

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.02.024

笼型 Li_6Si_5 团簇的结构和储氢性能研究

阮 文, 宋红莲, 谢安东, 伍冬兰, 罗文浪, 余晓光

(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

摘 要: 利用密度泛函 M06 方法, 在 $6-311+G(d, p)$ 基组水平上对 Si_5 和 Li 修饰的 Si_5 团簇的几何结构和电子性质及储氢性能进行理论计算研究. 结果表明, Si_5 团簇最低能量构型为笼型结构, 纯 Si_5 团簇不能有效吸附氢分子. Li 原子的引入显著改善了 Si_5 团簇的储氢能力. 以六个 Li 原子穴位修饰 Si_5 团簇为载体, 每个 Li 原子周围可以有效吸附三个氢分子, 其氢分子的平均吸附能为 2.395 kcal/mol, 储氢密度可达 16.617 wt%. 合适的吸附能和较高储氢密度表明 Li 修饰 Si_5 团簇有望成为理想的储氢材料.

关键词: $\text{Li}_6\text{Si}_5 \cdot n\text{H}_2$ 团簇; 密度泛函理论(DFT); 电子性质; 吸附能; 储氢性能

中图分类号: O561 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)02-0323-06

Structures and hydrogen storage properties of Li-decorated Si_5 cage clusters

RUAN Wen, SONG Hong-Lian, XIE An-Dong, WU Dong-Lan,
LUO Wen-Lang, YU Xiao-Guang

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

Abstract: Based on the $6-311+G(d, p)$ set basis, the geometry structures, electronic properties and hydrogen storage properties of Si_5 and Li_mSi_5 clusters are investigated by using the density functional theory (DFT) M06 calculations. Our results indicate that the lowest energy structure of Si_5 cluster is a three-dimensional cage, and it cannot efficiently store hydrogen molecules. It will remarkably improve the hydrogen storage capacity coated by Li atoms. The Si_5 cage coated by six Li atoms (Li_6Si_5) can store up to 18 H_2 molecules, in which every Li atom can efficiently adsorb three H_2 molecules, corresponding to a maximum gravimetric density of 16.617 wt% with average adsorption energy of 2.395 kcal/mol per H_2 molecule. The results demonstrate that Li decorated Si_5 cage can serve as a promising hydrogen storage material at ambient conditions.

Keywords: $\text{Li}_6\text{Si}_5 \cdot n\text{H}_2$ clusters; Density functional theory (DFT); Electronic properties; Adsorption energy; Hydrogen storage properties

1 引 言

随着全球经济发展, 能源供给遇到了极大的挑

战, 使地球储存的含碳能源在短时期内被迅速开采, 导致能源面临枯竭, 地球变暖, 各种极端气候频发. 为此, 寻求清洁能源以保障人类可持续发展迫

收稿日期: 2018-09-29

基金项目: 国家自然科学基金(11264020, 11364023); 江西省自然科学基金(20171BAB201020); 江西省教育厅科技研究项目(GJJ160737); 江西省教育科学规划课题(13YB057); 井冈山大学博士科研启动基金(JZB11003)

作者简介: 阮文(1970—), 男, 教授, 从事分子结构和团簇物理的研究工作. E-mail: ruanwensongyan@126.com

在青睐,经过人们不懈努力,氢能、太阳能、风能、核能和潮汐能等新能源的利用取得了一定的成效.在这些能源中,氢因具有来源广、无污染等众多优势,被世界各国普遍看好^[1].但氢能技术发展的难题之一是氢的运输和储存,这是氢能转化为实际应用的“瓶颈”.当前通用储氢的方法有物理法和化学法^[2],但氢在常温下实现顺利存储和释放,此两种方法均不理想.

储氢材料^[3] 吸附储氢,在储氢密度、近常温、安全性、可回收、价廉和快速吸附/脱附能力等方面,具有物理法和化学法储氢均不具备的优势,从而采用储氢材料可以改善氢的储存和运输的困难.因此,开展新型储氢材料的研究,对缓解能源危机、减少环境污染,具有重要的理论和现实意义.

在碳和硼团簇及富勒烯表面掺杂金属原子可以使材料与氢的相互作用显著增强,表现出良好的储氢性能,是目前广泛研究的新型储氢材料之一^[4-6].如, Ye 等人^[7] 研究发现 H_2 吸附 Li 修饰的石墨烯上储氢容量达 7.7 wt%; Qi 等^[8] 采用密度泛函对 Li 原子修饰硼氮富勒烯的储氢性能和机理进行了理论研究; Li 等^[9] 采用密度泛函理论研究 Li 原子修饰硼烯的储氢容量可达 13.7 wt%, 每个 Li 可吸附四个 H_2 分子.

近年来,硅纳米结构由于其独特的结构和优异的光学性能^[10-13], 电性能^[14], 磁特性^[15] 和热导率^[16], 在微米和纳米电子学和自旋电子器件中有重要应用.硅与碳属同族元素,其物理化学性质与碳有许多相似性,不仅可形成硅纳米线,还可形成纳米管和富勒烯等结构. Wang 等^[17] 采用 K 原子修饰硅平面富勒烯,理论上获得其储氢容量 6.13 wt%, 氢的平均吸附能为 0.133 eV/ H_2 . 调研发现在锂硅团簇中,尺寸越小锂与硅的相互作用越强,较强的相互作用使其尺寸有继续变小的趋势,这种相互作用可加速硅基材料的粉末化^[18], 因而有利于制备碱金属 Li 原子修饰 Si 小团簇材料.我们曾提出采用两个钠原子顶位修饰笼形 Si_6 团簇的结构作为一种储氢材料,得到 Na_2Si_6 团簇结构储氢的质量分数达 10.08 wt%, 指出其在常温常压条件下储氢是有可能的^[19].

考虑到笼型 Si_5 原子团簇是硅纳米结构中的一种稳定的结构单元^[20,21], 我们设想利用多个 Li 原子来修饰 Si_5 团簇,可否实现储氢而成为另一类潜在的储氢媒介.为此,本文研究了碱金属 Li 修饰 Si_5 团簇的几何结构,电子性能和储氢性能.理论上

阐明 Li 原子修饰 Si_5 团簇材料微观结构的设计制备、揭示其储氢性能,为开发和制备新型储氢材料开辟一条新途径.

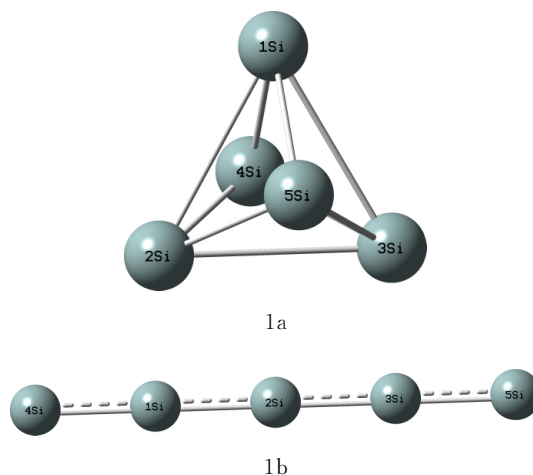
2 计算方法

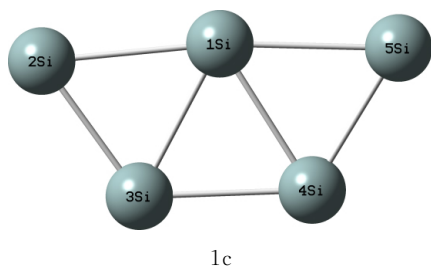
使用密度泛函 M06 方法研究硅团簇以及金属修饰硅团簇的结构及其物理化学性质,该方法用于解决分子间非成键弱相互作用,已被证实为一种有效的方法^[22-24]. 本文采用该方法在 6-311+G(d, P) 基组^[25] 水平上,首先对 Si_5 团簇各种可能结构进行优化,优化结果如图 1. 通过能量分析得到最稳定结构为笼形结构(图 1a), 该结果与文献^[20, 21]一致. 接着研究氢分子在这种构型中的吸附情况(如图 2), 然后进行优化并计算了 Li 原子修饰 Si_5 团簇的稳定结构(如图 3). 最后,详细研究了笼形 Si_5 团簇在一个锂原子穴位修饰后吸附氢分子以及六个 Li 原子在六个面上发生穴位修饰后的物理化学性质和储氢性能. 设定相应的力梯度、位移和能量的收敛标准,并结合振动频率分析判断各种优化结构的稳定性,对于有虚频存在的体系,通过采用消虚频程序,调整结构重新优化,以确定存在的可能性. 所有计算皆在 Gaussian 09 程序^[26] 下完成, 氢分子的平均吸附能(E_{ad})和氢分子在 $LiSi_5$ 表面吸附的连续吸附能(E_c)由下面公式计算^[5]:

$$E_{ad} = [E(Li_m Si_5) + nE(H_2) - E(Li_m Si_5 \cdot nH_2)]/n \quad (1)$$

$$E_c = [E(LiSi_5 \cdot (n-1)H_2) + E(H_2) - E(LiSi_5 \cdot nH_2)] \quad (2)$$

式中, $E(Li_m Si_5)$, $E(Li_m Si_5 \cdot nH_2)$ 和 $E(H_2)$ 分别代表了 $Li_m Si_5$, $Li_m Si_5 \cdot nH_2$ 团簇和 H_2 的基态能量.



图1 Si_5 团簇的几何结构Fig.1 The optimized structures of Si_5 clusters

3 结果与分析

图2是 H_2 直接在笼型 Si_5 团簇表面吸附情形,可见 H_2 在 Si_5 团簇表面直接吸附时, H_2 总是趋于远离 Si_5 团簇, H_2 —Si 平均键长分别为 4.48 Å (图 2a)、4.23 Å (图 2b). 由于 H_2 与 Si_5 团簇的距离太远,且氢分子的平均吸附能太小(图 2a 中为 0.316 kcal/mol, 2b 中为 0.321 kcal/mol),为典型的物理吸附,很难有效吸附储氢.

图3显示了锂原子在笼型 Si_5 团簇表面的修饰,锂原子倾向于吸附在笼形各个面的上方(穴位修饰),但并非分布在面心正上方.此结构与 CaSi_5 [27] 和 RbSi_5 [28] 的最低能量构型一致.无论是单个还是多个 Li 原子的吸附,均未改变原有笼形 Si_5 团簇的整体结构.六个 Li 原子在 Si_5 团簇上各个面上的吸附行为表明, Li 原子总是趋于分散在 Si_5 团簇表面而不发生聚合,优化后的 LiSi_5 和 Li_6Si_5 团簇结构如图3.

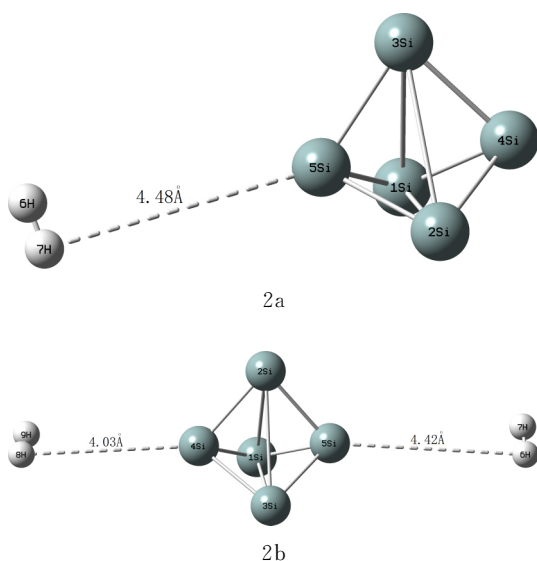
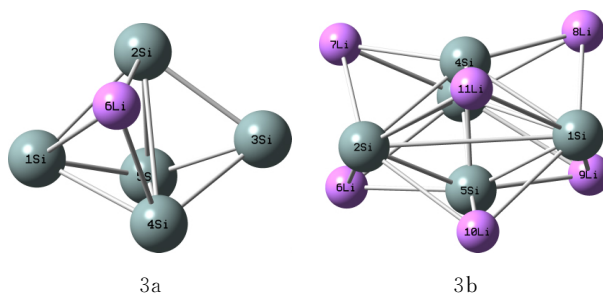
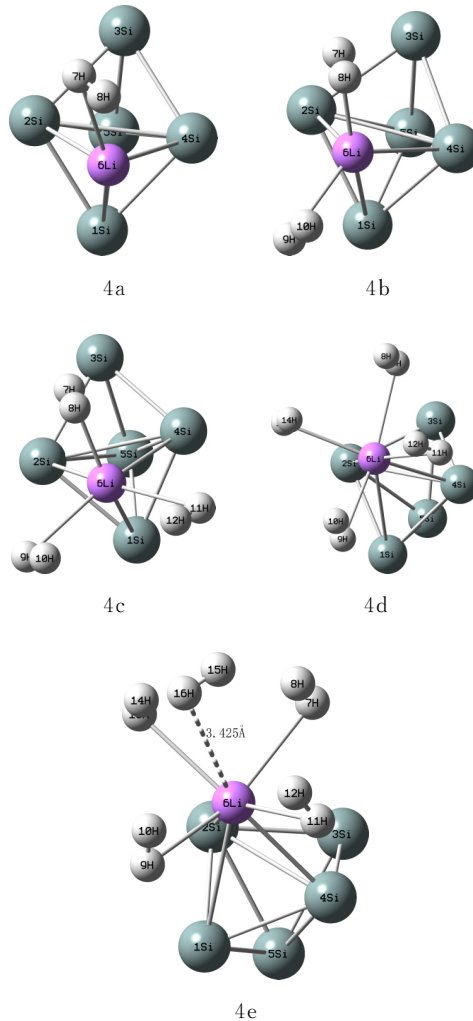
图2 笼型 Si_5 团簇表面直接吸附氢分子的几何构型Fig.2 The optimized structures of Si_5 clusters adsorbed by hydrogen molecules图3 Li 原子在 Si_5 团簇表面的吸附结构Fig.3 The optimized structures of Si_5 clusters adsorbed by Li atoms图4 氢分子在 LiSi_5 团簇表面的吸附Fig.4 The structures of $\text{LiSi}_5 \cdot n\text{H}_2$ ($n=1\sim5$) cage clusters

表1反映了 LiSi_5 和 Li_6Si_5 表面吸氢团簇体系中 H_2 —Li、H—H 平均键长、氢的吸附能以及 H_2 和 Li 的平均自然电荷分布.图4和图5显示了氢分子在单个和6个 Li 原子修饰笼形 Si_5 团簇表面的吸附情况.图4可见,对于单个 Li 修饰笼型 Si_5 团簇,多个氢能够以分子的形式吸附在 Li 原子的

周围. 当吸附到 5 个 H_2 的时候, 有一个氢分子被排斥出来, 其与 Li 原子的距离在 3.4 \AA 以上. 表 1 可见尽管其平均吸附能还较大, 但连续吸附能偏低, 仅为 1.275 kcal/mol , 由于体系对 H_2 的连续吸附能越低, 吸附 H_2 越困难^[29], 表明对第五个 H_2 的吸附作用太小. 故我们认为单个 Li 修饰时, 最多能有效吸附 4 个 H_2 (图 4d).

图 5 显见, 当每个 Li 周围吸附 4 个 H_2 时, 整体有 4 个 H_2 同时被体系排斥出来 (图 5d, 由虚线连接). 其 H_2 与 Li_6Si_5 基团的最近距离约为 3.462 \AA , 此时 H_2 平均吸附能为 2.329 kcal/mol , 连续吸附能为 2.205 kcal/mol , 两者均较低, 表明相互作用较弱, 无法有效吸氢. 故在 Li_6Si_5 中每个 Li 最多能有效吸附 3 个 H_2 (图 5c), 比单个 Li 修饰 Si_5 团簇时能有效吸附的 H_2 少了一个, 其原因是多个 Li 同时在 Si_5 团簇表面修饰, 由于 Li 原子间的库仑排斥作用削弱了 Si_5 团簇与 Li 原子间的相互作用, 导

致 Li 对 H_2 的吸附能力下降; 同时, 吸附在 Li_6Si_5 基团表面的 H_2 数量增大后, H_2 分子之间也存在一定的库仑排斥作用, 必然会进一步削弱 Li_6Si_5 基团对 H_2 的吸附能力, 导致多个 Li 修饰 Si_5 团簇时, 每个 Li 能有效吸附的 H_2 数量减少了一个.

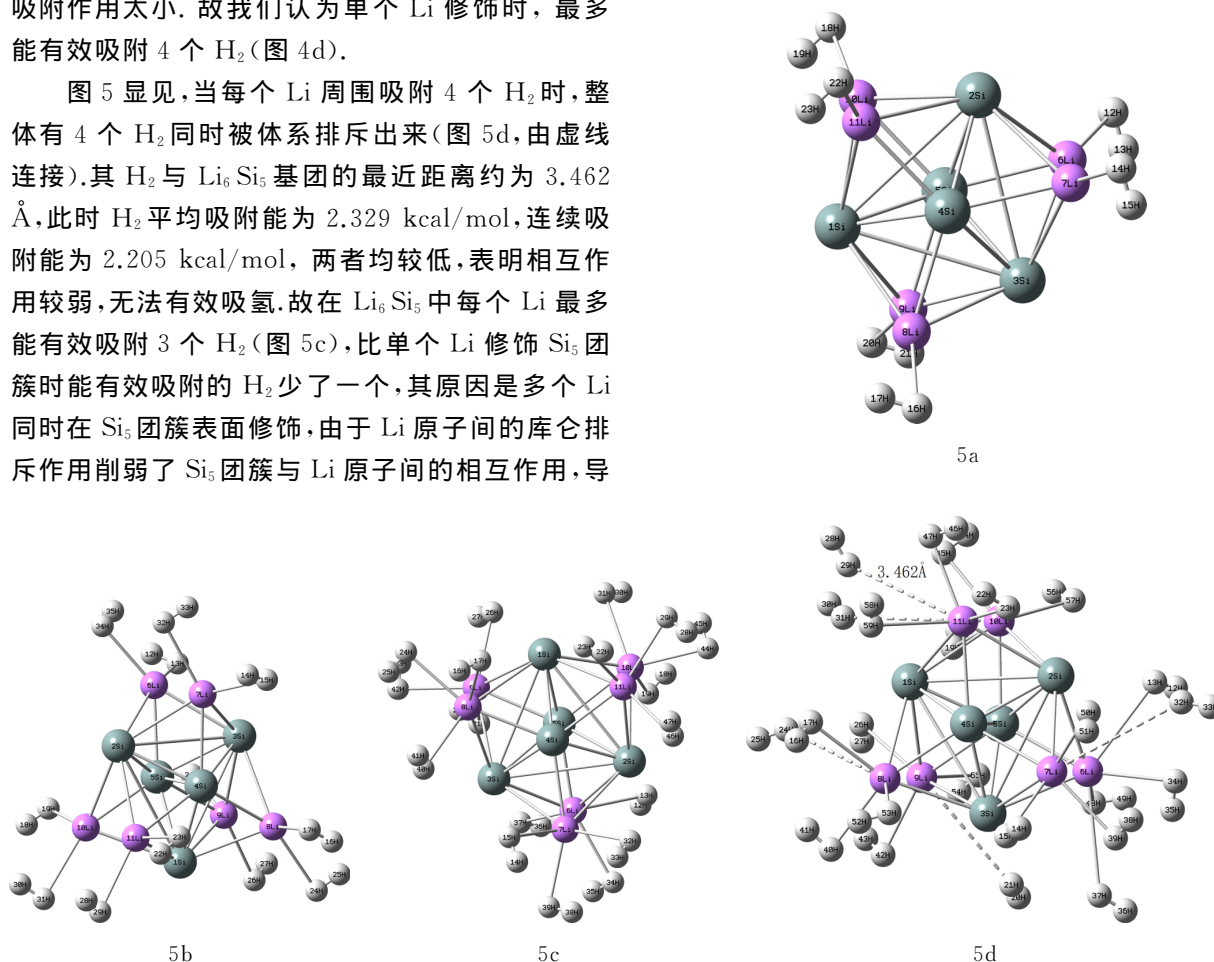


图 5 氢分子在 Li_6Si_5 团簇表面的吸附

Fig.5 The structures of $Li_6Si_5 \cdot nH_2$ ($n=6 \sim 24$) cage clusters

表 1 Li 修饰笼形 Si_5 团簇吸 H_2 时平均 H_2-Li , $H-H$ 键长, 吸附能和 H_2 及 Li 的电荷分布

Tab.1 Average distances of H_2-Li (d_{H_2-Li}) and $H-H$ (d_{H-H}), adsorption energies of H_2 (E_{ad}), and the average natural charges on H_2 ($Q_{(H_2)}$) and Li ($Q_{(Li)}$) of $Li_mSi_5 \cdot nH_2$ cage clusters

	$d_{H_2-Li}/\text{\AA}$	$d_{H-H}/\text{\AA}$	$E_{ad}/(\text{kcal/mol})$	$E_c/(\text{kcal/mol})$	$Q_{(H_2)}/\text{a.u.}$	$Q_{(Li)}/\text{a.u.}$
$LiSi_5$	—	—	—	—	—	0.687
$LiSi_5 \cdot H_2$	2.136	0.754	3.473	3.473	0.043	0.550
$LiSi_5 \cdot 2H_2$	2.145	0.753	3.503	3.533	0.063	0.361
$LiSi_5 \cdot 3H_2$	2.184	0.754	3.373	3.112	0.069	0.243
$LiSi_5 \cdot 4H_2$	2.282	0.754	3.015	1.942	0.062	0.185
$LiSi_5 \cdot 5H_2$	2.470	0.754	2.667	1.275	0.053	0.174
Li_6Si_5	—	—	—	—	—	0.525
$Li_6Si_5 \cdot 6H_2$	2.156	0.752	3.055	3.055	0.056	0.362
$Li_6Si_5 \cdot 12H_2$	2.269	0.753	2.438	2.320	0.056	0.241
$Li_6Si_5 \cdot 18H_2$	2.304	0.754	2.395	2.309	0.055	0.220
$Li_6Si_5 \cdot 24H_2$	2.617	0.754	2.329	2.205	0.040	0.255

氢分子在 Li_6Si_5 表面吸附的连续吸附能(E_c)可由下式计算:

$$E_c = [E(\text{Li}_6\text{Si}_5 \cdot (n-6)\text{H}_2) + 6E(\text{H}_2) - E(\text{Li}_6\text{Si}_5 \cdot n\text{H}_2)]/6 \quad (3)$$

在相同的方法和基组条件下,自由 H_2 的键长为 0.747 \AA ,表1可见,吸附在 Li_mSi_5 团簇表面后, H_2 的键长有所增大. 其原因是氢分子与 Li_mSi_5 间相互作用,使 H_2 上 σ 成键轨道少量电荷传递给 Li 原子的空轨道,同时 Li 原子的成键轨道上部分电子又传递给 H_2 的 σ^* 反键轨道,这种电荷转移导致 H_2 的成键轨道电子云密度下降,反键轨道电子云密度增大,氢原子间相互作用减弱,因而使 H_2 键长拉长形成非解离吸附.

表1可见,随着吸附 H_2 数目的增加, H_2 与锂原子的平均距离呈增大趋势,表明随着吸附 H_2 数目的增加, H_2 与锂原子间的平均相互作用呈逐渐减小的趋势.这与随着吸附 H_2 数目的增加,氢分子的吸附能逐渐减小是一致的.

这种吸附机理可以用极化相互作用和离子相互作用来解释. 纯 Si_5 团簇为三角双锥结构,其对称性较高,几乎为非极性分子结构,对非极性的氢分子吸附作用非常小. Li 原子在 Si_5 团簇表面修饰后,由于 Li 原子的活泼性, Li 原子的最外层电子转移到 Si_5 团簇上,从而在 Li_mSi_5 团簇周围形成了一个静电场. 当 H_2 靠近 Li 原子时,一方面, H_2 在锂硅复合体的静电场的诱导作用下发生极化,形成电偶极矩与 Li_mSi_5 笼形团簇静电场之间产生极化相互作用;另一方面, H_2 的 σ 成键轨道少量电荷传递给 Li 原子的空轨道,同时 Li 原子的成键轨道上部分电子又传递给 H_2 的 σ^* 反键轨道,从而形成离子相互作用. 从表1来看,由于从 H_2 和 Li 原子之间的净传递电荷量非常小,这种离子相互作用是很有限的,因此,极化相互作用占主体. 表1可见,多个完整 H_2 在 Li_6Si_5 团簇表面吸附的平均吸附能变化范围为 $2.395 \sim 3.055 \text{ kcal/mol}$,表明氢与 Li_6Si_5 团簇表面的相互作用介于物理吸附和化学吸附之间. 因此多个 H_2 能够以介于物理吸附与化学吸附之间的形式吸附于 Li 原子周围,从而达到改善 Si_5 团簇对 H_2 的吸附能力.

从储氢密度来看, Li_6Si_5 笼形团簇能够完整吸附 18 个 H_2 分子,储氢质量分数为 16.617 wt\% . 理论结果超过了美国能源部关于储氢技术规划指出的具有商业应用意义的储氢材料质量储

氢密度至 2015 年要达到 9.0 wt\% 的要求^[30].

4 结 论

采用密度泛函 M06 理论研究了 Li_mSi_5 笼型团簇的结构及其与 H_2 的相互作用,研究结果表明: Li 原子在 Si_5 团簇表面不发生聚合, Li 原子的参与使 H_2 与 Li_mSi_5 笼形团簇复合体发生极化相互作用和离子相互作用而吸附在 Li 原子附近,从而改善了 Si_5 团簇的吸氢方式和氢吸附能力;以六个 Li 修饰 Si_5 笼型团簇为基础,多个 H_2 吸附的平均吸附能在 $2.395 \sim 3.055 \text{ kcal/mol}$ 的范围,介于物理吸附和化学吸附的之间; Li_6Si_5 笼型团簇不仅有良好的稳定性而且还有较好的氢吸附性能,理论计算储氢质量分数达 16.617 wt\% ,平均吸附能为 2.395 kcal/mol . 本研究表明, Li 原子修饰 Si_5 笼型团簇具有的较高储氢密度和适宜的吸附能,理论上表明它具有在常温常压条件下进行储氢行为的可能性. 为储氢材料的研究和制备提供了一种新的研究思路 and 理论指导.

参考文献:

- [1] 毛宗强. 无限的氢能—未来的能源[J]. 自然杂志, 2006, 28: 14.
- [2] 周鹏, 刘启斌, 隋军, 等. 化学储氢研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33: 2004.
- [3] 陶占良, 彭博, 梁静, 等. 高密度储氢材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28: 26.
- [4] Xu B, Lei X L, Liu G, *et al.* Li decorated graphene as high-capacity hydrogen storage media: first-principles plane wave calculations [J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39: 17104.
- [5] 阮文, 罗文浪, 余晓光, 等. 锂原子修饰 B_6 团簇的储氢性能研究[J]. 物理学报, 2013, 62: 053103.
- [6] Pankaj L B, Abhishek K S. New insights into designing metallocarborane based room temperature hydrogen storage media [J]. J Chem Phys, 2013, 139: 164319.
- [7] Ye X J, Liu C S, Zhong W, *et al.* Metalized T graphene: a reversible hydrogen storage material at room temperature [J]. J Appl Phys, 2014, 116: 114304.
- [8] Qi P T, Zhang Y, Chen H S. Li-coated $\text{B}_{36}\text{N}_{24}$ as potential hydrogen storage material [J]. Comput Theor Chem, 2014, 1047: 30.
- [9] Li L L, Zhang H, Cheng X L. The high hydrogen storage capacities of Li-decorated borophene [J].

- Comput Mater Sci, 2017, 137: 119.
- [10] 梁伟华, 丁学成, 褚立志, 等. 镍掺杂硅纳米线电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2010, 59: 8071.
- [11] 邓永荣, 闫万珺, 张春红, 等. Si 空位缺陷对 β -Fe-Si₂ 电子结构和光学性质的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 573.
- [12] Liu Y, Liang P, Shu H B, *et al.* Vacancy effect on the doping of silicon nanowires: a first-principles study [J]. Chin Phys B, 2014, 23: 067304.
- [13] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, *et al.* Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires [J]. Science, 2000, 287: 1471.
- [14] Cui Y, Duan X F, Hu J T. Doping and electrical transport in silicon nanowires [J]. J Phys Chem B, 2000, 104: 5213.
- [15] Baumer A, Stutzmann M S. Paramagnetic defects of silicon nanowires [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85: 943.
- [16] Li D Y, Wu Y Y, Kim P, *et al.* Thermal conductivity of individual silicon nanowires [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83: 2934.
- [17] Wang J, Li J B, Li S S, *et al.* Hydrogen storage by metalized silicene and silicane [J]. J Appl Phys, 2013, 114: 124309.
- [18] 王志强, 雷雪玲, 吴木生, 等. 小尺寸锂硅团簇 Si_nLi ($n=1\sim10$) 的理论研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28: 1237.
- [19] 曾华东, 阮文, 宋红莲, 伍冬兰, 罗文浪, 余晓光, 谢安东, 蔡余峰. 碱金属钠原子修饰硅原子团簇的结构及储氢性能研究[J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34: 049.
- [20] 楚合营, 胡芸莎, 刘朝霞. Si_n ($n\leq 30$) 团簇光谱和电子性质的密度泛函理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33: 633.
- [21] Qin W, Lu W C, Zhao L Z, *et al.* Stabilities and fragmentation energies of Si_n clusters ($n=2\sim33$) [J]. J Phys: Condens Matter, 2009, 21: 455501.
- [22] Sudip P, Gabriel M, Pratim K C. The hydrogen trapping potential of some Li-doped star-like clusters and super-alkali systems [J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14: 10345.
- [23] Stephan N S, Clemence C. A system-dependent density-based dispersion correction [J]. J Chem Theory Comput, 2010, 6: 1990.
- [24] Ranjita D, Pratim K C. A (T-P) phase diagram of hydrogen storage on (N₄C₃H)₆Li₆ [J]. J Phys Chem A, 2012, 116: 3259.
- [25] 兰子平, 王海峰, 陈自然, 等. 茈萜生物有机半导体分子的电荷传输性质[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 347.
- [26] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Revision A 02. [CP]. Wallingford: Gaussian, Inc., 2009.
- [27] 阮文, 金仕显, 宋红莲, 等. Ca 掺杂 Si 团簇的几何结构和电子性质的密度泛函理论研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 253.
- [28] 哈申图雅, 张帅, 王翀, 等. RbSi_n^q ($n=2\sim12$; $q=\pm 1$) 团簇结构、稳定性与电子性质的理论研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 221.
- [29] 王成杰, 唐春梅, 张轶杰, 等. 不同金属外掺杂富勒烯 C₂₀M ($M=Li, Ti, Fe$) 的储氢性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35: 2131.
- [30] Sunita S, John P, Carole R, *et al.* The US department of energy's national hydrogen storage project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements [J]. Catal Today, 2007, 120: 246.

引用本文格式:

中 文: 阮文, 宋红莲, 谢安东, 等. 笼型 Li₆Si₅ 团簇的结构和储氢性能研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 323.

英 文: Ruan W, Song H L, Xie A D, *et al.* Structures and hydrogen storage properties of Li-decorated Si₅ cage clusters [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 323.