

三明治结构graphene-2Li-graphene的储氢性能

周晓锋 方浩宇 唐春梅

Hydrogen storage capacity of expanded sandwich structure graphene-2Li-graphene

Zhou Xiao-Feng Fang Hao-Yu Tang Chun-Mei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 053601 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181497

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181497>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Li修饰的C₂₄团簇的储氢性能

Hydrogen storage properties of Li-decorated C₂₄ clusters

物理学报. 2015, 64(23): 238102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.238102>

碳硼富勒烯衍生物C₁₈B₂M(M=Li, Ti, Fe)的储氢性能计算研究

Calculations of the hydrogen storage of the boron carbon Fullerefle C₁₈B₂M(M=Li, Ti, Fe)

物理学报. 2015, 64(9): 96103 <https://doi.org/10.7498/aps.64.096103>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

石墨烯吸附Li团簇的第一性原理计算

The first-principle calculation on the Li cluster adsorbed on graphene

物理学报. 2017, 66(5): 57301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057301>

石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究

Density functional theory study of structure stability and electronic structures of graphyne derivatives

物理学报. 2016, 65(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.133101>

基于密度泛函理论的La掺杂-TiAl体系结构延性与电子性质

Ductile and electronic properties of La-doped gamma-TiAl systems based on density functional theory

物理学报. 2017, 66(6): 66103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.066103>

三明治结构 graphene-2Li-graphene 的储氢性能*

周晓锋[†] 方浩宇 唐春梅[‡]

(河海大学理学院, 南京 210098)

(2018年8月7日收到; 2018年12月28日收到修改稿)

本文使用密度泛函理论中的广义梯度近似对扩展三明治结构 graphene-2Li-graphene 的几何结构、电子性质和储氢性能进行计算研究. 计算得知: 位于单层石墨烯中六元环面心位上方的单个 Li 原子与基底之间的结合能最大 (1.19 eV), 但小于固体 Li 的实验内聚能 (1.63 eV), 然而, 在双层石墨烯之间的单个 Li 原子与基底的结合能增加到 3.41 eV, 远大于固体 Li 的实验内聚能, 因此位于双层石墨烯之间的多个 Li 原子不会成簇, 有利于进一步储氢. 扩展三明治结构 graphene-2Li-graphene 中每个 Li 原子最多可以吸附 3 个 H₂ 分子, 储氢密度高达 10.20 wt.%, 超过美国能源部制定的 5.5 wt.% 的目标. 该体系对 1—3 个 H₂ 分子的平均吸附能分别为 0.37, 0.17 和 0.12 eV, 介于物理吸附和化学吸附 (0.1—0.8 eV) 之间, 因此该体系可以实现常温常压下对 H₂ 的可逆吸附. 通过对态密度分析可知, 每个 Li 原子主要通过电场极化作用吸附多个 H₂ 分子. 动力学和巨配分函数计算表明 graphene-2Li-graphene 结构对 H₂ 分子具有良好的可逆吸附性能. 该研究可以为开发良好的储氢材料提供一个好的研究思路, 为实验工作提供理论依据.

关键词: 石墨烯, Li, 电子性质, 储氢, 密度泛函理论

PACS: 36.40.Cg, 31.15.-p, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.68.20181497

1 引言

在当前能源危机越演越烈、环境污染越来越严重的情况下, 高效清洁可再生能源氢能由于具有无污染和可循环使用等优点引起了广泛关注. 氢能在实际使用中面临的一个关键问题就是氢存储. 发展高性能储氢材料是解决氢存储的主要途径. 然而, 寻找在室温条件下稳定且有较高储氢密度的材料是一个巨大的挑战. 美国能源部提出 2017 年实现的储氢材料的储氢密度目标是 5.5 wt.%^[1,2]. 一般来说, 理想的储氢材料对 H₂ 分子的平均吸附能 (average adsorption energy, E_{ad}) 应介于化学吸附和物理吸附之间 (0.1—0.8 eV)^[1,2].

目前, 碳纳米结构由于具有较大的比表面积被认为是较有前途的储氢材料. 然而, 纯碳纳米材料由于与 H₂ 分子之间存在弱相互作用并不能有效储氢. 因此, 研究者提出了多种途径来改善它们的储氢性能. 其中, 采用金属原子对碳纳米材料进行修饰可以有效增强材料对氢的吸附强度^[3–5], 但金属原子在纳米结构表面容易形成团簇, 致使不能有效储氢. 因此, 金属原子与基底之间的结合能 (binding energy, E_b) 应大于固体金属的实验内聚能^[6]. 据悉, 碱金属 Li 是体积最小、质量最轻的金属, 采用 Li 原子对纳米材料进行掺杂后可以在更大空间内吸附较多的 H₂ 分子进而增加储氢密度. 据报道, Li 原子与含有 Stone-Wals 缺陷的石墨烯之间的结合能是 2.16 eV^[7], 高于固体 Li 的实验内

* 中央高校基本科研业务费 (批准号: 2016B01914, 2018B19414)、水利科技创新项目 (批准号: 2015087)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK20161501) 和江苏省六大人才高峰项目 (批准号: 2015-XCL-010) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xfzhouphy@263.net

[‡] 通信作者. E-mail: tcmnj@163.com

聚能 (1.63 eV). 另外, Li 掺杂的石墨炔^[8]、石墨烯^[9] 和碳纳米管^[10] 等都表现出良好的储氢性能. 实验上也已经证明使用 Li 原子掺杂的纳米材料可以有效储氢, 例如 $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ ^[11] 和 Li 掺杂的多孔材料^[12,13] 等都是良好的储氢材料.

C_6H_6 -metal- C_6H_6 和 C_5H_5 -metal- C_5H_5 等三明治结构由于具有较好的稳定性已经引起了人们的特别关注, 例如: 三明治结构二茂铁 (C_5H_5 -Fe- C_5H_5)^[14,15] 已被实验合成, 结构中每个 C_5H_5 环有 5 个 π 电子, Fe 原子的电子结构为 $[\text{Ar}]3d^64s^2$, 最外层有 8 个未配对电子, 因此, 二茂铁结构共有 18 个电子, 满足 18 电子规则^[16], 形成类似惰性气体的稳定电子组态, 因此能被实验合成. 此外, Lein 等^[17] 对三明治结构 $[E_5\text{-Ti-}E_5]^2$ (其中 $E = \text{CH, N, P, As, Sb}$) 进行了理论研究, 得知满足 18 电子规则的过渡金属掺杂三明治结构最稳定. 但是, 如何让其他种类金属掺杂的三明治结构也稳定下来呢? 本文提出 C_6H_6 -Li- C_6H_6 结构^[18] 可以通过吸附 H_2 分子进一步稳定自身的电子结构, 成为良好的储氢体系.

众所周知, 石墨烯是以六元环为基本单位扩展形成的二维平面结构, 目前研究者已经对金属修饰的石墨烯的储氢性能开展了广泛研究, 认为多个金属原子在石墨烯表面上吸附时容易发生聚合现象, 使得体系的储氢性能急剧下降^[19]. 为了进一步提高金属原子在石墨烯表面上的结合能, 研究者提出了多种方案, 比如在石墨烯中除去一个或者多个 C 原子形成空位, 使得金属原子在空位处的结合强度大大增强^[20]. 如何进一步增强 Li 原子与石墨烯之间的结合强度是一个需要迫切解决的问题, 对储氢至关重要. 本文提出由 C_6H_6 -Li- C_6H_6 扩展形成的 graphene-2Li-graphene 三明治结构, 并对它的几何结构、电子性质和储氢性能进行计算研究, 第 2 部分给出计算方法, 结果和讨论在第 3 部分给出, 最后在第 4 部分给出结论.

2 计算方法

本文中的计算主要采用 Dmol³ 软件包完成^[21]. 计算过程使用密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[22] 中的广义梯度近似方法 (generalized gradient approximation, GGA). 选取 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换关联梯度

修正和极化函数扩展的双数值原子轨道 DNP 基组. DNP 基组就是函数中包含高于自由原子中的最高占据轨道的一级角动量, 与 G6-31(d, p) 基组的精度一致^[23]. 本文对 C, H, Li 采用全电子的核处理方式. 众所周知, GGA 容易低估体系的结合能, 而局域密度近似 (local density approximation, LDA) 又会高估体系的结合能, 因此, 计算中采用了范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 修正 (标准的 DFT 计算基础上进行势能修正, 即 DFT-D 方法). 本文主要采用交换关联势中的 Grimme 扩散修正 (PBE-Grimme^[24]) 方法. PBE-Grimme 已经被用于计算多种材料的储氢性能, 比如 Pd 掺杂的石墨烯^[25,26]、 $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$ 和 $\text{C}_{60}\text{Ca}_{32}$ ^[27] 等. 几何结构优化以能量、梯度和位移是否收敛为依据, 自洽场过程以体系的能量和电荷密度是否收敛为依据. 文中对所有的稳定结构都进行了频率计算, 确定无虚频.

为了验证本文计算方法的正确性, 首先对苯环 C_6H_6 进行优化, 得知 C—H 键长为 1.09 Å, C—C 键长为 1.40 Å, 最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 之间的能隙 (energy gap, E_g) 为 5.20 eV, 与 Park 等^[27] 计算得到的 C—H 键长 (1.08 Å)、Abad 等^[28] 计算得到的 C—C 键长 (1.40 Å)、C—C 实验键长 (1.39 Å^[29]) 和 Toyoda 等^[30] 计算得到的能隙值 (4.70 eV) 非常接近, 以上结果说明本文使用的计算方法可靠.

3 结果与讨论

首先对单个 Li 原子在 C_6H_6 上方的最稳定位置进行研究. 分析可知, 苯环上方有 3 种不等价位置, 分别为: 1) C 原子顶位上方; 2) C—C 键桥位上方; 3) 六元环面心位上方, 如图 1(a) 所示. 计算得知, 三种同分异构体的优化结构中, Li 原子都稳定于面心位, 与苯环中心距离为 1.78 Å, 如图 1(b) 所示. Li 原子与基底的结合能 binding energy (E_b) 定义如下^[14,31]:

$$E_b = E_{\text{C}_6\text{H}_6} + E_{\text{Li}} - E_{\text{C}_6\text{H}_6\text{-Li}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{C}_6\text{H}_6}$, E_{Li} 以及 $E_{\text{C}_6\text{H}_6\text{-Li}}$ 分别代表 C_6H_6 、单个 Li 原子以及单个 Li 原子吸附的 C_6H_6 的总能量. 结合能反映金属原子与体系的结合强度, 结合能越大表示与体系的结合强度越大, 体系的热力学稳定

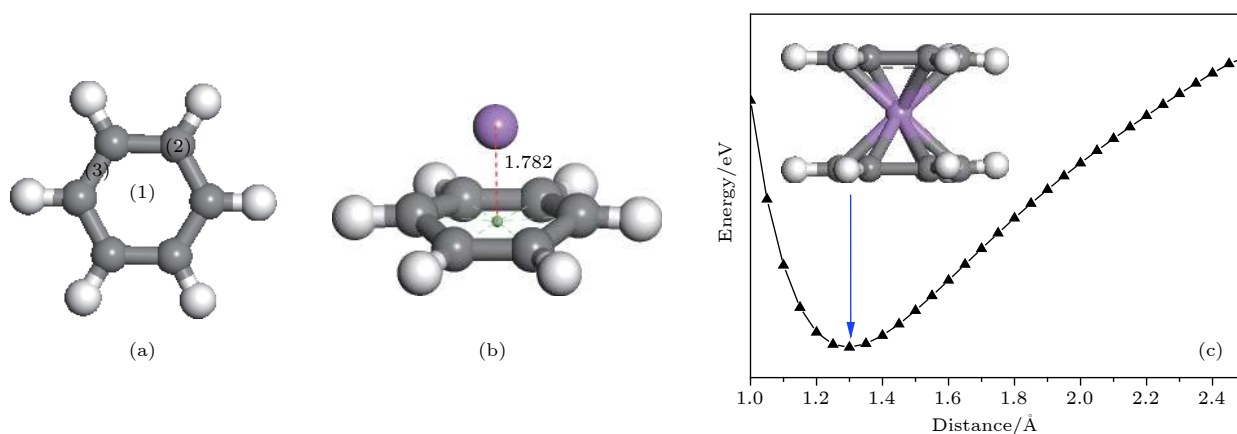


图 1 (a) 苯环中 3 种不等价位置; (b) Li 原子位于苯环面心位上方的优化结构; (c) $C_6H_6-Li-C_6H_6$ 势能面扫描曲线和最稳定的 $C_6H_6-Li-C_6H_6$ 三明治结构

Fig. 1. (a) Three unequal positions in benzene ring; (b) the optimized structure of the benzene ring with the Li atom located above the face site of the hexagonal ring; (c) potential energy surface scanning curve of $C_6H_6-Li-C_6H_6$ and the most stable sandwich structure of $C_6H_6-Li-C_6H_6$.

性越好. 计算可知: 在苯环面心位置处的 Li 原子与苯环之间的结合能为 1.19 eV, 小于固体 Li 的实验内聚能 (1.63 eV)^[7], 可以推测, 当六元环扩展成石墨烯平面时, 多个 Li 原子在石墨烯表面进行吸附时容易成簇.

Chen 等^[10] 研究发现三明治结构 $C_6H_6-Sc-C_6H_6$ 比 C_6H_6-Sc 结构更稳定, 因此本文接下来将进一步将 C_6H_6-Li 扩展成三明治结构 $C_6H_6-Li-C_6H_6$, 并研究其稳定性. 为了得到 Li 原子在双层石墨烯之间掺杂时的最佳层间距, 首先对 $C_6H_6-Li-C_6H_6$ 结构的总能量进行扫描, 扫描曲线如图 1(c) 所示, 以 Li 原子到苯环平面的距离为变量, 扫描步长为 0.1 Å. 由图可知, Li 与下层苯环相距 1.30 Å 时, 体系总能量最低. 计算得知, $C_6H_6-Li-C_6H_6$ 中 Li 原子与基底的结合能为 3.43 eV, 明显大于固体

Li 的实验内聚能 (1.63 eV)^[7], 是 C_6H_6-Li 结构中 Li 与 C_6H_6 之间结合能的 3 倍多, 因此可以进一步推测, 当上下两个 C_6H_6 分别扩展成两层石墨烯平面时, 多个 Li 原子在双层石墨烯之间进行掺杂时不会发生成簇.

在图 2(a) 中, 单层石墨烯的 2×3 晶胞中一共有 6 个六元环, 6 个面心位分别定义为 ①—⑥, 本文接下来先研究 2 个 Li 原子位于平面上的最稳定结构. 根据 2 个 Li 原子之间的相对位置, 一共有 4 种不同组合来放置 Li 原子, 分别为 ①②组合、①④组合、①⑤组合和 ①⑥组合, 它们的优化结构如图 2(b)—图 2(e) 所示. 在这四种结构中, Li 原子与石墨烯之间的平均结合能 (average binding energy, E_{avb}) 定义为石墨烯和 Li 原子各自的能量之和减去 Li 掺杂体系的总能量得到的差再除以

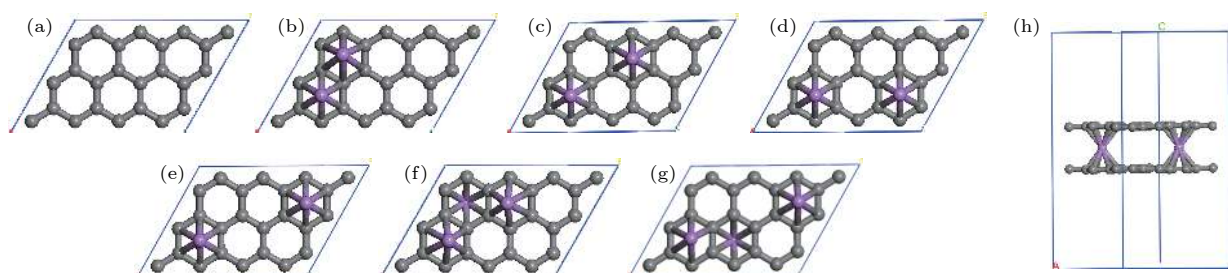


图 2 (a) 单层石墨烯的 2×3 晶胞中 Li 原子的 6 个位置; 2 个 Li 原子分别位于 (b) ①④组合; (c) ①⑤组合; (d) ①③组合; (e) ①⑥组合; 3 个 Li 原子分别位于 (f) ①④⑤组合; (g) ①②⑥组合; (h) 2 个 Li 原子掺杂的最稳定双层石墨烯结构 graphene-2Li-graphene

Fig. 2. (a) 6 positions of the Li atom in the 2×3 unit cell of monolayer graphene; two Li atoms are located at (b) ①④ combination; (c) ①⑤ combination, (d) ①③ combination; (e) ①⑥ composition; three Li atoms are located in (f) ①④⑤ combination; (g) ①②⑥ combination; (h) the most stable graphene-2Li-graphene double-layer graphene structure doped by two Li atoms.

Li 原子数目的值. 计算得知, Li 原子与基底的平均结合能分别为 1.38, 1.37, 1.36 和 1.35 eV, 均小于固体 Li 的实验内聚能 (1.63 eV)^[7], 表明仍不能有效避免多个 Li 原子的成簇.

同时, 当 2 个 Li 原子位于石墨烯的同一侧时, 石墨烯会向 Li 原子所在的一侧发生平面弯曲, 这在周期性结构中是一种较不稳定的现象. 为了改善弯曲的石墨烯平面, 在石墨烯另一侧添加第 3 个 Li 原子, 分别位于④和②位置, 如图 2(f) 和图 2(g) 所示, 图 2(f) 和图 2(g) 结构中 Li 与基底的平均结合能分别为 1.42 和 1.44 eV, 都小于固体 Li 的实验内聚能 (1.63 eV)^[7], 表明多个 Li 原子吸附在单层石墨烯表面上时会发生成簇.

接下来在双层石墨烯之间放置 2 个 Li 原子. 根据 2 个 Li 原子之间的相对位置, 仍然考虑 4 种不同组合的吸附结构, 分别为①②组合、①④组合、①⑤组合和①⑥组合. 在优化结构中 Li 与基底之间的结合能分别为 3.30, 3.35, 3.41 和 3.43 eV, 均大于固体 Li 的实验内聚能 (1.63 eV)^[7], 所以当两个 Li 原子位于双层石墨烯之间时不会成簇. 其中, 两个 Li 原子为①⑥组合时与基底的平均结合能最大, 因此该结构最稳定, 如图 2(h) 所示. 我们注意到, 优化结构中 Li 原子稍稍向外偏移, 说明它们之间有排斥作用, 因此, 两个 Li 原子的距离相对较大 (①⑥组合) 时最稳定, 和平均结合能计算结果一致. 同时计算发现, 图 2(h) 结构 (graphene-2Li-graphene) 中 Li 与基底的结合能和 C₆H₆-Li-C₆H₆ 中苯环与 Li 的结合能相同, 说明当苯环扩展成石墨烯平面, 双层石墨之间如①⑥组合放置 Li 原子时, 上下两层石墨烯对 Li 原子的结合能基本不会受到影响. 但是, 在图 2(h) 结构 (graphene-2Li-graphene) 中两层石墨烯之间的距离增加到 3.69 Å (如表 1 所列), 比 C₆H₆-Li-C₆H₆ 结构中两层苯环的距离 (2.60 Å) 大出了 0.89 Å, 说明当苯环扩展成石墨烯平面时, 层间放置的 Li 原子会排斥双层石墨烯在垂直于平面的方向上向外移动. graphene-2Li-graphene 结构中 Li 原子之间的距离为 5.71 Å, 远大于 Li-Li 二聚体的键长 (2.61 Å), 结合双层石墨烯对 Li 原子的结合能远大于相邻 Li 原子之间结合能的事实, 证明多个 Li 原子位于双层石墨烯之间时不会发生成簇, 有利于进一步储氢.

因为储氢材料必须具有一定的动力学稳定性, 我们进一步对图 2(h) 结构 (graphene-2Li-graphene)

进行了 300 K 温度下的动力学模拟. 本文使用 Nose-Hoover Chain thermostats 进行有限的温度调节, 研究体系的动力学稳定性. 在 300 K, 1 fs 步长, 5 ps 后的动力学结构与图 2(h) 结构基本上没有改变, 因此, graphene-2(Li-3H₂)-graphene 结构具有较高的热力学和动力学稳定性.

对于已实验合成的二茂铁 (C₅H₅-Fe-C₅H₅)^[14,15] 结构, Fe 原子的外层电子排布为 [Ar]3d⁶4s², 每个 C₅H₅ 单元具有 5 个 π 电子, Fe 原子的最外层 3d 轨道有 8 个电子, 因此, 该体系一共具有 18 个电子, 形成类似惰性气体的稳定电子态, 因此以二茂铁结构为代表的过渡金属掺杂的三明治结构的稳定性可以使用 18 电子规则^[32] 进行解释. 那么, 如 C₆H₆-Li-C₆H₆ 等碱金属掺杂的三明治结构如何能稳定下来呢? 我们认为在该结构中吸附 H₂ 分子是一个很好的途径, 从该思路出发, 碱金属掺杂的三明治结构显然可以成为良好的储氢体系. 接下来就对扩展三明治结构 graphene-2Li-graphene 的 (2 × 3) 单元的储氢性能进行深入研究. 图 3(a)—图 3(d) 分别给出了 graphene-2Li-graphene 体系的 (2 × 3) 单元中每个 Li 原子吸附 1—4 个 H₂ 分子后的优化结构. 表 1 给出了体系对 H₂ 的平均吸附能 E_{ad} 、连续吸附能 (consecutive adsorption energy, E_c)、和 Li 原子的 Bader 电荷 (Q_{Li} 和 Q_{H})、双层石墨烯的层间距 $D_{\text{G-G}}$.

体系对 H₂ 分子的 E_{ad} 定义为^[33]

$$E_{\text{ad}} = (E_{\text{G-2Li-G}} + nE_{\text{H}_2} - E_{\text{G-2(Li-nH}_2\text{)-G}}) / (2n), \quad (2)$$

式中 $E_{\text{G-2Li-G}}$, E_{H_2} , $E_{\text{G-2(Li-nH}_2\text{)-G}}$ 分别是 graphene-2Li-graphene、单个 H₂ 分子、和 graphene-(Li-nH₂)-graphene 的总能量. 从表 1 可知, graphene-2Li-graphene 中每个 Li 原子对 1—3 个 H₂ 分子的平均吸附能位于 0.10—0.80 eV 之间, 在能够实现可逆吸附能量值范围内^[1,2], 因此, graphene-2Li-graphene 中的每个 Li 原子最多吸附 3 个 H₂ 分子, 储氢密度可达 10.20 wt.%, 超过美国能源部对储氢材料制定的 2017 年储氢密度 5.5 wt.% 的目标^[3].

体系对 H₂ 分子的连续吸附能 (E_r) 定义为^[33]

$$E_r = (E_{\text{G-2[Li-(n-1)H}_2\text{]-G}} + 2E_{\text{H}_2} - E_{\text{G-(Li-nH}_2\text{)-G}}) / 2, \quad (3)$$

式中 $E_{\text{G-2[Li-(n-1)H}_2\text{]-G}}$, E_{H_2} 和 $E_{\text{G-(Li-nH}_2\text{)-G}}$ 分别是 graphene-2[Li-(n-1)H₂]-graphene、单个 H₂ 分子、

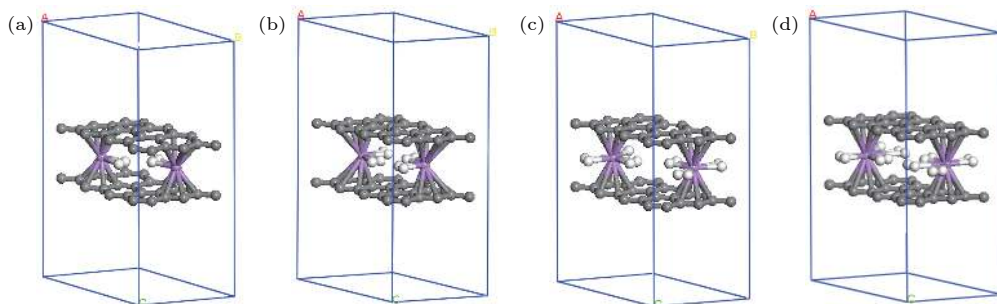

 图 3 graphene-2Li-graphene 的 2×3 晶胞中每个 Li 原子分别吸附 1—4 个 H_2 分子的结构图

 Fig. 3. The structural of the 2×3 unit cell of graphene-2Li-graphene with each Li atom adsorbed by 1–4 H_2 molecules.

 表 1 扩展三明治结构 graphene-2(Li- nH_2)-graphene[G-2(Li- nH_2)-G] ($n = 1-4$) 中的 H_2 分子的 E_{ad} , E_r , Li 和 H 的平均 bader 电荷 (Q_{Li} 和 Q_H), 双层石墨烯的层间距 (D_{G-G})

 Table 1. The E_{ad} and E_r of H_2 molecules average bader charge of Li and H (Q_{Li} and Q_H), interlayer distance of double-layer graphene (D_{G-G}) in the expanded sandwich structure graphene-2(Li- nH_2)-graphene[G-2(Li- nH_2)-G] ($n = 1-4$).

	G-2Li-G	G-2(Li- H_2)-G	G-2(Li- $2H_2$)-G	G-2(Li- $3H_2$)-G	G-2(Li- $4H_2$)-G
E_{ad}/eV	—	0.37	0.17	0.12	0.06
E_r/eV	—	0.19	0.19	0.10	-0.08
Q_{Li}/e	0.99	0.62	0.31	0.02	0.01
Q_H/e	—	0.20	0.18	0.16	0.12
$D_{G-G}/\text{Å}$	3.69	3.84	4.40	4.90	4.93

和 graphene-2(Li- nH_2)-graphene 的总能量. 体系对 H_2 的连续吸附能越低, 就越难吸附 H_2 分子, 很小的正值或者负值表示体系不能继续吸附 H_2 分子. 从表 1 可知, 扩展三明治结构 graphene-2Li-graphene 中的每个 Li 原子对第 4 个 H_2 分子的连续吸附能为 -0.08 eV, 所以, 该体系中每个 Li 原子最多可以吸附 3 个 H_2 分子. 计算可知, H_2 分子中的 H—H 键长在 $0.75-0.76$ Å 之间, 和自由 H_2 分子的键长 (0.75 Å) 比较接近, 说明氢是以 H_2 分子形式被吸附. 从图 3 可知, 当每个 Li 原子吸附 3 个 H_2 分子时, 距离第 3 个 H_2 分子为 2.30 Å, 稍大于与另外两个 H_2 分子之间的距离 (2.03 和 1.95 Å). 当每个 Li 原子吸附 4 个 H_2 分子时, 与 4 个 H_2 分子之间的距离分别为 2.00 , 2.00 , 2.03 和 2.52 Å. 以上结果证明当每个 Li 原子吸附第 3 个和第 4 个 H_2 分子时, 排斥作用越来越明显. 从表 1 得知, 当 Li 原子没有吸附 H_2 分子时带有 $0.99e$ 的电荷, 因此, 最外层 s 轨道上的 1 个电子都转移给了 C 原子, Li 与 C 之间形成离子键, 能在双层石墨烯之间较强结合, 有利于进一步储氢. 但是随着吸附 H_2 分子数目的增加, Li 原子所带的电荷逐渐变少, 说明最外层的空轨道逐渐被来自 H 原子的电子占据. 进一步计算发现, 当双层石墨烯之间的每个

Li 原子吸附 1—3 个 H_2 分子时, 双层石墨烯之间的距离会从 3.69 Å 进一步拉大到 3.84 , 4.40 和 4.90 Å, 因此, 在双层石墨烯之间占据的原子越多, 对石墨烯产生的垂直方向上的排斥力越大. 但是当每个 Li 原子吸附 4 个 H_2 分子时的距离和吸附 3 个 H_2 分子时的距离几乎相等, 因为第 4 个 H_2 分子跑到了很远的位置, 几乎不与 Li 成键, 因此对层间距影响不大.

由表 1 给出的 Bader 电荷可知 Li 原子带正电荷, 说明 Li 原子与石墨烯结合时, 会将电荷转移给石墨烯而处于缺电子状态, 所以可以有效吸附 H_2 分子, 而 Li 原子吸附 1—4 个 H_2 时每个 H 原子分别带有平均为 $0.20e$, $0.18e$, $0.16e$ 和 $0.12e$ 的正电荷, 所以, 电荷应该从 H_2 转移到 Li 原子最外层的空轨道上, 使得 Li 原子的最外层轨道逐步被填满从而达到饱和状态稳定下来.

为了进一步理解体系的储氢机理, 本文计算了体系的分态密度 (partial density of states, PDOS), 结果如图 4 所示. 态密度图是通过体系的离散能级进行洛伦兹展开, 展开系数为 0.15 eV, 由水平轨道给出的权重求和而得到. (HOMO+LUMO)/2 被定义为费米能级 (Fermi energy, E_F), 在图中取在 0 eV 处, 用黑色虚线表示. 由图 4 可知, 孤立

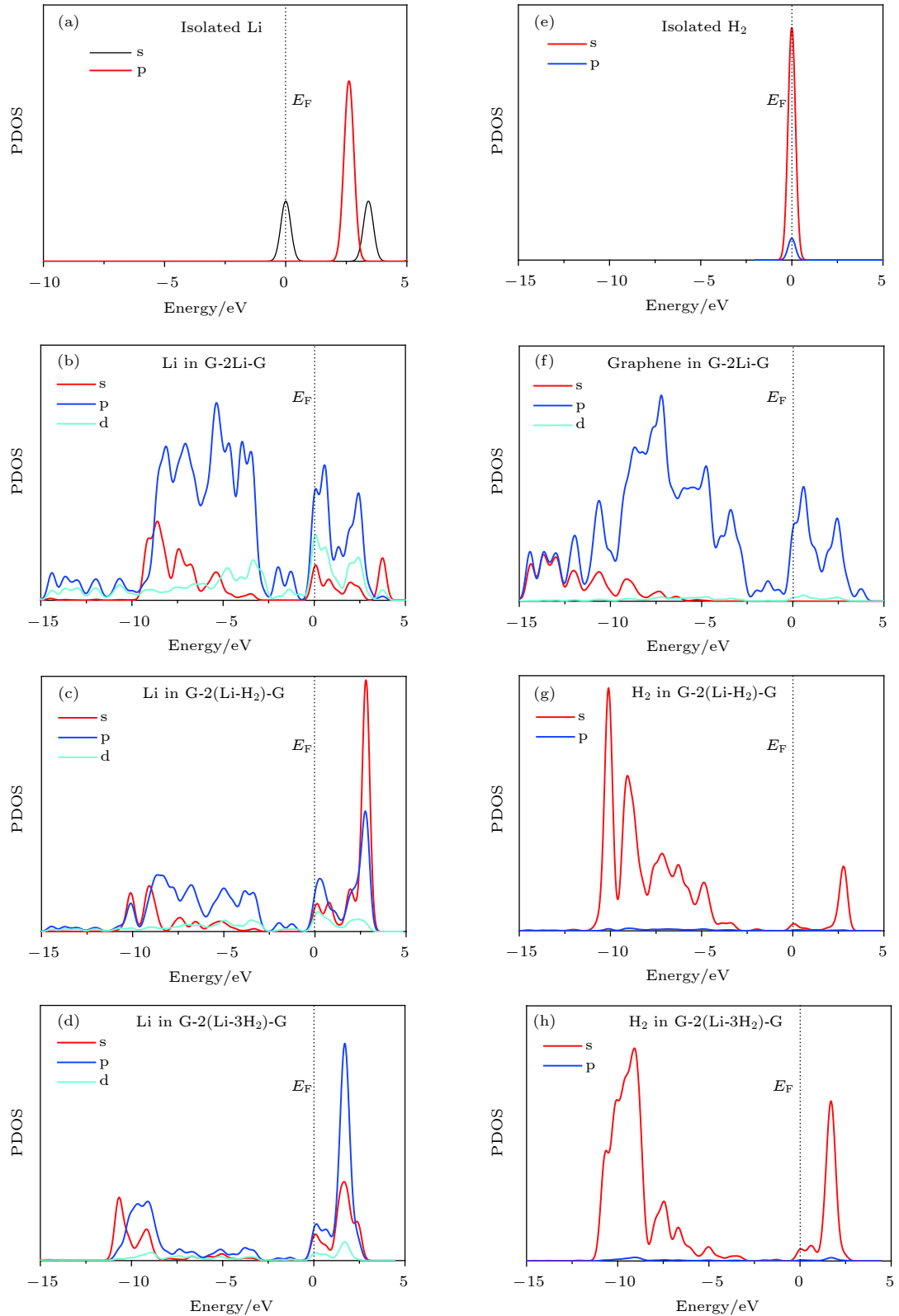


图 4 不同结构中 Li 原子或 H_2 分子的态密度图 (a) 单独的 Li 原子; (b) graphene-2Li-graphene 中 Li 原子; (c) graphene-2(Li- H_2)-graphene 中 Li 原子; (d) graphene-2(Li- $3H_2$)-graphene 中 Li 原子; (e) 单独的 H_2 分子; (f) graphene-2Li-graphene 中 graphene; (g) graphene-2(Li- H_2)-graphene 中 H_2 分子; (h) graphene-2(Li- $3H_2$)-graphene 中 H_2 分子

Fig. 4. The PDOS of Li atom or H_2 molecules: (a) Isolated Li atom; (b) the Li atom in graphene-2Li-graphene; (c) the Li atom in graphene-2(Li- H_2)-graphene; (d) the Li atom in graphene-2(Li- $3H_2$)-graphene; (e) isolated H_2 molecules; (f) the graphene in graphene-2Li-graphene; (g) the H_2 molecules in graphene-2(Li- H_2)-graphene; (h) the H_2 molecules in graphene-2(Li- $3H_2$)-graphene.

Li 原子的 PDOS 主要分布在 $-2-6$ eV 之间, 在费米能级处有两个较宽的峰. Li 原子的 d 轨道态密度分布位于较高能级处, 因此在 $-15-5$ eV 的范围内没有被占据. 位于双层石墨烯层间的 Li 原子的 PDOS 的分布扩展到 $-15-2$ eV 的范围内, 这表明 Li 原子的 p 轨道与石墨烯的 C 原子的 P 轨道之间发生轨道杂化, 如图 4(b) 和图 4(f) 所示. 每个 Li 原子吸附 1 个 H_2 分子后, G-2(Li- H_2)-G 中 H_2 的 PDOS 的一个峰分布在 $-13-5$ eV 之间, 对应于 H_2 的 σ 成键态, 进一步说明 H-H 键未断裂, 如图 4(g) 所示. H_2 分子的 σ 成键轨道与 Li 原子的 s 和 p 轨道的 PDOS 在 $-13- -2$ eV 之间有明显重叠; 在 $0-5$ eV 范围内, H_2 分子的 PDOS 有几个低峰, 对应于 H_2 分子的 σ^* 反键轨道, 它与 Li 原子的 s 和 p 轨道之间也存在杂化, 如图 4(c) 和图 4(g) 所示. 结合 Bader 电荷可知, Li 原子最外层的 1 个电子转移给了 C 原子, 因此带有 $0.99e$ 的电荷在其周围激发电场, 通过电场极化作用吸附 H_2 分子. H_2 分子的 H-H 键因此变长, 吸附作用得到加强. G-2Li-G 中 Li 原子的 p 轨道主要分布在 $-15-5$ eV 之间, 较大的峰位于 $-10- -5$ eV 之间, 而吸附 H_2 分子之后移到了费米能级之上的 $0-5$ eV 之间, Li 原子所带的电荷越来越少, 说明 Li 原子靠近费米能级处的空轨道逐渐被来自 H 原子的电子占据, 形成较大的电子占据态, 如图 4(d) 和图 4(h) 所示. 综上所述, 三明治结构 graphene-2Li-graphene 中每个 Li 原子主要通过电场极化作用吸附 1-3 个 H_2 分子.

为了研究储氢体系是否具有良好的氢释放性能, 接下来对 graphene-2(Li-3 H_2)-graphene 结构在温度 77 和 300 K 下进行动力学模拟. 本文使用 Nose-Hoover Chain thermostats 进行有限的温度调节, 研究储氢结构的氢释放性能. 图 5 给出了 graphene-2(Li-3 H_2)-graphene 结构在 77 和 300 K 下 5 ps 之后的动力学结构图. 由图 5 可知, 结构在 77 K 和 1 fs 步长下 5 ps 后释放 2 个 H_2 分子. 而在 300 K 和 1 fs 步长下 5 ps 后释放 5 个 H_2 分子. 因此, 在较高的温度下, 更多的 H_2 会被释放出来. 上述结果表明 graphene-2(Li-3 H_2)-graphene 结构对 H_2 具有良好的可逆吸附性能.

进一步根据巨配分函数^[34]求得在一定温度下体系能够吸附的平均 H_2 分子数, 在温度 T 时, graphene-2Li-graphene 能够吸附的平均氢分子数

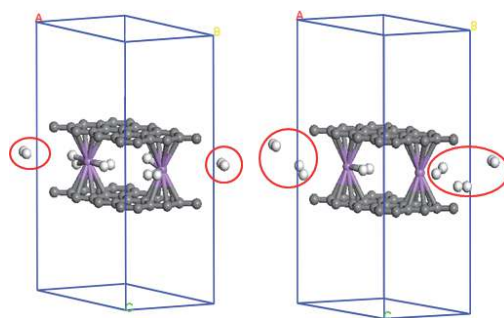


图 5 graphene-2(Li-3 H_2)-graphene 在 77 和 300 K 下 5 ps 之后的动力学结构图

Fig. 5. The structures of graphene-2(Li-3 H_2)-graphene at 77 and 300 K after 5 ps dynamic times.

由下面的公式计算得到:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{N=1}^{\max} N e^{N(\mu+E_{aN})/(kT)}}{1 + \sum_{N=1}^{\max} e^{N(\mu+E_{aN})/(kT)}}, \quad (4)$$

式中 k 为玻尔兹曼常数, T 是开尔文温度, E_{aN} 为体系吸附 N 个 H_2 时的平均吸附能, μ 为一定压强和温度下 H_2 的化学势. 由 (4) 式计算可知, 在 1 atm ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$), 400 K 的条件下, 每个 Li 原子能够吸附的平均 H_2 分子数 \bar{N} 为 0.08, 接近于 0, 因此, H_2 几乎完全释放. 因此, Li 原子掺杂的三明治结构 graphene-2Li-graphene 可以在常温常压下对 H_2 分子的可逆吸附.

4 结 论

本文主要得到以下几点结论:

1) 单层石墨烯中六元环面心位上方是单个 Li 原子的最稳定位置, 但是 Li 原子与石墨烯的结合能 (1.19 eV) 小于固体 Li 的实验内聚能 (1.63 eV), 因此当多个 Li 原子吸附时会发生簇现象;

2) Li 原子在双层石墨烯之间掺杂形成的扩展三明治结构 graphene-2Li-graphene 中 Li 原子与双层石墨烯的结合能高达 3.43 eV, 远大于固体 Li 的实验内聚能 (1.63 eV), 因此当多个 Li 原子在双层石墨烯之间掺杂时不会成簇;

3) 周期三明治结构 graphene-2Li-graphene 中每个 Li 原子最多可以吸附 3 个 H_2 分子, 储氢密度高达 10.20 wt.%, 超过美国能源部制定的 5.5 wt.% 的目标;

4) 通过对态密度分析可知, Li 原子掺杂的三明治 graphene-2Li-graphene 主要通过电场极化的

作用吸附 H_2 分子;

5) 动力学和巨配分函数计算表明, Li 原子内掺杂的双层石墨烯结构对 H_2 分子具有良好的可逆吸附性能.

参考文献

- [1] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [2] Chandrakumar K R S, Ghosh S K 2008 *Nano Lett.* **8** 13
- [3] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D T, Kim J, O'keeffe M, Yaghi O M 2003 *Science* **300** 1127
- [4] Han S S, Goddard W A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8422
- [5] Kealy T J, Pauson P L 1951 *Nature* **168** 1039
- [6] Sun Q, Wang Q, Jena P, Kawazoe Y 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 14582
- [7] Kim D, Lee S, Hwang Y, Yun K H, Chung Y C 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 13189
- [8] Xu B, Lei X L, Liu G, Wu M S, Ouyang C Y 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 17104
- [9] Seenithurai S, Pandyan R K, Kumar S V, Saranya C, Mahendran M 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 11016
- [10] Chen L, Zhang Y, Koratkar N, Jena P, Nayak S K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033405
- [11] Mauron P, Gaboardi M, Remhof A, Bliersbach A, Sheptyakov D, Aramini M, Vlahopoulou G, Giglio F, Pontiroli D, Ricco M, Züttel A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 22598
- [12] Lein M, Frunzke J, Frenking G 2003 *Inorg. Chem.* **42** 2504
- [13] Youn I S, Kim D Y, Singh N J, Park S W, Youn J, Kim K S 2011 *J. Chem. Theor. Comput.* **8** 99
- [14] Kealy T J, Pauson P L 1951 *Nature* **168** 1039
- [15] Wilkinson G, Rosenblum M, Whiting M C, Woodward R B 1952 *J. Am. Chem. Soc.* **74** 2125
- [16] Kubas G J 2001 *Kluwer Academic* (New York: Plenum Publishing)
- [17] Lein M, Frunzke J, Frenking G 2003 *Inorg. Chem.* **42** 2504
- [18] Youn I S, Kim D Y, Singh N J, Park S W, Youn J, Kim K S 2011 *J. Chem. Theor. Comput.* **8** 99
- [19] Sun Q, Wang Q, Jena P, Kawazoe Y 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 14582
- [20] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [21] Zhang Q Y, Tang C M, Zhu W H, Cheng C 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 22838
- [22] Chang L T, Wei C, Xiao H T 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
- [23] Zhao J Y, Zhao F Q, Xu S Y, Ju X H 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 2213
- [24] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [25] Ma L, Zhang J M, Xu K W 2014 *Appl. Surf. Sci.* **292** 921
- [26] Gao Y, Wu X, Zeng X C 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 5910
- [27] Park J, Burova S, Rodgers A S, Lin M C 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 9036
- [28] Abad E, Dappe Y J, Martínez J I, Flores F, Ortega J 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 044701
- [29] Pliva J, Johns J W C, Goodman L 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **148** 427
- [30] Toyoda K, Nakano Y, Hamada I, Lee K, Yanagisawa S, Morikawa Y 2009 *Surf. Sci.* **603** 2912
- [31] Wang X B, Tang C M, Zhu W H, Zhou X F, Zhou Q H, Cheng C 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 9654
- [32] Kealy T J, Pauson P L 1951 *Nature* **168** 1039
- [33] Wu G, Wang J, Zhang X, Zhu L 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 7052
- [34] Wang Z C 2013 *Thermodynamics-Statistical Physics* (5th Ed.) (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [汪志诚 2013 热力学·统计物理 (第五版) (北京: 高等教育出版社)]

Hydrogen storage capacity of expanded sandwich structure graphene-2Li-graphene*

Zhou Xiao-Feng[†] Fang Hao-Yu Tang Chun-Mei[‡]*(College of Science, Hohai University, Nanjing 210098, China)*

(Received 7 August 2018; revised manuscript received 28 December 2018)

Abstract

The growth of population and the limited supply of fossil fuels have forced the world to seek for new kinds of alternative energy sources which are abundant, renewable, efficient, secure and pollution-free. In this regard, hydrogen is generally considered as a potential candidate. However, it is a great challenge to find hydrogen storage materials with large hydrogen gravimetric density under ambient thermodynamic conditions. The most effective way to improve the hydrogen storage capacity is to decorate the pure nanomaterials with transition metals, alkaline metals, and alkaline earth metals. The generalized gradient approximation based on density functional theory is used to study the hydrogen storage capacity of the expanded sandwich structure graphene-2Li-graphene. It is calculated that the structure with the Li atom located above the face site of the hexagonal ring of the graphene has the maximum binding energy (1.19 eV), which is less than the experimental cohesive energy of bulk Li (1.63 eV). However, the calculated binding energy values of the Li atom to the upper and lower graphene layer are both 3.43 eV, which is much larger than the experimental cohesive energy value of bulk Li, so it can prevent the Li atoms from clustering between graphene layers. Each Li atom in the graphene-2Li-graphene structure can adsorb 3 H₂ molecules at most. Thus, the hydrogen gravimetric density of graphene-2(Li-3H₂)-graphene is 10.20 wt.%, which had far exceeded the gravimetric density of the target value of 5.5 wt.% by the year 2017 specified by the US Department of Energy. The average adsorption energy values of H₂ adsorbed per Li are 0.37, 0.17, and 0.12 eV respectively for 1–3 H₂ molecules, which are between the physical adsorption and chemical adsorption(0.1–0.8 eV), therefore, it can realize the reversible adsorption of hydrogen. Each Li atom can adsorb 3 H₂ molecules at most by the electronic polarization interaction. The dynamic calculations and GFRF calculations show that the interlayer Li atom doped double-layer graphene has good reversible adsorption performance for hydrogen. This research can provide a good research idea for developing good hydrogen storage materials and theoretical basis for experimental worker. These findings can suggest a way to design hydrogen storage materials under the near-ambient conditions.

Keywords: graphene, Li, electronic properties, hydrogen storage, density functional theory

PACS: 36.40.Cg, 31.15.-p, 71.15.Mb

DOI: [10.7498/aps.68.20181497](https://doi.org/10.7498/aps.68.20181497)

* Project supported by the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 2016B01914, 2018B19414), the Water Science Innovation Project of Jiangsu Province, China (Grant No. 2015087), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20161501), and the Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province, China (Grant No. 2015-XCL-010).

[†] Corresponding author. E-mail: xfzhouphy@263.net

[‡] Corresponding author. E-mail: tcunj@163.com