

单缺陷对Sc, Ti, V修饰石墨烯的结构及储氢性能的影响

马丽娟 韩婷 高升启 贾建峰 武海顺

Effect of monovacancy on stability and hydrogen storage property of Sc/Ti/V-decorated graphene

Ma Li-Juan Han Ting Gao Sheng-Qi Jia Jian-Feng Wu Hai-Shun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 218802 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210727

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210727>

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

三明治结构graphene-2Li-graphene的储氢性能

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

物理学报. 2019, 68(5): 053601 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181497>

碱金属修饰的多孔石墨烯的储氢性能

Hydrogen storage capacity of alkali metal atoms decorated porous graphene

物理学报. 2020, 69(6): 068802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190694>

锑烯吸附金属Li原子的密度泛函研究

Density functional study of metal lithium atom adsorption on antimonene

物理学报. 2019, 68(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181648>

电场诱导(MgO)<sub>4</sub>储氢的理论研究

Theoretical study on the hydrogen storage properties of (MgO)<sub>4</sub> under external electric field

物理学报. 2019, 68(16): 163601 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190544>

双层石墨烯层间限域CO氧化反应的密度泛函研究

Theoretical study of density functional of confined CO oxidation reaction between bilayer graphene

物理学报. 2019, 68(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190447>

非晶态合金与氢相互作用的研究进展

Research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen

物理学报. 2017, 66(17): 176105 <https://doi.org/10.7498/aps.66.176105>

# 单缺陷对 Sc, Ti, V 修饰石墨烯的结构及储氢性能的影响\*

马丽娟<sup>†</sup> 韩婷 高升启 贾建峰 武海顺

(山西师范大学化学与材料科学学院, 磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室, 临汾 041000)

(2021 年 4 月 16 日收到; 2021 年 6 月 11 日收到修改稿)

寻找稳定高效的储氢材料是实现氢经济的关键. 过渡金属修饰石墨烯储氢材料在理论上被广泛研究, 但存在  $H_2$  解离和金属团聚的问题. 本文基于密度泛函理论对 Sc, Ti, V 修饰单缺陷石墨烯的结构及储氢性能进行计算. 结果表明: 单缺陷使 Sc, Ti, V 与石墨烯的结合能提高 4—5 倍; Sc, Ti, V 离子特性增强, 可以通过静电相互作用吸附 7, 3 和 4 个分子形式的氢; 平均氢分子吸附能分别为  $-0.13$ ,  $-0.20$  和  $-0.18$  eV, 处于室温和中等压力下储氢的最佳能量范围. 而 Sc, Ti, V 修饰的完整石墨烯上第 1 个氢解离吸附, 氢分子吸附能分别为  $-1.34$ ,  $-1.34$  和  $-1.16$  eV. 特别重要的是, Sc, V 修饰的缺陷石墨烯吸附和脱附氢分子过程中重构能仅为 0.00 eV 和 0.03 eV, 对实现快速吸放氢气非常有利. 本研究将有利于深入认识 3d 过渡金属修饰碳材料的储氢机理.

**关键词:** 储氢, 缺陷石墨烯, 过渡金属, 密度泛函理论

**PACS:** 88.30.R-, 82.20.Wt, 61.48.Gh, 82.45.Jn

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210727

## 1 引言

随着化石能源的日益枯竭及环境恶化, 新一代能源的开发迫在眉睫<sup>[1]</sup>. 氢能具有来源广、单位质量燃烧值高、产物只有水等优点, 是 21 世纪主要的绿色能源之一<sup>[2,3]</sup>. 实现氢经济, 寻找高效、安全的储氢材料是关键<sup>[4,5]</sup>. 作为储氢材料应具备以下条件: 储氢质量分数和体积分数高、储氢条件温和、反应动力学快、存储过程可逆<sup>[6]</sup>. 当前, 多种固相储氢材料已经得到广泛发展<sup>[7,8]</sup>. 然而, 它们的综合性能还不能满足应用的基本要求. 研究和开发新型储氢材料成为实现氢经济的一大瓶颈.

多孔碳材料, 尤其是石墨烯, 质量小且比表面积大, 是潜在的储氢媒介<sup>[2]</sup>. 纯石墨烯通过范德瓦

耳斯力储氢, 可逆性好, 氢气充放快捷, 但存在吸附量偏少, 操作温度较低等缺点. 大量研究证明金属修饰可以有效提高石墨烯的室温储氢性能<sup>[9]</sup>, 在众多金属中, 3d 过渡金属对石墨烯储氢量的提高最为显著. 首先, 过渡金属具有多个空 d 轨道, 掺杂在石墨烯表面可通过 Kubas 作用<sup>[10]</sup> 活化氢分子. Kubas 作用<sup>[10]</sup> 在 2001 年首次被提出, 是指氢分子的成键和反键轨道与过渡金属 d 轨道之间的重叠. 其次, 负载在石墨烯表面的过渡金属原子呈现正电荷, Niu 等<sup>[11]</sup> 表明带正电荷的金属离子可以将周围氢分子极化并通过静电相互作用吸附. 在 Kubas 和静电协同作用下氢分子的吸附能大约为  $-0.10$  eV 至  $-0.80$  eV, 介于物理吸附和化学吸附之间<sup>[12]</sup>. 3d 过渡金属修饰为突破现在的石墨烯储氢瓶颈指明了方向, 成为最活跃的前沿领域之一.

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 21805176)、山西省青年科技研究基金 (批准号: 201901D211394) 和山西师范大学校级创新项目 (批准号: 2020XSY030, 2020XSY002) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: malijuan19852223@163.com

过渡金属原子修饰的石墨烯储氢材料在理论上被广泛研究<sup>[13,14]</sup>. 尽管其理论储氢量都超过了美国能源部的最终目标, 但实验实现却困难重重. 这是因为过渡金属有较低的迁移势垒和较强的金属间作用, 容易团聚成簇<sup>[15]</sup>. 另外, 第1个被吸附的氢分子通常会解离<sup>[16–19]</sup>. 在室温储氢过程中解离的H原子可能进一步迁移到石墨烯基底, 这时的储氢机理就会从物理吸附向化学吸附转变. 明确H原子在体系中迁移的难易程度对人们深入认识储氢机理非常重要. 但是很少有人关注氢分子在Sc, Ti, V单原子修饰石墨烯表面的解离和迁移.

为了增大金属与碳材料载体的结合能, 目前的研究主要集中在两方面: 一是引入缺陷, 二是在纯碳材料表面引入杂原子. 其中引入缺陷在实验上易于操作, 已经被合成并表征<sup>[20,21]</sup>. 很多实验和计算结果表明, 缺陷能有效地增强金属与石墨烯的作用, 从而有利于金属的分散<sup>[22–28]</sup>. 为此, 本文使用密度泛函理论详细考察单缺陷的引入对3d过渡金属Sc, Ti, V修饰石墨烯结构和储氢性能的影响. 首先对3d过渡金属原子与石墨烯的结构和结合能进行分析; 然后比较第1个H<sub>2</sub>的成键形态, 通过分析基底重构和化学键作用, 明确吸附机理; 最后根据最优氢分子吸附能范围估测体系的储氢量. 为明确缺陷对3d金属修饰石墨烯储氢的影响, 本文还对Sc, Ti, V修饰完整石墨烯进行了计算, 考虑了分子吸附、解离吸附以及解离能垒的大小. 本文的研究将有利于深入认识金属修饰碳材料的储氢机理, 并为设计结构稳定的高效储氢材料提供理论基础.

## 2 计算方法

所有基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的计算均采用VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) 软件<sup>[29,30]</sup>. 使用投影缀加波方法<sup>[31]</sup>处理离子实对价电子的作用. 选择Perdew-Burke-Ernzerhof交换关联泛函中的广义梯度近似进行结构优化<sup>[30]</sup>. 使用500 eV的平面波截断能来确保总能量的精确度, 能量和原子力收敛的标准分别设置为每单胞10<sup>-4</sup> eV和0.01 eV/Å. 超胞大小为5 × 5 × 1. *K*点网格的选取按照Monkhorst-Pack<sup>[32]</sup>方案, 网格采用4 × 4 × 1. 采用Grimme提出的色散校正零阻尼形式的DFT-D3<sup>[33,34]</sup>

方法考虑弱相互作用. 为了避免相邻层之间的相互作用, 沿 $z$ 轴设置厚度约为15 Å的真空层. 过渡金属原子(TM)与石墨烯(G)的结合能定义为

$$E_b = E_{\text{TM/G}} - E_G - E_{\text{TM}}, \quad (1)$$

式中 $E_{\text{TM/G}}$ ,  $E_G$ ,  $E_{\text{TM}}$ 分别指金属原子吸附在石墨烯上的能量、石墨烯的能量, 以及单个金属原子的能量.

连续H<sub>2</sub>吸附能( $E_c$ )和平均吸附能( $E_a$ )定义分别为

$$E_c = E_{n\text{H}_2+\text{TM/G}} - E_{(n-1)\text{H}_2+\text{TM/G}} - E_{\text{H}_2}, \quad (2)$$

$$E_a = (E_{n\text{H}_2+\text{TM/G}} - E_{\text{TM/G}} - E_{\text{H}_2})/n, \quad (3)$$

其中 $E_{n\text{H}_2+\text{TM/G}}$ ,  $E_{\text{H}_2}$ 分别指吸附 $n$ 个氢分子的结构能量以及单个氢分子的能量.

## 3 结果与讨论

### 3.1 Sc, Ti, V修饰石墨烯的结构

作为储氢材料, 首先应该具有稳定的结构. 为综合比较引入单缺陷对单过渡金属原子在石墨烯的结合能的影响, 本文同时计算了Sc, Ti, V修饰完整石墨烯 (pristine graphene, PG) 和缺陷石墨烯 (monovacancy graphene, MVG) 两种结构结构. 图1所示为Sc, Ti, V修饰PG和MVG的优化结构.

随着原子序数的增加, 金属原子Sc, Ti, V与六元环的结合能增大, 分别为-1.60, -1.81, -2.40 eV, 与文献[26, 35]相近, 略大于文献[36]值0.20—1.50 eV. 金属原子Sc, Ti, V与石墨烯基面的距离 $d$ 分别为1.78, 1.63和1.52 Å. 由于此时金属聚合能<sup>[37]</sup>均大于对应的结合能, 因此实验制备过程中金属倾向于团聚在一起, 而不是分散分布在PG表面. 实验研究也表明室温下钛簇在石墨烯上生长, 平均直径约为10 nm<sup>[38]</sup>. 当引入单缺陷后, 金属位于缺陷位, 这与文献[26]结果一致. 金属Sc, Ti, V与MVG的结合能分别为-6.93, -8.82和-9.30 eV, 是与PG结合能的4.33, 4.87和3.88倍, 与文献[26]结果(7.08, 9.03和8.29 eV)相近. 这说明单缺陷的引入可以有效增大3d过渡金属单原子与石墨烯的结合能, 从而稳定了金属原子, 为其催化及储氢应用提供了有效保证. 较大的结合能对应较短的TM—C键长, 如表1中的 $d_{\text{TM-C}}$ 数据所示.

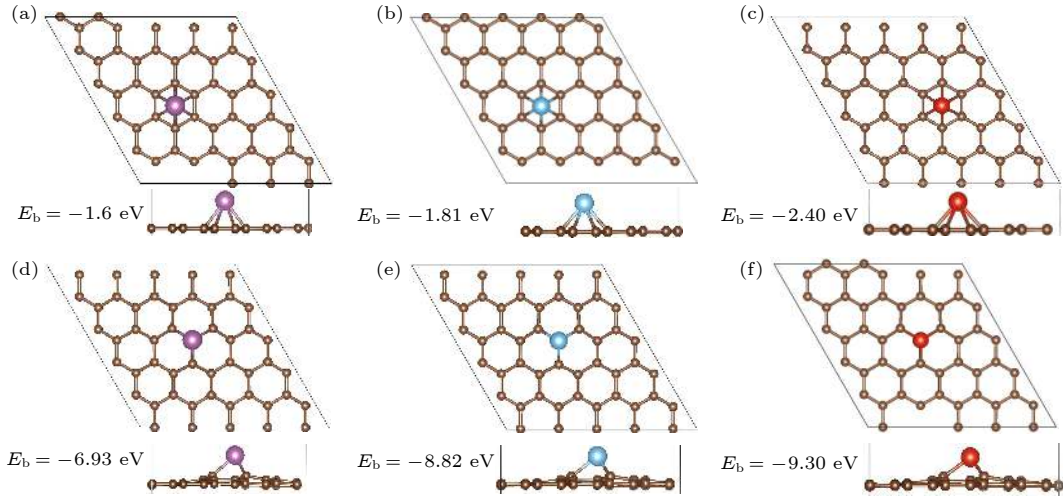


图 1 Sc, Ti, V 修饰 PG (a)–(c) 和 MVG (d)–(f) 的优化结构 (紫色小球表示 Sc 原子, 蓝色小球表示 Ti 原子, 红色小球表示 V 原子)

Fig. 1. Optimized structures of Sc, Ti, V decorated PG (a)–(c) and MVG (d)–(f). The purple, blue and red balls represent Sc, Ti, and V atoms.

表 1 Sc, Ti, V 修饰 PG 和 MVG 的相关参数 ( $d$  为 TM 与石墨烯平面的距离;  $\Delta z$  为 TM 修饰前后, 基底在  $z$  方向的最大形变量)

Table 1. Relevant parameters of Sc, Ti and V decorated PG and MVG ( $d$  is distance between TM and graphene plane;  $\Delta z$  is the maximum deformation in the  $z$  direction of the substrate before and after TM modification).

System	TM cohesive energy <sup>[37]</sup> (eV/atom)	$E_b$ /eV	$d_{\text{TM-C}}/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$	$\Delta z/\text{\AA}$	Charge/ $ e $
Sc/PG	-3.90	-1.60	2.35–2.36	1.78		+1.09
Ti/PG	-4.85	-1.81	2.12–2.37	1.63		+1.06
V/PG	-5.31	-2.40	2.08–2.31	1.52		+1.05
Sc/MVG	-3.90	-6.93	2.07–2.08	1.96	0.58	+1.37
Ti/MVG	-4.85	-8.82	1.84–2.14	1.67	0.52	+1.37
V/MVG	-5.31	-9.30	1.77–2.07	1.47	0.41	+1.24

从图 1 中结构的侧视图可以看出, 对于 MVG, 金属原子周围的碳原子会发生 0.41–0.58 Å 的微小形变. 由于 Sc 和 Ti 修饰后石墨烯形变产生的  $\Delta z$  较大, 导致金属 Sc 和 Ti 离平面的距离从 1.78 和 1.63 Å 增大到 1.96 和 1.67 Å.

当过渡金属修饰石墨烯表面时, 金属中的电子会转移到石墨烯表面, 使金属呈现正电荷状态. 正电荷的金属位点可以极化周围的氢分子, 并且通过静电相互作用吸附多个氢分子. 从表 1 可以看出, 当过渡金属修饰 PG 时, 电荷大约在 +1.05 $|e|$ –+1.09 $|e|$  范围, 当引入单个缺陷后, 电荷大约在 +1.24 $|e|$ –+1.37 $|e|$  范围, 这说明过渡金属修饰单 MVG 上会转移更多的电子到碳材料上.

图 2 是 Sc, Ti, V 修饰石墨烯体系的态密度图 (partial density of states, PDOS). 可以看出 Sc, Ti, V 的 d 轨道与 C 原子轨道的重合集中在费米

能级附近, 且随着 d 电子的增多, 明显向左移动, 说明金属原子与石墨烯的作用增强, 这与前面金属结合能显示结果一致. 当存在缺陷时, Sc, Ti, V 与 C 之间的轨道重叠范围在费米能级以下大大增加, 说明轨道之间有效重叠, d 电子所在能级明显降低, 使得金属与基底之间作用增强.

### 3.2 1H<sub>2</sub> 与 Sc, Ti, V 修饰石墨烯的相互作用

本节全面设计了 Sc, Ti, V 修饰石墨烯吸附 1 个 H<sub>2</sub> 的结构. 图 3 展示了 PG 对应的优化结构. 氢分子吸附在 Sc/PG 中 Sc 的侧上方, H–H 键长为 0.76 Å, 结合能为 -0.57 eV. 解离吸附结构的能量比分子吸附结构的能量低 0.20 eV. 两个 H 原子分别位于 Sc 原子的两侧. 对于 Ti/PG, 优化后只能得到解离吸附结构, 氢分子的结合能为 -1.34 eV. 说明 H<sub>2</sub> 在 Ti/PG 表面解离没有能垒. Ti 修饰碳

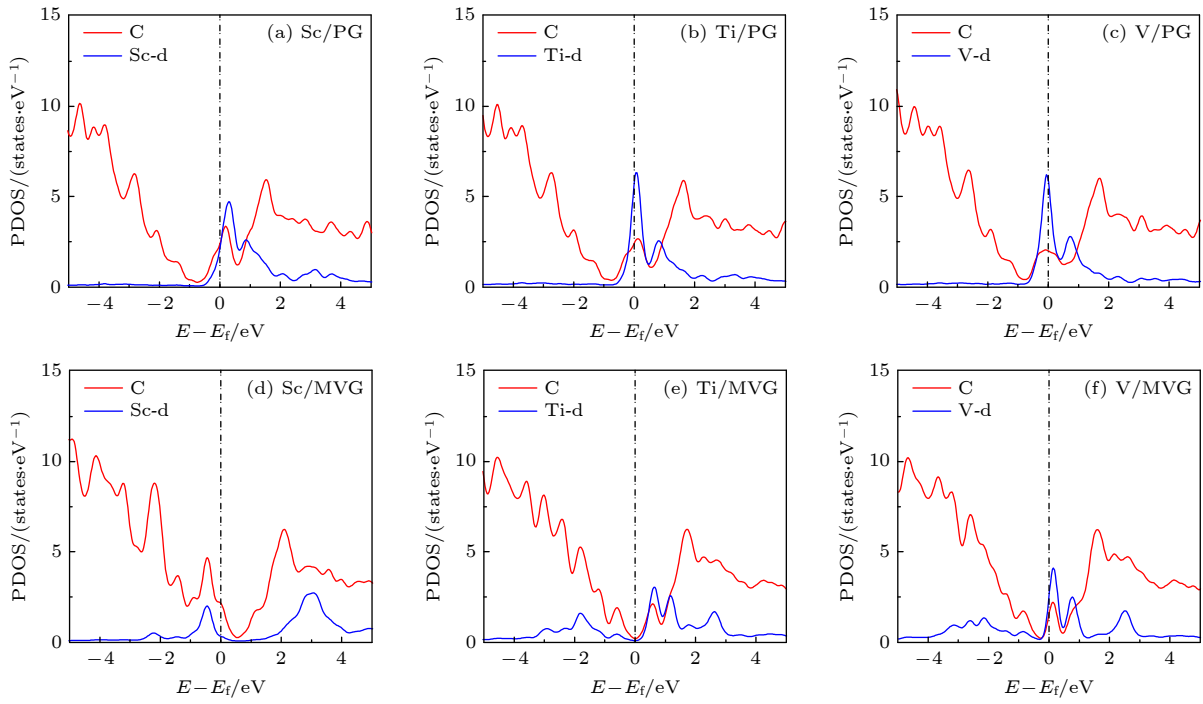


图 2 Sc, Ti, V 修饰 PG 和 MVG 的 PDOS 图

Fig. 2. PDOS of Sc, Ti and V decorated PG and MVG.

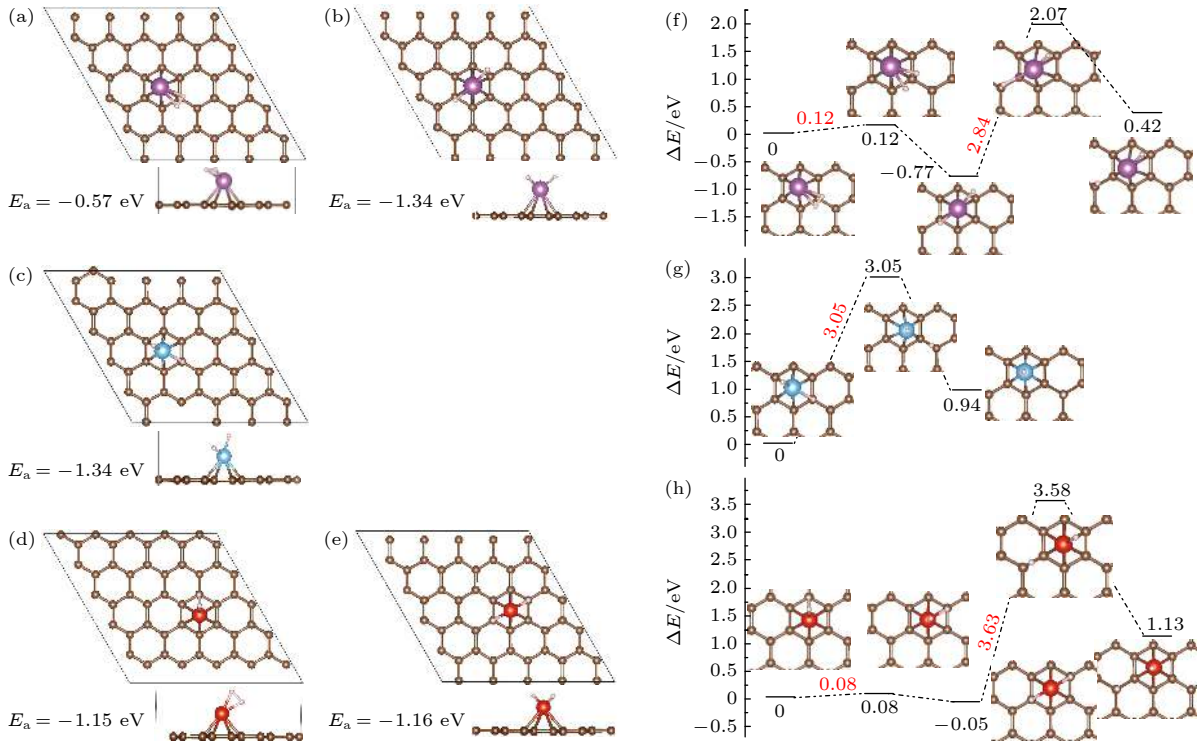


图 3 Sc, Ti, V 修饰 PG 吸附 1 个氢分子的优化结构 (a)–(e) 及  $H_2$  解离、H 原子迁移势能面图 (f)–(h) (紫色小球代表 Sc, 蓝色小球代表 Ti, 红色小球代表 V) (a), (b), (f) Sc/PG; (c), (g) Ti/PG; (d), (e), (h) Sc/PG

Fig. 3. (a)–(e) Optimized structures of  $1H_2$ -TM/PG (TM = Sc, Ti, V) and (f)–(h) the schematic diagrams of dissociation of  $H_2$  and the H migration process (Sc, Ti, and V atoms are represented by purple, blue and red balls): (a), (b), (f) Sc/PG; (c), (g) Ti/PG; (d), (e), (h) Sc/PG.

纳米管和富勒烯  $C_{60}$  上吸附的第 1 个氢分子也会自发解离, 氢分子吸附能分别为  $-1.50$  eV<sup>[39]</sup> 和  $1.62$  eV<sup>[40]</sup>.

对于 V/PG, H—H 键长为  $0.79$  Å, 氢分子结合能为  $-1.15$  eV. 解离吸附结构的能量比分子吸附结构的能量低  $0.01$  eV. 这些结果说明 Sc, Ti, V 修饰 PG 吸附 1 个氢分子时, 氢分子将解离. 解离吸附时形成稳定的 TM—H 键, 伴随着较大的氢分子吸附能, 因此  $H_2$  的脱附很难实现. 图 3(f)—(h) 分别展示了  $H_2$  解离和 H 原子迁移的能垒, 可以看到 Sc/PG 和 V/PG 表面  $H_2$  解离能垒分别为  $0.12$  和  $0.08$  eV. 这些数据说明  $H_2$  非常容易发生解离. Sc/PG, Ti/PG 和 V/PG 表面 H 原子迁移的能垒分别为  $2.84$ ,  $3.05$  和  $3.63$  eV, 说明 H 原子的迁移在室温条件下是比较困难的.

图 4 展示了单 MVG 对应的优化结构. 单个氢分子吸附在 Sc/MVG 中 Sc 原子的顶部正上方, 结合能为  $-0.16$  eV, 与文献 [25] 值  $-0.18$  eV 非常相近. H—H 键长为  $0.76$  Å. 分子吸附的能量比相应解离吸附的能量低  $2.07$  eV. 对于 Ti/MVG, 优化后只能得到分子吸附的结构, 氢分子结合能为  $-0.24$  eV. 对于 V/MVG, H—H 键长为  $0.79$  Å, 结合能为  $-0.31$  eV. 分子吸附的能量比相应解离结构的能量低  $0.86$  eV. 这些结果说明 Sc, Ti, V 修饰单 MVG 吸附 1 个氢分子时, 氢分子将以分子形式存在. 这对于物理储氢材料来说是非常重要的. 而且氢分子吸附能在  $-0.10$  eV 至  $-0.80$  eV, 能够保证氢分子在室温下快速脱附. 文献 [26] 指出 Sc, Ti,

V 修饰双 MVG 吸附 1 个氢分子时, 氢分子也以分子形式存在, 氢分子结合能分别为  $-0.26$ ,  $-0.36$  和  $-0.63$  eV. Chu 等 [41] 也指出 Ti 修饰双 MVG 吸附 1 个氢分子的结合能为  $-0.31$  eV. 通过与 PG 的对比可以明显得出, 单缺陷的引入有利氢分子以分子形式吸附. 这主要是由于引入缺陷后, TM 原子外层电子减少 (表 1), 与氢分子作用时, 第二电离势较强, 无法将更多的电子反馈给氢分子.

一般来说, 氢分子解离吸附应该比分子吸附更有利. 但是对于本文中提到的 TM 修饰单缺陷的体系, 分子吸附构型能量更低. 接下来从结构重构与化学键的竞争效应来解释这个现象. 吸附氢分子前后能量的变化主要来自两方面: 一方面是  $H_2$  吸附后 TM/MVG 的结构重构使体系能量升高, 另一方面是形变后的基底与  $H_2$  的电子云相互作用使体系的能量降低. 为此, 本文定义了重构能 ( $E_R$ ) 和化学键能 ( $E_1$ ).

$$E_R = E_A - E_{TM/MVG}, \quad (4)$$

$$E_1 = E_{TM/MVG-H_2} - E_{H_2} - E_A, \quad (5)$$

$$E_1 = E_a - E_R, \quad (6)$$

其中  $E_A$  表示优化后 TM/MVG- $H_2$  中的 TM/MVG 单元的能量,  $E_{TM/MVG}$  表示优化得到的 TM/MVG 的能量,  $E_{TM/MVG-H_2}$  表示优化得到的 TM/MVG- $H_2$  的能量,  $E_{H_2}$  表示优化后的  $H_2$  的能量.

如表 2 所列, 与分子吸附构相比, Sc/MVG 和 V/MVG 的氢解离吸附结构形变的能量较大, 不可忽视. 例如, V/MVG 在吸附  $H_2$  后发生微小形变,

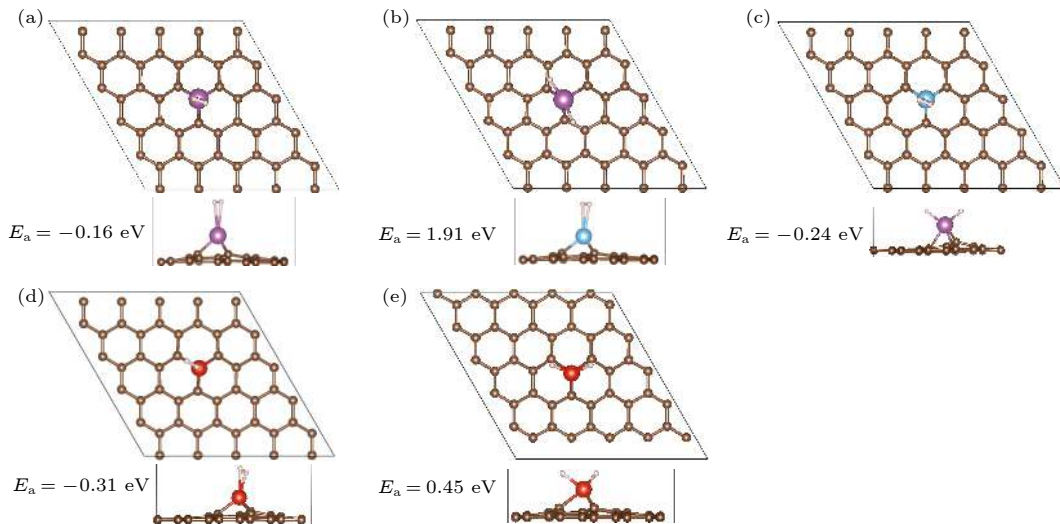


图 4 Sc, Ti, V 修饰单 MVG 吸附 1 个氢分子的优化结构 (紫色小球表示 Sc 原子, 蓝色小球表示 Ti 原子, 红色小球表示 V 原子)

Fig. 4. Optimized structures of  $1H_2$ -TM/MVG (TM = Sc, Ti, V). Sc, Ti, and V atoms are represented by purple, blue and red balls.

表 2  $1\text{H}_2\text{-TM/MVG}$  (TM = Sc, Ti, V) 的氢分子吸附能 ( $E_a$ )、重构能 ( $E_R$ )、化学键能 ( $E_1$ ) 及 TM 的电荷  
 Table 2. Hydrogen adsorption ( $E_a$ ), structure reconstruction energy ( $E_R$ ), the chemical bond energy ( $E_1$ ) of  $1\text{H}_2\text{-TM/MVG}$  (TM = Sc, Ti, V), and charges of TM ( $Q$ ).

System	$E_a/\text{eV}$	$E_R/\text{eV}$	$E_1/\text{eV}$	$Q/ e $	System	$E_a/\text{eV}$	$E_R/\text{eV}$	$E_1/\text{eV}$	$Q/ e $
$1\text{H}_2\text{-Sc/MVG}$	-0.16	0.00	-0.16	1.38	$2\text{H}_2\text{-Sc/MVG}$	1.91	2.55	-0.64	1.58
$1\text{H}_2\text{-Ti/MVG}$	-0.24	0.51	-0.75	1.37					
$1\text{H}_2\text{-V/MVG}$	-0.31	0.03	-0.34	1.23	$2\text{H}_2\text{-V/MVG}$	0.45	1.28	-0.83	1.39

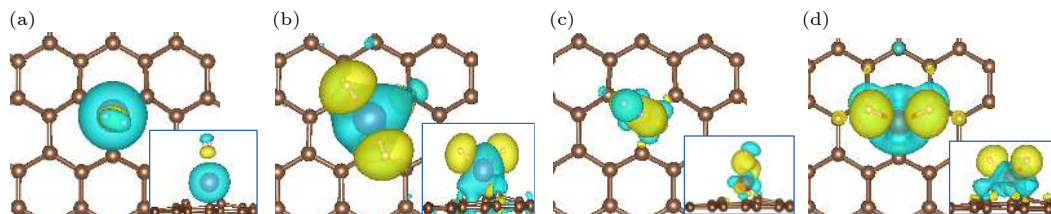


图 5 (a)  $\text{H}_2\text{-Sc/MVG}$ , (b)  $2\text{H}_2\text{-Sc/MVG}$ , (c)  $\text{H}_2\text{-V/MVG}$ , (d)  $2\text{H}_2\text{-V/MVG}$  的电荷差分密度图, 黄色部分表示电荷增加, 青色部分表示电荷减少, 界面值为  $0.003 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Fig. 5. Charge density difference of (a)  $\text{H}_2\text{-Sc/MVG}$ , (b)  $2\text{H}_2\text{-Sc/MVG}$ , (c)  $\text{H}_2\text{-V/MVG}$ , and (d)  $2\text{H}_2\text{-V/MVG}$ . The charge accumulation and depletion regions are indicated by yellow and blue, respectively. The isosurface value is  $0.003 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

基底重构能为  $0.03 \text{ eV}$ , 形变后的基底与  $\text{H}_2$  的电子云相互作用能为  $-0.34 \text{ eV}$ , 最终结果表现为  $\text{V/MVG}$  的氢分子结合能为  $-0.31 \text{ eV}$ . 当  $\text{H}_2$  解离吸附时, 基底形变能为  $1.28 \text{ eV}$ , 形变后的基底与  $\text{H}_2$  的电子云相互作用能为  $-0.83 \text{ eV}$ . 最终结果表现为  $\text{V/MVG}$  的氢分子结合能为  $0.45 \text{ eV}$ . 这说明  $\text{Sc/MVG}$  和  $\text{V/MVG}$  在吸/脱氢分子过程中结构基本保持不变, 这将极大地提高吸/脱附的动力学过程.

分子氢吸附时, Sc, Ti, V 原子上的电荷 ( $+1.38|e|$ ,  $+1.37|e|$ ,  $+1.23|e|$ ) 与未吸附氢分子时 ( $+1.37|e|$ ,  $+1.37|e|$ ,  $+1.24|e|$ ) 相比几乎没有变化. 说明分子氢吸附在 Sc, Ti, V 修饰的 MVG 的主要机理是静电相互作用. 本文还对 Sc, Ti, V 修饰 MVG 吸附 1 个氢分子的结合能与文献中  $\text{Li}^+$  吸附氢分子的结合能进行比较. 众所周知,  $\text{Li}^+$  和氢分子之间是纯的静电相互作用, 完全没有 Kubas 作用. 高斯软件 CCSD (T)/6-311++G (3 df, 3 pd) 水平下计算结果显示  $\text{Li}^+$  与氢分子之间的作用能为  $0.20\text{--}0.24 \text{ eV}$ <sup>[42]</sup>. Dmol<sup>3</sup> 和 CASTEP 计算碱金属 Li 修饰的石墨烯的氢分子吸附能分别为  $0.23$  和  $0.28 \text{ eV}$ <sup>[22,23]</sup>.

氢分子解离吸附时, Sc 和 V 原子的电荷为  $+1.58|e|$  和  $+1.39|e|$ , 说明 Sc 和 V 向  $\text{H}_2$  反馈  $0.21|e|$  和  $0.15|e|$ , 即金属对  $\text{H}_2$  有更多的反馈电子, 较多的反馈电子填充在  $\text{H}_2$  的反键轨道, 使  $\text{H}_2$  解离. 图 5 中的电荷差分密度图说明对于分子氢吸附构型,

电荷分布变化较小, 有明显的极化作用. 对于氢解离吸附的构型, 电荷变化非常明显.

图 6 展示了 Sc/V 修饰 MVG 上氢以分子形式和解离形式吸附时的部分态密度图和相应重叠部分对应的主要分子轨道. 可以看出, 分子吸附构型的轨道中 H 的轨道和 Sc/V 的 d 轨道在  $-8 \text{ eV}$  至  $-10 \text{ eV}$  重叠, 态密度图中金属原子与  $\text{H}_2$  电子云的重叠部分较少. 对于解离部分,  $2\text{H}_2\text{-Sc/MVG}$  结构的轨道重叠部分在  $0$  至  $-4 \text{ eV}$  附近,  $2\text{H}_2\text{-V/MVG}$  结构的轨道重叠部分在  $0$  至  $-2 \text{ eV}$  附近. 解离吸附的轨道重叠程度更大, 说明电子云相互作用较强. 根据体系重叠部分的能量, 本文找到了对应的主要轨道, 分别为  $2\text{H}$  的成键轨道与 TM 的 d 轨道的作用以及  $2\text{H}$  的反键轨道与 TM 的 d 轨道的作用. 由于解离吸附结构存在明显的  $\text{H}_2$  和过渡金属 d 轨道的重叠, 因此第 1 个  $\text{H}_2$  吸附时存在 Kubas 作用.

根据以上分析可以得出: Sc, Ti, V 修饰的单 MVG 离子特性强, 当 1 个氢分子以分子吸附时, 结合能温和、电子转移较少、基底形变小, 主要机理是静电相互作用; 氢解离吸附的特点是吸附能大, 金属与  $\text{H}_2$  之间有较大的电子转移, 基底形变较大, 存在 Kubas 作用.

### 3.3 Sc, Ti, V 修饰单 MVG 的储氢量

当继续吸附氢分子时, 由于位阻效应, 随着吸附氢分子数目的增加, 氢分子吸附能逐渐减小. 氢

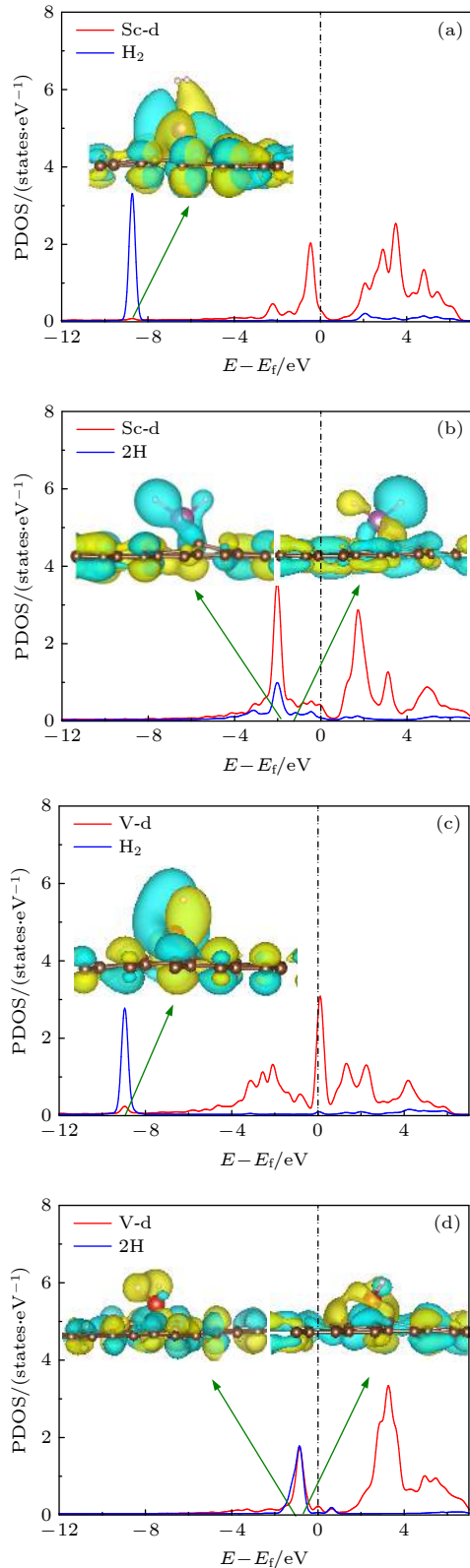


图 6 (a)  $H_2$ -Sc/MVG, (b)  $2H$ -Sc/MVG, (c)  $H_2$ -V/MVG, (d)  $2H$ -V/MVG 的 DOS 图和主要的轨道图 (黄色部分表示正相位, 青色部分表示负相位, 等值面为  $1.5 \times 10^{-7}$ )

Fig. 6. Main orbitals and PDOS of (a)  $H_2$ -Sc/PG, (b)  $2H$ -Sc/PG, (c)  $H_2$ -V/PG, (d)  $2H$ -V/PG. The positive and negative phases are indicated by yellow and blue regions, respectively. The isosurface is  $1.5 \times 10^{-7}$ .

分子在 TM/MVG 体系的连续吸附能以及相关结构参数列于表 3. 图 7 展示氢分子连续吸附能大于 0.10 eV 的优化结构. Sc 修饰的 MVG 可以连续吸附 6 个氢分子. 前 4 个连续吸附能为  $-0.12$  eV 至  $-0.20$  eV, Sc-H 键长为  $2.39$ — $2.96$  Å. Ti/MVG 可以连续吸附 3 个  $H_2$ . 连续氢分子吸附能为  $-0.16$  eV 至  $-0.24$  eV, Ti-H 键为  $2.10$ — $2.52$  Å. V 原子周围可以连续吸附 3 个氢分子. H-H 键为  $0.77$ — $0.82$  Å, Ti-H 键为  $1.93$ — $3.36$  Å. 吸附第 4 个氢分子时, 结合能较弱, 为  $-0.06$  eV. Sc, Ti, V 修饰单 MVG 可以分别吸附 7, 3 和 4 个  $H_2$ . 文献 [26] 指出 Sc, Ti, V 修饰双 MVG 分别吸附 4, 3, 2 个  $H_2$ . 当晶胞中存在 4 个缺陷位 (缺陷浓度 8%) 时, 对应储氢量质量分数可达 6.84%. 本文计算了  $4 \times 4 \times 1$  晶胞中存在 4 个缺陷位 (缺陷浓度 12.5%) 形成的 Sc4/MVG, 平均 Sc 原子结合能为 6.33 eV, Sc-Sc 键长为 4.92 Å. 其储氢量质量分数可达 9.86%. 有

表 3 TM/MVG (TM = Sc, Ti, V) 吸附多个氢分子的连续吸附能 ( $E_c$ /eV)、平均吸附能 ( $E_a$ /eV) 以及 H-H/Sc-H 键长

Table 3. Stepwise  $H_2$  adsorption energy ( $E_c$  in eV), the average  $H_2$  binding energies ( $E_a$  in eV), and bond lengths of H-H and Sc-H in TM/MVG (TM = Sc, Ti, V).

$nH_2$ -Sc/MVG	$E_c$ /eV	$E_a$ /eV	键长/Å	
			H-H	Sc-H
$n = 1$	-0.16	-0.16	0.76	2.53—2.54
$n = 2$	-0.16	-0.16	0.75—0.76	2.42—2.58
$n = 3$	-0.20	-0.17	0.76—0.77	2.39—2.57
$n = 4$	-0.12	-0.16	0.75—0.76	2.45—2.96
$n = 5$	-0.08	-0.14	0.75—0.76	2.67—3.19
$n = 6$	-0.13	-0.14	0.75—0.76	2.67—3.68
$n = 7$	-0.09	-0.13	0.75—0.76	2.60—3.89
$nH_2$ -Ti/MVG	$E_c$ /eV	$E_a$ /eV	键长/Å	
			H-H	Ti-H
$n = 1$	-0.24	-0.24	0.78	2.30—2.31
$n = 2$	-0.16	-0.20	0.75—0.78	2.14—2.32
$n = 3$	-0.20	-0.20	0.75—0.81	2.10—2.52
$nH_2$ -V/MVG	$E_c$ /eV	$E_a$ /eV	键长/Å	
			H-H	V-H
$n = 1$	-0.31	-0.31	0.79	1.93—2.01
$n = 2$	-0.15	-0.24	0.76—0.82	2.07—2.18
$n = 3$	-0.10	-0.19	0.77—0.82	1.93—3.36
$n = 4$	-0.06	-0.18	0.75—0.86	2.14—4.03

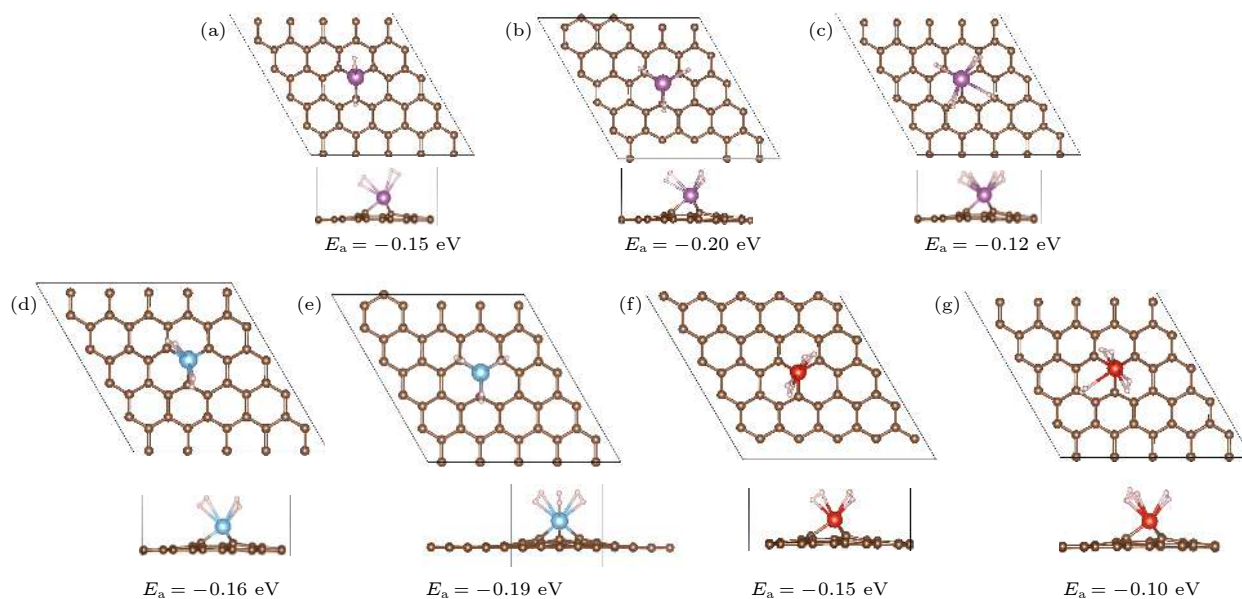


图 7 Sc, Ti, V 修饰 MVG 连续吸附多个氢分子的优化构型 (紫色小球表示 Sc 原子, 蓝色小球表示 Ti 原子, 红色小球表示 V 原子)  
 Fig. 7. Optimized structures of  $n\text{H}_2\text{-TM/MVG}$  (TM = Sc, Ti, V). Sc, Ti, and V atoms are represented by purple, blue and red balls.

文献报道 Pd<sup>[25]</sup> 和 Sc<sup>[43]</sup> 在石墨烯缺陷可以进行双面掺杂. 本文设计了双掺杂结构 Sc<sub>8</sub>/MVG 进一步增加储氢量. 优化结果显示平均 Sc 原子结合能为 5.90 eV, 明显高于对应的金属聚合能 3.90 eV, 是与 PG 结合能的 3.69 倍. 其储氢量质量分数估算高达 13.96 %.

平均氢分子吸附能常作为吸附剂与氢分子作用的描述符直接与理想吸附能范围比较<sup>[25,39,40]</sup>. 如表 3 所列, 本文中 Sc, Ti, V 修饰 MVG 分别吸附 7, 3 和 4 个 H<sub>2</sub> 时平均氢分子吸附能分别为 -0.13, -0.20 和 -0.18 eV, 处于室温和中等压力下循环吸/脱吸过程的最佳能量范围. 从图 8 可以看出, PG 上的金属位点对氢分子的平均吸附能为 -0.50 eV 至 -1.34 eV, 明显比相应 MVG 上金属位点的氢分子吸附能大. 由于氢分子解离并形成了 TM-H 键, 因此部分氢分子在常温常压环境下较难脱附.

本文从计算角度提出引入单缺陷可以解决过渡金属修饰石墨烯遇到的金属团聚和氢分子解离的难题. 在实验上, Zhu 等<sup>[44]</sup> 通过原位刻蚀富勒烯分子 (C<sub>60</sub>) 构建了一种富含五边形缺陷的碳纳米材料. 近年来, 大量研究开发了单位点催化剂<sup>[45]</sup>. 期望 Sc, Ti, V 修饰单 MVG 也可以借助原位刻蚀和单原子催化剂制备的方法成功合成并应用于储氢实验.

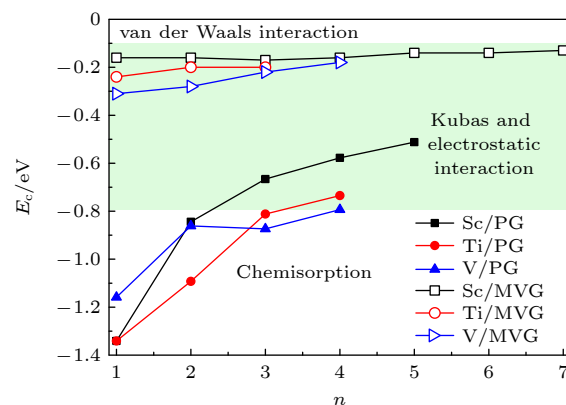


图 8 Sc, Ti, V 修饰完整和 MVG 的平均氢分子吸附能随 H<sub>2</sub> 分子数量的变化曲线, 其中 -0.10 eV 至 -0.80 eV 之间的绿色区域为最佳 H<sub>2</sub> 存储的能量窗口

Fig. 8. Variation in the average binding energies per H<sub>2</sub> molecule for TM/MVG (TM = Sc, Ti, V) as a function of the number of H<sub>2</sub> molecules. The green region from -0.10 eV to -0.80 eV represents the energetic window for an optimal H<sub>2</sub> storage.

## 4 小 结

通过分析比较, 本文得到以下结论:

1) 当引入单缺陷后, 金属 Sc, Ti, V 的结合能分别为 -6.93, -8.82 和 -9.30 eV, 是对应 PG 的 4.33, 4.87 和 3.88 倍, 而且明显高于对应的金属聚合能. 说明单缺陷的引入可以增加 3d 过渡金属单原子与石墨烯的结合能, 从而有效稳定金属原子, 为这类

材料的催化及储氢应用提供了有效的保证.

2) 当过渡金属修饰 PG 时, 电荷在  $+1.05|e|$ — $+1.09|e|$  范围之内, 当引入单个缺陷后, 电荷大约在  $+1.24|e|$ — $+1.37|e|$  范围之内, 这说明过渡金属修饰在单 MVG 上会转移更多的电子到碳材料上.

3) Sc, Ti, V 修饰 PG 吸附 1 个氢分子时, 氢分子将以解离形式存在. Ti/PG 表面的  $H_2$  解离没有能垒. Sc/PG 和 V/PG 表面  $H_2$  解离能垒分别为 0.12 和 0.08 eV. 氢分子解离后迁移能垒为 2.84—3.63 eV. 当引入单缺陷后, 氢分子将以分子形式存在.

4) 分子氢吸附在 Sc, Ti, V 修饰的 MVG 的主要机理是静电相互作用. Sc/MVG 和 V/MVG 不仅可以通过物理吸附氢分子作为潜在的储氢材料, 而且吸附和脱附过程中结构基本保持不变, 这将极大地提高吸脱附的动力学过程.

5) 在最佳  $H_2$  存储的能量窗口  $-0.10$  eV 至  $-0.80$  eV 之间, Sc, Ti, V 修饰单 MVG 分别吸附 7, 3 和 4 个  $H_2$  时平均氢分子吸附能分别为  $-0.13$ ,  $-0.20$  和  $-0.18$  eV. PG 上的金属位点对氢分子的平均吸附能为  $-0.50$  eV 至  $-1.34$  eV, 部分氢分子在室温和中等压力下将难以脱附.

## 参考文献

- [1] Gomes I L R, Pousinho H M I, Melício R, Mendes V M F 2017 *Energy* **124** 310
- [2] Niaz S, Manzoor T, Pandith A H 2015 *Renew. Sust. Energy Rev.* **50** 457
- [3] Møller K T, Jensen T R, Akiba E, Li H W 2017 *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **27** 34
- [4] Hirscher M, Yartys V A, Baricco M, et al. 2020 *J. Alloys Compd.* **827** 153548
- [5] Hanley E S, Deane J P, Gallachóir B P Ó 2018 *Renew. Sust. Energy Rev.* **82** 3027
- [6] Satyapal S, Petrovic J, Read C, Thomas G, Ordaz G 2007 *Catal. Today* **120** 246
- [7] Bellosta von Colbe J, Ares J R, Barale J, et al. 2019 *Int. J. Hydrog. Energy* **44** 7780
- [8] Moradi R, Groth K M 2019 *Int. J. Hydrog. Energy* **44** 12254
- [9] Shiraz H G, Tavakoli O 2017 *Renew. Sust. Energy Rev.* **74** 104
- [10] Kubas G J 2001 *J. Organomet. Chem.* **635** 37
- [11] Niu J, Rao B K, Jena P 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2277
- [12] Jena P 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 206
- [13] Mananghaya M, Yu D, Santos G N, Rodulfo E 2016 *Sci. Rep.* **6** 27370
- [14] Guo Y, Lan X, Cao J, Xu B, Xia Y, Yin J, Liu Z 2013 *Int. J. Hydrog. Energy* **38** 3987
- [15] Sun Q, Wang Q, Jena P, Kawazoe Y 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 14582
- [16] Valencia H, Gil A, Frapper G 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 5506
- [17] Ma L J, Wang J, Han M, Jia J, Wu H S, Zhang X 2019 *Energy* **171** 315
- [18] Dixit M, AditMaark T, Ghatak K, Ahuja R, Pal S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 17336
- [19] Manade M, Vines F, Gil A, Illas F 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 3819
- [20] Guo J, Liu Z, Liu S, Zhao X, Huang K 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 023107
- [21] Zhai Y, Dou Y, Zhao D, Fulvio P F, Mayes R T, Dai S 2011 *Adv. Mater.* **23** 4828
- [22] Seenithurai S, Pandyan R K, Kumar S V, Saranya C, Mahendran M 2014 *Int. J. Hydrog. Energy* **39** 11016
- [23] Zhou Y, Chu W, Jing F, Zheng J, Sun W, Xue Y 2017 *Appl. Surf. Sci.* **410** 166
- [24] Choudhary A, Malakkal L, Siripurapu R K, Szpunar B, Szpunar J 2016 *Int. J. Hydrog. Energy* **41** 17652
- [25] Luo Z, Fan X, Pan R, An Y 2017 *Int. J. Hydrog. Energy* **42** 3106
- [26] Kim G, Jhi S H, Lim S, Park N 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 173102
- [27] Baby A, Trovato L, Valentin C D 2021 *Carbon* **174** 772
- [28] Ma S, Chen J, Wang L, Jiao Z 2020 *Appl. Surf. Sci.* **504** 144413
- [29] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [32] Chadi D J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1746
- [33] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [34] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L 2011 *J. Comput. Chem.* **32** 1456
- [35] Manadé M, Viñes F, Illas F 2015 *Carbon* **95** 525
- [36] Krasheninnikov A V, Lehtinen P O, Foster A S, Pyykko P, Nieminen R M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 126807
- [37] Charles K 2019 *Introduction To Solid State Physics* (8th Ed.) (Hoboken: Wiley)
- [38] Mashoff T, Takamura M, Tanabe S, Hibino H, Beltram F, Heun S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 013903
- [39] Yildirim T, Ciraci S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 175501
- [40] Yildirim T, Iñiguez Jorge, Ciraci S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 153403
- [41] Chu S, Hu L, Hu X, Yang M, Deng J 2011 *Int. J. Hydrog. Energy* **36** 12324
- [42] Ma L J, Jia J, Wu H S 2015 *Int. J. Hydrog. Energy* **40** 420
- [43] Granja-DelRío A, Alonso J A, Lopez M J 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 10843
- [44] Zhu J, Huang Y, Mei W, Zhao C, Zhang C, Zhang J, Amiin I S, Mu S 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 3859
- [45] Qiao B, Wang A, Yang X, Allard L F, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T 2011 *Nat. Chem.* **3** 634

# Effect of monovacancy on stability and hydrogen storage property of Sc/Ti/V-decorated graphene\*

Ma Li-Juan<sup>†</sup> Han Ting Gao Sheng-Qi Jia Jian-Feng Wu Hai-Shun

(Key Laboratory of Magnetic Molecules & Magnetic Information Materials Ministry of Education, School of Chemical and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

( Received 16 April 2021; revised manuscript received 11 June 2021 )

## Abstract

With the depletion of fossil fuels and the environmental problems, the development and utilization of new energy resources is imminent. Hydrogen energy is one of the main new energy sources in the 21st century. Finding stable and efficient hydrogen storage materials is the key to achieving the hydrogen economy. Transition metal (TM)-decorated graphenes have been widely studied as hydrogen storage materials theoretically, but they suffer metal agglomeration and H<sub>2</sub> dissociation. Our calculations show that the reconstruction energy of Sc, Ti, V decorated pristine graphenes in the process of adsorption and desorption of hydrogen molecules are only 0.00, 0.12 and 0.08 eV, respectively. The adsorption energy values of the first H<sub>2</sub> dissociation adsorption on the Sc, Ti, V decorated pristine graphenes are -1.34, -1.34, and -1.16 eV, respectively. So, some hydrogen molecules are difficult to desorb at room temperature and medium pressure. In this paper, the stability and hydrogen storage properties of Sc, Ti, V decorated monovacancy graphene are also investigated based on density functional theory. The results show that the binding energy values between Sc, Ti, V and the monovacancy graphene are -6.93, -8.82, -9.30 eV, respectively, which indicate monovacancy can effectively avoid metal aggregation. The Sc, Ti and V atoms decorated on the monovacancy graphene would transfer more electrons to the carbon material with charge of +1.24|e|+1.37|e|. They can adsorb 7, 3 and 4 hydrogen molecules through electrostatic interaction. When a monovacancy is introduced, all of the hydrogen molecules are adsorbed in molecular form. The average adsorption energy values of H<sub>2</sub> are -0.13, -0.20 and -0.18 eV, respectively, which are in the best energy range for the adsorption/desorption process at room temperature and medium pressure. The most important thing is that their deformations in the adsorption/desorption process are very small, which is conducive to the rapid hydrogen adsorption/desorption. The calculated results show that the monovacancy introduction can effectively solve the two major problems, i.e. metal agglomeration and hydrogen molecular dissociation during hydrogen storage on Sc, Ti, V decorated pristine graphenes. The research in this paper will be helpful to further understand the hydrogen storage mechanism of 3d TM-decorated carbon nanomaterials.

**Keywords:** hydrogen storage, monovacancy graphene, 3d transition metal, density functional theory

**PACS:** 88.30.R-, 82.20.Wt, 61.48.Gh, 82.45.Jn

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210727

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21805176), the Natural Science Foundation for Young Scientists of Shanxi Province, China (Grant No. 201901D211394), and the School-level Innovation Project of Shanxi Normal University, China (Grant Nos. 2020XSY030, 2020XSY002).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [malijuan19852223@163.com](mailto:malijuan19852223@163.com)