

Li-N-H 储氢体系热力学性质的第一性原理研究

赵玉娜^{1)†} 高涛²⁾ 吕金钟¹⁾ 马俊刚¹⁾

1) (北京交通大学海滨学院, 黄骅 061100)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064)

(2013年1月22日收到; 2013年4月3日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统地研究了 Li-N-H 储氢过程中各个化合物的晶胞参数、生成焓和化学反应焓. 结果发现优化后的晶格参数与先前的理论和实验研究符合得很好. 通过计算 Li_3N , LiH , LiNH_2 和 Li_2NH 在 298 K 的生成焓分别为 -168.7 , -81.0 , -173.0 和 -190.8 kJ/mol, 进而计算得到整个储氢反应过程在 $T = 298$ K 时反应焓为 78.5 kJ/mol H_2 , 这和其他人计算得到 $T = 300$ K 的结果 75.67 kJ/mol H_2 非常接近. 最后, 给出了储氢两步反应过程分别在 $T = 298$ K 时的反应焓, 这些结果都与实验和他人理论计算得到的数据符合较好.

关键词: 第一性原理, 热力学性质, Li-N-H 体系, 反应焓

PACS: 31.15.A-, 67.25.de, 88.30.R-, 05.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.62.143101

1 引言

车载储氢是推进氢燃料车规模化商业应用的重要环节, 开发高性能车载储氢材料技术成为当前能源及材料领域关注的热点. 近几年来, Li-N-H 储氢材料以较高的质量储氢密度赢得了众多研究者的青睐^[1-3]. 据研究表明^[3], Li_3N 的储氢反应过程按如下两步进行:



上述两步反应的吸氢总质量分数为 10.4 wt.%. 然而在实际的应用中存在许多有待解决的问题, 比如吸放氢动力学性能差、吸放氢温度高等. 因此了解这些材料的微观结构性质对于理解其储氢机理, 研究储氢反应动力学具有重要意义, 也有益于改善现有储氢材料的储氢性能以及发展新的轻质储氢材料. 据调查对 Li-N-H 体系相关的一系列化合物进行电子结构、晶体结构动力学性质的研究已有很多^[4-6], 但是对他们的热力学性质研究仅仅停留在一些实验上, 并且研究较少. 为了正确理解储氢

的微观结构变化, 深入认识 Li-N-H 体系新的物理特性, 因此研究 Li_3N 的储氢过程中材料的热力学特性显得尤为重要. 密度泛函理论 (DFT) 已被广泛应用于材料模拟研究中^[7-10], 本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 从 Li_3N , LiH , Li_2NH 和 LiNH_2 的电子结构入手, 通过晶格动力学特性研究各个化合物和化学反应的热力学性质, 其中包括 Li_3N 的储氢过程中各个产物的晶格参数、生成焓和化学反应焓, 并与已有的实验及理论数据进行了系统的比较.

2 计算理论

所有计算均采用 ABINIT 程序包^[11], 优化过程采用局域密度近似 (LDA) 作为交换相关函数, 赝势选用 Troullier-Martins 模守恒赝势^[12]. 平面波截断能取 30 Hartree, 总能计算采用 Monkhorst-Pack 方案对布里渊区进行积分, 选择 K 网格点为 $4 \times 4 \times 4$. 采用 Gauss smearing 方法, 参数选择为 0.002 Hartree, 其他参数均采用默认值. Li_3N , LiH , Li_2NH , LiNH_2 和 H_2 的总能计算时采用相同的设置. H_2 的总能计算采用 $a = 10 \text{ \AA}$ 的简单立方模型, 同时对氢分子的内坐标进行了优化. 对 Li_3N , LiH , Li_2NH , LiNH_2 晶

† 通讯作者. E-mail: ynzhaob@bjtuhbxy.cn

体零点能的计算使用线性响应理论和 LDA 近似, 采用模守恒恒势。

3 结果与讨论

3.1 物质的生成焓 ΔH

物质的生成焓 ΔH 能够确定化学反应过程中各种化合物的相稳定性, 是研究储氢材料的重要热力学物理量. 因化合物的焓 $H = U + PV$ (U 为体系的内能, P 为压强, V 为体积) 在温度为 0 K 时的表达式^[13] 为

$$H(0\text{ K}) = E_{\text{ele}} + E_{\text{ZPE}}, \quad (3)$$

其中, E_{ele} 为体系的电子总能, E_{ZPE} 为零点振动的零点能 (对于固体分子来说, 它等于整个布里渊区频率求和, 即 $E_{\text{ZPE}} = 3nN \int_0^{\omega_{\text{max}}} (\hbar\omega/2)g(\omega)d\omega$; 对于气体分子如 H_2 和 N_2 分子, 零点能 $E_{\text{ZPE}} = (1/2)\hbar\omega_0$ (ω_0 为温度 $T = 0\text{ K}$ 时的振子频率)).

考虑到有限温度对焓的影响后, 当温度为 T 时焓的表达式^[14] 为

$$H(T) = E_{\text{ele}}(T) + E_{\text{ZPE}}(T). \quad (4)$$

因为温度对电子总能的影响很小, 可以采用 0 K 的电子总能; 考虑到气体 (视为理想气体) 分子平动能、转动能和 PV 的影响, 对线性分子将 $E_{\text{trans}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + PV = 7/2k_{\text{B}}T$ 加到 (4) 式中 (其中 E_{trans} 为平动能, E_{rot} 为转动能, k_{B} 为玻尔兹曼常数), 对非线性分子将 $E_{\text{trans}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + PV = 4k_{\text{B}}T$ 项加到 (4) 式中. 振动能 E_{vib} 采用下列表达式^[15] 为

$$E_{\text{vib}} = E_{\text{ZPE}} + \sum_q \hbar\omega_q \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_{\text{B}}T}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (5)$$

为了研究 Li-N-H 储氢过程中相关化合物的生成焓, 本文首先要对涉及的所有物质进行结构优化, 计算结果见表 1. 从表中可见优化的结果和有关的实验及理论数据很接近, 误差在 5% 以内. 利用优化的结构得到每种物质的总能量、零点能和振动能, 根据上述的理论方法, 计算得到储氢反应中每一种化合物的生成焓 (在标准状态下相对于元素的生成能), 结果由表 2 中给出. 从表中数据可见, 计算得到的所有化合物和气体分子在温度为 $T = 0\text{ K}$ 的零点能 E_{ZPE} 和生成焓结果和他人实验或理论结果都比较接近, 如 LiH 在 0 K 时生

成焓为 -82.6 kJ/mol , 和 Miwa 等^[23] 的理论结果 -81 kJ/mol 非常接近, LiNH_2 和 Li_2NH 的生成焓分别为 -191.0 和 -256.3 kJ/mol , 这些结果很接近实验值 (-186 ± 9) ^[24] 和 $(-219 \pm 24)\text{ kJ/mol}$ ^[25], 只有 Li_3N 在温度为 0 K 时的生成焓为 -175.1 kJ/mol , 与实验值 -148.7 kJ/mol ^[25] 有点差别, 但仍在模拟计算的误差范围之内. 同时表 2 也给出了温度为 298 K 的振动能和 300 K 时的振动熵, 这些虽然没有理论和实验数据进行比较, 但是我们用这些数据计算得到的温度为 298 K 时化合物的生成焓, 本文计算结果和他人的结果符合得很好, 除此之外, 和实验的数据相比误差也在 10% 以内. 因此密度泛函理论得到的化合物的生成焓是合理的. 为了更直观地看到本文计算的合理性, 我们给出了化合物 Li_3N 的热力学函数, 包括焓、熵、反应吉布斯自由能和焓对储氢反应的贡献, 结果如图 1 所示. 图 1 中的标注代表了文献中的实验数据^[26], 可以看到二者明显符合.

3.2 化学反应焓 ΔH_R

反应焓为化学反应在不同温度下生成物与反应物的焓值之差, 表达式为^[13] $\Delta H_{RT} = \sum_P H_{PT} - \sum_R H_{RT}$, 式中 H_{PT} 为生成物在温度 T 的焓值, H_{RT} 为反应物在温度 T 时的焓值, 求和下标 P, R 分别指反应中各个生成物、反应物求和. 我们研究计算 Li_3N 整个储氢反应在 $T = 0\text{ K}$ 时的反应焓为

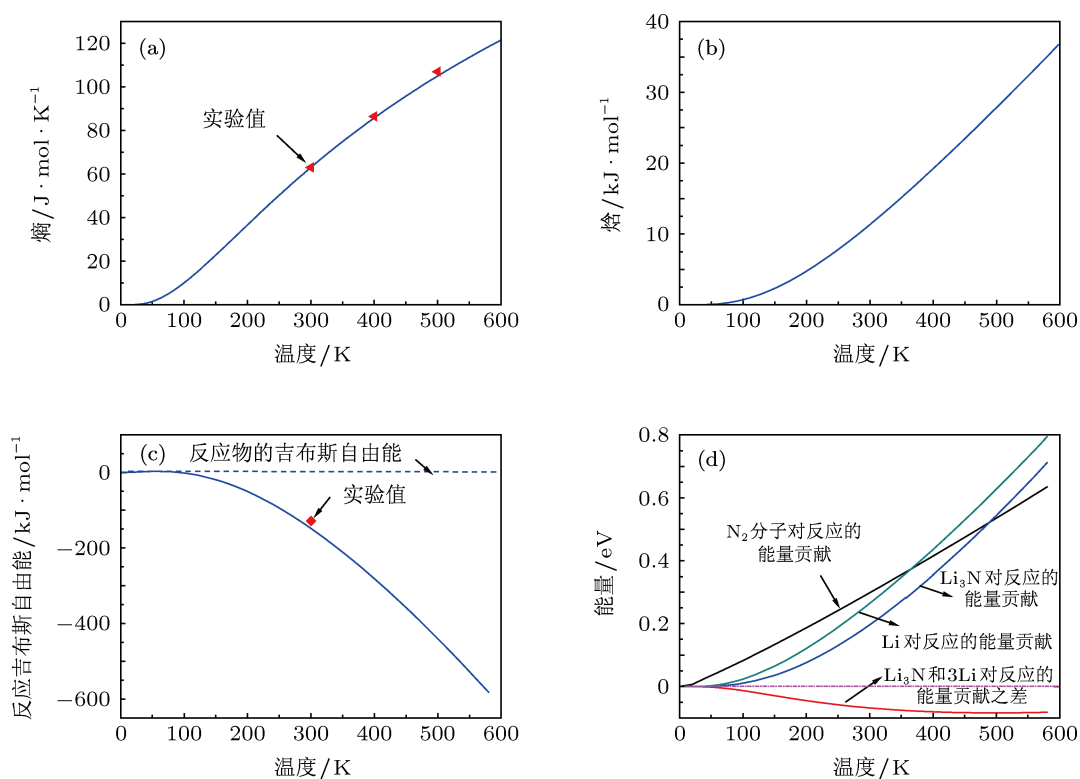
$$\begin{aligned} \Delta H_{R0} &= [H_0(\text{LiNH}_2) - 2H_0(\text{LiH}) - H_0(\text{Li}_3\text{N})] \\ &= -90.5\text{ kJ/mol H}_2. \end{aligned} \quad (6)$$

表 1 结构参数和参考数据比较 (本文计算的固体的空间群信息在表中给出)

化合物	参数/单位	计算值	参考值
H_2	$d(\text{H-H})/(\text{\AA})$	0.749	0.7461 ^[16]
N_2	$d(\text{N-N})/(\text{\AA})$	1.1018	1.0976 ^[16]
Li (bcc)	$a/\text{\AA}$	3.314	3.510 ^[17]
LiH ($Fm\bar{3}m$)	$a/\text{\AA}$	3.9976	4.066 ^[18]
Li_3N ($P6/mmm$)	$a/\text{\AA}$	3.629	3.648 ^[19]
	$c/\text{\AA}$	3.855	3.875 ^[19]
LiNH_2 ($I-4$)	$a/\text{\AA}$	5.157	5.037 ^[18,20,21]
	$c/\text{\AA}$	10.524	10.278 ^[18,20,21]
	$a/\text{\AA}$	7.781	7.73 ^[22]
Li_2NH ($Pnma$)	$b/\text{\AA}$	3.623	3.60 ^[22]
	$c/\text{\AA}$	4.902	4.87 ^[22]

表 2 反应过程中所有化合物和分子的热力学函数 (包括生成焓 ΔH_0 和 ΔH_{298} (考虑零点能), E_{ZPE} 为零点能, 振动能 $E_{\text{vib}}^{T=298\text{ K}}$, 振动熵 $S_{\text{vib}}^{T=300\text{ K}}$, 括号内为他人理论计算或者实验数据)

化合物	$E_{ZPE}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{\text{vib}}^{T=298\text{ K}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$E_{\text{vib}}^{T=298\text{ K}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H ₂	25 (25.7 ^[25] , 26.3 ^[22])	≈ 0	≈ 0	0	
N ₂	14.5 (14.4 ^[22])	≈ 0	≈ 0		
Li	3.67 (3.9 ^[25])	28.30	8.13		
LiH	21.8 (21.7 ^[25] , 21.4 ^[27])	18.8	3.5	-82.6 (-83.6, -89.42 ^[27]), -83.9 ^[22]	-81.0 (-91 ^[30] , -84.6 ^[22])
Li ₃ N	28.0 (28.6 ^[23])	52.6	39.2	-175.1 (-148.7 ^[25])	-168.7 (-167.3, -164.6 ^[29])
LiNH ₂	69.3 (69.1 ^[23] , 69.8 ^[28] , 69 ^[31])	47.6	8.9	-191.0(-186±9 ^[24] , -186.3 ^[30])	-173.0 (-172.6, -176 ^[30] , -173.1 ^[22])
Li ₂ NH	48.3 (46.06 ^[22])	50.8	9.6	-256.3 (-196.0, -220 ^[23] , -219±24 ^[25])	-190.8 (-184.5, -222 ^[30] , -184.1 ^[22])


 图 1 Li₃N 的热力学函数随温度的变化 (a) 化合物 Li₃N 在不同温度下的熵; (b) 化合物 Li₃N 在不同温度下的焓; (c) 化合物 Li₃N 在不同温度下的反应吉布斯自由能; (d) 焓 ($T\Delta S$) 对反应 $3\text{Li} + (1/2)\text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N}$ 在不同温度下能量的贡献

常温下 $T = 298\text{ K}$ 的反应焓为

$$\begin{aligned} \Delta H_{R298} &= \Delta H_{298}(\text{LiNH}_2) \\ &\quad - \Delta H_{298}(\text{LiH}) - \Delta H_{298}(\text{Li}_3\text{N}) \\ &= 78.5\text{ kJ/mol H}_2. \end{aligned}$$

据先前 Miwa 等^[23] 给出的此反应的反应焓为 $\Delta H_0 = -99\text{ kJ/mol H}_2$ (仅考虑总能) 和 -85 kJ/mol H_2 (包括零点能在内), 把零点能考虑进去之后的结果就和 Chen 等^[30] 报道的实验值 -81 kJ/mol H_2 符合得非常好. 从实际储氢材料的应用来讲, 反应焓大约 -80 kJ/mol H_2 意味着生成的氢化物较为

稳定, 为了降低放氢温度, 最好使反应焓接近负值. 同时可以看到, $T = 298\text{ K}$ 时上述反应的反应焓为 78.5 kJ/mol H_2 , 这和其他人计算得到 $T = 300\text{ K}$ 的结果 75.67 kJ/mol H_2 ^[13] 非常接近.

如果我们把整个反应分为两步来研究, 反应 (1) 式在 $T = 0\text{ K}$ 时的反应焓为

$$\begin{aligned} \Delta H_{R0} &= \Delta H_0(\text{Li}_2\text{NH}) + \Delta H_0(\text{LiH}) - \Delta H_0(\text{Li}_3\text{N}) \\ &= -163.7\text{ kJ/mol H}_2, \end{aligned} \quad (7)$$

常温下 $T = 298\text{ K}$ 时反应焓为

$$\Delta H_{R298} = \Delta H_{298}(\text{Li}_2\text{NH})$$

$$\begin{aligned}
 & + \Delta H_{298}(\text{LiH}) - \Delta H_{298}(\text{Li}_3\text{N}) \\
 & = -103.1 \text{ kJ/mol H}_2. \quad (8)
 \end{aligned}$$

我们看到温度为 $T = 0 \text{ K}$ 时, 计算得到包含零点能的反应 (1) 的反应焓 ΔH_{R0} 为 $-163.7 \text{ kJ/mol H}_2$, 其结果和 Chen 等^[30] 报道的反应 (1) 式的反应焓为 -165 kJ/mol H_2 非常接近, 并且和 Akbarzadeh 等^[32] 利用密度泛函理论得到的反应焓 -130 kJ/mol H_2 (不包含零点能) 和包含零点能的反应焓 -114 kJ/mol H_2 相一致.

反应 (2) 式在 $T = 0 \text{ K}$ 时反应焓为

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{R0} & = \Delta H_0(\text{LiNH}_2) + \Delta H_0(\text{LiH}) - \Delta H_0(\text{Li}_2\text{NH}) \\
 & = -17.3 \text{ kJ/mol H}_2, \quad (9)
 \end{aligned}$$

常温下 $T = 298 \text{ K}$ 时反应焓为

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{R298} & = \Delta H_{298}(\text{LiNH}_2) \\
 & + \Delta H_{298}(\text{LiH}) - \Delta H_{298}(\text{Li}_2\text{NH}) \\
 & = -63.2 \text{ kJ/mol H}_2, \quad (10)
 \end{aligned}$$

这与 Herbst 和 Hector^[13] 的计算结果 $\Delta H_{R298} = -73.6 \text{ kJ/mol}$ 符合一致, 且更加接近于通过范特霍

夫方程获得的反应焓实验值 -66.6 kJ/mol H_2 ^[33]. 于大龙等^[34] 基于密度泛函理论的赝势 - 平面波方法计算得到包含零点能 $\text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LiNH}_2 + \text{LiH}$ 的可逆储氢反应的反应焓为 -69.5 kJ/mol H_2 .

4 结论

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法计算了 Li_3N 储氢过程中各个化合物的晶胞参数、生成焓和化学反应焓. 计算得到的晶格参数与相应的实验值均符合较好. 对 Li_3N , LiH , LiNH_2 和 Li_2NH 在 298 K 的生成焓进行了计算, 结果分别为 -168.7 , -81.0 , -173.0 和 -190.8 kJ/mol , 也与先前实验值和理论值符合得较好. 整个储氢反应过程在 $T = 298 \text{ K}$ 时反应焓为 78.5 kJ/mol H_2 , 这和其他人计算得到 $T = 300 \text{ K}$ 的结果 75.67 kJ/mol H_2 ^[13] 非常接近. 同时我们给出了储氢两个过程在 $T = 298 \text{ K}$ 时反应焓, 与现有的实验和他人理论得到的数据符合较好. 这些理论结果不但对储放氢有理论指导意义, 而且对储氢材料的研究、开发和利用也有极重要的实际意义.

- [1] Ichikawa T, Isobe S, Hanada N, Fujii H 2004 *J. Alloys Compd.* **365** 271
- [2] Meisner G P, Pinkerton F E, Meyer M S, Balogh M P, Kundrat M D 2005 *J. Alloys Compd.* **24** 404
- [3] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan K L 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 10967
- [4] Noritake T, Nozaki H, Aoki M, Towata S, Kitahara G, Nakamori Y, Orimo S 2005 *J. Alloys. Compd.* **393** 264
- [5] Ohoyama K, Nakamori Y, Orimo S, Yamada K 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 483
- [6] Balogh M P, Jones C Y, Herbst J F, Hector Jr L G, Kundrat M 2006 *J. Alloys Compd.* **420** 326
- [7] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **137** A 1697
- [8] Li Q, Huang D H, Cao Q L, Wang F H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 037101
- [9] Chen X, Chen W B, Shang X F, Tao X M, Dai J H, Tan M Q 2007 *Acta. Phys. Chim. Sin.* **23** 861 (in Chinese) [陈鑫, 陈文斌, 尚学府, 陶向明, 戴建辉, 谭明秋 2007 物理化学学报 **23** 861]
- [10] Chen Z J, Xiao H Y, Zu X T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5301 (in Chinese) [陈中钧, 肖海燕, 祖小涛 2005 物理学报 **54** 5301]
- [11] The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, and other contributors (URL <http://www.abinit.org>)
- [12] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [13] Herbst J F, Hector L G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125120
- [14] Miwa K, Ohba N, Towata S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 075110
- [15] Siegel Donald J, Wolverton C, Ozolinš V 2007 *Phys. Rev. B* **75** 014101
- [16] David R 1986 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Vol. 67) (Boca Raton: CRC Press) pF-159
- [17] Villars P, Calvert L D 1991 *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (2nd Ed.) (Metals Park, OH: American Society of Metals)
- [18] Smith D K, Leider H R 1968 *J. Appl. Crystallogr.* **1** 246.
- [19] Rabenau A, Schulz H 1976 *J. Less-Common Met.* **50** 155
- [20] Jacobs Von H, Juza R 1972 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **391** 271
- [21] Nagib M, Jacobs H 1973 *Atomkernenergie* **21** 275
- [22] Magyari-Köpe B, Ozolinš V, Wolverton C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 220101(R)
- [23] Miwa K, Ohba N, Towata S I, Nakimori Y, Orimo S I 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195109
- [24] Hino S, Ichikawa T, Ogita N, Udagawa M, Kojima Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 023527
- [25] Hino S, Ichikawa T, Kojima Y 2010 *J. Chem. Thermodynamics* **42** 140
- [26] Barin I 1995 *Thermochemical Data of Pure Substances* (3rd Ed.) (New York: VCH)
- [27] Song Y, Guo Z X 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195120
- [28] Ruff O, Goerges H 1910 *Chem. Ber.* **44** 502
- [29] Chase Jr M W 1998 *NIST-JANAF Thermo-chemical Tables* (4th Ed.) (J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, Vol.9)
- [30] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
- [31] Wang Q, Chen Y G, Zheng X, Niu G, Wu C L, Tao M D 2009 *Physica B* **404** 3431
- [32] Akbarzadeh A R, Ozolinš V, Wolverton C 2007 *Adv. Mater.* **19** 3233
- [33] Kojima Y, Kawai Y 2005 *J. Alloys Compd.* **395** 236
- [34] Yu D L, Chen Y H, Cao Y J, Zhang C R 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1991 (in Chinese) [于大龙, 陈玉红, 曹一杰, 张材荣 2010 物理学报 **59** 1991]

Thermodynamic properties of Li-N-H hydrogen storage: first-principles study

Zhao Yu-Na^{1)†} Gao Tao²⁾ Lü Jin-Zhong¹⁾ Ma Jun-Gang¹⁾

1) (*Beijing Jiaotong University Haibin College, Huanghua 061100, China*)

2) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(Received 22 January 2013; revised manuscript received 3 April 2013)

Abstract

According to the plane wave pseudo-potential method of the first-principles based on density functional theory, we systematically investigate the cell parameters, the formation heat and the reaction enthalpy in the Li-N-H hydrogen storage process. The calculated lattice parameters of these compounds are in good agreement with previous theoretical and experimental results. The values of formation heat at 298 K for (lithium nitride) Li_3N , (lithium hydride) LiH , (lithium amide) LiNH_2 and (lithium imide) Li_2NH are estimated to be -168.7 , -81.0 , -173.0 and -190.8 kJ/mol, respectively. The reaction enthalpy of this system is calculated to be 78.5 kJ/mol H_2 at $T = 298$ K and this value accords with the experimental value of 75.67 kJ/mol H_2 at $T = 300$ K. As a result, the reaction enthalpies for the two-step reactions are very close to their calculation results respectively.

Keywords: first-principles study, thermodynamic properties, Li-N-H hydrogen storage, reaction enthalpy

PACS: 31.15.A-, 67.25.de, 88.30.R-, 05.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.62.143101

† Corresponding author. E-mail: ynzhaobjtuhbxy.cn