

# LiNH<sub>2</sub> 储氢材料中间隙 H 与掺杂原子交互作用 对其释氢性能影响机理研究\*

路广霞<sup>1)</sup> 张辉<sup>1)†</sup> 张国英<sup>1)</sup> 梁婷<sup>1)</sup> 李丹<sup>1)</sup> 朱圣龙<sup>2)</sup>

1) (沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

2) (中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

(2010年11月25日收到; 2011年2月4日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的赝势平面波第一性原理方法, 研究了 LiNH<sub>2</sub> 缺陷及其掺杂原子交互作用对其释氢影响. 通过对其进行优化求得它们的局域最稳定结构并计算了含间隙 H 原子缺陷的 LiNH<sub>2</sub> 及其掺杂合金的结合能、间隙缺陷形成能、态密度和电荷布居. 结果表明: 系统结合能不能反映 LiNH<sub>2</sub> 及其掺杂合金的释氢性质; 平衡时, LiNH<sub>2</sub> 中有一定的间隙氢原子存在, Mg, Ti 掺杂使形成能大大降低, 大大增大了间隙氢的浓度. 间隙 H 原子在带隙引入了缺陷能级使带隙大大减小, 提高释氢能力. 间隙 H 原子导致 [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 中 N—H 原子间相互作用减弱, 容易释氢. 间隙 H 与 [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 中 N 存在共价作用, 可以解释 LiNH<sub>2</sub> 释氢反应中 NH<sub>3</sub> 的放出. 当存在掺杂时, N—H 键的键强不均衡, 部分较弱, 部分较强, 较弱的 N—H 键中 H 容易放出.

**关键词:** 储氢材料, 第一性原理, 缺陷, 释氢机理

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 88.30.R-

## 1. 引言

随着经济的快速发展, 使得一次性化石能源日渐枯竭, 而且这种能源对环境造成严重污染, 所以寻找可再生的绿色能源迫在眉睫. 氢能作为一种高能量密度、清洁的可再生绿色新能源, 其开发受到世界各国的高度重视<sup>[1]</sup>. 氢能的利用需要解决氢的制取、储运和应用问题, 而关键在于储氢技术. 近 10 多年来人们已经对气态、液态和固态三种方式下储氢进行了很多的研究. 气态方式由于需要兆帕级 (大于 35 MPa) 超高压的容器<sup>[2]</sup>, 在运输和使用过程中存在安全隐患. 液态贮氢方式的液化需要消耗的能量约占所贮存氢能的 25%—45%, 使得成本增高, 且使用条件苛刻<sup>[3]</sup>. 利用储氢材料与氢气发生物理或化学作用将氢气存储于固态材料的固态储氢方式, 能有效克服气、液两种储氢方式的不足, 且储氢容量高、安全、运输方便、易于操作, 特别适合于对储氢材料体积要求严格的情况, 如氢燃料电池

汽车 (氢能汽车) 的需要. 因此固态储氢方式成为今后储氢研究的重点. 国际能源组织提出的汽车燃料电池用储氢材料性能满足的目标是释氢温度低于 100 °C, 可逆储氢量 2010 年达到 6.0wt%, 2015 年达 9.0wt%<sup>[4]</sup>. Li-N-H 系储氢材料有许多优点: 储氢量大、质量轻、价格低以及资源丰富等. 然而, 较高的释氢温度以及相对较慢的吸放氢动力学等缺点限制了 Li-N-H 系储氢材料的实际应用. 为了避免这些缺点, 近年来许多研究者对多种元素替代和催化剂催化机理进行了研究并取得了一些成果, 但对于释氢, 任何材料都存在缺陷, 缺陷的存在对其储氢性能有影响, 缺陷与杂质复合体在放氢反应中可能起关键的作用. 人们对 NaAlH<sub>4</sub>, MgH<sub>2</sub> 材料的缺陷影响有过研究, 但目前对 Metal-N-H 储氢材料的缺陷研究的报道还很少. 因此研究缺陷对 Metal-N-H 储氢材料释氢性能影响机理具有重要意义. 该文应用基于密度泛函的第一性原理方法, 研究 LiNH<sub>2</sub> 储氢材料中间隙 H 及其掺杂原子交互作用对其释氢影响.

\* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA05Z105) 和辽宁省教育厅科学研究计划 (批准号: 2009S099, 2008511) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: huizhangking@sina.com

## 2. 计算模型和理论方法

### 2.1. 晶体结构

$\text{LiNH}_2$  的晶体结构<sup>[5,6]</sup>具有体心四方的结构,晶

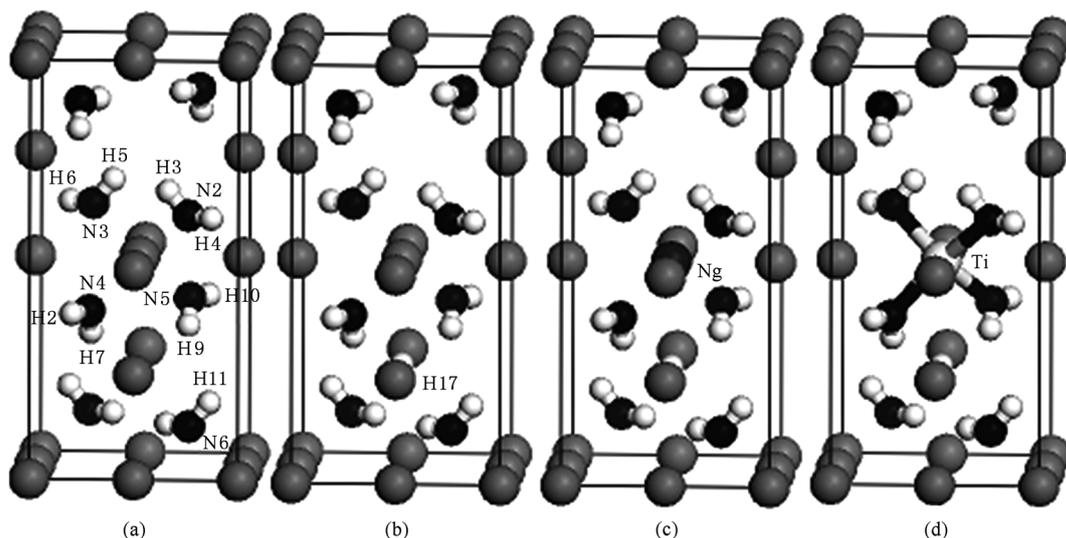


图1  $\text{LiNH}_2$ 、含氢缺陷及缺陷杂质复合体的  $\text{LiNH}_2$  晶体结构模型

### 2.2. 理论方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法<sup>[7]</sup>(CASTEP 软件包)计算. 计算中晶体波函数由平面波基组展开, 交换关联能<sup>[8]</sup>采用广义梯度近似<sup>[9]</sup>, 对正则条件进行弛豫的超软赝势<sup>[10]</sup>作为平面波基集. 自洽叠代(SCF)方法进行计算时, 采用结合 BFGS 共轭梯度方法的 Pulay 密度混合方案<sup>[11]</sup>处理电子弛豫. 对其进行优化求得它们的局域最稳定结构, 然后计算出体系的总能, 状态密度, 电子密度, 电荷布居等, 由此可讨论储氢材料的性质. 进行自洽计算时, 体系的总能量收敛值为  $2.0 \times 10^{-5}$  eV/atom. 优化结束时, 作用于每个原子上的力低于  $0.05$  eV/Å, 公差偏移小于  $2.0 \times 10^{-4}$  nm, 应力偏差小于  $0.1$  GPa. 计算中各原子外层电子的电子组态分别为 H  $1s^1$ ; Mg  $3s^2$ ; N  $2s^2 2p^3$ ; Li  $2s^1$ ; Ti  $4s^2 3d^2$ .

## 3. 结果分析与讨论

### 3.1. 结合能和缺陷形成能

晶体的结合能定义为组成晶体的  $N$  个原子在

格常数为  $a = b = 5.037$  Å,  $c = 10.278$  Å, 空间群为  $I-4$ ; 夹角  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . 图 1(a) 为  $\text{LiNH}_2$  的晶体结构模型, 含氢缺陷(图 1(b))及缺陷杂质复合体的晶体结构模型(图 1(c), (d))所示. 其中间隙 H 占位为  $(0.5, 0.5, 0.25)$ .

自由状态时与其组成的晶体在稳定状态时总能量之差<sup>[12]</sup>

$$E_b = (E_N - E_T)/N. \quad (1)$$

式中  $E_T$  为晶体的总能量,  $E_N$  为组成这块晶体的原子处于自由状态时的总能量,  $N$  为晶体中的原子数目. 可见结合能可以用来表征晶体的键合强度, 对于分析晶体的稳定性有着重要意义.

在一定温度下, 热平衡时间隙原子的数目  $N_i$  可通过热力学统计方法求出<sup>[12]</sup>, 为

$$N_i = N \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right). \quad (2)$$

$E_f$  是间隙原子的形成能, 可见形成能越大, 间隙原子的数目越少. 表 1 给出了  $\text{LiNH}_2$  及其掺杂体系存在间隙 H 原子缺陷时的结合能和形成能<sup>[13]</sup>. 从表 1 可以看出:  $\text{LiNH}_2$  中存在间隙 H 缺陷后, 其结合能有所降低. Mg 替代后其结合能比  $\text{LiNH}_2$  的低, 但比含间隙氢的  $\text{Li}_8\text{N}_8\text{H}_{17}$  高. Ti 取代 Li 使结合能变大, 甚至超过了纯净的  $\text{LiNH}_2$ , 说明 Ti 掺杂反而会使体系变稳定. 实验证明  $\text{TiCl}_3$  对  $\text{LiNH}_2$  有较好的催化效果, 而实验应用的  $\text{LiNH}_2$  材料中不可避免会存在一定数量的间隙氢原子, 可见结合能无法揭示此实验

现象<sup>[14]</sup>. 这可能是由于晶体的结合能是指晶体分解成孤立原子时需要的能量, 而我们现在研究的  $\text{LiNH}_2$ , 其释氢反应中不是所有化学键都断开, 只有部分键断开, 然后形成几种化合物或气体.  $\text{LiNH}_2$  中

间隙氢原子的形成能为正, 说明在晶体中平衡时有一定量的氢间隙原子.  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$  掺杂后, 形成能大大降低, 甚至变成了负值, 可见,  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$  掺杂大大增大了间隙氢的浓度.

表 1  $\text{LiNH}_2$  及其掺杂体系存在间隙 H 原子缺陷时的结合能和形成能

	$\text{LiNH}_2$	$\text{Li}_8\text{N}_8\text{H}_{17}$ (含 $\text{H}_{\text{间隙}}$ )	$\text{Li}_7\text{MgN}_8\text{H}_{17}$ (含 $\text{H}_{\text{间隙}}$ )	$\text{Li}_7\text{TiN}_8\text{H}_{17}$ (含 $\text{H}_{\text{间隙}}$ )
$E_b/\text{eV}$	4.849	4.727	4.757	4.866
$E_f/\text{eV}$		2.399	-0.657	-0.946

### 3.2. 态密度

态密度对于分析材料中的原子成键和材料特性有重要的意义. 为了分析杂质、缺陷对释氢性能的影响, 计算了  $\text{LiNH}_2$ 、含间隙 H 缺陷和杂质缺陷复合体的总态密度 (DOS) 及相应原子的分波态密度 (PDOS), 见图 2(a), (b), (c), (d) 所示. 图 2(a) 为  $\text{LiNH}_2$  态密度图, 从图可以看出, 其带隙约为 2.50 eV, 费米能级处于价带顶附近, 是典型的绝缘体. 图中费米能级与价带交叉是由于 CASTEP 给出态密度

图时将每个能级进行了高斯展宽. 图 2(b) 为含间隙氢原子的  $\text{Li}_8\text{N}_8\text{H}_{17}$  态密度图, 带隙约为 0.8 eV. 与图 2(a) 相比, 很明显间隙 H 原子在带隙引入了杂质能级, 此能级主要由 N(p), H(s) 电子成键形成, 可见间隙氢与 N 形成共价键, 但强度较弱 (能级较高). 间隙氢原子与 N 的作用一方面使其与  $[\text{NH}_2]^-$  中 H 的作用减弱, 使氢容易放出; 另一方面间隙 H 与  $[\text{NH}_2]^-$  中 N 产生共价作用, 可形成  $\text{NH}_3$ , 这可以解释  $\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$  释氢反应第一步为  $2\text{LiNH}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{NH}_3$ <sup>[15]</sup>. 很显然,  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$  使带隙显著变窄 (见图 2

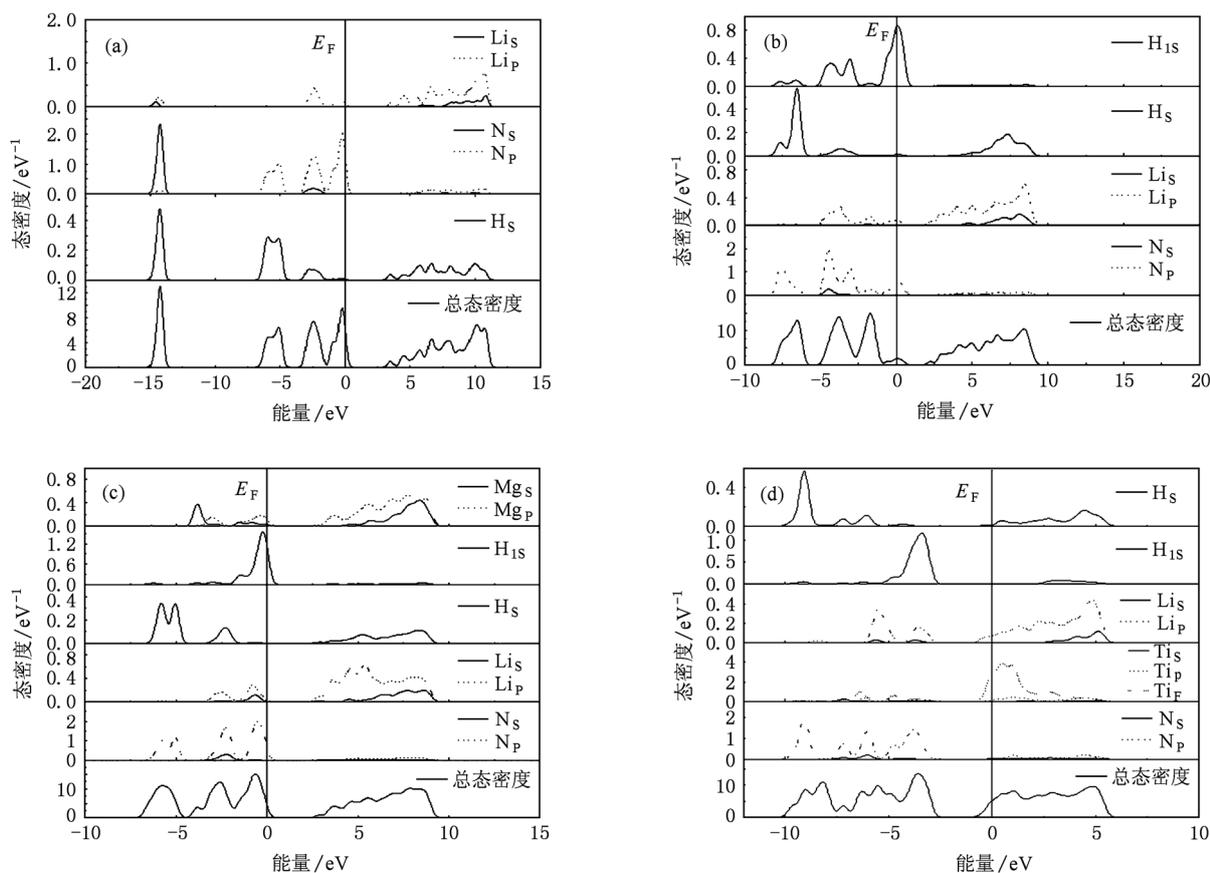


图 2  $\text{LiNH}_2$  (a)、含间隙 H 缺陷 (b) 及含杂质缺陷复合体 (c), (d) 的总态密度 (DOS) 及相应原子的分波态密度 (PDOS)

(c), 2(d), Mg 掺杂的带隙约为 2.20 eV, Ti 掺杂的带隙约为 1.8 eV). 文献[16]指出  $E_F$  能级处的价电子数  $N(E_F)$  与电子最高占有能级 HOMO 与最低空轨道 LUMO 的差值即能隙  $\Delta E_{H-L}$  的大小可被用来表征晶体与团簇结构稳定性的高低,  $N(E_F)$  越小或能隙  $\Delta E_{H-L}$  越大, 则晶体或团簇结构稳定性越高. Mg, Ti 使  $\text{LiNH}_2$  带隙显著变窄, 使  $\text{LiNH}_2$  的稳定性降低, 所以提高了  $\text{LiNH}_2$  的释氢性能. 此外 Ti 还使费米能级进入导带使得  $\text{TiCl}_3$  成为  $\text{LiNH}_2$  释氢反应的有效催化剂<sup>[6]</sup>. 从图 2(c) 和 (d) 可以看出, 由于 Mg, Ti 的掺杂, 间隙氢在带隙中能级降低, 可见掺杂和缺陷

的交互作用对释氢性能不利.

### 3.3. 电荷布居

电荷布居可以对原子间成键的强弱进行定量说明.  $\text{LiNH}_2$  缺陷的 N-H 原子间的电荷布居由表 2 给出, 可以看出  $\text{Li}_8\text{N}_8\text{H}_{17}$  部分 N—H 键的电荷布居数变小, 说明它们的 N—H 键相互作用变小, 容易释氢. 而  $\text{Li}_7\text{MgN}_8\text{H}_{17}$  和  $\text{Li}_7\text{TiN}_8\text{H}_{17}$  的部分 N—H 键的电荷布居部分变小部分变大, 说明有一部分 N—H 键作用力变小, 容易释氢; 部分 N—H 键相互作用变大, 使 N—H 键更稳定.

表 2  $\text{LiNH}_2$  及其掺杂体系存在间隙 H 原子缺陷时的电荷布居

	$\text{LiNH}_2$	$\text{Li}_8\text{N}_8\text{H}_{17}$ (含 H <sub>间隙</sub> )	$\text{Li}_7\text{MgN}_8\text{H}_{17}$ (含 H <sub>间隙</sub> )	$\text{Li}_7\text{TiN}_8\text{H}_{17}$ (含 H <sub>间隙</sub> )
N2—H3	0.82	0.82	0.83	0.71
N2—H4	0.83	0.81	0.77	0.82
N3—H5	0.82	0.81	0.81	0.72
N3—H6	0.83	0.82	0.78	0.84
N4—H8	0.83	0.82	0.82	0.85
N5—H9	0.82	0.82	0.87	0.81
N6—H11	0.82	0.79	0.78	0.78

## 4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法, 计算了含间隙 H 原子缺陷的  $\text{LiNH}_2$  及其合金的结合能、间隙缺陷形成能、态密度和电荷布居, 通过分析发现:

1. 结合能结果不能反映  $\text{LiNH}_2$  及其合金的释氢性质. 间隙氢原子的形成能结果表明  $\text{LiNH}_2$  晶体平衡时有一定量的氢间隙原子. Mg, Ti 掺杂使形成能大大降低, 可见 Mg, Ti 掺杂大大增大了间隙氢的

浓度.

2. 密度图结果表明间隙 H 原子在带隙引入了杂质能级使带隙大大减小, 提高释氢能力.

3. 电荷布居计算结果表明, 间隙 H 原子导致  $[\text{NH}_2]^-$  中 N-H 原子间相互作用减弱, 使得 H 容易放出. 间隙 H 与  $[\text{NH}_2]^-$  中 N 存在共价作用, 可以解释  $\text{LiNH}_2$  释氢反应中  $\text{NH}_3$  的放出. 合金元素的存在, 使得 N—H 键的作用力不均衡, 部分变小, 部分变大. 作用力变小的 H 容易放出, 这样就会加速  $2\text{LiNH}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{NH}_3$  的反应速度, 从而起到提高  $\text{LiNH}_2$  的释氢能力.

- [1] Lei Y Q 2000 *New Energy Materials* (Tianjin: Tianjin University Press) p28 (in Chinese) [雷永泉 2000 新能源材料 (天津: 天津大学出版社) 第 28 页]
- [2] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [3] Li S M, Huang Z P 1996 *Vacuum and Cryogenics* **2** 149 (in Chinese) [李式模、黄忠平 1996 真空与低温 **2** 149]
- [4] Fang S S, Dong Y D 2001 *Nature* **23** 259 (in Chinese) [方守狮、董远达 2001 自然杂志 **23** 259]
- [5] Song Y, Guo Z X 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195120
- [6] Zhang H, Qi K Z, Zhang G Y, Wu D, Zhu S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8077 (in Chinese) [张辉、戚克振、张国英、吴迪、朱圣龙 2009 物理学报 **58** 8077]
- [7] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [8] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 132441
- [9] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [10] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [11] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [12] Fang J X, Lu D 1980 *Solid State Physics* (Shanghai: Shanghai

- Scientific and Technology Press) p81 (in Chinese) [方俊鑫、陆栋 1980 固体物理学(上海:上海科学技术出版社)第 81 页]
- [13] Chen L J, Hou Z F, Zhu Z Z, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2230 (in Chinese) [陈丽娟、侯柱锋、朱梓忠、杨勇 2003 物理学报 **52** 2230]
- [14] Zhang H, Liu G L, Qi K Z, Zhang G Y, Xiao M Z, Zhu S L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 048601
- [15] Ichikawa T, Hanada N, Isobe S, Leng H, Fujii H 2004 *Phys. Chem. B* **108** 7887
- [16] Wang J, Wang G, Zhao J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035418

## Mechanism of the influence of the interaction between interstitial H atom and doped atom on the dehydrogenation performance of $\text{LiNH}_2$ \*

Lu Guang-Xia<sup>1)</sup> Zhang Hui<sup>1)†</sup> Zhang Guo-Ying<sup>1)</sup> Liang Ting<sup>1)</sup> Li Dan<sup>1)</sup> Zhu Sheng-Long<sup>2)</sup>

1) (College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

2) (State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(Received 25 November 2010; revised manuscript received 4 February 2011)

### Abstract

The first-principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory is used to investigate the mechanism of the influence of interaction between interstitial H atom defect and doped atom on the dehydrogenation performance of  $\text{LiNH}_2$ . We obtain the most stable structure of  $\text{LiNH}_2$  by geometrical optimization, and calculate the binding-energies, interstitial H atom defect formation energies, densities of states (DOSs), and electric charge populations for  $\text{LiNH}_2$  and doped  $\text{LiNH}_2$ . Studies show that the results of binding-energy cannot reflect the dehydrogenating properties of  $\text{LiNH}_2$  and doped  $\text{LiNH}_2$ . In equilibrium, there are a number of interstitial H atom defects; the formation energy of interstitial H atom defect is reduced by doping Mg and Ti, which increases the concentration of interstitial H atoms. Interstitial H atoms can induce the defect energy level in the gap, which reduces the width of the gap, and improves the dehydrogenation performance of  $\text{LiNH}_2$ . The strength of N—H bond in  $[\text{NH}_2]^-$  is weakened by interstitial H atom, so that hydrogen atoms in  $\text{LiNH}_2$  is relatively easy to release. The covalent bond between interstitial H atom and N atom of  $[\text{NH}_2]^-$  explains the escape of  $\text{NH}_3$  from the dehydrogenation reaction of  $\text{LiNH}_2$  system. The strengths of N—H bonds are not equal in doped  $\text{LiNH}_2$ , a part of N—H bonds are weaker, and other N—H bonds are strong, the hydrogen atoms are easy to release from weaker N—H bonds.

**Keywords:** hydrogen storage materials, first-principles calculation, defect, dehydrogenation mechanics

**PACS:** 71.15Mb, 71.20-b, 88.30.R-

\* Project supported by the National High Technology Research and Development of China (Grant No. 2009AA05Z105) and the Science Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province of China (Grant Nos. 2009S099, 2008511).

† Corresponding author. E-mail: Huizhangking@sina.com