

NaY(BH₄)₂Cl₂ 电子结构的第一性原理计算

董亚茹, 张小东, 姜振益, 周 波

(西北大学 现代物理研究所, 西安 710069)

摘 要:运用第一性原理方法研究了 NaY(BH₄)₂Cl₂ 的物理和化学性质. 发现 NaY(BH₄)₂Cl₂ 是一种间接带隙为 5.14 eV 的绝缘体. 通过对其态密度分析得知 NaY(BH₄)₂Cl₂ 中 B 和 H 仍以共价键相结合, 电荷是从 Na 原子和 Y 原子转移到 BH₄ 四面体和 Cl 原子的. 另外计算得到其氢原子解离能与其他配位氢化物接近.

关键词:NaY(BH₄)₂Cl₂; 电子结构; 储氢材料

中图分类号:O469

文献标志码:A

氢能由于具有储量丰富无污染和能量密度高等特点而被誉为 21 世纪的绿色新能源. 氢的存储是氢能应用的难题和关键技术之一, 其中固态储氢材料作为一种安全, 运输方便, 储氢密度高的储氢方式得到了广泛研究. 在众多储氢材料中, 配位氢化物是很有应用潜力的一种储氢材料. 这类材料可以储存大量的氢气, 但是一般也过于稳定, 难以释放氢.

为了实现配位氢化物的应用, 科研工作者进行了大量的研究. 一种方法是可以通过在 MgH₂^[1], LiNH₂^[2-3], NaAlH₄^[4-5], LiBH₄^[6], Mg(BH₄)₂^[7-8], Ca(BH₄)₂^[9], Zn(BH₄)₂^[10] 这些已经熟知的材料中掺杂过渡金属形成一种新的氢化物; 另一种方法就是寻找一种具有储氢密度高, 热力学稳定性低以及吸/放氢动力学好等优点的新型配位氢化物. 在这些配位氢化物中, 硼氢化物由于具有很高的储氢量以及结构多样性成为目前研究的一个研究热点.

最近, 一些新的储氢材料如 NaY(BH₄)₂Cl₂^[11], LiCe(BH₄)₃Cl^[12] 和 LiM(BH₄)₃Cl (M=La, Gd)^[13] 被合成. 科研工作者们是希望通过在硼氢化物中共同掺杂阴、阳离子来提高其吸/放动力学性质, 然而这些新合成化合物的相关性质(如: 电子结构、成键、结合能等性质)仍然不太清楚. 因此, 本文运用第一性原理方法计算了 NaY(BH₄)₂Cl₂ 的电子结构, Bader 电荷和 H 原子解离能, 来比较在 NaBH₄ 共同掺杂阴阳离子之前后, 其电子性质所发生的变化. 以期获得这类多元氢化物的储氢的各种性能参数, 探索此类氢化物成为新型储氢化合物的可能性.

1 计算方法和模型

本文的所有计算都是基于 VASP^[14] 程序. 对于 NaY(BH₄)₂Cl₂, 计算采用的是 PAW 方案^[15-16], 平面波截断能为 500 eV. 交换关联泛函用的是 GGA-PBE^[17]. 布里渊区 *k* 点采样用 Monkhorst-Pack^[18] 方案, 除了在态密度计算中格点取 16×12×16, 其他计算中, 格点均为 8×6×8. 几何优化过程中, 每个原子能量的收敛标准为 5.0×10⁻⁶ eV, 力的收敛标准为 0.1 eV/nm. 对于 NaBH₄, 交换关联泛函仍然采用 GGA-PBE, 平面波截断能为 600 eV. 晶胞优化和 Bader 电荷计算中, *k* 点取 11×11×11. 其收敛标准和 NaY(BH₄)₂Cl₂ 相同.

收稿日期: 2016-04-28; 修回日期: 2016-06-21.

基金项目: 国家自然科学基金(51572219); 陕西省自然科学基金(2013JQ1018); 陕西省教育厅青年基金(15JK1759); 西北大学校内基金(14NW23).

第 1 作者简介: 董亚茹(1991-), 女, 河南驻马店人, 西北大学硕士研究生, 研究方向: 储氢材料的模拟计算.

通信作者: 张小东, E-mail: zhxd1028@126.com.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

NaY(BH₄)₂Cl₂ 为单斜结构(图 1),空间群为 *P2/c*. 采用它的实验值作为初始结构对其结构进行了优化,优化后的结果见表 1. 优化得到的晶胞参数和参考文献[11]中结果几乎完全一致. 对于 NaBH₄,其立方结构中[BH₄]⁻的取向是无序的,这里选取有序模型 F43m 来模拟真正的无序模型结构,从而进行相关的晶胞优化和电子结构计算. NaBH₄ 优化后得到的晶格常数(0.6120 nm)和实验值(0.6148 nm)吻合得很好. 键长是描述键能的重要参数,因此对 NaY(BH₄)₂Cl₂ 和 NaBH₄ 中 B—H 键的键长进行了比较,分别为 0.123 nm 和 0.117 nm,表明 B—H 键在 NaY(BH₄)₂Cl₂ 中较弱.

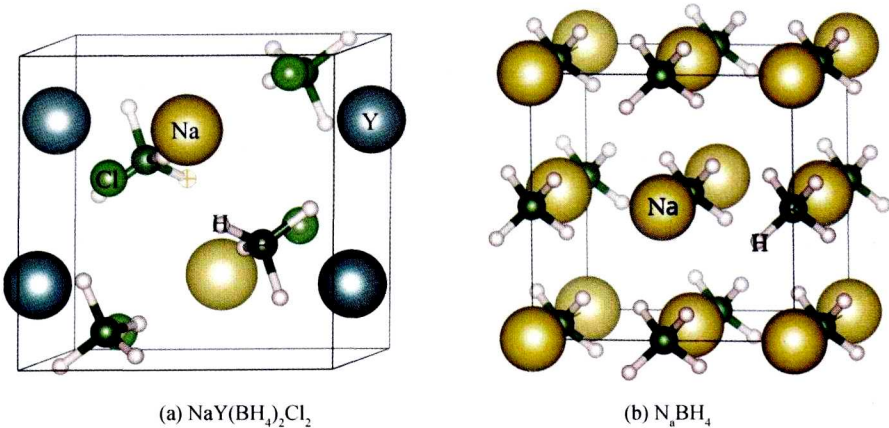


图1 NaY(BH₄)₂Cl₂和NaBH₄的晶胞结构

表 1 NaY(BH₄)₂Cl₂ 的晶胞常数,原子坐标和 Bader 电荷

	晶胞常数/nm	原子	原子坐标	Bader 电荷/ <i>e</i>
实验值	<i>a</i> =0.6665	Na (2f)	(0.5, 0.828, 0.25)	
	<i>b</i> =0.8205	Y (2e)	(0.0, 0.343, 0.25)	—
	<i>c</i> =0.6811	Cl (4g)	(0.792, 0.593, 0.415)	—
	<i>β</i> =89.926	B (4g)	(0.254, 0.149, 0.103)	—
		H ¹ (4g)	(0.109, 0.166, -0.007)	—
		H ² (4g)	(0.189, 0.106, 0.263)	—
		H ³ (4g)	(0.333, 0.283, 0.127)	—
		H ⁴ (4g)	(0.371, 0.052, 0.035)	—
参考文献[11]	<i>a</i> =0.6665	Na (2f)	(0.5, 0.828, 0.25)	—
	<i>b</i> =0.8205	Y (2e)	(0.0, 0.342, 0.25)	—
	<i>c</i> =0.6811	Cl (4g)	(0.788, 0.601, 0.416)	—
	<i>β</i> =89.956	B (4g)	(0.253, 0.148, 0.118)	—
		H ¹ (4g)	(0.108, 0.165, 0.008)	—
		H ² (4g)	(0.188, 0.101, 0.278)	—
		H ³ (4g)	(0.332, 0.282, 0.143)	—
		H ⁴ (4g)	(0.370, 0.051, 0.050)	—
计算值	<i>a</i> =0.6698	Na (2f)	(0.5, 0.815, 0.25)	6.10
	<i>b</i> =0.8462	Y (2e)	(0.0, 0.342, 0.25)	8.92
	<i>c</i> =0.6668	Cl (4g)	(0.787, 0.599, 0.417)	7.76
	<i>β</i> =89.057	B (4g)	(0.251, 0.152, 0.111)	1.40
		H ¹ (4g)	(0.105, 0.169, 0.002)	1.58
		H ² (4g)	(0.188, 0.111, 0.278)	1.57
		H ³ (4g)	(0.332, 0.282, 0.130)	1.58
		H ⁴ (4g)	(0.365, 0.054, 0.043)	1.60

2.2 结合能

结合能反映出结构的稳定性,所以分别对 NaY(BH₄)₂Cl₂ 和 NaBH₄ 的结合能进行了计算. 结合能计算

公式如下:

$$\Delta E_{(\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2)} = [E_{(\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2)} - E_{(\text{Na})} - E_{(\text{Y})} - 2E_{(\text{B})} - 8E_{(\text{H})} - 2E_{(\text{Cl})}] / 14,$$

$$\Delta E_{(\text{NaBH}_4)} = [E_{(\text{NaBH}_4)} - E_{(\text{Na})} - E_{(\text{B})} - 4E_{(\text{H})}] / 6,$$

其中, $E_{(\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2)}$ 和 $E_{(\text{NaBH}_4)}$ 分别为 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ 和 NaBH_4 的能量, $E_{(\text{Na})}$, $E_{(\text{Y})}$, $E_{(\text{B})}$, $E_{(\text{H})}$ 和 $E_{(\text{Cl})}$ 是相对应单个原子的能量.

计算得到的 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ 和 NaBH_4 的每个单个原子结合能分别为 -3.521 eV 和 -3.084 eV . 结合能计算结果表明 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ 更稳定. 这和实验结果相一致. 实验上是用 NaBH_4 合成 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$, 因此 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ 更稳定. 所以结合能计算结果是合理的.

2.3 电子结构

为了分析 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ 的电子性质, 本文计算了其电子能带结构, 如图 2 所示. 其间接带隙($\Gamma-Z$)为 5.14 eV , 直接带隙($\Gamma-\Gamma$)为 5.30 eV , ($Z-Z$)为 5.21 eV , 计算结果表明 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ 为绝缘体.

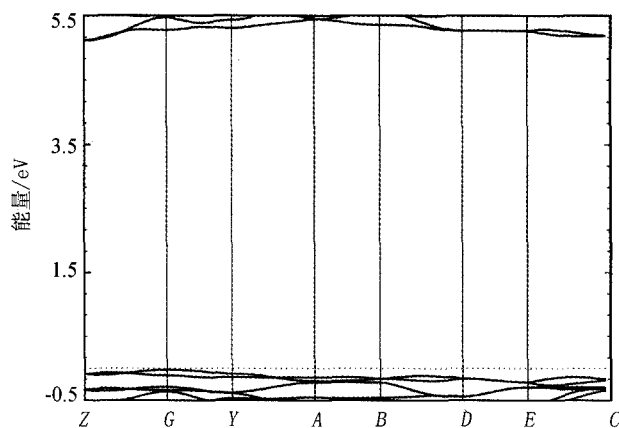


图2 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ 的能带结构

为了更加清晰地理解 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ 的电子性质, 还计算了它的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS), 结果如图 3. 从态密度图可知, 价带顶主要来源于 H 的 s 轨道, Cl 的 p 轨道和 B 的 p 轨道杂化. 导带底主要来源于 Y 的 s 轨道, p 轨道, d 轨道和 Na 的 s 轨道杂化. H 的 s 轨道电子与 B 的 p 轨道电子在相同的能量区域存在较大重叠, 说明 H 的 s 轨道电子与 B 的 p 轨道电子之间存在较强的相互作用, 表明 B-H 之间形成了很强的共价键. Na 的 s 轨道电子主要对导带有贡献, Cl 的 p 轨道电子主要对价带有贡献. 而 Y, Na, 和 H 同时对导带和价带都有贡献.

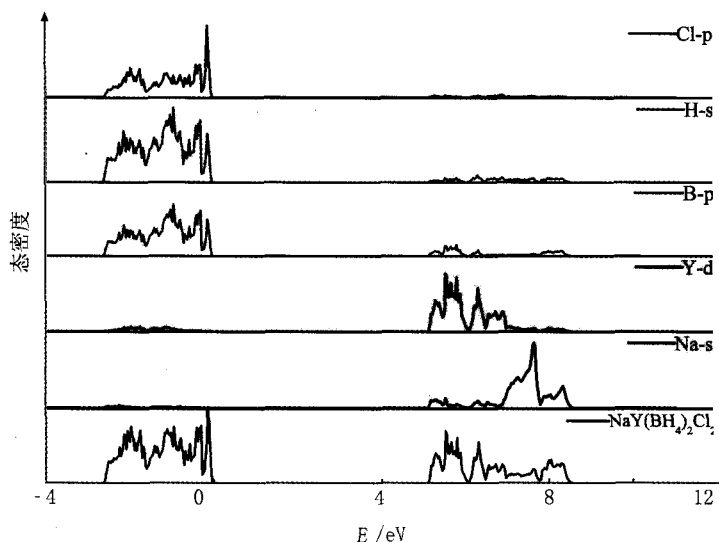


图3 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ 的总态密度的分波态密度

本文还通过计算 Bader 电荷对其电荷转移情况进行了定量分析(表 1). Bader 电荷分析结果表示 Y 失去 2.08 个电子, Na 失去 0.90 个电子, B 失去了 1.60 个电子, 而 Cl 得到了 0.76 个电子, H 分别得到的电子数目为 0.58, 0.57, 0.58, 0.60. 由于 H 所在位置不同, 得到的电子数目也有微小差别, 其中, 与 Y 相邻的 3 个 H 分别得到的电子数目为 0.58, 0.58, 0.60. 在这 3 个与 Y 相邻的 H 中, 得到电子数目为 0.60 的 H 离 Y 的距离(约为 0.232 nm)比另外两个 H 离 Y 的距离(分别为 0.238 nm 和 0.242 nm)近. BH₄ 整体得到 0.73 个电子. 所以, 根据 Bader 电荷, NaY(BH₄)₂Cl₂ 的价态可表示为 Na^{0.90}Y^{2.08}[(BH₄)^{-0.73}]₂[Cl^{-0.76}]₂. 为了区分化学环境对电荷转移的影响, 也计算了 NaBH₄ 的电荷转移. 计算结果表明 Na 失去 0.88 个电子, 而 BH₄ 整体得到 0.88 个电子; 其中 B 失去 1.76 个电子, 4 个 H 得到 2.64 个电子, 也就是说 NaBH₄ 可表示为 Na^{0.88}[BH₄]^{-0.88}. 总的来说, 在 NaBH₄ 中 BH₄ 整体得到 0.88 个电子, 略多于 NaY(BH₄)₂Cl₂ 中的 BH₄ 得到的电子数目. 研究表明, 硼氢化物的稳定性与 BH₄ 从阳离子得到电子数目多少有关^[19]. 所以, Bader 电荷分析结果表示在 NaBH₄ 中掺杂 YCl₃ 的确减弱了 B—H 键. 这和上面提到的由于 NaY(BH₄)₂Cl₂ 的 B—H 键比 NaBH₄ 中 B—H 键的键长导致 B—H 键在 NaY(BH₄)₂Cl₂ 中较弱的结论相吻合.

2.3 H 解离能

H 解离能的计算如下

$$E_{(Na)} = E_{Na_2Y_2B_4H_{15}Cl_4} - E_{Na_2Y_2B_4H_{16}Cl_4} + \mu_H,$$

其中, $E_{Na_2Y_2B_4H_{15}Cl_4}$ 是 NaY(BH₄)₂Cl₂ 的总能量, $E_{Na_2Y_2B_4H_{16}Cl_4}$ 是 NaY(BH₄)₂Cl₂ 失去一个 H 后的总能量. 这里的 μ_H 取为 $\frac{1}{2}E_{H_2}$.

对于 NaY(BH₄)₂Cl₂ 中 BH₄ 四面体来说, 从对称性上看, 4 个 H 应该是等价的, 但是从具体的局域结构上看, 4 个 H 是有些区别的. 通过计算得出的 NaY(BH₄)₂Cl₂ 失去 4 个不同的 H 解离能分别为 2.17 eV, 2.16 eV, 2.17 eV 和 2.16 eV. 结果表明, 这 4 类的 H 解离能差异不大, 且和 NaBH₄ 的 H 解离能 2.03 eV 相接近. 为了和其它化合物相比较, 本文又按照参考文献[20]提到的方法计算了 H 解离能. 文献[20]中所描述的方法没有考虑 H 的化学势(或者是设置 $\mu_H = 0$). 用该方法计算得出 NaY(BH₄)₂Cl₂ 的 H 解离能为 5.56 eV, 与已经计算出的 LiBH₄ · NH₃ (5.23 eV), Sr(NH₂BH₃)₂ (5.04 eV), Li₂Al(BH₄)₅ (5.32 eV)^[20] 和 LiNH₂BH₃ (5.63 eV)^[21] 的值接近. H 解离能可以衡量体系解 H 的难易程度, NaY(BH₄)₂Cl₂ 的 H 解离能的计算结果表明, 其解氢难易程度和其他硼氢化物相差不大. 因为 H 的解离不仅取决于 B—H 键的强度, 还来源于局域的化学环境. 从电子结构的分析发现 NaBH₄ 中的 B—H 键比 NaY(BH₄)₂Cl₂ 中的 B—H 键要强, 而 H 的解离能却相差不大. 说明 NaY(BH₄)₂Cl₂ 相对于 NaBH₄, BH₄ 与周围的离子有更强的相互作用. 导致整体的化学键强度变化不大. 因此 NaY(BH₄)₂Cl₂ 作为储氢材料仍然需要进一步调制, 比如添加催化剂.

3 结 论

运用第一性原理研究了新型合成储氢材料 NaY(BH₄)₂Cl₂ 的结构、稳定性、电子性质以及 H 解离能. 通过计算其电子能带结构和态密度, 本文得出 NaY(BH₄)₂Cl₂ 是一种间接带隙为 5.14 eV 的绝缘体. 通过比较 NaBH₄ 和 NaY(BH₄)₂Cl₂ 中的 Bader 电荷得出阳离子转移的电子数目影响了 NaY(BH₄)₂Cl₂ 中 B—H 键的强弱. 另外本文还计算了 NaY(BH₄)₂Cl₂ 的 H 解离能, 该值大小与其他硼氢化物接近. 表明 NaY(BH₄)₂Cl₂ 解 H 难易程度和其他硼氢化物相差不大.

参 考 文 献

- [1] TUHINA A M, TANVEER H, RAJEEV A. Structural, electronic and thermodynamic properties of Al— and Si—doped α -, β -, and γ -MgH₂: density functional and hybrid density functional calculations [J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(11): 9112-9122.
- [2] CHENG L, XU B, GONG X J, et al. First-principles study of hydrogen vacancies in lithium amide doped with titanium and niobium [J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38(26): 11303-11312.
- [3] TSUMURAYA T, SHISHIDOU T, OGUCHI T. Theoretical analysis of x-ray absorption spectra of Ti compounds used as catalysts in

- lithium amide/imide reactions [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77: 235114.
- [4] SONG Y, DAI J H, LI C G, et al. Influence of dopants Ti and Ni on dehydrogenation properties of NaAlH_4 : Electronic structure mechanisms [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(23): 10215-10221.
- [5] SCHMIDT T, RONTZSCH L, WEISGARBER T, et al. Influence of transition metal dopants and temperature on the dehydrogenation and rehydrogenation kinetics of NaAlH_4 [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 4194-4200.
- [6] ZBIGNIEW L, ANDREAS Z, PIOTR Z. Titanium and native defects in LiBH_4 and NaAlH_4 [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2008, 20(46): 465210.
- [7] SHI B, SONG Y. Influence of transition metals Fe, Ni, and Nb on dehydrogenation characteristics of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$: Electronic structure mechanisms [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 6417-6424.
- [8] SHI B, SONG Y, DAI J H, et al. Influence of Ti and Al dopants on the dehydrogenation characteristics of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$: Electronic structure mechanisms [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 12001-12007.
- [9] WANG Z G, HUI Q, WANG C L, et al. First-principle study of the effects of Nb and Ti doping on the dehydrogenation properties of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ [J]. *Comput Mater Sci*, 2011, 50(11): 3114-3118.
- [10] SETHI S, DIEGO E, YOGI G, et al. Effects of catalysts doping on the thermal decomposition behavior of $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2268-2272.
- [11] DORTHE B R, MORTEN B L, YOUNG S L, et al. A mixed-cation mixed-anion borohydride $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(10): 8428-8438.
- [12] MORTEN B L, DORTHE B R, YAROSLAV F, et al. $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, a new lithium-ion conductor and hydrogen storage material with isolated tetranuclear anionic clusters [J]. *Chem Mater*, 2012, 24(9): 1654-1663.
- [13] MORTEN B L, SYLVAIN B, RAPHAEL J, et al. New Li ion conductors and solid state hydrogen storage materials: $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, $\text{M}=\text{La}, \text{Gd}$ [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(40): 21267-21276.
- [14] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47: 558-561.
- [15] BLOCH P E. Projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953.
- [16] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758.
- [17] JOHN P P, KIERON B, MATTHIAS E. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865-3868.
- [18] HENDRIK J M, JAMES D P. Special points for brillouinzone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188-5192.
- [19] DU A J, SMITH S C, LU G Q. Role of charge in destabilizing AlH_4 and BH_4 complex anions for hydrogen storage applications: Ab initio density functional calculations [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74: 193405.
- [20] MUHAMMAD R, FREDRIK S, SEBASTIEN L, et al. Electronic structure from first-principles of $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$, $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$, and $\text{Li}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_5 \cdot 6\text{NH}_3$ for hydrogen storage applications [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(40): 20036-20042.
- [21] RAMZAN M, SILVEARV F, BLOMQVIST A, et al. Structural and energetic analysis of the hydrogen storage materials LiNH_2BH_3 and NaNH_2BH_3 from ab initio calculations [J]. *Phys Rev B*, 2009, 79: 132102.

First Principles Calculations of the Electronic Structure of $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$

DONG Yaru, ZHANG Xiaodong, JIANG Zhenyi, ZHOU Bo

(Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: First principles calculations are used to study the physical and chemical properties of $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$. $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ is found to be an insulator with indirect band gap of 5.14 eV. The analysis of density of state (DOS) and partial density of state (PDOS) indicates the charge is transferred from Na and Y to BH_4 tetrahedron and Cl element. B-H retains covalent bond as $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ is formed. Hydrogen removal energy is found to be similar to the value of other complex hydrides.

Keywords: $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$; electronic structure; hydrogen storage material