

氢分子在Al₁₃Cu团簇上物理吸附的理论研究

王金霞¹, 杨慧慧^{2*}

¹重庆移通学院公共基础教学部, 重庆

²西安航空学院理学院, 陕西 西安

收稿日期: 2024年5月11日; 录用日期: 2024年8月13日; 发布日期: 2024年8月22日

摘要

本文采用了PBE0/6-311 + g (d, p)研究了H₂在40价电子的Al₁₃Cu团簇上的吸附性能。Al₁₃Cu团簇的最低能量结构是Al原子居中的笼状结构, 次稳定结构是Cu原子居中的笼状结构。氢分子吸附的研究表明, 氢在Cu原子上的吸附较强, 在Al原子上的吸附较弱。H₂分子更倾向于在原子的顶部位置吸附, 氢分子以平行的方式吸附于Cu原子的顶部上时, 吸附能最大为-0.029 eV。氢在Al₁₃Cu团簇的次稳定结构上很难形成稳定的吸附结构。Cu原子的掺杂使Al基团簇对氢分子的吸附增强。

关键词

Al₁₃Cu, 氢分子吸附, 吸附能

Theoretical Study on the Hydrogen Adsorption on the Al₁₃Cu Clusters

Jinxia Wang¹, Huihui Yang^{2*}

¹Department of Public Basic Teaching, Chongqing College of Mobile Communication, Chongqing

²Faculty of Science, Xi'an Aeronautical Institute, Xi'an Shaanxi

Received: May 11th, 2024; accepted: Aug. 13th, 2024; published: Aug. 22nd, 2024

Abstract

The adsorption of H₂ on Al₁₃Cu (40 valence electrons) clusters are studied by PBE0/6-311 + g (d, p). The lowest energy structure of Al₁₃Cu clusters is a cage with Al atom in the center, and the metastable structure is a cage with Cu atom in the center. The H₂ molecule tends to adsorb at the top of atoms, and the adsorption energy of hydrogen on the top of Cu atom are bigger than that on

*通讯作者 Email: muxinhuihui@sina.com

Al atoms. The maximum adsorption energy of H₂ molecule is -0.029 eV. Doping of Cu atom enhances the adsorption of hydrogen molecules on Al based clusters.

Keywords

Al₁₃Cu, H₂ Molecule Adsorption, Adsorption Energy

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会主义现代化发展的不断进步, 社会对能源的需求日益增加与能源储量不断减少之间的矛盾愈发突出, 伴随着化石能源的使用产生的诸多环境问题也亟待解决, 随着“碳达峰”和“碳中和”目标的提出, 清洁绿色能源的开发和使用受到了更广泛的关注。而氢是一种储量丰富、燃烧值高、清洁无污染等绿色能源, 因此受到了广泛的关注, 但是如果要实现氢能的大规模利用还需要研究者不断努力。而制约氢能大规模利用的关键就在于氢的安全高效的储存和运输。因此研究者们进行了大量工作, 以寻找性能良好的储氢材料。

团簇作为连接微观的原子分子与宏观的固体物质之间的物质结构的新层次, 具有许多特有的性质, 也成为研究者关注的一种储氢材料。阮文等人氢在 Li₆Si₅、GeLi₆²⁺ 笼状结构上的储存, 计算得到 Li₆Si₅、GeLi₆²⁺ 笼状结构的储氢密度分别为 16.617 wt.% 和 24.10 wt.% [1] [2]。郭欢欢等碱金属原子 Li 和 Na 掺杂的 B₄₀ 团簇的储氢性能, 计算得到了 Li₆B₄₀ 团簇的储氢质量密度为 10.4 wt.% [3]。Jin 等研究了氢分子在 Li 修饰的 B₁₂C₆N₆ 笼上的吸附, 得到氢分子的储存密度为 8.63 wt.% [4]。Al 基团簇吸附和解离氢分子也是人们关注的一个热点。李文杰等研究发现 H₂ 分子在 Al₇-团簇上的解离, 得到解离能垒为 0.75 eV [5]。而在实际应用中带电团簇不能大量聚集, 人们希望找到可用有效吸附和解离氢分子的中性团簇体系。我们之前研究了氢分子在 Al₆C 团簇上的吸附和解离, 氢在 Al₆C 上的物理吸附较弱, 但很容易发生解离, 解离能量仅 0.30 eV [6]。Li 等研究了 H₂ 分子在 Al₆Si 和 Al₆N 团簇上的吸附与解离情况, 结果显示氢分子在团簇上的分子吸附较弱, H₂ 分子在 Al₆Si 团簇上的解离能垒范围为 0.48~1.15 eV, 在 Al₆N 团簇上的解离能垒范围为 0.62~1.13 eV [7] [8] [9]。本文研究了过渡金属 Cu 原子掺杂的 Al 团簇对氢分子的物理吸附。Al 团簇的相关研究发现 40 价电子的 Al₁₃-团簇具有较强的稳定性[10]-[14], 因此本文将 40 价电子的 Al₁₃Cu 团簇作为吸附体系, 详细设计优化计算了氢分子在 Al₁₃Cu 团簇上的吸附结构和吸附能。

2. 计算方法

本文采用密度泛函理论的 PBE0 [15] 方法, 基组选用加入弥散和极化的函数的三劈裂 6-311 + g (d, p) 基组, 详细计算分析了氢分子在 Al₁₃Cu 团簇上的物理吸附。PBE0 是一种改进的 DFT 方法, 将广义梯度近似(GGA)与局部自旋密度近似(LSDA)结合在一起, 大大提高了计算的精度和适用性, 能很好的描述 Al-Cu 体系。基组 6-311 + g (d, p) 将外层轨道分裂成 3 组基函数, 同时加入了极化和弥散函数。所有计算运用 Gaussian 09 程序完成[16]。

3. 结果与讨论

3.1. Al_{13}Cu 团簇的几何结构

团簇异构体的数目随着原子数目的增多会快速增多, 研究团簇性质的基础是先要确定团簇的稳定结构。通过全局优化得到 Al_{13}Cu 团簇的两个低能异构体的几何结构如图 1 所示, 两个异构体都是一个原子位于中心的笼状结构。 Al_{13}Cu -1 结构是一个 Al 原子为顶点的六棱锥和一个 Al 原子为顶点的五棱锥构成的 Al 原子居中的笼状结构。 Al_{13}Cu -2 与 Al_{13}Cu -1 的几何构型类似, Al_{13}Cu -2 中 Cu 位于笼状结构的中心, 团簇结构发生了较大的扭曲, 能量比异构体 Al_{13}Cu -1 的能量略高。

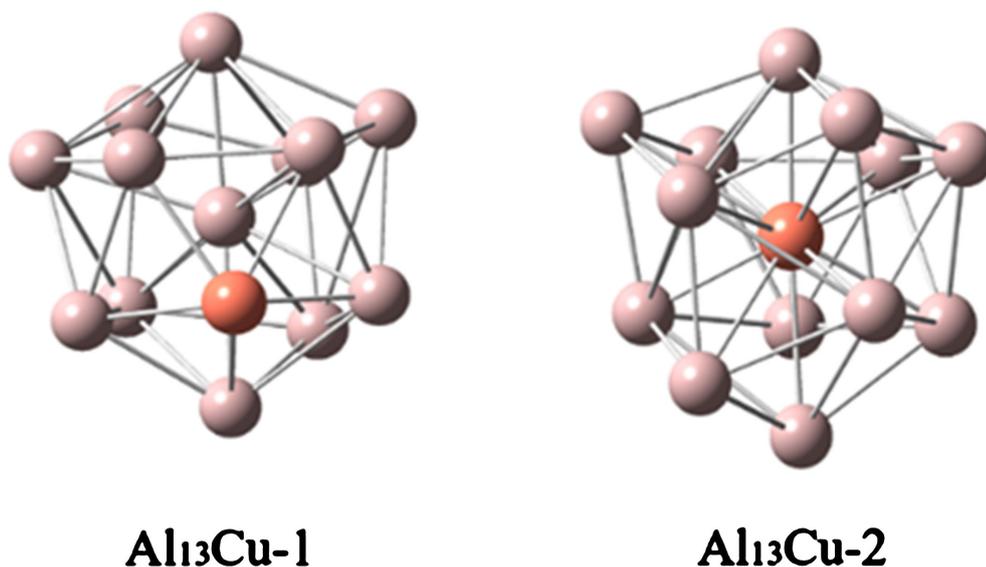


Figure 1. The lower energy isomers of Al_{13}Cu cluster
图 1. Al_{13}Cu 的两个低能异构体

3.2. H_2 在 Al_{13}Cu 团簇上的吸附结构

研究了氢分子在两个低能异构体上的物理吸附。设计了 H_2 分子在 Al_{13}Cu 团簇上的不同吸附位的多个吸附结构, 初始结构中氢分子以不同的取向吸附在团簇的不等价的顶位、桥位和面位。对所有初始结构进行全局优化, 优化结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 不同的初始结构优化后氢分子均以平行或垂直的取向吸附在原子的顶位。 Al_{13}Cu -1-1 到 Al_{13}Cu -1-7 是 H_2 在最低能量结构 Al_{13}Cu -1 上的分子吸附结构, Al_{13}Cu -1-1 中 H_2 分子平行吸附于 Cu 原子上, Al_{13}Cu -1-2 和 Al_{13}Cu -1-7 中氢分子垂直吸附于 Cu 原子上。 Al_{13}Cu -1-3、4、5、6 中 H_2 分子垂直吸附于不同的 Al 原子上。 Al_{13}Cu -2-1 是 H_2 分子在次稳定结构 Al_{13}Cu -2 结构上的分子吸附结构, 优化结果显示该结构对氢分子的吸附较弱, 很难形成稳定的吸附结构, 设计的多个吸附结构优化后仅得一个稳定的吸附结构, 该吸附结构中 H_2 分子以平行吸附于 Al 原子的顶位。

表 1 列出了图 2 中稳定吸附结构中氢分子与团簇之间的距离以及在氢分子的吸附位。从表中可以看出, 氢分在 Cu 原子顶位吸附的三个结构中, 氢分子到团簇的距离较近, 其中吸附结构 Al_{13}Cu -1-1 中氢分子到团簇之间的距离最近, 为 2.044 Å, 氢分子以平行的取向吸附在 Cu 原子的顶位。氢分子在 Al 原子顶位吸附时, 到团簇之间的距离较远, 其中 Al_{13}Cu -2 结构是 Cu 原子居中的笼状结构, 氢分子在该结构上吸附时, 稳定的吸附结构中 H_2 分子到团簇之间的距离最大, 为 4.089 Å。

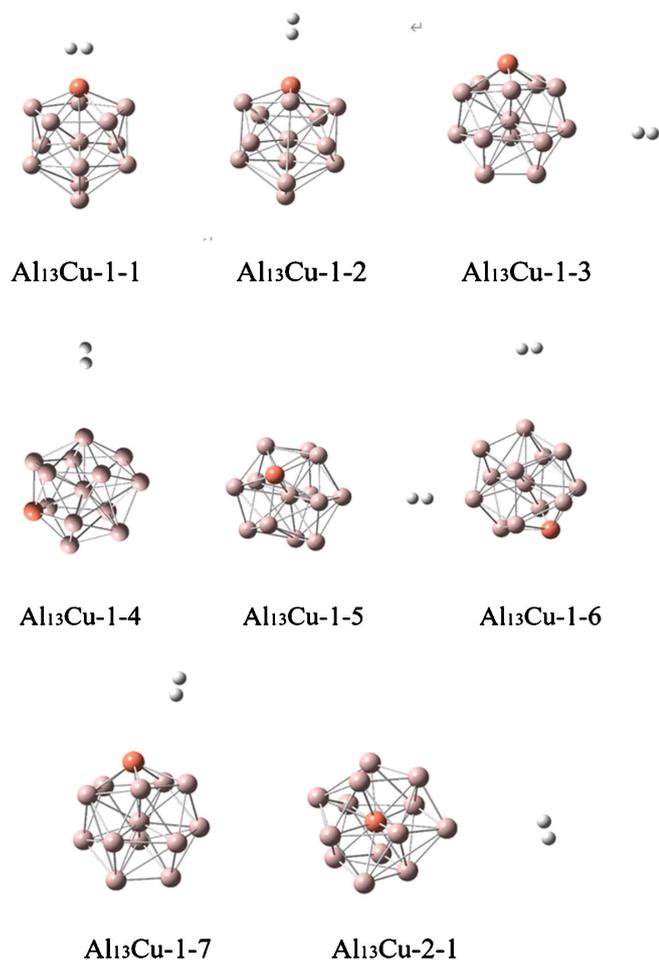


Figure 2. The molecular adsorption structures of H₂ on Al₁₃Cu
图 2. H₂ 在 Al₁₃Cu 上的分子吸附结构

Table 1. The distance and binding energy of H₂ on Al₁₃Cu cluster

表 1. H₂ 到 Al₁₃Cu 团簇的距离及结合能

H ₂ @Al ₁₃ Cu	site	<i>d</i> (Å)	<i>E_b</i> (eV)
Al ₁₃ Cu-1-1	Cu	2.044	-0.029
Al ₁₃ Cu-1-2	Cu	3.125	-0.010
Al ₁₃ Cu-1-3	Al	3.703	-0.007
Al ₁₃ Cu-1-4	Al	3.698	-0.004
Al ₁₃ Cu-1-5	Al	3.696	-0.009
Al ₁₃ Cu-1-6	Al	3.992	-0.006
Al ₁₃ Cu-1-7	Cu	3.537	-0.010
Al ₁₃ Cu-2-1	Al	4.089	-0.005

3.3. H₂ 在 Al₁₃Cu 团簇上的吸附能

氢分子与团簇之间结合的强弱可用吸附能衡量, 吸附能的定义为吸附体系的能量与团簇的能量和自由氢分子的能量之差, 可用下式表示:

$$E_b = E(\text{H}_2 @ \text{Al}_{13}\text{Cu}) - E(\text{Al}_{13}\text{Cu}) - E(\text{H}_2)$$

式中 $E(\text{H}_2@Al_3Cu)$ 、 $E(Al_3Cu)$ 和 $E(H_2)$ 分别为吸附体系、 Al_3Cu 和 H_2 的基态能量。计算得到的稳定吸附结构的吸附能也在表 1 中给出。氢分子距离团簇最近时和团簇之间的相互作用最强, 稳定结构 $Al_3Cu-1-1$ 中氢分子在 Cu 原子上的吸附强度为 -0.029 eV, 氢分子在 Cu 原子顶位吸附的结构 $Al_3Cu-1-2$ 和 $Al_3Cu-1-7$ 的吸附能均为 -0.010 eV, 氢分子在 Al 原子顶位的吸附较小, 吸附能均小于 -0.010 eV。Cu 原子掺杂 Al 团簇后, 氢分子能与 Cu 原子之间形成较强的轨道重叠, 在 Cu 原子上的吸附大于在 Al 原子上的吸附。

4. 结论

本文采用 PBE0/6-311 + (d, p)方法计算了氢分子在 40 价电子的 Al_3Cu 团簇上的分子吸附。根据 H_2 分子的不同取向及 Al_3Cu 团簇结构的不等价位设计氢分子在团簇上的吸附结构, 优化得到氢分子稳定的吸附结构, 通过几何结构优化和吸附能的计算可得到以下结论:

- (1) 氢分子吸附在原子顶位的结构更加稳定;
- (2) 氢分子吸附在 Cu 原子顶位时, 离团簇的距离更小;
- (3) 氢分子在 Cu 原子上的吸附比在 Al 原子上的吸附能更大, 吸附更强;
- (4) 氢分子以平行的取向吸附在 Cu 原子上时, 比垂直吸附在 Cu 原子上的吸附能大, 吸附力强。

基金项目

陕西省自然科学基金研究计划(项目编号: 2023-JC-QN-0085), 陕西省教育厅专项科研计划项目(项目编号: 22JK0423)。

参考文献

- [1] 阮文, 冯五强, 温在国, 陆彪, 吴永波, 陈银坤. $GeLi_6^{2+}$ 团簇的结构及储氢性能研究[J]. 井冈山大学(自然科学版), 2019, 40(1): 5-8+18.
- [2] 阮文, 方子剑, 冯五强, 林雪麒, 温在国. $SiLi_5^+$ 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(1): 147-151.
- [3] 郭欢欢. 碱金属掺杂硼团簇储氢性能的理论研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 河南大学, 2016.
- [4] Jin, X., Qi, P., Yang, H., Zhang, Y., Li, J. and Chen, H. (2016) Enhanced Hydrogen Adsorption on Li-Coated $B_{12}C_6N_6$. *The Journal of Chemical Physics*, **145**, Article ID: 164301. <https://doi.org/10.1063/1.4964394>
- [5] 李文杰, 杨慧慧, 陈宏善. H_2 在 Al_7 团簇解离吸附的理论研究[J]. 物理学报, 2013, 62(5): 154-160.
- [6] Yang, H., Zhang, Y. and Chen, H. (2014) Dissociation of H_2 on Carbon Doped Aluminum Cluster Al_6C . *The Journal of Chemical Physics*, **141**, Article ID: 064302. <https://doi.org/10.1063/1.4891860>
- [7] Li, K., Yang, C., Wang, M., Ma, X. and Wang, L. (2015) Theoretical Investigation of Adsorption and Dissociation of H_2 on Cluster Al_6Si . *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 8911-8916. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.051>
- [8] Li, K., Yang, C., Wang, M. and Ma, X. (2016) Adsorption and Dissociation of H_2 on Cluster Al_6N . *Journal of Cluster Science*, **28**, 1335-1344. <https://doi.org/10.1007/s10876-016-1151-3>
- [9] Li, K., Yang, C., Han, Y., Wang, M., Ma, X. and Wang, L. (2016) Generating H_2 from a H_2O Molecule by Catalysis Using a Small Al_6Cu Cluster. *Energy*, **106**, 131-136. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.027>
- [10] de Heer, W.A., Milani, P. and Chtelain, A. (1989) Nonjellium-to-Jellium Transition in Aluminum Cluster Polarizabilities. *Physical Review Letters*, **63**, 2834-2836. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.63.2834>
- [11] Cheng, H., Berry, R.S. and Whetten, R.L. (1991) Electronic Structure and Binding Energies of Aluminum Clusters. *Physical Review B*, **43**, 10647-10653. <https://doi.org/10.1103/physrevb.43.10647>
- [12] Li, X., Wu, H., Wang, X. and Wang, L. (1998) s-Phybridization and Electron Shell Structures in Aluminum Clusters: A Photoelectron Spectroscopy Study. *Physical Review Letters*, **81**, 1909-1912. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.81.1909>
- [13] Ma, L., Issendorff, B. and Aguado, A. (2010) Photoelectron Spectroscopy of Cold Aluminum Cluster Anions: Comparison with Density Functional Theory Results. *The Journal of Chemical Physics*, **132**, Article ID: 104303.

<https://doi.org/10.1063/1.3352445>

- [14] Kiran, B., Jena, P., Li, X., Grubisic, A., Stokes, S.T., Ganteför, G.F., *et al.* (2007) Magic Rule for Al_nH_m Magic Clusters. *Physical Review Letters*, **98**, Article ID: 256802. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.98.256802>
- [15] Adamo, C. and Barone, V. (1999) Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
- [16] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., *et al.* (2013) Gaussian09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford.