

LiN₂H₃BH₃ 和 LiNH₂BH₃ 储氢材料的第一性原理计算

王 杨, 程南璞, 王 强

(西南大学, 重庆 400715)

摘 要: 运用基于密度泛函理论框架下的第一性原理方法, 研究了储氢材料 LiN₂H₃BH₃ 的高温相 (α -LiHB), 低温相 (β -LiHB) 和 LiNH₂BH₃ (LiAB) 的晶体结构, 能带结构, 态密度以及化学键性质。氢原子解离能的计算表明与 Li⁺相邻的 H ^{δ +}(N₁) 在初始析氢阶段起主导作用, 低温 β -LiHB 较高温 α -LiHB 更易于析氢。然后, 通过 Dmol³ 计算的 HOMO 和 LUMO 图表明 α -LiHB 可能析氢途径为 H-N₁...B 和 H-N₂...B, 而 β -LiHB 和 LiAB 仅有 H-N₁...B 途径。HOMO-LUMO 的能隙大小表明 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的化学稳定性为: LiAB > α -LiHB > β -LiHB。以上所有研究都为实验合成的多相 LiHB 提供了一定的理论基础。

关键词: 第一性原理; 储氢材料; 晶体结构; 氢原子解离能; HOMO-LUMO

中图分类号: TK91; O613.8⁺1; O613.61

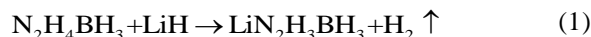
文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2156-07

氨硼烷(NH₃BH₃, 简称 AB), 因其超高的储氢容量 (19.6%, 质量分数, 下同), 引起了全世界的广泛关注^[1-3]。然而, 由于氨硼烷较差的动力学性能和较高的放氢温度, 以及化学储氢材料自身的能量循环问题, 大大制约了它的发展。此外, 环硼氮烷 (B₃N₃H₃) 和乙硼烷 (B₂H₆) 等对质子交换膜 (PEM) 有毒害作用的杂质气体的产生, 也一定程度限制了其在车载能源方面的应用^[4-6]。因此, 人们尝试了各种不同的方法来对氨硼烷改性, 主要有金属替代^[7,8], 金属催化^[9,10], 酸催化^[11,12], 离子液体^[13,14], 纳米骨架等^[15,16]。碱金属和碱土金属原子替代 N 原子上 1 个 H 原子的金属替代法是目前最行之有效的办法。采用此法, 研究者们相继合成了锂氨硼烷(LiNH₂BH₃, 简称 LiAB)^[17,18], 钠氨硼烷 (NaNH₂BH₃, 简称 NaAB)^[19,20], 钙氨硼烷 (CaNH₂BH₃, 简称 CaAB)^[21,22]等一系列金属氨硼烷。合成的金属氨硼烷较氨硼烷具有更好的放氢动力学性能, 并且能够抑制环硼氮烷 (B₃N₃H₃) 等杂质气体的生成。LiAB 就是其中最典型的代表, 其理论储氢量为 13.7%, 开始放氢温度约为 91 °C, 且放氢速度快, 放氢过程无 B₃N₃H₃ 等杂质气体生成^[23,24]。

最近, 另一种与氨硼烷类似的硼氮基储氢材料胼硼烷 (N₂H₄BH₃, 简称 HB) 也引起了人们的注意^[25]。HB 的理论储氢量为 15.3%, 当以 5 °C/min 的速率加热升温时, 在约 60 °C 即发生析氢反应^[26]。和 AB 一样, HB 也同样面临着降低放氢温度和抑制杂质气体

生成的问题。Wu 等人^[27]采用金属替换法, 将 HB 和 LiH 机械球磨, 成功合成了 LiHB, 如反应式 1 所示。



LiHB 的理论储氢量为 11.6%, 初始析氢温度约为 50 °C, 当加热到 130 °C, 1 h 内可以释放出 9.3% 的 H₂^[28]。与此同时, Moury 等人^[29]合成出了一种与 WU 等人不同的 LiHB 晶体结构 (为方便区分, 称 WU 等人合成的高温相 LiHB 为 α -LiHB, 称 Moury 等人合成的低温相 LiHB 为 β -LiHB), 证实了 LiHB 的多相性, 即低温相 β -LiHB 为稳定相, 高温相 α -LiHB 为亚稳定相。然而, 关于 α -LiHB 和 β -LiHB 的稳定性和放氢机制目前还鲜有相关报道。因此, 本研究采用了基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势 (CASTEP 模块) 和数值轨道基组 (Dmol³ 模块) 计算方法, 研究了 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的晶体结构, 电子结构, 化学键特性, 氢原子解离能以及分子轨道, 为后续的实验和应用提供了一定的理论基础。

1 计算方法与模型

1.1 计算模型

LiAB 和 β -LiHB 均为正交晶系, 具有相同的空间群 (pbca), 国际序号为 61; α -LiHB 为单斜晶系, 其空间群为 P21/c, 国际序号为 14, 其晶体结构模型如图 1 所示。

1.2 计算参数

收稿日期: 2016-08-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51171156); 中央高校基本业务费专项资金 (XDJK2013C090)

作者简介: 王 杨, 男, 1990 年生, 硕士, 西南大学材料与能源学部, 重庆 400715, E-mail: wang1111@swu.edu.cn

本研究主要采用了基于密度泛函理论 (DFT)^[30] 的第一性原理计算方法和投影缀加平面波方法 (PAW)^[31], 并由 CASTEP^[32] 模块计算完成。整个计算过程使用了周期性边界条件, 电子间交换关联能选用了广义梯度近似(GGA)^[33] 下的 PBE 关联函数, 离子实和价电子间的相互作用由超软赝势 (USPP)^[34] 来实现, 原子赝势考虑的外层电子组态为: Li: $1s^2 2s^1$, N: $2s^1 2p^3$, B: $2s^2 2p^1$, H: $1s^1$ 。在波矢 K 空间中, 为确保作用在每个原子上的力和能量具有较好的收敛性, 布里渊区积分计算采用了 Monkhorst-Pack^[35] 的特殊 K 点求和, LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的 K 点选择分别为: $4 \times 2 \times 5, 5 \times 3 \times 3, 2 \times 3 \times 3$, 平面波截断能统一选用 520 eV。当系统内每个原子能量变化稳定在 10^{-5} eV 以内, 最大位移偏差小于 0.0001 nm; 且优化后作用在晶胞每个原子上的力小于 0.3 eV/nm, 晶胞剩余应力低于 0.05 GPa, 表明其达到收敛条件。此外, LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的分子轨道计算由 Dmol³ 模块完成^[36]。电子间交换关联能依旧采用了 GGA-PBE 函数, 局部基组采用双可计数的外加极化 (DNP)^[37]。最高占有分子轨道 (HOMO) 和最低未占有分子轨道 (LUMO) 的轨道能以及能隙由全电子方法计算得出^[38,39]。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 晶格参数的理论值和实验值如表 1 所示。由表 1 可知, 经 GGA 函数优化后的 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 晶格参数理论值与实验值误差较小, 表明该模型合理。常温下, LiAB 和 β -LiHB 均为正交晶体, LiAB 的晶格参数为 $a=0.71166$ nm, $b=1.40226$ nm, $c=0.51799$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; β -LiHB 的晶格参数为 $a=1.04006$ nm, $b=0.85098$ nm, $c=0.75353$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。在 LiAB/ β -LiHB 晶胞内, 中心金属离子 Li^+ 与 $[\text{NH}_2\text{BH}_3]^-/[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$ 配位, 形成四面体结构。 α -LiHB 是单斜晶体, 晶格参数为 $a=0.58513$ nm, $b=0.73796$ nm, $c=0.91834$ nm, $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta=121.0932^\circ$ 。

在 α -LiHB 晶胞内, 中心金属离子 Li^+ 与周围 4 个 $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]^-$ 配位, 形成正四面体结构。此外, 为方便区分 α -LiHB 和 β -LiHB 中的 2 个不同 N 原子, 我们把与 B 原子相连的 N 原子记为 N_1 , 与 N_1 相连的 N 原子记为 N_2 。

2.2 电子结构

图 2 为 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的能带结构, 由图可知, LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 价带最高点分别沿着 U-R, A-B, T-Y 方向, 导带最低点分别沿着 G-Z, B-D, G-Z 方向, 它们都不在同一点, 由此可知它们均为间接带隙。计算结果显示 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的禁带宽度分别为 4.094, 4.456 和 4.434 eV, 比一般的半导体要宽, 比 NH_3BH_3 (6.0 eV)^[41] 要窄, 且都属于宽能隙半导体。由于密度泛函理论常常低估半导体和绝缘体的禁带宽度以及计算理论本身缺陷, 故实际带隙可能会宽一些。

LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 总态密度 (DOS) 和分波态密度 (PDOS) 揭示了其能带结构中电子态的具体成分, 如图 3 所示。由于距离费米能级较远的区域对原子成键影响较小, 我们只讨论费米能级附近态密度分布情况。对 LiAB, 费米能级附近可分成 3 个区域: 在 -8~-5 eV 范围内, 主要由 B 原子的 s 轨道, N 原

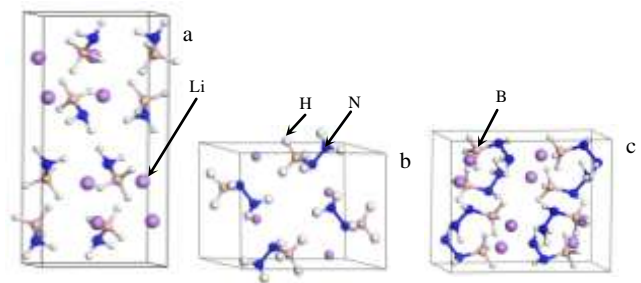


图 1 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 优化后的晶体结构
Fig.1 Optimized crystal structures of LiAB (a), α -LiHB (b) and β -LiHB (c)

表 1 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 晶格参数

Table 1 Lattice parameters of LiAB, α -LiHB and β -LiHB

Material		a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	V/nm^3
LiAB	Cal.	0.711663	1.402259	0.5179879	90	90	90	0.516919024
	Exp. ^[40]	0.711327	1.395058	0.5150287	90	90	90	0.5110850 (0.053)
α -LiHB	Cal.	0.58513	0.73796	0.91834	90	121.093	90	0.3395686
	Exp. ^[27]	0.58521	0.74655	0.88973	90	122.381	90	0.32832 (0.012)
β -LiHB	Cal.	1.0400633	0.8509767	0.7535273	90	90	90	0.666924132
	Exp. ^[29]	1.025182 (1.1)	0.847851 (1.0)	0.746891 (0.8)	90	90	90	-

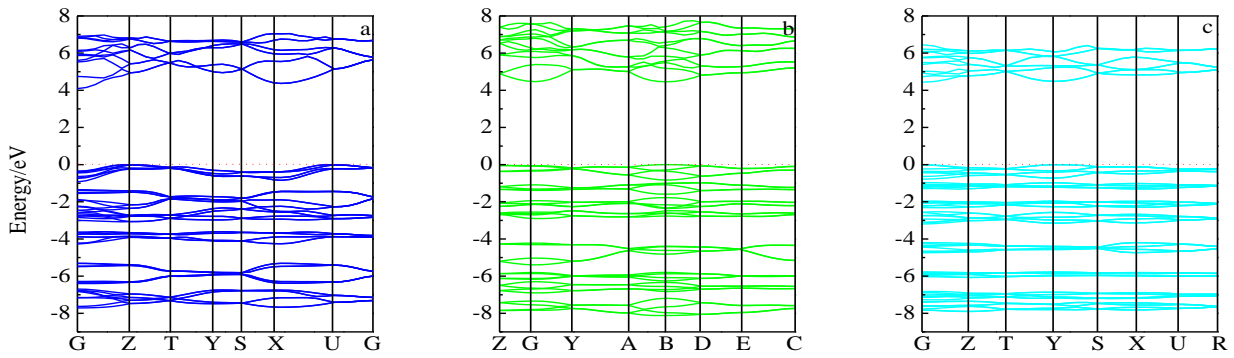


图 2 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的能带结构

Fig.2 Band structures of LiAB (a), α -LiHB (b) and β -LiHB (c)

子的 p 轨道和 H 原子的 s 轨道电子贡献；在 -5~0 eV 范围内，由 B, N 原子的 p 轨道以及 H 原子电子贡献；导带则主要是由 B 原子的 p 轨道电子和 H 原子的 s 轨道电子主导。

对 α -LiHB 而言，费米能级附近亦可划分成 3 个区域：在 -8~-4 eV 区域内，主要由 N_1 原子的 p 轨道， N_2 原子的 p 轨道和 H 原子的 s 轨道电子贡献，并伴随着 B 原子的 s 轨道，B 原子的 p 轨道以及 H(B) 原子 s 轨道电子的微小贡献，这表明在此区域主要是 N_1 -H, N_2 -H 成键，仅含有少量的 B-H 键；在 -4~0 eV 区域内，主要由 B, N_1 , N_2 原子的 p 轨道电子以及 H(B) 原子贡献，而 H(N) 原子几乎没有贡献；导带则主要由 B 原子的 p 轨道电子和 H(N) 原子贡献，N 原子的 p 轨道电子亦有微小贡献。另外， β -LiHB 和 α -LiHB 是不同的相，除 N_1 和 N_2 原子态密度在费米能级附近不同

外，其它原子态密度基本一致。显然，在费米能级附近， β -LiHB 中的 N_1 和 N_2 比 α -LiHB 中的 N_1 和 N_2 具有更多尖锐的峰。以上表明 β -LiHB 形成的 N-N 共价键比 α -LiHB 的 N-N 共价键更强。

2.3 化学键

LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的 B-H, B- N_1 , N_1 - N_2 , N-H 键长以及 H(B)⋯H(N) 最短距离, Li⋯B 最短距离如表 2 所示。LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 中 B-H 键的平均键长都为 0.124 nm。 α -LiHB 和 β -LiHB 的 B- N_1 , N_1 -H, N_2 -H 键长分别为 0.154, 0.103, 0.104 nm, LiAB 的 B- N_1 键长为 0.155 nm。以上表明, LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的键长基本一致。在 LiAB 和 β -LiHB 中, Li^+ 与 1 个 $[NH_2BH_3]^-/[N_2H_3BH_3]^-$ 成键, 与附近的 3 个 $[BH_3]$ 形成四面体结构, 其中 Li^+ 和 $H^\delta(B)$ 的最短距离分别为 0.20 和 0.199 nm。在 α -LiHB 中, Li^+ 与 1 个

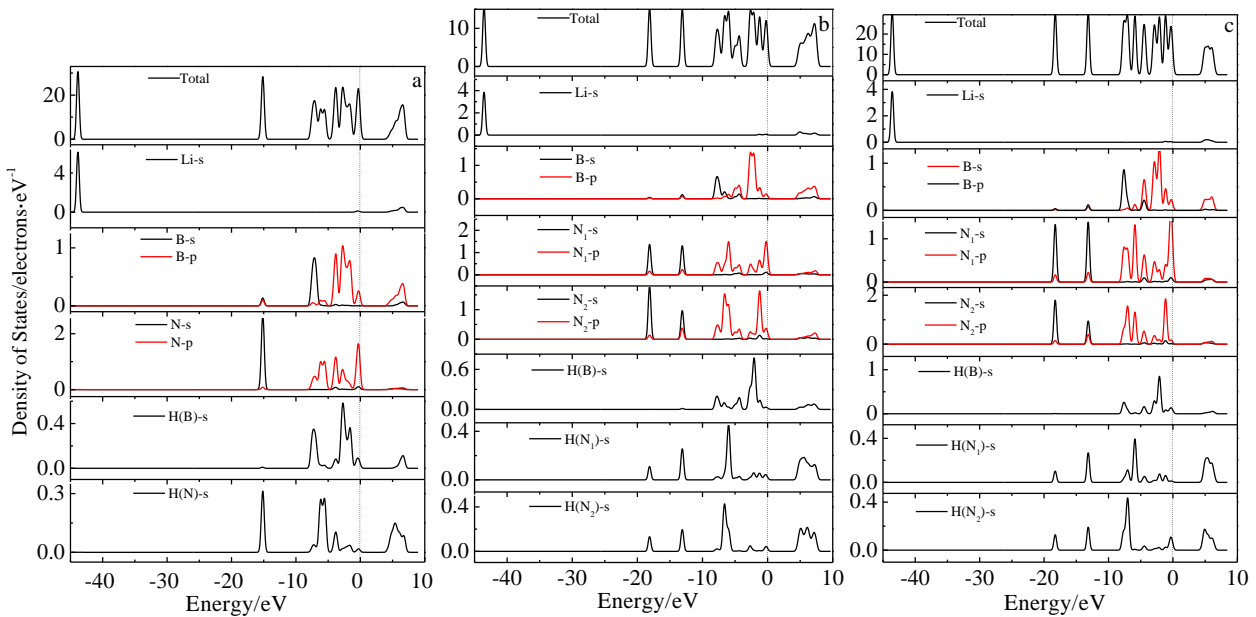


图 3 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的总态密度和偏态密度

Fig.3 Total and partial densities of states of LiAB (a), α -LiHB (b) and β -LiHB (c)

$[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]$ 成键,与附近的另外 3 个 $[\text{BH}_3]$ 形成四面体结构,其中 Li^+ 和 $\text{H}^\delta(\text{B})$ 的最短距离为 0.207 nm。 LiAB 和 $\beta\text{-LiHB}$ 的 $\text{Li}^+\cdots\text{H}^\delta(\text{B})_{\min}$ 明显小于 $\alpha\text{-LiHB}$,这很可能与 LiAB 和 $\beta\text{-LiHB}$ 为正交晶体, $\alpha\text{-LiHB}$ 为单斜晶体有关。另外, $\text{H}^\delta(\text{B})\cdots\text{H}^{\delta+}(\text{N})$ 最短距离是描述氨硼烷类化合物晶体稳定性的重要参数^[7]。由表 2 中, $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 的 $\text{H}^\delta(\text{B})\cdots\text{H}^{\delta+}(\text{N})_{\min}$ 分别为 0.202 和 0.206 nm,均小于 LiAB 的 $\text{H}^\delta(\text{B})\cdots\text{H}^{\delta+}(\text{N})_{\min}$ (0.224 nm)。此表明 $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 不如 LiAB 稳定, $\text{H}^\delta(\text{B})$ 和 $\text{H}^{\delta+}(\text{N})$ 更易结合,析出 H_2 。

表 3 中的 Mulliken 电荷和键布居反映了 LiAB , $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 的化学键类型和强度。在以上 3 种化合物中, $\text{H}(\text{B})/\text{H}(\text{N})$ 的 Mulliken 电荷几乎都为 $-0.16/0.36$,且 $\text{B-H}/\text{N-H}$ 的键布居数都约为 0.97/0.74,表明它们的 $\text{B-H}/\text{N-H}$ 类型和键强基本一致。在 LiAB 中, Li , B , N 原子的 Mulliken 电荷分别为 1.30, -0.36 , -1.05 ; Li-N , B-H , B-N 键布居分别为 0.12, 0.99, 0.65。在 $\alpha\text{-LiHB}$ 中, Li , B , N_1 , N_2 原子的 Mulliken 电荷分别为 1.24, -0.35 , -0.70 和 -0.79 ; Li-N , B-H , B-N_1 , $\text{N}_1\text{-N}_2$ 键布居分别为 0.08, 0.97, 0.70 和 0.48。尽管 $\beta\text{-LiHB}$ 和 $\alpha\text{-LiHB}$ 是 LiHB 不同的相,但是它们的 Mulliken 电荷和键布居基本一致。以上表明,较强的路易斯酸 (Li^+)更可能和较强的路易斯碱 (NH_2^-)形成离子键,而不是与较弱的路易斯碱 (BH_3)成键;并且, LiAB 中 Li 原子与 N 原子的结合, B 原子与 H 原子的结合均比 $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 中的紧密,而 LiAB 中 B 原子与 N 原子的结合却比 $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 中要弱。

2.4 氢原子解离能

储氢材料析氢温度是衡量析氢性能的重要标志,而析氢温度的微观量化可以通过氢原子解离前后整个体系的焓变来表征,因此我们分别计算了 LiAB , $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 不同位置上氢原子解离能的大小。为简化计算过程,氢原子解离能可以用方程式(2)直接计算。

$$\Delta E_{\text{H}} = E_{\text{coh}}[\text{MH}_{n-1}] + 0.5E_{\text{coh}}[\text{H}_2] - E_{\text{coh}}[\text{MH}_n] \quad (2)$$

其中 ΔE_{H} 为氢原子解离能, $E_{\text{coh}}[\text{MH}_{n-1}]$ 为 H 原子解离优化后整个体系的焓值, $E_{\text{coh}}[\text{H}_2]$ 为 H_2 的焓值, $E_{\text{coh}}[\text{MH}_n]$ 为原体系的焓值。

如表 4 所示, LiAB , $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 的 $\Delta E_{\text{H}(\text{B})}$ 分别为 1.73, 1.76, 1.79 eV, $\Delta E_{\text{H}(\text{N}_1)}$ 分别为 2.58, 2.09, 1.88 eV。显然, $\Delta E_{\text{H}(\text{B})}$ 均小于 $\Delta E_{\text{H}(\text{N}_1)}$,这表明在初始析氢阶段, B-H 键会优先于 N-H 键断裂。 $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 的 $\Delta E_{\text{H}(\text{N}_2)}$ 分别为 2.29 和 2.28 eV,均大于 $\Delta E_{\text{H}(\text{N}_1)}$,这表明 H-N_1 较 H-N_2 更容易断裂, H-N_1 在初始析氢状态起主导作用。在表 4 中,从低温相 $\beta\text{-LiHB}$ 中解离出 $\text{H}(\text{B})$ 和 $\text{H}(\text{N}_1)$ 原子所需消耗的能量明显低于高温相 $\alpha\text{-LiHB}$ 的对应值,所以低温相 $\beta\text{-LiHB}$ 对于高温相 $\alpha\text{-LiHB}$ 而言具有较高的析氢能力,即低温相较高温相更易于析氢,这与实验测得 LiAB , $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 初始析氢温度分别为 91, 50 和 40 °C的结果一致^[17, 28, 29]。

2.5 HOMO-LUMO

LiAB , $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 的析氢过程实质上是 $[\text{NH}_2\text{BH}_3]$ 或 $[\text{N}_2\text{NH}_3\text{BH}_3]$ 发生的分子内和分子间析氢反应,因此我们通过前线轨道理论(FMO)计算了它们各自的最高占据轨道(HOMO)和最低非占据轨道(LUMO),其结果如图 4 所示。 LiAB 中 $[\text{NH}_2\text{BH}_3]$ 的分

表 2 LiAB , $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 的部分键长及原子间距

Table 2 Selected bond length and interatomic distances in LiAB , $\alpha\text{-LiHB}$ and $\beta\text{-LiHB}$ (nm)

Bond length and distance	LiAB	$\alpha\text{-LiHB}$	$\beta\text{-LiHB}$
B-N_1	0.155	0.154	0.154
$\text{N}_1\text{-N}_2$	-	0.147	0.147
B-H_{mean}	0.124	0.124	0.124
$\text{N}_1\text{-H}_{\text{mean}}$	0.103	0.103	0.103
$\text{N}_2\text{-H}_{\text{mean}}$	-	0.104	0.104
$\text{Li}^+\cdots\text{H}^\delta(\text{B})_{\min}$	0.199	0.207	0.200
$\text{H}^\delta(\text{B})\cdots\text{H}^{\delta+}(\text{N})_{\min}$	0.224	0.202	0.206

表 3 LiAB , $\alpha\text{-LiHB}$ 和 $\beta\text{-LiHB}$ 的 Mulliken 电荷和键布居

Table 3 Mulliken charges and bond populations for LiAB , $\alpha\text{-LiHB}$ and $\beta\text{-LiHB}$

Material	Mulliken charges				Average overlap population				
	Li	B	N_1/N_2	$\text{H}(\text{B})/\text{H}(\text{N})$	Li-N	B-H	B-N_1	$\text{N}_1\text{-N}_2$	$\text{N}_1/\text{N}_2\text{-H}$
LiAB	1.30	-0.36	-1.05	$-0.16/0.33$	0.12	0.99	0.65	-	0.74
$\alpha\text{-LiHB}$	1.24	-0.35	$-0.70/-0.79$	$-0.16/0.36$	0.08	0.97	0.70	0.48	0.75/0.74
$\beta\text{-LiHB}$	1.24	-0.33	$-0.72/-0.79$	$-0.16/0.36$	0.07	0.97	0.67	0.48	0.75/0.74

表 4 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的氢原子解离能

Table 4 Hydrogen removal energies of LiAB, α -LiHB and β -LiHB

	LiAB	α -LiHB	β -LiHB
$\Delta E_{H(B)}/\text{eV}$	1.73	1.76	1.79
$\Delta E_{H(N_1)}/\text{eV}$	2.58	2.09	1.88
$\Delta E_{H(N_2)}/\text{eV}$	-	2.29	2.28

子轨道由[NH₂]和[BH₃]的分子轨道复合构成; α -LiHB和 β -LiHB中[N₂H₃BH₃]-的分子轨道则由[NH₂]⁻, [NH]²⁻和[BH₃]分子轨道复合构成。其中[NH₂]⁻, [NH]²⁻和[NH₃]是三角锥结构, 都属于 sp³ 杂化, 而[BH₃]是平面三角结构的缺电子体, 属于 sp² 杂化。

在图 4 中, LiAB 初态的 HOMO 主要由 N 原子和 H(B)原子的电子波函数构成, N 原子的 2p 轨道得到 1 个电子, 形成 π 轨道; LUMO 由 N 原子和 B 原子的电子波函数贡献。因此, LiAB 极可能是通过 H-N \cdots B 途径析氢。 α -LiHB 的初态 HOMO 由 N₁, N₂, H(N₁), H(N₂) 和 H(B) 原子的电子波函数构成; LUMO 则由 N₁, N₂, H(N₂)和 B 原子的电子波函数构成。由此可知, α -LiHB 极有可能通过 H-N₁ \cdots B 和 H-N₂ \cdots B 2 种途径析氢。 β -LiHB 的初态 HOMO 由 N₁ 和 2 个 H(B)原子的电子波函数构成; LUMO 由 N₁, N₂, H(N₂)和 B 原子的电子波函数构成, 这表明 β -LiHB 的析氢反应更倾向于 LiAB 的 H-N₁ \cdots B 途径。

LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的 HOMO-LUMO 能隙大小可以反映其化学稳定性, 如表 5 所示。LiAB 的

表 5 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的 HOMO 和 LUMO 能量

Table 5 HOMO and LUMO energies of LiAB, α -LiHB and β -LiHB (eV)

Material	HOMO	LUMO	HOMO-LUMO
LiAB	-7.715	-2.638	5.077
α -LiHB	-6.962	-2.038	4.924
β -LiHB	-6.865	-2.181	4.685

HOMO 能量为-7.715 eV, LUMO 能量为-2.638 eV, HOMO-LUMO 能量为 5.077 eV; α -LiHB 的 HOMO 能量为 -6.962 eV, LUMO 能量为 -2.038 eV, HOMO-LUMO 能量为 4.924 eV。虽然 α -LiHB 的 HOMO 和 LUMO 都比 LiAB 高, 但 HOMO-LUMO 能量却比 LiAB 低, 所以 LiAB 的化学稳定性比 α -LiHB 好。 β -LiHB 的 HOMO 能量为-6.865 eV, 小于 α -LiHB 的 HOMO 值; 而 β -LiHB 的 LUMO 能量为-2.181 eV, 大于 α -LiHB 的 LUMO 值; HOMO-LUMO 能隙为 4.685 eV, 小于 α -LiHB 的能隙, 这表明 α -LiHB 的化学稳定性比 β -LiHB 好。综上所述, LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的化学稳定性为 LiAB > α -LiHB > β -LiHB, 这与前面计算的氢原子解离能大小结果相一致。

3 结 论

1) 运用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 优化了 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的晶体结构, 计算了 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的能带结构, 态密度和化学键性质。

2) 经 GGA 函数优化后的 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 晶格参数与实验值相一致。LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 均为宽能带间接间隙半导体, 其禁带宽度分别为 4.094, 4.456 和 4.434 eV。B-H, N-H, N-N 键均为共价键, Li-N 键为离子键。与 Li⁺相邻的 H ^{δ +}(N₁) 在开始析氢阶段起主导作用, 低温 β -LiHB 较高温 α -LiHB 更易于析氢。 α -LiHB 可能是通过 H-N₁ \cdots B 和 H-N₂ \cdots B 2 种途径析氢, 而不是与 β -LiHB 和 LiAB 一样的单独的 H-N₁ \cdots B 析氢过程。HOMO-LUMO 能隙大小表明三者的化学稳定性为: LiAB > α -LiHB > β -LiHB, 为后续多相 LiHB 的制备提供了一定的理论基础。

参考文献 References

[1] Stephens F H, Pons V, Baker R T. *Dalton Transactions*[J], 2007, 25: 2613
 [2] Shore S G, Parry R W. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1955, 77(22): 6084

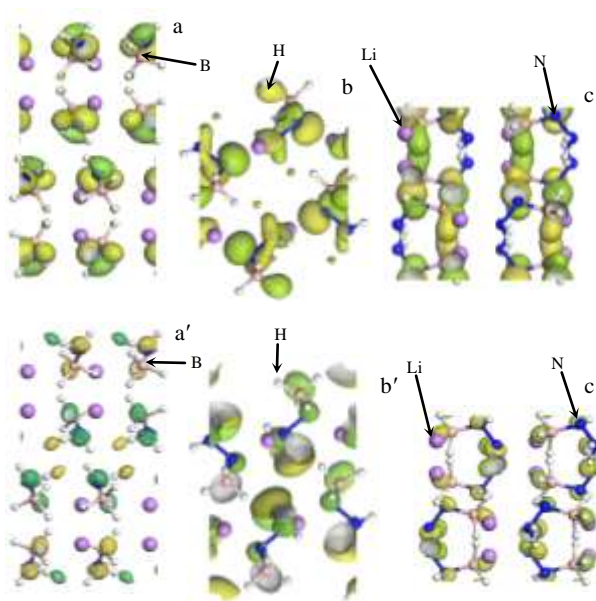


图 4 LiAB, α -LiHB 和 β -LiHB 的 HOMO 和 LUMO 轨道
 Fig.4 HOMO and LUMO orbitals of the LiAB (a, a'), α -LiHB (b, b') and β -LiHB (c, c')

- [3] Staubitz A, Robertson A P M, Manners I. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(7): 4079
- [4] Davis B L, Dixon D A, Garner E B *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2009, 48(37): 6812
- [5] Marder T B. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2007, 46(43): 8116
- [6] Nutt W R, McKee M L. *Inorganic Chemistry*[J], 2007, 46(18): 7633
- [7] Wu H, Zhou W, Yildirim T. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(44): 14 834
- [8] Ramzan M, Ahuja R. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(33): 17 351
- [9] Keaton R J, Blacquiere J M, Baker R T. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(7): 1844
- [10] Blaquiere N, Diallo-Garcia S, Gorelsky S I *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(43): 14 034
- [11] Stephens F H, Baker R T, Matus M H *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2007, 46(5): 746
- [12] Chandra M, Xu Q. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 159(2): 855
- [13] Bluhm M E, Bradley M G, Butterick R *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128(24): 7748
- [14] Himmelberger D W, Alden L R, Bluhm M E *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2009, 48(20): 9883
- [15] Gutowska A, Li L, Shin Y *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2005, 44(23): 3578
- [16] Chandra M, Xu Q. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 168(1): 135
- [17] Xiong Z, Yong C K, Wu G *et al.* *Nature Materials*[J], 2008, 7(2): 138
- [18] Lee S M, Kang X D, Wang P *et al.* *Chem Phys Chem*[J], 2009, 10(11): 1825
- [19] Xiong Z, Wu G, Chua Y S *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2008, 1(3): 360
- [20] Ramzan M, Silvearv F, Blomqvist A *et al.* *Physical Review B*[J], 2009, 79(13): 132 102
- [21] Lingam C, Babu K R, Tewari S P *et al.* *Journal of Computational Chemistry*[J], 2012, 33(9): 987
- [22] Bheema Lingam C, Ramesh Babu K, Tewari S P *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(38): 18 795
- [23] Yang Z, Wang Y, Liang J *et al.* *Materials Transactions*[J], 2011, 52(4): 651
- [24] Kang X, Fang Z, Kong L *et al.* *Advanced Materials*[J], 2008, 20(14): 2756
- [25] Hügler T, Kühnel M F, Lentz D. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(21): 7444
- [26] Moury R, Moussa G, Demirci U B *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2012, 14(5): 1768
- [27] Wu H, Zhou W, Pinkerton F E *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(6): 7531
- [28] Chua Y S, Pei Q, Ju X *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(21): 11 244
- [29] Moury R, Demirci U B, Ban V *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2014, 26(10): 3249
- [30] Kohn W, Sham L J. *Physical Review*[J], 1965, 140(4A): 1133
- [31] Blöchl P E. *Physical Review B*[J], 1994, 50(24): 17 953
- [32] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14(11): 2717
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters* [J], 1996, 77(18): 3865
- [34] Vanderbilt D. *Physical Review B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [35] Monkhorst H J, Pack J D. *Physical Review B*[J], 1976, 13(12): 5188
- [36] Delley B. *Theoretical and Computational Chemistry*[J], 1995, 2: 221
- [37] Delley B. *J Chem Phys*[J], 1990, 92: 508
- [38] Wang Q, Chen Y, Gai J *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(46): 18 264
- [39] Yuan P F, Sun Q, Jia Y *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(32): 18 315
- [40] Li W, Scheicher R H, Araújo C M *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(44): 19 089
- [41] Lingam C, Babu K R, Tewari S P *et al.* *Journal of Computational Chemistry*[J], 2011, 32(8): 1734

First-principles Calculations of Materials for Hydrogen Storage of $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ and LiNH_2BH_3

Wang Yang, Cheng Nanpu, Wang Qiang
(Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Based on the first-principles density functional theory, the crystal structures, band structures, densities of states and chemical bond properties of high-temperature phase (short for α -LiHB), low-temperature phase (short for β -LiHB) in $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ and LiNH_2BH_3 (short for LiAB) materials for hydrogen storage were studied. The calculated hydrogen removal energies show that $\text{H}^{\delta+}(\text{N}_1)$ adjacent to Li^+ plays a major role in the initial stage of dehydrogenation and low-temperature phase β -LiHB is easier to desorb hydrogen than high-temperature phase α -LiHB. Then, HOMO and LUMO calculated by Dmol³ indicate that dehydrogenation of α -LiHB is through $\text{H-N}_1\cdots\text{B}$ and $\text{H-N}_2\cdots\text{B}$, while that of β -LiHB and LiAB are only through $\text{H-N}_1\cdots\text{B}$. The energy gap of HOMO-LUMO suggests that chemical stability order of LiAB, α -LiHB and β -LiHB is: $\text{LiAB} > \alpha\text{-LiHB} > \beta\text{-LiHB}$. All the researches provide a theoretical basis for the synthesis of polyphase LiHB in some way.

Key words: first-principles; hydrogen storage materials; crystal structures; hydrogen removal energies; HOMO-LUMO

Corresponding author: Wang Qiang, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, P. R. China, E-mail: wysnu@swu.edu.cn