

金属元素替代对 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 储氢材料释氢影响机理的第一性原理研究*

张辉¹⁾ 张国英^{1)†} 肖明珠¹⁾ 路广霞¹⁾ 朱圣龙²⁾ 张轶¹⁾

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4月27日收到; 2010年7月10日收到修改稿)

应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金属元素替代对 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 释氢的影响机理. 计算给出了结合能、电子态密度、密集数, 分析了结构的稳定性和原子间的成键情况. 结果表明: 晶体的结合能与 $(\text{Li}M)_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ ($M = \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Mg}$) 释氢性能没有直接的关联. 带隙的宽窄和带隙中是否存在杂质能级是决定 $(\text{Li}M)_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 储氢材料释氢性能的关键因素: 能隙越宽, 晶体中结合最弱的键上的电子被束缚得越强烈, 断开也就越难, 因此导致储氢材料释氢温度高; 元素掺杂在带隙中引入杂质能级, 使费米能级进入导带、化学键强度减弱, 从而使 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的释氢性质有所改善. 元素替代使 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的 N—H, B—H 键单位键长上的密集数减小, 改善了材料的释氢性能.

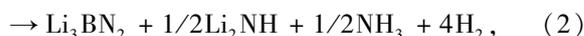
关键词: LiBNH 系储氢材料, 第一性原理, 元素替代, 释氢机理

PACS: 71.20.Ps, 71.15.Mb

1. 引言

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^[1,2]. 氢的储存主要有三种方式: 气态、固态和液态. 理想的固体储氢材料应满足储氢密度高, 释氢温度低, 且储放氢速度快. 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, 可逆储氢容量 2010 年达到 6.0 wt%, 2015 年达 9.0 wt%^[2]. 氢金属氢化物 (MgH_2 , 储氢量 7.6 wt%) 和络合物储氢材料 (NaAlH_4 , LiBH_4 , LiNH_2 等, LiBH_4 理论储氢量高达 18.5 wt%) 是两类有前途的高密度储氢材料, 但它们存在放氢温度高、吸放氢动力学性能差、 LiNH_2 反应会生成副产品 (NH_3) 且反应不可逆等缺点, 因此还不能进行实际应用. Pinkerton^[4] 和 Noritake^[5] 等人将 LiBH_4 和 LiNH_2 混合可形成新的化合物 $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ 和 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$, 理论上两化合物

可释放出 11.9 wt%, 8.9% 的氢气. 该反应方程式为



另外在 $\text{LiBH}_4 + 2\text{LiNH}_2$ 中添加 NiCl_2 可使放氢温度降低到 120 °C, 且氨气的释放量与 LiNH_2 比降低一个数量级. 可见, LiBNH 四元储氢材料无论在储氢量还是在释氢温度方面都有望达到国际能源组织提出的目标, 是一种有潜力的储氢材料. 尽管两种氢化物复合对提高实际储氢量和降低释氢温度都有益处, 但其放氢温度仍较高 (稳定放氢温度仍高于 100 °C), LiNH_2 和 LiBH_4 的反应是不可逆的, 在放氢过程中仍放出一定量的氨气, 最大的问题是复合储氢材料的吸放氢速度太慢. 针对这些问题, 要进一步降低其释氢温度和提高吸放氢速度, 就要降低 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 稳定性. Siegel 等人^[6] 通过第一性原理研究了 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的结构并计算了反应能, 初步揭示了 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 放氢动力学慢的机理. 但没有提出改

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA05Z105), 辽宁省教育厅科学研究计划 (批准号: 2009S099, 2008S11, 2007T165) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: Gy Zhang1965@sina.com

进的措施. 我们准备在此基础上研究 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的元素替代行为, 以期从理论上预测改善 LiBNH 四元储氢材料的方法.

2. 计算模型和理论方法

2.1. 晶体结构

$\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 晶体属立方晶系, 晶格常数 $a = 1.0656\text{nm}$, 空间群为 $I2_13/mnm$. 其结构参数见表 1^[7]. 我们首先按 $I2_13/mnm$ 空间群对称性建立 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 晶体模型, 在取用文献[7]中晶体结构参数时, 考虑到对称性要求, 有一些数据略做修改, 如: 将 N1 的 X 坐标由 0.2544 改为 0.25 等. 由于原子 Li1 占据概率约为 0.58, 所以 24 个 Li 原子我们要去掉 10 个, 而 Li2 位置上的 Li 原子占据概率约为 0.75, 要去掉 6 个. 这样 Li: B: N: H = 4: 1: 3: 10, 所

得到的原子结构见图 1(a). 为了研究金属元素替代对 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 稳定性影响, 用 Mg, Al, Ti, Ni 替代 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 中同一个 Li 原子, 图 1(b) 给出了 Ti 取代时的原子结构图.

表 1 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 晶体结构参数^[7]

原子	位置	占据概率	X	Y	Z
N1	12b	1.0	0.2544	0.0	0.25
N2	12b	1.0	0.7895	0.0	0.25
B	8a	1.0	0.0285	0.0285	0.0285
Li1	24c	0.58	0.1068	0.3775	0.1587
Li2	24c	0.75	0.3755	0.1493	0.3311
H1	24c	1.0	0.2783	0.0943	0.2333
H2	24c	1.0	0.7693	0.0962	0.2584
H3	8a	1.0	0.0883	0.088	0.088
H4	24c	1.0	-0.0326	-0.0327	0.0882

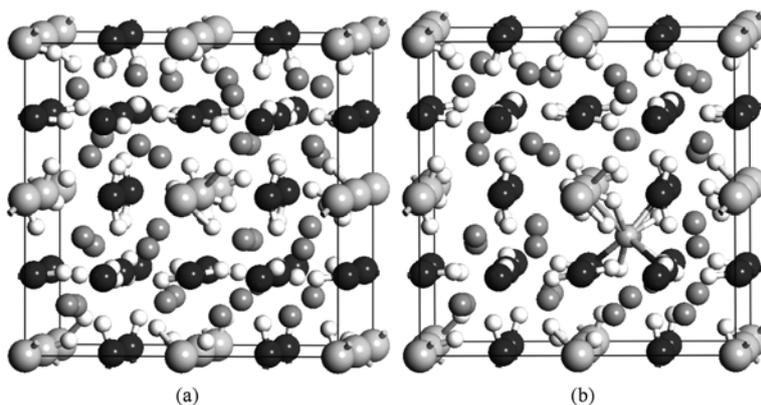


图 1 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ (a) 及其掺杂体系 (b) 的原子结构模型 (浅灰色大球为 B, 黑色球为 N, 深灰小球为 Li, 白色小球为 H, 浅灰带有长键的小球为掺杂 Ti)

2.2. 理论方法

采用基于密度泛函理论的赝势平面波第一性原理方法 (Castep 软件包)^[8], 交换关联能采用广义梯度近似 (GGA), 采用对正则条件进行弛豫的超软赝势^[9]作为平面波基集. 自洽迭代 (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^[10]处理电子弛豫. 先对模型的晶体结构进行完全的几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构. 优化结束时, 体系总能量的收敛值取 $5.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 作用每个原子上的力低于 0.1 eV/nm , 公差偏移小于 $5.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$, 应力偏差小于 0.2 GPa .

3. 结果分析与讨论

3.1. 结合能

晶体的结合能是指晶体分解成孤立原子时需要的能量, 可用来表征晶体结构的稳定性. 表 2 给出了 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 及其掺杂体系的结合能. 从表 2 可以看出只有镁掺杂可以使结合能降低, Ni, Al, Ti 都不能降低 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的稳定性. 然而实验证明 NiCl_2 对 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 有较好的催化效果, 可见结合能无法揭示此实验现象, 我们在研究 LiNH_2 储氢材料时曾得到相同的结论^[11,12]. 这有两种可能原因, 一是 NiCl_2 催

化作用不是通过 Ni 替位 Li 引起,而是由其它机理产生. 另外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 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 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.

表 2 系统的结合能

体系	结合能/(eV/atom)
$\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	4.2127
$\text{Li}(\text{Mg})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	4.1966
$\text{Li}(\text{Al})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	4.2687
$\text{Li}(\text{Ni})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	4.2514
$\text{Li}(\text{Ti})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	4.2743

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. 计算给出了 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$, LiNH_2 , LiBH_4 (图 2) 及 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 元素替代后 (图 3) 的总态密度 (TDOS) 及相应原子的分波态密度 (PDOS). 从图 2 可以看出, $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的能带结构存在价带和导带, 在 0.2 eV 到 2.5 eV 之间存在带隙, 具有典型的非金属特征. 价带顶主要由 Np 和 Lis 电贡献, 而导带底主要由 Lis, Bp, Hs 电子反键态贡献. 与 LiNH_2 和 LiBH_4 的态密度图比较, 可见 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 带隙区的电子结构由 LiNH_2 , LiBH_4 共同决定. 这与文献 [13] 的结果有所不同, Van de Wall 计算的结果是价带顶和导带底都来自于 Np 电子贡献, 所以得出的结论是 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 带隙区的电子结构主要由 LiNH_2 决定. -10 到 -9 eV 之间 B 和 H 有明显的共振, 在 -9 到 -2.5 eV 之间的成键键主要是 B, N, H 杂化共同贡献的. -2.5 到 0 eV 是 Li, N 电子贡献.

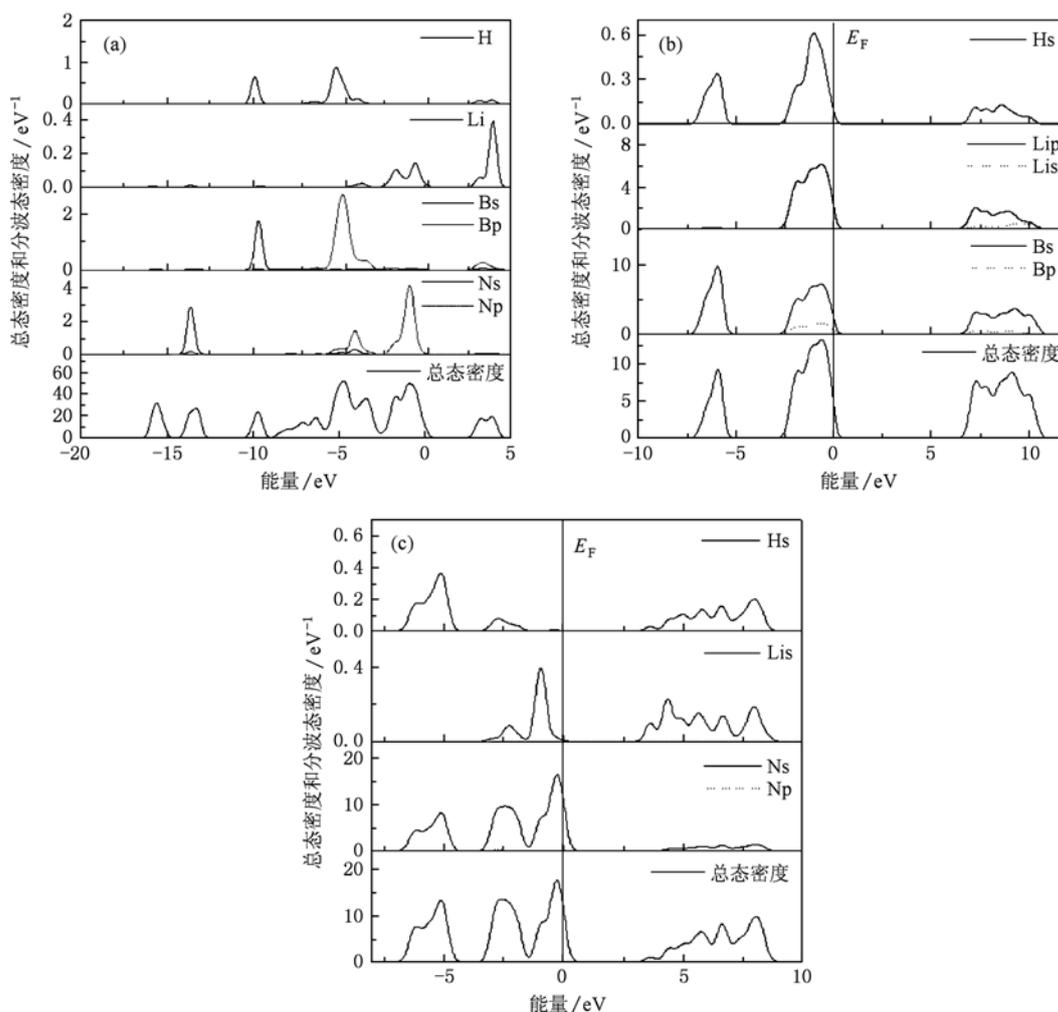


图 2 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$, LiBH_4 , LiNH_2 的总态密度和各原子的分波态密度

为了分析替代元素对 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 电子结构的影响, 计算了 $(\text{LiMg})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$, $(\text{LiTi})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$, $(\text{LiNi})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$, $(\text{LiAl})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的总态密度 (TDOS) 及相应原子的分波态密度 (PDOS), 见图 3. 图 3 中 4 个图都有两个明显的特征, 即费米能级都进入导带 (态密度绘图以费米能级为零点) 或位于导带底, 带隙明显变窄. 尤其是掺 Al 或 Ni 时, 带隙几乎被杂质能级充满, 表现出金属特性. 能隙越宽, 晶体中结合最弱的键上的电子被束缚得越强烈. 元素掺杂使带隙变窄, 储氢材料中结合最弱

的键变得更弱, 这样就降低了释氢温度. 仔细观察图 3 中各图, 发现掺杂 Mg, Al, Ni 元素后, 使原带隙中出现一小尖峰, 这使得 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的带隙大大降低, 使得 $\text{H}-\text{B}, \text{N}-\text{H}$ 或 $\text{Li}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Ni})-\text{B}(\text{N})$ 键建强减弱, 降低释氢温度, 从而使它们的释氢性质有所改善. 比较 $(\text{LiNi})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 和 $(\text{LiTi})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 态密度图, 可以看出, Ti 没能在带隙中引入杂质能级, 它对 $\text{H}-\text{B}, \text{N}-\text{H}$ 键强度的影响不如 Ni, 这可以解释 NiCl_2 催化剂比 TiCl_3 对 LiBNH 系储氢材料催化效果好.

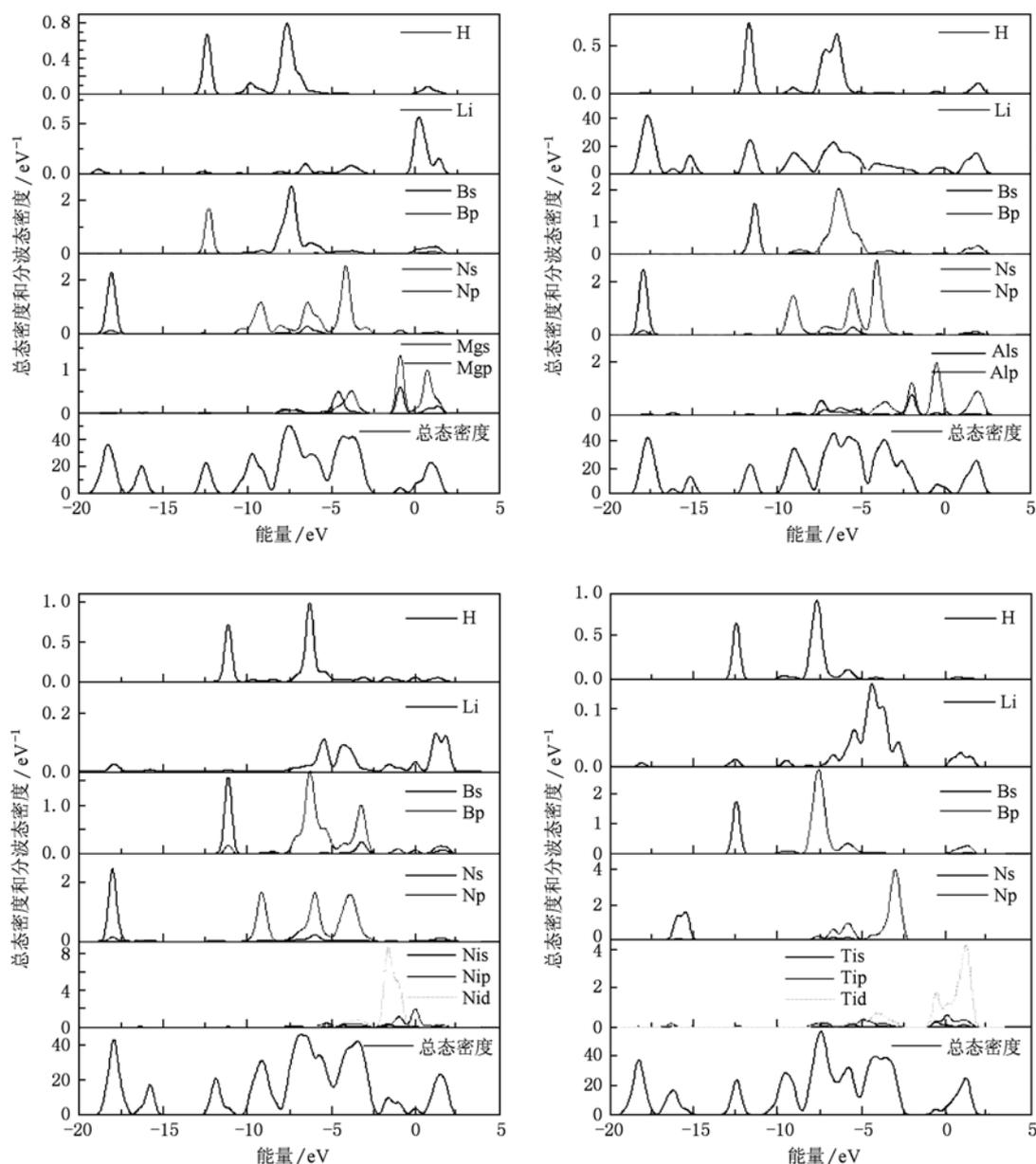


图 3 元素替代后的总态密度和原子的分波态密度

3.3. 单位键长上的密集数

表3 体系中原子间单位键长上的密集数(最弱键)

体系	B—H	N—H
$\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	0.8363	0.6712
$(\text{LiMg})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	0.7258	0.5851
$(\text{LiAl})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	0.7826	0.5664
$(\text{LiNi})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	0.6793	0.6303
$(\text{LiTi})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$	0.7539	0.6173

单位键长上的密集数可以对原子间成键的强弱进行定量说明,根据单位键长上的密集数的数值来判定原子之间成键的强弱.表3给出了各体系中最弱的B—H,N—H键的密集数.B—H,N—H键密集数为正,说明它们是强共价键;元素替代后各体系的N—H,B—H键单位键长上的密集数都有所减小,且 $(\text{LiAl})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的N—H单位键长上的密集数最小(为0.5664); $\text{Li}(\text{Ni})_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 中B—H键的密集数最小(为0.6793).另外,从表3还可以看出,Ni的替代不仅使B—H键上的氢原子容易放出,同时也可使N—H键上的氢比较容易放出,这可以解释 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 储氢材料应用 NiCl_2 催化效果最好的原因.

3.4. 与实验结果比较

在 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 中,实验研究发现Ni,Pd和Pt对释氢性能有效,而Ti,Fe和Zn无效^[13].从我们的计算结果可知,掺Ni后,Ni引起的杂质能级几乎充满带隙,使带隙大大降低;而Ti却没有在此外带隙中引入杂质能级.此外Ni不仅使B—H单位键长上的

密集数变得最小,也使Ni—H的密集数有所降低.因实验已经证明Ni对 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 有较好的催化效果,而Ti无效,故这些结果提供了与实验较好的关联.

4. 结 论

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Mg,Al,Ti,Ni替代元素对 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 释氢的影响机理,得出以下结论:

1. 晶体的结合能与 $(\text{Li}M)_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ ($M = \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Mg}$)释氢性能没有直接的关联.

2. 通过对态密度分析发现带隙的宽窄和带隙中是否存在杂质能级是决定 $(\text{Li}M)_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 储氢材料释氢性能的关键因素.能隙越宽,晶体中结合最弱的键上的电子被束缚得越强烈,断开也就越难.如 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 带隙最宽,因此它的释氢温度也最高.Mg,Al,Ni元素掺杂在带隙中引入杂质能级,使费米能级进入导带、化学键强度减弱,从而使 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 的释氢性质有所改善.Ti没能在带隙中引入杂质能级,它对H—B,N—H键强度的影响不如Ni,这可能是 NiCl_2 催化剂比 TiCl_3 对LiBNH系储氢材料催化效果好的原因.

3. 密集数分析发现,元素替代使 $(\text{Li}M)_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 各体系的N—H,B—H键单位键长上的密集数都有所减小,改善了材料的释氢性能.Ni的替代可使B—H和N—H键上的氢原子都容易放出,这也可解释 NiCl_2 对 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 储氢材料催化效果最好的原因.

- [1] Lei Y Q, Wang Q, Shi Y K 2000 *New Energy Materials* (Tianjin:Tianjin University Press) (in Chinese)[雷永泉、万群、石永康 2000 新能源材料(天津:天津大学出版社)]
- [2] Hu Z L 2002 *Hydrogen Storage Materials* (Beijing:Chemical Industry Press) (in Chinese)[胡子龙 2002 储氢材料(北京:化学工业出版社)]
- [3] 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]
- [4] Pinkerton F E, Meisner G P, Meyer M S, Balogh M P, Kundrat M D 2005 *Journal of Physical Chemistry B* **109** 6
- [5] Noritake T, Aoki M, Towata S, Ninomiya A, Nakamori Y, Orimo S 2005 *Appl. Phys.* A **80** 1409
- [6] Siegel D J, Wolverton C 2007 *Phys. Rev. B* **75** 014101
- [7] Noritake T, Aoki M, Towata S, Ninomiya A, Nakamori Y, Orimo S 2006 *Appl. Phys.* A **83** 277
- [8] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne A M C 2002 *J. Phys. Condens Matter* **14** 2717
- [9] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [10] Hammer B, Hansen L B, Norkov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [11] Zhang H, Qi K Z, Zhang G Y, Zhu S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8077[张辉、戚克振、张国英、吴迪、朱圣龙 2009 物理学报 **58** 8077]

[12] Zhang H, Liu G L, Qi K Z, Zhang G Y, Xiao M Z, Zhu S L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 048601 [13] Van de Wall C G, Hoang K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 214109

First-principles study on influence of alloying element substitution on dehydrogenation ability of $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ hydrogen storage materials*

Zhang Hui¹⁾ Zhang Guo-Ying^{1)†} Xiao Ming-Zhu¹⁾ Lu Guang-Xia¹⁾ Zhu Sheng-Long²⁾ Zhang Ke¹⁾

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 27 April 2010; revised manuscript received 10 July 2010)

Abstract

A first-principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory is used to investigate the dehydrogenation properties and the influence mechanism of $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ hydrogen storage materials. The binding energy, the density of states and the Mulliken overlap population are calculated. The results show that the binding energy of crystal has no direct correlation with the dehydrogenation ability of $(\text{Li}M)_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ ($M = \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Mg}$). The width of band gap and the energy level of impurity are key factors to affect the dehydrogenation properties of $(\text{Li}M)_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ hydrogen storage materials: the wider the energy gap is, the more strongly the electron is bound to the bond, the more difficultly the bond breaks, and the higher will be the dehydrogenation temperature. Alloying introduces the impurity energy level in band gap, which leads the Fermi level to enter into the conduction band and the bond to be weakened, thereby resulting in the improvement of the dehydrogenation properties of $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$. It is found from the charge population analysis that the bond strengths of N—H and B—H are weakened by alloying, which improves the dehydrogenation properties of $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$.

Keywords: hydrogen storage materials, first-principles calculation, element substitution, dehydrogenation

PACS: 71.20.Ps, 71.15.Mb

* Project supported by the National High Technology Research and Development of China (Grant No. 2009AA05Z105), the Science Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province of China (Grant Nos. 2009S099, 2008511, 2007T165).

† Corresponding author. E-mail: Gyzhang1965@sina.com