

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.01.017

# 稀土金属 La 吸附掺杂 BN 纳米管 储氢性能的第一性原理研究

张宁超<sup>1</sup>, 任娟<sup>2</sup>

(1. 西安工业大学电子信息工程学院, 西安 710021; 2. 西安工业大学理学院, 西安 710021)

**摘要:** 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了稀土金属 La 吸附掺杂对单壁 BN 纳米管储氢性能的影响. 通过分析计算结果得到, 稀土金属 La 可以稳定吸附到 BN 纳米管上, 每个 La 原子最多可以吸附六个氢气分子, 系统的储氢量能达到 4.50 wt%, 平均结合能为 0.223 eV. 根据态密度图分析可知, 由于 La 的 5d、6s 轨道与 BN 纳米管中 B、N 原子的 2p 轨道发生杂化, 使得 La 原子与其周围的原子发生了电荷转移, 带正电的 La 原子将会极化吸附在其周围的氢气分子, 使得更多的氢气分子聚集在其周围. 本文的研究对于实验上合成高性能的 BN 纳米管储氢材料具有一定的指导意义.

**关键词:** BN 纳米管; 掺杂; 密度泛函理论; 储氢

**中图分类号:** O469

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0490-6756(2018)01-0105-06

## First-principles study on the hydrogen storage properties of La doped BN nanotubes

ZHANG Ning-Chao<sup>1</sup>, REN Juan<sup>2</sup>

(1. College of Electronics and Information Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China;

2. School of Science, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

**Abstract:** The hydrogen adsorptions on La-doped single BN nanotubes were investigated by first-principles based on density functional theory. Our calculated results show that the binding energy of La metal is large enough and ensures the stability toward recyclability. The maximum of six hydrogen molecules adsorbed on the La-doped BN nanotube can store up to 4.50 wt%. The densities of states show that hybridizations between La-5p, 5d, 6s states and B-2p, C-2p orbitals appear near the Fermi level. It is clear that the positive charge of La cation can polarize the incoming H<sub>2</sub> molecules. The research of this paper has a certain guiding significance for the synthesis of high performance BN nanotube hydrogen storage materials.

**Keywords:** BN nanotubes; Doping; Density functional of theory; Hydrogen storage

## 1 引言

能源是人类进行一切活动的物质基础, 随着社

会和经济的持续发展, 能源问题成为全世界关注的焦点. 氢气作为绿色的清洁能源, 具有重量轻、高热值、燃烧后无毒无污染、损耗小等优点, 因此成为

收稿日期: 2017-05-31

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划(16JK1361, 17JK0366); 陕西省科技厅重点研发计划(2017ZDXM-GY-144); 西安市科技局科研专项(XAGY010)

作者简介: 张宁超(1986-), 讲师, 主要从事高温高压下材料性质的研究. E-mail: zhangningchao123@126.com

最具有发展潜力的能源之一,引起国内外科研者的广泛关注<sup>[1]</sup>. 然而迄今为止,氢能仍然未能实现工业化应用. 要实现氢能的利用需要这几个过程:氢的生产、存储、输运以及最后的利用. 随着科技的发展,目前制备氢已不再是难题. 然而由于氢气特殊的物理性质和化学性质,现在氢能使用最主要瓶颈是氢的存储,氢气的存储是氢能使用的关键环节.

自从日本 NEC 公司的 Lijima<sup>[2]</sup>发现了具有纳米尺度的碳纳米管之后,低维纳米材料的研究层出不穷. 碳纳米管、石墨烯、BN 纳米管、Si 纳米管等,因其独特的结构和优良的力学、热学、光学性能,在纳米电子学领域有重要的研究,以及其高的比表面积在高性能储氢材料方面也有重大贡献<sup>[3-8]</sup>. 已有研究表明,碳基材料作为储氢材料的缺点是氢气分子和碳原子之间弱的相互作用使得在近室温条件下不利于氢气的储存. Narita 小组以及 Oku 等人<sup>[9-11]</sup>发现 BN 纳米管的储氢能力高于碳纳米管,并且碳基材料在 600 °C 时会被氧化,而 BN 材料的氧化温度可以达到 1000 °C. 但是 BN 基材料与氢气分子的结合能只有 0.09 eV<sup>[12,13]</sup>,要想在常温和常压下储氢,氢分子与储氢材料之间的结合能需介于 0.2~0.7 eV/H<sub>2</sub>. 大量研究表明微弱的范德瓦尔斯力对于氢气分子没有强的吸附能力,但是通过增加离子吸附位来提高吸附能. Shevlin 等人<sup>[14]</sup>研究了氢气在存在缺陷的 BN 单层和 BN 纳米管上吸附性能,模拟结果显示硅替换掺杂氮,使得氢气的结合能达到 0.8 eV,总的储氢量能够满足美国能源部的要求. 唐等人计算了 Pt 原子掺杂的单壁 BN 纳米管,储氢量可以达到 4.2 wt%<sup>[15]</sup>. 第一性原理计算表明,缺陷<sup>[14]</sup>、Li 掺杂<sup>[16]</sup>、Ti 掺杂<sup>[17]</sup>等都能提高 BN 纳米管的储氢性能. 分析已有的研究结果,发现要提高吸附强度,H<sub>2</sub> 分子必须以适当程度参与主体的分子轨道形成介于物理吸附和化学吸附之间的结合方式. 上述的掺杂修饰虽然理论上有着高的吸附量,但是存在的问题是,这些金属由于强的内聚能掺杂时容易形成团簇.

关于稀土金属掺杂 BN 纳米管和纳米笼用于储氢,实验上已经能够实现,而且稀土金属不会像过渡金属那样形成团簇<sup>[18,19]</sup>. 所以研究稀土金属掺杂纳米材料的储氢性能是非常必要的. 第一性原理计算已经详细研究了稀土金属 Eu 掺杂碳纳米管<sup>[20]</sup>、Ce 掺杂碳纳米管<sup>[21]</sup>、Ce 掺杂 BN 纳米管<sup>[22]</sup>的储氢性能,模拟结果对于实验上合成稀土金属掺杂纳米材料储氢具有一定的指导意义. 但

是对于 La 掺杂单壁的 BN 纳米管储氢性能,至今还未见有报道. 因此,本文选取稀土金属 La 掺杂单壁的 BN 纳米管,运用第一性原理的计算方法,研究了掺杂体系的储氢性能以及吸附机理.

## 2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论方法的 Materials Studio(DMol<sup>3</sup>)模拟软件<sup>[23,24]</sup>,对所有吸附体系的结构优化和能量计算均采用 GGA (general gradient approximation)中的 PBE (Perdew, Burke, and Ernnerhof)交换关联能函数处理. 目前的理论计算表明,对于低维纳米材料吸附氢气,采用 GGA 形式的交换关联势进行计算精确度要明显优于 LAD(local density approximation)<sup>[25-27]</sup>. 在所有的电子自洽场的计算中,我们采用 DNP (double numerical basis set with polarization function)来解决原子的 Kohn-Sham 方程,同时采用 DSPP (DFT semicore pseudopotential)处理相对效应<sup>[28]</sup>. 为了保证计算的精确度,实空间的平面波截止半径设置为 5.0 Å,并且沿着管轴方向在布里渊区采用 6 个 k 点,即 k 点网格为 1×1×6<sup>[29]</sup>. 本文计算比较掺杂体系的稳定性时,首先优化建立的几何模型,所以为了得到优化后的稳定结构,对体系中的各个原子进行了弛豫. 收敛时结构优化和能量计算的 SCF 自洽能收敛精度为 1.0×10<sup>-5</sup> Hartree,原子所受最大力为 0.002 Hartree/Å,轨道截断半径设置为 5.0 Å. 转移电荷计算时,采用 Mulliken 电荷分析方法. 为了便于比较计算结果,在所有的计算中设置相同的参数.

储氢材料的质量密度用如下表达式计算:

$$\rho_w = \frac{N_{H_2} m_{H_2}}{N_{H_2} m_{H_2} + N_s m_s} \times 100 \text{ wt}\%$$

其中, $N_{H_2}$  和  $m_{H_2}$  分别表示吸附的氢气分子的个数和氢气分子摩尔质量数, $N_s$  和  $m_s$  表示材料的原子个数和对应的原子质量.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 稀土金属 La 吸附在单壁 BN 纳米管

首先研究了 La 原子在 BNNT(Boron Nitride Nanotube)上的吸附. 图 1(a)中,根据对称性,La 原子在 BNNT 上有 5 种可能的吸附位,分别为顶位(B,N)、桥位(BZ,BA)和孔位(H). 根据这 5 种不同的吸附位分别吸附 La 原子,优化后结果显示不管哪种吸附位,最终稳定结构 La 原子都靠近孔

位(H),这说明 La 原子在 H 位与 BNNT 结合更稳定,结合能为 1.087 eV. 图 1(b)给出了 La 稳定吸附在孔位的结构图,La 原子距其近邻原子 B/N 的的键长分别为 2.582、3.008、2.937、2.535、2.912、2.980 Å. 为了进一步分析 La 原子与

BNNT 的相互作用,计算了单独的 La 原子、La 掺杂以及未掺杂 BNNT 的分态密度,如图 1(c)所示. 图中显示 La 原子的 5d5p6s 轨道与 B/N 原子的 2s2p 轨道发生了杂化,有电荷的转移. Mulliken 计算显示,掺杂的 La 上所带的电荷为 0.248 a. u. .

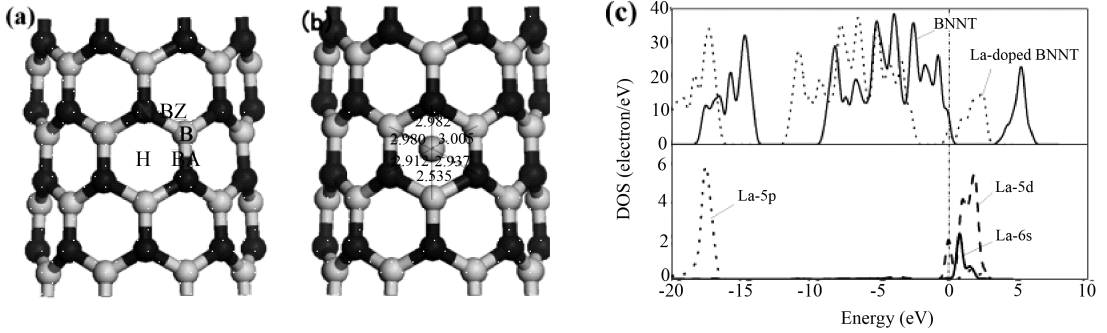


图 1 (a) La 原子在 BNNT 上的五种不同吸附位(N 位,BZ 位,B 位,BA 位,H 位); (b) La 原子距其邻近 B/N 原子的键长(Å); (c)单独的 La 原子、La 掺杂以及未掺杂 BNNT 的分态密度图

Fig. 1 (a) The optimized geometric structure of BNNT along with the five possible sites (N, BZ, B, BA, and H sites) of metal doping; (b) bond length between metal La and the nearest B/N atom; (c) local density of states of isolate La atom, La-doped BNNT and pure BNNT. The Fermi level is set to zero

### 3.2 氢气分子在 La-BNNT 体系上的吸附

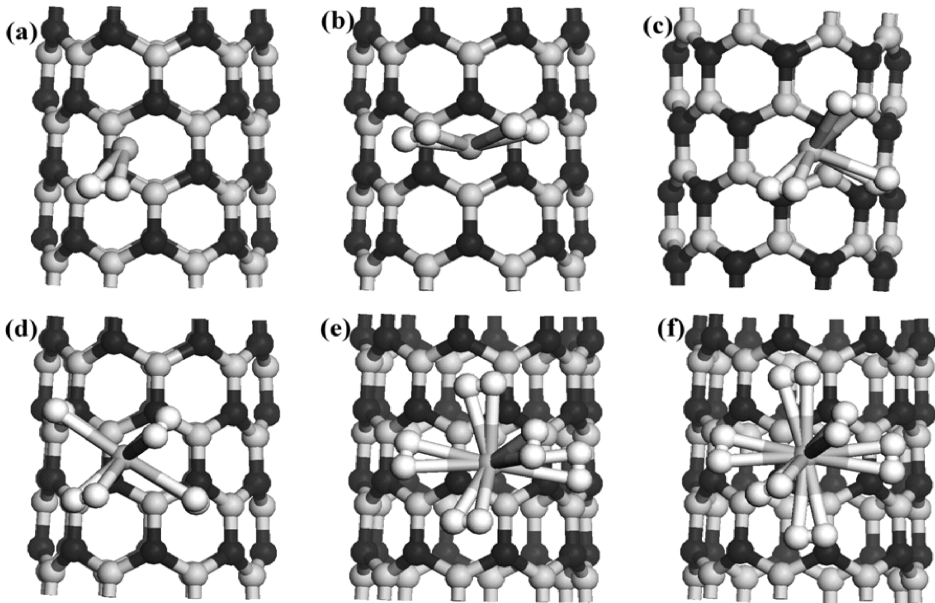


图 2 氢气分子吸附在 La 掺杂的 BN 纳米管: (a)  $H_2$ -La-BNNT; (b)  $2H_2$ -La-BNNT; (c)  $3H_2$ -La-BNNT; (d)  $4H_2$ -La-BNNT; (e)  $5H_2$ -La-BNNT; (f)  $6H_2$ -La-BNNT

Fig. 2 Optimized geometries of La-doped BNNT with adsorptions: (a) one  $H_2$ ; (b) two  $H_2$ ; (c) three  $H_2$ ; (d) four  $H_2$ ; (e) five  $H_2$ ; (f) six  $H_2$

图 2 给出了氢气分子吸附在单个 La 掺杂的 BN 纳米管的吸附情况. 分别在 La 原子的周围放置 1~7 个氢气分子,优化其结构发现,最多只有 6 个氢气分子吸附在其周围;当放置 7 个氢气分子,优化后将有一个氢气分子远离 La 原子. 表 1 中,

给出了氢气分子在 La 掺杂的 BNNT 上的吸附能  $E_b$ , La 原子距 BNNT 的最短距离,吸附的  $H_2$  分子的键长,La 原子距  $H_2$  分子的键长,La 原子上的 Mulliken 电荷. 从表 1 中可以看出,掺杂体系吸附  $H_2$  的吸附能位于 0.2~0.6 eV 之间;氢气分子的

键长最大为 0.837 Å, 最小为 0.780 Å, 均大于单个自由 H<sub>2</sub> 分子的键长 0.741 Å, 说明 H<sub>2</sub> 分子键长被拉长. La 掺杂后的 BNNT 与氢气的结合能比较理想, 能够满足在常温常压下吸附氢气. La 原子上的 Mulliken 电荷表明, La 原子与 BN 纳米管主体材料之间发生了电荷转移, La 离子将会极化吸附在其周围的氢气分子, 使得更多的氢气分子聚集在周围.

表 1 氢气分子在 La 掺杂的 BNNT 上的吸附能  $E_b$  (eV), La 原子距 BNNT 的最短距离  $d$  (La-tube) (Å), 吸附的 H<sub>2</sub> 分子的键长  $d$  (H-H) (Å), La 原子距 H<sub>2</sub> 分子的键长  $d$  (La-H<sub>2</sub>) (Å), La 原子上的 Mulliken 电荷 (a. u.)

Tab. 1 The hydrogen molecule adsorption energies  $E_b$  (eV), the shortest bond lengths (Å) between metal La and BNNT, bond lengths (Å) of H-H, bond lengths (Å) between metal La and hydrogen molecule, the Mulliken charges (a. u.) of metal La

No. of H <sub>2</sub>	$E_b$	$d$ (La-tube)	$d$ (H-H)	$d$ (La-H <sub>2</sub> )	Mulliken charge of La
1	0.260	2.388	0.800	2.491	0.321
2	0.553	2.263	0.827 0.828	2.357 2.363	0.164
3	0.285	2.548	0.837 0.783 0.792	2.304 2.547 2.481	0.127
4	0.268	2.791	0.800 0.799 0.791 0.780	2.405 2.456 2.487 2.498	-0.076
5	0.371	2.726	0.806 0.797 0.790 0.781	2.397 2.458 2.498 2.521	-0.255
6	0.223	2.786	0.788 0.786 0.790 0.793 0.794 0.789	2.477 2.489 2.501 2.440 2.478 2.505	-0.317

为了进一步研究吸附的氢气分子与 La 掺杂 BNNT 的相互作用, 计算了吸附体系单个 La 原子的 6s, 5p, 5d 轨道以及吸附的氢的 s 轨道的分态密度, 如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, 吸附的 H<sub>2</sub> 分子的 s 轨道的态密度一部分主要分布在 -10~-5 eV 处, 对应于氢分子中的成键态, 而费米能级附近的态密度则对应于 H<sub>2</sub> 的反键态, 成键态占主导地位, 说明

H-H 键没有断裂, 仍然以氢气分子的形式存在.

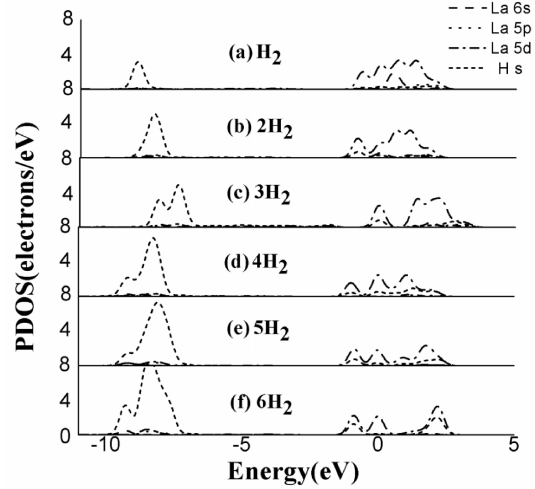


图 3 La 掺杂 BNNT 上吸附氢气分子后的分态密度图, 分别给出了单个 La 原子的 6s, 5p, 5d 轨道以及吸附的氢的 s 轨道; (a) H<sub>2</sub>; (b) 2H<sub>2</sub>; (c) 3H<sub>2</sub>; (d) 4H<sub>2</sub>; (e) 5H<sub>2</sub>; (f) 6H<sub>2</sub>

Fig. 3 The projected DOSs (density of states) of La and s orbital of hydrogen molecule on La-doped BNNT; (a) H<sub>2</sub>; (b) 2H<sub>2</sub>; (c) 3H<sub>2</sub>; (d) 4H<sub>2</sub>; (e) 5H<sub>2</sub>; (f) 6H<sub>2</sub>

### 3.3 BNNT 多位置掺杂 La 原子的研究

图 4 给出了最多有 4 个 La 原子可以吸附在所模拟的 BNNT 晶胞上, La 距 BN 纳米管的平均距离与单个 La 原子吸附时基本接近 (2.388 Å), 在此基础上研究了氢气在 4La-BNNT 上的吸附情况, 最终优化的结果显示每个 La 原子上可以吸附六个氢气分子, 共有 24 个氢气分子吸附在 4La-BNNT 结构上. 另外, 纯的 BN 在吸附金属的其它空闲区域, 还有八个氢气分子可以吸附到 BNNT 纳米管上.

## 4 结论

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了稀土金属 La 掺杂 BNNT 纳米管吸附氢气的性能. 研究表明: 稀土金属 La 可以稳定吸附到 BN 纳米管上, 每个 La 原子最多可以吸附六个氢气分子, 系统的储氢量可以达到 4.50 wt%. 根据态密度图分析可知, 由于 La 的 5p5d, 6s 轨道与 BN 纳米管中 B, N 原子的 2p 轨道发生杂化, 使得 La 原子与其周围的原子发生了电荷转移, 带正电的 La 原子将会极化吸附在其周围的氢气分子, 使得更多的氢气分子聚集在其周围, 并且掺杂体系吸附 H<sub>2</sub> 的吸附能可以达到 0.2~0.6 eV. 本文的研究对于实验上合成高性能的 BN 纳米管储氢材

料具有一定的指导意义.

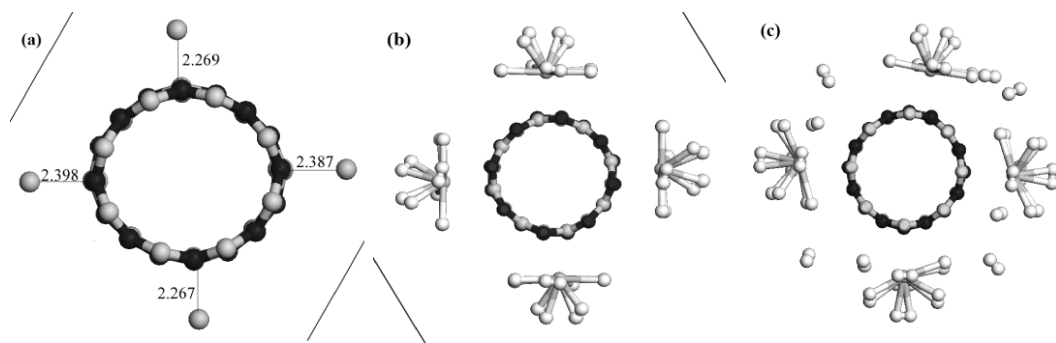


图 4 弛豫结构图: (a) 4La-BNNT; (b) 4La-BNNT-24H<sub>2</sub>; (c) 4La-BNNT-32H<sub>2</sub>

Fig. 4 Optimized geometries: (a) 4La-BNNT; (b) 4La-BNNT-24H<sub>2</sub>; (c) 4La-BNNT-32H<sub>2</sub>

### 参考文献:

- [1] Dresselhaus M S, Thomas I L. Overview alternative energy technologies [J]. *Nature*, 2001, 414: 332.
- [2] Lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56.
- [3] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semi-conducting oxides [J]. *Science*, 2001, 291: 1947.
- [4] 张春红, 张忠政, 邓永荣, 等. 稀土 (Sc、Y、La) 掺杂 CdS 光电性质的第一性原理研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2017, 54: 108.
- [5] Alayan P M, Stephan O, Colliex C, *et al.* Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite [J]. *Science*, 1994, 265: 1212.
- [6] Banerjee S, Wong S S. Synthesis and characterization of carbon nanotube-nanocrystal heterostructures [J]. *Nano Lett*, 2002, 2: 195.
- [7] Delley B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials [J]. *Phys Rev B*, 2002, 66: 155125.
- [8] Wang B L, Nagase S, Zhao J J, *et al.* The stability and electronic structure of single-walled ZnO nanotubes by density functional theory [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 345706.
- [9] Zhou J, Wang Q, Sun Q, *et al.* Electric field enhanced hydrogen storage on polarizable materials substrates [J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2010, 107: 2801.
- [10] Khazaei M, Bahramy M S, Mizuseki H, *et al.* Chemical engineering of prehydrogenated C and BN-sheets by Li; application in hydrogen storage [J]. *J Appl Phys*, 2009, 106: 0943031.
- [11] Zhang L P, Wu P, Sullivan M B. Hydrogen adsorption on Rh, Ni, and Pd functionalized single-walled boron nitride nanotubes [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 4289.
- [12] Jhi S H, Kwon Y K. Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: a path to room-temperature hydrogen storage [J]. *Phys Rev B*, 2004, 69: 1681.
- [13] Deng X H, Zhang D Y, Si M, *et al.* The improvement of the adsorption abilities of some gas molecules on g-BN sheet by carbon doping [J]. *Physica E*, 2011, 44: 495.
- [14] Shevlin S A, Guo Z X. Hydrogen sorption in defective hexagonal BN sheets and BN nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 0241041.
- [15] Tang C C, Bando Y, Ding X X, *et al.* Catalyzed collapse and enhanced hydrogen storage of BN nanotubes [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14550.
- [16] Venkatarmanan N S, Beloslndov R V, Note R, *et al.* Theoretical investigation on the alkali-metal doped BN fullerene as a material for hydrogen storage [J]. *Chem Phys*, 2010, 377: 54.
- [17] Durgun E, Jang Y R, Ciraci S. Hydrogen storage capacity of Ti-doped boron-nitride and B/Be-substituted carbon nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 3009.
- [18] Chen H, Chen Y, Li C, *et al.* Eu-doped boron nitride nanotubes as a nanometer-sized visiblelight source [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 1845.
- [19] Chen H, Chen Y, Liu Y. Cathodoluminescence of boron nitride nanotubes doped by ytterbium [J]. *J Alloys Compd*, 2010, 504: S353.
- [20] Zhang Z W, Li J C, Jiang Q. Hydrogen adsorption on Eu/SWCNT systems; a DFT study [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 7733.
- [21] Zhang Z W, Zheng W T, Jiang Q. Hydrogen adsorption on Ce/SWCNT systems; a DFT study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 9483.
- [22] Zhang Z W, Zheng W T, Jiang Q. Hydrogen adsorption on Ce/BNNT systems; a DFT study [J].

- Int J Hydrogen Energy, 2012, 37: 5090.
- [23] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. J Chem Phys, 1990, 92: 508.
- [24] Delley B. From molecules to solids with DMol<sup>3</sup> approach [J]. J Chem Phys, 2000, 113: 7756.
- [25] Asadabadi S J, Akbarzadeh H. Density functional approach to study structural properties and electric field gradients in rare earth materials [J]. Physica B, 2007, 349: 76.
- [26] Rubio P A, Conde G A, Olguin D. First-principles study of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> doped with Eu ions: a comparison of GGA and LDA+U calculations [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 1436.
- [27] Delin A, Fast L, Eriksson O, *et al.* Cohesive properties of the lanthanides: effect of generalized gradient corrections and crystal structure [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 4345.
- [28] Delley B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials [J]. Phys Rev B, 2002, 66: 155125.
- [29] Monkhorst H, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Phys Rev B, 1976, 13: 5188.