

# H<sub>2</sub>分子在 Li<sub>3</sub>N(110) 表面吸附的第一性原理研究\*

陈玉红<sup>1)2)†</sup> 杜瑞<sup>1)2)</sup> 张致龙<sup>2)</sup> 王伟超<sup>2)</sup> 张材荣<sup>1)2)</sup> 康龙<sup>1)</sup> 罗永春<sup>1)</sup>

1)(兰州理工大学甘肃省有色金属新材料重点实验室,兰州 730050)

2)(兰州理工大学理学院,兰州 730050)

(2010年7月16日收到;2010年11月14日收到修改稿)

采用第一性原理方法研究了 H<sub>2</sub> 分子在 Li<sub>3</sub>N(110) 晶面的表面吸附. 通过研究 H<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>N(110) 体系的吸附位置、吸附能和电子结构发现: H<sub>2</sub> 分子吸附在 N 桥位要比吸附在其他位置稳定, 此时在 Li<sub>3</sub>N(110) 面形成两个—NH 基, 其吸附能为 1.909 eV, 属于强化学吸附; H<sub>2</sub> 与 Li<sub>3</sub>N(110) 面的相互作用主要是 H 1s 轨道与 N 2s, 2p 轨道的重叠杂化, N 与 H 之间形成共价键; N 桥位吸附时 H<sub>2</sub> 分子的解离能垒为 1.63 eV, 表明在一定热激活条件下 H<sub>2</sub> 分子在 Li<sub>3</sub>N(110) 表面会发生解离吸附; N 顶位吸附时, 优化结束后形成—NH<sub>2</sub> 基, 但吸附能为负值, 即该吸附方式不稳定, 可见 Li<sub>3</sub>N(110) 面与 H<sub>2</sub> 反应不易直接生成 LiNH<sub>2</sub>.

**关键词:** 第一性原理, Li<sub>3</sub>N(110), H<sub>2</sub>, 吸附和解离

**PACS:** 68.43.-h, 63.20.dk

## 1. 引言

能源危机和环境污染是一个全球性的问题, 寻求可再生的能源是目前研究的热点之一. 氢被认为是一种理想的替代能源, 氢能的发展中最关键的技术难题之一就是氢的储存. 2002年, Chen等<sup>[1]</sup>提出 Li<sub>3</sub>N 能够大量可逆吸放氢, 其吸放氢反应分两步进行, 即  $\text{Li}_3\text{N} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{NH} + \text{LiH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LiNH}_2 + 2\text{LiH}$ . 理论上, Li<sub>3</sub>N 总储氢量为 10.4wt%, 远远超过了 2007 年由美国能源部提出的氢燃料电池汽车的应用目标(6.5wt%). 但 Li<sub>3</sub>N 具有高键能和高取向性的化学键, 导致其吸放氢反应面临着严重的热力学和动力学问题. 为了改善 Li<sub>3</sub>N 的吸放氢性能, 人们用 Ca, Mg 等部分替代 Li<sup>[2-5]</sup>, 以及通过添加 Ni, Fe, Co, TiCl<sub>3</sub> 等催化剂<sup>[6-8]</sup> 的方法, 进行了大量的实验研究. 为了理解 Li<sub>3</sub>N 的储氢机理, 为替代和添加催化剂研究提供理论依据, 人们对 Li<sub>3</sub>N 的电子结构计算也进行了许多研究, Novák等<sup>[9]</sup> 用局域自旋密度近似方法对 3d 电子金属替代 Li<sub>3</sub>N 的 Li<sub>2</sub>[(Li<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)N] (M = Co, Ni, Cu) 的电子结构进

行了研究, 认为 M 阳离子均为 +1 价. Samthein 等<sup>[10]</sup> 用从头算分子动力学方法研究了 Li<sub>3</sub>N 固体中的缺陷和扩散行为. 文献[11]用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G\* 方法对 (Li<sub>3</sub>N)<sub>n</sub> (n = 1—5) 团簇的结构与性质进行了探讨, 并对最稳定结构的振动特性、成键特性、电荷特性等进行了理论研究.

Li<sub>3</sub>N 的表面状态对氢化反应影响甚大, 特别是吸氢过程的初始时期. 目前, 关于 Li<sub>3</sub>N 表面的研究相对较少, Jin 等<sup>[12]</sup> 采用基于密度泛函理论的 DMol3 程序模块, 对 H<sub>2</sub> 分子和 H 原子在 Li<sub>3</sub>N(001) 面的吸附位置、吸附能以及 H<sub>2</sub> 分子在 Li<sub>3</sub>N(001) 面的解离能垒进行了研究, 结果表明: H<sub>2</sub> 分子在所有的吸附位置的吸附都不稳定, 且未发现 H<sub>2</sub> 分子解离的吸附位; 而 H 原子在 N 顶位吸附时最稳定, 但他们对 Li<sub>3</sub>N(001) 面的电子结构未作讨论. 为此, 本文基于第一性原理方法研究了 Li<sub>3</sub>N(110) 面的特性以及 H<sub>2</sub> 分子在 Li<sub>3</sub>N(110) 面的吸附性质, 以期从电子结构层次上寻找 H<sub>2</sub> 分子在 Li<sub>3</sub>N 表面上的吸附位置, 研究其吸附构型和吸附过程, 从而揭示 H<sub>2</sub> 分子与 Li<sub>3</sub>N 的作用机理, 为进一步的实验研究提供相应的理论指导.

\* 国家自然科学基金(批准号:10547007)和兰州理工大学博士基金(批准号:BS10200901)资助的课题.

† E-mail: chenyh@lut.cn

## 2. 计算方法与模型

### 2.1. 计算方法

本文采用 Material Studio 4.0 软件包中的 CASTEP 计算程序, 计算了  $\text{Li}_3\text{N}(110)/\text{H}_2$  的电子结构, 计算中交换关联相互作用采用广义梯度近似 (GGA) 下由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof<sup>[13]</sup> 提出的 PBE 交换关联泛函, 并选用超软赝势来描述电子-离子间的相互作用. 选用的平面波截断能为 270 eV, 布里渊区  $k$  点取样为  $3 \times 3 \times 1$ , 自洽场循环收敛于  $2.0 \times 10^{-6}$  eV.

$k$  点分别取  $6 \times 6 \times 1, 5 \times 5 \times 1, 4 \times 4 \times 1$  和  $3 \times 3 \times 1$  进行测试计算, 采用  $p(2 \times 2)$  的 4 层原子来模拟  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  表面, 其相应总能分别为 -13494.4753, -13494.4756, -13494.4752 和 -13494.4723 eV, 发现  $k$  点取样为  $3 \times 3 \times 1$  和  $6 \times 6 \times 1$  时  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  表面的总能仅相差 0.0032 eV, 可见布里渊区  $k$  点取样为  $3 \times 3 \times 1$  设定可以保证计算的精确度. 同时采用上述计算参数对单独  $\text{H}_2$  分子及  $\text{Li}_3\text{N}$  晶体的结构进行了测试计算, 所得结果如下:  $\text{H}_2$  分子的 H—H 键长为 0.0752 nm, 与实验值 (0.0741 nm) 有较好的一致性;  $\text{Li}_3\text{N}$  的晶体结构是六方晶系, 优化后的晶格常数为  $a = b = 0.3595$  nm,  $c = 0.3847$  nm, 与实验结果<sup>[14]</sup> ( $a = b = 0.3641$  nm,  $c = 0.3872$  nm) 符合很好. 这表明理论计算精确度较好, 计算模型可靠.

$\text{H}_2$  分子解离能通过 DMol3 软件包计算得到. 自洽场最大允许收敛标准为  $1.0 \times 10^{-5}$ , 交换关联相互作用选用 GGA 下的 PW91 泛函<sup>[15]</sup>.

### 2.2. 计算模型

计算模型采用广泛用于各种表面计算的平板模型<sup>[16-18]</sup>. 考虑到计算精度和计算效率, 计算模型采用  $p(2 \times 2)$  的 4 层  $\text{Li}_3\text{N}$  原子来模拟  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  表面.  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  晶面一侧放置一个  $\text{H}_2$  分子,  $\text{H}_2$  分子的结构参数取实验值 0.0741 nm. 真空层厚度取 2 nm. 计算模型考虑了  $\text{H}_2$  分子在  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  面上可能的 6 种高对称性吸附位——N 顶位、N 桥位 (N—Li—N 中 Li 的顶位)、Li 顶位、Li 短桥位、Li 长桥位和穴位, 分别如图 1 所示. 所有吸附位的  $\text{H}_2$  分子都以平行于  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  面的形式放置.

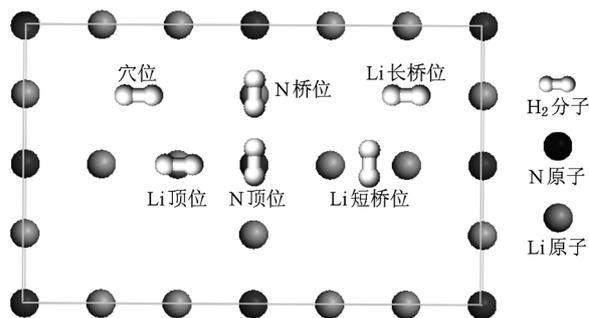


图 1  $\text{H}_2$  分子在  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  面初始位置的俯视图

## 3. 计算结果及讨论

### 3.1. $\text{Li}_3\text{N}(110)/\text{H}_2$ 吸附构型和吸附能

表 1 给出了  $\text{H}_2$  分子在  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  晶面各位置吸附的几何和能量参数的优化结果, 其中  $r_{\text{H-H}}$  为 H 原子之间的距离,  $r_{\text{H-Li}}$  为 H 原子与最近的 Li 原子之间的距离,  $r_{\text{H-N}}$  为 H 原子与最近的 N 原子之间的距离,  $E$  为  $\text{H}_2$  分子解离能,  $E_{\text{ads}}$  为吸附能. 吸附能定义为<sup>[16]</sup>

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{clean}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{slab}/\text{H}_2}$$

其中  $E_{\text{slab}/\text{H}_2}$  为吸附体系总能,  $E_{\text{clean}}$  为清洁表面总能,  $E_{\text{H}_2}$  为  $\text{H}_2$  分子总能. 根据定义, 吸附能为正, 吸附过程是放热过程, 则吸附是稳定的; 吸附能为负, 吸附过程是吸热过程, 则吸附是不稳定的.

表 1  $\text{H}_2/\text{Li}_3\text{N}(110)$  体系优化后的几何和能量参数

$\text{H}_2$ 的 初始位置	$r_{\text{H-H}}/\text{nm}$	$r_{\text{H-Li}}/\text{nm}$	$r_{\text{H-N}}/\text{nm}$	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	$E/\text{eV}$
游离 $\text{H}_2$	0.0752	—	—	—	4.493
N 顶位	0.1513	0.1802	0.1056	-0.287	1.470
N 桥位	0.3389	0.2173	0.1040	1.689	-2.139
Li 顶位	0.0759	0.2406	0.3035	0.195	4.491
Li 短桥位	0.0767	0.2171	0.3688	0.298	4.488
Li 长桥位	0.0770	0.2311	0.3241	0.212	4.485
穴位	0.0766	0.2488	0.3658	0.250	4.488

从表 1 可知, 除了 N 桥位和 N 顶位的其他位置的吸附方式, 两个 H 原子之间的距离和  $\text{H}_2$  分子的解离能较游离  $\text{H}_2$  分子变化都很小, 且吸附能也均小于  $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (一个  $\text{H}_2$  分子的吸附能为  $0.415$

eV),都为物理吸附<sup>[17]</sup>.为了提高计算精度,对N桥位和N顶位这两种吸附方式,计算模型采用 $p(2 \times 2)$ 的7层原子来模拟 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 表面重新进行了计算,所得结果如表2所列.

表2  $\text{H}_2/\text{Li}_3\text{N}(110)$ (7层 $\text{Li}_3\text{N}$ 原子)体系优化后的几何和能量参数

$\text{H}_2$ 的 初始位置	$r_{\text{H-H}}/\text{nm}$	$r_{\text{H-Li}}/\text{nm}$	$r_{\text{H-N}}/\text{nm}$	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	$E/\text{eV}$
N 顶位	0.1487	0.1777	0.1048	-0.198	1.576
N 桥位	0.3382	0.2171	0.1041	1.909	-2.136

从表2可知,N桥位的吸附能明显大于0.415 eV,表明这种吸附为强化学吸附<sup>[17]</sup>.几何优化结构显示,H原子最终趋于N原子的顶位,与N原子一起形成-NH基(图2),且 $r_{\text{H-N}}$ 为0.1041 nm,与Jin等<sup>[12]</sup>采用基于密度泛函理论的DMol3程序模块得到的H原子在N顶位吸附时最稳定的结论以及给出的键长 $r_{\text{H-N}} = 0.105 \text{ nm}$ 相符合,与Tsumuraya等<sup>[19]</sup>采用全势线性缀加平面波方法计算得到 $\text{Li}_2\text{NH}$ 的 $r_{\text{H-N}} = 0.104 \text{ nm}$ 的结果基本相同,与 $\text{Li}_2\text{NH}$ 晶体中 $r_{\text{H-N}}$ 的实验值<sup>[20]</sup>(0.0977 nm)也比较接近.同时,N桥位吸附方式中两H原子之间的距离为0.3382 nm, $\text{H}_2$ 分子的解离能已成负值(-2.136 eV),可见 $\text{H}_2$ 分子已经完全解离.对于N顶位吸附方式,几何优化结束后形成-NH<sub>2</sub>基(图3),但吸附能为负值(此吸附为吸热反应),因此这种吸附方式不稳定,可见 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面和 $\text{H}_2$ 反应不易直接生成 $\text{LiNH}_2$ .而文献[12]认为, $\text{H}_2$ 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(001)$ 面的所有吸附均为物理吸附.

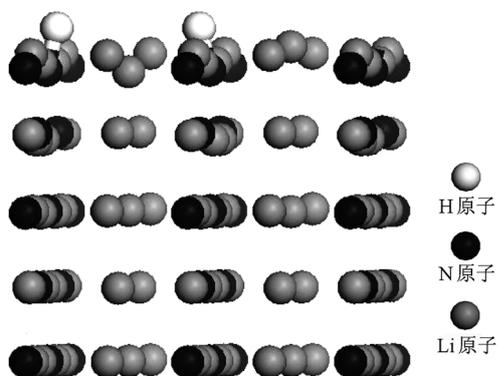


图2  $\text{H}_2$ 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面N桥位优化后的结构

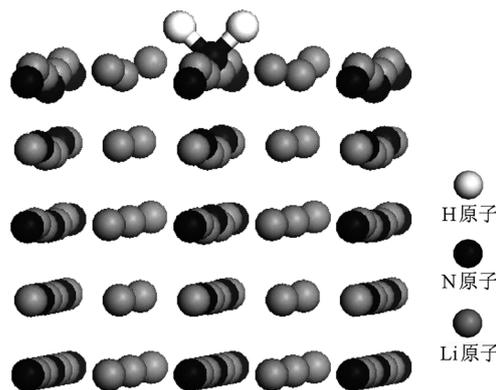


图3  $\text{H}_2$ 分子在 $\text{Li}_3\text{N}(110)$ 面N顶位优化后的结构

### 3.2. $\text{Li}_3\text{N}(110)/\text{H}_2$ 吸附体系的 Mulliken 电荷布居分析

$\text{H}_2$ 分子在 $\text{Li}_3\text{N}$ 表面吸附,必然伴随着原子间的电荷转移和表面电子结构的变化.因此,根据 $\text{H}_2$ 分子吸附前后 $\text{Li}_3\text{N}$ 表面的Mulliken电荷布居,可以得出 $\text{H}_2$ 分子与 $\text{Li}_3\text{N}$ 表面相互作用的信息.计算表明, $\text{H}_2$ 分子在N桥位吸附时最稳定,因此进一步研究了 $\text{H}_2$ 分子在N桥位吸附前后的电荷布居数.

表3  $\text{H}_2$ 分子在N桥位吸附前后的电荷布居数

原子层	原子	吸附前	吸附后
	H		0.13
	H		0.13
第一层	N	-1.03	-1.12
	Li	0.56	0.56
	Li	0.23	0.24
第二层	N	-0.99	-0.99
	Li	0.42	0.43
	Li	0.30	0.30
第三层	N	-0.99	-0.98
	Li	0.52	0.47
	Li	0.20	0.23
第四层	N	-0.98	-0.98
	Li	0.52	0.51
	Li	0.27	0.26
第五层	N	-0.98	-0.98
	Li	0.51	0.50
	Li	0.21	0.22
第六层	N	-1.02	-1.01
	Li	0.42	0.41
	Li	0.25	0.26
第七层	N	-0.96	-0.96
	Li	0.55	0.55
	Li	0.25	0.26

表3列出了 $H_2$ 分子在N桥位吸附前后的电荷布居数. 从表3可知,第一层N原子的电荷变化较大,Li原子的电荷变化较小;第二层至第七层原子的电荷基本没有变化. 这表明 $H_2$ 分子主要与第一层N原子相互作用,同时也说明采用7层 $Li_3N$ 原子层晶体来模拟 $H_2/Li_3N(110)$ 体系是可以满足计算要求的. $H_2$ 分子在 $Li_3N(110)$ 面吸附后, $Li_3N(110)$ 面得到电子带负电(-0.26),即表面电势降低、功函数减小,从而使 $Li_3N$ 更活泼,也更易于发生化学反应.

### 3.3. $Li_3N(110)/H_2$ 吸附体系的态密度分析

$H_2$ 分子在N桥位吸附时最稳定,因此讨论了其在N桥位吸附前后的态密度. 图4给出了 $H_2$ 分子在N桥位解离吸附后, $Li_3N(110)/H_2$ 吸附体系的态密度,图中以费米能级 $E_F$ 作为能量零点. 为了对比说明,图5给出了纯 $Li_3N(110)$ 晶面和游离 $H_2$ 分子的态密度. 由此可以看出:吸附前 $Li_3N(110)$ 晶面的价带在-2.5—0 eV能量区间,主要是Li 2s,2p和N 2p轨道的贡献;导带在1.0—3.0 eV能量区

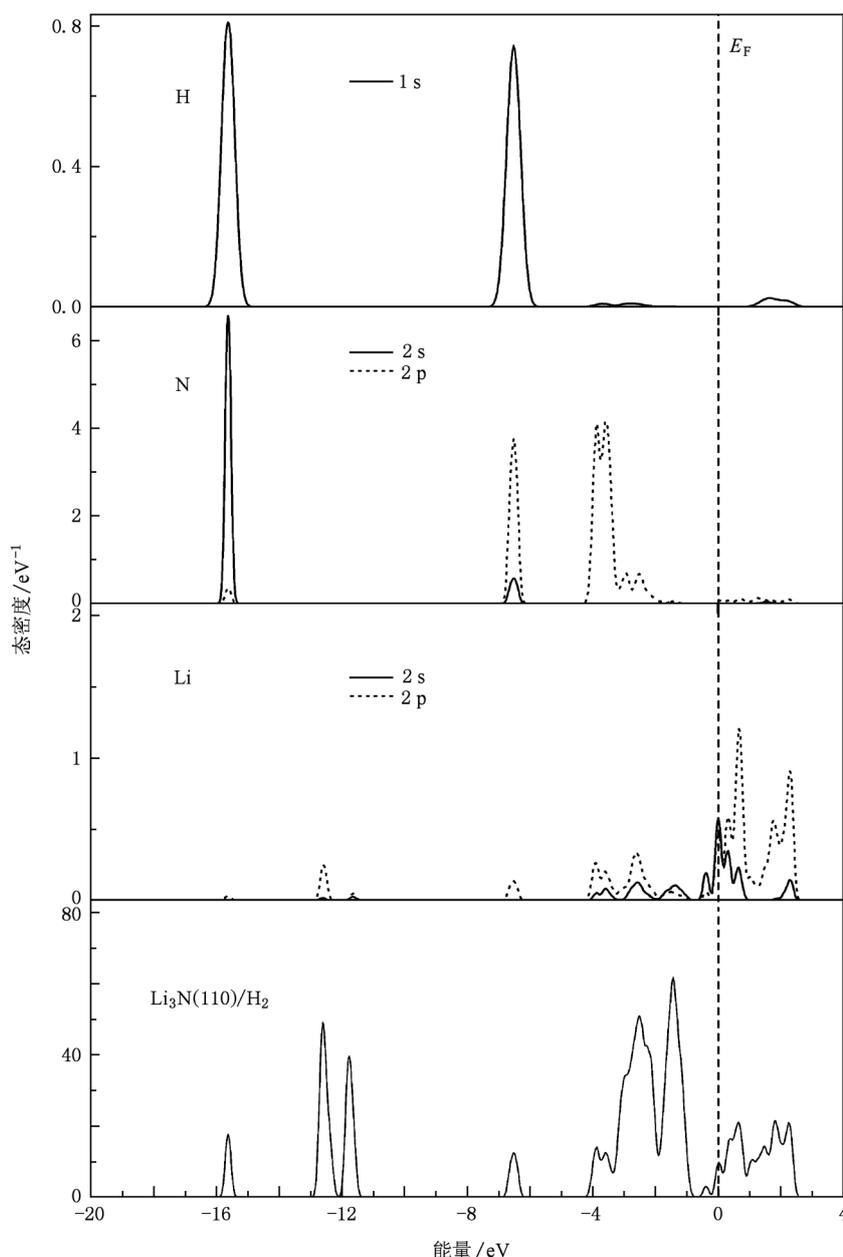


图4  $Li_3N(110)/H_2$  体系的态密度

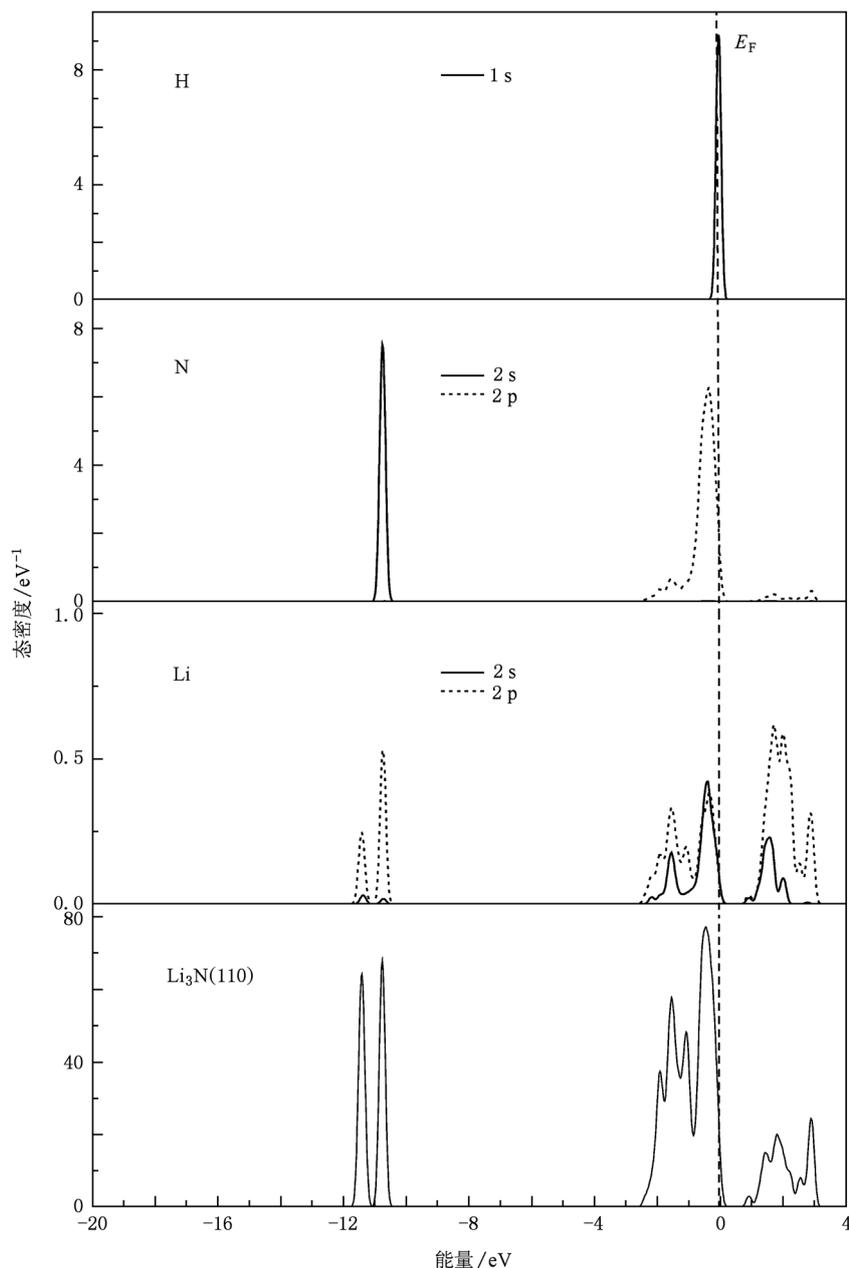


图5 纯  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  晶面和游离  $\text{H}_2$  分子的态密度

间,主要是 Li 2s,2p 轨道的贡献. 吸附后的价带在  $-4.0 \sim -1.0$  eV 能量区间,主要是 Li 2s,2p 和 N 2p 轨道的贡献;导带在  $0 \sim 2.5$  eV 能量区间,主要是 Li 2s 和 Li 2p 轨道的贡献. 吸附后价带和导带都向深能级处移动,可见  $\text{H}_2$  分子与  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  面存在相互作用;H 1s 轨道和 N 2p 轨道有显著的分裂展宽,说明  $\text{H}_2$  分子与  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  面的作用主要源于表层 N 原子与 H 原子之间的作用. 吸附后的 H 原子的态密度已经高度离散化,这说明  $\text{H}_2$  分子已经分解. H 1s 轨道与 N 2s,2p 轨道重叠,且共振明显,显

示出强共价性. 电荷密度分析(图6)也显示出这一特征,由此可知,N 与 H 之间形成共价键.

### 3.4. 解离过渡态和解离能垒

$\text{H}_2$  分子与  $\text{Li}_3\text{N}$  发生反应的前提是  $\text{H}_2$  分子解离为两个 H 原子. 计算表明, $\text{H}_2$  分子在 N 桥位吸附时最稳定且 H—H 键被解离,因此研究了其解离过程. 利用线性协同变换(linear synchronous transit)与二次协同变换(quadratic synchronous transit)相结合的方法研究了  $\text{H}_2$  分子在  $\text{Li}_3\text{N}(110)$  面解离过程

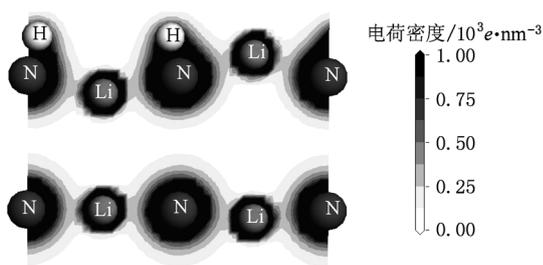


图6 H<sub>2</sub>分子在N桥位吸附后的电荷密度分布

的过渡态<sup>[21]</sup>. 终态结构为H<sub>2</sub>分子在Li<sub>3</sub>N(110)面N桥位解离后的结构, 初态结构为H<sub>2</sub>分子置于Li<sub>3</sub>N(110)面N桥位的初始结构. 搜索得到的过渡态如图7所示, 过渡态中H—N键长分别为0.1816

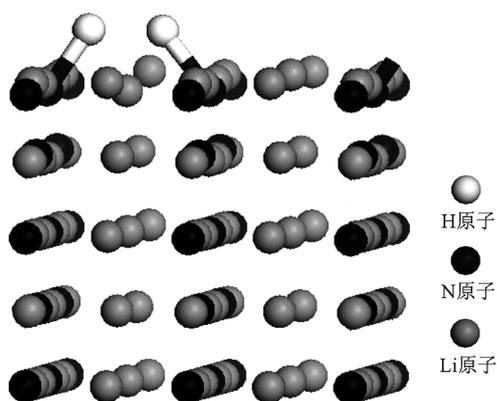


图7 Li<sub>3</sub>N(110)面上H<sub>2</sub>分子解离过程中的过渡态

和0.1763 nm, 两个H原子之间的距离为0.1744 nm, H—H键的解离能为0.5912 eV, 说明H—H键被削弱. 通过Mulliken电荷布居分析可知, 此时H<sub>2</sub>分子的总电荷为-0.22, 说明在过渡态结构中有较多的电子从Li<sub>3</sub>N表面转移到H<sub>2</sub>分子中, 使得H—H键得到活化, 易于断裂分解为两个H原子. 由初态和过渡态的能差计算得到的解离能垒为1.63 eV, 说明H<sub>2</sub>分子的解离需要一定的热激活条件.

#### 4. 结 论

采用第一性原理方法研究了H<sub>2</sub>分子在Li<sub>3</sub>N(110)晶面的表面吸附. 结果表明: 吸附的最稳定结构是H<sub>2</sub>分子初始位置在N桥位, 几何优化结果显示, 最终H原子分别趋于两个N原子的顶位, 形成两个—NH基, 此时吸附能为1.909 eV, 属于强化学吸附. H<sub>2</sub>分子与Li<sub>3</sub>N表面的相互作用主要源于H 1s轨道与Li<sub>3</sub>N表层N原子的2s, 2p轨道重叠杂化的贡献, 且N—H键为共价键, 其键长为0.1041 nm. H<sub>2</sub>分子解离能为-2.136 eV, H<sub>2</sub>分子被完全分解, 其解离能垒为1.63 eV, 表明在一定热激活条件下H<sub>2</sub>分子在Li<sub>3</sub>N(110)表面会发生离解吸附. 对于N顶位吸附方式, 几何优化结束后形成—NH<sub>2</sub>基, 但吸附能为负值, 因此这种吸附方式不稳定, 可见Li<sub>3</sub>N(110)面和H<sub>2</sub>反应不易直接生成LiNH<sub>2</sub>.

- [1] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z, Lin J Y, Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
- [2] Hino S, Ichikawa T, Leng H Y, Fujii H 2005 *J. Alloys Compd.* **398** 62
- [3] Chen Y, Wu C Z, Wang P, Cheng H M 2006 *Int. J. Hydrogen Ener.* **31** 1236
- [4] Liu Y F, Hu J J, Xiong Z T, Wu G T, Chen P, Murata K J, Sakata K 2007 *J. Alloys Compd.* **432** 298
- [5] Okamoto K, Tokoyoda K, Ichikawa T, Fujii H 2007 *J. Alloys Compd.* **432** 289
- [6] Ichikawa T, Isobe S, Hanada N, Fujii H 2004 *J. Alloys Compd.* **365** 271
- [7] Isobe S, Ichikawa T, Hanada N, Leng H Y, Fichtner M, Fuhr O, Fujii H 2005 *J. Alloys Compd.* **404—406** 439
- [8] Yao J H, Shang C, Aguey-Zinsou K F, Guo Z X 2007 *J. Alloys Compd.* **432** 277
- [9] Novák P, Wagner F R 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272** e269
- [10] Sarnthein J, Schwarz K, Blöchl P E 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9084
- [11] Chen Y H, Kang L, Zhang C R, Luo Y C, Pu Z S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4174 (in Chinese) [陈玉红、康龙、张材荣、罗永春、蒲忠胜 2008 物理学报 **57** 4174]
- [12] Jin H M, Luo J Z, Wu P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 084101
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Schulz H, Schwarz K 1978 *Acta Crystallograp. A* **34** 999
- [15] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [16] Luo W H, Meng D Q, Li G, Chen H C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 160 (in Chinese) [罗文华、蒙大桥、李赣、陈虎翅 2008 物理学报 **57** 160]
- [17] Meng D Q, Luo W H, Li G, Chen H C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8224 (in Chinese) [蒙大桥、罗文华、李赣、陈虎翅 2009 物理学报 **58** 8224]
- [18] Zhao W, Wang J D, Liu F B, Chen D R 2009 *Acta Phys. Sin.*

- 58 3352 (in Chinese) [赵巍、汪家道、刘峰斌、陈大融 2009 物理学报 58 3352]
- [19] Tsumuraya T, Shishidout T, Oguchi T 2007 *J. Alloys Compd.* **446—447** 323
- [20] Balogh M P, Jones C Y, Herbst J F, Hector L G Jr, Kundrat M 2006 *J. Alloys Compd.* **420** 326
- [21] Liu Y X, Zheng D S, Zhang Y, Jiang L, Li G X, Guo J 2008 *Chin. J. Nonferr. Metal.* **18** 1692 (in Chinese) [刘奕新、郑定山、张怡、蒋龙、黎光旭、郭进 2008 中国有色金属学报 **18** 1692]

## First principles study of H<sub>2</sub> molecule adsorption on Li<sub>3</sub>N(110) surfaces \*

Chen Yu-Hong<sup>1)2)†</sup> Du Rui<sup>1)2)</sup> Zhang Zhi-Long<sup>2)</sup> Wang Wei-Chao<sup>2)</sup>  
Zhang Cai-Rong<sup>1)2)</sup> Kang Long<sup>1)</sup> Luo Yong-Chun<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metal Materials of Gansu Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

2) (School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(Received 16 July 2010; revised manuscript received 14 November 2010)

### Abstract

The adsorption of H<sub>2</sub> on a Li<sub>3</sub>N(110) crystal surface is studied by first principles. Preferred adsorption sites, adsorption energy, dissociation energy and electronic structure of the H<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>N(110) systems are calculated separately. It is found that H<sub>2</sub> is adsorbed on the N bridge site more favorably than on the other sites, while two —NH radicles are formed on the Li<sub>3</sub>N(110) crystal surface. The calculated adsorption energy on the N bridge site is 1.909 eV, belonging to a strong chemical adsorption. The interaction between H<sub>2</sub> and Li<sub>3</sub>N(110) surface is due mainly to the overlapping among H 1s, N 2s and N 2p states, through which covalent bonds are formed between N and H atoms. An activation barrier of 1.63 eV is found for the dissociation of H<sub>2</sub> molecule in N bridge configuration, which indicates that the dissociative adsorption of H<sub>2</sub> on Li<sub>3</sub>N(110) surface is favorable under the certain heat activation condition; —NH<sub>2</sub> radicle is formed after the optimization of H<sub>2</sub> adsorbed on the N top site. The adsorption energy on the N top site is negative. In other words, this adsorption is unstable. So it is concluded that it is not easy to produce the LiNH<sub>2</sub> between Li<sub>3</sub>N(110) face and H<sub>2</sub> directly.

**Keywords:** first principles, Li<sub>3</sub>N(110), H<sub>2</sub>, adsorption and dissociation

**PACS:** 68.43.-h, 63.20.dk

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10547007) and the Foundation for the Doctor of Lanzhou University of Technology, China (Grant No. BS10200901).

† E-mail: chenyh@lut.cn