

过渡金属掺杂对 LiNH_2 释氢性能影响的第一性原理研究

宁 华, 彭雯琦, 肖 萌, 郭 进

(广西大学, 广西 南宁 530004)

摘 要: 运用第一性原理和密度泛函理论(DFT)的平面波赝势(PW-PP)方法, 计算研究了过渡金属 M ($=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$) 替代 LiNH_2 中的部分 Li 原子对 LiNH_2 的晶体结构、结合能、电子结构和空位形成能的影响。结果表明, 部分 Li 原子被替代后, $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ 材料的稳定性均降低, 同时 N-H 键能变弱且容易断裂, 可释放出 H 原子。计算得到 $\text{Li}(M)\text{NH}_2/M$ ($=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$) 的空位形成能分别为 1.365、0.829、0.486 和 -0.079 eV。过渡金属元素 M 替代 Li 原子导致 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ 解离 H 原子的能量降低, 使得其释氢性能得到提高, 其中 $\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$ 材料比 $\text{Li}(\text{V})\text{NH}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn})\text{NH}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Co})\text{NH}_2$ 材料的释氢性能要强。

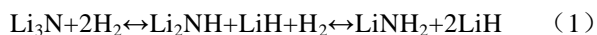
关键词: 第一性原理; LiNH_2 ; 结合能; 电子结构; 态密度

中图分类号: TG139+.7; O469

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2228-06

众所周知, 储氢材料是未来社会最理想的能源材料之一, 其中固体储氢材料因理论储氢量大, 引起了全球研究者极大的关注。目前具有很高的可逆吸放氢量(10.4%, 质量分数, 下同)的 Li-N-H 储氢材料是当前的研究热点。Chen^[1]等人研究认为, 该储氢过程由以下两步可逆反应构成:



从左到右, 其第 1 步反应的放氢温度达到 320°C , 反应焓变为 -148 kJ/mol, 理论储氢量为 3% ; 第 2 步反应的放氢温度低于 200°C , 反应焓变为 -44.5 kJ/mol, 理论储氢量为 6.5%。然而人们研究发现, LiNH_2 与 LiH 的混合物因操作温度高和动力学性能差而阻碍了其成为实用车载储氢材料。因此, 为了降低 Li-N-H 体系反应的吸/放氢温度及改善其储氢性能, 研究人员近年来在实验和理论上对其进行了多方面的大量研究。在实验上, 人们发现通过添加过渡金属, 过渡金属氧化物, 过渡金属氯化物等催化剂可以改善 Li-N-H 储氢材料的释氢性能。早期, Ichikawa^[2,3]等人对 LiNH_2 与 LiH 以 1:1 的摩尔比混合时分别添加 1 mol% 的 Fe、Co、Ni、 VCl_3 、 TiCl_3 等微粒进行机械球磨发现, 添加 TiCl_3 的储氢材料的放氢性能最好。在 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 温度范围内添加 TiCl_3 微粒材料的放氢量达到 5.5%~6%。随后, Yao^[4]等人采用 Mn、V、 MnO_2 和 V_2O_5 分别添加到

LiNH_2 或 LiNH_2 与 LiH 混合物中球磨 4 h 的方法, 并使用光谱与差热分析发现, 添加 Mn、V、 MnO_2 和 V_2O_5 微粒可以加快 LiNH_2 的分解, 但是对 LiNH_2 与 LiH 混合物, 上述微粒的加入对其释氢性能影响不大。最近, Nayeboossadri^[5]等人采用 LiNH_2 与 LiH 以 1:1.2 的摩尔比混合后分别添加 BN、TiN 和 TiCl_3 微粒进行球磨发现, BN 和 TiN 只与 LiNH_2 的表面起反应, 而 TiCl_3 的添加可提高 Li-N-H 材料的释氢性能。

在理论上, Liu^[6]等人运用密度泛函理论, 采用 Ti、Mg、Ni 过渡金属元素替代 LiNH_2 中的部分 Li 原子来探究过渡金属对 LiNH_2 储氢材料性能的影响。他们研究发现, Ti、Mg 替代部分 Li 原子使得 LiNH_2 的 N-H 键变弱以及 H 原子更容易发生扩散。随后, Wang^[7]等人采用第一性原理计算方法研究了 Ti、Cr、Fe、Ni 过渡金属替代 LiNH_2 中的部分 Li 原子的情况。他们的计算结果表明, 过渡金属元素替代部分 Li 原子使得 LiNH_2 储氢材料的反应焓降低和热力学性能提高。

目前, 人们对 Mg、Ti、Cr、Fe、Ni 过渡金属替代 LiNH_2 中的部分 Li 原子的储氢材料进行了系统的理论研究。探究更多过渡金属替代 Li-N-H 储氢材料中 Li 原子的问题, 包括对其晶体结构、电子结构和热力学稳定性的影响。本研究运用密度泛函理论(DFT)的平面波赝势(PW-PP)方法, 计算研究了过渡金属 M ($=\text{Ti}, \text{V}$,

收稿日期: 2014-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(51071054, 51271061); 广西理工中心重点项目(LGZX201202)

作者简介: 宁 华, 女, 1982 年生, 博士, 副教授, 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004, 电话: 0771-3237386, E-mail: ninghua996@163.com

Mn, Co)替代 LiNH₂ 中的部分 Li 原子的问题, 分析讨论了过渡金属的加入对 LiNH₂ 的晶体结构、结合能、电子结构和空位形成能的影响以及相关的物理特性。

1 计算方法与模型

1.1 计算方法

采用基于密度泛函理论^[8,9]的平面波赝势方法, 选择广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的 PBE 泛函描述交换相关能^[10-12]。使用超软赝势(Ultrasoft Pseudopotentials)^[13]处理原子核及内层电子与价电子的相互作用势。通过 Materials Studio 计算程序包中的 CASTEP^[11]模块对晶体进行结构优化和电子总能计算。平面波的截止能取为 340 eV, 简约布里渊区 K 点采用 Monkhor-Pack^[14]方法选取, LiNH₂ 络合物的 K 点选取为 6×6×2, Li(M)NH₂ 的 K 点设置为 4×4×2, M (M=Ti, V, Mn, Co)金属单质的 K 点则选取为 12×12×12。在进行结构优化时采用 BFGS 方法获得局域最稳定结构, 其相应的收敛判据为: 总体能量变化小于 1.0×10⁻⁵ eV/atom, 原子受力小于 0.005 eV nm/atom, 自洽迭代收敛能量为 1.0×10⁻⁶ eV/atom, 公差偏移低于 0.0001 nm, 应力偏差不大于 0.05 GPa。

1.2 晶体结构及模型

LiNH₂ 络合物储氢材料的空间群为 $I\bar{4}$ (No.84), 具有体心立方结构(图 1a 所示), 其晶格参数为 $a=b=0.5037$ nm, $c=1.0278$ nm, 体积为 0.260 77 nm³。根据 X 射线衍射所得的实验数据^[15]可知, Li 原子有 3 种占位, 分别为 2a(0, 0, 0)、2c(0, 0.5, 0.25)和 4f(0, 0.5, 0.0083)占位。N 原子有 1 种占位, 即 8g 位(0.2263, 0.2493, 0.1140)。H 原子有 2 种占位, 分别为 8g 位置(0.2331, 0.1237, 0.1931)和(0.4073, 0.3440, 0.1177)。

选取 Li₈N₈H₁₆ 结构来模拟 LiNH₂ 的晶体结构。该结构由 8 个 LiNH₂ 结构单元构成, 总共有 32 个原子。

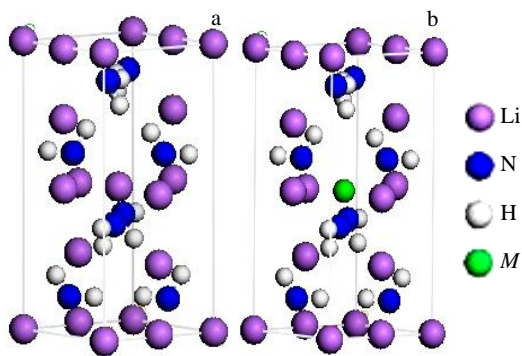


图 1 晶胞模型

Fig.1 Cell models: (a) LiNH₂ and (b) Li(M)NH₂ (M=Ti, V, Mn, Co)

随后采用过渡金属 M (M=Ti, V, Mn, Co)分别替代 LiNH₂ 络合物晶胞中 Li 的 2a(0, 0, 0)位置, 过渡金属占位分数比为 1/8, 即采用 Li₇(M)N₈H₁₆ 结构(如图 1b)来研究过渡金属替代对 LiNH₂ 储氢材料的影响。在计算结构优化中允许所有的原子弛豫。

2 结果与讨论

2.1 结构优化

表 1 给出了 Li(M)NH₂ (M=Li, Ti, V, Mn, Co)的晶胞参数计算值与实验值。结果显示, 计算 LiNH₂ 的晶胞参数与实验值符合很好。计算得到的晶胞参数 a 和 b 相对于实验值大~1.3%, 参数 c 则大~1.1%。采用 Ti、V、Mn、Co 替代 LiNH₂ 晶胞中的 Li 原子 2a(0, 0, 0)位置后, 发现 Ti 与 V 的替代使得 Li(M)NH₂ 晶胞的 a 、 b 、 c 参数均有不同幅度的伸长, 晶胞体积也发生了明显变化。然而, Mn 和 Co 原子的替代则使得 Li(M)NH₂ 晶胞的 a 、 b 参数略有缩短, c 轴略有伸长, 晶胞体积增大。认为导致结构参数和体积的变化是由替代原子不同半径造成的。

2.2 结合能

晶体的结合能是指将自由的原子(离子或分子)结合成晶体时所释放的能量, 可以用来表征晶体的键的强度, 并分析材料的稳定性。晶体的结合能采用下列公式计算:

$$E_b = (E_N - E_0) / N \quad (2)$$

其中, E_b 为晶体的结合能, E_N 为组成晶体的 N 个原子在自由状态下的能量, E_0 为晶体的总能量, N 为该晶体中所含的原子数。

表 2 给出了 Li(M)NH₂ (M=Ti, V, Mn, Co)储氢材料的总能与结合能计算值。从表 2 分析发现, LiNH₂ 的结合能比 Li(M)NH₂ 化合物的结合能要高~0.2 eV。采用 Ti、V、Mn、Co 替代 LiNH₂ 中部分 Li 原子使得对应储氢材料的结合能减少, 表明了 Li(M)NH₂ 化合物

表 1 Li(M)NH₂ (M=Li, Ti, V, Mn, Co) 晶胞参数的计算值与实验值

Table 1 Experimental and calculated values of the cell parameters for Li(M)NH₂ (M=Li, Ti, V, Mn, Co)

Compound	a /nm	b /nm	c /nm	Cell volume/nm ³
LiNH ₂ (exp.) ^[15]	0.503 7	0.503 7	1.027 8	0.260 77
LiNH ₂ (cal.)	0.510 6	0.510 6	1.039 5	0.270 97
Li(Ti)NH ₂ (cal.)	0.526 1	0.528 3	1.079 9	0.300 233
Li(V)NH ₂ (cal.)	0.513 8	0.513 6	1.088 9	0.287 395
Li(Mn)NH ₂ (cal.)	0.508 9	0.508 9	1.071 4	0.277 480
Li(Co)NH ₂ (cal.)	0.508 8	0.508 8	1.044 4	0.270 374

表 2 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li, Ti, V, Mn, Co}$) 的总能与结合能计算值
 Table 2 Calculated total and binding energies of $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li, Ti, V, Mn, Co}$)

Compound	Total energy/eV	Binding energy/eV atom ⁻¹
LiNH_2	-3957.754	4.649
$\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$	-5367.153	4.478
$\text{Li}(\text{V})\text{NH}_2$	-5739.651	4.448
$\text{Li}(\text{Mn})\text{NH}_2$	-4415.898	4.421
$\text{Li}(\text{Co})\text{NH}_2$	-4806.142	4.451

晶体的稳定性降低以及化学活性的增强。

2.3 态密度

为了更好地理解过渡金属元素替代 LiNH_2 中部分 Li 原子对 LiNH_2 储氢材料电子结构的影响, 计算了 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li, Ti, V, Mn, Co}$) 总态密度及分波态密度。

图 2 给出了 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li, Ti, V, Mn, Co}$) 总态密度和分波态密度。对于 LiNH_2 材料, 如图 2a 所示, 总态密度和分波态密度主要分布在 3 个区域。第 1 个区域在相对费米面约 3 eV 以上的范围, 体系中 Li-2s

轨道和 H-1s 轨道之间的杂化起主导作用。在低一点的区域, 靠近费米面能量范围内, 原子间的主要杂化为 Li-2s 轨道和 N-2p 轨道之间的作用。在第 3 个区域, 相对费米面 -7~-4.5 eV 能量范围内, N-2p 轨道与 H-1s 轨道相互作用强烈。说明在相对费米面能量比较低的范围, H 原子与 N 原子间轨道杂化较强, 而 Li 原子与 N 原子和 H 原子之间的杂化现象比较弱。可知在 LiNH_2 结构中, N-H 成键态较 Li-N、Li-H 的成键态要稳定。

对于 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Ti, V, Mn, Co}$) 体系, 如图 2b, 2c, 2d, 2e), 发现过渡金属元素替代部分 Li 原子所对应的态密度图在相对费米面约 -3.6~-1.7 eV 和 -7~-4.5 eV 能量范围内, N-2s 轨道、N-2p 轨道和 H-1s 轨道对体系总态密度的贡献比替代前有明显的减弱, 同时成键峰向远离费米能级的深势阱方向偏移。其中 $\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$ 的偏移最大 (图 2b)。

对于 $\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$ (见图 2b), 明显地发现总态密度和分波态密度中 Li、N 和 H 原子的轨道均向相对费米面低能量的方向移动, 从而引起了总态密度中成键峰向相对费米面低能量方向的移动。其中 $\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$ 总态密度的最大峰值相对于替代前 LiNH_2 的总态密度的最大峰值下降约 2 eV。如图 2b 所示, $\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$ 体系

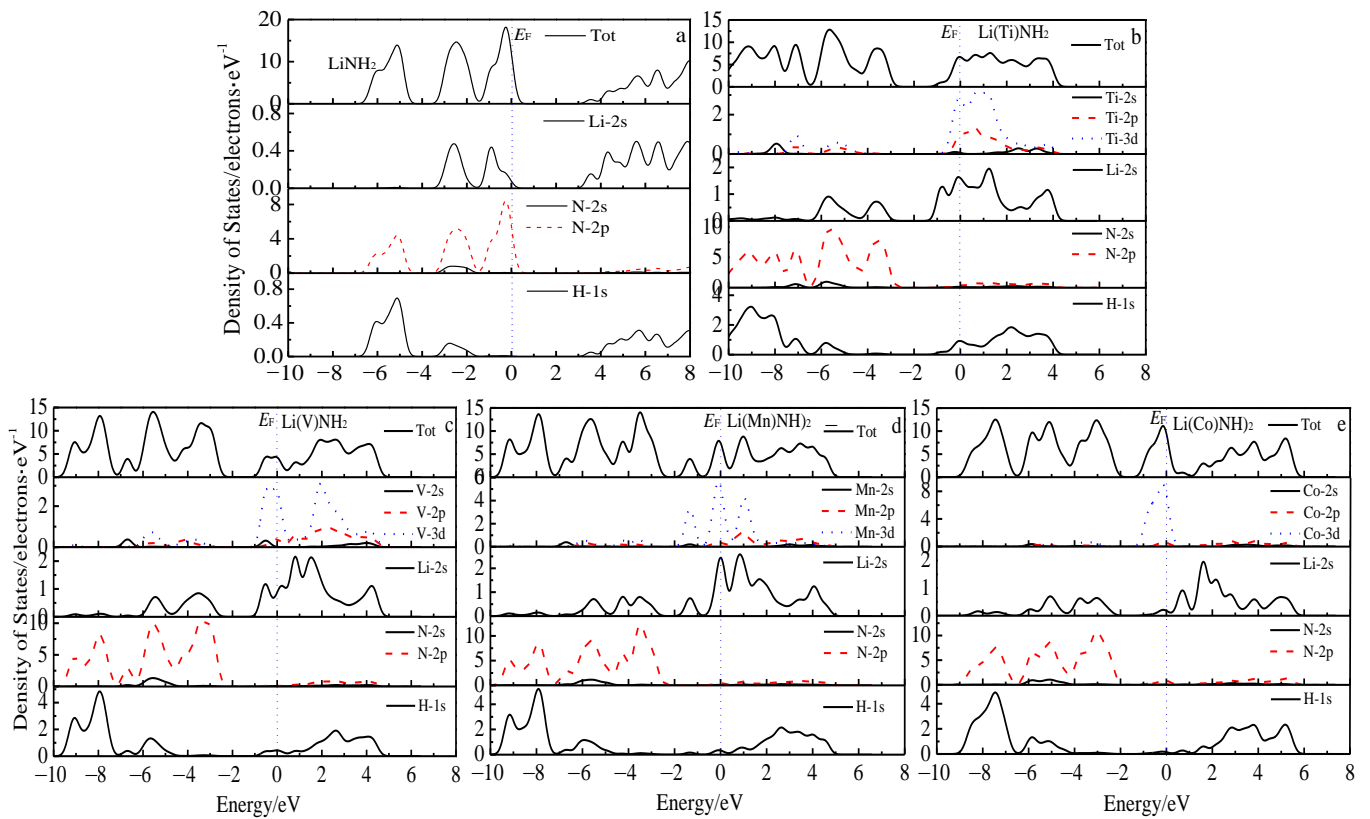


图 2 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li, Ti, V, Mn, Co}$) 总态密度和分波态密度图

Fig.2 Total and partial density of states of $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li, Ti, V, Mn, Co}$): (a) LiNH_2 , (b) $\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$, (c) $\text{Li}(\text{V})\text{NH}_2$, (d) $\text{Li}(\text{Mn})\text{NH}_2$, and (e) $\text{Li}(\text{Co})\text{NH}_2$

材料的总态密度和分波态密度主要分布在 2 个区域, 并显现出明显的金属特性。第 1 个区域在费米面附近, Ti-3d 轨道、Li-2s 轨道以及 H-1s 轨道杂化起主要作用。第 2 个区域在相对于费米面约 -1.7eV 以下能量范围, Ti-3d 轨道、Li-2s 轨道和 N-2p 轨道之间的杂化比较强烈, 分波态密度图显示采用 Ti 替代部分 Li 会使 Li、N、H 原子在体系中形成 Li-N 离子键与 N-H 共价键的电子数减少。进一步分析发现, 在费米能级以下, Ti-3d/2p 轨道和 H-1s 轨道的杂化分布范围较 Li-2s 轨道和 H-1s 轨道杂化范围要宽, 说明在 $\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$ 结构中, Ti 和 H 原子之间的相互作用较 Li 和 H 原子之间的作用要强。同时 Ti 的替代使得 $\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$ 体系中 N-2p 和 H-1s 原子的轨道杂化程度减少以及 N-H 键能减弱。减弱的 N-H 键能使得 N-H 键容易断裂, 从而释放出游离的 H 原子。

对于 $\text{Li}(\text{V})\text{NH}_2$, 总态密度和分波态密度(见图 2c) 显示, V-3d 轨道在费米面附近与 Li-1s 轨道杂化强烈。说明 $\text{Li}(\text{V})\text{NH}_2$ 材料显现出明显的金属特性。在费米面以下, V 原子轨道与 N 原子和 H 原子轨道杂化较少, 表明 V 与 H、N 原子之间的相互作用很弱。

对于 $\text{Li}(\text{Mn})\text{NH}_2$, 总态密度和分波态密度(见图 3d) 显示, Mn-3d 轨道在费米面附近同样与 Li-1s 轨道杂化强烈。 $\text{Li}(\text{Mn})\text{NH}_2$ 材料显现出金属性。Mn 原子轨道在费米能级以下与其它原子轨道间的相互作用很小, 说明材料中 Li-Mn 键能最强。

对于 $\text{Li}(\text{Co})\text{NH}_2$, 总态密度和分波态密度(见图 2d) 显示, Co-3d 原子轨道在费米面零级附近有明显的峰值。与其它 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ 材料相比, $\text{Li}(\text{Co})\text{NH}_2$ 的金属性最强。发现 Co 原子轨道在费米能级以下, 与其它原子轨道间的相互作用很小, 说明 Co 与 H、N 原子之间的相互作用不强。

2.4 电荷密度和密里根布局分析

讨论 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ 系统的电子结构能进一步理解过渡金属的加入对 LiNH_2 电子结构的影响。计算了 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ 系统的电荷密度图。图 3 给出了 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$) 材料的电荷密度。由图 3 可知, 在 LiNH_2 中(见图 3a), Li 原子和 N 原子之间的电荷分布较 N 原子与 H 原子之间的电荷分布要少, 表明 N 原子与 H 原子间的相互作用较强, 而 Li 原子与 N 原子间的相互作用相对较弱。对于 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$) 储氢材料, 其电荷密度图显示 M ($M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$) 原子与 N 原子间存在大量的电荷分布(见图 3b, 3c, 3d, 3e), 说明 M ($M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$) 原子与 N 原子之间的相互作用强烈。因此, 发现过渡元素替代 LiNH_2 中部分 Li 原子减弱了体系中 N-H 间原子作用力, N 原子与过渡金属原子作用明显。为了进一步分析 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$) 体系中替代金属元素近邻原子之间的成键类型与强度, 表 3 给出了 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ 体系中原子间键长和密里根电荷分布的相关数据。表 3 所示 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ 中 N2-H4、N4-H7 (见图

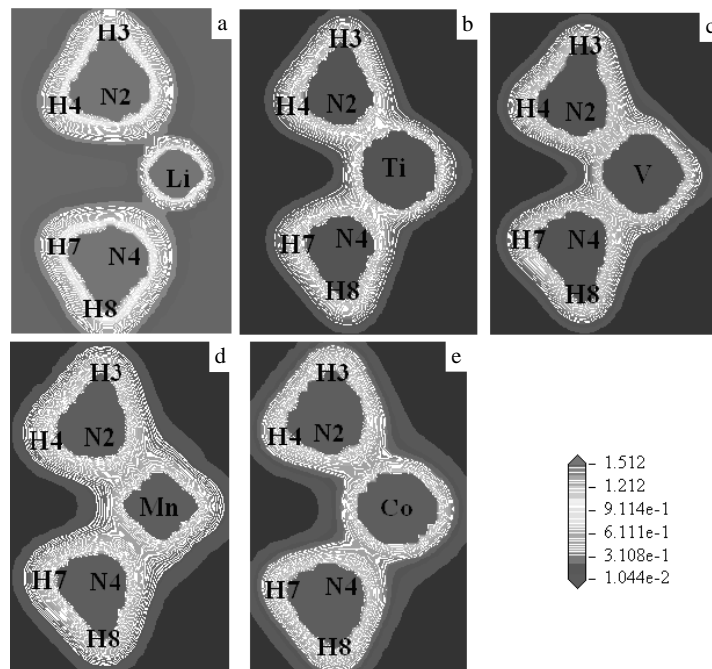


图 3 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$) 的电荷等密度图

Fig.3 Contour maps of the electron density of $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M=\text{Li}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$): (a) LiNH_2 , (b) $\text{Li}(\text{Ti})\text{NH}_2$, (c) $\text{Li}(\text{V})\text{NH}_2$, (d) $\text{Li}(\text{Mn})\text{NH}_2$, and (e) $\text{Li}(\text{Co})\text{NH}_2$

表 3 Li(M)NH₂(M=Li, Ti, V, Mn, Co) 的密里根电荷分析和原子间键长

Table 3 Mulliken overlap population analysis and bond distances in Li(M)NH₂ (M=Li, Ti, V, Mn, Co) systems

Compound	Mulliken population			Bond distance		
	N2-H4	N4-H7	M-N4	N2-H4	N4-H7	M-N4
LiNH ₂	0.76	0.75	0.06	1.036	1.037	2.095
Li(Ti)NH ₂	0.67	0.68	0.58	1.053	1.049	2.013
Li(V)NH ₂	0.74	0.68	0.50	1.043	1.055	2.002
Li(Mn)NH ₂	0.73	0.74	0.47	1.041	1.042	2.009
Li(Co)NH ₂	0.72	0.75	0.35	1.080	1.075	2.204

3) 的密里根布局数均为正值, N2-H4、N4-H7 间形成较强的共价键。过渡金属替代部分 Li 原子后, 发现体系中 N2-H4、N4-H7 间的密里根电荷分布较未替代前 (LiNH₂) 有明显的减小, 同时其相应的键长增大。这表明过渡金属元素替代 LiNH₂ 的 Li 原子使得晶体中 N-H 键变弱, 导致 N-H 键容易断裂。其中 Ti 元素的替代使得 Li(Ti)NH₂ 体系中的 N-H 键最弱。因此可以得到 Ti 元素替代 LiNH₂ 材料的 Li 原子可使 N-H 键容易断裂放出 H 原子, 从而有效地完成释氢的过程。

2.5 空位形成能

为了探究过渡金属元素替代 LiNH₂ 材料中部分 Li 原子对 LiNH₂ 储氢性能的影响, 采用下列公式计算储氢材料释放一个 H 原子的空位形成能^[7]:

$$\Delta E(H) = E_{\text{tot}} - E_{\text{vac}}(H) - \frac{1}{2} E(H_2) \quad (3)$$

式中, $\Delta E(H)$ 为 H 原子的空位形成能, E_{tot} 为 Li(M)NH₂ 的总能量, $E_{\text{vac}}(H)$ 为 Li(M)NH₂ 的 H 原子空位总能量, $E(H_2)$ 为 H₂ 的能量。

图 4 给出了 Li(M)NH₂ (M=Li, Ti, V, Mn, Co) 不同材料释放一个 H 原子所形成的空位形成能。发现 Ti、V、Mn 元素替代后, Li(M)NH₂ 材料的 H 空位形成能均为正值, 说明其相应的释氢过程是放热反应, H 原子容易释放。而 Li、Co 元素替代后, Li(M)NH₂ 材料的空位形成能为负值, 表明其过程是一个吸热反应, 系统需要外界给予一定的能量才可以实现 H 的释放。此外过渡金属 M(M=Li, Ti, V, Mn, Co) 的替代, 使得新材料中 H 原子解离所需要的能量要远远低于 LiNH₂ 材料。这说明 Li(M)NH₂ 释氢性能比 LiNH₂ 要高。其中 Li(Ti)NH₂ 的空位形成能最大, 表明 Ti 替代部分 Li 原子作为 Li-N-H 配合物储氢材料的催化剂是最佳的。这一结论与文献[2, 3, 5]所得到的结果一致。

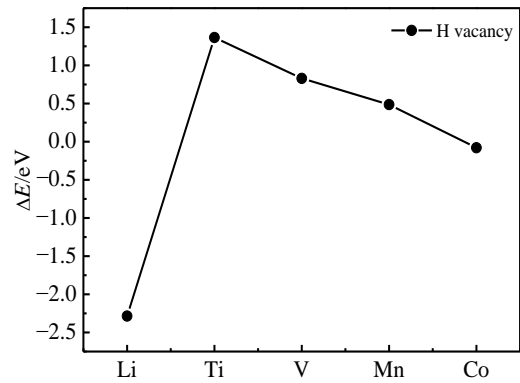


图 4 Li(M)NH₂(M=Li, Ti, V, Mn, Co) 的 H 空位形成能
Fig.4 Energies of hydrogen vacancy formation for Li(M)NH₂ (M=Li, Ti, V, Mn, Co)

3 结 论

1) 过渡金属的替代降低了 LiNH₂ 材料的结合能和稳定性。同时 Li(M)NH₂ 材料中 N-H 键的键强变弱, N-H 键更容易断裂放出游离的 H 原子。

2) 4 种替代金属中, Ti 元素的催化作用最强。过渡金属元素替代 LiNH₂ 中的部分 Li 原子后, Li(M)NH₂ 结构解离 H 原子的能量出现降低, 且材料释氢能力得到提高。其中过渡金属 Ti 作为 Li-N-H 配合物储氢材料的催化剂效果最好。

参考文献 References

[1] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z *et al.* *Nature*[J], 2002, 420(6913): 302
 [2] Ichikawa T, Isobe S, Hanada N *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2004, 365: 271
 [3] Ichikawa T, Hanadab N, Isobeb S *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2005, 404: 435
 [4] Yao J H, Shang C, Aguey-Zinsou K F *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2007, 432: 277
 [5] Nayebossadri S, Aguey-Zinsou K F, Guo Z X. *J Hydrogen Energ*[J], 2011, 36: 7920
 [6] Liu G L, Zhang G Y, Zhang H *et al.* *Chin Phys B*[J], 2011, 20(3): 38 801
 [7] Wang Q, Chen Z, Yu W *et al.* *Ind Eng Chem Res*[J], 2010, 49: 5993
 [8] Clark S J, Segall M D, Pickard C J *et al.* *Z Kristallogr*[J], 2005, 220: 567
 [9] Hohenberg P, Kohn W. *Phys Rev*[J], 1964, 136: 864
 [10] Marlo M, Milman V. *Phys Rev B*[J], 2000, 62: 2899

- [11] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77: 3865
- [12] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1997, 78: 1396
- [13] Trail J R, Needs R J. *J Chem Phys*[J], 2005, 122: 14 112
- [14] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*[J], 1976, 13: 5188
- [15] Von H, Jacobs R J. *Z Anorg Allg Chem*[J], 1972, 391: 271

Influence of Transition Metal Doping on the Dehydrogenation Ability of LiNH₂ Hydrogen Storage Materials by the First-Principles

Ning Hua, Peng Wenqi, Xiao Meng, Guo Jin
(Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The transition metal M (Ti, V, Mn, Co) substituting for parts of Li in the LiNH₂ hydrogen storage materials have been studied by plane wave pseudopotential methods based on the first principles and the density functional theory. The crystal and electronic structure, binding energy, and H vacancy formation energy for Li(M)NH₂/ M (=Ti, V, Mn, Co) were calculated. Results show that the stability of the Li(M)NH₂ and the bond strength between N and H atoms are reduced when the Li atoms of LiNH₂ are partially replaced by the Ti, V, Mn, or Co atoms. The best effect is got by Ti doping. The calculated vacancy formation energy of Li(M)NH₂ is 1.365, 0.829, 0.486, and -0.079 eV for M =Ti, V, Mn and Co, respectively. It is found that the decreased dissociation energy of H is obtained by Ti, V, Mn, Co substitution to Li of LiNH₂, showing the improvements of the dehydrogenation ability for Li(M)NH₂. The effect of Ti is better as a catalyst than that of V, Mn, and Co.

Key words: first-principles; LiNH₂; binding energy; electronic structure; density of states

Corresponding author: Guo Jin, Ph. D., Professor, College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China, Tel: 0086-771-3237386, E-mail: guojin@gxu.edu.cn