

新型轻质储氢材料的第一性原理原子尺度设计^{*}

周晶晶¹⁾ 陈云贵^{1)†} 吴朝玲¹⁾ 郑欣¹⁾ 房玉超¹⁾ 高涛²⁾

1) 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064)

(2008 年 7 月 23 日收到, 2008 年 11 月 6 日收到修改稿)

综述了近几年涌现出的一批新型轻质储氢材料, 包括: 碳纳米管、金属有机框架多孔材料、Al/B 系复杂氢化物、金属-氮-氢系、金属有机复合物等, 对其中采用第一性原理研究所取得的成果和最新的进展做了介绍, 并结合实验结果做了应用分析. 总结了各轻质储氢材料关联, 为各种储氢材料设计之间提供了可以相互借鉴的方法, 以便发展新的研究思路.

关键词: 储氢材料, 第一性原理, 从头算, 密度泛函理论

PACC: 6185, 7115A, 7115Q, 8640K

1. 引 言

氢储存是车载燃料电池及氢内燃机等氢能利用的关键技术之一, 相对于高压气态、液态储氢, 固态储氢具有较高安全性和结构紧凑性等优点, 但现有的合金类储氢材料质量储氢密度低, 造成储氢系统过重^[1,2]. 近些年, 各研究机构开发的一系列新型轻质储氢材料以较高的质量储氢密度赢得了众多研究者青睐, 但是这些材料仍存在许多有待解决的问题, 诸如吸放氢动力学、吸放氢温度、材料制备等, 另外还有很多储氢机理性问题仍然存在较多争议, 例如, 对吸放氢性能改善的机理、化学反应过程、分子或者晶体的结构等. 对于材料的此类微观机理性问题, 第一性原理研究方法具有原子分子层次的深入分析和准确度高的优势, 为此有大量理论研究工作相继报道^[3-7], 其中有许多非常有指导意义的成果.

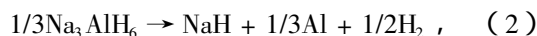
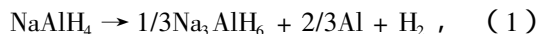
第一性原理包括从头算、离散变分方法、超 Hartree-Fock 方法等, 目前, 从准确性和计算速度来看, 从头算方法中的密度泛函(DFT)理论^[8,9]应用较为广泛. 本文综述了现有文献在阐述各种轻质储氢材料微观机理方面利用密度泛函理论、第一性原理分子动力学(FPMD, CPMD)^[10]及相关实验的研究进展情况.

2. 复杂氢化物储氢材料

与传统的金属氢化物相比, 由轻元素组成配位氢化物或复杂氢化物储氢材料具有较大的质量储氢密度, 因而这类材料成为广泛研究的热点之一, 其中主要包括 Al/B 系复杂氢化物和金属-氮-氢系等.

2.1. Al/B 系复杂氢化物

Al/B 系复杂氢化物的化学通式是 $A_x(MH_4)_y$, 形式 A 为碱金属(Li, Na, K)或者碱土金属(Mg, Ca), M 主要是 Al 或者 B. 该体系始于 1997 年德国研究者 Bogdanovic 等^[11]采用 Ti, Li 掺杂和 $TiCl_3$ 催化使 $NaAlH_4$ 合金实现了高达 4.2%—3.1% (质量百分数, 下同)可逆吸放氢, 为储氢材料开辟了新的研究体系. 在放氢反应过程(1)和(2)中, $TiCl_3$ 在其中起催化作用. 限于实验分析检测手段的精度, 催化作用的微观机理研究进展缓慢, 而第一性原理计算对材料微观电子性质研究相对准确, 所以在催化反应机理方面很多工作开展.



美国标准与技术研究所(NIST)的 Yildirim 小

^{*} 国家高技术研究发展计划(863)批准号 2007AA05Z114 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yuchen60@yahoo.com.cn

组^[12-14]采用理论实验相结合对 NaAlH_4 做了深入研究,关于 NaAlH_4 中 Ti 掺杂作用机理方面,对体系掺杂前后的结构和总能量进行了计算比较,同时结合晶格动力学计算与中子非弹性散射谱,得知 Ti 优先取代 Na(此结论同文献^[15]报道相一致),此取代掺杂弱化了 Al—H 键能从而使得氢化物更易脱氢.材料表面也有类似情况出现^[14],Ti 掺杂能使 NaAlH_4 更易于形成六氢相 Na_3AlH_6 .对 NaAlH_4 表面 Ti 取代 Na 或者 Al 的 ABMD 模拟研究表明表面有 TiAl_n ($n > 1$) 形成,同时还发现其附近有氢富集^[13],这有利于材料表面吸放氢行为,此结论与实验测试相一致^[3,16,17].另外,热力学计算有相似结论^[18,19],但略有不同的是 Lee 等认为 Ti 并非取代 Na 或者 Al,而是形成无定形化合物,这一点能与实验相符合^[3,16,17].从热力学上分析认为相对稳定一些的 Ti-Al 化合物的形成导致合金振动生成/取代焓同步增加(图 1 所示),从而促使 NaAlH_4 相趋于不稳定,根据 Van 't-Hoff 关系可知有效平衡分解压也将随之增加,除此之外,还将有效降低放氢反应激活能垒从而改善放氢动力学性能.可见, Ti-Al 化合物的形成是催化改善 NaAlH_4 吸放氢的关键.

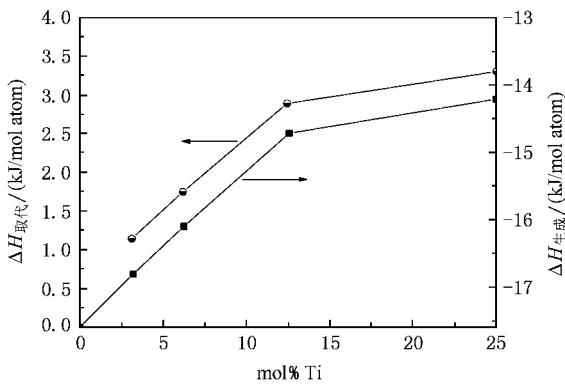


图 1 NaAlH_4 中掺杂 Ti 含量与合金振动取代焓 ΔH 及生成焓 ΔH 的关系^[19]

NaAlH_4 储氢材料中,空位的形成也是综合性能改善的一种措施. Gunaydin 等^[20]利用 CPMD 模拟得知, Ti 掺杂促使 AlH_3 空位形成从而降低了放氢反应激活能 ($12 \pm 2 \text{ kJ/mol}$) 相对于 NaH 空位的激活能 $25 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ 有大大降低.另外,有研究表明 NaAlH_4 中空位的存在能促使不稳定的 AlH_3 团簇产生,进而可有效降低氢原子迁移能量^[21],这将有利于提高可逆吸氢量.

在 NaAlH_4 基础上发展出来的一系列储氢材料,

像 LiAlH_4 , KAlH_4 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$, NaBH_4 , LiBH_4 等,也都有第一性原理计算工作开展^[22-26],得出结论类似于前面 NaAlH_4 的情况.该体系催化以及掺杂作用机理研究报道为实验上材料选择提供了理论参考,但是恰当的元素优化和催化剂筛选仍是庞大的工作量和高额的成本消耗,结合理论研究总结规律和实验性能可以更高效快速地优化出合适的材料,这正是理论工作者所面临的挑战.

2.2. 金属-氮-氢系

金属-氮-氢系包括氨基和亚氨基体系,其中金属主要是一种或多种碱金属或碱土金属.该体系始于 2002 年 Chen 等^[27]首次发现 Li_3N 能够可逆储氢达 10.2% 之多,随后又进一步开发了 Li-Mg-N-H 储氢材料,使放氢温度、平衡压、吸放氢的动力学性能均得到改善^[28].近几年,在二元和三元系基础上发展了四元系,如 Li-Mg-Ca-N-H^[29]等,储氢综合性能得到大幅改善,文献^[30]对该体系制备、性能、反应机理做了详细综述,此处不再赘述,主要对理论研究做详细讨论.从最初的 Li_3N 储氢材料被提出到现今,通过元素取代、掺杂等方法使得吸放氢热力学性质得到改善,而在反应机理的解释方面也出现各种不同理论.第一性原理研究工作也就主要针对此方面开展,其中研究体系主要集中在 Li-N-H 和 Mg, K, Cu, Ni, Ca 等对 Li-N-H 中 Li 取代的三元系合金.

在晶体结构研究方面, Noritake 等^[31]利用同步辐射 X 射线衍射测试结合 Rietveld 方法进行结构精修,得知 Li_2NH 晶体是反萤石型结构(空间群 $Fm\bar{3}m$)^[32],晶格常数 $a = 0.5074(2) \text{ nm}$,氢原子随机占据在 N 原子周围的 48 H (Wyckoff 符号)位置,但是另有中子粉末衍射实验^[33]得出 H 原子除可能占据 48 H ($Fm\bar{3}m$)还可能占据 16e ($F\bar{4}3m$)格位. Mueller 等^[34]根据能量最小原理,建立超晶胞做内坐标动力学优化得出最稳定结构模型(如图 2),比较优化前后原子内坐标发现 N—H 相对坐标变化不大,但是 Li 原子的移动较大,可见 N—H 成键稳定.另有对 Li_2NH (1 1 0) 晶面电荷密度的第一性原理计算发现 Li 与 N—H 之间成离子键^[31],电荷转移形式为 $[\text{Li}^{0.99+}] [\text{NH}]^{21-}$,另有波恩有效电荷^[35]计算分析也证实此结论,同时还得出 $[\text{NH}_2]$ 中 N—H 间成共价键.这些晶体结构和原子间成键研究反应机理提供了初步模型.

在反应机理解释上主要有 Chen 等^[36]提出的协

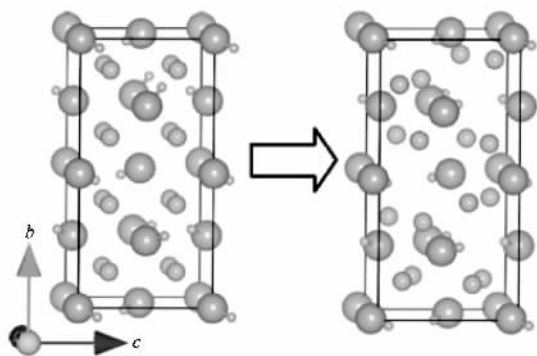
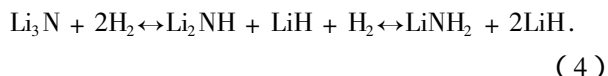
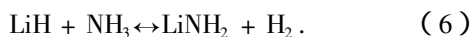


图2 Li_2NH 内坐标优化前后超晶胞模型(最大球代表 N, 最小球代表 H, 中等大小球代表 $\text{Li}^{[35]}$)

同机理模型(coordinated mechanism)和 Hu 等^[37]提出的氨中间体机理模型(ammonia-mediated mechanism).前者认为, LiNH_2 和 LiH 是通过固体分子间静电荷相互作用而产生氢气, 即 LiNH_2 分子的 H^+ 和 LiH 分子的 H^- , $\text{H}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2$ ($\Delta H = -17.37 \text{ eV}$), 总反应式:



后者则认为, LiNH_2 和 LiH 反应是由以下两步循环反应完成的:



针对两种反应理论的焦点, 即是否有 NH_3 生成, 在实验上存在很多争议^[38-45], 为此理论研究的开展很有必要.

Song 等^[46]对 LiNH_2 的电子结构性质进行理论计算, 发现晶体中 N 与其相邻的两个 H 原子的成键不一样, 容易形成 $\text{Li}^+ + (\text{NH}_2)^-$ 和 $(\text{LiNH})^- + \text{H}^+$ 两个中间步骤, 放氢反应过程即为 $\text{Li}^+ + (\text{NH}_2)^- + (\text{LiNH})^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{NH}_3$, 总体表现为(5)(6)两步循环反应, 持续进行直至 LiNH_2 和 LiH 完全反应. 这个说法与 Hu 等^[37]提出的氨中间体机理相一致. Kar 等^[47]采用分子模型证实(6)式的正确性, 且生成物 H_2 是由两反应物分别贡献一个 H 原子所得. 从现有理论研究方面来看, 两种反应机理解释中氨中间体机理模型略占优势, 但是实验上未测试到 NH_3 的现象仍需要进一步的理论研究.

实验上, 通过高能球磨手段取代、掺杂是降低 Li-N-H 体系储氢材料吸放氢温度的有效方法. Song 等^[46]以氨中间体机理为基础, 对 Li-N-H 体系相关的

一系列化合物 Li_3N , Li_2NH , LiNH_2 , LiH 和 NH_3 的生成焓进行了计算, 最终得出(4)式前后两步的生成焓分别是 $-162.05 \text{ kJ/mol H}_2$ 和 $-40.94 \text{ kJ/mol H}_2$, 这与实验值 (-165 kJ/mol H_2 和 -45.5 kJ/mol H_2)^[27] 非常接近, 比 Tsumuraya 等^[48]对(4)式后一步反应生成焓的计算更为准确(局域密度近似(LDA)结果为对应 -63 kJ/mol H_2 广义梯度近似(GGA)结果为 -71 kJ/mol H_2). 两研究小组均采用全电子计算方法, 差别的主要原因有两点: 一是前者采用了缀加平面波+局域轨道(APW+lo)而后者采用的是全势能线性缀加平面波(FLAPW); 二是前者做了内坐标优化, 而后者没有. 差别之大以至于后者引入了零点能也没有起到改善作用. 根据 Zhang 等^[49]对 Li_2NH 晶体研究发现 H 原子在 Li_2NH 晶体中存在强烈的量子效应, 导致 N 原子周围其他八面体位置的 H 原子发生明显偏移, 这个现象有利于氢原子在晶体中扩散迁移, 300 K 时的扩散系数约为 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 扩散势垒为 259 meV, 相对传统储氢材料(477 meV)而言较低. Gupta 等^[50]对 Cu, Ni 取代 LiNH_2 中的 Li 热力学性质改变做了理论研究, 得出两元素取代分别使(4)式后一步反应焓变减小 13 kJ/mol H_2 , 27 kJ/mol H_2 , 这预示着此取代有利于改善吸放氢温度. 另外, 电正性元素 K 和电负性元素 Mg 对 Li 的取代^[51-53]弱化了 LiNH_2 中的 N-H 键, 其主要原因在于金属和氮的离子键作用, 并且相对于 K 取代, Mg 更有利于改善体系的放氢性质, 即便如此 N-H 的共价键作用仍然很强. P 原子取代 N 原子, P-H 键长比 N-H 键长大 0.37 Å, 计算还发现 LiPH_2 中两氢原子空位形成能比 LiNH_2 的要低约 1.0 eV^[52], 显然这种取代更有利于 H_2 释放、迁移. Mg 取代部分 Li 及 P 取代 N 均能有效降低对 H 的成键, 从而达到增大可逆吸氢量的目的.

TiCl_3 , TiO_2 , $\text{Ti} \cdot 0.5\text{THF}$, VCl_3 掺杂对该体系反应也有所改善, 其反应机理还存在争议^[38, 54]. 在此方面并未见理论研究报道, 其作用微观催化机理是否等同 Al/B 系复杂氢化物催化过程还有待深入研究. 另外, 反应过程产生的 NH_3 会使储氢性能下降^[40], 为避免过量生成 NH_3 , 其反应原理及改善措施也有待进一步研究.

3. 多孔吸附储氢材料

多孔固体储氢材料按基质的不同材料可分为碳

纳米多孔材料、金属有机框架多孔材料、矿物多孔材料、非碳纳米管多孔材料。这里就理论工作开展较多的碳纳米多孔材料和金属有机框架多孔材料两个体系加以介绍。

3.1. 碳纳米管多孔材料

自 1997 年 Dillin 等用单壁碳纳米管(SWCNT)在室温和氢气压力 40 kPa 条件下得到 5%—10% 的储氢量,从而开辟了碳纳米多孔材料储氢研究先河^[55]。随即掀起了碳纳米管的储氢研究热潮,先后报道的储氢量在 5%—14%^[56—58],有的甚至达到 67% 之多^[59],放氢量也占总吸氢量 78.3% 之多,其结果令人鼓舞。但是,随着理论和实验工作的不断深入,对先前数据可重复性和可靠性提出质疑的报道相继出现,并由此引发了激烈的争论。其主要原因有:使用的氢气纯度(含有水气)、碳纳米管的自身质量、催化剂的使用差异。所以,该体系真实储氢量还备受争议,有待进一步研究。其中的储氢微观机制理论研究认为^[60],氢首先是以拱形或曲折形态的物理吸附于碳纳米管表面,然后是破坏 C—C 键并进入管内,并非从管的末端在毛细现象作用下进入,计算还发现通过调控碳纳米管的曲率半径可以有效调整吸放氢性能^[61,62]。这里的可逆吸附氢属于物理吸附,无法实现室温大量储氢,增大其吸附能是该系的研究重点。

近期,有研究表明在碳纳米管(CNT)中掺杂过渡金属能有效改善其储氢性能,例如掺杂 Pd 或 V 后的 CNT 比未掺杂的储氢量增加近 30%,其动力学性能也得到改善,而多壁碳纳米管(MWCNT)上掺杂 Pd 和 Pt 后分别使室温吸氢量增大近 1 倍和 40

倍^[63—65]。南开大学 Zhou 等^[66]用 DFT 计算研究 B 和 N 分别取代 SWCNT 上的 C 原子后的吸氢性能,得知 B 的取代造成六原子环电子不饱和,从而使表面氢原子吸附能增大,而 N 的取代有相反的效果。

另有一种不同于置取代的掺杂方式,即掺杂原子成键连接于碳纳米管表面,以下称此掺杂方式为缀饰(图 3(a)所示)。NIST 小组 Duraun 等^[67]通过第一性原理计算研究得出碳纳米管上缀饰不同原子对材料的影响,其中,缀饰的 Cu 和 Au 等良导体金属原子和碳成键很弱,而 Ti, Sc, Nb 和 Ta 等成键相对较强。文献[68]对 Ti 原子缀饰在 SWCNT 上研究发现材料有效吸氢量可达到 7.7%,其中(8,0)SWCNT 上缀饰 8 个 Ti 原子比镶嵌 4 个 Ti 原子的吸氢量大 2.4%,其吸氢后结构如图 3(a)所示。对 Ti-3d 轨道、氢 σ^* 反键轨道以及 SWCNT 中 C-2p 轨道之间特殊的氢化成键分析发现,非局域性较强的 Ti-3d 电子容易和氢、碳同时成键。研究者根据电子性质分析认为 Sc 和 V 替代 Ti 有同样的效果, Pd, Pt 也有改善作用,但是效果不会优于 Sc, V 和 Ti,这和 Zacharia 等的实验结果基本一致^[63]。另有第一性原理研究表明 Ni 缀饰在(8,0)SWCNT 上将促进 H_2 在材料表面的化学成键,并且 Ni—Ni 键附近的 H_2 解吸附过程无势垒^[69]。但是碱金属和碱土金属(Li, Mg)不会有明显改善,这也能和 Cho 等^[70]研究结果相符。MWCNT 缀饰过渡金属的储氢理论研究并不多见,而实验上有掺杂后性能优于 SWCNT 的报道,其微观机理尚不明确,所以这方面还有待理论研究工作不断完善。在富勒烯(C_{60})表面缀饰 Ti 原子有和碳纳米管类似效果(图 3(b)),有效吸氢量可达到 7.5%^[71]。Zhao 等^[72]系统地对比研究了 V, Ti, Sc, Cr, Mn, Fe,

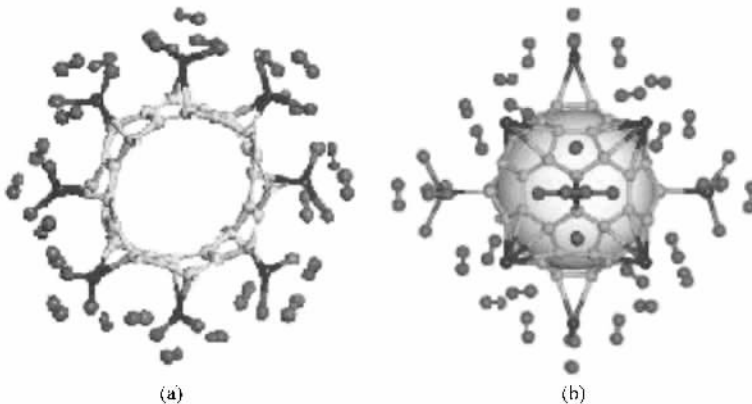


图 3 (8,0)CNT C_4TiH_8 (a)和 $C_{60}Ti_{14}H_{56}$ (b)储氢结构图^[68,71](浅色球代表 C,与 C 相连的深色球代表 Ti,散布在外围的深色球代表 H)

Co, Ni 等过渡族金属原子缀饰在 C_{60} 和 $C_{48}B_{12}$ 表面的吸氢量,其中 $C_{48}B_{12}Sc_{12}$ 有最大吸氢量 9%。可见,把两种掺杂方式结合使用可以大幅度改善碳纳米多孔材料的储氢性能。另外, Yoon 等^[7]研究发现,在 C_{60} 表面缀饰碱土金属 Ca 后的 Ca_32C_{60} 有效吸氢量 > 8.4%,其原因在于 Ca 的空 3d 轨道引起奇特的电荷转移导致 $Ca_{32}C_{60}$ 周围形成电场,这有助于吸附氢分子。这与 NIST 根据 SWCNT 表面缀饰金属研究规律做出的预测并不相符,可见 Ca 是否有助于改善 CNT 储氢还需理论研究证实。总而言之,碳纳米管储氢通过不同掺杂方式或更换掺杂物质均能起到增大有效储氢量的目的,通过理论研究的系统化,为实验材料设计提供了较为可信的理论依据,从而大大降低实验成本。

3.2. 金属有机框架多孔材料

金属有机框架(MOFs)材料是金属通过有机基团连接成的多孔晶体材料,具有密度小的特点。Rosi 等^[73]首次将合成的 $Zn_4O(BDC)_3$ (BDC = 1,4-苯二酸)MOF-5 材料用于储氢,在 78 K 储氢量为 4.5% (平均每个晶胞中 17.2 氢分子),室温 20 bar (1 bar = 10^5 Pa) 储氢量也可达到 1.0 wt%, 更换不同的有机连接剂形成各种同性网状金属有机框架材料(IRMOF-6 和 IRMOF-8)可使储氢量增大到原来的 2—4 倍。可见,有机连接剂是影响氢吸附量的重要因素之一。Kim 等^[74,75]将金属化合物硝酸锌通过 1,4-二羧酸苯、1,4-二羧酸 2-氨基苯、萘乙二酸、1,4-二羧酸 2,3,5,6-四甲基苯四种有机物分别连接成 IRMOF-1, IRMOF-3, IRMOF-8 和 IRMOF-18, 比较发现不同有机连接剂的静电势不同,这是影响氢吸附的重要因素之一。Sagara 等^[76]对 IRMOF 更全面地研究后得出相同结论。Hubner 等^[77]认为有机官能团易于吸引电子/排斥电子导致吸附氢分子的结合能降低/增加,进而最终影响吸氢量。Sagara 和 Hubner 研究结论的物理本质是一样的。

除了有机官能团对 MOFs 材料吸氢量有影响外,金属化合物是另一重要因素。Blomqvist 等^[78]通过 FPMD 模拟得知在 MOF-5 材料中掺杂 Li 可以大大增加吸氢量(200 K 时 2.9 wt%, 300 K 时 2.0 wt%),这得益于每个 Li 原子能在其周围团聚三个氢分子,其微观机理类似于碳纳米管表面缀饰金属原子^[79]。对更换了不同有机连接剂后的 MOFs 材料,这种金属掺杂改善方法仍然有效^[80],并且在共价有

机框架(COF)材料使用此方法同样有效^[81]。Sun 等^[82]比较了 Zn, Cu 和 Ti 对 MOFs 结合的改善作用,发现 Ti 的效果最好,这与前面的 CNT 掺杂效果类似,二者的微观机理均是增大氢吸附能。MOFs 中金属化合物还可以改善吸氢动力学,氢分子和金属团簇结合位置和结合能有关,从而影响了材料初始吸氢过程的能量台阶^[75]。Lee 等^[83]充分考虑了 MOF-5 对氢分子各种可能吸附位置和方向,同时注意到第二个氢分子的吸附受到第一个已吸附氢分子的影响,采用 DFT 研究了吸附的氢在 MOF-5 材料中的位置和对应的相互作用能,得出 MOF-5 材料吸氢满足协作机理,即在整个框架材料体系中,金属原子起到对吸附氢分子的传输作用,这一观点与文献^[75]结论相符合。由此可见,氢分子吸附位置也将影响材料吸氢性能,而不同金属影响作用不同。

中子衍射是确定 MOFs 材料中氢分子的吸附位置的有效手段,与第一性原理结合即可得出材料表面和氢分子的相互作用能。Mulder 等^[84]利用非弹性中子散射(INS)技术确定 MOF-5 各位置氢分子吸附能约 800 K,远远高于碳纳米吸附材料(~ 550 K)^[85],这与第一性原理结论相一致^[86,87]。Yildirim 等^[88]使用中子粉末衍射结合第一性原理研究 MOF-5 中 H_2 的吸附位置,发现金属氧化物团簇对吸氢起主要作用,而有机链作用是辅助的,被吸附的 H_2 形成间距大于 3.0 Å 分子团簇。总体而言,选择更好的有机连接剂和金属化合物协同作用,同时掺杂合适的金属,就能起到提高表面吸附能的作用,从而实现室温大量可逆储氢。

4. 金属有机复合物

现今,大多数储氢材料储氢方式要么是化学吸附,像复杂氢化物,要么是物理吸附,像 CNT 和 MOFs。前者因化学键而导致吸放氢条件困难,后者则是由 H_2 与材料的 van der Waals 作用吸附于表层,这意味着室温储氢并不稳定,即只适合低温储氢。所以,研究者们渴望找到一种介于物理吸附和化学成键之间的储氢方式。

最近, NIST 的研究者^[5]通过第一性原理计算设计出过渡族金属(TM)成键在乙烯分子上的金属有机复合物,通过对系列过渡族金属计算筛选,得出 $C_2H_4Ti_2$ 的理论吸氢量高达约 14%。吸附的氢分子与过渡金属键能为 0.4 eV,介于物理化学吸附之间。

图 4 和图 5 分别给出了其分子结构及氢吸附位和成键状态. 研究者采用 FPMD 计算得到 $C_2H_4Ti_2$ 分子在 300 K 开始放氢, 800 K 可完全释放 10 个氢分子. 实验上, Virginia 大学的 Phillips 等^[89]采用激光脉冲沉积方法成功制得一系列 TM-乙炔复合物, 并用表面声波共振器技术测得吸氢动力学曲线和吸氢量, 实验结果与理论预测的 $C_2H_4Ti_2$ 具有最佳性能吸氢量高达 14% 结论相符. 残余气体质谱分析得出有相对原子量为 78 aum 的物质生成, 这或许是 C_2H_4Ti (相对原子量 78 aum), 受实验条件限制 100 aum 以上的物质无法测试, 这种方法判定物质种类略显粗糙. 红外、拉曼测试结合理论计算的振动频率判定分子结构相对会更准确. 文献 [5] 采用的是最高对称性的可能结构, 材料的实际结构还需要进一步研究, NIST 研究小组^[6]全面考虑金属-乙炔的各种结构, 通过声子和 FPMD 模拟得出金属-Li 也是很好的选择, 500 K 温度下其结构仍然稳定. 材料的吸氢量可达 16%, Li 与 H_2 的键能为 0.24 eV/ H_2 , 可实现室温稳定储氢.

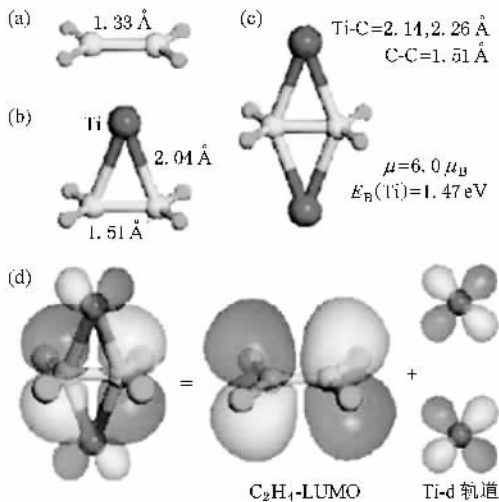


图 4 C_2H_4 分子 (a), C_2H_4Ti (b) 和 $C_2H_4Ti_2$ (c) 的结构优化图. (d) 表示 C_2H_4 的最低空轨道 (LUMO) 和 Ti-d 轨道杂化形成 $Ti-C_2H_4$ 的成键轨道^[5]

Lee 等^[90, 91, 92, 93]在 NIST 研究基础上更换有机官能团后的影响做了深入研究. 首先, 模拟研究了 Ti-聚乙炔顺式/反式缀加电子性质和吸氢性质, 得知吸附 H_2 体系的成键键能 ~ 0.3 eV/ H_2 , 比 $C_2H_4Ti_2$ 的体系更低. 另外, 对 H_2 在聚乙炔上反式和顺式缀加 Ti 和 Sc 的压强-吸附量-温度 (PCT) 关系研究发现, 金属和有机官能团之间结合方式不同将导致吸放氢性能的巨大不同, 另外金属 Ti 的复合材料性能优于缀

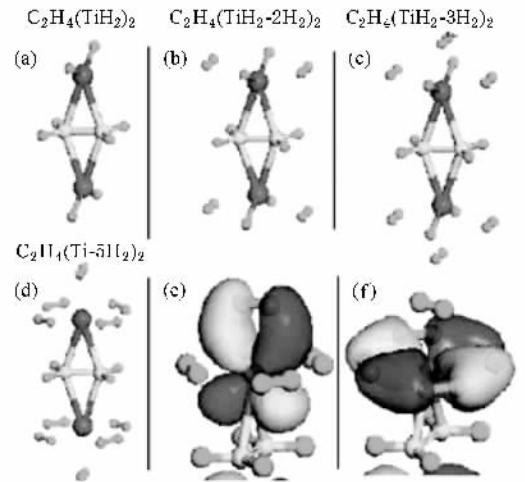


图 5 (a)–(d) 分别表示吸附 2 个、4 个、6 个、10 个氢分子的结构 (e) 和 (f) 分别显示位于顶部和侧旁的 H_2 成键轨道情况^[5]

加 Sc. 随后, 对有机体官能团的改变做系统地研究, 其中包括: 硫醇 ($-SH$)、羟基 ($-OH$)、炔基 ($-CC-$)、羰基 ($-CO$)、腈 ($-CN$)、异氰酸 ($-NCO$). 表 1 列出了 Ti 缀加在这些有机化合物上的吸放氢量, 聚乙炔反式缀加 Ti 具有最佳的有效吸氢量, 换算成质量密度和体积密度后分别是 7.6%, 63 kg/ m^3 . 但是, Li 等^[94]对顺式 $Ti-(C_2H_2)_n$ 体系深入研究发现 Lee 等^[91]的模型并不是最稳定模型, 而且 Li 等^[94]得到的最稳定模型吸附到第五个 H_2 时, $Ti-H_2$ 之间的键能降到 0.02 eV/ H_2 , 也即实际上室温条件顺式 $Ti-(C_2H_2)_n$ 无法吸附第五、六个 H_2 , 相应的吸氢量质量密度也只能是以前的 50% 了. 可见, 更换不同的官能团还需要深入研究, 全面考虑各种模型而非集中在较高对称性上, 同时更需要实验验证. 另外, 根据成键理论提高可逆吸氢量 (即 N_{use}) 也是研究者们关注的焦点问题.

表 1 Ti 缀加各种有机化合物的吸放氢量^[90–93]

有机材料	官能团	N_{ads}	N_{des}	N_{use}/N_{max}
硫基硫化物 ($C_4H_{10}S_3$) ₂	硫醇 ($-SH$)	3.10	1.10	2.00/6
乙二醇 ($C_2H_6O_2$)	羟基 ($-OH$)	3.55	1.02	2.53/6
乙炔 (C_2H_2)	炔基 ($-CC-$)	4.00	3.95	0.05/5
聚酮醚 (PEEK) ($-C_{19}H_{12}O_3-$) _n	羰基 ($-CO$)	4.99	4.17	0.82/6
苯腈 (C_7H_5N)	腈 ($-CN$)	4.10	3.95	0.15/6
异氰酸盐 (C_2H_3NO)	异氰酸 ($-NCO$)	5.00	3.73	1.27/6
反式聚乙炔 ($(C_2H_2)_n$)	烯基 ($-CHCH-$)	5.00	1.84	3.16/5
聚吡咯		3.00	0.96	2.95/3

注: N_{ads} 和 N_{des} 分别是 30 atm 25 °C 和 2–3 atm 100 °C 条件下每个 Ti 原子的吸附的 H_2 数量, N_{use} 是热力学作用下可有效使用 H_2 数量, 即 $N_{ads} - N_{des}$, N_{max} 是材料最大 H_2 吸附量.

5. 总结与展望

碳纳米管、MOFs 多孔材料、 C_{60} 都采用了表面缀饰金属原子的方法改善其吸放氢量,其本质是增大化学吸附成键键能。Al/B 系复杂氢化物、金属-氮-氢系采用表面催化方式都有效改善放氢温度,目的是降低稳定的化学结合能。不稳定的物理吸附和过于稳定的化学化合都是阻碍储氢材料发展的困难,介于二者之间的储氢方式是研究的突破点,这便是最新的金属有机复合物。但该体系刚刚开始,还有许多问题,像可逆吸放氢循环性能、吸放氢动力学、大规模

生产应用等还需要研究完善,而相对较成熟的复杂氢化物和多孔材料储氢通过大量实验和理论的研究已经有明确的研究方向,所以仍不失为很具潜力的储氢材料。

在涉及到物理化学微观成键机理研究方面,第一性原理方法以其准确性定量计算在该领域中正在发挥着越来越重要的作用,为实验研究提供很重要的理论指导。目前第一性原理方法还无法模拟真实完整的材料体系,需要发展更高效的计算方法和高性能计算机硬件。未来的高效准确的理论计算和更精密的实验测试技术结合对材料设计科学具有重大意义。

- [1] Demirdoven N, Deutch J 2004 *Science* **305** 974
- [2] Züttel A, 2003 *Materials Today* **6** 3324
- [3] Li S, Jena P, Ahuja R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 214107
- [4] Sato T, Miwa K, Nakamori Y *et al* 2008 *Phys. Rev. B* **77** 104114
- [5] Durgun E, Ciraci S, Zhou W, Yildirim T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 226102
- [6] Zhou W, Yildirim T, Durgun E, Ciraci S 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085434
- [7] Yoon M, Yang S, Hicke C *et al* 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206806
- [8] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **137** 1697
- [9] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133.
- [10] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [11] Bogdanovic B, Schwickardi M 1997 *J. Alloys Compd.* **253-254** 1
- [12] Iñiguez J, Yildirim T, Udovic T J *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 060101(R)
- [13] Iñiguez J, Yildirim T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103109
- [14] Iñiguez J, Yildirim T 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 176007
- [15] Araújo C M, Ahuja R, Osorio J M G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 251913
- [16] Herberg J L, Maxwell R S, Majzoub E H 2006 *J. Alloys Compd.* **417** 39
- [17] Majzoub E H, Herberg J L, Stumpf R *et al* 2005 *J. Alloys Compd.* **394** 265
- [18] Løvvik O M, Opalka S M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 054103
- [19] Lee E, Cho Y W, Yoon J K 2006 *J. Alloys Compd.* **416** 245
- [20] Gunaydin H, Houk K N, Ozolins V 2008 *Appl Phys Sci.* **105** 3673
- [21] Araújo C, Li M S, Ahuja R, Jena P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 165101
- [22] Liang C, Li G X, Lan Z Q *et al* 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 686 [in Chinese] 梁 初、黎光旭、蓝志强, 等 2008 物理化学学报 **24** 686]
- [23] Miwa K, Ohba N, Towata S *et al* 2005 *J. Alloys Compd.* **404-406** 140
- [24] Løvvik O M, Molin P N 2005 *Phys. Rev. B* **72** 073201
- [25] Kang J K, Kim S Y, Han Y S *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 111904
- [26] Dompablo M E, Arroyo Y de, Ceder G 2004 *J. Alloys Compd.* **364** 6
- [27] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z *et al* 2002 *Nature (London)* **420** 302
- [28] Xiong Z T, Hu J J, Wu G T, Chen P *et al* 2005 *J. Alloys Compd.* **398** 235
- [29] Liu Y F, Xiong Z T, Hu J J *et al* 2006 *J. Power Sources* **159** 135
- [30] Liu S S, Sun L X, Xu F 2008 *Chem Progress* **20** 280 (in Chinese) [刘淑生、孙立贤、徐 芬 2008 化学进展 **20** 280]
- [31] Noritake T, Nozaki H, Aoki M *et al* 2007 *J. Alloys Compd.* **446-447** 323
- [32] Juza R, Opp K, Anorg Z 1951 *Allg. Chem.* **266** 325
- [33] Ohoyama K, Nakamori Y, Orimo S, Yamada K 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 483
- [34] Mueller T, Ceder G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 134104
- [35] Miwa K, Ohba N, Towata S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195109
- [36] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z *et al* 2003 *Phys. Chem. B* **107** 10967
- [37] Hu Y H, Ruckenstein E 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 9737
- [38] Isobe S, Ichikawa T, Hino S *et al* 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 14855
- [39] Ichikawa T, Hanada N, Isobe S *et al* 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 7887
- [40] Hino S, Ichikawa T, Ogita N *et al* 2005 *Chem. Comm.* **24** 3038
- [41] Hino S, Ichikawa T, Tokoyoda K *et al* 2007 *J. Alloys Compd.* **446-447** 342
- [42] Luo W F 2004 *J. Alloys Compd.* **381** 284
- [43] Chen Y, Wang P, Cheng H M *et al* 2007 *Int. J. Hydrogen Energ.* **32** 1262
- [44] Okamoto K, Tokoyoda K, Ichikawa T 2007 *J. Alloys Compd.* **432** 289
- [45] Xiong Z T, Wu G T, Chen P *et al* 2006 *J. Power Sources* **159** 167
- [46] Song Y, Guo Z X 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195120

- [47] Kar T , Scheiner S , Li L 2008 *J. Molec. Struct. Theochem* **857** 111
- [48] Tsumuraya T , Shishidou T , Oguchi T 2007 *J. Alloys Compd* **446-447** 323
- [49] Zhang C J , Dyer M , Alavi A 2005 *J. Phys. Chem. B* , **109** 47
- [50] Gupta M , Gupta R P 2007 *J. Alloys Compd.* **446-447** 319
- [51] Velikokhatnyi O I , Kumta P N 2007 *Mater. Sci. Engin. B* **140** 114
- [52] Zhang C , Alavi A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7139
- [53] Orimo S , Nakamori Y , Kitahara G *et al* 2004 *Appl. Phys. A* **79** 1765
- [54] Matsumoto M , Haga T , Kawai Y *et al* , 2007 *J. Alloys Compd.* **439** 358
- [55] Dillin A C , Jones K M , Bekkedahl T A *et al* 1997 *Nature (London)* **386** 377
- [56] Hirscher M , Panella B , 2005 *J. Alloys Compd.* **404-406** 399
- [57] Schimmel H G , Nijkamp G , Kearley G J , *et al* 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **108** 124
- [58] Yi S P , Zhang H Y , Ouyang Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2644 (in Chinese) 易双萍、张海燕、欧阳玉 2006 *物理学报* **55** 2644]
- [59] Liu C , Fan Y Y , Liu M *et al* 1999 *Science* **286** 1127
- [60] Lee S M , An K H , Lee Y H *et al* 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 5059
- [61] Gülseren O , Yildirim T , Ciraci S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 121401
- [62] Gülseren O , Yildirim T , Ciraci S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 116802
- [63] Zacharia R , Kim K Y , Fazle Kibria A K M *et al* 2005 *Chem. Phys. Lett.* **412** 369
- [64] Zacharia R , Rather S , Hwang S W *et al* 2007 *Chem. Phys. Lett.* **434** 286
- [65] Rather S , Zacharia R , Hwang S W *et al* 2007 *Chem. Phys. Lett.* **441** 261
- [66] Zhou Z , Gao X , Yan J *et al* 2006 *Carbon* **44** 939
- [67] Durgun E , Dag S , Bageci V M K *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** 201401
- [68] Yildirim T , Ciraci S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 175501
- [69] Ni M Y , Wang X L , Zeng Z 2008 *Chin. Phys. B* **17** 357
- [70] Cho J H , Park C R 2007 *Catal. Today* **120** 407
- [71] Yildirim T , Iniguez Ciraci J S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 153403
- [72] Zhao Y F , Kim Y H , Dillon A C *et al* 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 155504
- [73] Rosi N L , Eckert J , Eddaoudi M *et al* 2003 *Science* **300** 1127
- [74] Kim D , Lee T B , Choi S B *et al* 2006 *Chem. Phys. Lett.* **420** 256
- [75] Kim D. , Jung D H , Choi S B *et al* 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **69** 1428
- [76] Sagara T , Ortony J , Ganz E 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 214707
- [77] Hubner O , Gloss A , Fichtner M , Klopfer W 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 3019
- [78] Blomqvist A , Araujo C M , Srepusharawoot P *et al* 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** 20173
- [79] Mavrandonakis A , Tylianakis E , Stubos A K *et al* 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 7290
- [80] Han S S , Goddard W A III 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8422
- [81] Choi Y J , Lee J W , Choi J H *et al* 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 173102
- [82] Sun Q , Li S , Wang Q , Jena P 2007 *APS March Meeting* , March 5-9 , MARJ39007S
- [83] Lee T B , Kim D , Jung D H *et al* 2007 *Catalysis Today* **120** 330
- [84] Mulder F M , Dingemans T J , Schimmel H G *et al* 2008 *Chem. Phys.* **351** 72
- [85] Schimmel H G , Kearley G J , Nijkamp M G *et al* 2003 *Chem. Eur. J.* **9** 4764
- [86] Sagara T , Klassen J , Ganz E 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 12543
- [87] Mulder F M , Dingemans T J , Wagemaker M *et al* 2005 *Chem. Phys.* **317** 113
- [88] Yildirim T , Hartman M R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 215504
- [89] Phillips A B , Shivaram B S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 105505
- [90] Lee H , Choi W I , Ihm J 2007 *J. Alloys Compd.* **446-447** 373
- [91] Lee H , Choi W I , Ihm J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 056104
- [92] Lee H , Choi W I , Nguyen M C *et al* 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195110
- [93] Lee H , Nguyen M C , Ihm J 2008 *Solid State Communications (in Press)*
- [94] Li S , Jena P 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 209601

First-principles design on atomic scale for new lightweight hydrogen storage materials *

Zhou Jing-Jing¹⁾ Chen Yun-Gui^{1)†} Wu Chao-Ling¹⁾ Zheng Xin¹⁾ Fang Yu-Chao¹⁾ Gao Tao²⁾

¹⁾ *School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China*

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

(Received 23 July 2008 ; revised manuscript received 4 November 2008)

Abstract

Many new lightweight hydrogen storage materials developed in recent years were reviewed, including carbon nanotubes, microporous metal-organic frameworks materials, complex aluminum/ boracium hydrides, metal-nitrogen-hydrogen systems, and metal-organic complexes, etc. Novel results and important progress studied through the state-of-the-art first-principles about the above materials were introduced, and the applications of the materials were analyzed and discussed in combination with experimental results. The relationship between these lightweight hydrogen storage materials were generalized, which suggests the methods of the design of material in the field of energy storage, and promotes new idea for research.

Keywords : hydrogen storage materials, first-principles, ab initio, density functional theory

PACC : 6185, 7115A, 7115Q, 8640K

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No.2007AA05Z114).

† Corresponding author. E-mail : ygchen60@yahoo.com.cn