

# H<sub>2</sub>在Na修饰Al<sub>7</sub>C团簇上物理吸附的理论研究

秦彦军<sup>1\*</sup>, 李萍<sup>1</sup>, 杨慧慧<sup>2</sup>, 尹伟<sup>1</sup>, 万星星<sup>1</sup>

<sup>1</sup>新疆理工学院机电工程系, 新疆 阿克苏

<sup>2</sup>西安航空学院理学院, 陕西 西安

Email: \*qinyj123@163.com

收稿日期: 2021年4月15日; 录用日期: 2021年5月17日; 发布日期: 2021年5月24日

---

## 摘要

在B3LYP/6-31g(d, p)水平上计算了Al<sub>7</sub>C以及Na原子修饰Al<sub>7</sub>C团簇的结构并进行了自然键轨道和稳定性分析。最后计算了氢分子在Al<sub>7</sub>CNa团簇上的吸附, 结果表明Na原子的引入能有效提高对H<sub>2</sub>分子的吸附作用。

## 关键词

密度泛函理论(DFT), Al<sub>7</sub>CNa团簇, H<sub>2</sub>分子吸附

---

# Theoretical Study of Physical Adsorption of H<sub>2</sub> on Na-Decorated Al<sub>7</sub>C Cluster

Yanjun Qin<sup>1\*</sup>, Ping Li<sup>1</sup>, Huihui Yang<sup>2</sup>, Wei Yin<sup>1</sup>, Xingxing Wan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical and Mechanical Engineering, Xinjiang Institute of Technology, Aksu Xinjiang

<sup>2</sup>School of Science, Xi'an Aeronautical University, Xi'an Shaanxi

Email: \*qinyj123@163.com

Received: Apr. 15<sup>th</sup>, 2021; accepted: May 17<sup>th</sup>, 2021; published: May 24<sup>th</sup>, 2021

---

## Abstract

The structures of Al<sub>7</sub>C and Na decorated Al<sub>7</sub>C are calculated by B3LYP/6-31g(d, p) and the natural bond orbitals and stability were analyzed. The adsorption structure of H<sub>2</sub> molecule on Al<sub>7</sub>CNa cluster was calculated. The results showed that the adsorption of H<sub>2</sub> molecules can be markedly strengthened by doping Na atom into Al<sub>7</sub>C cluster.

\*通讯作者。

## Keywords

### Density Functional Theory (DFT), Al<sub>7</sub>CNa Cluster, H<sub>2</sub> Adsorption

Copyright © 2021 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

能源是现代发展的基础,但能源的日益减少和环境的不断污染,已经严重影响到人类的生存和发展。为此开发和发展新能源已成为世界各国的主要目标。从目前新能源发展情况来看,氢能源无疑很有优势,首先氢气来源广泛,可以水解产生,轻质、燃烧热量高且不污染环境,这些优势使得人们一直非常关注氢能源的应用。尽管氢能源有很多传统能源不具备的优势,但是安全高效的储氢方式,是制约氢能源能否大规模利用的一个重大难题,为此全世界的科研人员进行了大量的研究。然而,到目前为止氢的安全储运技术还远远达不到实际应用的要求。团簇作为材料科学的一个重要分支,团簇储氢已经被广泛研究[1] [2] [3]。而轻质铝团簇应用于储氢也是寻求合适储氢材料的一个研究方向[4] [5] [6]。

在早先, Upton [7]等人就已经研究了 Al<sub>n</sub> (n = 2~6)与 H<sub>2</sub> 分子之间的相互作用。一些研究显示在纯的铝团簇中加入碳、硅、氮等非金属原子,团簇的结构以及一些物理化学性质会发生显著的变化。C. Ashman 和 Zhao [8] [9]的研究都表明碳原子掺杂后的 Al<sub>7</sub>C<sup>-</sup>团簇具有幻数结构,稳定性有了很大的提高,可以用来进行团簇的组装和凝聚。Ma [10]等人用 DFT 理论研究了氢分子在 Al<sub>4</sub>Si<sub>m</sub> (m = 2、3、4)上的吸附和解离,结果表明吸附能非常弱,而氢分子解离能垒达到 0.76 eV。目前的研究表明过渡金属和碱金属修饰纳米团簇能获得较好的储氢能力[11] [12] [13] [14],然而过渡金属的内聚能达到 4.0 eV,很容易聚集在宿主团簇上,从而导致储氢效率下降,而碱金属的内聚能很小,可有效地避免这一问题。祁鹏堂[15]研究了碱金属 Li 原子修饰的 C<sub>24</sub> 团簇对氢分子的吸附作用,表明一个 Li 原子最多吸附 3 个氢分子,平均吸附能在 -0.08~-0.13 eV 之间。我们[16]也对 Al<sub>7</sub>C 团簇做了细致研究,并探讨了其与氢分子的反应活性,发现氢分子在 Al<sub>7</sub>C 体系上的吸附非常弱。因此我们对 Al<sub>7</sub>C 体系掺杂碱金属进行研究,结果 H<sub>2</sub> 在 Li 掺杂的 Al<sub>7</sub>C<sup>+</sup> 上的吸附能可以达到 -0.151 eV。目前铝团簇储氢的研究主要集中在利用非金属元素掺杂,而对于碱金属元素修饰 Al-C 体系的研究很少,特别是利用 Na 修饰 Al-C 体系的储氢尚无报道。因此我们利用密度泛函理论[17]的 B3LPY/6-31g\*\*方法计算分析了 Al<sub>7</sub>C 以及 Na 修饰的 Al<sub>7</sub>CNa 团簇的结构,最后优化得到 Al<sub>7</sub>CNa-H<sub>2</sub> 体系的稳定吸附结构。

## 2. 计算方法

Al<sub>7</sub>C 和 Al<sub>7</sub>CNa 团簇的初始结构,参考了文献[8] [9] [18]给出的结构。同时我们也对所有可能的初始结构进行几何结构优化,在结构优化过程中没有对称性限制。我们采用密度泛函理论的 B3LPY 方法,选用的基组是加入极化函数 ζ 的 6-31g\*\*,计算得到的最稳定结构没有出现虚频,并且与文献给出的结果基本一致。在计算 Al<sub>7</sub>CNa-H<sub>2</sub> 体系的稳定结构时,方法和基组保持不变, H<sub>2</sub> 分子在 Al<sub>7</sub>CNa 团簇上以不同吸附方式进行非限制性优化,计算了团簇与 H<sub>2</sub> 分子之间的吸附能。所有的计算是在 Gaussian 03 程序[19]下完成。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $\text{Al}_7\text{C}$ 的结构

对于  $\text{Al}_7\text{C}$  团簇的初始结构, 我们引用了文献中的结构[8] [9], 图 1 给出三种  $\text{Al}_7\text{C}$  团簇的稳定结构。三个结构的几何构型比较类似, 都是六个 Al 原子构成一个三棱柱, 剩余的一个 Al 原子处在三棱柱的一个侧面, C 原子位于三棱柱内部。三个结构的键长和键角在表 1 中给出。表 2 列出了三个结构的结合能, 可见阳离子团簇的结合能最小, 由于阴离子团簇的几何结构发生较大的扭曲, 所以结合能最大。

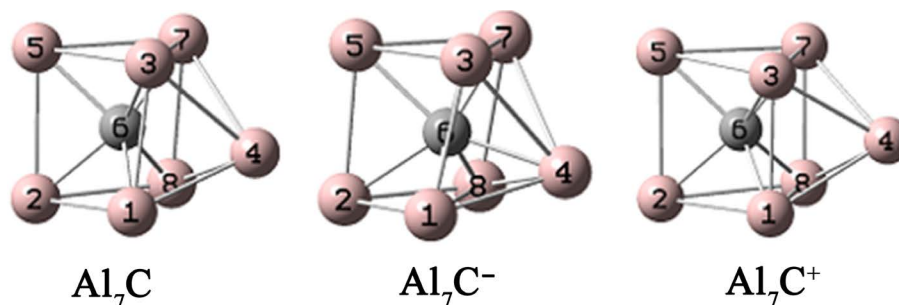


Figure 1. The stable structures of  $\text{Al}_7\text{C}$   
图 1.  $\text{Al}_7\text{C}$  的稳定结构

Table 1. The structural parameters of  $\text{Al}_7\text{C}$   
表 1.  $\text{Al}_7\text{C}$  团簇的结构参数

B3LYP/6-31G**	键长/Å			键角/°			
	Neutral	Anion	Cation	Neutral	Anion	Cation	
$r_{1-6}$	2.12	2.13	2.12	$\angle 412$	102.08	94.10	112.58
$r_{3-6}$	2.13	2.14	2.14	$\angle 435$	104.69	97.77	111.97
$r_{2-6}$	2.08	2.15	2.09	$\angle 431$	57.96	57.72	59.92
$r_{5-6}$	2.09	2.13	2.11	$\angle 357$	60.18	64.59	57.22
$r_{3-5}$	2.75	2.67	2.85	$\angle 537$	59.91	57.71	61.39
$r_{1-2}$	2.69	2.63	2.84	$\angle 128$	74.49	85.82	60.60
$r_{2-5}$	2.73	2.63	2.82	$\angle 218$	52.76	47.09	59.70
$r_{1-3}$	2.68	2.67	2.64	/	/	/	/
$r_{4-3}$	2.78	2.85	2.76	/	/	/	/
$r_{4-1}$	2.64	2.67	2.70	/	/	/	/

Table 2. Binding energy of  $\text{Al}_7\text{C}$  and  $\text{Al}_7\text{CNa}$  clusters (in eV)

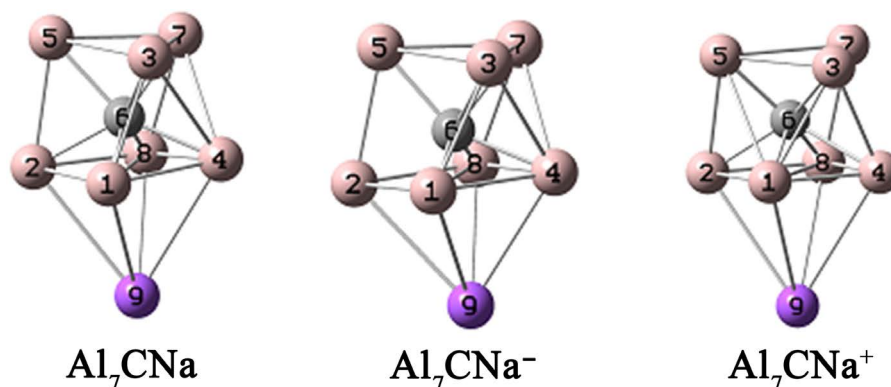
表 2.  $\text{Al}_7\text{C}$  和  $\text{Al}_7\text{CNa}$  团簇的结合能(单位: eV)

B3LYP/6-31G**	Neutral	Anion	Cation
$\text{Al}_7\text{C}$	-18.93	-21.85	-12.44
$\text{Al}_7\text{CNa}$	-2.01	-0.48	-2.25

#### 3.2. 碱金属修饰 $\text{Al}_7\text{C}$ 团簇的结构

根据文献给出的  $\text{Al}_7\text{CX}$  ( $X = \text{Li-Cs}$ ) 的结构[18], 再依据前期计算结果, 对  $\text{Al}_7\text{CNa}$  团簇的结构进行了

优化, 结构如图 2 所示。从图 2 可以看出, Na 原子引入后结合在三棱柱的下底面, 三棱柱侧面的 Al 原子有较小的下移, 结构的其他形变不是很明显。



**Figure 2.** Stable structure of Na decorated  $\text{Al}_7\text{C}$  clusters  
**图 2.** Na 修饰  $\text{Al}_7\text{C}$  团簇的稳定结构

结合能是判断团簇稳定性的一个很重要的指标, 我们定义  $\text{Al}_7\text{CNa}$  团簇的结合能为  $\text{Al}_7\text{CNa}$  团簇的能量与  $\text{Al}_7\text{C}$  团簇和 Na 原子的能量之差:

$$E_b = E(\text{Al}_7\text{CNa}) - E(\text{Al}_7\text{C}) - E(\text{Na})$$

从表 2 可看出  $\text{Al}_7\text{CNa}$  中性与阳离子的结合能比较接近均大于 2.0 eV, 而阴离子团簇的结合能仅为 0.48 eV, 明显小于中性以及阳离子的。从结合能的角度可以判定阳离子的稳定性最高, 阴离子的稳定性最差。对比  $\text{Al}_7\text{C}$  和  $\text{Al}_7\text{CNa}$ , 有一个很有意思的现象是它们的稳定性恰好相反。

### 3.3. 碱金属 Na 修饰 $\text{Al}_7\text{C}$ 团簇的电子结构

通过分析团簇的自然键轨道(NBO), 得到碱金属修饰后  $\text{Al}_7\text{CNa}$  上电子的分布, 表 3 是  $\text{Al}_7\text{C}$  和  $\text{Al}_7\text{CNa}$  中性、阴离子、阳离子团簇的能隙与 NBO 电荷。对于  $\text{Al}_7\text{C}$  团簇, Al 的 3p 电子往 C 原子转移, 且三种结构转移的总电子数目相同,  $\text{Al}_7\text{C}$  中性、阴离子和阳离子团簇中 C 原子上的电荷分别为 2.72、2.68、2.76 个电子。引入碱金属后的  $\text{Al}_7\text{CNa}$  团簇中, Al 的 3p 电子、Na 的 3s 电子向 C 原子转移, 鉴于碱金属最外层的电子向 C 原子转移, 7 个 Al 原子的 3p 轨道上失去的电子减少。通过表 3 可见, 修饰前后 C 原子上总电荷大致相同, 均在 2.70 个电子左右。 $\text{Al}_7\text{C}$  中阳离子的能隙最大为 2.65 eV, 中性、阴离子的分别为 1.34 eV、1.83 eV。相反, Na 修饰以后中性团簇的能隙最大为 2.60 eV, 阴离子与阳离子的能隙分别为 1.32 eV 和 1.16 eV。

**Table 3.** Energy gap and natural bond orbital (NBO) charges of  $\text{Al}_7\text{C}$  and  $\text{Al}_7\text{CNa}$  clusters

**表 3.**  $\text{Al}_7\text{C}$  及  $\text{Al}_7\text{CNa}$  的能隙和自然键轨道(NBO)电荷

		能隙(eV)	NBO 电荷(e)		
			Al	C	Na
$\text{Al}_7\text{C}$	Neutral	1.34	0.302~0.517	-2.722	-
	Anion	1.83	0.442~0.698	-2.684	-
	Cation	2.65	0.175~0.264	-2.755	-
$\text{Al}_7\text{CNa}$	Neutral	2.60	0.184~0.441	-2.811	0.758
	Anion	1.32	0.028~0.648	-2.673	0.759
	Cation	1.16	0.073~0.341	-2.695	0.583

### 3.4. H<sub>2</sub> 在 Na 修饰 Al<sub>7</sub>C 团簇上的物理吸附

关于 Al<sub>7</sub>、Al<sub>7</sub>C 团簇与小分子(如 H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>)的相互作用已有许多研究,我们前期的计算也表明 Al<sub>7</sub> 和 Al<sub>7</sub>C 对 H<sub>2</sub> 分子吸附非常弱,而且 H<sub>2</sub> 分子很容易被 Al<sub>7</sub> 团簇解离。当碱金属修饰后铝团簇的能隙发生了很大的变化,由于碱金属失电子能力较强,Al 原子失去的电子明显减少且电荷的分布有较大变化,因此小分子与修饰后团簇之间的相互作用发生显著改变。

研究 H<sub>2</sub> 分子与 Al<sub>7</sub>CNa 团簇相互作用时,吸附体的初始结构为 H<sub>2</sub> 分子按一定取向放置在 Na 原子周围。对不同初始结构使用 B3LPY/6-31g\*\* 进行全优化。H<sub>2</sub> 分子的平均吸附能为:

$$E_{ads} = [E(\text{Al}_7\text{CNa} + n\text{H}_2) - E(\text{Al}_7\text{CNa}) - nE(\text{H}_2)]/n$$

这里的  $E(\text{Al}_7\text{CNa} + n\text{H}_2)$  是 Al<sub>7</sub>CNa 体系和 H<sub>2</sub> 分子的总能量,  $E(\text{Al}_7\text{CNa})$  是 Al<sub>7</sub>CNa 体系的总能量,  $E(\text{H}_2)$  是一个 H<sub>2</sub> 分子的能量,  $n$  是 H<sub>2</sub> 分子数目。

图 3 是 H<sub>2</sub> 分子在 Al<sub>7</sub>CNa 团簇上的吸附结构, H<sub>2</sub> 分子最多吸附 4 个,以侧位方式吸附在 Na 原子周围。Al<sub>7</sub>CNa 中性团簇吸附一个和四个 H<sub>2</sub> 分子吸附能分别为 -0.046 eV、-0.025 eV。阴离子的吸附能最弱,仅为 -0.008 eV 和 -0.014 eV。阳离子的吸附能最高,分别达到了 -0.088 eV 和 -0.055 eV。Na 原子与 H<sub>2</sub> 分子之间的距离及 H-H 键长能直观的反应出吸附能的强弱,吸附能越大, H<sub>2</sub> 分子与宿主团簇之间的距离越小、H-H 键越长。

在研究 Na 原子修饰 Al<sub>7</sub>C 团簇对 H<sub>2</sub> 分子的吸附机理时,根据 NBO 电荷分析,Na 原子往 C 原子转移电荷,在 H<sub>2</sub> 分子接近带正电的 Na 原子时,Na 原子产生的静电场使得 H<sub>2</sub> 分子发生极化,在极化作用下 H<sub>2</sub> 分子会吸附于 Na 原子周围,并且吸附能较小,因此团簇对 H<sub>2</sub> 分子的吸附属于弱的物理吸附。

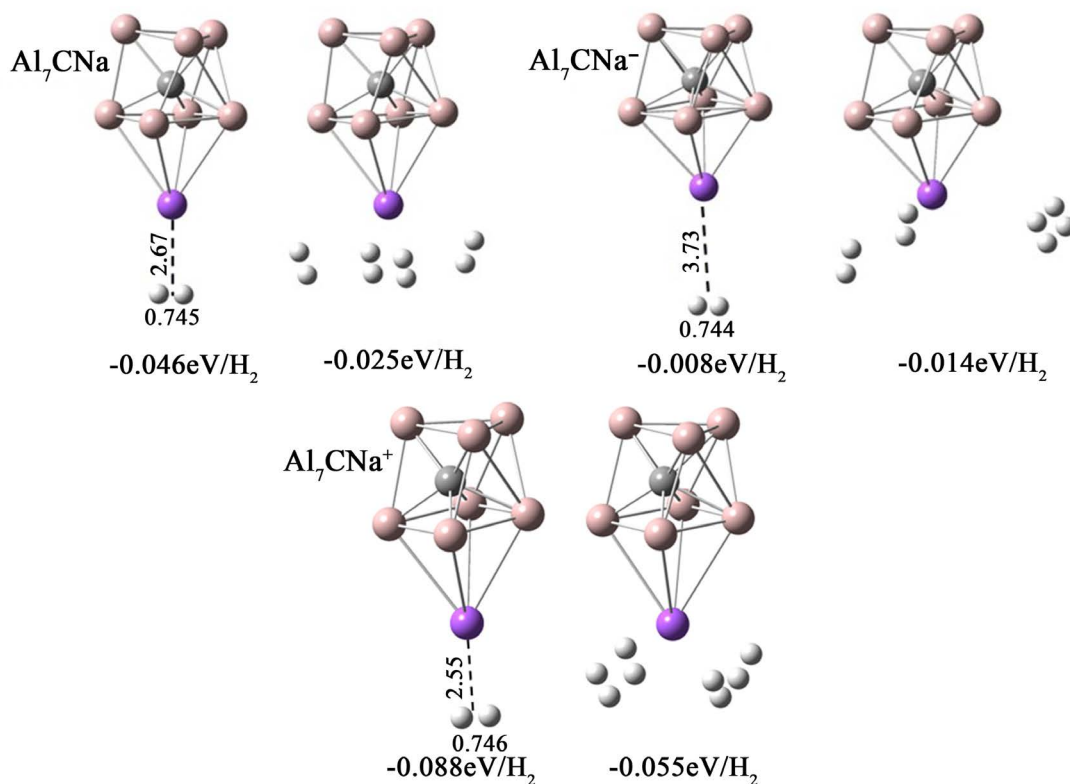


Figure 3. The stable adsorption structures of H<sub>2</sub> on Al<sub>7</sub>C

图 3. H<sub>2</sub> 分子在 Al<sub>7</sub>CNa 团簇上的稳定吸附结构



## 4. 总结

本文应用密度泛函理论在 B3LPY/6-31g\*\*水平上计算了 Al<sub>7</sub>C、Na 原子修饰的 Al<sub>7</sub>C 中性、阴离子、阳离子团簇的几何结构和电子结构。引入 Na 原子修饰后,对氢分子的吸附明显增强。Al<sub>7</sub>CNa 阳离子团簇对氢分子的吸附能为-0.088 eV,最多可吸附四个 H<sub>2</sub> 分子,平均吸附能为-0.055 eV。Al<sub>7</sub>CNa 团簇对氢分子的吸附都为弱的物理吸附。

## 基金项目

国家自然科学基金(11804264),新疆维吾尔自治区自然科学基金(2021D01B47),新疆理工学院校级科研项目(XLY1907)。

## 参考文献

- [1] Yang, H.H., Zhang, Y. and Chen, H.S. (2014) Dissociation of H<sub>2</sub> on Carbon Doped Aluminum Cluster Al<sub>6</sub>C. *The Journal of Chemical Physics*, **141**, Article ID: 064302. <https://doi.org/10.1063/1.4891860>
- [2] Akilan, R., Vinnarasi, S., Mohanapriya, S., et al. (2020) Adsorption of H<sub>2</sub> Molecules on B/N-Doped Defected Graphene Sheets—A DFT Study. *Structural Chemistry*, **31**, 2413. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01578-w>
- [3] Maatallah, M., Guo, M., Cherqaoui, D., et al. (2013) Aluminium Clusters for Molecular Hydrogen Storage and the Corresponding Alanes as Fuel Alternatives: A Structural and Energetic Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 5758-5767. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.015>
- [4] Arab, A. and Habibzadeh, M. (2015) Comparative Hydrogen Adsorption on the Pure Al and Mixed Al-Si Nano Clusters: A First Principle DFT Study. *Computational and Theoretical Chemistry*, **1068**, 52-56. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.06.021>
- [5] Ahlrichs, R. and Elliott, S.D. (1999) Clusters of Aluminium, a Density Functional Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 13-21. <https://doi.org/10.1039/a807713d>
- [6] Pino, I., Kroes, G.J. and Hemert, M.C.V. (2010) Hydrogen Dissociation on Small Aluminum Clusters. *The Journal of Chemical Physics*, **133**, Article ID: 184304. <https://doi.org/10.1063/1.3502493>
- [7] Upton, T.H. (1986) Structural, Electronic, and Chemisorption Properties of Small Aluminum Clusters. *Physical Review Letters*, **56**, 2168-2171. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.2168>
- [8] Ashman, C., Khanna, S.N. and Pederson, M.R. (2000) Reactivity of Al<sub>n</sub>C Clusters with Oxygen: Search for n New Magic Clusters. *Chemical Physics Letters*, **324**, 137. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00569-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00569-8)
- [9] Zhao, J.J., Liu, B.C. and Zhai, H.J. (2002) Mass Spectrometric and First Principles Study of Al<sub>n</sub>C Clusters. *Solid State Communications*, **122**, 543. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00210-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00210-7)
- [10] Ma, L., Li, J. and Chen, H. (2020) Adsorption and Dissociation of H<sub>2</sub> on Al<sub>4</sub>Si<sub>m</sub> (m = 2, 3, 4) Clusters. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **39**, e13337. <https://doi.org/10.1002/ep.13337>
- [11] Hamaed, A., Trudeau, M. and Antonellie, D.M. (2008) H<sub>2</sub> Storage Materials (22 KJ/mol) Using Organometallic Ti Fragments as σ-H<sub>2</sub> Binding Sites. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 6992-6999. <https://doi.org/10.1021/ja710288g>
- [12] Rodríguez-Quintana, R., Carbajal-Franco, G. and Rojas-Chávez, H. (2021) DFT Study of the H<sub>2</sub> Molecules Adsorption on Pristine and Ni Doped Graphite Surfaces. *Materials Letters*, **293**, Article ID: 129660. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129660>
- [13] Sun, Q., Jena, P., Wang, Q., et al. (2006) First-Principles Study of Hydrogen Storage on Li<sub>12</sub>C<sub>60</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 9741-9745. <https://doi.org/10.1021/ja058330c>
- [14] Liu, W., Zhao, Y.H., Li, Y., et al. (2009) Enhanced Hydrogen Storage on Li-Dispersed Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 2028-2033. <https://doi.org/10.1021/jp8091418>
- [15] 祁鹏堂, 陈宏善. Li 修饰的 C<sub>24</sub> 团簇的储氢性能[J]. 物理学报, 2015, 64(23): 355-361.
- [16] 秦彦军, 陈宏善, 马占林, 杨慧慧, 李斐. H<sub>2</sub> 在 Li 掺杂 Al<sub>7</sub>C<sup>+</sup> 上吸附的理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2014, 31(3): 414-418.
- [17] Becke, A.D. (1993) Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>

- [18] Ashman, C. and Khanna, S.N. (2000)  $Al_7CX$  ( $X = Li-Cs$ ) Clusters: Stability and the Prospect for Cluster Materials. *Physical Review B*, **62**, R16215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16956>
- [19] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., *et al.* (2004) Gaussian 03. Revision E.01. Gaussian Inc., Wallingford.