

## 单个钛原子储氢能力和储氢机制的第一性原理研究\*

卢金炼 曹觉先<sup>†</sup>

(湘潭大学物理系, 纳米物理和稀土发光研究所, 湘潭 411105)

(2011年11月19日收到; 2011年12月20日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了单个过渡金属钛原子吸附氢分子的物理机制. 研究表明, 单个钛原子最多能吸附 8 对氢分子, 吸附结构为对称的两个类金字塔型结构, 其平均吸附能为  $-0.28$  eV. 通过计算轨道能级和差分电荷密度分布, 分析决定吸附结构、吸附能大小以及吸附氢分子数目的内在物理机制. 研究表明, 钛原子的 4s 电子转移到 3d 轨道上, 从而产生较强的极化电场, 导致氢分子极化, 钛原子通过静电极化作用吸附氢分子. 本文的研究将对设计高密度储氢材料有一定的指导作用.

**关键词:** 储氢机制, 吸附能, 吸附结构, 第一性原理

**PACS:** 88.30.R-, 82.20.Wt

## 1 引言

氢是最具希望的绿色新能源之一, 如何安全高密度储存氢能已成为世界各国的重要课题. 近几年碳纳米结构材料因其比表面积大、单位体积质量轻等优势被广泛用于研究储氢材料<sup>[1-6]</sup>. 2005年 Yildirim 和 Ciraci<sup>[7]</sup> 率先发现过渡金属钛原子修饰单壁碳纳米管的新型储氢材料, 储氢质量密度达到 8 wt%. 这种材料与传统材料不同, 钛对氢分子的作用是介于物理反应和化学反应之间, 其平均吸附能为  $-0.54$  eV (理想储氢吸附能范围是  $-0.2$ — $-0.6$  eV), 满足在常温常压下储存氢的要求, 从而引发了众多学者对这种新型储氢材料的研究. Yildirim 等<sup>[8,9]</sup> 把钛原子分散在其他衬底材料上, 如  $C_{60}$ , 碳链和石墨片, 研究得到其储氢质量密度分别是 6.5 wt%, 13.3 wt% 和 7.8 wt%, 氢分子平均吸附能分别为  $-0.49$ ,  $-0.55$  和  $-0.35$  eV. Lee 等<sup>[10]</sup> 2007 年报道了在聚乙烯上掺杂钛原子和钪原子, 平均每个金属原子可以吸附 5 对氢分子, 储氢质量密度高达 12 wt%, 平均吸附能是  $-0.3$  eV. 2011

年 Guo 等<sup>[11]</sup> 研究了钛原子替换  $C_{60}$  上的碳原子来吸附氢分子的材料, 储氢密度是 7.7 wt%, 平均吸附能是  $-0.24$  eV. 钙、锂、镍等金属也常被用来作为吸附剂, 分散在各种纳米结构材料上进行储氢研究<sup>[12-19]</sup>. 综合来看, 这些储氢材料主要是借助于过渡金属如钛原子等吸附氢来达到储存氢能的目的, 而衬底材料如碳纳米管、石墨片、 $C_{60}$  等只起到分散金属原子的作用, 对其储氢量并没有很大的影响, 即每个钛原子最多吸附 4 对氢分子. 有趣的是, 在不同衬底上, 钛原子几乎以相同的结构吸附氢分子且其吸附能大致相同. 这些研究预示, 针对这些储氢材料, 储氢量的大小完全取决于钛原子本身的储氢能力. 那么储氢量的大小、氢分子的吸附结构和吸附能的大小究竟由什么因素决定呢? 要探索其中的奥秘, 必须深入分析钛原子与氢分子之间的相互作用机制, 以此在理论上指导寻找理想的储氢材料.

目前关于过渡金属吸附氢分子的机理主要有以下几种理论模型: 18 电子模型<sup>[20]</sup>, Dewar-Chatt-Duncanson (DCD) 模型<sup>[21,22]</sup> 和静电吸附模型<sup>[23]</sup>. 尽管 18 电子模型能很好地解释吸附一定数量的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11074212) 和湖南省教育厅青年项目 (批准号: 10B104) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: jxcao@xtu.edu.cn

氢分子可达到稳定结构,但不能预测体系最大储氢量.事实上,很多研究模型与18电子模型相违背<sup>[24-27]</sup>.DCD模型认为钛原子的d轨道电子与氢分子的s电子杂化形成成键轨道和反键轨道,因而通过杂化作用吸附氢分子.研究表明<sup>[21,22]</sup>,当氢分子以原子形式被吸附时,其氢原子确实与钛原子间发生轨道杂化,这样氢原子与钛原子间相互作用很强,不利于氢的释放.而当氢分子以分子形式被吸附时,研究表明<sup>[28]</sup>氢分子的s轨道位于费米面下 $-10\text{ eV}$ 附近,而钛的d轨道位于费米面下 $-2\text{ eV}$ 附近,其轨道能级相差如此之大,氢分子与钛原子之间的相互作用不可能单纯地通过轨道杂化实现.静电吸附模型显示过渡金属通过静电作用吸附氢分子.

为深入分析过渡金属元素与氢分子间的相互作用机制,我们以钛原子为例,通过第一性原理软件包DMol<sup>3</sup>系统地研究了单个过渡金属钛原子吸附氢分子的过程、吸附氢分子的数量以及与氢分子间的相互作用机制.研究表明,单个钛原子最多能吸附8对氢分子,其吸附能为 $-0.28\text{ eV}$ .通过分析轨道能级、差分电荷密度分布,阐明了钛原子是通过静电极化来吸附氢分子的,而且氢分子间存在的长程相互作用进一步降低了其结合能.通过分析钛的原子轨道轮廓图,发现氢分子的吸附结构和吸附量的大小取决于电荷在钛原子3d轨道的分布.本文的研究从根本上阐述了氢分子与钛原子的相互作用机制,且通过分析电荷的轨道排布,得到了决定氢分子分布和氢分子数量的基本因素.这些研究可为实验设计高密度储氢材料奠定理论基础.

## 2 计算方法

所有计算均采用基于密度泛函理论<sup>[29]</sup>的DMol<sup>3</sup>程序包,电子交换关联能采用广义梯度近似<sup>[30]</sup>和PBE<sup>[31]</sup>泛函,在double numerical plus polarization (DNP) 基组下,钛氢体系有限基集的截止半径为 $4.5\text{ \AA}$ ,计算自由氢分子时取 $3.0\text{ \AA}$ .对核处理方式采用all electron,体系自旋不受限制.在结构优化中,允许氢分子从各个角度和不同方向靠近钛原子.优化收敛标准设置为:体系总能量收敛值取 $10^{-7}\text{ Ha}$ ,原子的最大作用力为 $2\times 10^{-3}\text{ Ha/\AA}$ ,公差偏移小于 $5\times 10^{-4}\text{ nm}$ .

## 3 结果分析和讨论

### 3.1 吸附形式

过渡金属可以和氢分子发生化学反应(形成共价键)或者物理反应.为探讨氢分子与金属钛原子的反应过程,假定氢分子从无限远处逐步靠近金属原子,其结合能曲线如图1所示.图中距离定义为氢分子中心到钛原子间距离,如图1中插图所示.图1表明,当氢分子靠近钛原子时,钛原子首先通过静电相互作用吸引氢分子,从而使结合能逐步降低而达到吸附点A.此时,氢分子键长为 $0.8\text{ \AA}$ 而Ti—H键长为 $2.01\text{ \AA}$ ,结合能为 $-5.7\text{ eV}$ .当氢分子进一步靠近钛原子时,其结合能将升高,越过约为 $0.51\text{ eV}$ 的势垒后达到稳定吸附位置B点.这时H—H之间的距离为 $2.92\text{ \AA}$ ,Ti—H键长为 $1.77\text{ \AA}$ ,结合能是 $-6.5\text{ eV}$ .图1显示,氢分子和钛原子存在两种吸附类型:1)A点,氢分子以分子形式被吸附;2)B点,氢分子以原子形式被吸附.由于后者吸附能大,不适合常温常压下氢分子的吸附与释放.考虑到从分子吸附到原子吸附存在 $0.51\text{ eV}$ 的势垒,在常温常压下,氢分子将大部分以分子吸附的形式附着在钛原子周围,因此在此后的计算中,本文主要考虑分子形式的吸附.

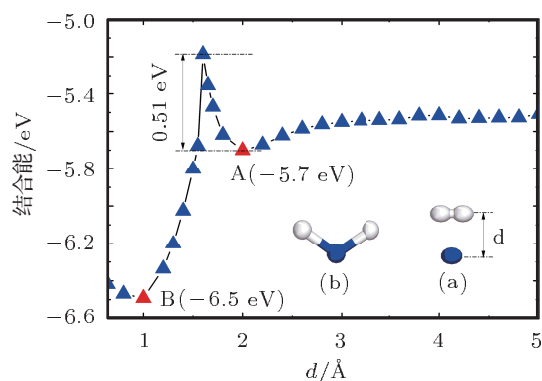


图1 不同钛氢距离的结合能变化曲线 (a) A点对应的吸附结构;(b) B点对应的吸附结构.黑色圆球为钛原子,白色圆球为氢原子

### 3.2 吸附结构和吸附能

为探讨单个钛原子氢吸附能力,本文在钛周围从各个角度和不同方向逐个增加氢分子,并在同等氢分子数量下设计了各种可能的吸附结构,旨在寻找最稳定的结构.图2分别给出了不同氢分子数

的最稳定吸附结构, 其对应的吸附能和结构参数在表 1 中给出. 其中吸附能定义为

$$E_{\text{ads}} = [E_{(\text{total})} - E_{\text{Ti}} - n \times E_{\text{H}_2}] / n, n = 1-8, (1)$$

$E_{(\text{total})}$  表示钛原子吸附氢分子时体系的总能量,  $E_{\text{Ti}}$  是单个钛原子的能量,  $E_{\text{H}_2}$  是自由氢分子的能量,  $n$  是氢分子的数目. 从图 2 中氢分子的排布结构来看, 都呈现较高的对称形式. 如吸附 4 对, 6 对和 8 对氢分子时, 均为  $p4mm$  对称结构, 特别是吸附 8 对氢分子的结构和钛/单壁碳纳米管<sup>[4]</sup>、钛/石墨烯结构<sup>[6]</sup> 十分类似. 由后面的分析可以得知, 这些高对称结构的出现主要是由于钛原子的电子占据 3d 轨道的特殊排布所导致. 从表 1 可以看出, 氢键键长在 0.80—0.91 Å 之间, 比自由氢分子键长 (0.75 Å) 增大了 7%—21%, 这也表明了氢分子是以分子的形式被钛原子吸附. 氢分子的吸附能表示氢分子被钛吸附后所释放的能量. 氢分子吸附能的绝对值越大, 则系统脱氢所需要的能量就越多, 即脱氢温度越高. 根据美国能源部要求, 为满足常温常压下脱氢吸附能需处于 -0.2—-0.6 eV 之间. 表 1 中的吸附能均在此范围, 因此以钛作为吸附剂, 非常适合

设计高密度储氢材料. 此外, 观察表 1 吸附能的变化, 可以看到随着氢分子数目的增加, 其吸附能逐步降低, 在吸附 7 对氢分子时, 吸附能最小. 一方面, 吸附能的降低是由于氢分子与氢分子间相互作用导致; 另一方面, 由于吸附 7 对氢分子满足 18 电子规则, 因此吸附 7 对氢分子时吸附能最低. 通过计算, 表明钛最多能吸附 8 对氢分子, 本文得到的吸附数量比文献 [32] 报道的吸附数量要多 2 对氢分子. 此外, 我们搜索了吸附 9 对氢分子的各种结构, 研究表明, 第 9 对氢分子稳定于钛原子吸附 8 对氢分子的正面或者侧面, 但离钛原子距离大于 4 Å, 且吸附能仅为几个毫电子伏特, 该数值处于计算误差范围, 基本可以视为不被吸附.

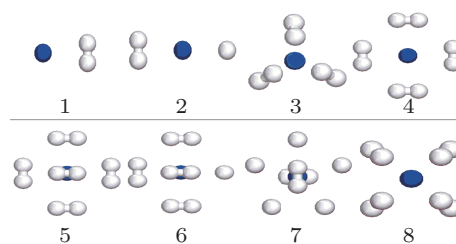


图 2 钛吸附 1—8 对氢分子的最稳定结构

表 1 Ti— $n\text{H}_2$  ( $n = 1-8$ ) 最稳定结构的键长、平均吸附能和 Mulliken 集居数

氢分子数	1	2	3	4	5	6	7	8
键长 Ti—H/Å	2.01	1.93	1.78	1.85	1.86	1.82	1.83	1.99
键长 H—H/Å	0.80	0.82	0.91	0.86	0.85	0.86	0.86	0.80
平均吸附能/eV	-0.19	-0.21	-0.38	-0.45	-0.49	-0.52	-0.53	-0.28
Mulliken Ti/eV	-0.035	-0.016	0.088	-0.044	-0.115	-0.250	-0.510	-0.498
集居数 H/eV	0.018	0.004	-0.0145	0.006	0.012	0.021	0.036	0.031

### 3.3 吸附机理分析

能级是微观粒子系统所具有的确定的内部能量值或状态, 可以用来表征原子外层电子的分布状态. 通过电子分布可以分析钛原子与氢分子间的相互作用. 为分析钛与氢的相互作用, 设定氢分子由远而近靠近钛, 计算过程中固定氢分子与钛的相对位置而弛豫氢分子的结构, 并计算体系的能级分布. 本文以钛吸附 4 对氢分子为例阐述氢分子与钛间的相互作用规律. 图 3 为不同钛氢距离对应的能级以及费米面附近能级对应的原子轨道轮廓图, 其中当钛与氢分子间距离为 1.85 Å 时为体系对应的

最稳定结构. 图中的黑线表示电子填充自旋向上的能级而红线表示自旋向下的能级. 从能级图可以看出, 钛原子的 d 轨道主要分布在 -2—0 eV 之间, 而氢的 s 轨道主要分布在 -10—-8 eV 之间. 二者电子能级相差如此之大, 表明它们之间相互作用不可能简单地归结于杂化. 这从体系的 Mulliken 集居数 (如表 1 所示) 也可看出, 钛与氢分子之间只有微量电荷发生转移, 如钛吸附 8 对氢分子时, 平均每个氢原子有 0.031 eV 的电子转移到了钛原子上, 钛氢之间并没有发生杂化反应. 钛吸附 3 对氢分子时钛的密立根电荷为正值, 这是由于钛原子吸引氢分子的电子后, 却反馈出更多的电子, 反倒净电荷为

正值. 事实上, 我们发现随着氢分子靠近钛原子, 钛原子的  $s$  能级逐渐升高而  $d$  轨道能级相对降低. 特别是当氢分子趋于平衡位置时, 费米面附近的 4 个轨道能级完全被钛原子的  $d$  轨道电子占据, 而  $s$  电子被“挤到”了费米面以上的非占据态 (如图 3 中的虚线所示). 这种轨道电荷的转移使得钛周围产生了各向异性极化电场, 从而诱导氢分子发生极化, 氢分子极化电荷的特殊分布导致了极少部分极化电荷进入钛原子的  $3d$  轨道, 从而诱导了氢分子  $s$  轨道与钛  $3d$  轨道的杂化, 这一点通过下文的差分电荷密度分布得到证实. 观察图 3 的插图, 发现氢分子主要分布在钛原子  $d$  轨道的截面处. 在这些区域, 电荷分布较少, 因而对钛原子核所产生的静电势场屏蔽较弱, 从而有利于氢分子的极化. 这种极化效应也可以从差分电荷密度得到明显的体现. 为方便起见, 图 4 给出了钛原子分别吸附 2, 4, 8 对氢分子的差分电荷密度. 对于其他吸附结构, 均发现类似的极化现象. 这里的差分电荷密度定义为钛吸附氢分子前后电荷密度之差, 即

$$\Delta\rho = \rho_{(\text{Ti}+n\text{H}_2)} - \rho_{\text{Ti}} - \rho_{n\text{H}_2}, n = 1-8, \quad (2)$$

其中  $\rho_{(\text{Ti}+n\text{H}_2)}$  是钛原子与氢分子相互结合后的总电荷密度分布,  $\rho_{\text{Ti}}$  表示单个钛原子的电荷密度分布,  $\rho_{n\text{H}_2}$  为结合前氢分子的电荷密度分布. 图中红色区域表示失去电荷, 蓝色区域表示得到电荷. 仔细观察图 4 中各图, 发现氢分子在背离钛原子的区域失去电荷而在靠近钛原子的区域得到电荷. 很显然, 这是由于静电场极化作用使得氢分子电荷从背离钛原子区域转移到靠近钛原子区域, 正是由于这种极化导致了氢分子吸附在钛原子的周围. 此外, 极化后转移的电荷并不是简单的分布于氢分子的两端, 而是分布在氢分子的两端, 这种特殊的分布一方面有利于极化后的电子进入钛的  $d$  轨道, 另一方面也加强了氢分子与氢分子间的相互作用, 从而使得结合能进一步降低. 前者正是通常所说的 DCD 模型中的杂化, 即氢的  $s$  电子部分进入邻近的  $d$  轨道, 同时  $d$  轨道的电子贡献部分电子给  $s$  轨道. 如图 3 插图最左列, 费米面附近的 4 个轨道分别为  $dxz$ ,  $dyz$  和两个简并的  $dx^2-y^2$  轨道, 由于极化电荷分布于氢分子两端, 因此这些极化电荷容易与  $dx^2-y^2$  发生杂化成键, 这种微量的极化电荷导致的杂化加强了钛与氢分子间的相互作用.

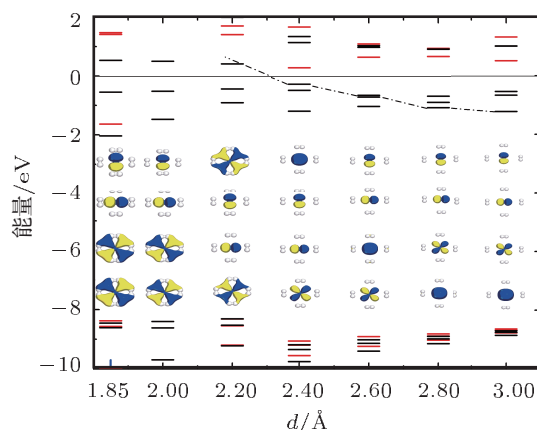


图 3 钛与 4 对氢分子处于不同距离时能级分布, 中间插图是钛氢处于不同距离时钛的原子轨道轮廓图

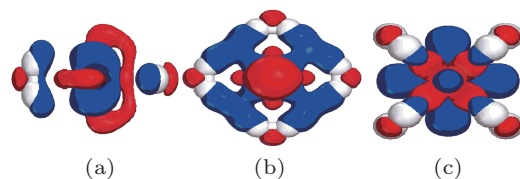


图 4 钛吸附氢分子的差分电荷密度 (a) 钛吸附 2 对氢分子; (b) 钛吸附 4 对氢分子; (c) 钛吸附 8 对氢分子

## 4 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了过渡金属钛原子吸附氢分子的作用机理, 得到以下结论.

1) 钛原子吸附氢分子存在两种形式: 原子吸附和分子吸附. 从分子吸附过渡到原子吸附需克服约 0.51 eV 的势垒, 因此在常温常压下, 氢分子大部分以分子形式吸附于钛原子周围. 单个钛原子最多能吸附 8 对氢分子, 平均吸附能为  $-0.28$  eV, 为设计高密度储氢材料提供了理论模型.

2) 钛原子吸附氢分子的主要吸附机理来源于: (i) 钛原子的  $4s$  电子转化为  $3d$  电子, 由于  $d$  轨道电子为花瓣形状而形成各向异性的静电势场, 从而使氢分子发生静电极化; (ii) 由于极化后的电荷分布于氢分子两端, 容易导致  $s$  电子与  $d$  轨道电子杂化, 这种杂化进一步加强了钛与氢分子之间的相互作用; (iii) 极化后电荷分布于氢分子与氢分子间, 增强了氢分子间的相互作用而形成超分子结构, 进一步降低了吸附能.

3) 氢分子的吸附位置是位于钛原子  $d$  轨道的截面处, 在这些区域分布的电荷较少, 静电场较大.

因此氢分子分布的结构和数量取决于钛原子 d 轨道的截面分布和截面数量。

本文的研究清晰地阐述了钛原子与氢分子的

相互作用以及氢分子的分布规律, 这些结论为设计高密度储氢材料提供了良好的理论基础。

- [1] Han S S, Kim H S, Han K S, Lee J Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 213113
- [2] Liu X Y, Wang C Y, Tang Y J, Sun W G, Wu W D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 036103
- [3] Yi S P, Zhang H Y, Ouyang Y, Wang Y H, Pang J S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2644 (in Chinese) [易双萍, 张海燕, 欧阳玉, 王银海, 庞晋山 2006 物理学报 **55** 2644]
- [4] Liu X Y, Wang C Y, Tang Y J, Sun W G, Wu W D, Zhang H Q, Liu M, Yuan L, Xu J J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1126 (in Chinese) [刘秀英, 王朝阳, 唐永建, 孙卫国, 吴卫东, 张厚琼, 刘淼, 袁磊, 徐嘉靖 2009 物理学报 **58** 1126]
- [5] Zhou J J, Chen Y G, Wu C L, Zheng X, Fang Y C, Gao T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4853 (in Chinese) [周晶晶, 陈云贵, 吴朝玲, 郑欣, 房玉超, 高涛 2009 物理学报 **58** 4853]
- [6] Ni M Y, Wang X L, Zeng Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 0357
- [7] Yildirim T, Ciraci S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 175501
- [8] Yildirim T, Íñiguez J, Ciraci S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 153403
- [9] Durgun E, Ciraci S, Yildirim T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 085405
- [10] Lee H, Choi W I, Nguyen M C, Cha M H, Moon E, Ihm J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195110
- [11] Guo J, Liu Z G, Liu S Q, Zhao X H, Huang K L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 023107
- [12] Lee J W, Kim H S, Lee J Y, Kang J K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 143126
- [13] Shin W H, Yang S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 053111
- [14] Yoon M, Yang S Y, Hicke C, Wang E, Geohegan D, Zhang Z Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206806
- [15] Xiao H, Li S H, Cao J X 2009 *Chem. Phys. Lett.* **483** 111
- [16] Nguyen M C, Cha M H, Choi K, Lee Y, Ihm J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 233408
- [17] Ataca C, Aktürk E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 041406(R)
- [18] Lü K, Zhou J, Zhou L, Wang Q, Sun Q, Jena P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 163104
- [19] An H, Liu C S, Zeng Z, Fan C, Ju X 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 173101
- [20] Xu G X, Wang X Y 1991 *Structure of Matter* (2nd Ed.) (Beijing: Higher Education Press) p335 (in Chinese) [徐光宪, 王祥云 1991 物质结构 (第二版) (北京: 高等教育出版社) 第 335 页]
- [21] Chatt J, Duncanson L A 1953 *J. Chem. Soc.* **62** 2939
- [22] Dewar M J S 1945 *Nature* **156** 784
- [23] Sun Q, Jena P, Wang Q, Marquez M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9741
- [24] Shevlin S A, Guo Z X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 153104
- [25] Shevlin S A, Guo Z X 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17456
- [26] Kim H Y, Kim D H, Ryu J H, Lee H M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15559
- [27] Guo J H, Wu W D, Zhang H 2009 *Struct. Chem.* **20** 1107
- [28] Yoon M, Yang S Y, Hicke C, Wang E, Geohegan D, Zhang Z Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206806
- [29] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [30] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [31] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [32] Niu J, Rao B K, Jena P 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2277

# A first-principles study of capacity and mechanism of a single titanium atom storing hydrogen\*

Lu Jin-Lian Cao Jue-Xian<sup>†</sup>

(Department of Physics and Institute for Nanophysics and Rare-Earth Luminescence, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 19 November 2011; revised manuscript received 20 December 2011)

## Abstract

Using the density functional theory of first principles, we investigate the binding mechanism of a single transition metal atom-titanium adsorbing hydrogen molecules. We find that a single titanium atom can absorb eight hydrogen molecules. The hydrogen molecules around Ti atom form two symmetrical pyramid-like structures with an average adsorption energy of  $-0.28$  eV. By calculating the orbital energy and the distribution of differential charge density, we analyse the intrinsic physical mechanism of determining adsorption structure, adsorption energy and hydrogen storage capacity. The results show that a 4s electron of a titanium atom transfers to the 3d orbit, which can produce a strong polarization electric field, resulting in polarization of the hydrogen molecules. Therefore, the titanium atom adsorbs hydrogen molecules by electrostatic polarization. Our results will present a guidance for designing high-density hydrogen storage materials.

**Keywords:** hydrogen storage mechanism, adsorption energy, adsorption structure, first principle

**PACS:** 88.30.R-, 82.20.Wt

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074212) and the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 10B104).

<sup>†</sup> E-mail: jxcao@xtu.edu.cn