d 轨道构成反键作用, 使相互作用能介于物理作用和化学作用之间。理

收稿日期: 2018-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(11364023); 江西省自然科学基金(20171BAB201020); 江西省教育厅科技研究项目(GJJ160737); 井冈山大学第六批大学生创新创业训练计划项目(31)

作者简介: 阮文(1970-), 男, 江西吉安人, 教授, 博士, 主要从事分子结构和原子团簇的研究。E-mail: ruanwensongyan@126.com

想化的储氢材料还应满足一些其他的条件,如较高的体积/重量密度、可回收性和质料的本钱效益低等。

迄今为止,人们对可能的储氢材料进行了大量的研究,如碳的多种同素异形体、硼纳米管、硅纳米团簇等。它们的共同特点是比表面积大,有利于氢的吸附。但是,单一的纳米结构与氢分子结合能力太弱,并不能有效地储氢。实验表明,碳纳米材料在室温下的储氢密度仅仅为 0.43 wt%^[1]。为了克服单一的纳米结构储氢能力弱的问题,尝试在这些纳米材料表面采用金属原子进行掺杂(或修饰),这样有效地提高了材料的储氢能力^[1-3]。但在不断增加修饰金属原子数量后,这些金属原子会在纳米材料的表面产生聚合,这种聚合不利于材料储氢的循环利用,同时也增加了合成这些材料的困难性^[4]。由于碱金属的内聚力较小,利用碱金属原子来修饰,可避免纳米材料表面金属的聚合,并达到提高其储氢性能的效果^[5-7]。如 Tai 等人^[5]发现 B_6Li_8 团簇具有很高的稳定性,其理论储氢极限可以达到 24 wt%;又如平面星形 Li_6Si_6 团簇^[6],其理论储氢极限也达 14.72 wt%。在这些系统中, Li 原子通过静电相互作用与氢分子相结合。

为避开修饰材料带来聚合的困难,人们寻找了一些高稳定的团簇进行氢的储存。如,最近 Gao 等^[8]发现的一个新的结构(CTi_7^{2+}),该结构由碳原子作为中心,7 个钛原子位于其周围形成空间五角双锥结构的二价正离子团簇,因其最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)之间存在较大能隙,表现出很高的稳定性。Du 等^[9]对 CTi_7^{2+} 的储氢性能进行了进一步研究,表明此结构有较高的储氢性能。且 7 个钛原子直接与中心碳原子成键,结合比较紧密,在可逆吸放氢的过程中避免了钛原子之间的聚合,因此 CTi_7^{2+} 有较高的开发利用价值,成为一种新的储氢材料。

众所周知,自然界中广泛分布着 Si 元素,除了用于制造常规的半导体器件,最近被广泛应用于储氢材料的研究与开发。如 Wang 等^[10]采用 K 原子修饰硅平面富勒烯,理论储氢容量达 6.13 wt%;阮文等研究了 Li 原子修饰笼型 Si_5 团簇的结构和储氢性能^[11]、平面星形 Li_6Si_6 团簇的结构及其储氢性能^[6]。这些团簇材料的特点均以 Si 作为基础结构,在 Si 原子所构成的结构外,采用碱金属原子进行修饰,达到吸氢的目的。最重要的一点是,这些结构的储氢能力都达到并超过了美国能源部

(DOE)制定的实现氢能实用化的目标^[12]:到 2010 年,在室温以及安全压力下储氢量达 6.5 wt%;至 2015 年储氢量达 9.0 wt%。

受文献[8-9]的启发,本文构建一类以 Si 原子为中心的与 CTi_7^{2+} 团簇类似的三角双锥型中性 $SiLi_5$ 和正一价离子 $SiLi_5^+$ 团簇新材料,研究其几何结构、电子性质和动力学稳定性及其储氢性能;以达到揭示这类团簇的微观结构和储氢机理,为新型的储氢材料开发和制备寻找新的途径和方法。

2 计算方法

密度泛函 B3LYP 方法已经成功地应用于研究各类团簇材料的结构及储氢性能^[11,13-16]。本文采用该方法首先在 3-21G 基组水平对 $SiLi_5$ 和 $SiLi_5^+$ 三角双锥型团簇进行优化,得到其稳定构型之后再在其 6-311+G(d, p)基组水平上进一步优化,并进行频率计算,由此得到具有稳定结构的 $SiLi_5$ 和 $SiLi_5^+$ 三角双锥型团簇(如图 1)。接着研究氢分子在 Li 原子周围的吸附,其稳定结构如图 2~5。最后,对氢分子吸附在 Li 原子周围的物理化学性质进行了详细深入的研究。在几何优化的过程中,以 Maximum Force、RMS Force、Maximum Displacement 和 RMS Displacement 是否收敛作为判别依据,其收敛的判别标准分别是 0.000 45 a. u.、0.000 30 a. u.、0.001 8 Å 和 0.001 2 Å。结合频率计算分析,确保每个结构都是在该分子体系势能面的局域最小点,而不是过渡态或者高阶鞍点,获得最稳定的结构。所有计算均在 Gaussian09 程序包^[17]下完成。氢分子的平均吸附能(E_{ad})将由下列公式给出^[18]:

$$E_{ad} = [E(SiLi_5^+) + mE(H_2) - E(SiLi_5^+ \cdot mH_2)]/m \quad (1)$$

式中, $E(SiLi_5^+)$ 、 $E(SiLi_5^+ \cdot mH_2)$ 和 $E(H_2)$ 分别代表 $SiLi_5^+$ 、 $SiLi_5^+ \cdot mH_2$ 团簇和氢分子的基态能量。

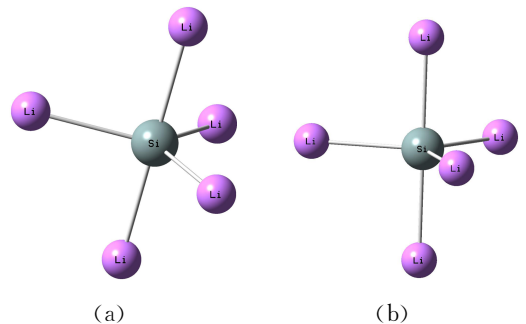


图 1 $SiLi_5$ (a) 和 $SiLi_5^+$ (b) 三角双锥型结构
Fig. 1 Structures of $SiLi_5$ (a) and $SiLi_5^+$ (b)

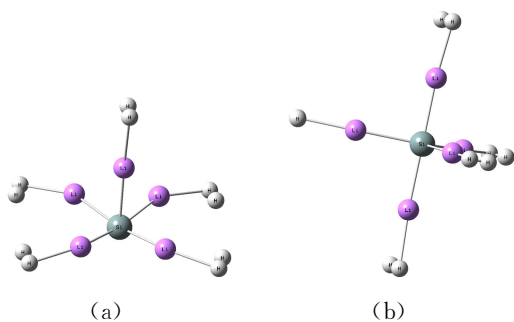


图 2 $\text{SiLi}_5 \cdot 5\text{H}_2$ (a) 和 $\text{SiLi}_5^+ \cdot 5\text{H}_2$ (b) 的稳定结构
Fig. 2 Structures of $\text{SiLi}_5 \cdot 5\text{H}_2$ (a) and $\text{SiLi}_5^+ \cdot 5\text{H}_2$ (b)

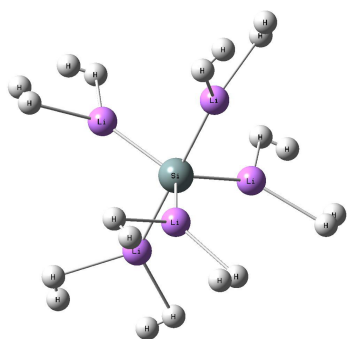


图 3 $\text{SiLi}_5^+ \cdot 10\text{H}_2$ 的稳定结构
Fig. 3 Structure of $\text{SiLi}_5^+ \cdot 10\text{H}_2$

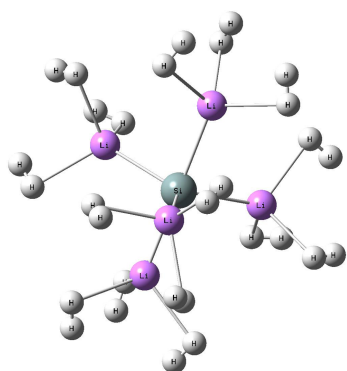


图 4 $\text{SiLi}_5^+ \cdot 15\text{H}_2$ 的稳定结构
Fig. 4 Structure of $\text{SiLi}_5^+ \cdot 15\text{H}_2$

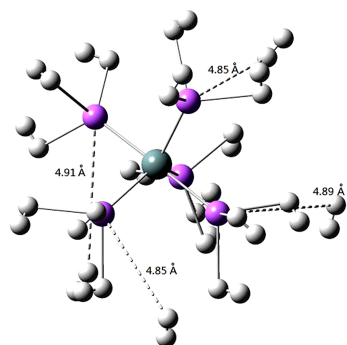


图 5 $\text{SiLi}_5^+ \cdot 20\text{H}_2$ 的稳定结构
Fig. 5 Structure of $\text{SiLi}_5^+ \cdot 20\text{H}_2$

3 计算结果和分析

在研究 SiLi_5^+ 结构的储氢性能之前, 我们分别对 SiLi_5 和 SiLi_5^+ 团簇体系进行计算. 考虑 Li 原子在 Si 周围的可能位置, 计算了各种可能的构型, 发现 3 个锂原子在一个平面内成 120° 均匀等距离分布, 剩余 2 个锂原子分别分布在垂直于 3 个锂所形成的平面的两侧, 并且也是等距离分布的, 构成了一个三角双锥的六面体结构. 这种分布避免了锂原子之间的团簇化, 由此得到了稳定的 SiLi_5 和 SiLi_5^+ 空间结构(如图 1), 计算结果表明 SiLi_5^+ 团簇的前线轨道能隙为 2.684 eV, 而 SiLi_5 团簇的前线轨道能隙为 1.363 eV; 且通过频率计算发现 SiLi_5 团簇结构存在两个虚频, 而 SiLi_5^+ 团簇结构不存在虚频. 进一步研究当 H_2 分子吸附时, SiLi_5 与 H_2 分子相互作用后, 其结构发生了严重变形, SiLi_5 主体部分变成了四角单锥结构, 如图 2(a). 很明显 SiLi_5 三角双锥结构的动力学稳定性较差, 不是一个稳定的结构, 不能作为高容量的储氢材料. 比较而言, SiLi_5^+ 三角双锥结构的团簇具有高度的动力学稳定性, 故接下来的工作只研究 SiLi_5^+ 团簇材料的储氢性能.

为了研究 SiLi_5^+ 团簇材料的储氢性能, 分别考虑的从 1 个到 4 个氢分子吸附在每个锂原子周围的情况. 结果显示, 每个锂原子周围最多可以吸附 3 个氢分子. 优化过后的 $\text{SiLi}_5^+ \cdot m\text{H}_2$ ($m=5, 10, 15, 20$) 结构分别如图 2b、3、4 和 5.

由图可知, 在三角双锥 SiLi_5^+ 团簇材料结构中, 每个锂原子能有效吸附 3 个氢分子(如图 4). 当每个锂原子吸附到第四个氢分子时, 发现每个锂原子周围都有一个氢分子被排斥出去了, 其 Li-H 键长为 4.85 Å 以上(如图 5), 说明在三角双锥 SiLi_5^+ 团簇结构中, 每个锂原子最多只可有效吸附 3 个氢分子. 其中吸附 1 个氢分子时, 氢分子吸附在 Li 原子的顶位, 氢分子键与 Li-Si 连线垂直; 吸附 2 个氢分子时, 氢分子分布在锂原子两侧, 氢分子键与 Li-Si 连线成一定夹角; 吸附 3 个氢时, 氢分子在空间中成对称结构分布在锂原子周围, 且与 Li-Si 连线夹角基本相同.

分析氢分子能够在 SiLi_5^+ 团簇周围吸附的原因: 主要是由于锂原子和硅原子之间的相互作用, 使电荷发生重新分布, 导致锂原子部分的电荷转移到了硅原子上, 带正电的锂原子和带负电的硅原子产生了静电场, 导致了氢分子产生极化, 进而通过

静电相互作用而吸附在 Li 原子周围. 并且在氢分子吸附的过程中, 氢分子有少量的电子转移到锂原子上, 氢与锂原子之间也表现出了微弱的离子相互作用, 这也是氢分子能够在 SiLi_5^+ 团簇周围吸附的一个次要原因.

计算 $\text{SiLi}_5^+ \cdot m\text{H}_2$ 的主要结构参数列于表 1, 由表 1 可知, 随着吸附氢分子数目的增加, 氢分子与锂原子的平均距离逐渐增加, 由此可以得出随着氢分子数目的增加, 氢分子与锂原子间的相互作用呈现出逐渐减弱的趋势. 这可以从锂原子和硅原

表 1 $\text{SiLi}_5^+ \cdot m\text{H}_2$ 团簇结构参数: 平均 $\text{H}_2\text{-Li}$ 、 H-H 键长, 氢吸附能和电荷分布

Tab. 1 The structural parameters of $\text{SiLi}_5^+ \cdot m\text{H}_2$ clusters: average $\text{H}_2\text{-Li}$, H-H bond length, hydrogen adsorption energy and H_2 , Li and Si charge distribution

Clusters	$d_{\text{H}_2\text{-Li}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-H}}/\text{\AA}$	$E_{\text{ad}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	Average charges on $\text{H}_2/\text{a. u.}$	Average charges on Li/a. u.	Charges on Si/a. u.
SiLi_5^+					0.790	-2.950
$\text{SiLi}_5^+ \cdot 5\text{H}_2$	2.105	0.749	2.621	0.038	0.670	-2.542
$\text{SiLi}_5^+ \cdot 10\text{H}_2$	2.221	0.752	1.628	0.037	0.602	-2.368
$\text{SiLi}_5^+ \cdot 15\text{H}_2$	2.217	0.751	1.362	0.052	0.425	-1.915

在相同的计算方法和基组水平下, 我们计算出自由氢分子的键长为 0.744 \AA . 从表 1 中可见, 随着氢分子在 SiLi_5^+ 团簇表面吸附, 氢分子平均键长在 $0.749 \sim 0.752 \text{ \AA}$ 范围内变化, 都比自由氢分子的键长要长一些. 这是由于吸附过程中氢分子中有少量成键轨道上的电荷转移到了锂原子, 削弱了氢分子成键轨道的吸引作用, 由此增大了氢分子中原子间的库仑排斥作用, 使得氢原子间的键长比自由状态下的氢分子的键长有所增大, 但并未完全断开, 形成准分子形式吸附在锂原子周围.

当继续增加吸附氢分子数量时, 发现原本排列在每个锂原子周围的氢分子, 最终出现一个氢分子被排斥出去的情况, 其与最近的锂原子距离在 4.85 \AA 以上(如图 5). 这说明当吸附氢分子数量继续增加时, SiLi_5^+ 结构所产生的静电场不能够有效束缚住更多的氢分子, 所以会出现氢分子远离锂原子的情况.

4 结 论

采用密度泛函理论研究了 SiLi_5^+ 团簇的结构及其与氢分子的相互作用. 结果显示, 5 个锂原子与中间的硅原子直接成键, 形成三角双锥稳定结构. 锂原子的加入, 可以改善单一硅原子形成团簇的吸氢性能, 氢分子在锂原子周围的吸附方式符合预期的吸附方式, 即介于物理吸附和化学吸附之

子上的电荷分布上得到解释, 随着吸附氢分子数目的增加, 锂原子上分布的正电荷和硅原子上分布的负电荷都在减少, 表明由此产生的静电场强度在减小, 导致了氢分子产生极化的强度减小, 氢分子与锂原子间的相互作用必然就要减弱. 通过氢分子在 SiLi_5^+ 结构中的平均吸附能计算, 氢分子的平均吸附能从 2.621 减小至 $1.362 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 恰好说明了随着吸附的氢分子数目的增加, 锂原子对氢分子的束缚能力逐渐下降.

间, 其吸附机理主要是静电极化机制. 当每个锂原子吸附 3 个及以下氢分子时, 氢分子既不解离也不会脱附. 理论计算 SiLi_5^+ 团簇的质量储氢分数为 $32.3 \text{ wt}\%$, 并且氢分子的平均吸附能变化范围为 $1.36 \sim 2.62 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. 较高的储氢密度以及合适的吸附能表明 SiLi_5^+ 团簇结构在近室温环境下有可能成为一种潜在的储氢材料.

参考文献:

- [1] Kajiura H, Tsutsui S, Kadono K, *et al.* Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 1105.
- [2] Zhao Y F, Kim Y H, Dillon A C, *et al.* Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 155504.
- [3] Yildirim T, Ciraci S. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 175501.
- [4] Sun Q, Wang Q, Jena P, *et al.* Clustering of Ti on a C_{60} surface and its effect on hydrogen storage [J]. *Am Chem Soc*, 2005, 127: 14582.
- [5] Tai T B, Nguyen M T. A three-dimensional aromatic B_5Li_8 complex as a high capacity hydrogen storage material [J]. *Chem Comm*, 2013, 49: 913.

- [6] 阮文, 宋红莲, 伍冬兰, 等. 平面星形 Li_6Si_6 团簇的结构及其储氢性能研究[J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 68.
- [7] Pan S, Merino G, Chattaraj P K. The hydrogen trapping potential of some Li-doped star-like clusters and super-alkali systems [J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14: 10345.
- [8] Gao Y, Shao N, Zhou R L, *et al.* $[\text{CTi}_7^{2+}]$: heptacoordinate carbon motif? [J]. J Phys Chem Lett, 2012, 3: 2264.
- [9] Du J G, Sun X Y, Jiang G, *et al.* The hydrogen storage on heptacoordinate carbon motif CTi_7^{2+} [J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41: 11301.
- [10] Wang J, Li J B, Li S S, *et al.* Hydrogen storage by metalized silicene and silicane [J]. J Appl Phys, 2013, 114: 124309.
- [11] 阮文, 宋红莲, 伍冬兰, 等. Li 原子修饰笼型 Si_5 团簇的结构和储氢性能研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2017, 56: 100.
- [12] 邓安强, 樊静波, 赵瑞红, 等. 储氢材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37: 8.
- [13] 张帅, 仲之国, 包代小, 等. 密度泛函理论研究 BeSi_n ($n=1\sim 12$) 团簇的结构、稳定性与电子性质 [J]. 计算物理, 2013, 30: 766.
- [14] 王志强, 雷雪玲, 吴木生, 等. 小尺寸锂硅团簇 Si_nLi ($n=1\sim 10$) 的理论研究 [J]. 无机材料学报, 2013, 28: 1237.
- [15] 阮文, 刘绶红, 宋红莲, 等. Mg 掺杂硅团簇 MgSi_n ($n=1\sim 10$) 的结构和电子性质研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 527.
- [16] 蒋群英, 雷克微. 掺铅锂小团簇的结构、稳定性和化学键研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 757.
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian09, Revision A. 02 [CP]. Wallingford CT: Gaussian, Inc, 2009.
- [18] 唐春梅, 王成杰, 高凤志, 等. 碳硼富勒烯衍生物 $\text{C}_{18}\text{B}_2\text{M}$ ($M=\text{Li}, \text{Ti}, \text{Fe}$) 的储氢性能计算研究 [J]. 物理学报, 2015, 64: 096103.

引用本文格式:

中文: 阮文, 方子剑, 冯五强, 等. SiLi_5^+ 团簇的结构及储氢性能理论研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2020, 57: 147.

英文: Ruan W, Fang Z J, Feng W Q, *et al.* A study on the structure and hydrogen storage properties of SiLi_5^+ cluster [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2020, 57: 147.