

Li 原子修饰缺陷蓝磷单层 储氢性能的第一性原理研究

张志才, 马良财

(宁夏大学物理与电子电气工程学院, 银川 750021)

摘要: 本文基于第一性原理计算, 系统地研究了碱金属 Li 原子修饰缺陷蓝磷单层体系的储氢性能. 研究表明, 双空位缺陷 DV2 的引入可以有效增强 Li 原子与蓝磷单层间的相互作用, 能够有效阻止单层表面 Li 团簇的形成. 单个 Li 原子可以稳定吸附 3 个 H_2 分子, H_2 分子平均吸附能为 0.248 eV/ H_2 . 电子结构分析表明, H_2 分子主要通过极化机制和轨道杂化作用吸附在 Li 修饰的缺陷蓝磷单层体系上. 此外, 本文还研究了温度和压强对 Li/DV2 体系储氢性能的影响. 结果表明, 在室温和低压条件下, H_2 分子可以稳定吸附在 Li/DV2 体系表面, 从而实现室温条件下的可逆储氢.

关键词: 第一性原理; 蓝磷单层; 储氢; 锂原子

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.054001

First-principles study on hydrogen storage property of Li-decorated defective blue phosphorene monolayer

ZHANG Zhi-Cai, MA Liang-Cai

(School of Physics and Electronic-Electrical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The hydrogen storage properties of defective blue phosphorene monolayer decorated by alkali metal Li were systematically investigated by using first-principles calculations. The results show that the interaction between Li atom and blue phosphorene monolayer can be enhanced by introducing the double-vacancy defect DV2, thus hindering effectively aggregation of Li on the surface of the blue phosphorene monolayer. Three H_2 molecules can be absorbed by a Li atom with the average adsorption energy of 0.248 eV/ H_2 . Both the polarization mechanism of H_2 molecules and the weaker hybridization of Li-s/p orbitals with H-s orbitals are responsible for the adsorption of H_2 molecules. The effect of temperature and pressure on the hydrogen storage performance is also investigated, and the results indicate that the H_2 storage systems can be stable at room temperature and low pressure, and thus the practical reversible hydrogen storage can be achieved at room temperature.

Keywords: First-principles calculation; Blue phosphorene; Hydrogen storage; Lithium atom

收稿日期: 2022-04-17

基金项目: 宁夏自然科学基金(2022AAC03003); 国家自然科学基金(11664032)

作者简介: 张志才(1998-), 男, 甘肃庆阳人, 硕士研究生, 研究方向为低维材料的微观结构和特性. E-mail: zzz0503yxy@126.com

通讯作者: 马良财. E-mail: maliangcai@126.com

1 引言

近年来,化石能源储藏量不断减少,且其使用后产生的废气会导致严重的环境污染,因此开发清洁、高效、可再生的新型能源刻不容缓. 氢能具有清洁无污染、燃烧值高、储量丰富和易合成等优点,是化石能源的理想替代品之一^[1, 2]. 然而氢气是一种小分子气体,具有逃逸性,存储和运输一直是限制氢能利用走向实用化和规模化的关键技术问题. 氢气传统的存储方式如高压气态存储和低温液态存储存在成本高、存储密度低和安全问题突出等诸多局限性,不适于广泛的商业应用,因此寻找高效安全的储氢材料成为氢能源发展的关键^[3].

近年来,以硼、碳、氮等轻质元素组成的固体纳米材料成为储氢材料的主要研究对象,其中低维多孔纳米材料因为其重量轻、孔隙结构多样以及比表面积大等优异的物理性质而受到了研究人员的广泛关注. 例如,碳基纳米材料(如碳纳米管和石墨烯单层)和氮化硼(BN)低维纳米材料(如 BN 纳米管和六方 BN 纳米单层)已成为储氢材料中的研究热点^[4-9]. 但研究表明, H_2 分子在低维纳米材料表面的吸附能较低(小于 $0.10 \text{ eV}/H_2$),导致所吸附的 H_2 分子在低于室温条件下已经脱附,因此纯净低维纳米材料的储氢能力较弱. 随着对固体纳米材料储氢性能研究的深入,研究者们发现利用金属原子修饰低维纳米材料表面后, H_2 分子的吸附能和体系的储氢密度均得到了大幅提升^[10-14]. 例如, Ren 等人^[7]研究发现过渡金属 Pt 和 Pd 原子修饰 BN 纳米单层能显著提升体系的储氢性能, H_2 分子平均吸附能可达到 $0.70 \sim 1.01 \text{ eV}/H_2$. 然而由于过渡金属间存在较强的相互作用,吸附在纳米材料表面的金属原子易形成团簇;此外,过渡金属原子修饰的二维纳米材料对 H_2 分子的吸附作用极强,通常会导致吸附的 H_2 分子发生解离,从而不利于 H_2 分子的可逆存储^[8]. 而碱金属内聚能小,在纳米材料表面不易形成团簇,且碱金属原子质量较轻,有助于提升材料的储氢密度. Li 等人^[15]研究了碱金属 Li 原子修饰黑磷单层体系的储氢性能,发现 Li 原子能稳定吸附在黑磷单层表面,不易形成金属团簇,且 Li 修饰单层体系的储氢密度可达到 $8.11 \text{ wt}\%$.

磷基二维单层材料作为二维材料家族的新成员,引起了科研工作者的广泛关注. 磷烯单层存在两种稳定的结构相,分别是黑磷(Black P)单层和蓝磷(Blue P)单层. 黑磷单层是一种类似石墨烯

的褶皱单层结构,直接带隙为 1.5 eV ,具有较高的稳定性和载流子迁移率^[15-17],在热学、光学以及机械等方面具有潜在的应用价值^[18-20]. 蓝磷单层作为黑磷单层的同素异构体,Zhu 等人^[21]首先从理论上预测了它的存在,随后又在实验上通过分子束外延在 Au(111)衬底表面成功制备了蓝磷单层^[22]. 蓝磷单层由两层 P 原子构成,表面类似于石墨烯的蜂窝状结构,侧面呈锯齿形. 这种独特的褶皱结构使得蓝磷单层拥有更大的比表面积,是潜在的储氢材料. John 等人^[11]基于第一性原理计算研究了原始蓝磷单层和碱金属原子修饰后的蓝磷单层的储氢性能. 结果表明,原始蓝磷单层对 H_2 分子的吸附能较小,仅为 0.06 eV ,而金属原子的修饰使得 H_2 分子吸附能大大增加,表明金属原子修饰的蓝磷单层在储氢方面同样具有潜在的应用价值.

众多的研究表明,二维纳米材料表面缺陷有助于提升纳米材料的储氢能力^[4-6, 12, 16]. 在二维纳米材料的实验制备过程中,不可避免地存在一些固有表面缺陷^[23],如 Stone-Wales 缺陷(SW)、单空位缺陷(SV)以及双空位缺陷(DV)等. 这些缺陷也可通过电子束辐射技术等实验手段有目的地生成^[24]. 含有表面缺陷的纳米材料对金属原子的吸附能力会大大增强,有效地避免了金属原子团簇的形成,从而有助于增强体系的储氢能力. 例如, Zhou 等人^[12]基于密度泛函理论计算的结果表明, Li 原子在无缺陷石墨烯表面的结合能为 1.58 eV ,而在含有 SV 缺陷和 DV 缺陷石墨烯表面的结合能分别为 2.64 和 2.61 eV . 可见,表面缺陷的引入能显著增强纳米材料与金属原子间的相互作用. Sun 等人^[25]基于第一性原理对蓝磷单层中点缺陷的形成能、稳定性和电子结构进行了详细的研究. 然而,有关金属原子修饰缺陷蓝磷单层体系的储氢性能的研究至今未见报道. 因此,本文基于第一性原理计算方法,系统研究了碱金属 Li 原子修饰缺陷蓝磷单层体系的储氢性能和储氢机理,并且考虑了温度和压强对所吸附氢分子稳定性的影响.

2 计算方法

本文基于密度泛函理论(DFT)框架下的第一性原理计算方法,利用赝势平面波基组的 VASP 软件完成相关计算^[26]. 电子与离子实之间的相互作用采用投影缀加波(PAW)方法^[27],电子之间的交换关联势采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函^[28],经过收敛测试的平面波截断能取为 450

eV,原子位置弛豫采用共轭梯度算法,当最后两步计算中系统总能量收敛值小于 1×10^{-5} eV、且原子受力小于 $0.02\text{ eV}/\text{\AA}$ 时,结构优化停止. 布里渊区积分采用 Gamma 点为中心的 Monkhost-Pack 方法,取 $8\times8\times1$ 的 k 点网格. 为了考虑体系中的范德瓦尔斯相互作用,使用 DFT-D2 方法对色散进行校正^[29]. 计算模型选取 $4\times4\times1$ 的超胞结构,利用周期性边界条件,蓝磷纳米单层与其镜像间填充厚度为 20 \AA 的真空层,以消除层间相互作用.

蓝磷单层中缺陷形成能为:

$$E_f = E_{\text{def}} - NE_P \tag{1}$$

其中 E_{def} 为缺陷蓝磷单层的总能量; N 为缺陷蓝磷单层中 P 原子的数目; E_P 为原始(无缺陷)蓝磷单层中单个 P 原子的能量.

Li 原子在蓝磷单层上的结合能定义为:

$$E_b = (E_{\text{def}} + mE_{\text{Li}} - E_{m\text{Li}/\text{BlueP}})/m \tag{2}$$

其中 E_{Li} 和 $E_{m\text{Li}/\text{BlueP}}$ 分别为单个 Li 原子的能量和 m 个 Li 原子修饰蓝磷单层体系的能量. 据此定义, E_b 为正值时表明 Li 原子在蓝磷单层上的吸附过程是放热过程,吸附结构为稳定结构.

H_2 分子在 Li 原子修饰蓝磷单层体系上的连续吸附能(E_{con})和平均吸附能(E_{ave})分别定义为:

$$E_{\text{con}} = E_{(n-1)\text{H}_2+m\text{Li}/\text{BlueP}} + E_{\text{H}_2} - E_{n\text{H}_2+m\text{Li}/\text{BlueP}} \tag{3}$$

$$E_{\text{ave}} = (E_{m\text{Li}/\text{BlueP}} + nE_{\text{H}_2} - E_{n\text{H}_2+m\text{Li}/\text{BlueP}})/n \tag{4}$$

其中 $E_{n\text{H}_2+m\text{Li}/\text{BlueP}}$ 和 $E_{(n-1)\text{H}_2+m\text{Li}/\text{BlueP}}$ 分别表示数量为 n 个和 $(n-1)$ 个 H_2 分子吸附后体系总能量, E_{H_2} 表示孤立 H_2 分子的能量.

3 结果与讨论

3.1 缺陷蓝磷单层

结构优化后完整蓝磷单层的平衡态晶格常数为 3.28 \AA ,P-P 键长为 2.26 \AA ,上下两 P 原子层间距为 1.21 \AA (如图 1a 所示),与前人的计算结果一致^[11,21]. 缺陷蓝磷单层模型采用包含 32 个 P 原子的 4×4 超胞结构. 我们主要考虑了三种点缺陷:将一个 P-P 键绕其中心旋转 90° ,得到 SW 缺陷;移除单个 P 原子形成的单空位 SV 缺陷;移除一对相邻 P 原子形成的双空位 DV 缺陷. 充分优化后的缺陷蓝磷单层结构分别如图 1b、1c 和 1d 所示. 优化后的 SW 缺陷单层在缺陷附近形成了两个 5 原子环和两个 7 原子环,而优化后的 DV 缺陷单层在缺陷附近形成了两个 5 原子环和一个 8 原子环. Sun 等人^[25]基于第一性原子分子动力学对点缺陷蓝磷单层在不同温度下的稳定性进行了研究. 其结果表明:SW 和 SV 缺陷结构稳定性较差,相邻的两个 SV 缺陷结构易于发生迁移而形成一个 DV 缺陷,而 SW 缺陷结构在温度达到 500 K 时易于恢复为原始蓝磷结构;此外,DV 缺陷结构中心的 P-P 键容易自行发生旋转,形成一种包含三个 5 原子环和三个 7 原子环的新缺陷结构(记作 DV2 缺陷,其优化后的几何结构如图 1e 所示),相比于前三种缺陷结构,DV2 缺陷的热力学稳定性较高. 利用公式(1),我们计算了四种缺陷结构中的缺陷形成能(E_f),计算结果见表 1. SW、SV、DV 和 DV2 缺陷的形成能分别为 1.75 、 2.39 、 2.97 和 2.54 eV ,与文献^[25, 30]的结果基本一致. 相较而言,DV2 缺陷具有较高的热力学稳定性和较小的缺陷形成能. 因此,在下文中我们选取 DV2 缺陷蓝磷单层进行 Li 原子修饰,并对其储氢性能进行研究.

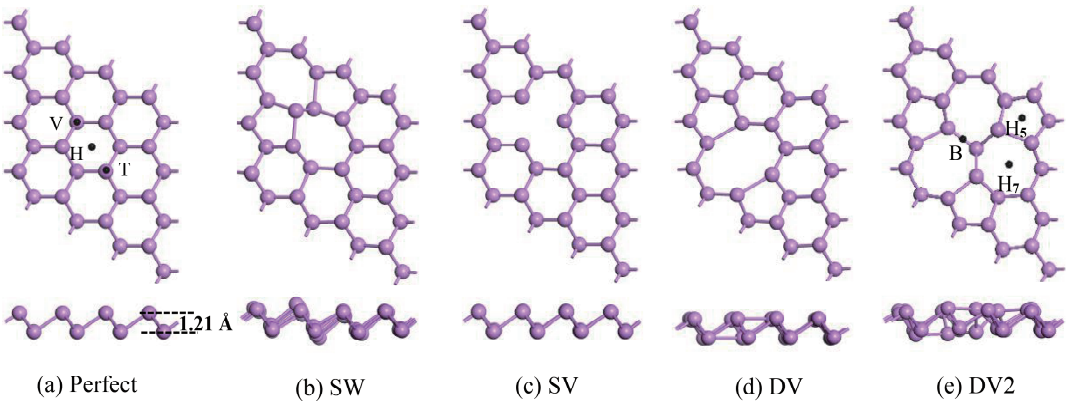


图 1 (a) 完整(4×4)蓝磷单层; (b~e) 缺陷蓝磷单层优化几何结构
Fig. 1 Optimized structures of (a) pristine and (b~e) defective blue phosphorene monolayer

表 1 蓝磷单层的缺陷形成能 E_f

Tab. 1 The formation energy E_f of defective blue phosphorene monolayer

Defectives		SW	SV	DV	DV2
E_f/eV	This work	1. 75	2. 39	2. 97	2. 54
	Ref. [25]	1. 60	2. 38	2. 85	2. 32
	Ref. [30]	—	2. 28	—	2. 54

3. 2 碱金属 Li 原子修饰缺陷蓝磷单层

作为对比,我们首先研究了 Li 原子在原始蓝磷单层上的吸附. 根据对称性,Li 原子在原始蓝磷单层表面有三个可能的吸附位点,分别为六原子环中心位(H)、P 原子顶位(T)和谷位(V) (见图 1a). 结构优化后 Li 原子可以稳定吸附于 H 位和 V 位,结合能分别为 1. 88 和 2. 05 eV,表明 V 位为 Li 原子的最稳定吸附位置,与 John 等人^[11]的计算结果一致. 作为比较,我们也计算了 Li 原子在黑磷单层表面的吸附特性,计算所得的结合能为 2. 06 eV. 上述结合能与前人的计算结果一致^[15, 31]. 进一步比较发现,Li 原子在黑磷和蓝磷单层表面吸附时的结构参数(如 Li 原子的近邻 P 原子数目、Li-P 键长)和电荷转移量均相差不大,表明 Li 原子在黑磷和蓝磷单层表面吸附时的物理机

制相同. Li 原子在黑磷和蓝磷单层表面的结合能均大于 Li 体相晶体中 Li 原子的内聚能(1. 63 eV). 但结合能与内聚能相差不大,这也就意味着当 Li 修饰黑磷或蓝磷体系的温度升高时,该结合能可能不足以克服金属团簇的形成. 因此,在上述热力学稳定性计算的基础上,有必要对 Li 原子在单层表面的动力学稳定性进行分析. 为此,我们计算了吸附于蓝磷单层 V 位的 Li 原子扩散到邻近空置 V 位的扩散能垒,扩散路径和相对能量变化趋势如图 2a 所示. 我们可以看出 Li 原子从初始 V 位经历 H 位到达邻近 V 位的过程中,存在约为 0. 12 eV 的能垒,略小于文献[31]中的计算结果(0. 16 eV,Li 原子在黑磷单层表面的扩散能垒为 0. 12 eV). 该扩散能垒值较小,表明当 Li 原子覆盖度增加时,在室温条件下易于发生扩散从而形成团簇,而团簇的形成不利于高密度储氢. 大量的研究表明,二维纳米材料表面缺陷有助于增强金属原子的吸附能力^[4-6, 12, 16],从而有效避免金属原子团簇的形成. 因此,接下来我们考虑了 Li 原子在缺陷蓝磷单层上的吸附以及 Li 修饰缺陷蓝磷单层体系的储氢性能.

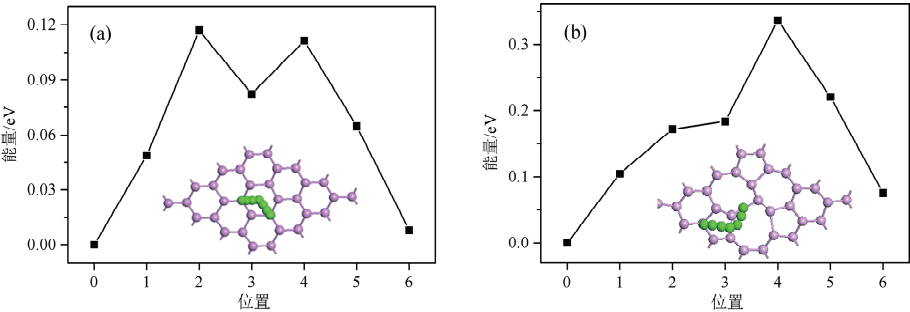


图 2 Li 原子在(a)原始蓝磷和(b)缺陷蓝磷单层表面的扩散势垒和扩散路径

Fig. 2 Diffusion energy and detailed pathway of Li atom on the (a) pristine and (b) defective blue phosphorene monolayer

图 1e 中给出了 Li 原子在 DV2 缺陷蓝磷单层上缺陷附近的可能吸附位置(黑色圆点),分别为七原子环的中心位(H_7)、五原子环的中心位(H_5)和缺陷结构中心的 P-P 键桥位(B),结构优化后,计算得到 Li 原子在 H_7 、 H_5 和 B 位的结合能分别为 3. 06、3. 03 和 3. 15 eV,表明 Li 原子易于稳定吸附在缺陷中心的 B 位(标记为 Li/DV2),吸附后的几何结构如图 3a 所示. 相对于 Li 原子在原始蓝磷单层表面上的结合能(2. 05 eV),Li/DV2 体系的结合能大大增加. 此外,我们也计算了稳定吸附于 B 位的 Li 原子扩散到邻近空置 V 位的扩散势垒,扩散路径和相对能量变化趋势如图 2b 所示. 我们可以看出 Li 原子从初始 B 位扩散至邻近谷位的

过程中,存在约为 0. 34 eV 的能量势垒,相对于 Li 原子在原始蓝磷单层表面的扩散,Li 原子在缺陷蓝磷单层表面的扩散势垒大大增加,表明缺陷的引入可以有效增强 Li 原子和蓝磷单层之间的相互作用,从而为其储氢应用提供有效保证. 图 3b 为 Li/DV2 体系的差分电荷密度图,其中,黄色和蓝色区域分别代表电子的聚集和减少,可以发现 Li 原子周围存在明显的电荷减少,而近邻 P 原子周围存在电荷聚集,表明 Li 原子向缺陷蓝磷单层进行了电荷转移. Bader 电荷计算表明,Li 原子带有 0. 87 |e|的正电荷,带正电荷的 Li 离子与带负电荷的蓝磷单层间形成了一个局域静电场,该静电场的形成有利于 H_2 分子的吸附.

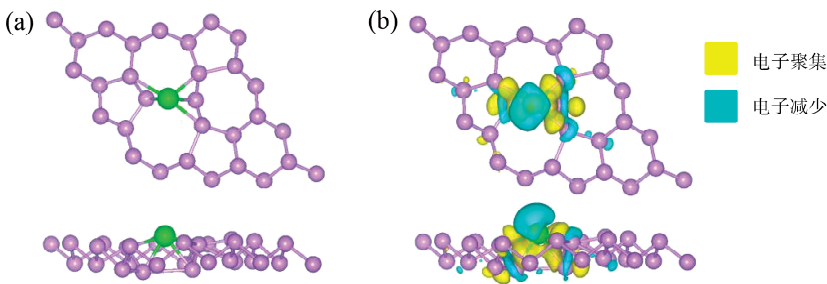


图 3 Li 原子修饰 DV2 缺陷蓝磷单层的(a)优化几何结构图和(b)差分电荷密度图(电荷密度等值面为 $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

Fig. 3 (a) The optimized geometry structure and (b) the charge density differences plot of Li-decorated blue phosphorene monolayer with DV2 defect (The isovalue is taken to be $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

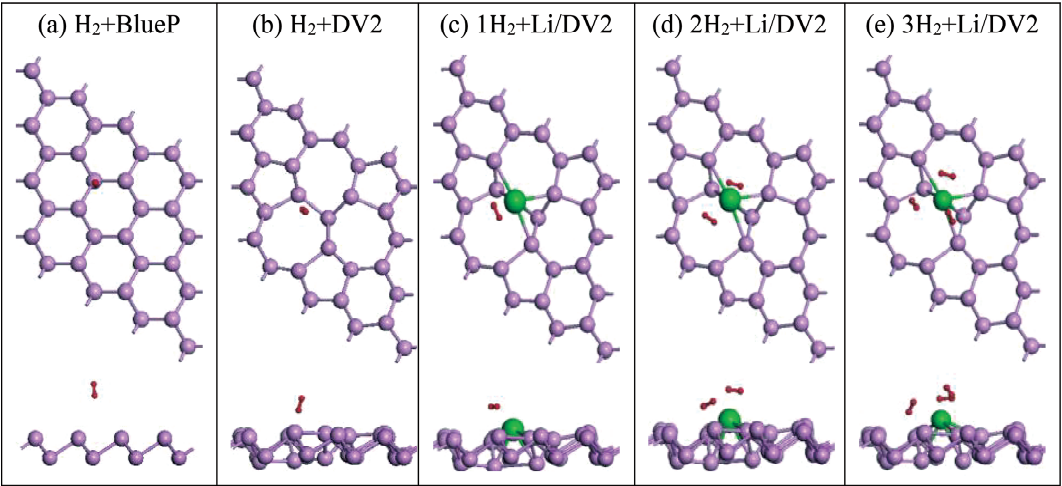


图 4 原始和缺陷蓝磷单层以及 Li/DV2 体系吸附氢分子体系优化几何结构

Fig. 4 The optimized geometry structure of the pristine, defective blue phosphorene and Li/DV2 with H_2 molecules adsorption

3.3 H₂分子的吸附

3.3.1 单侧吸附 H₂分子 作为对比,本文首先研究了 H₂分子在原始蓝磷单层和 DV2 缺陷蓝磷单层表面的吸附情况,考虑了 H₂分子在单层表面不同位置、不同取向的吸附,结构优化后发现 H₂分子易于垂直吸附在原始蓝磷单层的 V 位(见图 4a),但其吸附能仅为 0.04 eV ,为典型的范德瓦尔斯(vdW)相互作用,而放置于 DV2 缺陷蓝磷单层表面的 H₂分子也易于垂直吸附在缺陷附近(见图 4b),吸附能为 0.07 eV ,相对于原始蓝磷单层的 H₂分子吸附能有所增加. 这与文献[32]得出的有关低维纳米材料表面缺陷有助于提升纳米材料的储氢能力的结果一致. H₂分子在完整和缺陷蓝磷单层的吸附能均低于固体储氢材料中 H₂分子吸附能的最低标准($0.10 \text{ eV}/\text{H}_2$). 因此,纯净蓝磷单层对 H₂分子的吸附能力较弱,属于物理吸附,不适合于常温条件下的储氢应用^[33, 34].

对于 Li/DV2 体系,我们通过在 Li 原子周围依次添加 H₂分子的方法来模拟 H₂分子吸附过程,

每次添加一个 H₂分子,并进行结构优化. 图 4c~4e 给出了 $n\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ ($n=1, 2, 3$)吸附体系的优化几何结构. 表 2 列出了 H₂分子的连续吸附能(E_{con})和平均吸附能(E_{ave})以及 Li 原子与第 n 个 H₂分子的距离($d_{\text{Li-H}_2}$)和第 n 个 H₂分子的 H-H 键长($d_{\text{H-H}}$). 如图 4c 所示,在 $1\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ 体系中, H₂分子易于吸附在 Li 原子的侧上方, H-H 键与基底表面保持平行, H₂分子吸附能为 0.288 eV ,远大于 H₂分子在缺陷蓝磷单层表面的吸附能(0.07 eV). 因此,利用金属原子对缺陷蓝磷单层进行修饰可以大大提高 H₂分子的吸附能力,吸附的 H₂分子键长为 0.758 \AA ,相对于自由 H₂分子的键长(0.751 \AA ^[6])有所增大. 从表 2 可以看出,随着吸附 H₂分子数目 n 的增加, H₂分子的吸附能 E_{con} 和 E_{ave} 均逐渐减小,而 H₂分子与金属原子间距 $d_{\text{Li-H}_2}$ 逐渐增大,这是由于 H₂分子间的空间排斥作用越来越明显^[35]. 与此同时,第 n 个 H₂分子的 H-H 键长 $d_{\text{H-H}}$ 也随着吸附 H₂分子数目 n 的增加而逐渐减小. 当第 3 个 H₂分子吸附在 Li 原子周围

时,其连续吸附能 E_{con} 减小至 0.148 eV,3 个 H_2 分子的平均吸附能 E_{ave} 为 0.210 eV/ H_2 . 当继续添加第 4 个 H_2 分子时,由于 H_2 分子间的相互排斥作用,第 4 个 H_2 分子远离 Li 原子($d_{\text{Li-H}_2} > 3.8 \text{ \AA}$),其连续吸附能仅为 0.04 eV,与 H_2 分子在完整蓝磷单层表面的吸附能相当. 同时,第 4 个 H_2 分子的 H-H 键长为 0.751 \AA ,与自由 H_2 分子的键长相同. 这些均表明第 4 个 H_2 分子不能稳定地吸附在 Li/DV2 基底上. 因此,Li 原子周围最多可稳定吸附 3 个 H_2 分子.

为了明确 H_2 分子在 Li/DV2 基底上的吸附机理,图 5 中给出了 $n\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ ($n=1, 3, 4$) 体系的差分电荷密度分布,其中黄色和蓝色区域分别代表电子聚集和缺失. 从图 5 可以看出,所吸附的 H_2 分子中靠近 Li 原子一侧的 H 原子周围出现电荷聚集,而另一个 H 原子周围出现电荷缺失. 例如, $1\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ 体系的 Bader 电荷计算结果表明,两个 H 原子分别带 0.025 $|e|$ 的正电荷和 0.030 $|e|$ 的负电荷,表明所吸附的 H_2 分子发生了极化. 正如前文所述,Li 原子向蓝磷单层的电荷转移使得其间形成了一个静电场,该静电场使得所吸附的

H_2 分子发生极化^[13,16], H_2 分子通过这种极化机制被吸附在 Li/DV2 基底上, H_2 分子的极化也使 H-H 键被削弱,从而导致所吸附的 H_2 分子 H-H 键长有所增加. 而在 $4\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ 体系中,吸附在 Li 原子周围的 3 个 H_2 分子均发生了极化,但是远离 Li 原子的第 4 个 H_2 分子没有发生极化(见图 5c),因此与基底间作用较弱,这与前文分析一致,进一步表明 Li 原子周围可稳定吸附的 H_2 分子数目为 3 个.

表 2 H_2 分子吸附能(E_{con} 和 E_{ave})以及 Li 与 H_2 分子间的距离($d_{\text{Li-H}_2}$)和 H-H 键长($d_{\text{H-H}}$)

Tab. 2 The calculated adsorption energies (E_{con} and E_{ave}) of H_2 as well as the distances between Li atom and the center of the n th H_2 ($d_{\text{Li-H}_2}$) and H-H bond lengths ($d_{\text{H-H}}$) of n th H_2

	1 H_2	2 H_2	3 H_2	4 H_2
E_{con}/eV	0.288	0.174	0.148	0.040
$E_{\text{ave}}/(\text{eV}/\text{H}_2)$	0.288	0.232	0.210	0.171
$d_{\text{Li-H}_2}/\text{\AA}$	1.970	1.991	2.011	3.852
$d_{\text{H-H}}/\text{\AA}$	0.758	0.757	0.757	0.751

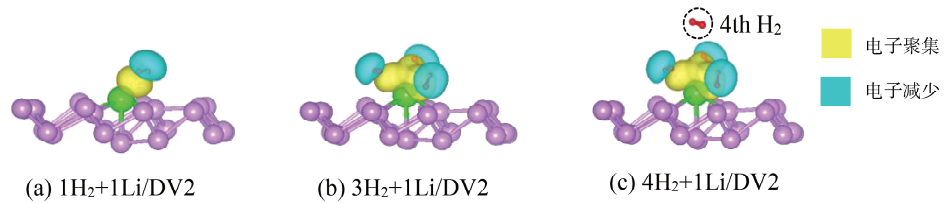


图 5 $n\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ 体系的电荷差分密度图(电荷密度等值面为 0.007 $\text{e}/\text{\AA}^3$)
Fig. 5 Charge density difference plot of $n\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ system (The isovalue is taken to be 0.007 $\text{e}/\text{\AA}^3$).

为了进一步研究 H_2 分子和 Li 原子间的相互作用机制,图 6 给出了 $n\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ 体系的分波态密度(PDOS),从中可以看出,吸附 1 个 H_2 分子时,H-s 轨道与 Li-2s/2p 轨道在 -7.6 eV 处存在明显的共振峰,表明 H_2 分子和 Li 原子间存在轨道杂化. 当吸附多个 H_2 分子时,H-s 轨道的态密度发生分裂,表明所吸附的 H_2 分子间存在斥力相互作用^[36,37],同时,杂化峰明显向高能方向移动,表明 H_2 分子和 Li 原子间的相互作用在逐渐减弱,这与吸附 H_2 分子数目增加时其吸附能逐渐降低的计算结果一致. 物理吸附固态储氢中, H_2 分子的吸附通常来源于两种机制,一是 Kubas 相互作用^[37],即 H_2 分子的 s 轨道通过与金属原子的 p/d 轨道间进行轨道杂化从而实现 H_2 分子的吸附;二是 Niu 等人提出的带正电荷的金属离子产生的电场可以极化 H_2 分子,从而实现 H_2 以准分子形式吸附^[38].

因此, H_2 分子在 Li 离子产生电场中的极化作用以及 H_2 分子与 Li 原子间较弱的轨道杂化的共同作用使得 H_2 分子能够吸附在 Li/DV2 基底上.

3.3.2 双侧吸附 H_2 分子 为了提高 Li 修饰缺陷蓝磷单层的储氢密度,我们在缺陷蓝磷单层结构表面增加了 Li 原子数目,结构优化结果表明,DV2 缺陷蓝磷单层的两侧最多可同时吸附 4 个 Li 原子,如图 7a 所示,Li 原子的平均结合能为 3.32 eV/atom,依然远大于金属 Li 原子的内聚能,Li 原子分散吸附在 DV2 缺陷结构表面,无团簇形成. 随后在 4Li/DV2 体系中每个 Li 原子周围依次添加 H_2 分子,经过结构优化,最终确定每个 Li 原子周围依然可以稳定吸附 3 个 H_2 分子,4Li/DV2 体系可以稳定吸附 12 个 H_2 分子, H_2 分子的平均吸附能为 0.248 eV/ H_2 , $12\text{H}_2 + 4\text{Li}/\text{DV2}$ 体系的几何结构如图 7b 所示.

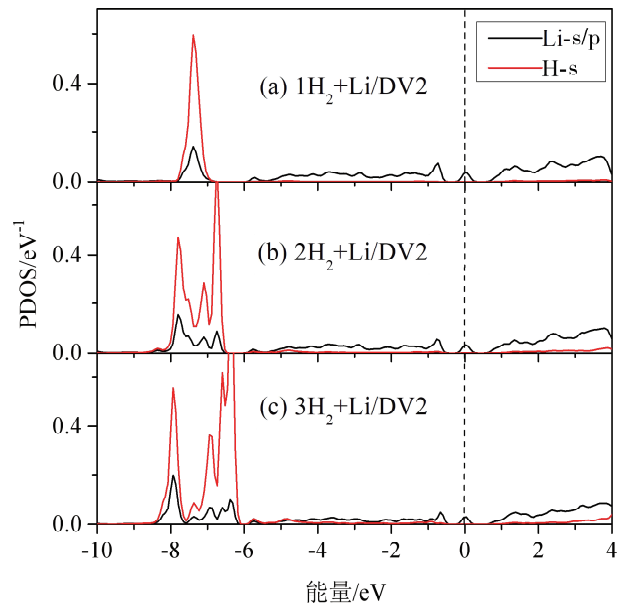


图 6 $n\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ 体系的分波态密度分布, 其中费米能级在零能量处

Fig. 6 PDOS of $n\text{H}_2 + \text{Li}/\text{DV2}$ system, the Fermi-level is set at zero

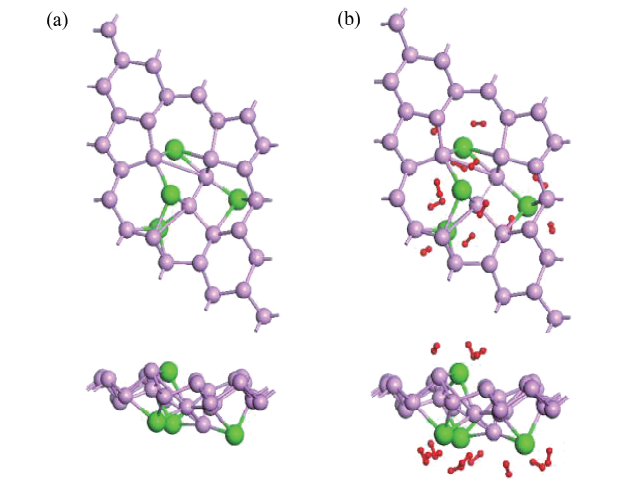


图 7 (a) $4\text{Li}/\text{DV2}$ 和 (b) $12\text{H}_2 + 4\text{Li}/\text{DV2}$ 体系的几何优化结构

Fig. 7 Optimized structures of (a) $4\text{Li}/\text{DV2}$ and (b) $12\text{H}_2 + 4\text{Li}/\text{DV2}$ systems

3.3.3 H_2 分子的脱附 上述有关 H_2 分子吸附的计算均为理想状态下 ($T=0\text{ K}$) 的 DFT 计算结果, 忽略了温度和压强对体系储氢性能的影响, 无法精确描述实际工作条件下的储氢性能。因此, 必须进一步考虑温度 (T) 和压强 (p) 对 H_2 分子吸附体系稳定性的影响, 这可以通过相对能量 (E_r) 来进行描述, E_r 定义为^[6,14]:

$$E_r = E_{[n\text{H}_2 + m\text{Li}/\text{BlueP}]} - E_{m\text{Li}/\text{DV2}} - n(E_{\text{H}_2} + \mu_{\text{H}_2}(T, p)) \quad (5)$$

其中 $E_{[n\text{H}_2 + m\text{Li}/\text{BlueP}]}$ 、 $E_{m\text{Li}/\text{DV2}}$ 和 E_{H_2} 分别表示 $n\text{H}_2 + m\text{Li}/\text{DV2}$ 吸附体系、 $m\text{Li}/\text{DV2}$ 基底和自由 H_2 分子能量, μ_{H_2} 为 H_2 分子的化学势, 定义如下:

$$\mu_{\text{H}_2}(T, p) = \Delta H - T\Delta S + k_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (6)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, $p_0 = 0.1\text{ MPa}$ 为标准大气压强, ΔH 和 ΔS 分别表示 H_2 分子在标准大气压下从 0 K 到给定温度的焓变和熵变, 可以从实验热化学表中获取^[39]。根据公式 (5), E_r 为负值则表示 H_2 分子吸附体系是稳定的, 没有发生 H_2 分子的脱附。

图 8a 给出了标准大气压下 ($p = 0.1\text{ MPa}$), 不同数目 H_2 分子吸附体系的相对能量 E_r 随温度的变化趋势。从图 8a 可以看出, $n\text{H}_2 + m\text{Li}/\text{DV2}$ 体系的相对能量 E_r 随着温度的升高而增加。当温度较低时, E_r 为负值, 表明体系处于稳定状态; 随着温度逐渐升高, 体系的稳定性逐渐降低, H_2 分子的脱附趋势增强。 H_2 分子的脱附临界温度大约在 $220\sim 280\text{ K}$ 范围内。在此温度范围内, 吸附的 H_2 分子逐步完成脱附过程。然而 H_2 分子临界脱附温度 ($220\sim 280\text{ K}$) 较低, 不利于室温 (298.15 K) 条件下 H_2 分子的存储。 H_2 分子的临界脱附温度可以通过调节系统的压强进行提高, 图 8b 给出了在室温下 H_2 分子的相对能量 E_r 随体系压强的变化趋势。从图 8b 可以发现, 随着体系压强的逐渐增大, H_2 分子的相对能量 E_r 重新趋于负值, H_2 吸附体系逐渐趋于稳定状态; 当压强达到 1.4 MPa 时, $12\text{H}_2 + 4\text{Li}/\text{DV2}$ 体系重新趋于稳定状态。因此, 通过适当增加体系的压强, 可以增强 $n\text{H}_2 + m\text{Li}/\text{DV2}$ 体系的稳定性, 从而实现室温条件下的可逆储氢。

4 结 论

本文基于第一性原理计算, 系统研究了 Li 原子修饰缺陷蓝磷单层的储氢性能。我们主要考虑了四种点缺陷蓝磷单层结构: SW 缺陷、单空位缺陷 SV 和两种双空位缺陷 (DV 和 DV2)。由于 DV2 缺陷具有较高的热力学稳定性和较低的缺陷形成能, 我们主要研究了碱金属 Li 原子修饰具有 DV2 缺陷蓝磷单层体系的储氢性能。Li 原子与 DV2 缺陷蓝磷单层的结合能远大于 Li 原子在原始蓝磷单层表面的结合能和 Li 体相晶体的内聚能, 表明 DV2 缺陷的引入可以有效增强 Li 原子与蓝磷单层之间的相互作用, 从而阻止 Li 原子在单层表面形成团簇。Li 修饰缺陷单层体系中每个 Li

原子可以稳定吸附 3 个 H_2 分子, H_2 分子平均吸附能为 0.248 eV/ H_2 . 差分电荷密度和电子态密度分析发现, H_2 分子通过极化机制和较弱的轨道杂化机制吸附于 Li 原子周围. 此外, 本文还研究了温度和压强对 H_2 分子吸附体系稳定性的影响, 结果表明, H_2 分子在低于室温条件下会自发脱附, 但

通过适当地增大储氢体系的压强 ($p > 1.4 \text{ MPa}$), 可使得体系中 H_2 分子的脱附温度得以提高, 从而实现室温条件下的可逆储氢. 本文的研究对于实验上进行设计和制备高性能的物理吸附储氢纳米材料具有一定的指导意义.

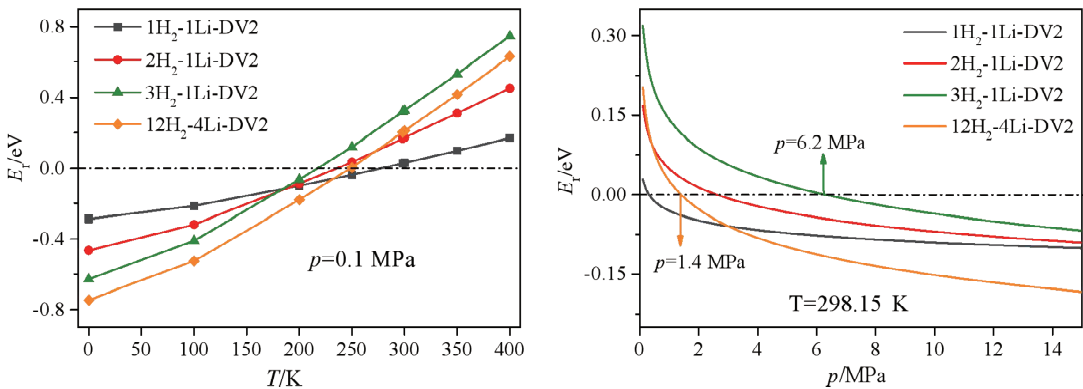


图 8 $n\text{H}_2+m\text{Li}/\text{DV2}$ 体系相对能量 E_r 随(a)温度 T 和(b)压强 p 的变化趋势
Fig. 8 The relative energy E_r of $n\text{H}_2+m\text{Li}/\text{DV2}$ systems as s function of (a) temperature and (b) pressure

参考文献:

[1] Chen L, Chen X F, Chen D, *et al.* Reversible hydrogen storage in pristine and Li decorated 2D boron hydride [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 30304.

[2] Mananghaya M R. Titanium-decorated boron nitride nanotubes for hydrogen storage; a multiscale theoretical investigation [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 16052.

[3] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage; a review [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 32: 1121.

[4] Rangel E, Ramírez-Arellano J M, Carrillo I, *et al.* Hydrogen adsorption around lithium atoms anchored on graphene vacancies [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36: 13657.

[5] Seenithurai S, Kodi P R, Vinodh K S, *et al.* Li-decorated double vacancy graphene for hydrogen storage application; a first principles study [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 11016.

[6] Ma L C, Wang L C, Sun Y R, *et al.* First-principles study of hydrogen storage on Ca-decorated defective boron nitride nanosheets [J]. *Physica E*, 2021, 128: 114588.

[7] Ren J, Zhang N C, Zhang H, *et al.* First-principles study of hydrogen storage on Pt (Pd)-doped boron nitride sheet [J]. *Struct Chem*, 2015, 26: 731.

[8] Venkataramanan N, Khazaei M, Sahara R, *et al.* First-principles study of hydrogen storage over Ni and Rh doped BN sheets [J]. *Chem Phys*, 2009, 359: 173.

[9] 阮文, 刘婷婷, 宋红莲, 等. 平面星形 $\text{CB}_{\text{e}}\text{Li}_5^+$ 超碱离子团簇的结构及其储氢性能研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2022, 39: 011005.

[10] 王丽春, 张志才, 马良财, 等. Rb 原子修饰缺陷 h-BN 单层储氢性能的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2022, 39: 066003.

[11] John D, Chatanathodi R. Hydrogen adsorption on alkali metal decorated blue phosphorene nanosheets [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 465: 440.

[12] Zhou Y A, Chu W, Jing F L, *et al.* Enhanced hydrogen storage on Li-doped defective graphene with B substitution; a DFT study [J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 410: 166.

[13] Yadav S, Tam J, Singh C V. A first principles study of hydrogen storage on lithium decorated two dimensional carbon allotropes [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 6128.

[14] Chen X F, Wang L F Z, Zhang W T, *et al.* Ca-decorated borophene as potential candidates for hydrogen storage: A first-principle study [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 20036.

[15] Li Q F, Wan X G, Duan C G, *et al.* Theoretical prediction of hydrogen storage on Li-decorated monolayer black phosphorus [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2014, 47: 465302.

[16] Halder S, Mukherjee S, Ahmed F, *et al.* A first

- principles study of hydrogen storage in lithium decorated defective phosphorene [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 23018.
- [17] 张琦, 张春红, 李湘环. 稀土 Gd 掺杂新型二维材料磷烯改性研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2021, 38: 032005.
- [18] Liu H, Neal A T, Zhu Z, *et al.* Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility [J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 4033.
- [19] Gomez C. Blackphosphorus: narrow gap, wide applications [J]. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 4280.
- [20] Irshad R, Tahir K, Li B, *et al.* A revival of 2D materials, phosphorene: its application as sensors [J]. *J Ind Eng Chem*, 2018, 64: 60.
- [21] Zhu Z, Tománek D. Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study [J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 176802.1.
- [22] Zhang J L, Zhao S T, Han C, *et al.* Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: a new phase of two-dimensional phosphorus [J]. *Nano Lett*, 2016, 16: 4903.
- [23] Zhang W, Hanna E, Tong Y F, *et al.* Epitaxial synthesis of blue phosphorene [J]. *Small*, 2018, 14: 1804066.
- [24] Compagnini G, Giannazzo F, Sonde S, *et al.* Ion irradiation and defect formation in single layer graphene [J]. *Carbon*, 2009, 47: 3201.
- [25] Sun M, Chou J P, Hu A, *et al.* Point defects in blue phosphorene [J]. *Chem Mater*, 2019, 31: 8129.
- [26] Kress G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169.
- [27] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758.
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [29] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction [J]. *J Comput Chem*, 2006, 27: 1787.
- [30] Lu Y L, Xiao G Z, Wang Y F, *et al.* First-principles study on the influence of biaxial strain on the electronic and magnetic properties of defective blue phosphorene [J]. *Phys Lett A*, 2020, 384: 126853.
- [31] Li Q F, Duan C G, Wan X G, *et al.* Theoretical Prediction of Anode Materials in Li-Ion Batteries on Layered Black and Blue Phosphorus [J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 8662.
- [32] Shevlin S A, Guo Z X. Hydrogen sorption in defective hexagonal BN sheets and BN nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 024104.
- [33] Wu G, Li J, Tang C, *et al.* A comparative investigation of metal (Li, Ca and Sc)-decorated 6, 6, 12-graphyne monolayers and 6, 6, 12-graphyne nanotubes for hydrogen storage [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 498: 143763.
- [34] Zhang Y F, Cheng X L. Hydrogen adsorption property of Na-decorated boron monolayer: a first principles investigation [J]. *Physica E*, 2019, 107: 170.
- [35] Aydin S, Şimşek M. The enhancement of hydrogen storage capacity in Li, Na and Mg-decorated BC3 graphene by CLICH and RICH algorithms [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44: 7354.
- [36] Zhou X, Chu W, Zhou Y A, *et al.* DFT simulation on H₂ adsorption over Ni-decorated defective h-BN nanosheets [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 439: 246.
- [37] Kim G, Jhi S H, Lim S, *et al.* Crossover between multipole Coulomb and Kubas interactions in hydrogen adsorption on metal-graphene complexes [J]. *Phys Rev B*, 2009, 79: 155437.
- [38] Niu J, Rao B K, Jena P. Binding of hydrogen molecules by a transition-metal ion [J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 2277.
- [39] Chase M W. NIST-JANAF thermochemical tables (fourth edition) [J]. *Phys Chem Ref Data: Monograph*, 1998, 9: 1310.

引用本文格式:

中 文: 张志才, 马良财. Li 原子修饰缺陷蓝磷单层储氢性能的第一性原理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2022, 59: 054001.

英 文: Zhang Z C, Ma L C. First-principles study on hydrogen storage property of Li-decorated defective blue phosphorene monolayer [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2022, 59: 054001.