

TiF<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub> 中阴阳离子对 LiBH<sub>4</sub> 协同催化机理的第一性原理研究

刘贵立 张国英 鲍君善 张辉

A first principles study on the synergistic catalytic mechanism of anion, cation ions in TiF<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub> catalysts for LiBH<sub>4</sub> hydrogen-storage materials

Liu Gui-Li Zhang Guo-Ying Bao Jun-Shan Zhang Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 248801 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.248801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一性原理研究 Zn 偏析对 CuΣ5 晶界的影响

First-principles study on the effects of Zn-segregation in CuΣ5 grain boundary

物理学报.2014, 63(23): 237102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237102>

金属 Fe 与间隙 H 原子相互作用的密度泛函研究

First principles investigation of interaction between interstitial hydrogen atom and Fe metal

物理学报.2014, 63(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227101>

应力对硅烯上锂吸附的影响

Effect of strain on Li adsorption on silicene

物理学报.2014, 63(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217101>

Al 掺杂对合金 Mg<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub> 及其氢化物稳定性的影响

Influence of Al doping on stability of Mg<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub> and their hydrides

物理学报.2013, 62(13): 138801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.138801>

金属氢化物力学性能的第一性原理研究

First-principles calculation for mechanical properties of metal dihydrides

物理学报.2012, 61(10): 108801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.108801>

# TiF<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub> 中阴阳离子对 LiBH<sub>4</sub> 协同催化机理的第一性原理研究\*

刘贵立<sup>1)†</sup> 张国英<sup>2)</sup> 鲍君善<sup>3)</sup> 张辉<sup>2)</sup>

1) (沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110870)

2) (沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

3) (沈阳新松机器人自动化股份有限公司, 沈阳 110168)

(2014年7月15日收到; 2014年8月29日收到修改稿)

应用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了 TiF<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub> 催化剂中阴阳离子对 LiBH<sub>4</sub> 的协同催化机理. 研究发现: 金属 Ti 相对于卤族元素掺杂不容易实现; 金属和卤族元素同时掺杂比 Ti 单独掺杂容易实现; 对 TiF<sub>3</sub> 催化剂, 一种元素掺杂的实现有助于另一种元素掺杂的实现, 这大大提高了掺杂浓度. 基于电子结构分析, 得出卤族元素单独掺杂会降低 LiBH<sub>4</sub> 的稳定性; Ti 单独掺杂使 LiBH<sub>4</sub> 费米能级升高、在带隙中引入缺陷能级、使 B—H 键结合减弱, 这些可能是 Ti 的卤化物催化剂大大改善 LiBH<sub>4</sub> 释氢性能的原因. LiBH<sub>4</sub> 中加入 Ti 的卤化物催化剂改善其释氢性能主要是由于催化剂使 B—H 共价结合减弱, 这使得氢容易扩散. TiF<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub> 催化剂, 在 LiBH<sub>4</sub> 可逆释氢反应过程中 F, Ti 协同降低 B—H 共价结合, 而 Cl, Ti 这种协同作用不显著, 这是 TiF<sub>3</sub> 对 LiBH<sub>4</sub> 催化效果优于 TiCl<sub>3</sub> 的原因.

**关键词:** LiBH<sub>4</sub> 储氢材料, 第一性原理, 协同催化机理

**PACS:** 88.30.rd, 71.15.Mb, 82.30.-b

**DOI:** 10.7498/aps.63.248801

## 1 引言

氢由于具有高能量密度、环境友好等突出的优点而成为一种理想的二次能源载体. 燃料电池汽车能被广泛采用的关键前提是为车载储氢系统发展先进的储氢材料. 为满足商用汽车的应用, 储氢材料必须具有以下性能: 高重量储氢密度、适合的储-放氢温度/速率、循环稳定性和低成本. 最近 LiBH<sub>4</sub> 作为潜在的储氢介质由于其具有高的重量和体积储氢密度 (18.5 wt% 和 121 kg/m<sup>3</sup>) 而受到广泛关注<sup>[1]</sup>. 然而, 作为一固态可逆储氢材料, LiBH<sub>4</sub> 的应用遭遇到诸如操作温度高 (氢压为 0.1 MPa 时, 温度高于 370 °C)、较慢的动力学及放氢后不可逆等问题<sup>[2]</sup>. 最近一些创新的策略已经用于解决 LiB-

H<sub>4</sub> 的热力学和动力学限制. 在热力学性能改善方面, 主要是通过反应物失稳策略, 即添加 Mg, Al, MgH<sub>2</sub> 和 CaH<sub>2</sub> 等使 LiBH<sub>4</sub> 热力学失稳. 一典型的例子是将 2LiBH<sub>4</sub> 和 1MgH<sub>2</sub> 机械球磨, 其释氢反应为 2LiBH<sub>4</sub>+MgH<sub>2</sub> ↔ 2LiH+MgB<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>, 明显与 LiBH<sub>4</sub> 的释氢反应 (LiBH<sub>4</sub> → LiH+B+3/2H<sub>2</sub>) 路径不同. 2LiBH<sub>4</sub>+MgH<sub>2</sub> 加氢/放氢反应焓相对于纯 LiBH<sub>4</sub> (67 kJ/mol H<sub>2</sub>) 降低了 27 kJ/mol H<sub>2</sub><sup>[3]</sup>. Orimo 等<sup>[4]</sup> 研究证明用其他阳离子代替部分 Li<sup>+</sup> 对于调制 LiBH<sub>4</sub> 的热力学稳定性也是一种有前途的方法. 在改善 LiBH<sub>4</sub> 动力学性能方面, Cross 等<sup>[5]</sup> 研究发现 LiBH<sub>4</sub>/C 纳米复合材料可显著改善 LiBH<sub>4</sub> 的 H 交换动力学性能. 此外就是添加金属卤化物催化剂, 如 TiF<sub>3</sub>, 它不仅大大改善 LiBH<sub>4</sub>

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51371049) 和辽宁省自然科学基金 (批准号: 20102173) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liuguili@sina.com

的动力学性能,同时还可以改善其热力学性能(降低释氢反应物温度)<sup>[6]</sup>.那么过渡金属卤化物的催化机理是什么呢?

Au等<sup>[7]</sup>报道了金属卤化物TiCl<sub>3</sub>, TiF<sub>3</sub>和Zn-F<sub>2</sub>通过阳离子交换作用有效地降低了LiBH<sub>4</sub>的释氢温度,而MgF<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>,和FeCl<sub>3</sub>却不会显著降低释氢温度.单比较金属氯化物结果, TiCl<sub>3</sub>对LiBH<sub>4</sub>的释氢催化作用明显,而Mg-Cl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>,和FeCl<sub>3</sub>作用不显著.由于非金属元素相同,说明在释氢反应中催化作用不同归因于不同的金属元素.那卤族元素在催化反应过程中是否起作用呢? Fang等<sup>[8]</sup>研究了TiCl<sub>3</sub>, TiF<sub>3</sub>对LiBH<sub>4</sub>的可逆释氢反应的催化效果,发现TiF<sub>3</sub>效果优于TiCl<sub>3</sub>,可见阴离子在催化反应中也起到重要的作用.由此可见,过渡金属卤化物催化剂在LiBH<sub>4</sub>可逆释氢反应中金属和卤族元素都会起催化作用.在理论研究方面, Wang等<sup>[9]</sup>应用第一原理研究了阴离子F的作用机理,发现F掺杂取代H大大降低了LiBH<sub>4</sub>释氢反应焓,调制了LiBH<sub>4</sub>的热力学性质.周惦武等<sup>[10]</sup>基于密度泛函理论研究了LiBH<sub>4</sub>-X (X = O, F和Cl)体系的电子结构及解氢性质,发现O原子优先占据LiBH<sub>4</sub>中的间隙位, F置换氢原子位,而Cl则取代BH<sub>4</sub>单元; O, F和Cl原子对LiBH<sub>4</sub>解氢能力影响主要是掺杂改变了H的s态与B的sp态的杂化特性, O掺杂导致B—H之间的共价键减弱,而F和Cl掺杂影响不显著,因此O对LiBH<sub>4</sub>的释氢影响显著.我们前期也曾研究了Ti的催化剂对LiNH<sub>2</sub><sup>[11]</sup>及LiBH<sub>4</sub><sup>[12]</sup>的作用机理,发现催化剂中Ti减弱了N—H或B—H键的强度,从而降低了LiNH<sub>2</sub>和LiBH<sub>4</sub>的释氢温度.以上理论研究只限于非金属或金属元素单方面掺杂,而从实验结果分析得知过渡金属卤化物(Ti<sub>3</sub>F, Ti<sub>3</sub>Cl)催化剂中卤素和金属对LiBH<sub>4</sub>释氢都起作用,因此本文主要研究Ti<sub>3</sub>F, Ti<sub>3</sub>Cl中卤素和过渡金属的协同催化机理.

## 2 计算方法和模型建立

### 2.1 计算方法

所有计算使用的是MS6.0中的CASTEP软件. CASTEP是基于密度泛函理论的赝势平面波方

法<sup>[13]</sup>,电子交换相互作用采用广义梯度近似<sup>[14]</sup>下的PW91泛函描述.为了减少平面波基矢个数,采用超软赝势<sup>[15]</sup>描述离子实与价电子之间的相互作用势.为了选取可靠的计算参数,将平面波的截断能分别设置为280, 300和320 eV,布里渊区K点取样为2 × 2 × 2,计算每个LiBH<sub>4</sub>分子的总能(一个LiBH<sub>4</sub>晶胞有4个分子,见下一节),结果分别为-333.211, -333.258和-333.271 eV.如果选取平面波的截断能为300 eV,可见每个LiBH<sub>4</sub>分子总能具有较好的收敛性(误差为0.013 eV).迭代计算时每个原子的总能量收敛设为2.0 × 10<sup>-5</sup> eV/atom,作用到每个原子上的力低于0.05 eV/nm,原子最大位移小于0.02 nm,所受最大应力小于0.1 GPa.

### 2.2 计算模型

室温下LiBH<sub>4</sub>是正交结构,空间群为Pnma,每个晶胞中有24个原子.首先对LiBH<sub>4</sub>块体材料进行了优化,得到其晶格常数为a = 7.2713 Å, b = 4.4604 Å, c = 6.6212 Å,可见它们与实验值a = 7.1786 Å, b = 4.4369 Å和c = 6.8032 Å<sup>[16]</sup>符合得很好,从而验证了我们计算的可靠性.为了构造合理大小的LiBH<sub>4</sub>超原胞,我们利用所得到的晶格常数,分别构造了1 × 1 × 1 (4个LiBH<sub>4</sub>分子), 1 × 2 × 1 (8个LiBH<sub>4</sub>分子), 1 × 2 × 2 (16个LiBH<sub>4</sub>分子)的LiBH<sub>4</sub>超原胞,计算每个LiBH<sub>4</sub>分子的总能,结果为-333.2583, -333.2451, -333.2448 eV,可见1 × 2 × 1 LiBH<sub>4</sub>超原胞已经足够大使每个LiBH<sub>4</sub>分子的总能收敛(误差为0.0003 eV).图1为1 × 2 × 1 LiBH<sub>4</sub>超原胞结构模型.确定过渡金属卤化物(Ti<sub>3</sub>F, Ti<sub>3</sub>Cl)金属和卤族原子在LiBH<sub>4</sub>中的占位情况时,对于卤族原子考虑了三种不等价H原子位置[H(1), H(2), H(3)],间隙位[坐标为(0.5, 0.5, 0.5)], Cl还考虑了取代BH<sub>4</sub>单元[1号硼原子].对于Ti原子,考虑了替位[Li(1)],间隙位[坐标为IC1 (0.5, 0.5, 0.5)和IC2 (0.5, 0.5, 0)].研究金属与卤族元素协同催化机理时,根据金属和卤族原子不同占位形成能计算结果(见后面表1计算结果)确定,阴离子F占H2位,同时Ti取代Li1;而对于Cl原子,Cl取代BH<sub>4</sub>原子团(B1),Ti取代Li1.

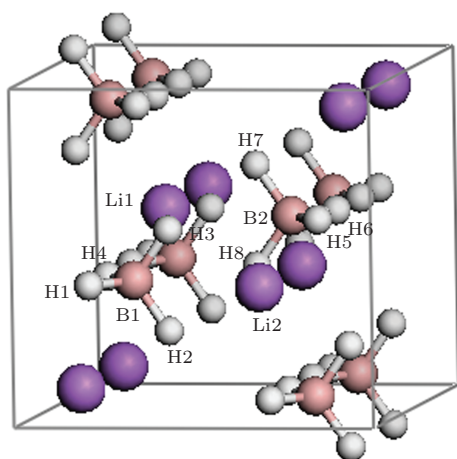


图1 (网刊彩色) LiBH<sub>4</sub> (1 × 2 × 1) 超原胞中原子位置示意图 (H, Li 和 B 原子分别用灰色、蓝色和暗红色球表示)

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 杂质形成能

为考察 F, Cl, Ti 杂质和在 LiBH<sub>4</sub> 中的优先占位情况, 采用以下公式计算它们的杂质形成能  $E_f(X)$ <sup>[17]</sup>:

$$E_f(X) = E_{\text{tot}}(X) - E_{\text{tot}}(\text{bulk}) - \sum_i n_i \mu_i, \quad (1)$$

$E_{\text{tot}}(X)$  是含有一或一对杂质的超原胞的总能量;  $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$  是纯块体 LiBH<sub>4</sub> 超原胞的总能量;  $\mu_i$  是每

种粒子自由状态时的能量 (包括 LiBH<sub>4</sub> 基体中原子和杂质原子);  $n_i$  表示每种粒子的原子数, 添加原子,  $n_i > 0$ , 去除原子,  $n_i < 0$ . H, F, Cl 自由状态的能量取它们分子能量的一半. H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> 分子能量通过优化一个八个顶角放置一个气体分子的立方体得到, 它们优化后的键长分别为 0.0753, 0.1424, 0.1987 nm. B, Li, Ti 自由状态时的能量为  $\alpha$  三方结构 B、体心立方 Li、六角密积 Ti 元素晶体中平均每个原子的能量.

杂质或杂质对的形成能见表 1, 比较取代位 [H(1), H(2) 和 H(3)] 和间隙位, F 取代 H2 时杂质形成能最低, 表明 F 优先取代 H2 原子. 而 Cl 则是取代 BH<sub>4</sub> 原子团时形成能最低, 表明 Cl 优先占据此位置. Ti 无论是以替位还是间隙位掺杂, 杂质形成能为正, 说明 Ti 使得 LiBH<sub>4</sub> 不稳定, 因此掺杂困难. 比较 Ti 替位和间隙位掺杂, 发现还是替位相对容易实现. 比较 F 和 Cl 的结果, 发现 F 的形成能都低于 Cl 的, 说明 F 比 Cl 容易掺入 LiBH<sub>4</sub> 晶体中, 因此其浓度相对较高, 所以这可能是 F 起到较好催化效果的原因. 再看同时掺入 Ti 和 F 或 Ti 和 Cl, 其形成能高于 F, Cl 单独掺杂, 低于 Ti 单独掺杂.

表 1 LiBH<sub>4</sub> 超原胞中杂质和杂质对的缺陷形成能

$E_f(X)/\text{eV}$	H1	H2	H3	IC1	IC2	BH <sub>4</sub>	Li1	Li1—H1	Li1—BH <sub>4</sub>
F	-3.407	-3.442	-3.245	-2.172					
Cl	-1.087	-1.038	-0.782	1.626		-1.264			
Ti				6.475	6.482		3.524		
Ti—F								-0.337	
Ti—Cl									2.680

利用 (1) 式, 我们还可以讨论一种元素掺杂后再掺杂另一种元素的难易. (1) 式  $E_{\text{tot}}(X)$  为含一对杂质的超原胞的总能量,  $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$  为含一种掺杂元素的超原胞的总能量,  $\sum_i n_i \mu_i$  根据掺杂情况确定. 如计算在有 F 掺杂时, Ti 掺杂的难易,  $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$  为含 F 掺杂的超原胞总能量,  $\sum_i n_i \mu_i$  一项中只考虑 Ti 置换 Li. 表 2 为计算结果. 从表 2 可以看出, 当 LiBH<sub>4</sub> 中已有 F 掺入时, Ti 替位取代 Li 变得容易 (杂质形成能由 3.524 变为 3.105 eV); 当 Ti 首先掺入 LiBH<sub>4</sub> 晶格, F 再取代 H2 也变得容易 (杂质形成

能由 -3.442 变为 -3.861 eV), 可见 F 和 Ti 相互促进在 LiBH<sub>4</sub> 晶格中的掺杂. Cl 的结果正好相反, 一种元素的掺杂阻碍另一种的掺入, 这可能是氟化物和氯化物在 LiBH<sub>4</sub> 中催化机理不同的原因.

表 2 先后掺入两种元素情况下, LiBH<sub>4</sub> 超原胞中杂质和杂质对的缺陷形成能

$E_f(X)/\text{eV}$	F—H2	Cl—BH <sub>4</sub>	Ti—Li1
Ti—Li1	3.105	3.9434	
Cl—BH <sub>4</sub>			-0.845
F—H2			-3.861

### 3.2 电子结构分析

#### 3.2.1 电子态密度分析

首先计算了纯净的LiBH<sub>4</sub>态密度,见图2(b),为了比较,给出了Hoang和van de Walle<sup>[18]</sup>的计算结果,见图2(a).从图2(b)中可以估计出纯净的LiBH<sub>4</sub>的带隙约为6.7 eV,这与文献<sup>[18]</sup>的约6.8 eV计算结果相符,带隙如此之大说明LiBH<sub>4</sub>是绝缘体.此外,从图2还可以看出,我们计算的态密度在形状和结构上与Miwa等的结果都类似,比如LiBH<sub>4</sub>中H—B的成键价带在0—7 eV的范围内,都分成两个成键峰,可见我们的计算是可靠的.

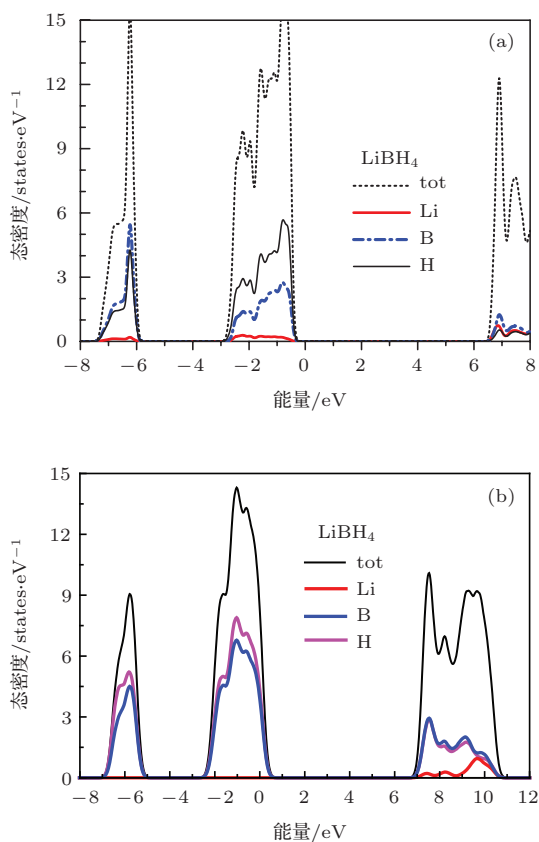


图2 纯净的LiBH<sub>4</sub>态密度图 (a)文献<sup>[18]</sup>的结果; (b)本文的计算结果

为分析钛卤化物催化剂对LiBH<sub>4</sub>解氢性能的影响机理,我们计算了LiBH<sub>4</sub> (1 × 2 × 1)掺杂前后的总电子态密度(TDOS),见图3,图中0 eV处的竖线表示费米能级的位置(E<sub>F</sub>).单独掺杂F或Cl原子,从图可以看出导带底大约下降0.5 eV,这导致带隙宽度变窄,使得LiBH<sub>4</sub>的稳定性有所下降. F原子在LiBH<sub>4</sub>的两个成键峰之间引入一杂质能带,说明F与B成共价键;此外, F—B杂化使得LiBH<sub>4</sub>中B—H成键强度有所减弱(0附近成键峰值有所

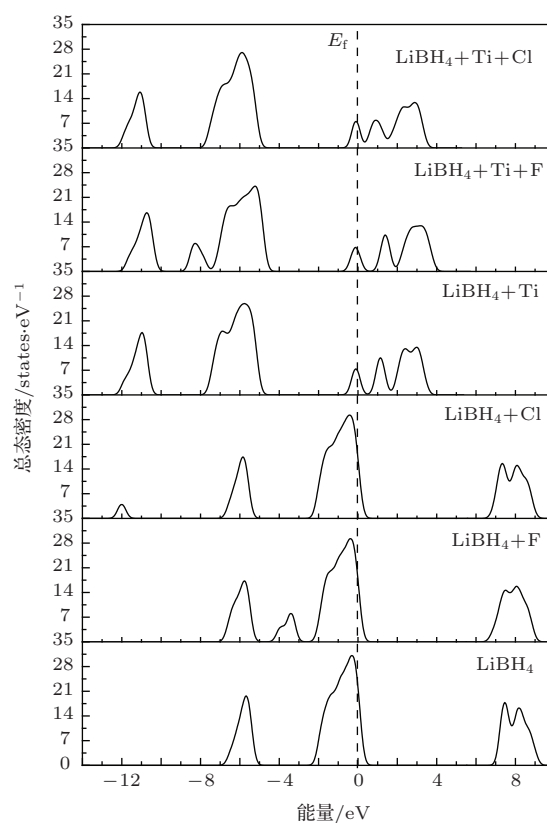


图3 纯净, Ti, F, Cl离子单独掺杂及Ti与F或Cl离子共同掺杂的LiBH<sub>4</sub>总态密度

降低). Cl原子在-12 eV附近引入一能级,此能级不在B—H成键能带范围内,说明Cl不与B成键.总态密度中0 eV附近B—H成键峰值也有所降低,可能是由于Cl取代一个BH<sub>4</sub>的缘故.再看单独掺杂Ti, LiBH<sub>4</sub>带隙大大减小(从6.7降到5.4 eV);费米能级从价带顶移到接近导带底的带隙中,这使得LiBH<sub>4</sub>具有半导体特征; Ti离子在费米能级处引入一杂质能级;此外B—H键形成的成键峰降低,说明B—H键强度有所减弱.总之, Ti原子对LiBH<sub>4</sub>电子结构影响很大.费米能级升高、在带隙中引入缺陷能级导致LiBH<sub>4</sub>稳定性降低、B—H键结合的减弱可能是Ti的卤化物催化剂大大改善LiBH<sub>4</sub>释氢性能的主要原因.最后我们分析Ti, Cl或Ti, F共同掺杂的情形.从图3可以看出,两种元素共同掺杂的总态密度图是两总元素单独掺杂的叠加,即同时具有Ti掺杂和卤族元素掺杂的特征.仔细观察Ti与F共掺的态密度图,我们还可以发现Ti与F共掺时,价带顶相对Ti单独掺杂有所升高,使得带隙变得更窄,这就使得LiBH<sub>4</sub>的稳定性降得更低; B—H键形成的主成键峰(-7.5—-4.5 eV),其形状也有较大变化,峰值也有明显降低,说明使Ti

与F共掺B—H结合强度减弱更明显. 总之Ti与F在LiBH<sub>4</sub>释氢过程中具有协同催化作用. 仔细观察Ti与Cl共掺的态密度图, 发现对价带成键峰的影响不如Ti, F共掺时效果显著, 这可能是TiF<sub>3</sub>对LiBH<sub>4</sub>的可逆释氢反应催化效果优于TiCl<sub>3</sub>的原因.

### 3.2.2 掺杂前后体系中原子间的Mulliken重叠布居分析

众所周知, Mulliken重叠布居数可以量化地反映共价键的结合的强弱<sup>[19]</sup>. 为了深入理解卤化物催化剂对LiBH<sub>4</sub>成键特性的影响, 我们计算了LiBH<sub>4</sub>掺杂前后原子间单位键长上的Mulliken重叠布居数, 见表3. 对于纯净的LiBH<sub>4</sub>, Li—H和Li—B间单位键长上的Mulliken重叠布居数为负, 表明Li—H和Li—B间不存在电子云重叠, 即不存在共价相互作用. 不同B—H键单位键长的Mulliken重叠布居数都超过0.8 nm<sup>-1</sup>, 表明B—H间存在较强的共价键, 但BH<sub>4</sub>单元各B—H键的强度并不相同, B1—H2键和B2—H7键相对薄弱. 我们认为较弱的键在解氢过程中首先断开使LiBH<sub>4</sub>产生空位, 而空位因其与H扩散相关, 因此在储氢材料放氢过

程中起到至关重要的作用. 当F原子取代BH<sub>4</sub>单元的H2时, 可以看到, 尽管其他B—H键结合比纯净时稍有加强, 但F—B之间的共价结合显著降低(Mulliken重叠布居数仅为0.224), 因此F—B键容易断裂, 在BH<sub>4</sub>单元产生空位. H原子扩散是以空位为机理的, 因此F离子掺杂可以改善LiBH<sub>4</sub>的放氢动力学性能. Cl原子取代一个BH<sub>4</sub>单元, 从表3可以看出其近邻的BH<sub>4</sub>单元中B—H键结合所受影响不大. Ti替位取代Li1以后, 可以看出其近邻BH<sub>4</sub>单元中B—H键结合都明显减弱, 可见Ti可以使B—H键容易断裂, 产生H空位, 提高LiBH<sub>4</sub>的动力学性能. 再看Ti, F共掺杂情形, B—F键间的Mulliken重叠布居数更小(0.166), 大部分B—H键键强都有所降低, 可见F和Ti离子在解氢过程中共同起催化作用, 都使共价结合单元的结合降低, 这样就大大提高了LiBH<sub>4</sub>的解氢动力学性能. Ti—Cl共掺时, 与Ti近邻的一个BH<sub>4</sub>单元被取代, 另一个BH<sub>4</sub>单元的B—H结合比Cl单独掺杂时弱, 比Ti单独掺杂时也有所减弱, 但降低不明显, 可见Ti—Cl共掺时, 主要是Ti离子起催化作用.

表3 LiBH<sub>4</sub>掺杂前后原子间的Mulliken重叠布居数

键	纯净 LiBH <sub>4</sub>	F—H2	Cl—B1H <sub>4</sub>	Ti—Li1	Ti—Li1, F—H2	Ti—Li1, Cl—B1H <sub>4</sub>
B1—H1	0.835	0.843		0.786	0.825	
B1—H2	0.808	0.224		0.798	0.166	
B1—H3	0.841	0.851		0.642	0.696	
B2—H5	0.835	0.819	0.826	0.806	0.844	0.779
B2—H7	0.808	0.814	0.807	0.654	0.699	0.681
B2—H8	0.841	0.830	0.842	0.717	0.637	0.671
Li1—B1	-0.055	-0.067		-0.097	-0.074	
Li1—H3	-0.035	-0.040		0	-0.021	

### 3.2.3 掺杂前后体系中不同原子的电荷得失

由前面的讨论可知, LiBH<sub>4</sub>中, B—H之间存在较强的共价键, Li与H, B之间不存在共价作用. 那么LiBH<sub>4</sub>中是否存在离子键? 原子间电荷转移量大小能反映出原子间静电作用的强弱, 即离子键的强弱. 为此我们计算了LiBH<sub>4</sub>掺杂前后各原子的电荷得失量, 见表4. 对纯净LiBH<sub>4</sub>而言, 由Li原

子向BH<sub>4</sub>单元产生了电荷转移, 体系中转移电荷总数约为1.48, BH<sub>4</sub>单元中B和H都得电子, 可见LiBH<sub>4</sub>晶体中Li与BH<sub>4</sub>单元间存在离子键. F和Cl掺杂后, 转移总数为1.39和1.25, 表明掺杂后F和Cl导致Li与BH<sub>4</sub>之间离子键作用减弱. Ti单独掺杂使Ti与BH<sub>4</sub>单元间电荷转移增大(1.75 e), 而Ti, F共掺时电荷转移量更大(1.79 e), Ti, Cl共掺

电荷转移量(1.30 e)与Cl单独掺杂时接近(1.25 e). 离子键作用增强, 离子化合物的稳定性应该增强, 否则应该减弱, 也就是说Ti应使LiBH<sub>4</sub>的稳定性增强. 但Ti的催化剂(包括卤化物和氧化物)提高

了LiBH<sub>4</sub>的解氢性能, 可见Ti与BH<sub>4</sub>单元间离子键结合强弱与LiBH<sub>4</sub>的解氢能力没有直接的关系. 由此我们可以得出结论, 了LiBH<sub>4</sub>的解氢主要取决于BH<sub>4</sub>单元内原子间共价作用的强弱.

表4 LiBH<sub>4</sub>掺杂前后不同原子的电荷得失

体系	原子	电荷得失/e	体系	原子	电荷得失/e
LiBH <sub>4</sub>	H1	-0.13	LiBH <sub>4</sub>	H1	-0.16
	H2	-0.17	(Ti—Li1)	H2	-0.18
	B1	-0.90		B1	-0.84
	Li1	1.48		Ti	1.75
LiBH <sub>4</sub>	H1	-0.13	LiBH <sub>4</sub>	H1	-0.13
(F—H2)	F	-0.60	(F—H2, Ti—Li1)	F	-0.62
	B1	-0.39		B1	-0.41
	Li1	1.39		Ti	1.79
LiBH <sub>4</sub>	Li1	1.25	LiBH <sub>4</sub>	Ti	1.30
(Cl—B1H <sub>4</sub> )	Cl	-0.81	(Cl—B1H <sub>4</sub> , Ti—Li1)	Cl	-0.65

## 4 结 论

应用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了卤化物催化剂中金属与卤族元素对LiBH<sub>4</sub>的协同催化机理. 得出以下4点结论.

1) 杂质形成能计算结果表明: F取代H2原子、Cl取代BH<sub>4</sub>原子团、Ti替位取代Li原子时比较稳定. F掺杂最容易实现, Ti掺杂实现最难; Ti与F或Cl同时掺杂比Ti单独掺杂容易实现. 对TiF<sub>3</sub>催化剂, 一种元素首先实现掺杂会促进另一种元素的掺杂, 这大大提高了掺杂浓度; 但对于TiCl<sub>3</sub>掺杂却不会相互促进.

2) 电子态密度结果表明: F或Cl元素单独掺杂使带隙变窄, 降低LiBH<sub>4</sub>的稳定性; Ti单独掺杂使LiBH<sub>4</sub>费米能级升高、在带隙中引入缺陷能级、使B—H键结合减弱, 这些可能是Ti的卤化物催化剂大大改善LiBH<sub>4</sub>释氢性能的主要原因. Ti, F共同掺杂时, Ti和F具有协同催化作用, 但Ti, Cl共同掺杂协同作用不明显.

3) Mulliken重叠布居和电荷得失分析表明, LiBH<sub>4</sub>是一种离子键与共价键并存的储氢材料, B—H间存在较强的共价作用, Li与BH<sub>4</sub>单元间形

成的是离子键. LiBH<sub>4</sub>的释氢动力学性能主要与BH<sub>4</sub>单元的共价键强度有关, 与金属离子和BH<sub>4</sub>单元间的离子键没有直接的关系. 共价键强度减弱增强H的扩散是提高LiBH<sub>4</sub>的氢动力学性能的关键. F, Ti单独掺杂都可明显减弱B—H键的结合强度, F, Ti共同掺杂使B—H键结合减弱更加强烈. Cl单独掺杂和Ti—Cl共掺时, B—H键结合强度的减弱作用不显著.

4) 总之, 在LiBH<sub>4</sub>可逆释氢反应过程中, TiF<sub>3</sub>催化剂金属和卤族元素掺杂时相互促进, 增大掺杂浓度, 同时协同降低B—H键的结合强度, 提高H的扩散能力, 这是TiF<sub>3</sub>对LiBH<sub>4</sub>催化效果优于TiCl<sub>3</sub>的原因.

## 参考文献

- [1] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [2] Mauron P, Buchter F, Friedrichs O, Remhof A, Bielmann M, Zwicky C N, Züttel A 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 906
- [3] Vajo J J, Skeith S L 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 3719
- [4] Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, Ohba N, Towata S, Züttel A 2005 *J. Alloys. Compd.* **404–406** 427
- [5] Gross A F, Vajo J J, VanAtta S L, Olson G L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 5651

- [6] Guo Y H, Yu X B, Gao L, Xia G L, Guo Z P, Liu H K 2010 *Energy Environ. Sci.* **3** 465
- [7] Au M, Jurgensen A R, Spencer W A, Anton D L, Pinkerton F E, Hwang S J, Kim C, Bowman Jr R C 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 18661
- [8] Fang Z Z, Kang X D, Yang Z X, Walker G S, Wang P 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 11839
- [9] Yin L C, Wang P, Fang Z Z, Cheng H M 2008 *Chem. Phys. Lett.* **450** 318
- [10] Li C, Zhou D W, Peng P, Wan L 2012 *Acta Chim. Sin.* **70** 71 (in Chinese) [李闯, 周惦武, 彭平, 万隆 2012 化学学报 **70** 71]
- [11] Li G L, Zhang G Y, Zhang H, Zhu S L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 038801
- [12] Zhang G Y, Liu G L, Zhang H 2012 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22** 1717
- [13] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [14] Marlo M, Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [15] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [16] Soulie J Ph, Renaudin G, Cerny R, Yvon K 2002 *J. Alloys. Compd.* **346** 200
- [17] van De Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [18] Hoang K, van de Walle C G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 214109
- [19] Zhang H, Xiao M Z, Zhang G Y, Lu G X, Zhu S L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 026103 (in Chinese) [张辉, 肖明珠, 张国英, 路广霞, 朱圣龙 2011 物理学报 **60** 026103]



# A first principles study on the synergistic catalytic mechanism of anion, cation ions in $\text{TiF}_3$ , $\text{TiCl}_3$ catalysts for $\text{LiBH}_4$ hydrogen-storage materials\*

Liu Gui-Li<sup>1)†</sup> Zhang Guo-Ying<sup>2)</sup> Bao Jun-Shan<sup>3)</sup> Zhang Hui<sup>2)</sup>

1) (College of Constructional Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

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

3) (Shenyang Siasun Robot and Automation Company Limited, Shenyang 110168, China)

( Received 15 July 2014; revised manuscript received 29 August 2014 )

## Abstract

The synergistic catalytic mechanism of anion, cation ions in  $\text{TiF}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$  catalysts for  $\text{LiBH}_4$  has been studied by first-principles method based on density functional theory. According to the results, Ti metal doping in  $\text{LiBH}_4$  is not easy realized with respect to halogen elements. Co-doping with transition metal and elements in halogen family is achieved easier than doping with Ti alone. For  $\text{TiF}_3$  catalyst, to achieve doping with one kind of element is helpful to doping with another kind of element, which accordingly results in the increase of doping concentration. Based on the analysis of the electronic structure, we find that doping with halogen element alone can reduce the stability of  $\text{LiBH}_4$ ; while doping with Ti alone leads to the rise of Fermi level; the introduction of defect energy level and the weakening of B–H bond; these may be responsible for improving greatly the desorption kinetics of  $\text{LiBH}_4$  by titanium halide catalysts. The improvement of the dehydrogenating kinetics of  $\text{LiBH}_4$  with titanium halide catalyst additives is mainly due to the B–H bond weakening, which makes H atom diffuse easily. For  $\text{TiF}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$  catalysts, in the reversible desorption process of  $\text{LiBH}_4$ , F and Ti have synergistic action for the B–H bond weakening, but the synergistic action of Cl and Ti is not obvious, this may be the reason for the advantage of  $\text{TiF}_3$  over  $\text{TiCl}_3$  in  $\text{LiBH}_4$  catalytic reaction.

**Keywords:**  $\text{LiBH}_4$  hydrogen-storage materials, first principles, synergistic catalytic mechanism

**PACS:** 88.30.rd, 71.15.Mb, 82.30.–b

**DOI:** 10.7498/aps.63.248801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51371049) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20102173).

† Corresponding author. E-mail: [liuguili@sina.com](mailto:liuguili@sina.com)