钙覆盖的富勒烯作为高存储容量的储氢材料

杨身园†

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

摘要 文章从理论上研究了轻碱土金属覆盖的富勒烯作为储氢介质的可行性. 基于第一性原理密度泛函理论计算,文章作者发现 Ca 和 Sr 在 C₆₀表面的吸附很强,并且倾向于形成单层覆盖. 这种强吸附归因于这类金属元素未占据的 *d* 轨道参与的一种独特的电荷转移机制. 电荷的重新分布在金属覆盖的富勒烯表面附近产生强电场,使得金属 – 富勒烯复合物成为理想的氢分子吸附中心. Ca₃₂C₆₀复合物的理论储氢质量百分比达到 8.4wt%,因此,在富勒烯 + 金属体系的储氢介质研究中,Ca 优于目前提出的所有覆盖富勒烯的金属元素.

关键词 储氢 富勒烯 金属覆盖 第一性原理计算

Calcium Coated Fullerenes for High-Capacity Hydrogen Storage

YANG Shen-Yuan *

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract We explore theoretically the feasibility of functionalizing carbon nanostructures for hydrogen storage, focusing on the coating of C_{60} fullerenes with light alkaline-earth metals. Our first-principles density functional theory studies show that both Ca and Sr can bind strongly to the C_{60} surface, and highly prefer monolayer coating. The strong binding is attributed to an intriguing charge transfer mechanism involving the empty d levels of the metal elements. The charge redistribution, in turn, gives rise to electric fields surrounding the coated fullerenes, which can now function as ideal attractors upon molecular hydrogen adsorption. With a hydrogen uptake of >8.4 wt% on $Ca_{32}C_{60}$, Ca is superior to all the recently suggested metals for metal coated fullerenes in hydrogen storage.

Keywords hydrogen storage, fullerenes, metal coating, first-principles calculations

寻找一种清洁、安全、高效的可再生能源是目前 科学研究的热点问题. 氢含量丰富 ,易于合成 ,对环 境友好 ,因而被认为是替代传统化石能源的最好能 源之一^[1]. 以氢作为汽车动力来源 ,可以减少汽油 消耗 ,减缓空气污染 ,降低温室气体排放. 实现这一 目标首先要解决的关键问题之一是氢的存储. 理想 的储氢材料应该具有较高的储氢容量. 美国能源部 提出的 2010 年目标是储氢质量密度达到 6 wt% ,体 积密度达到 45 kg/m^{3[2]}. 此外 ,氢的存储和释放需 要在常温常压下可逆地进行 ,这要求氢的吸附能大 约为 0.2—0.6 eV/H₂^[3]. 而这一吸附能恰恰落在典 型的物理吸附与化学吸附范围之外. 在过去十年中,碳基纳米材料是一种备受关注 的储氢候选材料^[4]. 全碳纳米材料化学性质不够活 泼,氢分子的物理吸附太弱,不满足实际应用的要 求. 人们在理论上提出了多种方法来提高碳基纳米 材料对氢分子的反映活性. 一种方法是在碳材料中 替代掺杂轻元素,例如 B 和 Be^[5]. 但是,一方面,实 验上很难精确控制替代掺杂^[6];另一方面,由于氢 分子的吸附依赖于氢分子与杂质原子间的轨道杂 化,导致每个杂质原子只能吸附一个氢分子,储氢容

^{2008 - 12 - 04} 收到

[†] Email syyang@ iphy. ac. cn

量非常低. 此外, Be 是一种剧毒的元素,不适于储 氢. 另一种方法是在碳材料表面掺杂过渡金属^[7-9] 或者碱金属^[10,11]. 但是,过渡金属非常活泼,会分解 第一个吸附的氢分子. 在损失部分活性之后过渡金 属才能以合适的吸附能吸附氢分子^[7-9],而氢分子 的分解会降低整个系统的可逆储氢容量. 更为严重 的问题是,过渡金属在碳材料表面上倾向于形成三 维团簇,而不是均匀地覆盖在表面上^[12,13]. 碱金属 比如 Li 在富勒烯表面上不会形成团簇,并且可以吸 附大量氢分子,但是对应的吸附能太低^[10,11]. 我们 在最近的一篇文章中指出,可以利用带电富勒烯产 生的电场对氢分子的极化作用来获得合适的吸附 能^[14].

基于密度泛函理论框架下的第一性原理计算, 本文研究了轻碱土金属覆盖的富勒烯作为储氢材料 的可行性^[15].我们发现,Be 和 Mg 在 C₆₀上的吸附很 弱,而 Ca 和 Sr 的吸附很强,并倾向于形成均匀单层 覆盖,与已有的实验观察一致^[16]. Ca 和 Sr 的强吸附 归因于金属元素未占据的 d 电子参与的一种独特的 电荷转移机制.电荷重新分布在金属覆盖的富勒烯 表面附近产生强电场,使得金属 – 富勒烯复合物成 为理想的氢分子吸附中心.由于氢分子在强电场下 的极化,吸附能可增强到大约0.4 eV/H₂.这对于实 际应用而言足够强,但又不至于分解氢分子.最终 Ca₃₂C₆₀复合物的理论储氢质量百分比达到8.4 wt%,因此,Ca 优于先前文献中考虑的其他所有用 于覆盖富勒烯的金属元素.

本文采用 VASP 软件包^[17]进行第一性原理计 算 其中交换关联势采用的是 Perdew – Wang 形式 的普适梯度近似(GGA)^{18]}. 对于某些结构,我们还 用 Ceperley – Alder 形式^[19]的局域密度近似(LDA) 进行计算. 我们选用缀加平面波(PAW)赝势^[20]来 描述离子实与价电子之间的相互作用. 平面波基矢 的能量截断选为 400eV ,只取单 Γ 点用于布里渊区 的 k 点抽样^[21]. 对于 MC₆₀和 Ca₃₂C₆₀,我们选取的立 方超原胞大小分别为 22 × 22 × 22 Å³ 和 30 × 30 × 30 Å³ 以保证复合物吸附氢分子后仍有足够大的真 空.除非特别说明,所有结构都完全弛豫,直到作用 于每个原子上的力小于 0.01 eV/Å. 我们还比较了 自旋极化计算与非自旋极化计算.对于碱土金属系 统,一般情况下自旋极化效应很小.而对于含有不饱 和 d 电子的过渡金属系统,正确描述金属原子间的 自旋相互作用非常重要.

我们首先研究单个碱土金属原子在 C₆₀表面的

吸附,考虑了4种不同的吸附位置,包括六碳环,五碳环,C-C单键和C-C双键.我们发现,Be和Mg 在富勒烯上的吸附很弱,它们距离富勒烯表面大约 3.5Å,吸附能约为0.06 eV,是典型的 van der Waals 相互作用.与此相对照,Ca和Sr最稳定的吸附位是 在六碳环上,吸附能约为1.3 eV,大约为Ti吸附能 的一半.这样的吸附强度足以维持Ca和Sr在富勒 烯上的均匀吸附,尤其是在高覆盖度的情况下^[22].

为了理解碱土金属在富勒烯上吸附行为的差 异 我们在图 1 中分析了 MC_{ω} 复合物(M = Be, Mg, Ca, Sr)的部分态密度 PDOS,其中金属原子吸附在 六碳环上. 图中还标出了 Coo最高占据态(HOMO)和 最低未占据态(LUMO)能级的对称性,分别为h。和 t₁₀. 由图 1(a)和(b)可见,对于 Be 和 Mg 的吸附,金 属原子和富勒烯基本上保持它们各自原有的态密度 特征,两者之间不存在轨道杂化. Be 和 Mg 的电离能 非常高,分别为7.65eV和9.32 eV^[23],这阻止了金 属向富勒烯传递电子,因此 Be 和 Mg 的 s 轨道位于 费米能级以下. 与此形成鲜明对照 ,Ca 和 Sr 与富勒 烯之间存在着较强的轨道杂化[见图 1(c)和(d)]. 一方面 金属原子将外层价电子转移到富勒烯上 对 应的 s 轨道位于费米能级之上,同时富勒烯的 t_{in}轨 道被部分填充. 另一方面,金属原子未占据的 d 轨道 扩展并劈裂 同时富勒烯将一小部分接收到的电荷 反转移到金属较低的 d 轨道上. 因此 ,金属 d 轨道被 部分填充,并与富勒烯 tu 轨道发生较强的杂化.由 金属 d 轨道参与的这种电荷转移/反转移机制是 Ca 和 Sr 能稳定吸附在富勒烯上的原因. 对于 Be 和 Mg ,它们价态之上的电子态是 p 态. 也就是说 ,Be 和 Mg 没有可利用的 d 态 因此它们无法通过上述的电 荷转移/反转移机制与富勒烯发生相互作用.

由于 Be 和 Mg 不能稳定吸附在富勒烯上,接下 来我们仅仅考虑 Ca 和 Sr. 之前质量谱测量数据表 明 32 个碱土金属原子(Ca,Sr 和 Ba)可以吸附在 C₆₀的 32 个六碳环和五碳环上,形成单层覆盖^[16]. 理论计算也支持 Ca 在 C₆₀上的强吸附^[22].这里我们 比较了 12 个 Ca 原子在 C₆₀上的不同构型,其中紧密 排列的二维单层结构是最稳定的结构:它的总能量 比三维团簇小 0.7 eV. 与过渡金属不同,碱土金属 在富勒烯上不形成大团簇.这一方面是由于碱土金 属的结合能与它们在富勒烯上的吸附能相差不多, 另一方面是由于结构匹配.碱土金属具有合适的大 小,使得富勒烯的每个面上恰好能放置一个碱土金 属原子^[16].



图 1 *MC*₆₀复合物(*M* = Be ,Mg ,Ca ,Sr)的 PDOS 图 ,这里金属原 子吸附在六碳环上.为了显示清楚 ,图中金属原子对应的 PDOS 放大了 3 倍. 所有图中黑色实线代表的是 C₆₀上的 PDOS ,即 60 个 C 原子上 PDOS 的总和

为了研究碱土金属覆盖的富勒烯的储氢性质, 我们首先计算了吸附在富勒烯表面上的单个碱土金 属原子与氢分子的相互作用,并与其他金属作比较. 表1中给出了氢分子在 $MC_{60}(M = Ca_{Sr}, Li)$ 上的吸 附结构和平均吸附能,对 Ca 还比较了 LDA 和 GGA 的计算结果.这里,氢分子平均吸附能的定义为 E_b =[$E(MC_{60})+N \times E(H_2) - E(NH_2 - MC_{60})]/N$,其 中 N 是氢分子数目.我们发现,Be 和 Mg 与氢分子 的相互作用非常弱,为典型的 van der Waals 作用 能,而 Ca 和 Sr 可以较强地吸附氢分子.根据前面的 分析,Ca 和 Sr 与富勒烯之间存在着较强的轨道杂 化和电荷转移,电荷在空间中的重新分布在金属原 子附近产生强电场,使得金属原子能够有效地极化 并吸附氢分子.在富勒烯上单个 Ca 或 Sr 原子最多 可以吸附 5 个氢分子,并且吸附能几乎不随 N 的变 化而变化,其中 GGA 得到的平均吸附能大约为 0.2 eV/H_2 ,而 LDA 的结果大约为 0.4 eV/H_2 .已知 GGA 低估氢分子吸附能,而 LDA 则高估吸附能^[5],我们 认为真实吸附能应该位于两者之间.除此之外,其他 相关物理量,例如氢分子键长、H 与 Ca 的间距等,随 N 的变化也很小.对于碱金属,氢分子的吸附能太 弱,持别是在氢分子覆盖度较高的情况下.

为了理解氢分子在不同 MCa 复合物上的吸附机 制 我们在图 2 中比较了单个氢分子吸附在 TiC₆₀和 CaCon复合物上的自旋极化部分态密度 PDOS 对应的 原子结构在左栏给出. 氢分子在过渡金属原子上的吸 附可用 Kubas 相互作用^[23]来描述. 简单地说 ,氢分子 将部分 σ 电子传递给 Ti 的 d 轨道 而 Ti 又将得到的 部分电子反转移给氢分子的 σ^* 轨道. 对于第一个氢 分子,电荷的转移/反转移较强,因而氢分子 σ 键被打 断 以原子形态吸附在 Ti 上,对应的吸附能为 1.04 eV/H, 如图 2(a)所示. 由于 Kubas 相互作用依赖于 氢分子与过渡金属原子之间的电荷转移 。氢分子吸附 能随 N 的增加变化较大^[7-9]. 而在 CaC_{ao}上 氢保持分 子形态 其 σ 轨道位于费米能级以下 ,与 Ca 或 C 轨 道也没有明显的杂化,如图 2(b)所示.氢分子在 LiC_{an}上的 PDOS 特征与 Ca 的情形类似. 我们还分析 了氢分子吸附引起的差别电荷密度 $\Delta \rho$ 其定义为 $\Delta \rho$ = p(H₂ - MC₆₀) - p(MC₆₀) - p(H₂)(见图2右栏). 由图可见 Ti 的 d 轨道和氢原子的 s 轨道相互作用, 而吸附在 Ca 原子上的氢分子被极化. 这证实了氢分 子在 Ca 上的吸附源于 Ca 原子附近的强电场对氢分 子的极化作用.



图 2 单个氢分子吸附在(a) TiC₆₀和(b) CaC₆₀复合物上的自旋 极化 PDOS 图. 对于 Ti 原子,图中只给出了 d 分量,氢的电子态 放大了 5 倍. 右栏给出的是差别电荷密度 $\Delta \rho$ 的等密度面,红色 和蓝色分别代表电荷增加($\Delta \rho > 0$)和电荷缺失($\Delta \rho < 0$).(a)和 (b)中所示的等电荷密度值分别为 ±0.2 e/Å³ 和 ±0.02 e/Å³

		1 H ₂		2 H ₂	3 H ₂	4 H ₂	5 H ₂
Ca(LDA)	0.197	_	0.413	0.396	0.415	0.376	0.385
(GGA)	0.141	0.194	0.222	0.214	0.233	0.206	0.204
Sr	0.110	0.178	0.200	0.192	0.202	0.181	0.179
Li	0.179	0.177	0.172	0.140	0.124	0.100	0.080

表 1 吸附在 MC_{60} 上(M = Ca Sr ,Li)的氢分子的结构和平均吸附能(单位为 eV/H_2). 对于 Ca 表中列出了 GGA 和 LDA 的计算结果; 对于其他几种金属 表中只给出了 GGA 的计算结果

由于 Sr 以及后面的碱土金属质量太重 ,无法实现较 高的储氢质量百分比,我们只考虑以 Ca 覆盖的富 勒烯 Ca₃₂C₆₀作为储氢介质. 我们选取的初始结构是 每个五碳环或六碳环中心上方各放置一个 Ca 原 子 弛豫后的结构如图 3(a)所示. 图中还给出了差 别电荷密度 $\Delta \rho$ 其定义为 $\Delta \rho = \rho (Ca_{32}C_{60}) - \rho (C_{60})$ -32 × p(Ca), 它表示的是 32 个 Ca 原子吸附在 Ca 上之后引入的电荷重新分布. 由图可见, 在每个 Ca 原子上,靠近富勒烯的一侧电荷密度增加(红色), 而另一侧电荷密度减少(蓝色),相当于形成一个局 域偶极矩. 与此同时 ,Ca 将两个价电子转移到富勒 烯上 因而被部分离子化.所有的这些电荷重新分布 导致 Ca 原子附近产生强电场,其径向分量如图 3 (b)所示.在氢分子所在的位置[图3(b)中的阴影 部分] 电场高达 ~ 2.4×10^{10} V/m 这样强的电场可 以有效地极化氢分子,获得理想的吸附能^[14].对于 碱金属系统 碱金属传递给富勒烯的电荷较少 因此 碱金属原子附近的电场比较弱 氢分子的吸附能也 比较小. 最后,我们在 Ca32 C60 上引入 92 个氢分子, 弛豫后的结构如图 3(c)所示.由 LDA 得到的平均 吸附能为~0.4 eV/H, 对应的储氢质量百分比达到 8.4 wt%.

综合以上所有计算我们得出,相对于其他金属 元素,以 Ca 覆盖的富勒烯作为储氢介质同时满足 以下条件(1)通过一种独特的电荷转移/反转移机 制,Ca 能均匀覆盖在富勒烯上而不形成三维团簇; (2)Ca 与富勒烯之间的电荷重新分布产生的强电场 使得 Ca 原子能够以合适的吸附能吸附氢分子而又 不会分解氢分子(3)在 Ca 覆盖的富勒烯上能够获 得较高的储氢容量.基于前面的第一性原理计算,我 们认为在利用 C₆₀进行储氢的研究,Ca 优于其他所 有用于覆盖富勒烯的金属元素.

致谢 本文的研究成果是与导师王恩哥、美国橡树



图 3 氢分子与 $C_{a_{32}}C_{60}$ 复合物的相互作用.(a)32 个 C_{a} 原子吸 附在富勒烯上引起的差别电荷密度等密度面图,图中所示的差 别电荷密度值为 $\Delta \rho = \pm 0.04 \text{ e/} \text{Å}^3$ 红色和蓝色分别代表电荷增 加($\Delta \rho > 0$)和电荷缺失($\Delta \rho < 0$)(b) $C_{a_{32}}C_{60}$ 复合物产生的电场 的径向分量.图中以富勒烯中心为坐标原点,以富勒烯中心指向 某一个 C_{a} 原子为正方向.竖直虚线表示 C_{a} 原子的位置,阴影部 分表示的是氢分子的位置范围(c) $(H_{2})_{92} - C_{a_{32}}C_{60}$ 复合物的 原子结构,对应的理论储氢质量百分比为 8.4 wt%

岭国家实验室张振宇、M. Yoon、C. Hicke 和 D. Geohegan 博士共同完成的. 本文的部分研究工作得到了国家自然科学基金委和中国科学院的资助.

参考文献

- $\left[\begin{array}{c} 1 \end{array} \right] \ \ \, Schlapbach L , Züttel A. Nature , 2001 , 414 \ :353$
- [2] http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/
- [3] Li J, Furuta T, Goto H et al. Phys., 2003, 119:2376
- [4] Dillon A C , Jones K M , Bekkedahl T A et al. Nature , 1997 , 386 :377
- [5] Kim Y H, Zhao Y, Williamson A et al. Phys. Rev. Lett., 2006, 96 :016102
- [6] McGuirem K , Gothard N , Gai P L et al. Carbon , 2005 , 43 :219
- [7] Zhao Y, Kim Y H, Dillon A C et al. Phys. Rev. Lett. ,2005 , 94 :155504
- [8] Yildirim T , Ciraci S. Phys. Rev. Lett. , 2005 , 94 :175501
- $\left[\begin{array}{c} 9 \end{array} \right]$ Yildirim T , íñiguez J , Ciraci S. Phys. Rev. B , 2005 , 72 \end{array} :

153403

- [10] Sun Q, Jena P, Wang Q et al. J. Am. Chem. Soc. ,2006,128 :9741
- [11] Chandrakumar K R S , Ghosh S K. Nano Lett. , 2008 , 8 :13
- [12] Zhang Y, Franklin N W, Chen R J. Appl. Phys. Lett. ,2000, 331 :35
- [13] Sun Q , Wang Q , Jena P et al. J. Am. Chem. Soc. ,2005 ,127 :14582
- [14] Yoon M, Yang S, Wang E et al. Nano Lett. 2007, 7:2578
- $\left[\ 15 \ \right] \ \ Yoon \ M$, Yang S , Hicke C $et \ al.$ Phys. Rev. Lett. , 2008 , 100

:206806 Zimmermann U Malinowski N, Näher U et al. Phys.

封面故事。

封面故事

Rev. Lett. , 1994 , 72 : 3542

1983,44 :C7-299

[16] Kresse G , Furthmüller. Phys. Rev. B , 1996 , 54 :11169

[17] Perdew J P , Wang Y. Phys. Rev. B , 1992 , 45 :13244

[19] Blöchl P E. Phys. Rev. B ,1994 , 50 :17953

[23] Kubas G J. J. Organomet. Chem. 2001, 635:37

[18] Ceperley D M , Alder B J. Phys. Rev. Lett. , 1980 , 45 : 566

[20] Monkhorst H J , Pack J D. Phys. Rev. B , 1976 , 13 :5188

[21] Gong X G , Kumar V. Chem. Phys. Lett. ,2001 ,334 :238
[22] Beigang R , Schmidt D , West P J. J. Phys. (Paris) , Colloq. ,

封面为由中国科学院国家天文台、中电集团 39 所联合研制的 40 米射电望远镜,位于中国科学院云南天文台(昆明东郊凤凰山),于 2004 年 3 月动工兴建 2006 年 5 月投入运行.40 米射电望远镜的主要任务,是接收嫦娥卫星下行的科学数据并参与完成对绕月卫星的精密测轨.

40 米射电望远镜是一台转台式卡塞格伦型天线,总重约360 吨. 天线主反射面直径40 米,由464 块铝合金实体单块面板和不锈钢网状单块面板构成,中央(直径26 米以内部分)由208 块实体单块面板构成,周边直径26 米至40 米部分则由256 块网状单块面板构成.正十六边形的天线中心体空间行架结构及其辐射梁、环梁构成天线的主反射体背架结构.40 米天线馈电采用后馈卡焦方式,焦长为13.2 米.直径4.2 米的双曲线副反射体由4 根与俯仰轴成45°方向对称布局的支撑柱支撑.

40 米射电望远镜工作在 S/X 频段 指向精度 30 角秒 ,最大转动速度为 1 度/秋(方位)和 0.5 度/秋(俯仰).

目前 40 米射电望远镜已经完成了嫦娥一号卫星的任务,不久将继续承担绕月探测工程后期任务及其他深空探测工作. 同时,作为一面中型口径射电望远镜,它也可以进行天文研究工作.如在脉冲星、分子谱线测量、活动星系核等诸多天体物理 领域,开展观测研究工作.还可以进行大地测量、地质板块监测等多方面的研究工作.

(中国科学院云南天文台射电天文研究组 汪敏)



北京欧普特科技有限公司严格参照国际通常规格及技术指标,备有完整系列的精密光学零部件(备有产品样本供参考) 供国内各大专院校 科研机构,试验室随时选用,我公司同时可为您的应用提供技术咨询.我公司可以提供美国及欧洲产的优 质红外光学材料,如硒化锌,硫化锌,多光谱硫化锌等.

- 光学透镜:平凸、双凸、平凹、双凹、消色差胶合透镜等.
- 光学棱镜:各种规格直角棱镜,及其他常用棱镜.
- 光学反射镜: 各种尺寸规格的镀铝, 镀银, 镀金, 及介质反射镜. 直径 5mm—200mm.
- 光学窗口 :各种尺寸规格 材料的光学平面窗口 ,平晶. 直径 5mm—200mm.
- 紫外石英光纤 进口紫外石英光纤 SMA 接口光纤探头 紫外石英聚焦探头.
- 国产滤光片 规格为直径 5mm—200mm.(紫外,可见 红外)及窄带干涉滤片.
- ●进口光学滤光片:长波通滤光片/短波通滤光片 波长 400—1000nm 窄带干涉滤光片

地 址: 知春路 49 号希格玛大厦 B 座#306 室 电话 010 - 88096218/88096217 传真 010 - 88096216 北京市 の址 :www.goldway.com.cn E-mail :kevinchen@ goldway.com.cn ,shinan@ goldway.com.cn ,zengan@ 海淀区 goldway.com.cn

联系人 陈锵先生 施楠小姐 ,曾安小姐 ,郑海龙先生

