

P 掺杂 LiNH_2 团簇与 LiH 反应机理的密度泛函理论研究及一种新储放氢机制*

董肖†

(伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

(2023 年 3 月 11 日收到; 2023 年 5 月 14 日收到修改稿)

采用密度泛函理论, 对 P 掺杂的 $(\text{LiNH}_2)_n$ ($n = 1-4$) 团簇与 LiH 的反应机理进行理论分析, 反应中的驻点进行了构型优化, 通过频率和内禀反应坐标的计算来判断各驻点及其相互连接关系的正确性. 计算了能够反映反应物的稳定性参数. 结果表明: P 掺杂后对最低未占据轨道影响较小, 最高占据轨道分布有较大幅度向掺杂原子处的转移, 失电子区域集中在 P 原子处. 经 P 原子掺杂, 降低了氨基锂团簇的稳定性, 反应脱氢能垒有所降低. 反应更倾向于由 $-\text{PH}_2$ 官能团脱氢和在 $-\text{NH}_2$ 官能团处储氢. 在循环储放氢过程中, 实现氢在 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{PH}_2$ 官能团之间的有效转移, 可进一步改善该材料的储放氢的可逆性.

关键词: 储氢材料, 密度泛函理论, 过渡态

PACS: 31.15.A-, 31.15.es, 82.20.Db, 88.30.R-

DOI: 10.7498/aps.72.20230374

1 引言

氢能被认为是极具发展前景的清洁能源, 实现高重量、可逆的氢储存是需要解决的一个问题^[1]. 以储氢材料为介质的固态化学储氢方式, 由于其安全性和储氢密度高^[2], 有良好的应用前景. 金属络合物由于其储氢的百分比较高, 且有一定的可逆性, 其中的金属-N-H 体系储氢材料受到广泛关注, 尤其是自 Chen 等^[3]报道的 $\text{LiNH}_2\cdot 2\text{LiH}$ 能够可逆地储存氢气以来. 但金属-N-H 体系普遍存在放氢温度较高的问题, 目前此类材料的研究主要集中在改善其储放氢热/动力学方面^[4-10]. 马星宇等^[11]在 $\text{LiNH}_2\cdot \text{MgH}_2$ 二元体系中引入 LiH , 研究其放氢性能和机理, 发现 LiH 的添加能够改善材料的微观结构和抑制材料颗粒的团聚, 降低了放氢温度, 进一步添加 KH 形成四元体系能使放氢温度进一

步降低. Wang 等^[12]在 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot \text{LiH}$ 体系中引入钾元素, 通过将部分 LiH 替换为 KH , 而 KH 在体系中扮有重要角色. Zhang 等^[13]讨论了 CsH 对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot \text{LiH}$ 体系材料的影响, 发现能够显著地改善体系的储氢性能. 此外, 还有很多关于金属-N-H 体系材料的改性研究^[14-17]. 可见, 元素掺杂可改善金属-N-H 体系的储放氢性能. Orimo 等^[18]发现可用镁替代 LiNH_2 中部分锂, 来破坏氨基化合物的稳定性, 指出放氢温度降低在于减弱了 N-H 原子之间的结合力. Zhang 等^[19]研究讨论了 K, Ti 和 F 对 LiNH 体系储氢性能的影响, 经掺杂后可以降低体系的反应活化能. P 元素与 N 元素为同一主族元素, 最外层电子数相同, 可以考虑用 P 原子替代氨基锂团簇中的 N 原子, 预期能够减弱 N—H 键的作用, 降低放氢反应能垒, 改善材料的放氢性能. 另外, 邵子霖^[20]对高压下三元锂磷氢化合物 $(\text{LiPH}_n) (n=1-7)$ 的结构和相关性能进行了

* 新疆维吾尔自治区高校科研计划 (批准号: XJEDU2022P094, XJEDU2017S050) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dx357@126.com

研究. P 原子掺杂的 LiNH_2 团簇可视为 LiNH_2 和 LiPH_2 的复合物. 另外, 碱金属氨基化合物的团簇模型可较好地说明其所对应晶体中氢的行为、稳定性和化学键方面的特性. 目前用 P 原子掺杂的 LiNH_2 团簇及其与 LiH 反应机理方面的研究未见报道, 故本文运用密度泛函理论 B3LYP 方法, 在团簇层面研究 P 掺杂的 $(\text{LiNH}_2)_n$ 团簇与 LiH 的反应机理, 探究掺杂的影响, 在微观机理方面说明磷掺杂对弱化 N—H 键的作用.

2 计算方法

采用密度泛函理论杂化泛函 (B3LYP) 方法在 6-31G(d, p) 基组水平上对 $(\text{LiNH}_2)_n$ ($n = 1-4$) 团簇及其 P 掺杂的团簇构型进行全几何参数优化, 最终得到相应的最稳定构型, 对相关反应物的前线轨道分布和稳定性进行了计算. B3LYP 方法在 Lee-Yang-Parr 泛函的基础上加了 Beck 型三参数处理电子交换的泛函模型^[21,22], 已被广泛应用于团簇相关问题的研究^[23,24]. 对 P 掺杂的氨基锂团簇构型分别与 LiH 的反应机理进行计算分析, 包括各反应过程中的中间体、过渡态和产物的构型优化和振动频率计算, 频率计算是为了确保反应各驻点的正确性 (过渡态是否有且只有一个虚频, 其他驻点无虚频). 在验证各驻点之间相互连接关系的正确性方面, 对各反应的过渡态均进行了内禀反应坐标 (IRC) 计算. 计算各反应各驻点相对于各自反应物的相对能量, 给出各反应的能级图. 以上相关的计算均采用 Gaussian 程序软件包, 用密度泛函理论 B3LYP 方法在 6-31G(d, p) 基组水平上来完成, 能量梯度和总能的收敛精度均为 1×10^{-6} .

3 结果与讨论

3.1 团簇反应物前线轨道分布及稳定性

图 1 给出了 $(\text{LiNH}_2)_n$ ($n = 1-4$) 团簇及 P 掺杂的团簇构型的前线轨道分布. 根据日本科学家福井谦一提出的前线轨道理论^[25]可知, 分子的最高占据轨道 (HOMO) 和最低未占据轨道 (LOMO) 是一个体系发生化学反应的关键所在. 由图 1 可以看出, 各构型的 LOMO 轨道均主要集中分布于 Li 原子的附近, 对比 P 掺杂和未掺杂团簇构型的

LOMO 轨道可发现, 两方面的差别不大, 说明 P 掺杂对 LOMO 轨道影响较小, 接受电子区域基本不变, 集中在 Li 原子处. 而对于经 P 原子掺杂的各团簇的 HOMO 轨道分布来看, 存在较大幅度向掺杂原子处的转移, 说明经 P 原子替代 N 原子后团簇失电子区域集中在 P 原子处. 另外, 对能够反映团簇动力学稳定性, 包括相关团簇的电离势、能隙和费米能等相关物理量进行了计算和分析. 如表 1 所列, 各反应物团簇的名称, 例如 $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_n$ ($n = 2-4$) 表示 $(\text{LiNH}_2)_n$ ($n = 2-4$) 团簇中一个 N 原子被 P 原子所取代. $\Delta E(E_{\text{LOMO}} - E_{\text{HOMO}})$ 为能隙, 其数值大小对应了电子从最高占据轨道向最低未占据轨道跃迁的难易程度, 可以描述团簇参与化学反应的能力强弱. 能隙越大, 团簇越稳定, 越不容易发生反应; 能隙较小, 说明越容易发生反应. E_{IP} 为电离势, 反映了失电子的难易程度, 定义为团簇及其同一构型阳离子之间总能量的差. 费米能定义为最高占据轨道能量 (E_{HOMO}). 由表 1 数据可以看出, LiPH_2 与 LiNH_2 相比, 有较大的能隙和电离势以及较小的费米能级, 有更高的稳定性. 而 $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_n$ ($n = 2-4$) 与相应的 $(\text{LiNH}_2)_n$ ($n = 2-4$) 团簇相比, 能隙和电离势均较小, 费米能级均较高, 说明经 P 原子掺杂, 降低了氨基锂团簇的稳定性, 增强了其参与化学反应的能力和反应活性. 值得注意的是, $n = 1$ 时, 即 LiPH_2 与 LiNH_2 相比稳定性更高, 与 $n = 2-4$ 时的结论不一致, 很可能的原因是由于 LiNH_2 构型是平面结构, 而 LiPH_2 是一个四面体的立体结构, 稳定性更强的原因.

表 1 反应物的动力学稳定性参数 (单位: eV)
Table 1. Kinetic stability parameters of reactants (unit: eV).

Cluster	E_{LOMO}	E_{HOMO}	ΔE	E_{IP}
LiNH_2	-1.143	-4.218	3.075	7.054
LiPH_2	-1.633	-4.789	3.156	7.292
$(\text{LiNH}_2)_2$	-0.490	-5.306	4.816	7.607
$\text{P}-(\text{LiNH}_2)_2$	-0.707	-4.816	4.109	7.253
$(\text{LiNH}_2)_3$	-0.408	-5.714	5.306	7.678
$\text{P}-(\text{LiNH}_2)_3$	-0.490	-5.225	4.735	7.651
$(\text{LiNH}_2)_4$	-0.463	-5.823	5.360	7.548
$\text{P}-(\text{LiNH}_2)_4$	-0.490	-5.442	4.952	7.406

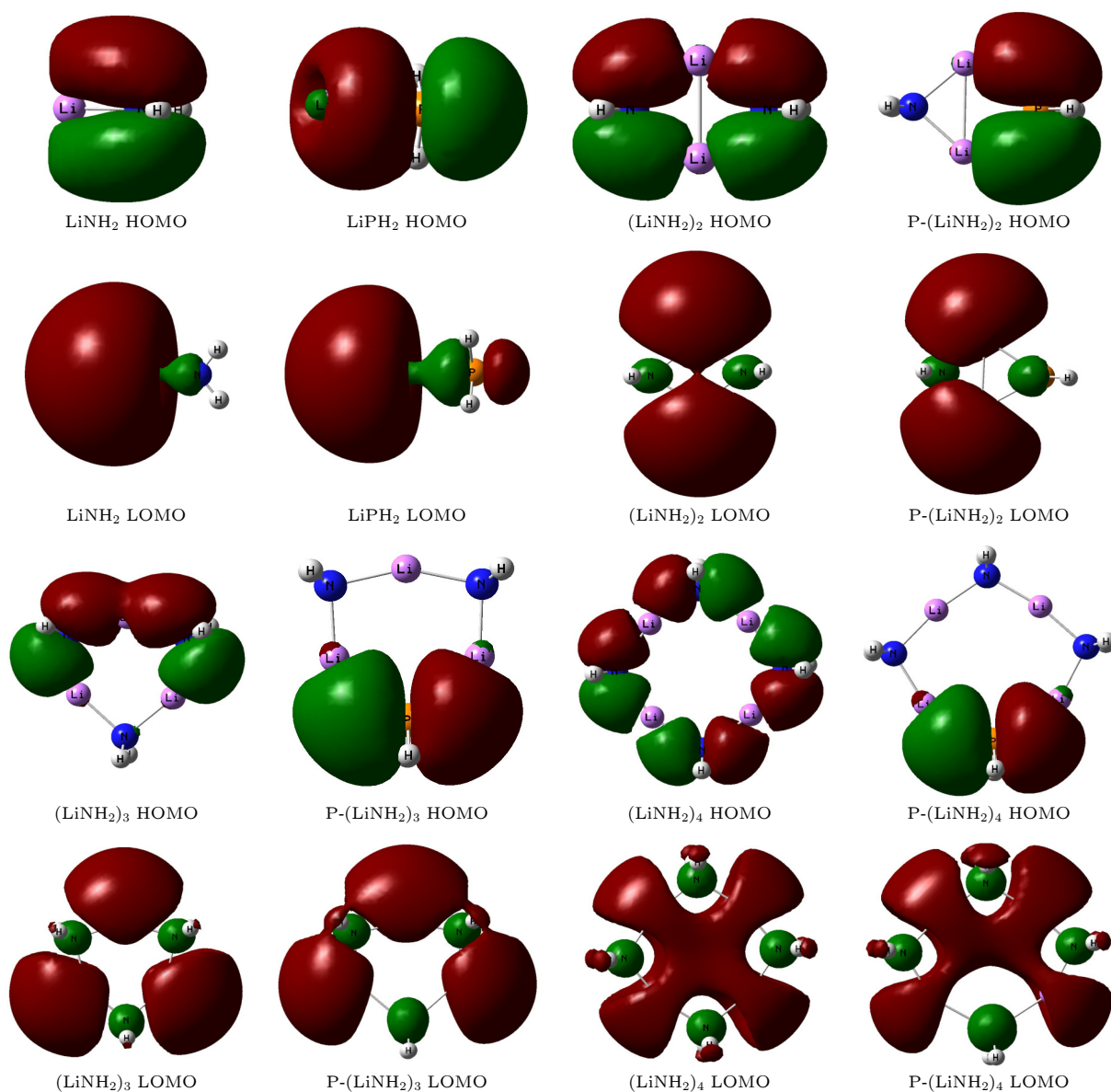


图 1 反应物构型及前线轨道分布

Fig. 1. Reactant configurations and front-line orbital distributions.

3.2 $P-(LiNH_2)_n (n = 1, 2)$ 与 LiH 的反应

图 2 给出了 $P-(LiNH_2)_n (n = 1, 2)$ 与 LiH 的反应势能面上各驻点的构型和部分参数. $LiPH_2$ 与 LiH 的反应为单通道反应, 反应路径表示为: $RC1 \rightarrow INT1 \rightarrow TS1 \rightarrow PC1$, 记为 Path-1. 反应物 $RC1$ 首先形成中间体 $INT1$; 中间体 $INT1$ 到过渡态 $TS1$ 过程中, $H(2)$ 逐渐远离 $P(4)$ 原子, 键长由 0.1414 nm 增加到 0.1905 nm , $H(2)-H(6)$ 间距变为 0.0965 nm ; 随后 $H(2)-H(6)$ 间距继续缩小到 0.0746 nm (体现出了氢分子的特征), 并进一步共同远离 $P(4)$ 原子, 形成产物 $PC1$.

$P-(LiNH_2)_2$ 与 LiH 的反应, 根据反应物 $RC2$

构型设计出两条反应路径, 即与 LiH 反应脱氢, 分为由 $-NH_2$ 一侧脱氢和由 $-PH_2$ 一侧脱氢. 路径表示为: $RC2 \rightarrow INT2 \rightarrow TS2-1 \rightarrow PC2-1$ 和 $RC2 \rightarrow INT2 \rightarrow TS2-2 \rightarrow PC2-2$, 分别记为 Path-2, Path-3. 由 $INT2$ 分别形成 $TS2-1$ 和 $TS2-2$ 的过程中, 分别主要对应 $H(9)-N(4)$ 和 $H(1)-P(7)$ 间距的显著增大 (分别由 0.1022 nm 增加到 0.1489 nm , 由 0.1417 nm 增加到 0.1859 nm). $TS2-1$ 到 $PC2-1$, $TS2-2$ 到 $PC2-2$ 的过程中, 分别主要对应 $H(10)-H(9)$ 和 $H(10)-H(1)$ 间距的进一步减小 (分别由 0.0951 nm 减小到 0.0747 nm , 由 0.1023 nm 减小到 0.0748 nm).

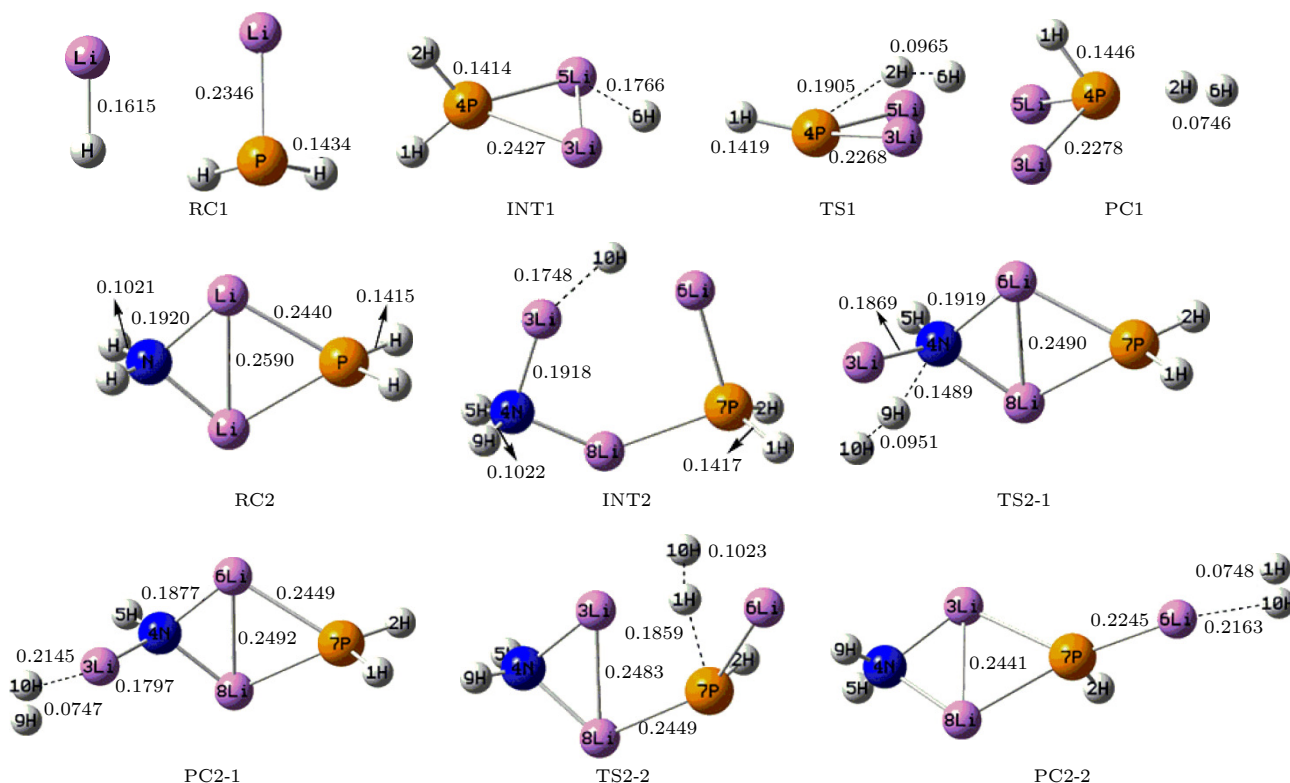
图 2 $P-(LiNH_2)_n (n = 1, 2)$ 与 LiH 反应势能面上各驻点的几何结构及参数 (键长/nm)

Fig. 2. Geometries and parameters at the critical points of the potential energy surface of the reaction between $P-(LiNH_2)_n (n = 1, 2)$ and LiH (bond lengths in nm).

3.3 $P-(LiNH_2)_3$ 与 LiH 的反应

根据反应物 RC3 构型, $P-(LiNH_2)_3$ 与 LiH 的反应设计出两条反应路径, 即与 LiH 反应脱氢, 分别为由 $-NH_2$ 一侧脱氢和由 $-PH_2$ 一侧脱氢. 路径表示为: $RC3 \rightarrow INT3-1 \rightarrow TS3-1 \rightarrow PC3-1$ 和 $RC3 \rightarrow INT3-2 \rightarrow TS3-2 \rightarrow PC3-2$, 分别记为 Path-4 和 Path-5, 如图 3 所示. 反应物 $P-(LiNH_2)_3$ 和 LiH 形成两种中间体, 由 $INT3-1$ 形成 $TS3-1$ 的过程中, 主要对应 $H(13)-N(5)$ 间距的显著增大 (由 0.1022 nm 增加到 0.1461 nm). $TS3-1$ 到 $PC3-1$ 的过程中, 主要对应 $H(13)-H(14)$ 间距的进一步减小 (由 0.0960 nm 减小到 0.0747 nm). 由 $INT3-2$ 形成 $TS3-2$ 的过程中, 主要对应 $H(13)-P(11)$ 间距的显著增大 (由 0.1420 nm 增加到 0.1614 nm). $TS3-2$ 到 $PC3-2$ 的过程中, 主要对应 $H(13)-H(14)$ 间距的进一步减小 (由 0.1315 nm 减小到 0.0747 nm).

3.4 $P-(LiNH_2)_4$ 与 LiH 的反应

如图 4 所示, 根据反应物 RC4 构型, $P-(LiNH_2)_4$ 与 LiH 的反应设计出两条反应路径, 即反应脱氢由 $-NH_2$ 一侧脱氢和由 $-PH_2$ 一侧脱氢. 路径

表示为: $RC4 \rightarrow INT4-1 \rightarrow TS4-1 \rightarrow PC4-1$ 和 $RC4 \rightarrow INT4-2 \rightarrow TS4-2 \rightarrow PC4-2$, 分别记为 Path-6 和 Path-7. 反应物 $P-(LiNH_2)_4$ 和 LiH 形成两种中间体, 由 $INT4-1$ 形成 $TS4-1$ 的过程中, 主要对应 $H(17)-N(13)$ 间距的明显增大 (由 0.1022 nm 增加到 0.1470 nm). $TS4-1$ 到 $PC4-1$ 的过程中, 主要对应 $H(17)-H(18)$ 间距的进一步减小 (由 0.0954 nm 减至 0.0747 nm), 并共同远离 $N(13)$ 原子. 由 $INT4-2$ 形成 $TS4-2$ 的过程中, 主要对应 $H(18)-P(15)$ 间距的显著增大 (由 0.1423 nm 增加到 0.1613 nm). $TS4-2$ 到 $PC4-2$ 的过程中, 主要对应 $H(18)-H(17)$ 间距的进一步减小 (由 0.1319 nm 减至 0.0747 nm).

由以上对 $P-(LiNH_2)_n (n = 1-4)$ 团簇与 LiH 的反应过程的描述, 可以发现各反应脱氢过程具有一定相似性, 过渡态的形成均对应了 H 原子与 N 或 P 原子之间间距增大的过程, 此过程是反应脱氢的关键所在; $N-H$ 键或 $P-H$ 键键长的增大乃至断裂需要克服一定能垒, 反映了各反应的难易程度. 另外, 反应产物中氢分子的两个氢原子, 分别来源于 $P-(LiNH_2)_n (n = 1-4)$ 团簇与 LiH . 另外, 众所周知在 $Li-N-H$ 体系中或多或少会存在 NH_3

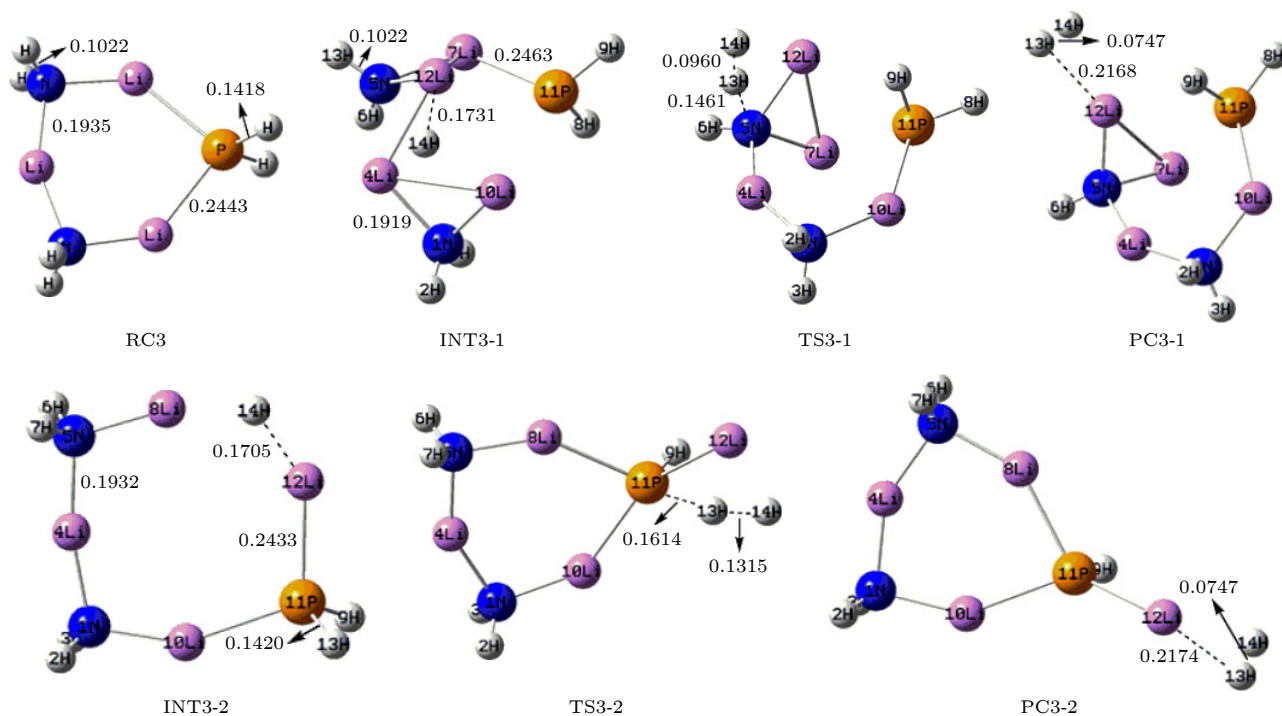
图 3 $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_3$ 与 LiH 反应势能面上各驻点的几何结构及参数 (键长/nm)

Fig. 3. Geometries and parameters at the critical points of the potential energy surface of the reaction between $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_3$ and LiH (bond lengths in nm).

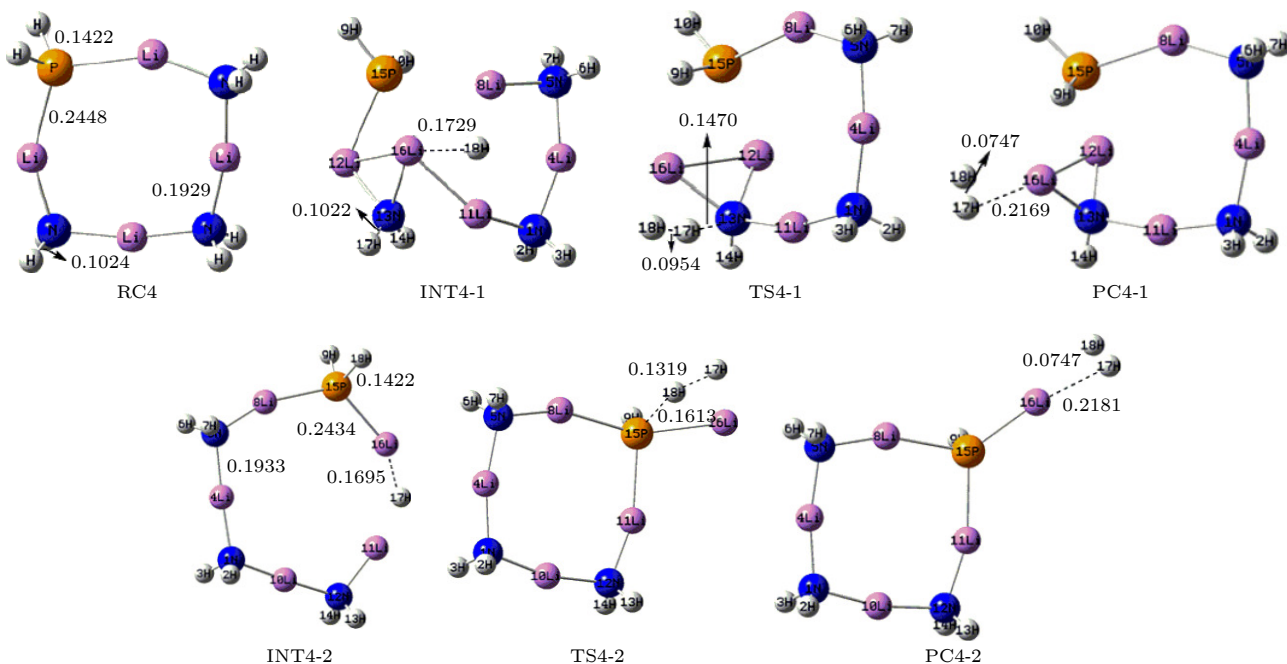
图 4 $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_4$ 与 LiH 反应势能面上各驻点的几何结构及参数 (键长/nm)

Fig. 4. Geometries and parameters at the critical points of the potential energy surface of the reaction between $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_4$ and LiH (bond lengths in nm).

的释放^[26], 若体系中存在 LiH 的话, 会迅速与氨气发生反应生成氢气^[27], 可消除 NH_3 的影响. 基于此, 关于反应脱氨的方面不做过多讨论.

3.5 反应的能量与反应机理分析

反应过程中会伴有能量的变化, 故反应过程中各驻点能量之间的关系, 对描述反应机理有重要作用.

表 2 列出了各反应相关驻点的能量信息和部分的振动频率, 其中 E_{total} 为驻点总能量, E_{rel} 是以各反应物总能量为参比的相对能量 (同时给出了单位为 a.u. 和 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的两列数据, 以利于直观反映和判断), Frequency 为计算的各驻点的部分振动频率, 中间体无虚频, 过渡态均有且只有一个虚频. 为了更加直观反映反应过程的能量变化, 分析反应过程中的吸放热和反应能垒情况, 图 5 给出了以相对能量所作的势能面剖面图. 表 2 中, 过渡态均只有一个虚频, 可以说明所计算的过渡态构型的正确性, 但还不能确定是否为相关反应路径上的过渡态, 故进一步进行了内禀反应坐标分析, 以确定各驻点之间的连接关系.

由图 5 和表 2 可以看出, 各反应路径 (Path-1 至 Path-7, 其中 Path-1, Path-3, Path-5 和 Path-7 对应由 $-\text{PH}_2$ 官能团脱氢; Path-2, Path-4 和 Path-6 对应由 $-\text{NH}_2$ 官能团脱氢) 均为放热反应,

反应放热值依次分别为 77.14, 26.36, 92.55, 16.36, 92.65, 18.48 和 90.34 kJ/mol , 发现由 $-\text{NH}_2$ 反应脱氢的放热值在 20 kJ/mol 左右, 而由 $-\text{PH}_2$ 反应脱氢的放热值在 90 kJ/mol 左右. LiPH_2 与 LiH 的反应决速步能垒为 176.22 kJ/mol . $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_2$ 与 LiH 的反应 Path-2 与 Path-3 对应能垒分别为 200.85 和 163.6 kJ/mol , 判断出 Path-3 反应路径较好. $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_3$ 与 LiH 的反应 Path-4 与 Path-5 对应能垒分别为 136.9 和 148.21 kJ/mol , 判断出 Path-4 反应路径较好. $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_4$ 与 LiH 的反应 Path-6 与 Path-7 对应能垒分别为 154.02 和 140.47 kJ/mol , 判断出 Path-7 反应路径较好. 此外, 本课题组曾对 $(\text{LiNH}_2)_n (n = 1, 2)$ 团簇与 LiH 反应机理进行过计算, 反应脱氢能垒分别为 239.8 和 211.5 kJ/mol ^[15], 明显高于 $\text{P}-(\text{LiNH}_2)_n (n = 1-4)$ 与 LiH 反应脱氢能垒. 由此可知, 反应脱氢更倾向于由 $-\text{PH}_2$ 官能团脱氢. 同时, Path-5 比 Path-4

表 2 反应各驻点的能量、相对能量及部分振动频率

Table 2. Total energies and relative energies at the critical points of potential energy surface and vibrational frequencies.

Species	$E_{\text{total}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{rel}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{rel}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Frequency/ cm^{-1}	
RC1	-358.15783	0	0	—	—
INT1	-358.23259	-0.07476	-196.28	177.1	277.4
TS1	-358.16547	-0.00764	-20.06	-740.0	163.7
PC1	-358.18721	-0.02938	-77.14	22.8	110.9
RC2	-421.73285	0	0	—	—
INT2	-421.80701	-0.07416	-194.71	91.7	111.7
TS2-1	-421.73051	0.00234	6.14	-924.0	60.1
PC2-1	-421.74289	-0.01004	-26.36	40.4	57.5
TS2-2	-421.7447	-0.01185	-31.11	-841.0	54.0
PC2-2	-421.7681	-0.03525	-92.55	22.0	34.2
RC3	-485.30464	0	0	—	—
INT3-1	-485.35191	-0.04727	-124.11	77.2	87.3
TS3-1	-485.29977	0.00487	12.79	-959.3	78.8
PC3-1	-485.31087	-0.00623	-16.36	44.2	58.8
INT3-2	-485.3685	-0.06386	-167.66	38.6	64.5
TS3-2	-485.31205	-0.00741	-19.45	-935.4	37.8
PC3-2	-485.33993	-0.03529	-92.65	26.7	31.0
RC4	-548.86487	0	0	—	—
INT4-1	-548.91997	-0.0551	-144.67	41.9	61.6
TS4-1	-548.86131	0.00356	9.35	-927.3	28.9
PC4-1	-548.87191	-0.00704	-18.48	29.6	45.7
INT4-2	-548.92434	-0.05947	-156.14	7.0	33.8
TS4-2	-548.87084	-0.00597	-15.67	-922.3	19.8
PC4-2	-548.89928	-0.03441	-90.34	17.7	30.4

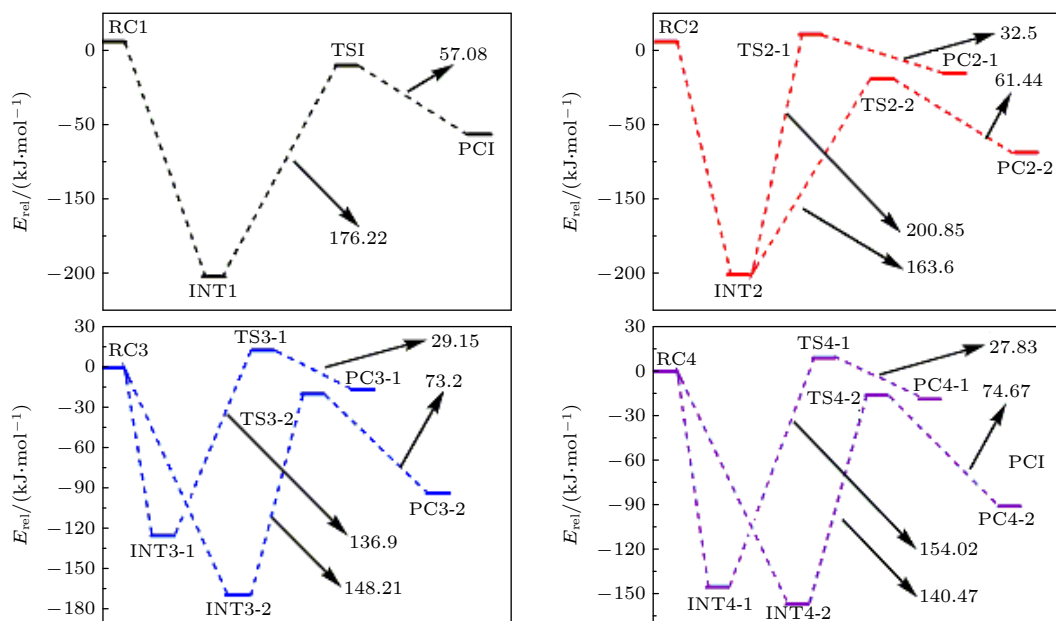


图 5 各个反应过程的势能面剖面图

Fig. 5. Energetic profiles for potential energy surface of each reaction.

所对应能垒高,可能是由于 Path-5 路径上中间体 INT3-2 的能量过低,稳定性更高的原因. 其对反应脱氢更倾向于由 $-\text{PH}_2$ 官能团脱氢的判断影响不大. 说明经 P 掺杂后可改善材料的放氢动力学条件. 由此结果与前文反应物稳定性方面分析可知: 经 P 原子掺杂,降低了氨基锂团簇的稳定性,增强了其参与化学反应的能力,是和反应活性的结果相一致.

另外,各反应的逆反应能垒 (Path-1 至 Path-7) 依次为: 57.08, 32.5, 61.44, 29.15, 73.2, 27.83 和 74.67 kJ/mol, 可知储氢到 $-\text{NH}_2$ 的能垒约在 30 kJ/mol, 储氢到 $-\text{PH}_2$ 的能垒在 60 kJ/mol 左右的范围内,说明氢更容易储存在 $-\text{NH}_2$ 官能团处.

综上所述可知,在 $-\text{NH}_2$ 官能团处储氢容易放氢难,而由 $-\text{PH}_2$ 官能团放氢容易储氢难,预想二者复合的情况下,若能实现氢在两官能团之间的有效转移,可进一步改善该材料的储放氢的可逆性,降低放氢能垒. 在降低放氢反应能垒方面,目前多是通过金属阳离子替代和掺杂等方式,而根据本文结果,提出一种“二次氢转移”的新思路,如图 6 所示,为该方法循环储放氢过程的示意图,是以中间体 INT2 进行储放氢为例来说明的. 其储氢和放氢的情况,前文已经有相关讨论,而另一关键点在于 H 从 N 原子处转移到 P 原子处的过程,且应该是有效转移,反应势垒较小. 为此,对该氢转移的过程进行了计算分析,图 7 所示为此过程的势能

面剖面图,可以看到单纯的、不加任何辅助修饰的情况下,氢转移需克服能垒仍然较高,数值为 190.51 kJ/mol,但与 Path-2 过程对应的脱氢能垒 200.85 kJ/mol 相比,有所减小,这间接说明了此过程的可行性.

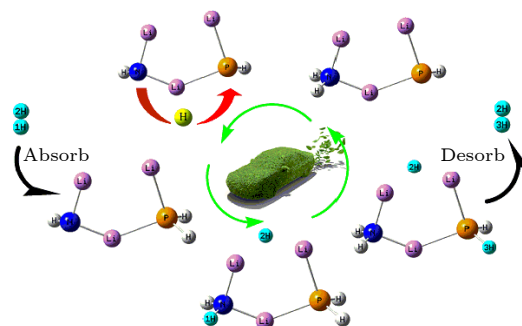


图 6 循环储放氢机制示意图

Fig. 6. Diagram of circulating hydrogen storage and desorption mechanism.

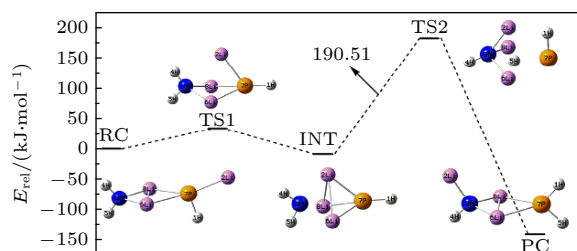


图 7 氢转移过程的势能面剖面图

Fig. 7. Energetic profiles for potential energy surface of hydrogen transfer process.

4 结 论

(LiNH₂)_n ($n = 1-4$) 团簇经 P 掺杂后对 LOMO 影响较小, 接受电子区域基本不变, 集中在 Li 原子处; HOMO 分布存在较大幅度向掺杂原子处的转移, 团簇失电子区域集中在 P 原子处. 经 P 原子掺杂, 降低了氨基锂团簇的稳定性, 增强了其参与化学反应的反应活性.

N—H 键或 P—H 键键长的增大乃至断裂需要克服一定能垒, 此过程是反应脱氢的关键所在, 反应产物中氢分子的两个氢原子, 分别来源于 P-(LiNH₂)_n ($n = 1-4$) 团簇与 LiH. 反应脱氢更倾向于由—PH₂ 官能团脱氢, 经 P 掺杂后可降低反应脱氢能垒, 改善材料的放氢动力学条件. 在氢储存方面, 氢更容易储存在—NH₂ 官能团处. 提出了一种“二次氢转移”的新思路, 在循环储放氢过程中, 需实现氢在—NH₂ 和—PH₂ 官能团之间的有效转移, 可进一步改善该材料的储放氢的可逆性, 降低放氢能垒. 经过计算发现单纯的、不加任何辅助修饰的情况下, 氢转移需克服能垒仍然较高, 但与直接从—NH₂ 官能团一次脱氢相比, 脱氢能垒有所减小, 间接说明了此过程的可行性.

参考文献

- [1] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [2] Ma T X, Gao L Z, Hu M J, Hu L W, Wen L Y, Hu M L 2018 *J. Funct. Mater.* **49** 4001 (in Chinese) [马通祥, 高雷章, 胡蒙均, 胡丽文, 温良英, 扈玖珑 2018 *功能材料* **49** 4001]
- [3] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
- [4] Zhang X, Sun Y, Xia G, Yu X 2022 *J. Alloys Compd.* **899** 163254
- [5] Sitthiwet C, Plerdsranoy P, Utke O, Nijpanich S, Chanlek N, Eiamlamai P, Utke R 2022 *J. Alloys Compd.* **909** 164673
- [6] Bai Z X, Zeng W, Tang B, Fan D H, Liu Q J, Jiang C L, Chang X H 2022 *Int. J. Mod. Phys. B* **36** 2250074
- [7] Chen Y, Sun X, Zhang W K, Gan Y P, Xia Y, Zhang J, Huang H, Liang C, Pan H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 15255
- [8] Li C, Li C, Fan M, Chen H, Shu K, Zhang Y, Gao M, Liu Y, Pan H 2019 *J. Energy Chem.* **35** 37
- [9] Goshome K, Jain A, Miyaoka H, Yamamoto H, Kojima Y, Ichikawa T 2019 *Molecules* **24** 1348
- [10] Shukla V, Bhatnagar A, Singh S, Soni P K, Verma S K, Yadav T P, Shaz M A, Srivastava O N 2019 *Dalton Trans.* **48** 30
- [11] Ma X Y, Wang E R, Qiu S J, Chu H L, Zou Y J, Xiang C L, Yan E H, Xu F, Sun L J 2016 *Mater. Rep.* **30** 206 (in Chinese) [马星宇, 王二锐, 邱树君, 褚海亮, 邹勇进, 向翠丽, 闫二虎, 徐芬, 孙立贤 2016 *材料导报* **30** 206]
- [12] Wang J, Liu T, Wu G, Li W, Liu Y, Araujo C M, Scheicher R H, Blomqvist A, Ahuja R, Xiong Z, Yang P, Gao M, Pan H, Chen P 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 5828
- [13] Zhang J, Liu Y, Zhang X, Yang Y, Zhang Q, Jin T, Wang Y, Gao M, Sun L, Pan H 2016 *Int. J. Hydrogen Energy* **41** 11264
- [14] Zhang B, Yuan J, Wu Y 2018 *Int. J. Hydrogen Energy* **44** 19294
- [15] Qiu S, Gao W, Ma X, Chu H, Zou Y, Xiang C, Zhang H, Xu F, Sun L 2018 *Int. J. Hydrogen Energy* **43** 13975
- [16] Zhu X L, Han S M, Zhao X, Li Y, Liu B Z 2014 *Rare Met.* **33** 86
- [17] Rohit R, Rajesh K, Vivek S, Ashish B, Srivastava O 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 29350
- [18] Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, Ohba N, Noritake T, Towata 2004 *Appl. Phys. A* **79** 1765
- [19] Zhang Y R, Dong B X, Zhao J, Teng Y L, Li Z W, Wang L 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 17149
- [20] Shao Z J 2019 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [邵子霁 2019 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [21] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [22] Becke, Axel D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [23] Zhang C J, Wang Y L, Chen C K 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 113101 (in Chinese) [张陈俊, 王养丽, 陈朝康 2018 *物理学报* **67** 113101]
- [24] Ivakhnenko E, Malay V, Demidov O, Starikov A, Minkin V 2022 *Tetrahedron* **103** 132575
- [25] Fukui K, Yonezawa T, Shingu H 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 722
- [26] Ichikawa T, Isobe S, Hanada N, Fujii H 2004 *J. Alloys Compd.* **365** 271
- [27] Janot R, Eymery J B, Tarascon J M 2007 *J. Power Sources* **164** 496

Density functional theory on reaction mechanism between p-doped LiNH_2 clusters and LiH and a new hydrogen storage and desorption mechanism^{*}

Dong Xiao[†]

(*Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matters, College of Physical*

Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China)

(Received 11 March 2023; revised manuscript received 14 May 2023)

Abstract

Hydrogen energy is considered a clean energy with great development prospects. In the field of hydrogen energy applications, the solid-state chemical hydrogen storage method using hydrogen storage materials as media has received widespread attention due to its safety and high hydrogen storage density. In the research on metal-N-H system hydrogen storage materials, current studies focus on improving the kinetic conditions for hydrogen storage. In this study, the B3LYP hybrid functional method of density functional theory is used to investigate the reaction mechanism between P-doped LiNH_2 clusters and LiH at a cluster level, and explore the effects of doping, in addition a new hydrogen storage mechanism called “secondary hydrogen transfer” is proposed. The full-geometry optimization of $(\text{LiNH}_2)_n$ ($n = 1-4$) clusters and their P-doped clusters at the 6-31G(d,p) basis set level are carried out, and their corresponding most stable configurations are obtained. The distribution and stability of the frontier orbitals of the relevant reactants are calculated. Using the same method and basis set, the theoretical calculation and analysis of the reaction mechanism between P-doped $(\text{LiNH}_2)_n$ ($n = 1-4$) clusters and LiH are conducted, including the configuration optimization of the stationary points in each reaction path, and the correctness of the connection between the stationary points is determined through frequency and intrinsic reaction coordinate calculations. The results show that P doping has a small effect on the lowest unoccupied molecular orbital, while the highest occupied molecular orbital has a significant transition towards the doping atom, and the electron-deficient region is concentrated at the P atom. P doping reduces the stability of the lithium amide clusters and enhances their ability to participate in chemical reactions and reaction activity, and the reaction dehydrogenation energy barrier decreases. The reaction dehydrogenation energy barrier between P-doped LiNH_2 clusters and LiH is significantly lower than that between LiNH_2 and LiH , which is consistent with the analysis of reactant stability. Additionally, it is found that the reaction between P-doped LiNH_2 clusters and LiH tends to dehydrogenate through the $-\text{PH}_2$ functional group and store hydrogen at the $-\text{NH}_2$ functional group. Therefore, a new idea of “secondary hydrogen transfer” is proposed, in which effective transfer of hydrogen between $-\text{NH}_2$ and $-\text{PH}_2$ functional groups takes place during the cyclic hydrogen storage process, thus the reversibility of hydrogen storage is further improved and the hydrogen desorption energy barrier of the material is reduced.

Keywords: hydrogen storage materials, density functional theory, transition states

PACS: 31.15.A-, 31.15.es, 82.20.Db, 88.30.R-

DOI: 10.7498/aps.72.20230374

^{*} Project supported by the Xinjiang Provincial Scientific Research Program of Higher Education of China (Grant Nos. XJEDU2022P094, XJEDU2017S050).

[†] Corresponding author. E-mail: dx357@126.com

P掺杂 LiNH_2 团簇与LiH反应机理的密度泛函理论研究及一种新储放氢机制

董肖

Density functional theory on reaction mechanism between p-doped LiNH_2 clusters and LiH and a new hydrogen storage and desorption mechanism

Dong Xiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 153101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230374

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230374>

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

InCn+(n=110)团簇的密度泛函理论研究

Density functional theory of InCn+(n=110) clusters

物理学报. 2018, 67(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172662>

胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>

超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

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>

特丁基对苯二酚的光谱及密度泛函研究

Spectral analysis and density functional theory study of tert-butylhydroquinone

物理学报. 2021, 70(5): 053102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201555>

N型甲烷水合物结构和电子性质的密度泛函理论计算

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate

物理学报. 2019, 68(16): 169101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182230>