

Na 原子修饰的 B_n ($n = 3-10$) 团簇的储氢性能*荔海玲¹⁾²⁾ 郑小平^{1)2)†} 祁鹏堂^{3)‡} 张娟¹⁾²⁾

1) (兰州理工大学材料科学与工程学院, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

2) (兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

3) (兰州交通大学数理学院, 兰州 730070)

(2025 年 2 月 17 日收到; 2025 年 5 月 18 日收到修改稿)

采用密度泛函理论方法研究了 Na 原子修饰的 B_n ($n = 3-10$) 团簇的储氢性能. 结果表明, 两个 Na 原子能够与 B_n 团簇稳定地结合形成 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 复合体. Na 原子修饰的 B_n 团簇最多可以吸附 10 个氢分子, 平均吸附能处在 0.063—0.095 eV/ H_2 范围内, 最大储氢密度介于 11.57%—20.45% (质量分数) 之间. 分子动力学模拟表明, 温度越高, 氢分子的脱附速率越大, 脱附量也越大, 在常温条件下, B_nNa_2 ($n = 3-8$) 团簇能够在短时间内 (短于 262 fs) 实现完全脱氢, 因此, Na 原子修饰的 B_n 团簇是一类极具潜力的储氢材料.

关键词: 硼团簇, 储氢性能, 吸附能, 密度泛函理论**PACS:** 88.30.R-, 36.40.-c, 31.15.es**DOI:** 10.7498/aps.74.20250194**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250194

1 引言

能源作为社会发展的重要驱动力, 始终受到各国的高度重视. 经济的持续增长以及人民生活水平的不断提高, 都依赖于充足的能源供应. 传统的化石燃料, 如煤、石油、天然气等储量有限且短期内不可再生, 同时其燃烧产生的二氧化碳等物质加剧了全球变暖和环境污染^[1-3]. 因此, 寻求可持续的绿色能源, 如氢能、太阳能、风能、地热能和海洋能等迫在眉睫. 氢作为能源载体的优势在于其在自然界的储藏量丰富且分布广泛, 氢的能量密度及燃烧热值较传统化石燃料更高, 而且氢燃烧的产物是水, 从而有效减少了环境污染^[4,5]. 储氢技术是氢能应用的关键环节, 目前常见的储氢方式包括高压气态储氢和低温液态储氢等, 它们在储氢密度、安全

性、成本等方面存在诸多挑战, 难以满足现代工业化和大规模应用的需求. 因此开发新型高效的固体储氢材料成为当前能源领域的热点之一^[6-8].

硼基纳米材料具有大比表面积、高孔隙率和轻质等特性, 在固体储氢领域得到了广泛的研究^[9,10], 特别是硼纳米团簇由于具有独特的电子结构和几何构型, 近年来成为研究者重点关注的对象之一. 研究发现, 通过金属原子修饰能够显著提高纳米材料的储氢性能^[11]. 例如, 金属功能化的硼富勒烯^[12]、硼氮纳米片^[13-15]以及硼纳米管^[16,17]等在室温下表现出良好的储氢性能. 碱土金属修饰的 B_{38} 富勒烯能够形成稳定结构, 其中在 Ca 修饰的 B_{38} 富勒烯中, 每个 Ca 原子能吸附 5 个氢分子, 平均吸附能为 0.24 eV/ H_2 , 储氢密度达到 6.47% (质量分数)^[18]. 在过渡金属 Sc 原子修饰的 B_{40} 富勒烯中, Sc 原子稳定地结合在 B_{40} 的空腔外, 每个 Sc 原子能吸附

* 甘肃省科技计划重点研发项目 (批准号: 24YFGA027)、甘肃省自然科学基金重点项目 (批准号: 22JR5RA313) 和兰州市人才创新创业项目 (批准号: 2018-RC-114) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhengxp@lut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qipt@lztu.edu.cn

5 个氢分子, 平均吸附能处在 0.33—0.58 eV/H₂ 范围^[19]. 研究表明, 在室温条件下金属修饰的 B_n ($n = 3—10$) 团簇比中等尺寸或者大尺寸硼纳米结构表现出更优异的储氢性能. 例如, 氢以分子形式吸附在 Li 原子修饰的 B₁₄ 团簇周围, 平均吸附能处在 0.12—0.14 eV/H₂ 范围内, 其中 Li₅B₁₄ 在室温下表现出最大的氢储存容量 (质量分数 13.89%)^[20]. 对于碱土金属原子 (Be, Mg, Ca) 修饰的 B₇ 团簇, 每个金属原子可吸附 5—7 个氢分子, 吸附能为 0.10—0.48 eV/H₂, 最高储氢密度可达到 23.03% (质量分数)^[21]. 与碱金属和碱土金属相比, 过渡金属原子质量较大, 在其修饰的 B_n ($n = 3—10$) 团簇中, 吸附等量氢分子时, 氢分子质量占比较小. 例如, M₂B₇ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) 团簇能够吸附 12 个氢分子, 储氢密度为 11.11%—11.43% (质量分数)^[22]. 值得注意的是, 碱金属 Na 原子因具有轻质特性和适中的电负性, 其修饰的硼团簇也展现出良好的储氢性能. 研究发现, Na 原子能够稳定结合在 B₂₈ 团簇的空心位点, 结合能远大于其块体内聚能, 有效避免了金属原子的聚集现象. Na 修饰的 B₂₈ 团簇可吸附多达 48 个氢分子, 平均吸附能在 0.2—0.6 eV/H₂ 范围内, 储氢重量密度为 7.99% (质量分数)^[23]. Ruan 等^[24] 研究了 Na_mB_n ($m + n = 6$) 团簇的最稳定异构体的储氢性能, 发现 Na₃B₃ 具有最高的储氢能力. 此外, Na 原子修饰的二维硼单层中, Na 原子稳定地结合在六元环空位两边, 每个 Na 原子能够有效吸附 7 个氢分子, 吸附能为 0.148 eV/H₂, 实现了 8.28% (质量分数) 的高储氢量^[25]. 由此可见, Na 原子修饰的硼纳米结构具有很好的储氢性能, 为开发新型轻金属修饰储氢材料提供了重要的理论依据.

本文利用密度泛函理论方法对碱金属 Na 原子修饰的 (B_nNa₂, $n = 3—10$) 团簇的储氢性能进行研究, 并通过分子动力学模拟研究了这些复合团簇在不同温度下的脱氢规律. Na 原子修饰的 B_n ($n = 3—10$) 团簇不仅具有良好的储氢性能, 而且在常温条件下大部分团簇能够实现极高的脱氢效率, 表明 Na 原子修饰的 B_n ($n = 3—10$) 团簇可以作为一种潜在的候选储氢材料.

2 计算方法

本文的理论计算采用三阶混合密度泛函 B3LYP 方法, 其中交换泛函包含 20% 的 Hartree-Fock 精

确交换、8% 的 Slater 交换和 72% 的 Becke 梯度校正交换, 相关泛函采用 Lee-Yang-Parr 泛函. 针对钠掺杂硼团簇体系的特点, 选择 6-311+G(d, p) 分裂价基组进行几何结构优化与能量计算, 其包含弥散函数和极化函数的特点可有效描述分子轨道的空间分布及弱相互作用体系^[26–28]. 为准确表征体系中可能存在的范德瓦耳斯相互作用, 在所有计算中引入 Grimme 提出的 D3(BJ) 色散校正方法, 该方法通过 Becke-Johnson 阻尼函数有效降低远程相互作用的高估问题^[29]. 几何优化过程中采用 Berny 算法进行势能面搜索, 收敛标准设定为能量变化小于 1×10^{-5} Hartree, 最大力小于 4.5×10^{-4} Hartree/Bohr, 最大位移小于 1.8×10^{-3} Å. 通过振动频率分析确认所有优化构型均处于势能面极小点 (无虚频), 其中频率计算采用解析二阶导数法. 基于优化后的基态构型, 利用 Multiwfn 软件包 (3.8 版) 进行态密度 (DOS) 分析^[30]. 通过中心原子密度矩阵传播方法 (ADMP) 进行分子动力学模拟研究 Na 掺杂 B_n ($n = 3—10$) 团簇表面吸附氢分子的热稳定性和可逆性, 模拟时间步长设为 1 fs, 总时长为 1000 fs. 所有计算通过 Gaussian16 程序包完成^[31].

Na 原子在 B_n 团簇上的平均结合能为:

$$E_b = [2E(\text{Na}) + E(\text{B}_n) - E(\text{B}_n\text{Na}_2)]/2, \quad (1)$$

式中, $E(\text{Na})$, $E(\text{B}_n)$ 和 $E(\text{B}_n\text{Na}_2)$ 分别为单个 Na 原子的能量、B_n 团簇和 B_nNa₂ 团簇的总能量.

氢分子在 B_nNa₂ 团簇上的平均吸附能:

$$E_{\text{ads}} = [E(\text{B}_n\text{Na}_2) + mE(\text{H}_2) - E(\text{B}_n\text{Na}_2(\text{H}_2)_m)]/m, \quad (2)$$

式中, $E(\text{H}_2)$ 表示单个氢分子的能量, $E(\text{B}_n\text{Na}_2)$ 和 $E(\text{B}_n\text{Na}_2(\text{H}_2)_m)$ 分别表示 B_nNa₂ 团簇的总能量和 B_nNa₂ 团簇吸附 m 个氢分子后的总能量.

$$H(\%) = \frac{mM(\text{H}_2)}{mM(\text{H}_2) + M(\text{B}_n\text{Na}_2)} \times 100\%, \quad (3)$$

其中, $M(\text{H}_2)$ 与 $M(\text{B}_n\text{Na}_2)$ 分别表示单个氢分子的质量与 B_nNa₂ 团簇的质量.

3 结果与讨论

3.1 B_nNa₂ ($n = 3—10$) 团簇的几何结构与电子结构

首先, 对 B_n ($n = 3—10$) 团簇的结构进行优化, 计算得到的最低能结构与前期文献^[32] 报道的

结果一致, 其中硼团簇的每个原子平均结合能和平均 B—B 键长分别处于 2.854—4.632 eV 和 1.521—1.605 Å 之间, 与文献^[32]报道的相应结果最大偏差分别为 3.9% 和 7.3%. 接下来, 在纯硼团簇表面的不同初始结合位上放置 Na 原子进行结构优化, 确定了 Na 原子的最佳结合位点, 获得了 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 的稳定结构. 如图 1 所示, 在 B_3Na_2 团簇中, 一个 Na 原子位于三元环面位上方, 另一个 Na 原子位于其中一个桥位侧下方; 在 B_4Na_2 和 B_5Na_2 团簇中, 两个 Na 原子分别结合在 B 四元环和五元环的顶点原子的两侧, 且与 B 团簇处在同一平面内; 在 B_6Na_2 和 B_7Na_2 团簇中, 两个 Na 原子都位于 B 团簇准平面两侧, 其中一侧的 Na 原子位于环中心上方, 另一侧的 Na 原子分别位于顶点 B 原子的顶位和边缘桥位上; 在 B_8Na_2 和 B_9Na_2 团簇中, 两个 Na 原子都位于 B 团簇平面两侧, 其中 B_8Na_2 团簇的两个 Na 原子位于环面中心 B 原子顶位, B_9Na_2 团簇的 Na 原子偏向环面的空心位; 在 $B_{10}Na_2$ 团簇中, 两个 Na 原子分别结合在环边缘的两个 B 原子顶位上.

表 1 给出了 Na 原子修饰的 B_n ($n = 3-10$) 团簇的相关参数. 在 Na 原子修饰的 B_n ($n = 3-10$) 结构中, Na 原子与 B 原子之间平均距离在 2.355—2.669 Å 之间, 比 $B_{14}Li_n$ ($n = 1-5$) 团簇中 Li 原子到 B 原子的平均距离 (2.098—2.188 Å) 略微增大^[20], 这是由于 Na 原子的半径比 Li 原子的大. 两个 Na 原子之间的平均距离介于 4.043—6.574 Å 之间, Na 原子之间的距离较远, 且在主体团簇上的平均结合

能介于 1.876—2.967 eV 之间, 明显大于其块体的内聚能 (1.113 eV), 有效避免了 Na 原子在团簇表面可能出现聚集行为^[33], 为氢分子的吸附提供了充足的空间和吸附位点. 另外, 从表 1 可以看出, B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇的 HOMO-LUMO 能隙处于 1.867—3.546 eV 之间.

表 1 在 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇中, Na 原子的平均结合能 (E_b), HOMO-LUMO 能隙 (E_g), Na—B 平均距离 (d_{Na-B}), Na—Na 平均距离 (d_{Na-Na}), Na 原子的 NBO 电荷 (Q_{Na})

Table 1. The average binding energy (E_b) of Na atoms, HOMO-LUMO energy gap (E_g), average bond lengths of natrium-boron (d_{Na-B}), natrium-natrium (d_{Na-Na}) and NBO charge of Na atoms (Q_{Na}) in the B_nNa_2 ($n = 3-10$) clusters.

团簇	E_b/eV	E_g/eV	$d_{Na-B}/\text{\AA}$	$d_{Na-Na}/\text{\AA}$	Q_{Na}/e
B_3Na_2	1.876	2.807	2.519	4.332	0.837
B_4Na_2	1.756	1.901	2.355	4.043	0.868
B_5Na_2	1.859	1.867	2.406	4.440	0.899
B_6Na_2	2.520	2.745	2.536	5.189	0.902
B_7Na_2	2.162	2.474	2.646	5.079	0.894
B_8Na_2	2.967	3.320	2.424	4.849	0.979
B_9Na_2	2.572	3.546	2.669	4.667	0.972
$B_{10}Na_2$	2.120	2.348	2.359	6.574	0.979

NBO 电荷分析表明, 在 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇中, Na 原子带有正电荷 0.837 e —0.979 e , 这与单个 Na 原子修饰 B_n ($n = 3-10$) 团簇中 Na 原子电荷量 (0.79 e —0.98 e) 基本一致^[34], 说明当 Na 原子结合到 B 团簇上时, Na 原子的部分电子转移到 B 原子上, 使得 Na 原子带正电荷, 而 B 原子带

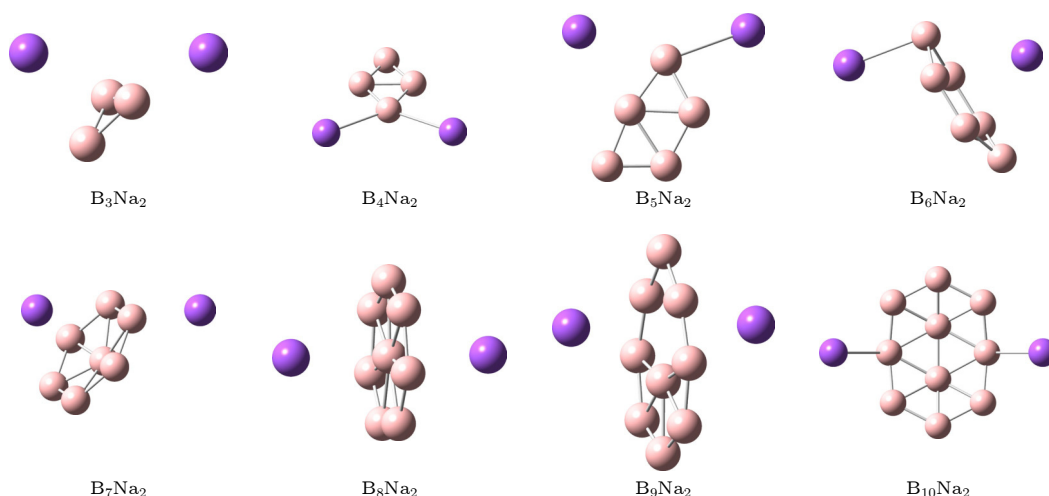


图 1 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇的优化结构

Fig. 1. Optimization structures of B_nNa_2 ($n = 3-10$) cluster.

负电荷. 例如, 在 B_3Na_2 结构中, Na 原子上的电荷为 $0.837e$, 而 B 原子上的电荷为 $-0.558e$. 为了进一步分析 Na 原子与 B 团簇之间的作用机理, 以 B_3Na_2 团簇为例, 计算了其电子态密度, 如图 2 所示. 从图 2 可以看出, Na 的 $3s3p$ 轨道与 B 的 $2s2p$ 轨道在能级 -7.436 , -5.649 和 -4.768 eV 处发生了微小重叠, 说明在 Na 原子与 B 团簇之间形成的局域电场作用下, Na 的 $3p$ 轨道发生了分裂, 与 B 的 $2p$ 轨道重叠使得少量的电子回赠到 Na 的 $3p$ 轨道上, Na 的 $3p$ 轨道参与了弱的成键, 这样 Na 原子与 B 团簇结合形成了以离子键为主和共价作用为辅的成键特征.

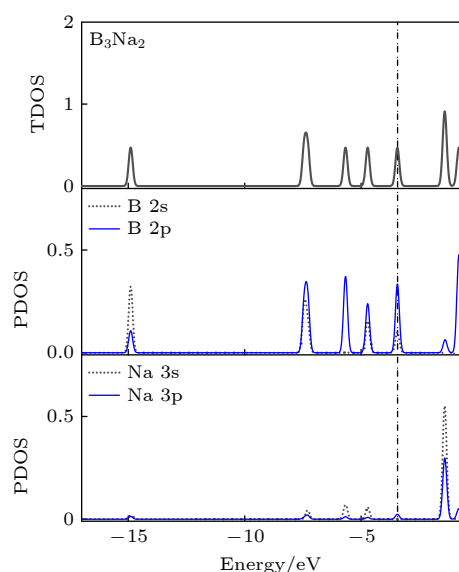


图 2 B_3Na_2 的总态密度与分态密度, 其中垂直虚线表示 HOMO 能级的位置

Fig. 2. TDOS and PDOS of B_3Na_2 , the vertical dashed line indicates the HOMO level.

3.2 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇的储氢性能

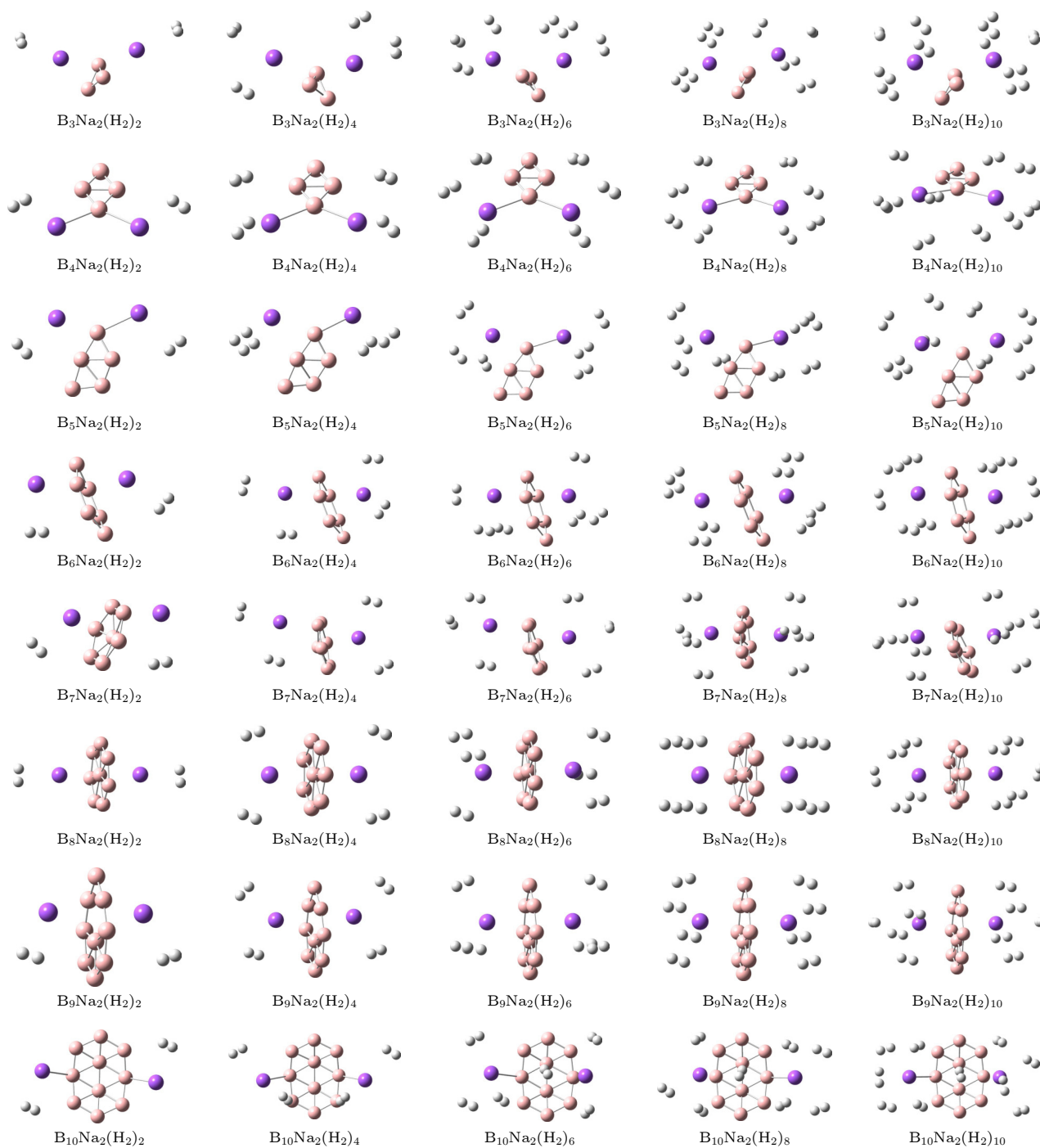
首先, 在 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇中的每个 Na 原子周围放置一个氢分子, 氢分子的 H—H 键长设置为自由氢分子的键长 0.743 Å, 经过优化之后氢分子能够以侧位方式吸附在 Na 原子上, 氢分子与 Na 原子之间的平均距离介于 $2.379-2.492$ Å 之间, 氢分子的平均吸附能处在 $0.063-0.127$ eV 范围内, 氢分子的 H—H 键长被略微拉长 ($0.748-0.750$ Å), 这与 $B_{14}Li_n$ ($n = 1-5$) 团簇吸附的氢分子 H—H 键长范围完全一致^[20]. 接着, 按照以上方式继续在每个主体团簇的两个 Na 原子周围逐个添加氢分子, 依次进行结构优化, 探究这些主体团

簇对氢分子的吸附规律和储氢性能. 计算结果表明, 当每个团簇周围放置 12 个氢分子后, 进行结构优化发现第 11 和 12 个氢分子已经远离 Na 原子, 说明 Na 原子吸附氢分子已经达到饱和. 因此, 在 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇中, 每个结构最多能吸附 10 个氢分子, 即每个 Na 原子周围吸附 5 个氢分子, 储氢密度可达到 $11.57\%-20.45\%$ (质量分数), 这远大于碱土金属 Mg 原子和过渡金属 Sc 原子修饰硼团簇的储氢密度, B_nMg_2 ($n = 4-10$) 最多能够吸附 2—4 个氢分子, 储氢密度为 $2.48\%-8.10\%$ (质量分数)^[9], B_nSc_2 ($n = 3-10$) 团簇能够饱和和吸附 2—8 个氢分子, 储氢密度为 $3.19\%-9.43\%$ (质量分数)^[35]. B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇吸附氢分子的几何结构如图 3 所示, 吸氢结构的相关参数已列在表 2 中. 氢分子的平均吸附能随吸附氢分子数量的变化如图 4 所示. 在这些结构中, 随着吸附氢分子数量的增大, 氢分子的吸附能逐渐减小, 氢分子到 Na 原子的距离有所增大, 这是因为氢分子数量越大, 它们之间的排斥作用越强, 使得部分氢分子与 Na 原子距离较远, 吸附能逐渐减小. B_3Na_2 结构对氢分子的吸附作用最小, 平均吸附能处于 $0.061-0.063$ eV/ H_2 之间, 而 $B_{10}Na_2$ 结构对氢分子的吸附作用最大, 平均吸附能处于 $0.095-0.111$ eV/ H_2 之间, 当 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇饱和吸附氢分子时, 氢分子的平均吸附能处于 $0.063-0.095$ eV/ H_2 范围内, 氢分子到 Na 原子的平均距离处在 $2.535-2.590$ Å 范围. 表 3 给出了 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团

表 2 在 $B_nNa_2(H_2)_{10}$ ($n = 3-10$) 团簇中, 氢分子的平均吸附能 (E_{ads}), 氢分子的平均键长 (d_{H-H}), 氢分子与 Na 原子之间的平均距离 (d_{Na-H_2}), Na—B 平均距离 (d_{Na-B}) 以及储氢密度

Table 2. The average adsorption energy (E_{ads}), average bond lengths of hydrogen-hydrogen (d_{H-H}), natrium-hydrogen molecule (d_{Na-H_2}), natrium-boron (d_{Na-B}) and gravimetric density of H_2 of $B_nNa_2(H_2)_{10}$ ($n = 3-10$) cluster.

饱和吸氢结构	E_{ads}/eV	$d_{H-H}/\text{\AA}$	$d_{Na-H_2}/\text{\AA}$	$d_{Na-B}/\text{\AA}$	$H_2/\%$
$B_3Na_2(H_2)_{10}$	0.063	0.749	2.561	2.550	20.45
$B_4Na_2(H_2)_{10}$	0.066	0.749	2.578	2.379	18.43
$B_5Na_2(H_2)_{10}$	0.073	0.749	2.569	2.474	16.77
$B_6Na_2(H_2)_{10}$	0.085	0.749	2.552	2.672	15.39
$B_7Na_2(H_2)_{10}$	0.077	0.748	2.590	2.620	14.22
$B_8Na_2(H_2)_{10}$	0.088	0.748	2.553	2.477	13.21
$B_9Na_2(H_2)_{10}$	0.087	0.748	2.583	2.668	12.33
$B_{10}Na_2(H_2)_{10}$	0.095	0.749	2.535	2.433	11.57

图 3 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇的吸氢结构Fig. 3. Adsorption configurations of hydrogen molecules on B_nNa_2 ($n = 3-10$) clusters.

簇吸附氢分子前后的 NBO 电荷分布情况. 当 Na 原子与 B_n ($n = 3-10$) 团簇结合时, Na 原子向 B 原子转移部分电子, 使 Na 原子带正电荷, B 原子带负电荷. 当氢分子接近主体团簇时, 在其周围形成的局域电场中被适度极化, 且带有极少量的电荷, 通过静电相互作用吸附在 Na 原子周围. 因此, B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇吸附的所有氢分子的

H—H 键长都被稍微拉长 (0.748—0.750 Å), 但是没有发生断裂, 氢仍然以分子形式吸附. 值得注意的是, B_nNa_2 ($n = 3-10$) 吸附氢分子之后, Na 原子到 B 原子的平均距离处于 2.379—2.672 Å 范围, 比吸附氢分子之前的 Na—B 距离略有增大, 说明氢分子的吸附对 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇的几何结构影响很小.

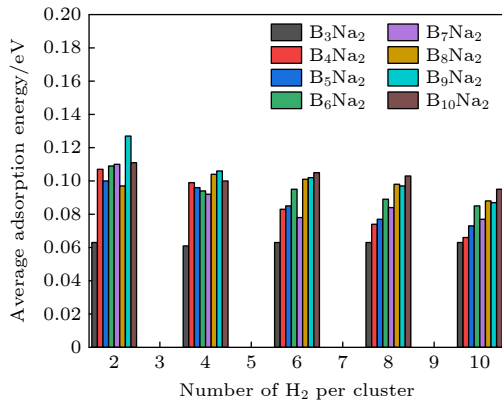


图4 氢分子的平均吸附能随吸附氢分子数量的变化

Fig. 4. The variation of the average adsorption energy with the number of adsorbed H_2 molecules.

表3 B_nNa_2 ($n = 3-10$) 团簇吸附氢分子前后每个原子上的平均 NBO 电荷

Table 3. Average NBO charges on each atom before and after H_2 adsorption of B_nNa_2 ($n = 3-10$) clusters.

团簇	吸氢前		饱和和吸氢后		
	Q_{B}/e	Q_{Na}/e	Q_{B}/e	Q_{Na}/e	Q_{H}/e
B_3Na_2	-0.558	0.837	-0.565	0.848	0.001
B_4Na_2	-1.023	0.938	-0.896	0.866	0.001
B_5Na_2	-0.837	0.899	-0.685	0.878	0.001
B_6Na_2	-0.675	0.902	-0.483	0.889	0.005
B_7Na_2	-0.258	0.894	-0.381	0.891	0.006
B_8Na_2	-0.146	0.979	-0.132	0.919	0.005
B_9Na_2	-0.109	0.972	-0.087	0.912	0.007
B_{10}Na_2	-0.376	0.979	-0.317	0.912	0.005

最后, 通过中心原子密度矩阵传播方法对 $\text{B}_n\text{Na}_2(\text{H}_2)_{10}$ ($n = 3-10$) 体系进行分子动力学模拟, 进一步探究了这些结构在不同温度下的脱氢效率. 模拟温度为 77, 200 和 300 K, 时间步长为 1 fs, 总时长为 1000 fs. 如图 5 所示, 在 77, 200 和 300 K 温度下, $\text{B}_3\text{Na}_2(\text{H}_2)_{10}$ 体系的第 1 个氢分子脱附时间分别为 78, 41 和 32 fs. 这说明温度越高, 第 1 个氢分子脱离主体团簇的时间越短. 在 77 K 温度下, 时间为 261—1000 fs 内, B_3Na_2 团簇仍然吸附 3 个氢分子, 储氢密度为 7.16% (质量分数), 在 200 K 温度下, 时间为 78—1000 fs, 只有 1 个氢分子吸附在主体团簇周围, 储氢密度降低至 2.51% (质量分数). 当温度升高至 300 K, 时间为 80 fs 时, 所有氢分子均已从 B_3Na_2 团簇周围脱离, 这说明在有限时间里, 温度越高, 氢分子的脱附量越大, 在常温条件下, 所有氢分子都能够在更短时间内完全脱附, 其他团簇的脱氢过程也有类似的规律.

接下来, 重点探讨在常温条件下 (300 K) $\text{B}_n\text{Na}_2(\text{H}_2)_{10}$ ($n = 3-10$) 团簇的脱氢速率和氢分子的脱附率. 图 6 展示了 300 K 温度下 $\text{B}_n\text{Na}_2(\text{H}_2)_{10}$ ($n = 3-10$) 体系的第 1 个和最后 1 个氢分子脱离主体团簇的时间. 从图 6 可以看出, $\text{B}_3\text{Na}_2(\text{H}_2)_{10}$ 体系脱附第 1 个氢分子的时间最短 (32 fs) 且 10 个氢分子全部脱附的时间也最短 (80 fs), 说明 $\text{B}_3\text{Na}_2(\text{H}_2)_{10}$ 团簇的脱氢速率最大; $\text{B}_4\text{Na}_2(\text{H}_2)_{10}$ 脱附第 1 个氢

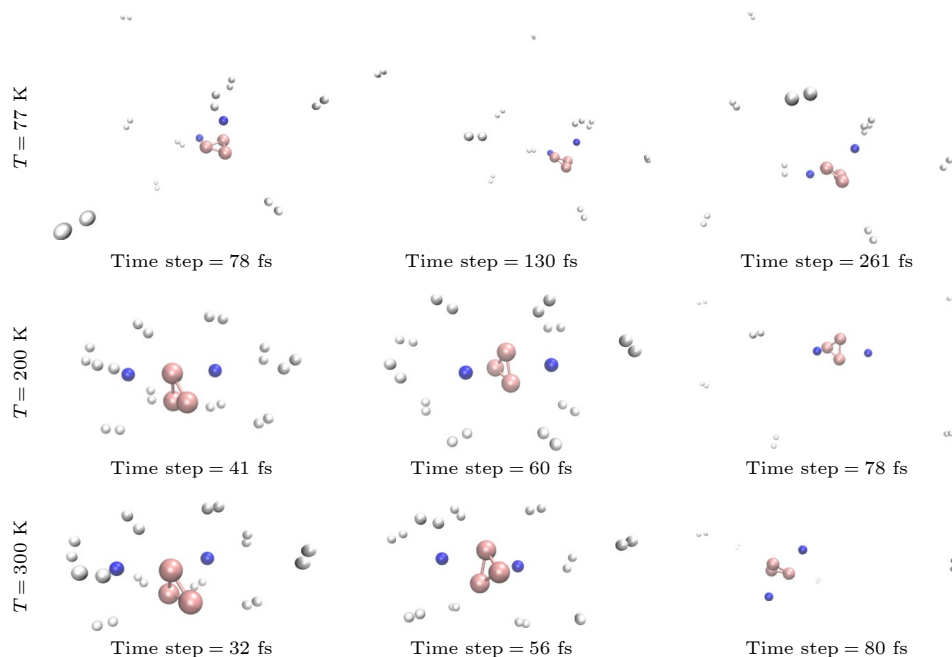
图5 在 77, 200 和 300 K 温度下 $\text{B}_3\text{Na}_2(\text{H}_2)_{10}$ 团簇的脱附状态

Fig. 5. The desorption states of the $\text{B}_3\text{Na}_2(\text{H}_2)_{10}$ cluster at 77, 200 and 300 K.

分子的时间最长 (97 fs), 其他体系脱附第 1 个氢分子的时间比较集中 (41—50 fs); $B_7Na_2(H_2)_{10}$ 团簇完全脱附氢分子的时间最长 (262 fs), 脱附速率最小. 在模拟结束时 (1000 fs), 除了 B_9Na_2 和 $B_{10}Na_2$ 团簇各吸附 1 个氢分子之外 (脱氢率为 90%), 其他主体团簇吸附的所有氢分子都能够在更短时间内完全脱附, 实现了氢分子 100% 的脱附率. 正如前面所述, 氢分子主要通过静电相互作用吸附在主体团簇周围, 在所有饱和吸氢体系中, $B_3Na_2(H_2)_{10}$ 体系能够在最短时间内完全脱附, 主要是因为 B_3Na_2 团簇中 Na 原子和 B 原子的电荷量最小, 而且主体团簇尺寸较小, 其周围吸附位点距离更近, 氢分子之间的排斥作用较强, 因此这些氢分子容易脱附. 随着主体团簇尺寸增大, 氢分子间的排斥作用减小, 其吸附能逐渐增大, 氢分子的脱附速率减小. 图 7 给出不同温度下 $B_nNa_2(H_2)_{10}$ ($n = 3—10$) 体系的势能随时间的变化关系. 当氢分子脱附时, 它们与主体团簇之间的相互作用减弱, 导致体系势能降低, 由于脱附过程需要克服一定的能垒, 所以

体系势能呈阶梯式下降, 每个台阶对应一个或一组氢分子脱附. 当所有氢分子脱附后, 体系势能趋于相对稳定, 但由于主体团簇自身的热振动, 仍会有较小的波动; 同时, 对于所有体系, 温度较低时, 势能波动较小, 温度越高, 体系的势能越大且势能变化幅度越大, 波动频率也增大.

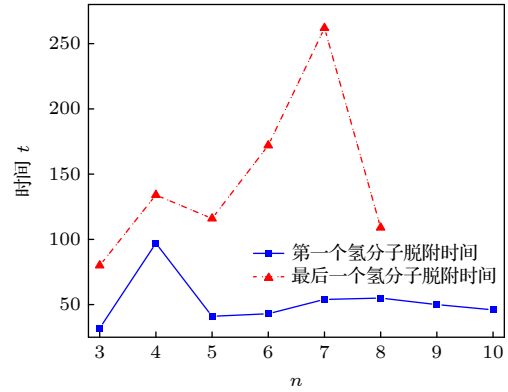


图 6 在 300 K 下, 第 1 个和最后 1 个氢分子脱离 $B_nNa_2(H_2)_{10}$ ($n = 3—10$) 团簇的时间

Fig. 6. Desorption times of the first and last H_2 molecules from $B_nNa_2(H_2)_{10}$ ($n = 3—10$) clusters at 300 K.

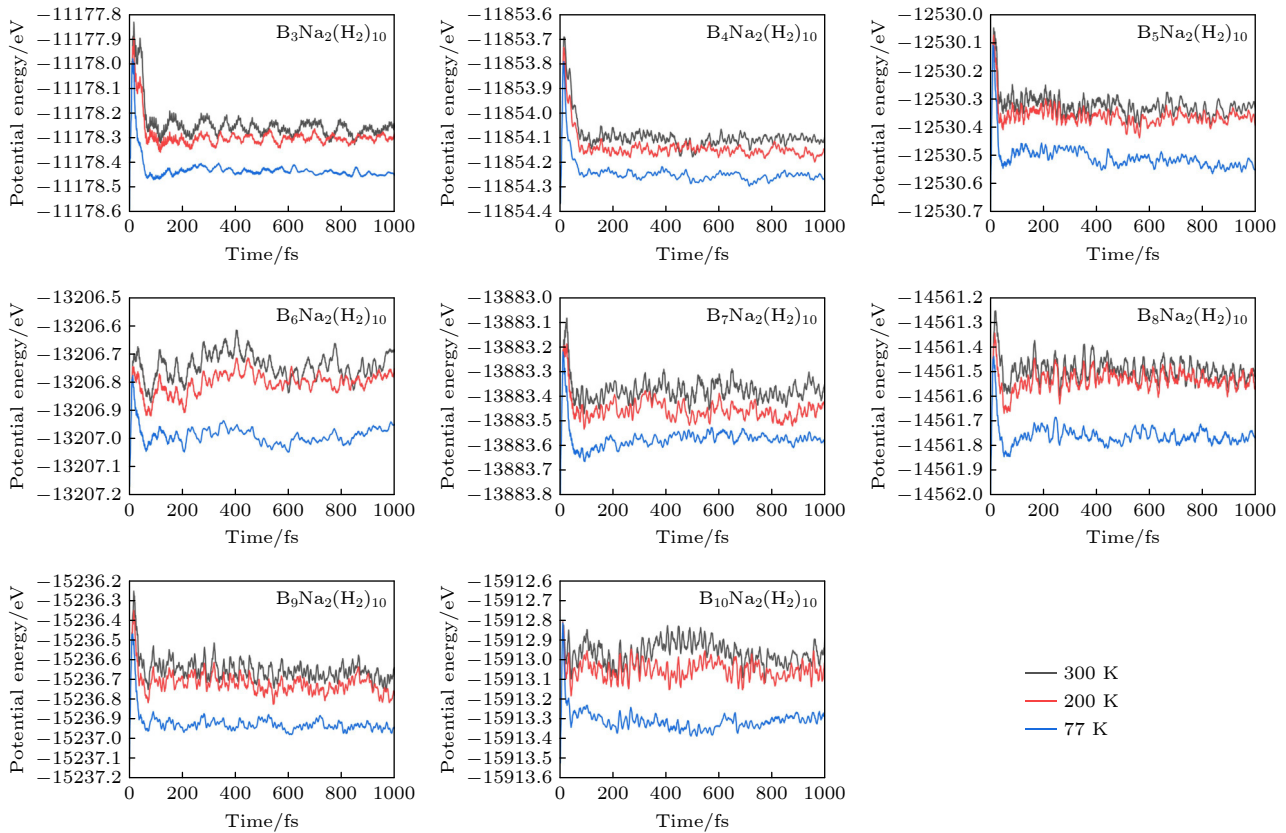


图 7 在 77, 200 和 300 K 下, $B_nNa_2(H_2)_{10}$ 体系的势能随时间的变化关系

Fig. 7. The potential energy versus time for the $B_nNa_2(H_2)_{10}$ system at 77, 200 and 300 K.

4 结 论

本文采用密度泛函理论方法研究了 Na 原子修饰的 B_n ($n = 3-10$) 团簇的储氢性能. 结果表明, 当 Na 原子与 B_n ($n = 3-10$) 团簇结合时, Na 原子向 B 原子转移电子, 使得 Na 原子带正电荷, 从而导致氢分子发生极化现象, 并通过静电相互作用吸附在 Na 原子周围. Na 修饰的 B_n ($n = 3-10$) 团簇最多可以吸附 10 个氢分子, 平均吸附能介于 0.063—0.095 eV/ H_2 之间, 最大储氢密度可达到 11.57%—20.45% (质量分数). 分子动力学模拟表明, 温度越高, 氢分子的脱附速率越大, 脱附量也越大, 在常温条件下, 时间为 1000 fs 内, 除了 B_9Na_2 和 $B_{10}Na_2$ 团簇各吸附 1 个氢分子之外 (脱氢率为 90%), 其他主体团簇都实现了氢分子 100% 的脱附率. 可见, Na 原子修饰的 B_n ($n = 3-10$) 团簇不仅有良好的储氢性能, 而且在常温条件下能够实现高效脱氢, 可以作为一种潜在的储氢候选材料.

参考文献

- [1] Shindell D T, Lee Y, Faluvegi G 2016 *Nat. Clim. Change* **6** 503
- [2] Ceran B, Mielcarek A, Hassan Q, Teneta J, Jaszczur M 2021 *Appl. Energy* **297** 117161
- [3] Wróbel K, Wróbel J, Tokarz W, Lach J, Podsadni K, Czerwiński A 2022 *Energies* **15** 8937
- [4] Okolie J A, Patra B R, Mukherjee A, Nanda S, Dalai A K, Kozinski J A 2021 *Int. J. Hydrogen Energy* **46** 8885
- [5] Ousaleh H A, Mehmood S, Baba Y F, Bürger I, Linder M, Faik A 2024 *Int. J. Hydrogen Energy* **52** 1182
- [6] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-and-fuel-cell-technologies-office> [2025-2-1]
- [7] Liu X Y, He J, Yu J X, Li Z X, Fan Z Q 2014 *Chin. Phys. B* **23** 067303
- [8] Mohan M, Sharma V K, Kumar E A, Gayathri V 2019 *Energy Storage* **1** e35
- [9] Kumar A, Vyas N, Ojha A K 2020 *Int. J. Hydrogen Energy* **45** 12961
- [10] Tang C M, Wang Z G, Zhang X, Wen N H 2016 *Chem. Phys. Lett.* **661** 161
- [11] Durgun E, Ciraci S, Zhou W, Yildirim T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 226102
- [12] Duraisamy P D, S P M P, Gopalan P, Angamuthu A 2024 *Struct. Chem.* **35** 681
- [13] Aal S A, Alfuhaidi A K 2021 *Vacuum* **183** 109838
- [14] Ma L C, Wang L C, Sun Y R, Ma L, Zhang J M 2021 *Physica E* **128** 114588
- [15] Banerjee P, Pathak B, Ahuja R, Das G P 2016 *Int. J. Hydrogen Energy* **41** 14437
- [16] Satawara A M, Shaikh G A, Gupta S K, Gajjar P N 2024 *Int. J. Hydrogen Energy* **87** 1461
- [17] Muthu R N, Rajashabala S, Kannan R 2016 *Renew. Energ.* **85** 387
- [18] Lu Q L, Huang S G, De Li Y, Wan J G, Luo Q Q 2015 *Int. J. Hydrogen Energy* **40** 13022
- [19] Tang C M, Zhang X 2016 *Int. J. Hydrogen Energy* **41** 16992
- [20] Kumar A, Ojha S K, Vyas N, Ojha A K 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 7861
- [21] Li H R, Zhang C, Ren W B, Wang Y J, Han T 2023 *Int. J. Hydrogen Energy* **48** 25821
- [22] Olalde-López D, Rodríguez-Kessler P L, Rodríguez-Carrera S, Muñoz-Castro A 2024 *Int. J. Hydrogen Energy* **107** 419
- [23] Si L, Tang C M 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 16611
- [24] Ruan W, Wu D L, Xie A D, Yu X G 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043104
- [25] Zhang Y F, Cheng X L 2019 *Physica E* **107** 170
- [26] Becke A D 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 2155
- [27] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [28] Miehllich B, Savin A, Stoll H, Preuss H 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 200
- [29] Ruan W, Wu D L, Luo W L, Yu X G, Xie A D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 023102
- [30] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [31] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Petersson G A, Nakatsuji H, Li X 2016 Gaussian 16 Rev. C. 01. Wallingford, CT
- [32] Atış M, Özdoğan C, Güvenç Z B 2007 *Int. J. Quantum Chem.* **107** 729
- [33] Ye X J, Teng Z W, Yang X L, Liu C S 2018 *J. Saudi Chem. Soc.* **22** 84
- [34] Li Y Y, Hu Y F, Lai Q, Yuan Y Q, Huang T X, Li Q Y, Huang H B 2023 *Mol. Phys.* **121** e2166881
- [35] Ray S S, Sahoo S R, Sahu S 2019 *Int. J. Hydrogen Energy* **44** 6019

Hydrogen storage properties of Na-decorated $B_n(n = 3-10)$ clusters*

LI Hailing¹⁾²⁾ ZHENG Xiaoping^{1)2)†} QI Pengtang^{3)‡} ZHANG Juan¹⁾²⁾

1) (State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, School of Materials Science and Engineering,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

2) (School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

3) (School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(Received 17 February 2025; revised manuscript received 18 May 2025)

Abstract

Hydrogen is widely regarded as an ideal alternative energy source because of its high efficiency, abundance, pollution-free and renewable properties. One of the main challenges is to find efficient materials that can store hydrogen safely with fast kinetics, favorable thermodynamics, and high hydrogen density under ambient conditions. The nanomaterial is one of the most promising hydrogen storage materials because of its high surface-to-volume rate, unique electronic structure and novel chemical and physical properties. In this study, the hydrogen storage properties of Na-decorated B_n ($n = 3-10$) clusters are investigated using dispersion-corrected density functional theory and atomic density matrix propagation (ADMP) simulations. The results show that Na atoms can stably bind to B_n clusters, forming B_nNa_2 complexes. The average binding energies (1.876–2.967 eV) of Na atoms on the host clusters are significantly higher than the cohesive energy of bulk Na (1.113 eV), which effectively prevents Na atoms from gathering on the cluster surface. Furthermore, when Na atoms bind to B_n ($n = 3-10$) clusters, electrons transfer from Na to B atoms, resulting in positively charged Na atoms. Hydrogen molecules are moderately polarized under the electric field and adsorbed around Na atoms through electrostatic interactions. The H–H bonds are slightly stretched but not broken. The Na-decorated B_n clusters can adsorb up to 10 hydrogen molecules with average adsorption energies of 0.063–0.095 eV/ H_2 and maximum hydrogen storage densities reaching 11.57%–20.45%. Almost no structural change is observed in the host clusters after adsorbing hydrogen. Molecular dynamics simulations reveal that the desorption rate of hydrogen molecules increases with temperature rising. At ambient temperature (300 K), B_nNa_2 ($n = 3-8$) clusters achieve complete dehydrogenation within 262 fs, while B_9Na_2 and $B_{10}Na_2$ clusters exhibit a dehydrogenation rate of 90% within 1000 fs. The Na-decorated B_n ($n = 3-10$) clusters not only exhibit excellent properties for hydrogen storage but also enable efficient dehydrogenation at ambient temperature. Thus, B_nNa_2 ($n = 3-10$) clusters can be regarded as highly promising candidates for hydrogen storage.

Keywords: boron clusters, hydrogen storage performance, adsorption energy, density functional theory

PACS: 88.30.R–, 36.40.–c, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.74.20250194

CSTR: 32037.14.aps.74.20250194

* Project supported by the Key Research and Development Programm of Science and Technology Plan of Gansu Province, China (Grant No. 24YFGA027), the Key Project of Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 22JR5RA313), and the Talent Innovation and Entrepreneurship Project Lanzhou University, China (Grant No. 2018-RC-114).

† Corresponding author. E-mail: zhengxp@lut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: qipt@lzjtu.edu.cn

Na原子修饰的 B_n ($n = 3-10$) 团簇的储氢性能

荔海玲 郑小平 祁鹏堂 张娟

Hydrogen storage properties of Na-decorated B_n ($n = 3-10$) clusters

LI Hailing ZHENG Xiaoping QI Pengtang ZHANG Juan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 148801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250194

CSTR: 32037.14.aps.74.20250194

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250194>

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

P掺杂 $LiNH_2$ 团簇与LiH反应机理的密度泛函理论研究及一种新储放氢机制

Density functional theory on reaction mechanism between p-doped $LiNH_2$ clusters and LiH and a new hydrogen storage and desorption mechanism

物理学报. 2023, 72(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230374>

单缺陷对Sc, Ti, V修饰石墨烯的结构及储氢性能的影响

Effect of monovacancy on stability and hydrogen storage property of Sc/Ti/V-decorated graphene

物理学报. 2021, 70(21): 218802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210727>

超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

Au/ CeO_2 (111)表面吸附的电荷转移特性

Charge transfer characteristics of Au adsorption on CeO_2 (111) surface

物理学报. 2025, 74(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241522>

稀土掺杂硼团簇 ($RE = La, Sc; n = 6, 8$) 的几何及电子结构

Geometry and electronic structures of rare earth-doped boron-based clusters ($RE = La, Sc; n = 6, 8$)

物理学报. 2024, 73(19): 193601 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240962>

特丁基对苯二酚的光谱及密度泛函研究

Spectral analysis and density functional theory study of tert-butylhydroquinone

物理学报. 2021, 70(5): 053102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201555>