

## 氢气在 Na-MAZ 和 Li-MAZ 沸石原子簇上的吸附

梁建明<sup>1</sup> 章日光<sup>2</sup> 赵强<sup>1</sup> 董晋湘<sup>1</sup> 王宝俊<sup>2,\*</sup> 李晋平<sup>1,\*</sup>

(<sup>1</sup>太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024; <sup>2</sup>太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论(DFT)的广义梯度近似(GGA)/PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)交换相关泛函和双数值基加  $p$  极化(DNP)基组对氢气分子在 Na-MAZ 和 Li-MAZ 沸石原子簇上的吸附进行了研究, 计算得到吸附复合物的平衡几何结构参数、振动频率以及吸附能等数据. 结果表明: MAZ 沸石中存在四个稳定的吸附位点, 分别为 SI', SI'', SII' 和 SII'' 位点; 氢气分子在 Na-MAZ 沸石的 SII'' 位点吸附时最稳定, 而在 Li-MAZ 沸石中, 氢气分子处于 SI'' 和 SII'' 位点时最稳定. 吸附能越大, 氢气分子键长越长, 振动频率减少也越多. Li-MAZ 沸石对氢气的吸附能力要明显强于 Na-MAZ 沸石的吸附能力, 理论上 Li-MAZ 沸石具有更高的氢气储量, 可能是一种潜在的储氢材料.

**关键词:** MAZ 沸石; 氢气; 吸附; 密度泛函理论; 广义梯度近似

中图分类号: O641

## Hydrogen Adsorption on Zeolite Na-MAZ and Li-MAZ Clusters

LIANG Jian-Ming<sup>1</sup> ZHANG Ri-Guang<sup>2</sup> ZHAO Qiang<sup>1</sup> DONG Jin-Xiang<sup>1</sup>  
WANG Bao-Jun<sup>2,\*</sup> LI Jin-Ping<sup>1,\*</sup>

(<sup>1</sup>Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China;

<sup>2</sup>Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province,  
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

**Abstract:** Hydrogen adsorption on zeolite Na-MAZ and Li-MAZ clusters was investigated using density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA) of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correction functional and the double numerical plus polarization (DNP) basis set. Equilibrium structural parameters, vibration frequencies, and adsorption energies were obtained and compared. The calculated results show that four stable adsorption sites are present on zeolite MAZ. They are designated SI', SI'', SII', and SII'', respectively. The most stable adsorption structure was hydrogen on the SII'' site of zeolite Na-MAZ and the hydrogen on the SI'' and SII'' sites of zeolite Li-MAZ were the most stable. We also found that larger adsorption energies indicate longer H–H bond distances and a lower vibration frequency shift. The adsorption ability of zeolite Li-MAZ toward hydrogen is stronger than that of zeolite Na-MAZ. Zeolite Li-MAZ has a higher theoretical hydrogen storage capacity and it may be a potential hydrogen storage material.

**Key Words:** Zeolite MAZ; Hydrogen; Adsorption; Density functional theory; Generalized gradient approximation

Received: January 20, 2011; Revised: May 9, 2011; Published on Web: May 23, 2011.

\*Corresponding authors. WANG Bao-Jun, Email: wangbaojun@tyut.edu.cn; Tel: +86-351-6018539. LI Jin-Ping, Email: jpli211@hotmail.com; Tel: +86-351-6010550.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20871090, 20976115, 20906066).

国家自然科学基金(20871090, 20976115, 20906066)资助项目

## 1 引言

氢能具有质量轻、燃烧热值高、清洁、无污染和可以再生等诸多优点,受到世界各国的广泛关注.<sup>1</sup> 氢能在大规模使用过程中,安全、高效的储存是关键技术之一.

在氢气储运方面,先后出现了高压气体储氢、低温液态储氢、氢化物储氢以及多孔材料储氢等方法. 高压储氢需要较厚的耐压容器,需消耗较大的体积压缩功,易泄漏和发生爆炸;低温液态储存是一种较为理想的储存方式,但需要消耗较多的电能且容器特殊,从而导致储存成本较高. 金属氢化物因金属的选择不同而优缺点各异,具有较好放氢动力学的金属储量有限,储量可观的释放条件相当苛刻.<sup>2</sup> 而在诸多的储存方法中,吸附是储放循环中最为简单快捷的一种方法.<sup>3</sup> 其中沸石作为一种重要的多孔晶体材料,具有规则而均匀的孔道结构,热稳定性突出,造价低廉,单位容积高,组分和结构可调控,对氢气吸放都较为容易,在氢气储存利用方面具有广泛的应用前景.<sup>4</sup>

近些年来,诸多实验研究发现沸石具有良好的储氢能力,并认为沸石储氢量与孔容、孔径、比表面积以及孔道内的阳离子有关.<sup>5-9</sup> Dong等<sup>5</sup>研究六类具有不同拓扑结构的沸石(NaA, NaX, Na-LEV, H-OFF, Na-MAZ, Li-ABW)时发现,氢气储量的高低与微孔容积的大小以及孔径尺寸是否符合氢气动力学直径有直接的联系. Zecchina等<sup>6</sup>研究H-SSZ-13沸石发现除了较大的孔容积以外,高比表面积和强极化位点也是提高沸石储氢能力的关键因素. 针对离子交换对沸石储氢量的影响,已有较多课题组对其进行了报道. Langmi等<sup>7</sup>研究了碱金属和碱土金属交换的X、Y、A以及Rho四类沸石的储氢能力,发现选择合适的阳离子交换能明显提高沸石储氢量. Jhung等<sup>8</sup>通过研究Y型沸石发现单位面积的氢气吸附量、吸附热、表面覆盖度以及微孔占据率随交换的金属阳离子电负性下降而逐渐上升. Li和Yang<sup>9</sup>通过研究低硅X型沸石(LSX)的储氢量认为LSX的储氢量主要与离子的半径以及裸露在外的离子密度有关, Li-LSX沸石比钠离子和钾离子交换的LSX沸石具有更高的储氢量.

然而,实验操作仅能从宏观上将氢气储量的增加与各要素的改变做近似关联,而量子力学却能从分子的结构变化、电子转移等微观结构上来更深层次地了解吸附位点对氢气的作用. 杜晓明和吴尔冬<sup>10,11</sup>

基于三维Ono-Kondo方程的格子密度泛函理论(LDFT)得到通用吸附等温方程,应用LDFT模型计算了氢气在A型和X型沸石上的单层或多层超临界吸附行为. Kang等<sup>12</sup>应用DFT方法对Li-FAU沸石的氢气吸附进行了研究,找到了四类稳定存在的吸附位点,并认为氢气的吸附能与Li-H键长、氢气电荷以及振动频率密切相关. Torres等<sup>13</sup>应用B3LYP/BSA方法研究了镁交换Chabazite沸石的吸氢性能,发现镁交换的Chabazite沸石具有较高的氢气吸附能( $-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),与实验测得的(Mg, Na)-Y型沸石的吸附能( $-17.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>14</sup>相近. Benco等<sup>15</sup>应用密度泛函理论研究了氢气在Mordenite沸石活性位上的吸附和解离,得到金属阳离子处在五元环周围有着更强的反应活性,且吸附能与金属离子的电负性、离子半径以及离子-沸石复合体的稳定性息息相关. Areán等<sup>16</sup>应用密度泛函理论和傅里叶变换红外(FT-IR)光谱法研究了氢气在Ca-A沸石中的吸附,发现钙离子能够在六元环和八元环周围稳定存在,且H-H振动频率以及氢气的吸附能计算值与FT-IR实验测量值相一致. 实验研究认为Na-MAZ沸石在77 K、1.6 MPa时储氢量可达1.64%(质量分数),<sup>5</sup>具备作为储氢材料的潜力,但是目前有关MAZ沸石吸附氢气的理论研究尚未见报道.

本文选择MAZ沸石作为研究对象,采用质量较轻的锂离子交换改性MAZ沸石与实验合成的Na-MAZ沸石作对比研究. 运用密度泛函理论方法考察了氢气分子与Na-MAZ和Li-MAZ沸石之间的相互作用,获得有关的吸附平衡构型、振动频率和吸附能等信息. 从分子水平理解氢气分子与MAZ沸石各吸附位点之间的作用机理,进一步对比在相同结构的条件下,不同阳离子与氢气分子相互作用的差异,由此为通过离子交换提高沸石储氢能力提供理论指导.

## 2 计算方法和模型

### 2.1 计算模型

图1(a)为MAZ沸石的结构示意图,晶体结构为六方晶系,每个单胞中含有36个T(Al或Si)原子(其中12个T1处于六元环位置,24个T2处于四元环位置)和72个氧原子.<sup>17</sup> MAZ沸石由十四面体的钠菱沸石笼组成,钠菱沸石笼的相互连接形成了孔径较宽的十二元环孔道(直径0.74 nm)和较狭窄的扭曲的八元环孔道(0.34 nm×0.56 nm). 为节约计算成本,本

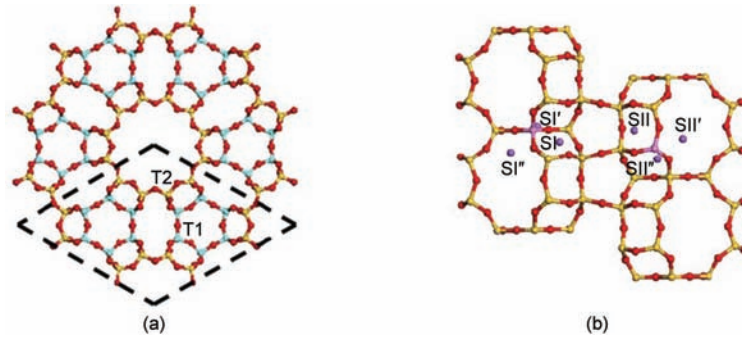


图1 MAZ沸石结构(a)及阳离子所处位置(b)示意图

Fig.1 Zeolite MAZ structure (a) with extraframework cation sites (b) denoted

文从超胞中截取出具有代表性的团簇结构作为计算模型. 在每个沸石原子簇中, 将T1或T2位置的硅原子用铝原子来取代, 骨架电荷由钠或锂离子来进行平衡. 在截取团簇结构的过程中, 需充分考虑两方面的因素: 一是T(Si或Al)原子所处位置的不同; 二是平衡骨架电荷的阳离子所处位置的不同. 综合考虑发现, 在铝原子取代硅原子的T1位置, 阳离子共有三个不同的分布位置, 分别位于桥联铝原子的四元环、六元环和八元环周围, 将这三个位点分别定义为SI、SI'和SI''. 在铝原子所取代的T2位置, 阳离子也存在三个不同的分布位置, 分别位于桥联铝原子的四元环、八元环和十二元环孔道周围, 将其分别定义为SII、SII'和SII'', 具体结构见图1(b). 原子簇外未饱和的硅原子自动进行加氢饱和, 形成Si—H键, 氢原子沿着与该Si原子成键的下一个O原子的方向, 且与Si原子之间的距离为0.148 nm(硅醇优化后的结果).<sup>18</sup>

## 2.2 计算方法

所有计算采用非限制性 Kohn-Sham 方法, 由 Materials Studio 4.4 软件包中的 DMol<sup>3</sup> 模块实现.<sup>19,20</sup> 采用基于广义梯度近似 GGA 的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 方法, 计算时各原子采用有效核赝势 (ECP), 波函数用双数值基加  $p$  极化函数展开 (DNP). 该计算精度与 Gaussian 软件中的 6-31G\*\* 基组相近, 在整个计算中选用此基组来获取测量值. 近年来, Govind 等<sup>21</sup> 检验了 DFT 方法在处理弱相互作用力中的计算精度, 应用 Dmol<sup>3</sup> 软件包中的 PBE/DNP/ $R_{\text{cut}}=0.4$  nm 的基组计算了两个甲醇分子以及两个水分子之间的氢键作用力, 甲醇和水的二聚体的计算结果分别为 24.24 和 23.83  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 计算结果能够较好地落在实验值 (19.23–24.66 和 19.65–25.50  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>22,23</sup> 的区间内. Kang 等<sup>12</sup> 应用 Dmol<sup>3</sup> 软件包中 PBE/DNP/ $R_{\text{cut}}=0.5$  nm 的基组计算了两个水分子

之间的氢键作用力, 计算结果为 19.65  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 也能够与实验值<sup>23</sup>较好地吻合. van den Berg 等<sup>24</sup>应用 GGA/PBE 泛函精确测算了团簇中氢气之间的相互作用关系, 得到了与实验值相吻合的结果. 这些都说明 GGA/PBE 泛函、DNP 基组能够较好地处理弱相互作用力. 基组的截断半径设置为  $R_{\text{cut}}=0.5$  nm, 将能量、梯度和位移的收敛阈值分别设定为  $2\times 10^{-5}$  Ha ( $1$  Ha= $2625$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $4\times 10^{-2}$  Ha $\cdot\text{nm}^{-1}$  和  $5\times 10^{-4}$  nm. 对所有模型结构中的 Al 原子及其周围相连的 4 组 O—Si 原子、阳离子和氢气分子进行优化, 其余部分固定, 这样既可以保持 MAZ 沸石的骨架结构, 又可使氢气分子在一定程度上进行结构调整.

吸附能  $\Delta E_{\text{Ads}}$  由式  $\Delta E_{\text{Ads}}=E_{\text{Complex}}-(E_{\text{Cluster}}+E_{\text{Hydrogen}})$  计算得到. 其中,  $E_{\text{Complex}}$ 、 $E_{\text{Cluster}}$  和  $E_{\text{Hydrogen}}$  分别为吸附复合物、沸石团簇结构和氢气分子的总能量.

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸附前结构

采用 GGA/PBE 方法及 DNP 基组对图 1(b) 中阳离子可能稳定存在的六类构型进行几何优化, 优化结果发现阳离子处于钠菱沸石笼四元环周围的构型不稳定, 较易迁移到八元环的周围, 由 SI 位点转变为 SI'' 位点. 同样, SII 位点较易转变为 SII' 位点. 通过几何优化仅找到四类阳离子稳定存在的结构, 即 SI'、SI''、SII' 和 SII''. 优化的平衡构型和结构参数分别见图 2 和表 1.

由表 1 可以得到, 在 Na-MAZ 和 Li-MAZ 沸石中, SI'、SI''、SII' 和 SII'' 四个吸附位点的 Na—Al 距离要明显长于 Li—Al 距离, 平均长约 0.040 nm. 同样, 阳离子与最邻近氧原子 (O1) 之间的距离也表现出相同的趋势, Na—O1 键长要比 Li—O1 键长平均长约 0.039 nm. 而两类沸石中的 Al—O1 距离与上述趋势相反, Na-MAZ 沸石不同位点的 Al—O1 距离比

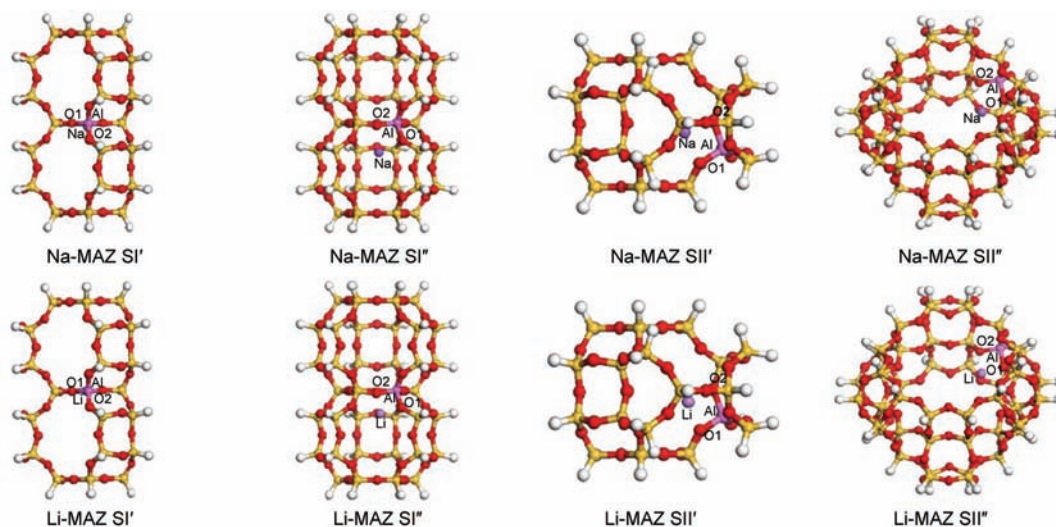


图2 优化后的Na-MAZ和Li-MAZ沸石原子簇结构图

Fig.2 Optimized geometries of zeolite Na-MAZ and Li-MAZ clusters

表1 Na-MAZ和Li-MAZ沸石原子簇的结构参数及Mulliken电荷分布

Table 1 Optimized geometrical parameters and Mulliken charges of zeolite Na-MAZ and Li-MAZ clusters

	Na-MAZ				Li-MAZ			
	SI'	SI''	SII'	SII''	SI'	SI''	SII'	SII''
$R_{M-Al}/nm$	0.3133	0.3055	0.3020	0.3076	0.2693	0.2634	0.2610	0.2647
$R_{M-O1}/nm$	0.2261	0.2256	0.2297	0.2321	0.1936	0.1929	0.1917	0.1932
$R_{M-O2}/nm$	0.2476	0.2380	0.2325	0.2393	0.1979	0.1934	0.1917	0.1939
$R_{Al-O1}/nm$	0.1767	0.1770	0.1778	0.1783	0.1783	0.1787	0.1797	0.1792
$R_{Al-O2}/nm$	0.1733	0.1741	0.1781	0.1770	0.1749	0.1757	0.1797	0.1803
$\theta(O1MO2)/(^{\circ})$	66.796	69.154	70.687	68.789	81.837	84.408	86.454	85.487
$\theta(O1AlO2)/(^{\circ})$	96.598	97.201	97.413	97.119	93.133	94.165	93.886	93.929
$q_M/e$	0.756	0.821	0.827	0.825	0.624	0.642	0.650	0.678
$q_{Al}/e$	1.303	1.305	1.298	1.290	1.351	1.358	1.353	1.345
$q_{O1}/e$	-0.933	-0.925	-0.931	-0.959	-0.931	-0.919	-0.936	-0.937
$q_{O2}/e$	-0.880	-0.899	-0.939	-0.926	-0.898	-0.909	-0.920	-0.952

M=Na, Li

Li-MAZ沸石中的Al—O1距离平均短约0.001 nm. 表1同样列举了阳离子以及铝原子与临近氧原子所形成的键角值, Na-MAZ沸石中的 $\theta(O1NaO2)$ 键角值小于Li-MAZ沸石中 $\theta(O1LiO2)$ 的键角值, 同一吸附位点, 大约相差 $15^{\circ}$ 左右. 同上述键角变化趋势相反, Na-MAZ沸石中的 $\theta(O1AlO2)$ 键角比Li-MAZ沸石中的 $\theta(O1AlO2)$ 键角大 $3^{\circ}$ 左右, 主要原因是Li-MAZ沸石中,  $\theta(O1AlO2)$ 形变率较高, 导致键角显著变小.

表1中给出了MAZ沸石原子簇模型中的部分原子的Mulliken电荷分布, 钠离子在各位点的电荷数要明显高于锂离子的电荷数, 与此相反, Na-MAZ沸石中铝原子的电荷数低于Li-MAZ沸石的铝原子电荷数. 由上面两种不同的趋势可知, 钠离子在平衡骨架电荷过程中, 由于具有较大的离子半径, 会有较

多的电子迁移到氧原子上平衡骨架电荷, 而锂离子自身离子半径小, 电子与原子核结合较紧密, 难以提供足够的电荷来平衡骨架电荷, 此时, Li-MAZ沸石中的铝原子将会失去较多的电荷用于保持骨架的电荷平衡.

### 3.2 吸附一个氢气分子的结构

采用上述参数和方法分别对Na-MAZ和Li-MAZ沸石吸附了一个氢气分子的团簇结构进行几何优化, 平衡结构见图3, 部分结构参数列于表2.

随着氢气分子的引入, 阳离子作为优先吸附位与氢气分子发生相互作用. 吸附氢气分子后, 阳离子与铝原子以及最邻近氧原子之间的距离略有增加. 对比吸附前后各沸石原子簇中Al—O1键的键长变化, 基本维持不变. 氢气分子在Na-MAZ和Li-MAZ沸石原子团簇的吸附, 引起骨架中铝及其桥联的氧

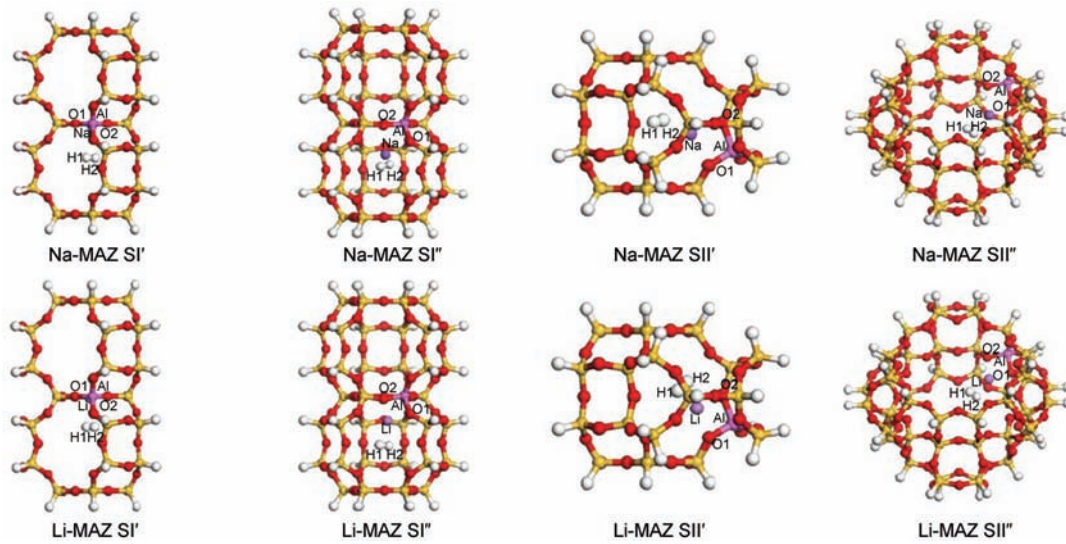


图3 氢气分子吸附在 Na-MAZ 及 Li-MAZ 沸石团簇结构中的稳定构型

Fig.3 Optimized geometries of the hydrogen adsorbed on the zeolite Na-MAZ and Li-MAZ clusters

表2 吸附氢气分子后 Na-MAZ 和 Li-MAZ 沸石原子簇的结构参数及 Mulliken 电荷分布

Table 2 Optimized geometrical parameters and Mulliken charges of hydrogen adsorbed on the zeolite Na-MAZ and Li-MAZ clusters

	Na-MAZ				Li-MAZ			
	SI'	SI''	SII'	SII''	SI'	SI''	SII'	SII''
$R_{M-Al}/nm$	0.3121	0.3064	0.3040	0.3076	0.2700	0.2633	0.2631	0.2669
$R_{M-O1}/nm$	0.2236	0.2269	0.2290	0.2321	0.1944	0.1935	0.1925	0.1944
$R_{M-O2}/nm$	0.2461	0.2386	0.2347	0.2393	0.1992	0.1939	0.1926	0.1955
$R_{Al-O1}/nm$	0.1766	0.1769	0.1778	0.1783	0.1782	0.1784	0.1796	0.1789
$R_{Al-O2}/nm$	0.1732	0.1740	0.1778	0.1771	0.1748	0.1754	0.1792	0.1803
$R_{M-H1}/nm$	0.2595	0.2544	0.2547	0.2469	0.2378	0.2076	0.2198	0.2106
$R_{M-H2}/nm$	0.2603	0.2502	0.2504	0.2467	0.2347	0.2057	0.2152	0.2108
$R_{H1-H2}/nm$	0.0751	0.0753	0.0753	0.0754	0.0752	0.0756	0.0754	0.0756
$\theta(O1MO2)/(^\circ)$	67.679	68.802	70.582	68.784	81.452	84.219	85.952	84.592
$\theta(O1AlO2)/(^\circ)$	97.123	97.180	97.804	97.097	93.327	94.469	94.063	93.850
$q_M/e$	0.707	0.773	0.787	0.772	0.565	0.548	0.571	0.600
$q_{Al}/e$	1.309	1.306	1.300	1.290	1.352	1.355	1.351	1.339
$q_{O1}/e$	-0.935	-0.921	-0.931	-0.957	-0.928	-0.914	-0.934	-0.937
$q_{O2}/e$	-0.882	-0.899	-0.939	-0.926	-0.896	-0.911	-0.915	-0.951
$q_{H1}/e$	0.016	0.002	0.001	0.027	-0.004	0.034	0.019	0.047
$q_{H2}/e$	0.027	0.044	0.041	0.029	0.062	0.066	0.064	0.051

M=Na, Li

原子发生一定的结构变形,  $\theta(O1AlO2)$  键角较吸附前略有增加, 而各沸石原子簇中的阳离子与邻近氧原子形成的夹角  $\theta(O1MO2)$ , 随着阳离子远离沸石骨架而逐渐减小。

考察不同吸附位点与氢气分子相互作用的强弱, 阳离子和氢气之间的距离以及氢气分子的键长都是重要参考标准。在 Na-MAZ 沸石中, SI'、SI''、SII' 和 SII'' 四个位点的 Na-H 的平均距离为 0.2599、0.2523、0.2525 和 0.2468 nm, SII'' 位点的 Na-H 距离最短; 而在 Li-MAZ 沸石中, 四个位点的 Li-H 的平

均距离分别为 0.2363、0.2067、0.2175 和 0.2107 nm, SI'' 位点的 Li-H 距离最短。且各吸附位点 Li-H 之间的距离要明显短于 Na-H 的距离。氢气分子的键长如表 2 所示, Na-MAZ 中 SII'' 位点 H-H 键最长, 为 0.0754 nm, Li-MAZ 中 SI' 和 SII'' 位点 H-H 键最长, 皆为 0.0756 nm。

氢气分子的吸附使阳离子的电荷数急剧下降, 钠离子的电荷相较于未吸附氢气分子之前下降了约  $0.040e-0.053e$ , 而锂离子电荷下降更为明显, 约为  $0.059e-0.094e$ 。沸石原子簇中阳离子电荷数的减少

表3 氢气分子的振动频率( $\nu$ )以及在各位点的吸附能( $\Delta E_{\text{Ads}}$ )

	Na-MAZ				Li-MAZ			
	SI'	SI''	SII'	SII''	SI'	SI''	SII'	SII''
$\nu/\text{cm}^{-1}$	4373.0	4369.7	4352.8	4346.2	4358.4	4304.0	4335.3	4308.6
$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	39.5	42.8	59.7	66.3	54.1	108.5	77.2	103.9
$\Delta E_{\text{Ads}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-16.07	-16.28	-16.41	-17.22	-16.96	-23.94	-19.06	-23.84

$\Delta\nu$ : vibrational frequency change before and after adsorption

直接导致沸石骨架对阳离子吸引能力的减弱,这就为吸附前后M—Al键长的变化提供了理论依据.表2中列出了氢气分子的电荷分布值,Na-MAZ沸石各个吸附位点的氢气电荷数分别为0.043e、0.046e、0.042e和0.056e;Li-MAZ沸石各个吸附位点的氢气电荷数分别为0.058e、0.100e、0.083e和0.098e.氢气电荷数的增加与阳离子电荷数的减少大致相等,由此可见,正是由于氢气分子的引入致使阳离子电荷发生较大的变化.氢气分子电荷数增加和阳离子电荷数减少的趋势都可以作为判断氢气分子与阳离子之间相互作用强弱的依据.因此,氢气分子在Na-MAZ沸石中的SII''位点与钠离子有着较强的相互作用;而氢气分子在Li-MAZ沸石中的SI''和SII''位点与锂离子相互作用较强.

### 3.3 氢气分子的振动频率分析

本工作计算得到的氢气分子的振动频率为 $4412.5\text{ cm}^{-1}$ ,而文献<sup>15</sup>报道值为 $4384.0\text{ cm}^{-1}$ ,两者之间存在大约0.65%的误差.这是由于GGA基组在计算时会高估氢气的振动频率所致.<sup>25</sup>由表3可知,在Na-MAZ沸石中各位点按照氢气分子振动频率变化( $\Delta\nu$ )大小的排序为SII''>SII'>SI''>SI'.Li-MAZ沸石中氢气分子在各吸附位点的振动频率按照变化大小的排序为SI''>SII''>SII'>SI'.比较两类不同阳离子类型MAZ沸石中氢气分子的频率变化,氢气在Li-MAZ沸石中的振动频率变化程度较其在Na-MAZ沸石中要大得多,直观地反映出氢气与不同吸附位点作用力的强弱.

### 3.4 吸附能

氢气分子在Na-MAZ及Li-MAZ沸石四个位点的吸附能数据见表3.由吸附能的强弱可知,在Na-MAZ沸石中,处于SII''位置的钠离子对氢气有着较强的作用力,各吸附位点对氢气分子的作用强弱顺序为SII''>SII'>SI''>SI',吸附能差异不大,最大仅相差约 $1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;而在Li-MAZ沸石中,处于SI''位点的锂离子与氢气分子的作用力较强,按吸附氢气分子的强弱排序为SI'' $\approx$ SII''>SII'>SI',各位点之间有较

大的差异,最大相差约 $7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .吸附能的大小与氢气键长的长短,振动频率变化的顺序完全吻合.与之前分析所得的结果一致,Li-MAZ沸石各位点对氢气的吸附能力要明显强于Na-MAZ沸石,一般要比Na-MAZ与氢气吸附能高 $6\text{--}7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右.

## 4 结论

采用密度泛函理论中的GGA/PBE方法研究了氢气分子在Na-MAZ和Li-MAZ不同沸石原子簇中的吸附前后的结构,得到如下结论:

(1) MAZ沸石中稳定存在四个吸附位点,分别为SI'、SI''、SII'和SII''位点.

(2) 在Na-MAZ沸石中,氢气较易吸附在SII''位点处,即十二元环周围,各位点吸附强弱的排序为SII''>SII'>SI''>SI',彼此之间吸附能差距不大.

(3) 在Li-MAZ沸石中,氢气较易吸附在SI''和SII''位点,即八元环和十二元环周围,各位点吸附顺序为SI'' $\approx$ SII''>SII'>SI',不同位点对氢气的吸附有较大的差异,吸附能最大相差 $7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

(4) Li-MAZ沸石对氢气的吸附能力要明显强于Na-MAZ沸石的吸附能力,理论上Li-MAZ沸石具有更高的氢气储量,可能是一种潜在的储氢材料.

## References

- (1) Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353.
- (2) Dai, W.; Luo, J. S.; Tang, Y. J.; Wang, C. Y.; Chen, S. J.; Sun, W. G. *Acta Phys. Sin.* **2009**, *58*, 1890. [戴伟, 罗江山, 唐永建, 王朝阳, 陈善俊, 孙卫国. *物理学报*, **2009**, *58*, 1890.]
- (3) Prasanth, K. P.; Pillai, R. S.; Peter, S. A.; Bajaj, H. C.; Jasra, R. V.; Chung, H. D.; Kim, T. H.; Song, S. D. *J. Alloy. Compd.* **2008**, *466*, 439.
- (4) Weitkamp, J.; Fritz, M.; Ernst, S. *Int. J. Hydrog. Energy* **1995**, *20*, 967.
- (5) Dong, J. X.; Wang, X. Y.; Xu, H.; Zhao, Q.; Li, J. P. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 4998.
- (6) Zecchina, A.; Bordiga, S.; Vitillo, J. G.; Ricchiardi, G.; Lamberti, C.; Spoto, G.; Bjørgen, M.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6361.

- (7) Langmi, H. W.; Book, D.; Walton, A.; Johnson, S. R.; Al-Mamouri, M. M.; Speight, J. D.; Edwards, P. P.; Harris, I. R.; Anderson, P. A. *J. Alloy. Compd.* **2005**, 404–406, 637.
- (8) Jhung, S. H.; Lee, J. S.; Yoon, J. W.; Kim, D. P.; Chang, J. S. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, 32, 4233.
- (9) Li, Y.; Yang, R. T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 17175.
- (10) Du, X. M.; Wu, E. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, 25, 549. [杜晓明, 吴尔冬. 物理化学学报, **2009**, 25, 549.]
- (11) Du, X. M.; Wu, E. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, 25, 1823. [杜晓明, 吴尔冬. 物理化学学报, **2009**, 25, 1823.]
- (12) Kang, L. H.; Deng, W. Q.; Han, K. L.; Zhang, T.; Liu, Z. M. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, 33, 105.
- (13) Torres, F. J.; Civalleri, B.; Terentyev, A.; Ugliengo, P.; Pisani, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1871.
- (14) Palomino, G. T.; Carayol, M. R. L.; Areán, C. O. *J. Mater. Chem.* **2006**, 28, 2884.
- (15) Benco, L.; Bucko, T.; Hafner, J.; Toulhoat, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 22491.
- (16) Areán, C. O.; Palomino, G. T.; Carayol, M. R. L.; Pulido, A.; Rubeš, M.; Bludský, O.; Nachtigall, P. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 477, 139.
- (17) Martucci, A.; Alberti, A.; Guzman-Castillo, M. L.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Microporous Mesoporous Mat.* **2003**, 63, 33.
- (18) Florián, J.; Kubelková, L.; Kotrla, J. *J. Mol. Struct.* **1995**, 349, 435.
- (19) Zhang, R. G.; Ling, L. X.; Wang, B. J.; Huang, W. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 6717.
- (20) Zhang, R. G.; Wang, B. J.; Ling, L. X.; Liu, H. Y.; Huang, W. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 257, 1175.
- (21) Govind, N.; Andzelm, J.; Reindel, K.; Fitzgerald, G. *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, 3, 423.
- (22) Szalewicz, K.; Jeziorski, B. From van der Waals to Strongly Bound Complexes. In *Molecular Interactions*; Scheiner, S. Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1997; p 3.
- (23) Novoa, J. J.; Sosa, C. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15837.
- (24) van den Berg, A. W. C.; Bromley, S. T.; Wojdel, J. C.; Jansen, J. C. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 155428.
- (25) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671.