

氟阴离子掺杂对 NaMgH_3 储氢性能影响的 第一性原理研究^{*}

牛雪莲 邓玉福[†] 李 雪

(沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

(2008 年 12 月 18 日收到, 2009 年 1 月 4 日收到修改稿)

化学氢化物 NaMgH_3 由于具有较高的氢质量和体积密度而被认为是颇具开发潜力的贮氢材料之一. 文中采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波赝势(PW-PP)方法, 初步探讨了氟阴离子影响 NaMgH_3 放氢性能的机理. 计算结果表明, 氟取代氢化物中的部分氢导致了氢化物形成焓及反应焓的降低, 改善了体系的热力学性能, 有利于氢化物的放氢.

关键词: 储氢材料, 氟掺杂, 形成焓, 反应焓

PACC: 8640K, 7630L, 8260C

1. 引言

氢能是最具发展潜力的清洁能源之一, 低温条件下储氢容量高、成本低的储氢介质是当前的重要研究方向^[1]. 金属氢化物因具有储氢能耗低, 氢的质量密度、体积密度高, 安全方便等特点, 被认为是最具有实际应用前景的储氢材料. 最近, 碱金属基和碱土金属基的氢化物(如 LiAlH_4 , NaAlH_4 , NaMgH_3 等)引起了人们的广泛关注^[2,3]. 与传统的二元金属氢化物相比, 在中等温度和压力下, 它们具有更高的储氢容量, 并且重量轻、成本低. 然而, 由于在吸、放氢方面的可逆性和动力学的不足, 限制了这类氢化物的实际应用.

1997 年, Bogdanovic 等^[4]的研究发现, 用 TiF_3 , TiCl_3 等钛化合物作为催化剂, 能显著降低 NaAlH_4 的分解温度, 提高分解速度. 催化剂的掺杂增强了轻金属氢化物体系的储氢性能, 使得体系的储氢容量、吸/放氢动力学、操作温度、操作压力等各项重要性能指标均得到了显著地改善. 关于催化活性作用的机理, 目前仍然存在争议^[5]. 早期人们普遍认为^[6,7], 体

系中的活性物质为可变价态的 Ti 阳离子或其与基体元素交互作用的产物, 化合物掺杂过程中同时引入的阴离子只是参与生成惰性副产物, 对体系储氢性能构成负面影响. 然而, 近来的研究发现^[8], 掺杂物中的阴离子在氢化物的吸、放氢过程中也扮演了重要的角色. TiF_3 显著的催化作用使得氢化物能够在较低的温度和压力下吸放氢. 显然, 要获得催化掺杂对提高氢化物储氢性能的本质认识, 从理论和实验上搞清它们的晶体结构、电子结构、成键特征以及吸、放氢反应时的热力学性质就尤为必要.

NaMgH_3 是一种金属配位氢化物. 已有的研究结果证实^[9,10], 在中温条件下, NaMgH_3 具有可逆的吸放氢特性, 放氢量为 6%, 被认为是一种极具实际应用潜力的储氢材料^[11,12]. 本文探讨了氟阴离子掺杂对 NaMgH_3 储氢性能的影响. 采用第一性原理的方法, 计算了 $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ 的形成焓, 替代焓以及反应焓, 并且分析了取代前后氢元素态密度变化对体系放氢性能的影响. 计算结果表明 F 阴离子进入了 NaH 晶格, 替代 H 阴离子使得形成焓和反应焓都不同程度的减小, 很好地改变了其热力学性质, 改善了体系的放氢性能.

^{*} 辽宁省教育厅科学研究基金(批准号 20060844)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: dengyufu@21cn.com

2. 计算方法与模型

2.1. 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法^[13],运算中应用广义梯度近似(GGA)到密度泛函理论(DFT)^[14],使用 Perdew ,Burke 和 Ernzhofe^[15]提出的交互关联能表达式.电子与离子核的交互作用使用 Vanderbilt 类型^[16]的超软赝势来表示.密度混合使用 Pulay 混合方法^[17],输出密度由前面多次迭代的密度组合而成,以保证体系快速地收敛.当几何优化允许单胞的晶格参数变化时,应用一个有限的基组来修正总能和应力张量.平面波基截断选取为 370 eV,总能收敛指标为 1×10^{-5} eV,作用在原子上的力收敛到 0.01 eV/Å,应力收敛标准为 0.05 GPa,自洽收敛标准为每原子 1×10^{-6} eV,晶格常数变化时的最大位移限制为 0.01 nm.对氢化物及其他晶体结构进行几何弛豫时允许原子位置的调整.在计算 H₂ 分子的总能时,选用一个足够大的超胞(11 Å × 12 Å × 13 Å)以减小 H₂ 分子与其镜像间的交互作用.

2.2. 晶体结构与模型

NaMgH₃ 为正交的 GdFeO₃ 类型钙钛矿结构^[18],空间群为 *Pnma*.晶胞参数为: $a = 5.4634 \text{ \AA}$, $b = 7.703 \text{ \AA}$, $c = 5.4108 \text{ \AA}$.其中 Na 占据 4 $c(x, 0.5, z)$ 位置,Mg 占据 4 $b(0, 0, 0.5)$,H1 占据 4 $c(x, 0.5, z)$

位置,H2 占据 8 $d(x, y, z)$ 位置.具体的原子占位情况列于表 1 中,空间几何构型如图 1 所示.

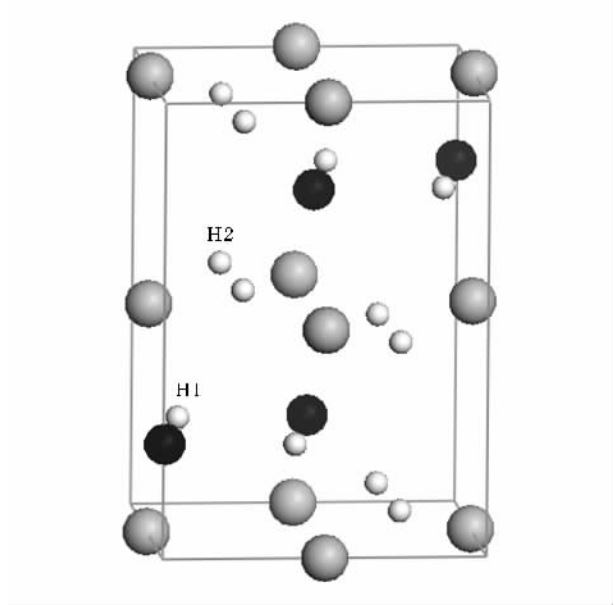


图 1 NaMgH₃ 晶胞空间几何构型 黑色的是钠原子,灰色的是镁原子,白色的是氢原子

为了验证计算方法是否适用于研究 NaMgH₃ 金属氢化物,我们以实验的晶格常数和原子占位作为初始值进行了几何弛豫.弛豫后的原子等效点位置列于表 1 中.为了进行比较,其他实验结果及计算的原子占位^[18–20]也一并列于表中.计算得到的晶格常数为 $a = 5.5249 \text{ \AA}$, $b = 7.7047 \text{ \AA}$, $c = 5.4185 \text{ \AA}$.与实验数据相比,误差小于 3%,在误差允许的范围内.

表 1 实验及计算得到的 NaMgH₃ 的原子占位

	Na(<i>x</i>)	Na(<i>z</i>)	H1(<i>x</i>)	H1(<i>z</i>)	H2(<i>x</i>)	H2(<i>y</i>)	H2(<i>z</i>)
X 射线研究结果 ^[18]	0.0209	0.006	0.503	0.093	0.304	0.065	0.761
NPD 计算结果 ^[19]	0.015	−0.018	0.483	0.064	0.292	0.040	0.708
LDA 计算结果 ^[20]	0.036	0.993	0.466	0.090	0.295	0.048	0.702
本文计算结果	0.035	−0.004	0.475	0.081	0.292	0.043	0.707

实验研究发现,F 替代 H 占据部分乃至全部氢原子位置后氢化物的结构没有发生变化,仅仅是晶格常数发生了少许改变^[18,19].因此在本工作中我们选用的含 F 的氢化物 Na₄Mg₄H₁₁F 将保持原氢化物 NaMgH₃ 的结构,且计算时仅用 F 替代 H1 和 H2 位置的一个氢(分别记为 Na₄Mg₄H₁₁F-1 和 Na₄Mg₄H₁₁F-2).F 替代后的氢化物 Na₄Mg₄H₁₁F 的空间群分别变为 *Pm*(H1 位置)和 *P1*(H2 位置),对称性显著降低.

3. 结果与讨论

3.1. 氟取代氢的可能性

为了评价掺杂氟阴离子进入 Na₄Mg₄H₁₂ 主晶格的可能性,我们首先计算了 Na₄Mg₄H₁₂,Na₄Mg₄H₁₁F-1 及 Na₄Mg₄H₁₁F-2 的形成焓^[21],有

$$\Delta H_{\text{form}}(\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}) = \frac{E(\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}) - \left[4E(\text{Na}) + 4E(\text{Mg}) + \frac{11}{2}E(\text{H}_2) + \frac{1}{2}E(\text{F}_2) \right]}{N_{\text{atom}}}, \quad (1)$$

这里的取代比率为 $\text{F}:\text{H} = 1:11$, 焓的改变与取代离子的化学计量比有关. 由(1)式计算得到 $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -1 和 $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -2 的形成焓分别为 -96.82 和 -96.81 kJ/mol . 从计算结果来看取代两个不同的氢位

置对于形成焓的影响不大.

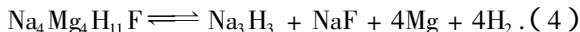
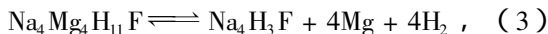
相应的 $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -1 及 $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -2 的取代焓可以通过下式计算得到:

$$\Delta H_{\text{subst}}(\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}) = \frac{E(\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}) - E(\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{12}) + 0.5E(\text{H}_2) - 0.5E(\text{F}_2)}{N_{\text{atom}}}. \quad (2)$$

对于两种取代, 计算的结果分别为 -23.84 和 -23.83 kJ/mol . 这里取代焓的数值都是负数. 以上结果至少从热力学的角度证明了氟离子取代一个氢离子是可行的, 取代后形成的氢化物也是稳定的. 实验上也验证了可以很容易地制备成分为 $\text{NaMgH}_{3-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) 的氢化物^[18,19].

3.2. 氢化物的反应焓

掺杂的卤素阴离子在随后的放氢反应过程中, 可能发生如下两种反应:



反应(3)氟离子进入氢化物晶格并部分替代 H 阴离子, 反应(4)与钠离子结合生成稳定的卤化钠. 计算结果发现, 氟替代导致热力学性能得到不同程度的改善. 掺杂前 NaMgH_3 的反应焓是 76.18 kJ/mol H_2 , 与实验的结果相比在误差允许范围内^[22]. 氟掺杂后, $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -1 以反应(3)式进行放氢反应时的反应焓是 73.98 kJ/mol H_2 , 而以反应(4)式进行放氢反应时的反应焓为 73.12 kJ/mol H_2 , 两者相差 0.86 kJ/mol H_2 . 而 $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -2 以反应(3)式进行放氢反应的反应焓为 73.94 kJ/mol H_2 , 反应(4)式进行放氢反应时的反应焓是 73.08 kJ/mol H_2 , 两者相差也是 0.86 kJ/mol H_2 . 因此, 从热力学的计算结果来看, 氟掺杂 NaMgH_3 后以反应(3)发生放氢过程的可能性较大. 同时, 从以上数据还可以看出, F 离子部分替代导致氢化物的焓变从 76.18 kJ/mol H_2 减小到 73.98 (73.94) kJ/mol H_2 , 可见氟的掺杂有效地降低了系统的反应焓, 更有利于放氢反应的进行. Majzoub 等^[23]的实验研究发现, 在 TiF_3 掺杂的

NaAlH_4 样品中, 放氢后 NaH 的晶格参数随 F 阴离子的增加而增加.

因此, 综合以上实验及计算结果, 我们可以合理地推测, 放氢反应过程中, F 离子进入了 NaH 晶格且至少部分地替代了 H 离子.

值得注意的是, 在上述计算过程中, 离子被处理为不可动的经典离子, 它们的量子力学效应被忽略. 严格地讲, 这样的一个处理或假设是不完整的, 特别是对质量比较轻的原子, 如氢原子. 为了确保上述计算的可靠性, 在考虑了零点能修正后, 我们再次计算 $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -1 和 $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -2 的反应焓, 两者比较如图 2 所示.

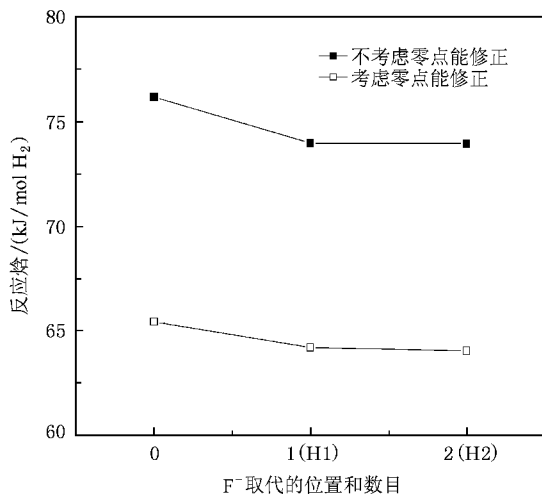


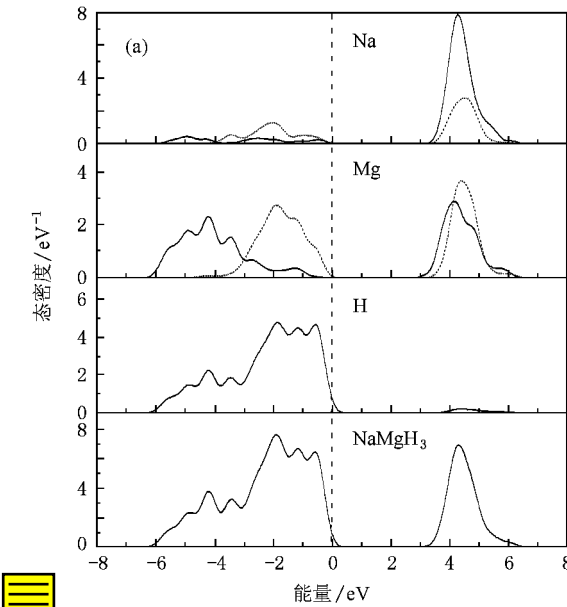
图2 考虑与忽略零点能修正的 NaMgH_3 , $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -1 以及 $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{H}_{11}\text{F}$ -2 的反应焓

在进行了零点能修正后, NaMgH_3 的反应焓变为 65.42 kJ/mol H_2 , 与文献的数据是一致的^[24]. 而氟取代 H1 和 H2 位置的反应焓分别由 73.98 kJ/mol H_2

和 73.94 kJ/mol H₂ 减小到 64.19 kJ/mol H₂ 和 64.03 kJ/mol H₂(如图 2 所示),也再次表明氟的部分取代使得 NaMgH₃ 的热力学性能得到提高.本文只讨论了 F:H = 1:11 的情况,但可以预测,随着氟氢比的提高,氢化物的热力学性能将会进一步改善.

3.3. 电子结构与氢化物稳定性的关系

为了进一步研究氟替代氢后对体系放氢性能的影响,我们计算了取代前后体系的态密度.图 3 是 NaMgH₃ 和 Na₄Mg₄H₁₁F-1 氢化物总的态密度图(TDOS)及投影态密度图(PDOS).



从图中可以看出,NaMgH₃ 和 Na₄Mg₄H₁₁F 的 H-1s 都有五个 PDOS 峰.较强的峰均靠近费米能级,分布在 -0.5—-2.0 eV 之间.三个弱的 H-1s 能级分布在 -3.5—-5.5 eV 之间.与 NaMgH₃ 中的氢相比,Na₄Mg₄H₁₁F 中氢的弱峰峰高在降低,强峰峰高在增加.F 替代 H 后,整个 H 的能带都向费米能级漂移,而 Na、Mg 的主峰则由于 F 的进入远离费米能级.这表明取代后 H 与 Na 及 Mg 的交互作用减弱,氢在氢化物中的稳定性降低,氢化物的放氢能力增强.这与前面得到的 F 替代 H 后改善了体系的热力学性能这一结论相一致.

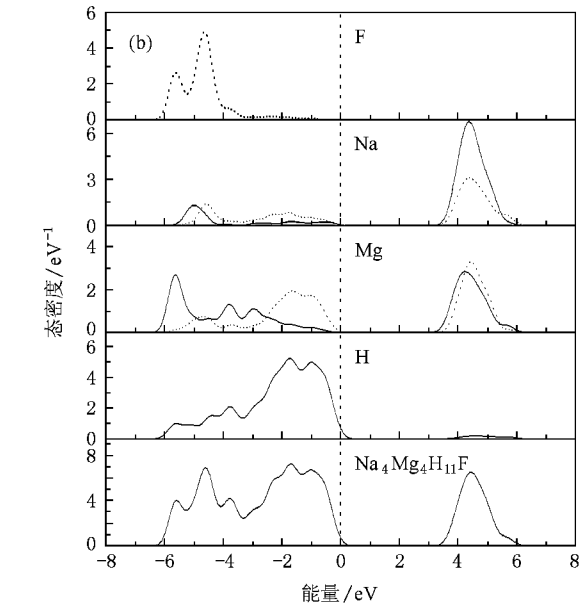


图 3 计算的 NaMgH₃ 和 Na₄Mg₄H₁₁F-1 的态密度图 E_F 被作为能量的参考零点.(a) NaMgH₃, (b) Na₄Mg₄H₁₁F-1

4. 结 论

基于密度泛函理论,研究了氟阴离子掺杂对 NaMgH₃ 储氢性能的影响.氟取代氢后,氢化物的反应焓减小,表明氟离子有效地改善了 NaMgH₃ 的热力学性能.电子结构的研究发现,氟取代氢后,整个氢的能级向费米能级漂移,氢与金属的交互作用减

弱,导致氢在氢化物中的稳定性降低.综合以上两个方面,我们可以得出结论:氟取代氢后的 NaMgH₃ 的放氢性能得到了明显的改善.掺杂氟阴离子的 NaMgH₃ 放氢后并没有形成稳定卤化钠,而是 F 离子进入氢化物晶格并部分替代 H 离子.我们的研究结果进一步证实了阴离子在轻金属氢化物体系掺杂过程中的显著作用,表明卤素阴离子掺杂的方法是一种提高该类材料储氢性能的有效手段.

[1] Bogdanovic B, Eberle U, Felderhoff M, Schuth F 2007 *Scripta Mater.* **56** 813

[2] Vajeeston P, Ravindran P, Fjellvag H 2008 *Inorg. Chem.* **47** 508

[3] Chen Y H, Kang L, Zhang C R, Luo Y C, Ma J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4866 (in Chinese) [陈玉红、康 龙、张材荣、罗永春、马 军 2008 物理学报 **57** 4866]

[4] Bogdanovic B, Schwickardi M 1997 *J. Alloy. Compd.* **1** 253

[5] Alapati S V, Johnson J K, Sholl D S 2007 *Phys. Chem. Chem.*

Phys. **9** 1438

[6] von Colbe J M B , Bogdanović B , Felderhoff M , Pommerin A , Schüth F 2004 *J. Alloy. Compd.* **370** 104

[7] Fichtner M , Fuhr O , Kircher O , Rothe J 2003 *Nanotechnology* **14** 778

[8] Wang P , Kang X D , Cheng H M 2005 *Chem. Phys. Chem.* **6** 2488

[9] Ikeda K , Kogure Y , Nakamori Y , Orimo S 2005 *Scripta Mater.* **53** 319

[10] Klaveness A , Swang O , Fjellvag H 2006 *Europhys. Lett.* **76** 285

[11] Wu H , Zhou W , Udovic T J , Rush J J , Yildirim T 2008 *Chem. Mater.* **20** 2335

[12] Xiao B X , Tang B Y , Liao S Q , Peng L M , Ding W J 2009 *J. Alloy. Compd.* **474** 522

[13] Payne M C , Teter M P , Allan D C , Arias T A , Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045

[14] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864

[15] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[16] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892

[17] Pulay P 1980 *Chem. Phys. Lett.* **73** 393

[18] Bouamrane A , Laval J P , Soulie J P , Bastide J P 2000 *Mater. Res. Bull.* **35** 545

[19] Rönnebro E , Noréus D , Kadir K , Reiser A , Bogdanovic B 2000 *J. Alloy. Compd.* **299** 101

[20] Fornari M , Subedi A , Singh D J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 214118

[21] Løvvik O M , Opalka S M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 054103

[22] Ikeda K , Kato S , Shinzato Y , Okuda N , Nakamori Y , Kitano A , Yukawa H , Morinaga M , Orimo S 2007 *J. Alloy. Compd.* **446** 162

[23] Majzoub E H , Herberg J L , Stumpf R , Spangler S , Maxwell R S 2005 *J. Alloy. Compd.* **394** 265

[24] Komiya K , Morisaku N , Rong R , Takahashi Y , Shinzato Y , Yukawa H , Morinaga M 2008 *J. Alloy. Compd.* **453** 157

First-principles study of NaMgH₃ by fluorine anion doping for hydrogen storage^{*}

Niu Xue-Lian Deng Yu-Fu[†] Li Xue

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

(Received 18 December 2008 ; revised manuscript received 4 January 2009)

Abstract

The chemical hydride NaMgH₃ is considered to be a promising candidate for hydrogen storage materials with its high hydrogen gravimetric and volumetric densities. The mechanism of the improved dehydrogenating properties of NaMgH₃ doped by F anion was investigated using plane-wave pseudopotential (PW-PP) approach based on the density functional theory (DFT). Computational results show that the formation enthalpy and reaction enthalpy of the hydride decrease drastically with the substitution of F for H. This results in a favorable thermodynamic modification , and facilitates the dehydrogenation reaction of the hydrides.

Keywords : hydrogen storage materials ,F doping , formation enthalpy , reaction enthalpy

PACC : 8640K , 7630L , 8260C

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of the Education Department of Liaoning Province ,China(Grant No.20060844).

[†] Corresponding author. E-mail : dengyufu@21cn.com