

文章编号: 1674-8085 (2022) 06-0013-06

$\text{BLi}_m^{1/2+}$ ($m=6, 7$) 团簇的结构及储氢性能的研究

徐丝雨, 刘婷婷, 康 闽, 朱 玮, *阮 文

(井冈山大学数理学院, 江西, 吉安 343009)

摘 要: 为开发新型储氢材料提供更为丰富的理论基础, 采用 B3LYP 泛函在 6-311++G (d, p) 基组水平上对 BLi_6^+ 超碱团簇和 BLi_7^{2+} 超碱土团簇的稳定性结构、电荷分布等方面进行理论研究, 进而研究团簇的储氢性能。结果表明: 两个离子团簇均比它们所对应的中性团簇均具有较高的动力学稳定性。两个离子团簇中的每个 Li 原子同时有效吸附 2 个氢分子, BLi_6^+ 团簇中氢分子在团簇表面平均吸附能为 0.969~2.162 kCal/mol, 储氢质量分数达 31.56 wt%。而 BLi_7^{2+} 团簇中氢分子在团簇表面平均吸附能为 1.764~3.714 kCal/mol, 储氢质量分数达 32.21 wt%。它们的储氢性能表明 BLi_6^+ 团簇和 BLi_7^{2+} 团簇均有望成为良好的储氢媒介。

关键词: 密度泛函理论; BLi_6^+ 超碱团簇; BLi_7^{2+} 超碱土团簇; 储氢

中图分类号: O641/O561

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1674-8085.2022.06.003

STRUCTURE AND HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF $\text{BLi}_m^{1/2+}$ ($m=6, 7$) CLUSTERS

XU Si-Yu, LIU Ting-ting, KANG Min, ZHU Wei, *RUAN Wen

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

Abstract: In order to provide an abundant theoretical basis for the development of new hydrogen storage materials, in this paper the B3LYP method of density functional theory was used to study the stable structure, charge distribution and other properties of BLi_6^+ super alkaline ion clusters and BLi_7^{2+} super alkaline earth ion clusters at the basis set level of 6-311++G (d, p), so as to study the hydrogen storage performance of clusters. The results show that two ion clusters have higher stability than their corresponding neutral clusters. Every lithium atom in the two ion clusters can effectively adsorb two hydrogen molecules at the same time, the average energy of adsorbed hydrogen molecules on the BLi_6^+ cluster surface is 0.969~2.162 kCal/mol, and the maximum hydrogen storage mass fraction is 31.57 wt%. And the average energy of adsorbed hydrogen molecules on the BLi_7^{2+} cluster surface is 1.764~3.714 kCal/mol, and the maximum hydrogen storage mass fraction is 32.21 wt%. The hydrogen storage properties of $\text{BLi}_m^{1/2+}$ cluster indicate that $\text{BLi}_m^{1/2+}$ clusters are expected to be a good hydrogen storage medium.

Key words: density functional theory (DFT); BLi_6^+ super alkali cluster; BLi_7^{2+} super alkaline earth clusters; hydrogen storage

收稿日期: 2022-05-19; 修改日期: 2022-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11764022); 江西省自然科学基金项目 (20171BAB201020); 江西省教育厅科技计划项目 (GJJ190559); 江西省大学生创新创业训练计划项目 (S202010419042)

作者简介: 徐丝雨 (1999-), 女, 江西九江人, 井冈山大学数理学院物理专业 2018 级本科生 (Email: 2548350203@qq.com);

*阮 文 (1970-), 男, 江西吉安人, 教授, 博士, 主要从事纳米材料和团簇物理研究 (E-mail: 9919950043@jgsu.edu.cn).

0 引言

随着环保意识的加强,清洁高效的能源尤为重要。其中,氢能被人们称之为21世纪的“终极能源”。但是为了更好地应用氢能,必须进一步完善氢的规模制备、储存和运输,而氢的储存是关键的技术难题^[1]。在各种方法中,利用储氢材料储氢不仅能量密度高而且安全性好,被誉为最具发展前景的储氢方法。由于碳或硼基纳米材料重量轻,比表面积高,有利于氢分子的吸附,所以金属原子修饰碳或硼基纳米材料成为了储氢材料的典型代表。例如Zhao等^[2]研究了Sc修饰硼富勒烯,储氢质量分数达8.77 wt%。虽然纳米材料由金属原子修饰后具有更优的吸附储氢本领,但是,在储氢的同时,纳米材料表面的多个金属原子趋向形成簇,并且这种聚合对材料的循环储氢不利^[3]。不过,由于碱金属和碱土金属原子的内聚力相对而言比较小,因此利用它们来修饰此类材料,可以有效地避免聚合^[4]。

有一类分子被称为超碱金属,它们的电离势由于其原子间的聚集效应,因此比碱金属更低^[5]。低电离势的性质使得超碱金属的最外层价电子易于形成低束缚电子。李莹等^[6]指出“超原子”在与其它分子发生反应时,能够保持自身的完整性,因此,它们是设计新型纳米材料的理想基元。在吸附氢分子时,其吸附能介于弱物理吸附和强化学吸附之间,这种配位化合物中的金属原子主要作用是吸附氢分子,而碳或硼基则作为“装饰”金属原子的宿主^[7]。在李莹^[8]过去的工作中,证实了 BLi_6 和 BLi_7 分别是一种超碱金属和一种超碱土金属。Pan等^[9]发现了一些超碱金属团簇能够吸氢,这表明超碱团簇极可能成为有效储氢材料。基于此,同时我们设想超碱土团簇同样能够有效储氢。因此,在研究 BLi_6^+ 及 BLi_7^{2+} 团簇的物理化学性质的基础上,进一步去分析超碱金属团簇与超碱土金属团簇之间储氢性能的强弱,为开发新型储氢材料提供更为丰富的理论基础。

1 计算方法

对于各类团簇的结构及储氢性能,密度泛函理论的研究已达到非常精准的程度^[10]。首先,采用B3LYP泛函在3-21G基组水平上对 $\text{BLi}_m(m=6, 7)$ 、 $\text{BLi}_m^{1/2+}(m=6, 7)$ 团簇进行结构优化,其中 BLi_6 和 BLi_6^+ 均为正八面体型团簇、 BLi_7 和 BLi_7^+ 均为五角双锥型团簇。初步得到它们的稳定结构后,在6-311++G(d, p)基组水平上进一步进行优化,从而得到它们的最稳定结构(如图1)。最后,利用同种方法来构建氢分子被吸附在团簇表面的稳定结构(如图3-图4),并研究它们的物理化学性质。分析过程中,优化结构的稳定性根据振动频率来判断,利用频率计算来分析优化结果是极小值还是鞍点。如果体系中存在虚频,则采用消虚频程序来进行适当的调整,以保证体系处于势能面中的局域最小点,从而得到真正最稳定结构。本文的所有计算利用Gaussian 09程序^[11]完成。

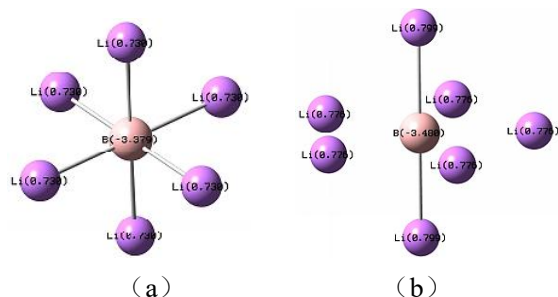


图1 BLi_6^+ (a)和 BLi_7^{2+} (b)团簇的稳定结构

Fig. 1 Stable structures of BLi_6^+ (a) and BLi_7^{2+} (b) clusters

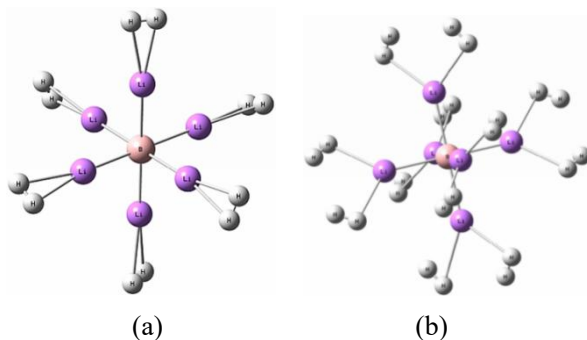
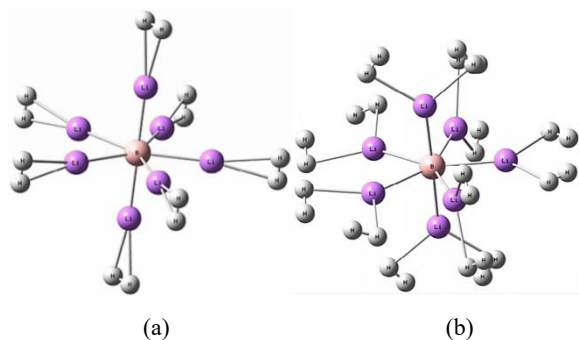


图2 $\text{BLi}_6^+ \cdot n\text{H}_2$ 结构模型 ($n=6,12$)

Fig. 2 Stable structures of $\text{BLi}_6^+ \cdot n\text{H}_2$ clusters ($n=6,12$)

图3 $BLi_7^{2+} \cdot nH_2$ 结构模型 ($n=7,14$)Fig. 3 Stable structures of $BLi_7^{2+} \cdot nH_2$ clusters ($n=7,14$)

BLi_6 、 BLi_6^+ 、 BLi_7 、 BLi_7^{2+} 团簇能隙(E_g) 和平均结合能(E_b)的计算公式:

$$E_g = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}) \quad (1)$$

$$E_b = [E(B) + 6E(Li) - E(BLi_6)]/7 \quad (2)$$

$$E_b = [E(B) + 7E(Li) - E(BLi_7)]/8 \quad (3)$$

$$E_b = [E(B^{5-}) + 6E(Li^+) - E(BLi_6^+)]/7 \quad (4)$$

$$E_b = [E(B^{5-}) + 7E(Li^+) - E(BLi_7^{2+})]/8 \quad (5)$$

上式中, $E(\text{LUMO})$ 代表团簇的最低空轨道电子能量, $E(\text{HOMO})$ 代表团簇的最高占据轨道电子能量; $E(B)$ 、 $E(B^{5-})$ 、 $E(Li)$ 、 $E(Li^+)$ 、 $E(BLi_6)$ 、 $E(BLi_6^+)$ 、 $E(BLi_7)$ 、 $E(BLi_7^{2+})$ 分别代表 B 原子、 B^{5-} 离子、Li 原子、 Li^+ 离子、 BLi_6 团簇、 BLi_6^+ 离子团簇、 BLi_7 团簇、 BLi_7^{2+} 离子团簇的基态能量。

$BLi_6^+ \cdot nH_2$ 和 $BLi_7^{2+} \cdot nH_2$ 中 H_2 的平均吸附能(E_{ad})和连续吸附能(E_{ac})的计算公式:

$$E_{ad} = [E(BLi_6^+) + nE(H_2) - E(BLi_6^+ \cdot nH_2)]/n \quad (6)$$

$$E_{ad} = [E(BLi_7^{2+}) + nE(H_2) - E(BLi_7^{2+} \cdot nH_2)]/n \quad (7)$$

$$E_{ac} = \{E[BLi_6^+ \cdot (n-6)H_2] + 6E(H_2) - E(BLi_6^+ \cdot nH_2)\}/6 \quad (8)$$

$$E_{ac} = \{E[BLi_7^{2+} \cdot (n-7)H_2] + 7E(H_2) - E(BLi_7^{2+} \cdot nH_2)\}/7 \quad (9)$$

上式中, $E(H_2)$ 、 $E(BLi_6^+ \cdot nH_2)$ 、 $E(BLi_7^{2+} \cdot nH_2)$ 分别代表 H_2 、 $BLi_6^+ \cdot nH_2$ 、 $BLi_7^{2+} \cdot nH_2$ 团簇的基态能量, n 为氢分子数。

$BLi_6^+ \cdot nH_2$ 稳定体系的储氢质量分数的有关计算公式为:

$$wt\% = \frac{2nM(H)}{2nM(H) + 6M(Li) + M(B)} \times 100\% \quad (10)$$

$BLi_7^{2+} \cdot nH_2$ 稳定体系的储氢质量分数的有关计算公式为:

$$wt\% = \frac{2nM(H)}{2nM(H) + 7M(Li) + M(B)} \times 100\% \quad (11)$$

式中, $M(H)$ 、 $M(Li)$ 、 $M(B)$ 分别为氢、锂、硼原子的相对原子质量。

2 结果与讨论

2.1 BLi_6 和 BLi_6^+ 的几何构型和电子性质

在研究 BLi_6^+ 团簇的结构及储氢性能的同时, 对 BLi_6 团簇也进行计算。通过对 BLi_6 和 BLi_6^+ 团簇的几何结构进行优化, 得到虚频为零的最稳定结构, 其对称性均为 O_h 群的正八面体(如图 1), 且由表 1 可知, 基态 BLi_6 团簇的 B-Li 键长为 2.115 Å, 这与李莹^[8]采用四种方法优化得到对称性结构吻合, 且 B-Li 键长分别为 2.124 Å、2.167 Å、2.177 Å、2.191 Å, 与我们的计算结果同样吻合。而 BLi_6^+ 团簇与李莹等^[6]在 MP2/6-311 +G(d) 基组水平下计算下结果仍是一致。通过计算可知 BLi_6^+ 团簇的 B-Li 键长比 BLi_6 团簇伸长了 0.52%, 但是 BLi_6^+ 团簇的结合能 E_b 大约是 BLi_6 的 8 倍之大, 这表明虽然 BLi_6^+ 团簇较 BLi_6 团簇结构略微松散, 但是其原子间的结合强很多, 足以忽略这种相对的松散。而且, 由表 1 可知, BLi_6 团簇的前线轨道能隙为 1.799 eV, 而 BLi_6^+ 团簇的前线轨道能隙达 2.424 eV, 增大了 34.74%。占据轨道与非占据轨道之间的大前线轨道间隙表明具有高动力学稳定性, 这是因为激发能越大, 从低分子轨道提取电子并将其添加到高分子轨道中越不易^[12]。这表明从电子性质角度出发, BLi_6^+ 团簇的动力学稳定性比 BLi_6 团簇的更高。基于此可知, BLi_6^+ 属于十分稳定的金属阳离子团簇。进一步对自然电荷进行分析, 由表 1 可知该离子与中性团簇中的中心 B 原子电荷相差不大, 而 BLi_6 团簇上

的 Li 原子的平均电荷为 0.565 e, BLi_6^+ 团簇上的为 0.730 e, 这表明 BLi_6 团簇在失去一个电子后, 碱金属配体原子上的正电荷明显增多, 而电性的增强正表明在空间中形成的静电场更强。根据极化的性质, 当附近存在氢分子时, 较强的静电场更利于团簇与氢分子的相互作用, 从而易于吸氢。因此, BLi_6^+ 团簇可作为一个稳定的基底, 并通过其来研究对氢分子的吸附行为。

表 1 BLi_6 和 BLi_6^+ 团簇的结构特征及电子性质

Table 1 The structures and electronic properties of BLi_6 and BLi_6^+ clusters

Clusters	$d_{\text{Li-B}}/\text{\AA}$	E_t/eV	E_g/eV	$Q_{(\text{Li})}/\text{e}$	$Q_{(\text{B})}/\text{e}$
BLi_6	2.115	1.434	1.799	0.565	-3.387
BLi_6^+	2.126	11.218	2.424	0.730	-3.379

2.2 BLi_7 和 BLi_7^{2+} 的几何构型和电子性质

理论计算 BLi_7^{2+} 和 BLi_7 团簇体系, 研究可知基态时它们均是对称性为 C_s 群的五角双锥型。其结构特征及电子性质参量列于表 4, 从表 4 可知, 中性团簇平面内五个几乎等长的 B-Li 键长为 2.235 Å, 另外两个轴向较短的 B-Li 键长为 2.126 Å。而在离子团簇中, 平面内 B-Li 键长为 2.291 Å, 另外两个轴向的为 2.199 Å。通过计算可知, 团簇平面内 BLi_7^{2+} 团簇的 B-Li 键长比 BLi_7 团簇伸长了 2.5%, 轴向的 B-Li 键长伸长了 3.4%。但是离子团簇的结合能 E_b 大约是中性团簇的 7 倍之大, 而且 BLi_7^{2+} 团簇的前线轨道能隙比 BLi_7 团簇增大了 54.78%, 这表明虽然 BLi_7^{2+} 团簇比 BLi_7 团簇在结构上更为松散一点, 但是从电子性质角度出发, BLi_7^{2+} 团簇比 BLi_7 团簇的动力学稳定性高很多。基于此, BLi_7^{2+} 团簇是一个稳定的碱土金属阳离子。再进一步对电荷发布进行分析, 表 1 中 BLi_7 团簇上的中心 B 原子上的电荷为 -3.618 e, BLi_7^{2+} 团簇上的中心 B 原子上的电荷为 -3.480 e, 中心 B 原子上所带的负电荷相差不大。但是, BLi_7 团簇平面上的 Li 原子上的电荷为 0.485 e, 轴向上的 Li 原子上的电荷为 0.596 e。而 BLi_7^{2+} 团簇平面上的 Li 原子上的电荷为 0.776 e, 轴向上的 Li 原子上的电荷为 0.799 e。首先, 轴向上 Li 原子的正电荷数比平面上的大, 说明轴向上

B-Li 之间的静电作用力更大, 这正也符合俩团簇的轴向上的 B-Li 键比平面上的更短。其次, 当 BLi_7 团簇失去两个电子时, BLi_7^{2+} 中的 Li 原子上的正电荷明显增多, 而 B-Li 键长的涨幅不大, 电性的明显增强说明离子团簇比中性团簇在空间中形成的静电场强很多。当团簇周围存在氢分子时, 与 BLi_7 团簇相比, 拥有较强静电场的 BLi_7^{2+} 团簇更有利于氢分子被极化, 加大与氢分子的相互作用, 从而有助于氢分子被吸附在离子团簇的表面, 所以 BLi_7^{2+} 团簇同样可以作为一个稳定的基底来研究其对氢分子的吸附行为。与 BLi_6^+ 团簇相比, BLi_7^{2+} 团簇可以看做一个 Li 离子插入 BLi_6^+ 团簇的 Li_4 平面内, 且导致其平面内的 B-Li 键比 BLi_6^+ 团簇的长了 0.176 Å, 轴向的 B-Li 键长了 0.084 Å, 可见 BLi_6^+ 团簇比 BLi_7^{2+} 团簇更紧凑, 但同时 BLi_7^{2+} 团簇展开储氢面积更大, 因此从此方面难以判断储氢性能的强弱。

表 2 BLi_7 和 BLi_7^{2+} 团簇的结构特征及电子性质

Table 2 The structures and electronic properties of BLi_7 and BLi_7^{2+} clusters

Clusters	$d_{\text{Li-B}}/\text{\AA}$	E_t/eV	E_g/eV	$Q_{(\text{Li})}/\text{e}$	$Q_{(\text{B})}/\text{e}$
BLi_7	2.2352.126)	1.391	1.682	0.4850.596)	-3.618
BLi_7^{2+}	2.291 (2.199)	9.668	2.679	0.776 (0.799)	-3.480

2.3 BLi_6^+ 和 BLi_7^{2+} 的储氢性能

为进一步分析 BLi_6^+ 和 BLi_7^{2+} 团簇的结构及储氢性能, 分别令团簇的每个 Li 原子附近从一开始采取递增的形式吸附相同数目的氢分子。结果表明, 两团簇中每个 Li 原子附近均可有效吸附 2 个氢分子 (如图 2 和图 3), 分别将 $\text{BLi}_6^+ \cdot n\text{H}_2$ 和 $\text{BLi}_7^{2+} \cdot n\text{H}_2$ 的构型、吸附能以及电荷分布等相关数据列于表 3 和表 4。在相同的计算方法下, 孤立氢分子键长为 0.744 Å, 由表 3 可知, 优化结构中的氢分子键长仅变长 0.005 Å, 又由表 4 可知, 优化结构中大多数 H-H 键长处于 0.750 ~ 0.795 Å 的范围内, 均并未发生断键行为, 这说明氢分子被 Li 原子吸附时仍保持分子形态, 即 BLi_6^+ 和 BLi_7^{2+} 团簇皆可有效吸附氢分子。氢分子键长的伸长是吸氢中不可避免的, 这是由于氢分子与团簇的相互作用, 其部分电荷会转移到 B 原子或者

Li 原子中,由此同孤立氢分子相比,其间的相互作用会有所减弱。

首先,从键长角度进行分析,由表 3 可知,在每个 Li 原子从吸附 1 个氢分子到 2 个氢分子的过程中, Li 原子与氢分子之间的平均距离增大 2.711%,而 B-Li 的平均键长仅变长 0.471%,又由表 4 可知,该过程中 Li 原子与氢分子的平均距离增大 5.877%,而 B-Li 平均键长仅变长 0.310%,即两团簇的主体仍然保持着原有的结构,这表明 BLi_6^+ 和 BLi_7^{2+} 团簇在吸氢后结构依然具有较高的稳定性。在这一过程中,氢分子的平均吸附能和连续吸附能均减小。结合李莹等^[8]。表明中心原子与配体碱金属原子之间的键长越短,并且它的电负性越高,则它们之间的相互作用越强的说法,这说明储氢量越多,相互结合越弱。当每个 Li 原子周围吸附 3 个氢分子时, Li 原子周围均存在 1 个氢分子远离 Li 原子的情况,这说明团簇吸氢已达到极限。

接下来,从吸附能角度进行分析,由表 3 和表 4 可知,氢分子的平均吸附能和连续吸附能均随着团簇吸氢数目的增多而呈现减小的状态。其中,当 BLi_6^+ 和 BLi_7^{2+} 团簇的每个 Li 原子周围分别吸附达 2 个氢分子时,氢分子的连续吸附能已达到比较小的负值,分别仅为 -0.224 kCal/mol 和 -0.179 kCal/mol,而此处的连续吸附能所反映的正是体系对下一个氢分子的吸附能力,当其为很小的正值或者负值的时候,此体系已经不具备进一步吸附氢分子的能力,因此,这同样可以表明团簇吸氢已达到极限。与 BLi_6^+ 团簇相比,当每个 Li 原子吸附相同数量氢分子时, BLi_7^{2+} 团簇的平均吸附能和连续吸附能均更大,尤其是平均吸附能表明了体系的吸氢能力,因此,从吸附能角度可以初步猜测 BLi_7^{2+} 团簇的储氢性能更佳。

最后,从体系的电荷分布上来拓展分析 BLi_6^+ 和 BLi_7^{2+} 团簇无法进一步吸附氢分子现象的原因。

由上述分析可知两团簇体系在周围空间中存在较强的静电场,导致靠近团簇的氢分子发生电极化现象,氢分子在这种相互作用下而被吸附在团簇表面。然而随着所吸附的氢分子数目的加大,氢分子上的电子密度会重新发布。在以 BLi_6^+ 团簇为基底的体系中靠近 Li 原子一侧的密度减小,而远离 Li 原子一侧的密度增大,不过总体看来,各个氢分子上面的正电子平均有少量减少, Li 原子上的正电荷也有少量减少, B 原子上的负电荷数同样有所减少,使得 BLi_6^+ 团簇产生的静电场减弱,从而其与氢分子之间的相互作用减小。当 BLi_6^+ 团簇中每个 Li 原子吸附的氢分子达到 3 个时,团簇与氢分子之间的静电相互作用不能维持氢分子均被吸附,并且较多的氢分子之间会产生较大的库仑排斥作用。与 BLi_6^+ 团簇所不同的是, BLi_7^{2+} 团簇体系在吸附 2 个氢分子时,靠近团簇的氢原子带较少负电荷,同一个氢分子中远离团簇的氢原子带稍大的正电荷。取平均后,各个氢分子上面的正电子有少量减少,锂原子上的正电荷却有少量增加, B 原子上的负电荷数同样也有所增加,说明 BLi_7^{2+} 团簇在吸附 2 个氢分子时已达到临界点,且与 BLi_6^+ 团簇相比,在每个 Li 原子吸附 2 个氢分子时, BLi_7^{2+} 团簇主体更加稳定,氢分子与 Li 原子的距离变化较小,可以预测 BLi_7^{2+} 团簇比 BLi_6^+ 团簇吸氢更加稳定。除此以外,由于立体效应,两团簇在吸附 3 个氢分子时每个 Li 原子与 3 个氢分子中的 1 个氢分子间距突然巨增。因此, BLi_6^+ 稳定结构储氢质量分数为 31.57wt%, BLi_7^{2+} 稳定结构有效储氢质量分数为 32.21wt%,比 BLi_6^+ 团簇稳定结构的有效储氢质量分数稍大。

表 3 $\text{BLi}_6^+ \cdot n\text{H}_2$ 团簇结构、吸附能和原子电荷平均分布

Table 3 $\text{BLi}_6^+ \cdot n\text{H}_2$ cluster structure, adsorption energy and atomic charge distribution

Clusters	$d_{\text{Li-B}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-H}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H}_2\text{-Li}}/\text{\AA}$	$E_{\text{ad}}/\text{kCal/mol}$	$E_{\text{ac}}/\text{kCal/mol}$	E_{g}/eV	$Q_{(\text{H}_2)}/\text{a.u.}$	$Q_{(\text{Li})}/\text{a.u.}$	$Q_{(\text{B})}/\text{a.u.}$
BLi_6^+	2.126	--	--	--	--	2.424	--	0.730	-3.379
$\text{BLi}_6^+ \cdot 6\text{H}_2$	2.124	0.749	2.213	2.162	2.162	2.940	0.046	0.608	-2.920
$\text{BLi}_6^+ \cdot 12\text{H}_2$	2.134	0.749	2.273	0.969	-0.224	2.404	0.041	0.522	-2.516

表 4 $\text{BLi}_7^{2+} \cdot n\text{H}_2$ 团簇结构、吸附能和原子电荷平均分布Table 4 $\text{BLi}_7^{2+} \cdot n\text{H}_2$ cluster structure, adsorption energy and atomic charge distribution

Clusters	$d_{\text{Li-B}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-H}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H}_2\text{-Li}}/\text{\AA}$	$E_{\text{ad}}/\text{kCal/mol}$	$E_{\text{ac}}/\text{kCal/mol}$	E_{g}/eV	$Q_{(\text{H}_2)}/\text{a.u.}$	$Q_{(\text{Li})}/\text{a.u.}$	$Q_{(\text{B})}/\text{a.u.}$
BLi_7^{2+}	2.265					2.679		0.783	-3.480
$\text{BLi}_7^{2+} \cdot 7\text{H}_2$	2.255	0.750	2.093	3.714	3.714	3.187	0.05	0.665	-3.007
$\text{BLi}_7^{2+} \cdot 14\text{H}_2$	2.262	0.795	2.216	1.767	-0.179	3.110	0.01	0.809	-3.839

3 结语

采用B3LYP泛函在6-311+G(d, p)基组水平上对 $\text{BLi}_m^{1/2+}$ ($m=6, 7$) 团簇进行结构优化, 研究它们的稳定结构和储氢性能。结果表明: 碱金属团簇 BLi_6^+ 与碱土金属团簇 BLi_7^{2+} 皆具备良好的储氢性能, 且本身的动力学稳定性较高。具体分析如下: 硼基由Li原子修饰后, 具有较好的吸氢能力。此类团簇储氢是氢分子在与团簇之间发生的静电极化作用下, 被吸附在团簇体系周围。以 BLi_6^+ 团簇的稳定结构作为基底时, 氢分子的平均吸附能在0.929~2.126 kCal/mol的范围内变化, 而以 BLi_7^{2+} 团簇的稳定结构作为基底时, 氢分子的平均吸附能在1.767~3.714 kCal/mol的范围内变化, 后者的平均吸附能最大和最小值均大于前者, 表明 BLi_7^{2+} 比 BLi_6^+ 吸氢能力更强。通过计算可得 BLi_6^+ 团簇的最大储氢质量分数达31.57 wt%, 而 BLi_7^{2+} 团簇的最大储氢质量分数达32.21 wt%, 显然, BLi_7^{2+} 团簇的储氢的最大质量分数更大, 且通过对平均吸附能进行比较, BLi_7^{2+} 团簇吸氢更加稳定。 $\text{BLi}_m^{1/2+}$ ($m=6, 7$) 团簇较高的储氢比例暗示着它们均具有成为储氢材料的潜能。

参考文献:

[1] 刘鑫.物理吸附储氢的最佳条件分析[D].兰州:西北师

范大学,2015.

- [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] 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.
- [4] 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(1): 68-72.
- [5] 肖文敏, 麻娜娜, 马腾颖, 等. 超碱金属复合物 $\text{Al}_7\text{X}^{0/-}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的结构及非线性光学性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(9): 2184-2190.
- [6] 李莹, 佟晶, 吴迪. 超碱金属阳离子 $\text{BM}_6^+, \text{CM}_5^+, \text{NM}_4^+, \text{OM}_3^+$ 和 FM_2^+ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$) 的理论研究[J]. 分子科学学报, 2010, 26(4): 252-255.
- [7] Wang Y S, Wang F, Li M, et al. Theoretical prediction of hydrogen storage on Li decorated planar boron sheets[J]. Appl. Surf. Sci., 2012, 258: 8874.
- [8] 李莹. 分子及团簇的键、结构和性质的理论研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [9] Pan S, Merino G, Chattaraj P K. The hydrogen trapping potential of some Li-doped star-like and super-alkali systems [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14: 10345.
- [10] 阮文, 冯五强, 温在国, 等. GeLi_6^{2+} 团簇的结构及储氢性能研究[J]. 井冈山大学学报: 自然科学版, 2019, 40(1): 5-8, 18.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian09, Revision A. 02. Wallingford CT: Gaussian, Inc[S]. 2009.
- [12] Tang C M, Wang Z G, Zhang X, et al. The hydrogen storage properties of Na decorated small boron cluster B_6Na_8 [J]. Chem. Phys. Lett., 2016, 661: 161