• 研究论文 •

LiBH₄-X (X=O, F 和 Cl)体系解氢性能的第一原理计算

李 闯^{*,a,b} 周惦武^a 彭 平^b 万 隆^b

(^a 湖南大学汽车车身先进设计制造国家重点实验室 长沙 410082)

(^b 湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082)

摘要 采用基于密度泛函理论的第一原理方法, 计算了LiBH₄-X (X=O, F 和 Cl)体系的晶体与电子结构及解氢性能. 生成热和H原子解离能的计算结果表明: O原子掺杂优先占据LiBH₄间隙位, F置换氢原子位, 而Cl则取代BH₄单元; O, F和Cl掺杂的LiBH₄体系结构稳定性发生变化, 其中O提高体系解氢效果明显, 而F和Cl掺杂受H原子区域环境的影响. 态密度、Mulliken电子占据数和电子密度的分析结果表明: B—H之间较强的共价键是LiBH₄结构稳定、解氢困难的电子结构根源, O, F和Cl对LiBH₄解氢能力影响主要是掺杂改变了H的s态与B的sp态的杂化特性、以及BH₄单元与Li的成键作用.

关键词 第一原理计算; LiBH₄; 解氢能力; 电子结构

First-Principles Calculation on Dehydrogenating Properties of LiBH₄-X (X=O, F, Cl) Systems

Li, Chuang^{*,a,b} Zhou, Dianwu^a Peng, Ping^b Wan, Long^b

(^a State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082)

(^b School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract Crystal structure, electronic structure and dehydrogenation properties of LiBH₄-X (X=O, F, Cl) system have been studied by first-principles calculation based on density functional theory (DFT). The results of heat of formation and hydrogen removal energy showed that O atom prefers to occupy the interstitial site, F atom replaces for H atom, while Cl atom substitutes the BH₄ unit. H atoms from the LiBH₄-O system can be easily released compared with LiBH₄ doped F and Cl atom. The dehydrogenation properties of LiBH₄ doped F and Cl were affected by the H atoms regional environment. After analysing the densities of states (DOS), Mulliken populations and the charge distribution, it was found that the effect of O, F and Cl on the dehydrogenation properties of LiBH₄ may attribute to the changes of the orbital hybridization of H s and B sp and the bond characteristics between BH₄ unit and Li atom.

Keywords first-principles calculation; LiBH₄; dehydrogenation property; electronic structure

随着化石能源等不可再生资源的逐渐枯竭和环境污染的日益严重, 开发一种替代化石能源的清洁能源是一个紧迫的任务. 氢能作为洁净能源载体成为被关注的焦点. 储氢材料是氢能利用技术所需的关键材料之

一, 近年来国内外众多研究人员为发展高性能储氢材料开展了广泛的研究. 衡量储氢材料性能的两个重要参数是储氢量和吸放氢动力学^[1]. LiBH₄ 理论储氢量(18.4%, 质量分数)大于国际能源署(IEA)确定未来新型储氢材料

* E-mail: lichuang4795@163.com

Received July 4, 2011; revised August 30, 2011; accepted September 5, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51071065) and the Autonomous Subject of State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body (No. 71075003).

国家自然科学基金(No. 51071065)和湖南大学汽车车身先进设计制造国家重点实验室自主课题(No. 71075003)资助项目.

的标准 5.0%, 其作为储氢材料进行应用很具诱惑力, 然而 LiBH_4 在 380°C 以上才开始分解, 并且在 600°C 以下只释放出一半的氢^[2]. 分解的最终产物 LiH 和 B 在 600°C 的氢气环境中, 35 MPa 压力下保持 12 h 或在 727°C , 15 MPa 超过 10 h 的条件下才形成 LiBH_4 ^[3,4]. 由于需要十分苛刻的温度/压力条件, 限制了其实际应用.

为改善 LiBH_4 较差的解氢动力学, 目前部分工作集中在向体系内加入少量氧化物和金属卤化物^[5,6]. Yu 等^[7]实验发现: 氧化物改善 LiBH_4 解氢性能的效果比较显著, 其顺序依次为 Fe_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , SiO_2 , 其中解氢效果最好的 $\text{LiBH}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合物开始解氢的温度在 100°C 以下, 并且在 200°C 以下可以释放质量分数 w 为 6 的氢. Au 等^[8,9]实验发现: 氧化物(TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , SnO_2)也显著降低 LiBH_4 的分解温度; 但金属卤化物对 LiBH_4 解氢作用存在差异, 如 TiCl_3 , TiF_3 , AlF_3 和 ZnF_2 可降低 LiBH_4 的分解温度, 而 MgF_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 和 FeCl_3 的效果不明显. 分析上述实验结果, 不难发现, O, F 和 Cl 掺杂对 LiBH_4 体系解氢能力产生了一定影响, 其中 O 掺杂提高 LiBH_4 解氢性能明显, 而 F 和 Cl 掺杂提高解氢效果受体系区域环境或其它因素的影响.

目前理论研究的文献报道较少关注 O, F 和 Cl 等掺杂原子在 LiBH_4 中的占位及其对体系解氢能力的影响, 为此本文作者采用基于密度泛函理论的第一原理计算方法, 首先采用生成热考察了掺杂时 O, F 和 Cl 在 LiBH_4 中的优先占位情况, 接着用 H 原子解离能对 LiBH_4 体系的解氢能力进行了评估, 然后基于体系掺杂前后电子结构的改变, 探讨了掺杂改善 LiBH_4 体系解氢性能的微观机理, 研究结果期望为设计新型储氢材料提供理论指导.

1 计算模型与方法

LiBH_4 晶体结构中各原子坐标^[10]: Li: (0.1602, 0.25, 0.1116), B: (0.30279, 0.25, 0.42941), H(1): (0.399, 0.25, 0.5627); H(2): (0.3912, 0.25, 0.290), H(3): (0.2138, 0.046, 0.4312), LiBH_4 空间群为 $Pnma(\text{No.62})$. 确定掺杂原子 O, F 和 Cl 在 LiBH_4 中的占位情况时, 考虑了五种情况, 即三种不等价 H 原子位置[H(1), H(2), H(3)], 间隙位(坐标为(0.5, 0.5, 0.5)和 BH_4 单元. 对 O 和 F 而言, 由于原子半径小, 没有考虑取代 BH_4 单元情形. 本文计算时采用 LiBH_4 的 $1 \times 2 \times 1$ 超胞, 如图 1 所示, 含有 8 个 LiBH_4 分子, 共有 48 个原子.

计算采用基于密度泛函理论的 CASTEP (Cambridge serial total energy package)软件包^[11], 势函数采用倒易空间表述的超软(ultrasoft)赝势^[12], 交换关

图 1 LiBH_4 超胞中原子位置示意图

Figure 1 Atomic positions schemes in the LiBH_4 supercell

联能采用广义梯度近似 GGA 中的 PW91 关系式^[13]. 采用周期性边界条件, 晶体波函数由平面基组展开. 动能截断点取 300.0 eV . Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点网格数取 $2 \times 2 \times 2$. 总能计算采用自洽迭代(SCF)方法, 自洽计算时应用 Pulay 密度混合法并应用基集修正^[14,15]. 计算前先用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)^[16] 方法对模型的晶体结构进行几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构. 体系优化时, 总能量的收敛值取 $1.0 \times 10^{-5}\text{ eV/atom}$, 每个原子上的力低于 $0.03\text{ eV/\AA}$, 公差偏移小于 $1.0 \times 10^{-3}\text{ \AA}$, 应力偏差小于 0.05 GPa .

2 结果分析与讨论

2.1 平衡晶格常数与键长

LiBH_4 , bcc-Li 和 $\alpha\text{-B}$ 的平衡晶格常数与自由分子 H_2 , O_2 和 F_2 的键长如表 1 所示. 由表可知 LiBH_4 平衡晶格常数 a , b 和 c 分别为: 7.245 , 4.363 和 $6.793\text{ \AA}$, 与 Filinchuk 等^[10]的实验值 ($a=7.141$, $b=4.431$ 和 $c=6.748\text{ \AA}$)十分接近. bcc-Li 平衡晶格常数与实验值^[17]符合得很好. B 有三种同素异形体, 与 β 三方和四方结构的 B 比较, α 三方结构的 B 更稳定^[17,18], 本文计算 α 三方结构 B

表 1 计算模型的晶格常数与键长

Table 1 Lattice parameters and bond length of models

Model	Lattice parameters/bond length/ $\text{\AA}$		
		This work	Exp.
LiBH_4	a	7.245	7.141 ^[10]
	b	4.363	4.431
	c	6.793	6.748
bcc-Li	a	3.500	3.491 ^[17]
	a	4.842	4.91 ^[17]
	c	12.357	12.57
H_2	$d_{\text{H-H}}$	0.750	0.741 ^[17]
O_2	$d_{\text{O-O}}$	1.225	1.207 ^[19]
F_2	$d_{\text{F-F}}$	1.422	1.424 ^[20]

的平衡晶格常数 a 和 c 分别为 4.842 和 12.357 Å, 与实验值($a=4.91$ 和 $c=12.57$ Å)比较接近^[17]. 自由 H₂ 分子的键长 0.75 Å 与实验值^[17] (0.741 Å)较吻合, 与实验值的误差为 1.08%. O₂ 的键长为 1.225 Å 与实验值(1.207 Å)很接近^[19], 误差为 1.47%. F₂ 分子的键长为 1.422 Å, 与 Yin 等^[20]的计算值(1.424 Å)符合的很好. 上述结果表明: 本文所选计算模型、计算条件与计算参数均合适. 本文计算的 Cl₂ 分子键长为 1.997 Å.

2.2 元素占位

为考察 O, F 和 Cl 在 LiBH₄ 中的优先占位情况, 采用如下公式(1)~(3)计算 LiBH₄ 超胞模型平均每个原子的生成热(ΔE)^[21]:

$$\Delta E_{\text{inter}} = [E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{32}\text{X}) - 8E(\text{Li}) - 8E(\text{B}) - 32/2E(\text{H}_2) - 1/2E(\text{X}_2)]/49 \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{X-H}} = [E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{31}\text{X}) - 8E(\text{Li}) - 8E(\text{B}) - 31/2E(\text{H}_2) - 1/2E(\text{X}_2)]/48 \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{X-BH}_4} = [E(\text{Li}_8\text{B}_7\text{H}_{28}\text{X}) - 8E(\text{Li}) - 7E(\text{B}) - 28/2E(\text{H}_2) - 1/2E(\text{X}_2)]/44 \quad (3)$$

其中 X 代表 O, F 和 Cl 原子. ΔE_{inter} , $\Delta E_{\text{X-H}}$ 和 $\Delta E_{\text{X-BH}_4}$ 分别是 X 原子占据间隙位, 取代 H 原子和 BH₄ 单元后体系平均每个原子的生成热. $E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{32}\text{X})$, $E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{31}\text{X})$ 和 $E(\text{Li}_8\text{B}_7\text{H}_{28}\text{X})$ 则是相应超胞的总能量. $E(\text{Li})$ 和 $E(\text{B})$ 分别是 bcc-Li 和 α 三方结构 B 平均每个原子的能量. $E(\text{X}_2)$ 是自由分子 O₂, F₂ 和 Cl₂ 的总能量, 生成热的计算结果如表 2 所示.

表 2 O, F 和 Cl 掺杂 LiBH₄ 体系的生成热

Table 2 Heats of formation of O, F and Cl atom occupies different positions in LiBH₄ (eV/atom)

X	X-H(1)	X-H(2)	X-H(3)	X-inter	X-BH ₄
O	-0.4498	-0.4499	-0.4494	-0.4893	—
F	-0.4561	-0.4574	-0.4561	-0.3822	—
Cl	-0.4223	-0.4223	-0.4268	-0.3623	-0.4717

从表 2 可见, 计算的生成热均为负值, 表明 O, F 和 Cl 掺杂后, LiBH₄ 均为稳定结构. 从取代 H [H(1), H(2) 和 H(3)]原子来看, 按 Cl, O, F 掺杂的顺序, 生成热越来越负, 表明 F 原子最优先取代 H 原子, 其次是 O, 而 Cl 最难取代 H 原子; 从占据间隙位来看, 生成热则按 Cl, F, O 的顺序递减, 说明 O 原子优先占据间隙位, 其次 F, 而 Cl 最难占据间隙位.

进一步分析, 对 O 而言, 取代 3 种不等价 H 原子 LiBH₄ 体系的生成热值相差不大, 而占据间隙位时, 生

成热为 -0.4893 eV/atom, 其值最负, 表明 O 占据间隙位时 LiBH₄ 体系结构最稳定; 对 F 而言, 取代 H 原子中 H(2)位时, 体系结构最稳定, 与 Yin 等^[20]通过计算发现当掺杂 F 时, F 倾向取代 LiBH₄ 中 H 原子的结果相符. 对 Cl 而言, 取代三种不等价 H 原子位置[H(1), H(2), H(3)], 占据间隙位和取代 BH₄ 单元时, LiBH₄ 体系的生成热分别为: -0.4223, -0.4223, -0.4268, -0.3623, -0.4717 eV/atom, 其中占据间隙位时, 生成热负值最小, 结构最不稳定, 而取代 BH₄ 单元时, 生成热最负, 结构最稳定, 表明 Cl 掺杂时最易取代 BH₄ 单元, 与 Arnbjerg 等^[22]发现当 LiCl 和 LiBH₄ 反应时, Cl 取代 BH₄ 单元的结果吻合.

由以上分析可知, O, F 和 Cl 掺杂 LiBH₄ 时, O 优先占据 LiBH₄ 间隙位, F 置换氢原子位, 而 Cl 则取代 BH₄ 单元.

2.3 晶体几何结构

O, F 和 Cl 掺杂元素在 LiBH₄ 中坐标位置的变化, 如表 3 所示[注: Cl 原子替代一个 BH₄ 单元, 取 BH₄ 单元中心的 B(2)原子的坐标]. 发现对于掺杂原子 O, 与间隙位 (0.5, 0.5, 0.5)比较而言, 其原子坐标在结构优化以后变化较大, 偏离了中心位置. 而对 F 和 Cl, 与被替代 H(2) 和 BH₄ 单元[B(2)]相比, 掺杂原子的坐标变化不大.

表 3 掺杂原子在 LiBH₄ 中的坐标

Table 3 Coordinates of doped atoms

	Inter	O	H(2)	F	B(2)	Cl
x	0.5	0.582	0.413	0.399	0.820	0.821
y	0.5	0.420	0.123	0.126	0.123	0.126
z	0.5	0.454	0.261	0.261	0.0872	0.0784

比较 O, F 和 Cl 原子掺杂 LiBH₄ 前后体系原子间距离的变化, 发现当 O 原子掺杂时, O 向 B(3)(图 1)所在的 BH₄ 单元移动, 夺取 H(5)原子与之成键, O—H(5)的键长为 0.978 Å, 与水分子中的 O—H 键键长 0.971 Å 很接近, 而 B(3)-H(5)的距离则由 1.223 变为 2.079 Å. B(3)原子的坐标变化不大, 但剩余的其它 3 个 H 原子却排列在远离 O 原子的一边, O—B(3)的距离则由 1.828 Å 缩短为 1.518 Å. O 和 B 原子的共价键半径分别为 0.73 和 0.82 Å, 其和为 1.55 Å, 比 O—B(3)的距离略长, 由此可知, O 和 B 原子之间有微弱的共价键. 当 F 原子掺杂时, F 与最近邻的 H(3), Li(1)和 B(1)原子之间的距离在掺杂前分别为 1.993, 1.966 和 1.228 Å, 掺杂后, 相应的距离分别为 2.211, 2.000 和 1.514 Å, F 掺杂导致与其最近邻的原子间的距离都变长. 当 Cl 掺杂时, 掺杂原子 Cl 与最近邻的 H(2), B(1)和 Li(1)之间的距离也发生了变化. 掺杂前分别为 3.274, 4.338 和 2.350 Å, 掺杂后分别为 3.309, 4.390

和 2.417 Å, 在 Cl 原子掺杂后距离比掺杂前略有增大。

2.4 H 原子解离能

H 原子解离能可以衡量体系解氢的难易程度, 其大小表示解氢过程中体系所需吸收的能量, 即 H 原子解离能值越小, 则体系结构稳定性越差, 对应解氢能力越强。为此本文在考虑掺杂原子优先占位以及导致掺杂体系晶体几何结构改变的基础上, 采用公式(4)~(7)通过计算 LiBH₄ 体系 H 原子解离能考察 O, F 和 Cl 掺杂对 LiBH₄ 结构稳定性的影响:

$$\Delta E = E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{31}) + 1/2E(\text{H}_2) - E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{32}) \quad (4)$$

$$\Delta E = E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{31}\text{O}) + 1/2E(\text{H}_2) - E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{32}\text{O}) \quad (5)$$

$$\Delta E = E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{30}\text{F}) + 1/2E(\text{H}_2) - E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{31}\text{F}) \quad (6)$$

$$\Delta E = E(\text{Li}_8\text{B}_7\text{H}_{27}\text{Cl}) + 1/2E(\text{H}_2) - E(\text{Li}_8\text{B}_7\text{H}_{28}\text{Cl}) \quad (7)$$

式(4)~(7)中: $E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{32})$, $E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{32}\text{O})$, $E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{31}\text{F})$ 和 $E(\text{Li}_8\text{B}_7\text{H}_{28}\text{Cl})$ 分别是没有元素掺杂和有 O, F 和 Cl 原子掺杂的超胞的总能量。 $E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{31})$, $E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{31}\text{O})$, $E(\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{30}\text{F})$ 和 $E(\text{Li}_8\text{B}_7\text{H}_{27}\text{Cl})$ 则分别是相应的超胞失去一个 H 原子的总能量。计算结果如图 2 所示。图中所示为单个氢原子解离能的平均值, 不同氢原子解离能数据如表 4 所示。

图 2 氢原子解离能比较

Figure 2 Comparison of hydrogen removal energy

由图 2 可知, LiBH₄ 未掺杂时, 解离单个氢原子需要吸收能量 2.495 eV; O 掺杂后, H 原子解离能为 2.339 eV, 明显减少, 表明体系结构稳定性变差, 对应解氢能力增强, 较好解释了 O 掺杂明显改善 LiBH₄ 解氢性能的实验结果^[7,8]; 而对 F 和 Cl 而言, H 原子解离能分别为 2.521 和 2.490 eV, 与 LiBH₄ 未掺杂相比较, 变化不大, 表明 F 和 Cl 掺杂对 LiBH₄ 结构稳定性影响并不明显, 这可以解释 Au 等^[9]发现 MgF₂, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ 和 FeCl₃ 改善 LiBH₄ 解氢效果不明显的实验结果。

由于 Au 等^[8,9]实验还发现 F 和 Cl 掺杂(如 TiCl₃,

TiF₃, AlF₃ 和 ZnF₂)降低 LiBH₄ 的分解温度, 为此本文进一步考察了 LiBH₄ 体系 H 原子周围区域环境的影响, H 原子解离能的计算结果如表 4 所示(注: 表中 H(1), H(2), H(3), H(4), H(5), H(6)原子如图 1 所示)。其中, 对于 O 原子掺杂的 LiBH₄, H(5)是与 O 成键的原子, H(4)是离 O 原子最近邻的 BH₃ 上的原子, H(6)和 H(1)是离 O 原子最近邻和次近邻的其它 BH₄ 上的原子; 对于 F 原子掺杂的 LiBH₄, H(3)和 H(1)是最近邻和次近邻的氢原子, H(5)是与 F 原子最近邻的其它 BH₄ 单元上氢原子; 对于 Cl 原子掺杂的 LiBH₄, H(2)是最近邻的氢原子。其它氢原子是掺杂原子的近邻原子。

表 4 O, F 和 Cl 掺杂后与未掺杂时氢原子解离能对比

Table 4 Hydrogen removal energies of pure LiBH₄ and doped O, F and Cl

	Hydrogen removal energy/eV			
	LiBH ₄	LiBH ₄ -O	LiBH ₄ -F	LiBH ₄ -Cl
H(1)	2.494	2.439	2.549	2.493
H(2)	2.517	2.393	—	2.523
H(3)	2.452	2.389	2.531	2.442
H(4)	2.517	2.411	2.518	2.504
H(5)	2.494	1.909	2.486	2.485
H(6)	2.494	2.494	—	—

由表 4 可见, O 掺杂后, 体系不同区域环境 H 原子解离能均降低, O 掺杂有利 LiBH₄ 解氢; 而对 F 和 Cl 而言, 对体系解氢影响存在差异, 解离单个 H(1)原子, F 掺杂时解离氢原子需要吸收能量与未掺杂相比增多, 不利于 LiBH₄ 解氢, Cl 掺杂时氢原子解离能变化不大; 解离单个 H(2)原子, 由于 F 取代的是 H(2)原子, 所以未给出对应体系吸收能量, Cl 掺杂需要吸收能量 2.523 eV, 与未掺杂 2.517 eV 相比, 增多 0.006 eV, Cl 掺杂对 LiBH₄ 解氢不利; 解离单个 H(3)或 H(4)原子, F 掺杂时, 超胞解离氢原子需要吸收的能量与未掺杂时相比均增多, 不利 LiBH₄ 解氢, Cl 掺杂时使得氢原子解离能减少, 有利于 LiBH₄ 解氢; 进一步分析 LiBH₄ 解离单个 H(5)原子的情形, 发现: F 和 Cl 掺杂时超胞需要吸收的能量分别为 2.486, 2.485 eV, 与未掺杂时需要吸收的能量 2.494 eV 相比, 分别减少 0.008, 0.009 eV, 表明在一定区域环境, F 和 Cl 掺杂也均能提高 LiBH₄ 体系的解氢能力, Au 等^[8,9]实验发现 F 和 Cl 掺杂(如 TiCl₃, TiF₃, AlF₃ 和 ZnF₂)降低 LiBH₄ 的分解温度, 可能归因于 H 原子区域环境等方面因素的影响。

2.5 电子结构

为分析掺杂元素对 LiBH₄ 解氢性能影响的电子机制, 本文计算了掺杂前后 LiBH₄ 的总态密度(DOS)和分

图3 掺杂 LiBH_4 (a), LiBH_4 (b), $\text{LiBH}_4\text{-O}$ (c), $\text{LiBH}_4\text{-F}$ (d) 和 $\text{LiBH}_4\text{-Cl}$ (e) 的态密度
Figure 3 DOS of LiBH_4 doped atoms (a), LiBH_4 (b), $\text{LiBH}_4\text{-O}$ (c), $\text{LiBH}_4\text{-F}$ (d) and $\text{LiBH}_4\text{-Cl}$ (e)

波态密度(PDOS). 如图3所示, 对成键有贡献的电子能量都集中在 $0 \sim -8.0$ eV 范围内[图3(a)].

进一步分析图3(b), 可以看到, 对 LiBH_4 而言, 电子轨道的共价杂化主要是较强的 H 的 s 态与 B 的 sp 态杂化, B—H 之间这种较强的共价键特征正是 LiBH_4 结构稳定、解氢困难的电子结构根源. 对于 O 掺杂 LiBH_4 而言, H(s), B(s) 和 B(p) 之间的杂化特性发生了较大改变, 由于 O 原子的参与, 在 $-4.0 \sim -6.0$ eV 范围内出现了 1 个新的成键峰, 来源于 H(s), B(s), B(p) 和 O(p) 的价电子贡献; 在 $0 \sim -4.0$ eV 范围内, H(s), B(p) 和 O(p) 之间存在一定的杂化共振, 在 -3.0 eV 附近形成一个赭带隙[见图3(c)所示的 B-sp DOS], H(s), B(s) 和 B(p) 之间参与杂化的电子态减少, 杂化强度明显减弱. 对于 F 掺杂 LiBH_4 而言, H(s), B(s) 和 B(p) 之间的杂化特性也发生了一定改变, 由于 F 的参与, LiBH_4 体系在 $-3.0 \sim -4.0$ eV 范围内也出现了一个新的成键峰, 来源于 H(s), B(s), B(p) 和 F(p) 的价电子贡献, H(s), B(s) 和 B(p) 之间参与杂化的电子态减少, 杂化强度有所减弱. 对于 Cl 掺杂 LiBH_4 而言, 虽然体系有 Cl 参与, 但在 $0 \sim -8.0$ eV

范围内没有新的成键峰出现, 相对于没有掺杂的 LiBH_4 , H(s), B(s), B(p) 和 Cl(p) 之间的杂化特性引起态密度的改变不很明显.

上述分析表明: O, F 和 Cl 对 LiBH_4 解氢能力影响主要是掺杂改变了 H 的 s 态与 B 的 sp 态的杂化特性, 其中 O 掺杂导致 H(s), B(s) 和 B(p) 之间的杂化特性改变最大, 并且 B—H 之间的共价键减弱最明显, 因此 O 掺杂提高 LiBH_4 体系解氢效果明显, 而 F 和 Cl 掺杂解氢效果不显著, 受到 H 原子区域环境等方面因素的影响.

表5是 LiBH_4 掺杂前后 Mulliken 电子占据数的计算结果. 对 LiBH_4 而言, 由 Li 原子向 BH_4 单元产生了电荷转移, 体系中转移电荷总数约为 1.49; O, F 和 Cl 掺杂后, 转移电荷总数依次为 1.40, 1.38 和 1.25. 表明掺杂后 O, F 和 Cl 导致 Li 与 BH_4 之间离子键作用减弱. 进一步分析, 发现 LiBH_4 掺杂前, BH_4 单元中 B 从周围原子得电子, 总数大约为 0.91, 而 O, F 和 Cl 掺杂后, B 得电子数分别为: 0.31, 0.36, 0.91, 其中 O, F 掺杂, B 得电子数减少明显, 这是因为 O 和 F 原子电负性较大, 得电子能力较强. LiBH_4 掺杂前 BH_4 单元中的 H 原子也是得电子的,

表 5 LiBH_4 掺杂前后 Mulliken 电子占据数
Table 5 Mulliken electronic populations of pure LiBH_4 and doped O, F and Cl

		s	p	Total	Charge/e
LiBH_4	H(2)	1.17	0	1.17	-0.17
	B	1.00	2.91	3.91	-0.91
	Li	1.51	0	1.51	1.49
$\text{LiBH}_4\text{-O}$	O	1.83	5.12	6.96	-0.96
	B	0.93	2.38	3.31	-0.31
	H	0.56	0	0.56	0.44
	Li	1.60	0	1.60	1.40
$\text{LiBH}_4\text{-F}$	F	1.95	5.65	7.60	-0.60
	B	0.95	2.41	3.36	-0.36
	H	1.13	0	1.13	-0.13
	Li	1.62	0	1.62	1.38
$\text{LiBH}_4\text{-Cl}$	Cl	1.97	5.85	7.82	-0.82
	B	1.00	2.91	3.91	-0.91
	H	1.15	0	1.15	-0.15
	Li	1.75	0	1.75	1.25

在 O 掺杂后, O 最近邻的 H 原子失电子数为 0.44, F 和 Cl 掺杂使最近邻的 H 原子得电子数减少。

图 4 为 LiBH_4 掺杂前后的电子密度图。不难发现: 掺杂前, LiBH_4 中 B—H 之间存在强烈的成键作用, 而 BH_4 单元与 Li 之间没有共用电子, 形成强烈的离子键 [图 4(a)]。O, F 和 Cl 掺杂后 [图 4(b)~图 4(d)], BH_4 单元与 Li 之间有部分共用电子, 说明离子键减弱。

图 4 LiBH_4 (a), $\text{LiBH}_4\text{-O}$ (b), $\text{LiBH}_4\text{-F}$ (c) 和 $\text{LiBH}_4\text{-Cl}$ (d) 的电子密度图

Figure 4 Charge distribution of LiBH_4 (a), $\text{LiBH}_4\text{-O}$ (b), $\text{LiBH}_4\text{-F}$ (c), and $\text{LiBH}_4\text{-Cl}$ (d)

3 结论

(1) 生成热的计算结果表明: O 原子优先占据 LiBH_4

中的间隙位, F 置换氢原子位, 而 Cl 则取代 BH_4 单元。

(2) H 原子解离能计算结果表明: O, F 和 Cl 掺杂的 LiBH_4 体系结构稳定性发生变化, 其中 O 掺杂提高体系解氢效果明显, 而 F 和 Cl 掺杂的 LiBH_4 体系 H 原子解离能受氢原子区域环境的影响。

(3) B—H 之间较强的共价键是 LiBH_4 结构稳定、解氢困难的电子结构根源, O, F 和 Cl 对 LiBH_4 解氢能力影响主要是掺杂改变了 H 的 s 态与 B 的 sp 态的杂化特性、以及 BH_4 单元与 Li 之间的成键作用。

References

- Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353.
- Züttel, A.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C. *J. Power Sources* **2003**, *118*, 1.
- Orimo, S.-I.; Nakamori, Y.; Kitahara, G.; Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.; Züttel, A. *J. Alloys Compd.* **2005**, *404*~406, 427.
- Züttel, A.; Borgschulte, A.; Orimo, S.-I. *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 823.
- Guo, W. W.; Niu, J. P. *Mater. Rev.* **2009**, *23*, 299 (in Chinese).
(郭威威, 牛建平, 材料导报, **2009**, *23*, 299.)
- Fang, Z. Z.; Kang, X. D.; Wang P. *Prog. Chem.* **2009**, *21*, 2212 (in Chinese).
(方占召, 康向东, 王平, 化学进展, **2009**, *21*, 2212.)
- Yu, X. B.; Grant, D. M.; Walker, G. S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17945.
- Au, M.; Walters, R. T. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10311.
- Au, M.; Jurgensen, A. R.; Spencer, W. A.; Anton, D. L.;

- Pinkerton, F. E.; Hwang, S.-J.; Kim, C.; Robert, C.; Bowman, J. J. *Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18661.
- 10 Filinchuk, Y.; Chernyshov, D.; Cerny, R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10579.
- 11 Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2717.
- 12 Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- 13 Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- 14 Hammer, B.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413.
- 15 Francis, G. P.; Payne, M. C. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 4395.
- 16 Fischer, T. H.; Almlöf, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9768.
- 17 Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.-I.; Nakamori, Y.; Orimo, S.-I. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 245120.
- 18 Frankcombe, T. J.; Kroes, G.-J.; Züttel, A. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *405*, 73.
- 19 Li, S. F.; Xue, X.; Li, P.; Li, X.; Jia, Y. *Phys. Lett. A* **2006**, *352*, 526.
- 20 Yin, L. C.; Wang, P.; Fang, Z. Z.; Cheng, H. M. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *450*, 318.
- 21 Li, S.; Jena, P.; Ahuja, R. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 214107.
- 22 Arnbjerg, L. M.; Ravnsbæk, D. B.; Filinchuk, Y.; Vang, R. T.; Cerenius, Y.; Besenbacher, F.; Jørgensen, J.-E.; Jakobsen, H. J.; Jensen, T. R. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5772.

(A1107041 Qin, X.)