

基于密度泛函理论解读不同高密度 储氢材料释氢能力*

张辉^{1)†} 肖明珠¹⁾ 张国英¹⁾ 路广霞¹⁾ 朱圣龙²⁾

1) (沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

2) (中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

(2009年10月22日收到; 2010年5月13日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一原理平面波赝势方法, 研究了 MgH_2 , LiBH_4 , LiNH_2 , NaAlH_4 几种高密度储氢材料及其合金的释氢及影响机理. 结果表明: 高密储氢材料 MgH_2 , LiBH_4 , LiNH_2 , NaAlH_4 都比较稳定, 释氢温度都很高, 合金化可以降低它们的稳定性, 但系统稳定性不是决定高密度储氢材料释氢性质的关键因素; 带隙的宽窄基本可以表征储氢材料成键的强弱, 能隙越宽, 键断开越难, 释氢温度就越高; LiNH_2 价带顶成键峰主要由 Li-N 成键贡献, N-H 键构成较低的峰, 使得 LiNH_2 储氢材料的带隙虽很窄释氢温度却较高, 且放氢过程中有氨气放出; 合金化使得几种高密度储氢材料的带隙变窄, 费米能级进入导带, 从而使它们的释氢性能大大改善; 电荷布居分析发现 LiBH_4 中 B-H 键最强, LiNH_2 中 H-N 键最弱, 因此 LiNH_2 中 H 相对容易放出. 合金化后, 各储氢材料中 X-H 键强度都有所降低, 且 LiMgNH_2 中 N-H 键强度最低, 因此从降低释氢温度角度, 发展 LiNH_2 储氢材料最为有利.

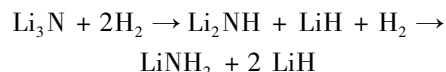
关键词: 储氢材料, 第一原理, 释氢能力

PACS: 61.66.Fn, 71.17.Mb, 71.20.Ps, 65.40.-b

1. 引言

20世纪70年代以后, 氢能的开发和利用进入了一个新的阶段, 尤其是90年代后, 一些国家加强氢能的研究. 据报道, 美国能源部将氢能的研究经费中的50%用于储氢研究^[1]. 氢的储存主要有三种方式: 气态、固态和液态. 理想的固体储氢材料应满足储氢密度高, 释氢温度低, 且储放氢速度快. 国际能源组织提出的汽车燃料电池用储氢材料性能满足的目标是释氢温度低于100℃, 可逆储氢量(质量分数)2010年达到6.0%, 2015年达9.0%^[2]. 传统的 MgH_2 和金属络合物储氢材料储氢密度较高(见表1), 为使这些材料满足车载固体储氢材料要求, 各国研究人员做了大量的工作, 发现除储氢量外, 它们都不能满足要求. 从表1可以看出, MgH_2 虽具有储氢量高、质量小和成本低的特点, 但其释氢温度高, 其储放氢动力学性能也较

差^[3]. 通过纳米化和元素替代可以改善 MgH_2 的性能. NaAlH_4 在加入催化剂时能在低于100℃下可逆吸/放大量氢气, 氢气的纯度高, 可循环使用, 催化剂价格便宜, 但它的实际储放氢量不足5%^[4]. Chen等^[5]提出氮化锂可以大量可逆地吸放氢, 从而引发了众多学者对 Li-N-H 系作储氢材料的研究. 氮化锂的储氢反应方程为



该反应总的储氢量为10.4%, 后一步反应储氢为6.5%, 在200—320℃放氢量是6.3%^[5]. 可见 Li-N-H 储氢材料具有较高的储氢量和较温和的释氢条件, 但放氢温度还是较高. 通过加入催化剂和元素替代可以改善 Li-N-H 储氢材料的释氢性能^[6,7]. LiBH_4 的储氢量高达18.3%, 可以满足下一代燃料电池所需的目标, 但它相当稳定, 300—600℃释氢只有8%. 可见几种高密度储氢材料的储放氢性能都不能满足车载燃料电池的需要, 尚需要

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2009AA05Z105)、辽宁省教育厅科学研究计划(批准号:2008S215, 2009S099)和辽宁省自然科学基金(批准号:20102173)资助的课题.

† E-mail: huizhangking@sina.com

继续做大量研究工作. 目前的研究工作有些是从实验的角度靠经验摸索, 太耗费人力物力. 亟待加强理论研究, 一种实验现象出现有一理论解释才完美, 同时理论研究也可指导实验研究. 不同储氢材料具有不同储氢性能, 有其内在的根据, 他们的储放氢性能改善也有规律可循. 本文将利用第一性原理的方法对 MgH_2 , NaAlH_4 , LiNH_2 , LiBH_4 四种高密度储氢材料进行研究, 以期从电子尺度解读它们的释氢机理和影响释氢的机理, 以此对不同储氢材料进行筛选并指导如何改善储氢材料的性能.

表1 四种储氢材料理论储氢量(质量分数)和释氢温度

材料	储氢量(%)	释氢温度/°C
MgH_2	7.6	300—350(放氢5.6%)
NaAlH_4	7.4	210—450(放氢5.6%)
LiNH_2/LiH	11.5	200—320(放氢6.3%)
LiBH_4	18.5	300—600(放氢8%)

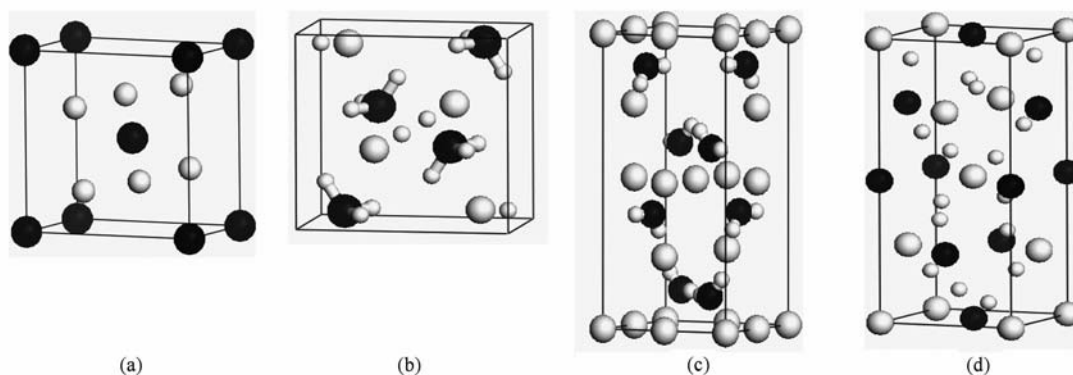


图1 四种高密度储氢材料的原子结构模型 (a) MgH_2 , 黑色球为 Mg, 白色球为 H; (b) LiBH_4 , 大白球为 Li, 小白球为 H, 大黑球为 B; (c) LiNH_2 , 小白球为 H, 黑色球为 B, 大白球为 Li; (d) NaAlH_4 , 小白球为 H, 大白球为 Al, 黑色球为 Na

波方法”(Castep 软件包)^[8], 交换关联能采用广义梯度近似(GGA), 采用对正则条件进行弛豫的超软赝势^[9]作为平面波基集. 采用自洽迭代(SCF)方法进行计算时, 采用结合 BFGS 共轭梯度方法的 Pulay 密度混合方案^[10]处理电子弛豫. 先对模型的晶体结构进行完全的几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构. 优化结束时, 体系总能量的收敛值取 1.0×10^{-5} eV, 作用每个原子上的力低于 0.3 eV/nm, 公差偏移小于 1.0×10^{-4} nm, 应力偏差小于 0.05 Gpa.

3. 结果分析与讨论

3.1. 结合能

晶体的结合能是指晶体分解成孤立原子时需

2. 计算模型和理论方法

2.1. 晶体结构

MgH_2 的晶体结构如图 1(a) 所示, 晶格常数为 $a = b = 0.4501$ nm, $c = 0.3010$ nm, 空间群为 $P4_2/mnm$; LiBH_4 晶体空间群为 $Pnma$, 晶格常数 $a = 7.1786$ nm, $b = 4.4369$ nm, $c = 6.8303$ nm (见图 1(b)); LiNH_2 的晶体结构如图 1(c) 所示, 晶格常数为 $a = b = 5.037$ nm, $c = 10.278$ nm, 空间群为 $I-4$; NaAlH_4 属 $I-41/a$ 空间群, 晶格常数为 $a = b = 5.044$ nm, $c = 11.434$ nm, (见图 1(d)).

2.2. 理论方法

采用基于密度泛函理论的“总体能量-赝势平面

要的能量, 可用来表征晶体结构的稳定性. 表 2 给出了四种储氢材料及其合金的结合能, MgH_2 , LiBH_4 , LiNH_2 , NaAlH_4 结合能都较大, 说明它们都很稳定, 因此需较高的释氢温度. 通过掺杂发现络合物储氢合金 (MgH_2 除外) 的结合能都有所降低, 可见合金化可以改善储氢材料的释氢性能.

从表 2 可知 LiNH_2 的结合能最大, 为每原子 4.779 eV, 说明该材料最稳定, 按此推理它的释氢温度应最高, 但实际上 LiBH_4 的释氢温度最高, 可见从结合能不能解释材料的放氢机理. 储氢材料放氢反应时, 晶体不完全分解, 主要是与氢结合的键断开. 结合能不能反映各原子间结合的强弱. LiBH_4 的释氢温度高于 LiNH_2 , 可能是由于 LiBH_4 中 B—H 键强度比 LiNH_2 中 N—N 键强度大, 这一点我们在后

面用态密度、电荷布居来讨论.

表2 四种储氢材料及其合金的结合能

材料	结合能/eV	储氢合金	结合能/eV
MgH ₂	3.035	(MgTi)H ₂	3.807
LiBH ₄	4.030	(LiMg)BH ₄	3.912
LiNH ₂	4.779	(LiMg)NH ₂	4.720
NaAlH ₄	3.342	(NaMg)AlH ₄	3.251

3.2. 态密度

态密度对于分析材料中的原子成键和材料特

性有重要的意义. 计算给出了 MgH₂, LiBH₄, LiNH₂, NaAlH₄ (见图 2) 及它们的合金 (见图 3) 的总态密度及相应原子的分波态密度. 从图 2 可以看出, 几种储氢材料的能带都由价带、导带和带隙组成, 且带隙较宽, 费米能级位于价带顶, 具有明显的绝缘体特征. 带隙从宽到窄的顺序为 LiBH₄, NaAlH₄, LiNH₂, MgH₂, 能隙越宽, 说明此晶体中结合最弱的键上的电子被束缚得越强烈, 这样这个键断开也就越难, 因此可以用它表征晶体或团簇成键的强弱. 由此可以得出 LiBH₄ 中结合最弱的键较其他储氢材料的强, 所以其释氢温度最高.

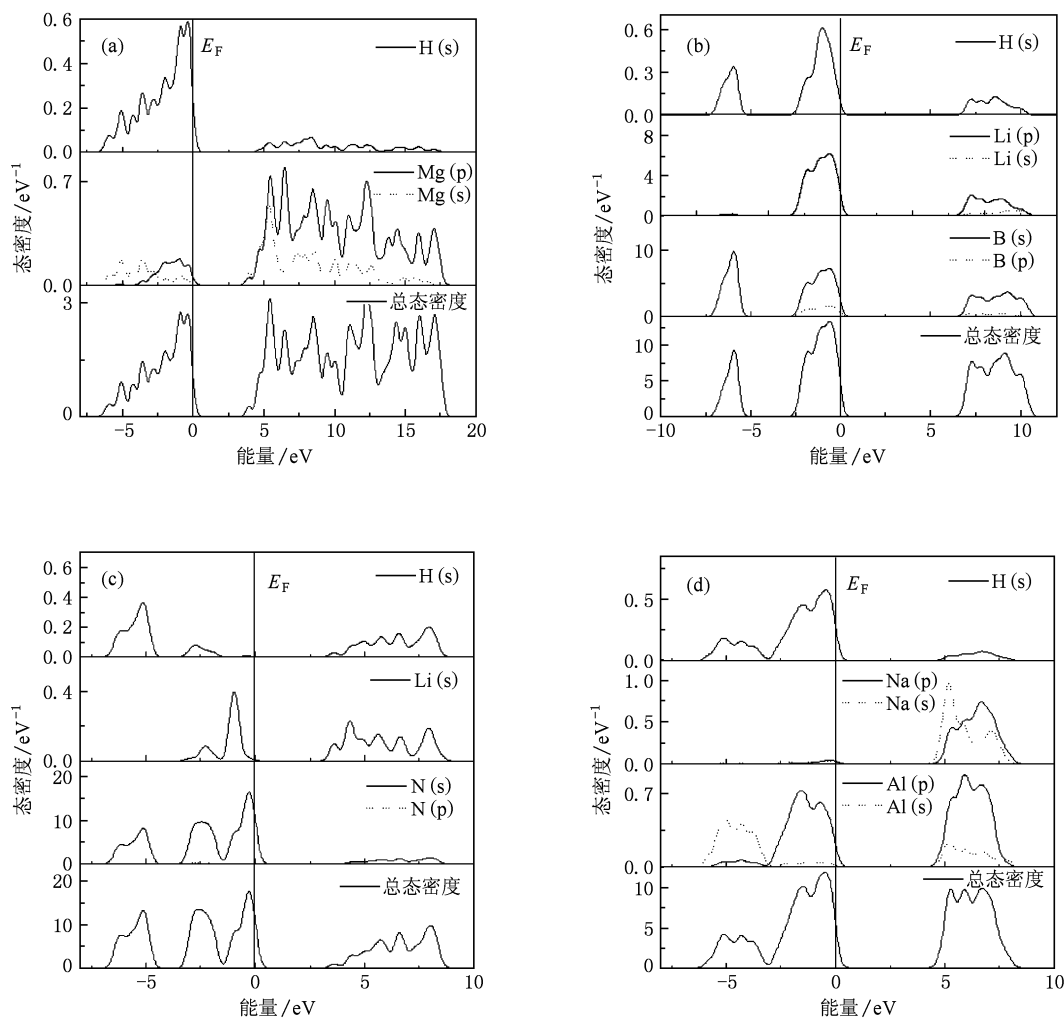


图2 MgH₂, LiBH₄, LiNH₂, NaAlH₄ 的总态密度和原子的分波态密度 (a)MgH₂, (b)LiBH₄, (c)LiNH₂, (d)NaAlH₄

下面我们再看一下不同储氢材料中结合较弱的键(接近费米能级的成键峰)是由哪些原子形成的. 储氢材料的释氢能力是由与氢结合的键决定的. 图 2(a) 给出了 MgH₂ 的总态密度及各原子的分波态密度. 可看出 MgH₂ 费米能级以下的成键峰是

H(s), Mg(p) 及少量 Mg(s) 杂化而成的. LiBH₄ (见图 2(b)) 价带有两个成键峰, 低能区的由 B—H 成键贡献, 接近费米能级的成键峰是 B—H 和 B—Li 成键而成. 从 LiNH₂ 的总态密度和各原子的分波态密度可以看出(见图 2(c)), LiNH₂ 有三个成键峰,

接近费米能级的成键峰主要是由 Li—N 成键贡献, 而第二、第三个峰由 N—H 键贡献, N—H 键断开需电子从费米能级下第二峰跃迁到导带, 其能量间隔很大, 因此 LiNH₂ 带隙虽很窄, 其释氢温度也很高. 在 LiNH₂ 中 Li—N 键强度弱, Li—N 键断开, 会留下 N—H 团簇, 这可以解释 LiNH₂ 释氢过程中总会伴随 NH₃ 的产生. 图 2(d) 是 NaAlH₄ 的总态密度和各原子的分波态密度. NaAlH₄ 的态密度分布与 LiBH₄ 类似, 接近费米能级的成键峰主要是 Al—H 成键而成, 只是其带隙比 LiBH₄ 的窄.

图 3 给出了 (MgTi)H₂, (LiMg)BH₄, (LiMg)NH₂, (NaMg)AlH₄ 合金的态密度图. 4 个图都有两个明显的特征, 即费米能级都进入导带, 带隙明显变窄. 按上述观点: 能隙越宽, 晶体中结合最

弱的键上的电子被束缚得越强烈, 那么合金元素掺杂, 储氢合金中结合最弱的键变得更弱, 这样就降低了释氢温度. 仔细观察图 3 中各图, 发现 MgH₂ 掺 Ti (见图 3(a)), 使原带隙中出现一尖峰, 这使得 MgH₂ 的带隙大大降低, 使得 H—Mg 或 H—Ti 键上电子 (原价带顶电子) 跃迁到导带变得非常容易, 即 H—Mg 或 H—Ti 键容易断开, 降低了释氢温度; 再看掺 Mg 的 LiBH₄ 态密度图 (见图 3(b)), 受掺杂 Mg 的影响, 态密度原带隙接近导带底处出现一小尖峰, 这同样使 H—B 或 Li(Mg)—B 键键强减弱, 降低释氢温度; 同样镁掺杂使 (LiMg)NH₂ (图 3(c)) 和 (NaMg)AlH₄ (图 3(d)) 的带隙有所减小 (对 NaAlH₄ 带隙影响大), 从而使它们的释氢性质有所改善.

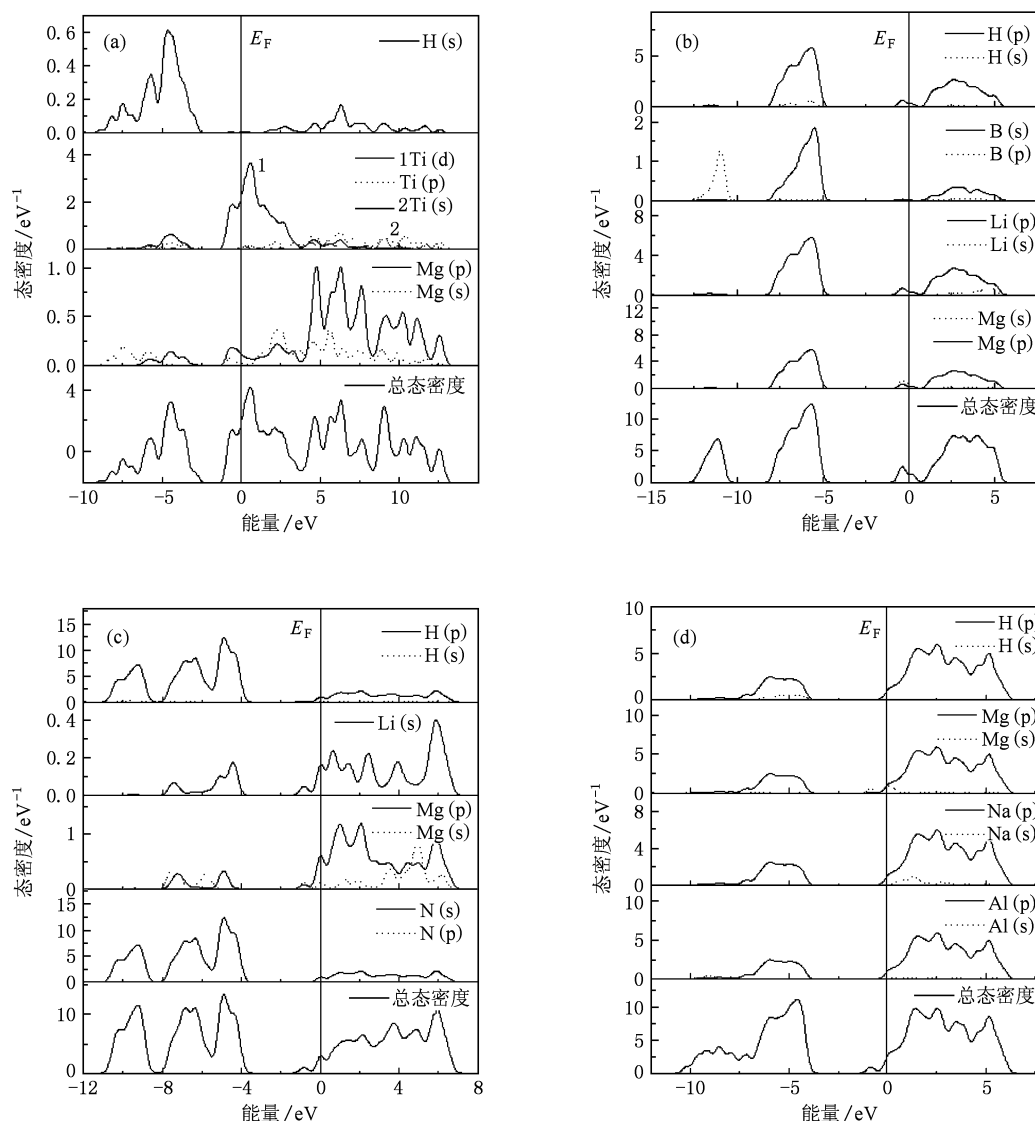


图 3 MgH₂, LiBH₄, LiNH₂, NaAlH₄ 合金的总态密度和原子的分波态密度 (a) (MgTi)H₂, (b) (LiMg)BH₄, (c) (LiMg)NH₂, (d) (NaMg)AlH₄

3.3. 电荷布居

电荷布居可以对原子间成键的强弱进行定量说明,根据电荷布居的数值来判定原子之间成键的强弱.表3给出了四种材料及其合金的X—H原子间的电荷布居数.从表3可以看出MgH₂及其合金电荷布居数为负值,说明Mg—H,Ti—H键不是共价键.我们已经知道MgH₂是离子化合物,所以我们的计算合理.其他几种储氢材料及其合金都是共价化

合物.LiBH₄中B—H的电荷布居为1.017,电荷密度重叠最大;LiNH₂中H—N的电荷布居为0.76,电荷密度重叠最小;说明B—H表现为强共价键,H—N的共价键最弱,说明LiBH₄中氢最难放出,而LiNH₂中H相对容易放出,这与实验结果是一致的.合金元素掺杂后,储氢材料中X—H键的电荷布居都有所降低,但LiMgBH₄和NaMgAlH₄的仍很高,因此从降低释氢温度角度,发展LiNH₂储氢材料最有利.

表3 四种材料及其合金中原子间的电荷布居

材料	X—H	X—H间的电荷布居	材料	X—H	X—H间的电荷布居
MgH ₂	Mg—H	-0.28	MgTiH ₂	Mg—H	-0.41
LiBH ₄	B—H	1.02	LiMgBH ₄	B—H	0.84
LiNH ₂	N—H	0.76	LiMgNH ₂	N—H	0.73
NaAlH ₄	Al—H	0.85	NaMgAlH ₄	Al—H	0.81

4. 结 论

采用基于密度泛函理论的第一原理平面波赝势方法,研究了MgH₂,LiBH₄,LiNH₂,NaAlH₄几种高密储氢材料及其合金的释氢及影响机理,得出以下结论.

1)MgH₂,LiBH₄,LiNH₂,NaAlH₄几种高密储氢材料都比较稳定,释氢温度都很高;通过合金化可以降低储氢材料的稳定性,改善其释氢性能.研究还发现影响高密度储氢材料释氢温度的关键因素不是系统稳定性.

2)通过对态密度分析发现带隙的宽窄基本可以表征储氢材料成键的强弱,能隙越宽,晶体中结合最弱的键上的电子被束缚得越强烈,断开也就

越难.LiBH₄带隙最宽,因此它的释氢温度也最高.LiNH₂价带顶成键峰主要由Li—N成键贡献,N—H键构成较低的峰,使得LiNH₂储氢材料的带隙虽很窄但释氢温度较高,且放氢过程中有氨气放出.

3)合金化使得几种高密度储氢材料的带隙变窄,费米能级进入导带,从而使它们的释氢性能大大改善.

4)电荷布居分析发现,MgH₂是离子化合物,LiBH₄,LiNH₂,NaAlH₄是共价化合物.LiBH₄中B—H键最强,LiNH₂中H—N键最弱,因此LiNH₂中H相对容易放出.合金化后,各储氢材料中X—H键强度都有所降低,且LiMgNH₂中N—H键强度最低,因此从降低释氢温度角度,发展LiNH₂储氢材料最为有利.

[1] Bao D Y 1994 *J. Power Sour.* **16** 1 (in Chinese)[鲍德佑 1994 新能源 **16** 1]
 [2] Fang S S, Dong Y D 2001 *Chinese Journal of Nature* **23** 259 (in Chinese)[方守狮、董远达 2001 自然杂志 **23** 259]
 [3] Yao X D, Lu G Q 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 2421
 [4] Zhuang P H, Liu X P, Li Z N, Wang S M, Jiang L J, Li H L 2007 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **17** 985
 [5] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z, Lin J Y, Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
 [6] Zhang H, Qi K Z, Zhang G Y, Wu D, Zhu S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8077 (in Chinese)[张辉、戚克振、张国英、吴迪、朱圣龙 物理学报 2009 **58** 8077]
 [7] Zhang H, Liu G L, Qi K Z, Zhang G Y, Xiao M Z, Zhu S L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 048601
 [8] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *Phys. Condens. Matter* **14** 2717
 [9] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
 [10] Hammer B, Hansen L B, Norkov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413

Interpretation of dehydrogenation ability of high-density hydrogen storage materials by density functional theory*

Zhang Hui^{1)†} Xiao Ming-Zhu¹⁾ Zhang Guo-Ying¹⁾ Lu Guang-Xia¹⁾ Zhu Sheng-Long²⁾

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

2) (State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(Received 22 October 2009; revised manuscript received 13 May 2010)

Abstract

A first-principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory was used to investigate the dehydrogenation properties and its influence mechanics on several high-density hydrogen storage materials (MgH_2 , LiBH_4 , LiNH_2 and NaAlH_4) and their alloys. The results show that MgH_2 , LiBH_4 , LiNH_2 and NaAlH_4 high-density hydrogen storage materials are relatively stable and have high dehydrogenation temperature. Alloying can reduce their stability, but the stability of a system is not a key factor to the dehydrogenation properties of high-density hydrogen storage materials. The width of band gap of hydrogen storage materials can characterize the bond strength basically, the wider the energy gap is, the harder the bond breaks, and the higher the dehydrogenation temperature is. The bonding peak of the valence band top of LiNH_2 is attributed mainly to the Li—N bonding, the N—H bond constitutes the low peak, which makes the dehydrogenation temperature of LiNH_2 high, though LiNH_2 has a narrow band gap in respect to LiBH_4 and NaAlH_4 , which makes the ammonia release in the dehydrogenation process. Alloying makes the band gap narrow, and the Fermi level goes into the conduction band, which improves the dehydrogenation properties. It was found from the charge population analysis that B—H bond in LiBH_4 is the strongest, H—N bond in LiNH_2 is the weakest, so LiNH_2 is relatively easy to release hydrogen. After alloying, the bond strength of X—H is weakened in every hydrogen storage material, and the N—H bond strength in LiMgNH_2 is the lowest. Therefore, it is perspective to develop LiNH_2 as hydrogen storage from the lowering of dehydrogenation temperature.

Keywords: hydrogen storage material, first-principles calculation, dehydrogenation ability

PACS: 61.66. Fn, 71.17. Mb, 71.20. Ps, 65.40.- b

* Project supported by the National High Technology Research and Development of China (Grant No. 2009AA05Z105), the Science Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province of China (Grant Nos. 2008S215, 2009S099) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20102173).

† E-mail: huizhangking@sina.com