

碱金属修饰的多孔石墨烯的储氢性能*

元丽华^{1)†} 巩纪军¹⁾ 王道斌¹⁾ 张材荣¹⁾张梅玲¹⁾³⁾ 苏俊燕¹⁾ 康龙²⁾

1) (兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

2) (兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050)

3) (兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

(2019年5月7日收到; 2020年1月15日收到修改稿)

基于第一性原理深入研究了碱金属原子 (Li, Na, K) 修饰的多孔石墨烯 (PG) 体系的储氢性能, 并且通过从头算分子动力学模拟了温度对 Li-PG 吸附的 H_2 分子稳定性的影响. 研究表明, PG 结构的碳环中心是碱金属原子最稳定的吸附位置, PG 单胞最多可以吸附 4 个碱金属原子, Li 原子被束缚最强, 金属原子间无团聚的倾向; H_2 分子通过极化机制吸附在碱金属修饰的 PG 结构上, 每个金属原子周围最多可以稳定地吸附 3 个 H_2 分子; Li-PG 对 H_2 分子的吸附最强 (平均吸附能为 -0.246 eV/ H_2), Na-PG 对 H_2 分子的吸附较弱 (平均吸附能为 -0.129 eV/ H_2), K-PG 对 H_2 分子的吸附最弱 (平均吸附能为 -0.056 eV/ H_2), 不适合用做储氢材料; 在不考虑外界压强且温度为 300 K 的情况下, Li-PG 结构可稳定地吸附 9 个 H_2 分子, 储氢量为 9.25 wt.%; 在 400 K 时, 有 7 个吸附 H_2 分子脱离 Li-PG 的束缚, 在 600—700 K 的范围内, 吸附 H_2 分子全部脱离了 Li-PG 体系的束缚.

关键词: 多孔石墨烯, 储氢, 第一性原理, 分子动力学

PACS: 88.30.R-, 81.05.ue, 71.15.Mb, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.69.20190694

1 引言

多孔石墨烯 (PG) 是一种在石墨烯层状结构中存在纳米孔的二维材料, 纳米孔的大小和几何形状可以被调控^[1,2], 不同几何构型的 PG 展示出金属、半金属及半导体的不同性能. 瑞士科学家 Bieri 等^[3] 在 2009 年首次合成了一种 PG 结构, 从扫描隧道显微镜图可以清晰地看到纳米孔结构均匀地分布在石墨烯平面内, 或者准确地描述为石墨烯平面内周期性的缺失苯环, 纳米孔间距是 7.4 Å. 这种 PG 结构的单胞由两个 C_6H_3 环组成^[4,5], 可以通过 3×3 石墨烯超胞去掉一些碳原子后再利用

H 原子饱和悬挂键而得到. 利用密度泛函理论^[4,5] 与晶体轨道法^[6] 计算分析 PG 的能带结构表明其属于宽带隙的半导体材料, 这种材料解决了石墨烯 0 带隙的缺陷. 由于纳米孔洞的存在, PG 展现出与纯石墨烯不同的特性, PG 在储氢^[4]、气体分离或净化^[5,7]、DNA 测序^[8]、超级电容器^[9]、水净化^[10] 等许多领域具有潜在的应用价值.

基于 Bieri 等^[3] 实验制备的 PG 结构, 理论研究表明此结构适合用作储氢材料. Du 等^[4] 利用第一性原理采用 VASP 软件研究了 Li 修饰 PG 的储氢性能, Li 原子稳定地吸附在碳环中心, 结合能为 1.81 eV, 远高于 Li 吸附在完整石墨烯的结合能 (0.86 eV). Li-PG 结构吸附 12 个 H_2 分子的吸附

* 甘肃省自然科学基金 (批准号: 17JR5RA123)、国家自然科学基金 (批准号: 51562022)、兰州理工大学博士基金 (批准号: 061801) 和兰州理工大学红柳一流学科建设项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuanlh@lut.edu.cn

能为 0.243 eV/H₂, 储氢量高达 12 wt.%. Reunchan 和 Jhi^[11] 利用 VASP 软件, 采用广义梯度近似 (GGA) 泛函研究了金属修饰 PG 的储氢性能, 文中只给出了 PG 和金属原子间的结合能、体系吸附 H₂ 分子数目及 H₂ 分子吸附能等计算结果, 他们指出 Ca-PG 最适合做储氢材料, 而 Al-PG 结构吸附 H₂ 较弱, 不适合用作储氢材料. 但 Ao 等^[12] 利用 Dmol³ 软件采用局域密度近似 (LDA) 泛函计算表明 Al 修饰的 PG 能够提高 H₂ 分子的吸附能力, Al 稳定吸附于 PG 结构的 CH 环中心上方, Al 的结合能为 1.78 eV. PG 单胞两面最多可吸附两个 Al 原子, 而且每个 Al 原子周围最多可以吸附 6 个 H₂ 分子, H₂ 的吸附能在 0.41—1.11 eV/H₂ 范围内, 储氢量为 10.5 wt.%. 本课题组^[13–15] 近年来研究了较重金属原子修饰 PG 的储氢性能, PG 单胞单侧最多可以吸附 1 个金属原子, 否则金属原子有团聚的倾向.

为了提高金属原子和 PG 间的结合能力, Lu 课题组^[16] 采用 B 和 N 掺杂来改性 PG, 利用 VASP 软件选取 GGA 泛函研究了 Li 和 Ca 修饰 PG 的储氢性能. 研究表明 N 掺杂使得金属和 PG 之间的作用变弱, B 掺杂虽然可以提高金属和 PG 之间的作用, 但是掺杂 B 原子的数目不能超过 2 个. B 掺杂可增强 Ca-PG 吸附 H₂ 分子的强度, 可是 B 掺杂略减弱 Li-PG 吸附 H₂ 分子的强度 (H₂ 分子吸附在 Li-B-PG 的吸附能为 0.08 eV/H₂, 略低于吸附在 Li-PG 上的吸附能 0.09 eV/H₂). Huang 和 Miao^[17] 采用 O 原子来改性 PG (用 1 个 O 原子替代 PG 中的 1 个 H 原子), 利用 SIESTA 软件研究了 Li 修饰 PG 体系的储氢性能, Li 的结合能高达到 3.84 eV, Li 原子周围吸附 5 个 H₂, H₂ 的吸附能在 0.2—0.5 eV 范围. Wang 等^[18] 利用 N 原子改性 PG (PG 中连接 H 的 C 原子和 H 原子被 1 个 N 原子替代, 称之为 g-CN), 利用锂和钙原子共同修饰 g-CN 结构, Li 和 Ca 稳定的吸附位置分别为不完整碳环中心和纳米孔中心, 储氢量为 9.17 wt.%. 最近, Chen 等^[19] 研究 Li 修饰 g-CN 层的储氢性能发现单个 Li 原子和 CN 层的相互作用很强 (结合能为 4.73 eV), N 掺杂可以提高 PG 的储氢能力. Wang 等^[20] 对一种 PG 结构 (单胞由 C—C 键连接 3 个 C₆H₂ 环组成, 简称 CMP) 的储氢性能做了研究, 此结构与 Bieri 等^[3] 的 PG 结构 (单胞由 C—C 键连接两个 C₆H₃ 环组

成) 很相似, 从头算分子动力学模拟表明在温度为 300 K 时, 体系储氢量为 10.89 wt.%. 此外, 进一步的研究^[21] 表明 N 掺杂此结构可增强对 Li 的吸附作用, 体系储氢量得到提高.

PG 实验储氢的研究较少, Ning 等^[22] 利用化学气相沉积模板法 (template CVD) 制备出 PG, 表面积为 2038 m²·g⁻¹, 纳米孔尺寸约为 1 nm, 在 3.1 MPa 和 274 K 的条件下, 可吸附 15.3 mmol/g 的 H₂ 分子. Xia 等^[23] 研究了不同结构的 PG 吸附, 具有孔表面积大的 PG 结构吸附能力强, 但储氢量仅有 0.75 wt.% (77 K 和 1 bar (1 bar = 10⁵ Pa)), 说明纯的 PG 由于化学惰性使得其与氢气的结合较弱, 需经过金属原子或其他化学官能团修饰才适合储氢. Elyassi 等^[24] 实验结果表明, 在室温 298 K 和压强 34 bar 的条件下, PG、石墨烯及氧化石墨烯的储氢量分别是 2.56 wt.%, 1.70 wt.% 及 0.74 wt.%, 并指出 PG 的高吸附量是因为其具有高的孔体积、大的比表面积和较小的孔尺寸.

已有研究结果表明 Li 修饰 PG 可以增强 PG 对 H₂ 分子吸附能力, 但温度对 Li-PG 吸附 H₂ 分子稳定性的影响以及释放 H₂ 的温度没有被进一步讨论, 对于碱金属原子 Na 和 K 修饰 PG 储氢性能的研究很少. 本文主要利用第一性原理系统深入研究了碱金属原子 Li, Na, K 修饰 PG 的储氢性能并且利用从头算分子动力学 (*ab initio* MD, AIMD) 模拟 Li-PG 结构吸附的 H₂ 分子数目随温度的变化情况.

2 模型与计算方法

本文计算利用 CASTEP 软件, 考虑自旋极化效应, 选取超软赝势^[25], 采用 GGA 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函^[26]. 我们对截断能和 *K* 点的选择进行了收敛测试, 截断能选取 500 eV, *K* 点为 6 × 6 × 1, 与前人对 PG 相关计算选取的参数一致^[4,5]. 几何结构优化无对称性限制, 计算中 SCF 收敛标准选取 1.0 × 10⁻⁶ eV/atom, 能量收敛标准选取 5.0 × 10⁻⁶ eV, 结构弛豫止于原子间的力小于 0.01 eV/Å. 为了计算中考虑范德瓦耳斯作用, 采用了色散校正 DFT-D 的 Grimme 方法 (我们在文献 [13] 中曾讨论了此方法对计算吸附能的影响). 计算模型选取的 PG 单胞由两个 C₆H₃ 环构成, 真空层为 18 Å, 利用周期性边界条件.

此外, 我们利用分子动力学研究温度对 Li-PG 吸附 H_2 分子性能影响时选取了 CASTEP 中的 Dynamics, 采用 NVT 系综及 Noé-Hoover 恒温扩展方法, 外界压强不考虑, 步长为 1 fs. 因为 Dynamics 模拟计算非常耗时, Wang^[20] 和 Ao^[27] 利用分子动力学计算选取了 1.5 ps 与 1 ps 的模拟时长, 为了使计算结果有意义且节约时间, 我们选取的模拟时长为 1.5 ps.

碱金属原子和 PG 间的平均结合能定义为

$$\Delta \bar{E}_b = (E_{nM+PG} - E_{PG} - nE_M) / n, \quad (1)$$

其中, E_{nM+PG} , E_{PG} 与 E_M 对应的是 n 个碱金属原子修饰 PG 的总能量、PG 单胞总能量以及单个碱金属原子总能量; n 为碱金属原子个数.

H_2 分子的吸附能和平均吸附能分别定义为

$$\Delta E_{ad} = [E_{nH_2+M+PG} - E_{(n-1)H_2+M+PG} - E_{H_2}], \quad (2)$$

$$\Delta \bar{E}_{ad} = (E_{nH_2+M+PG} - E_{M+PG} - nE_{H_2}) / n, \quad (3)$$

其中, E_{nH_2+M+PG} , $E_{(n-1)H_2+M+PG}$, E_{M+PG} 及 E_{H_2} 分别指 n 个 H_2 吸附在碱金属原子-PG 结构 (M-PG) 的总能, $(n-1)$ 个 H_2 吸附在 M-PG 的总能, M-PG 结构的总能及单个 H_2 分子的能量.

3 结果与讨论

3.1 碱金属原子修饰 PG 的几何结构和电子结构

首先确定单个碱金属原子吸附在 PG 上的稳定位置, 图 S1 (见补充材料 (online)) 描述了金属原子可能吸附的初始位置. 分别放于不同位置的 Li, Na, K 原子, 结构优化后 Li 和 Na 占据 h1 和 h2 位置, K 占据 h1 和 b2 位置, 见表 S1 (见补充材料 (online)). 通过对碱金属原子的结合能 (表 S1) 做进一步分析, 发现 Li 原子最稳定的吸附位置是完整 C 环中心 h1, 结合能量值为 1.654 eV (Du^[4] 采用 LDA 泛函计算结果为 1.81 eV, Rao^[28] 采用 PBE 泛函计算结果为 1.38 eV, Lu 等^[16] 采用 PW91 泛函计算结果为 1.40 eV); Na 位于 h1 和 h2 位置的两种几何结构对应的基态能量差别很小 (结合能 -0.877 eV 和 -0.879 eV, 见表 S1); K 最稳定的吸附位置是 h1 (结合能 -1.037 eV, 见表 S1). 图 1 描绘了碱金属原子吸附在 PG 上优化后的结构, 图中标出的红色数据是金属原子与碳环中心的距离, Li 原子最靠近 PG 层, 表明 Li 与 PG 的相互作用

最强. 分析 Mulliken 原子布居, Li 带电荷 $+1.14$ e, Na 带电荷 $+0.99$ e, K 带电荷 $+1.02$ e (Hirshfeld 电荷分析, Li 带电荷 0.42 e, Na 带电荷 0.35 e, K 带电荷 0.36 e), Li 转移到 PG 的电荷最多, 进一步表明 Li 与 PG 的相互作用最强. 碱金属原子带正电荷, PG 层的 C 原子带负电荷, 因而 PG 层和金属原子之间形成静电场, 有利于基体吸附 H_2 分子.

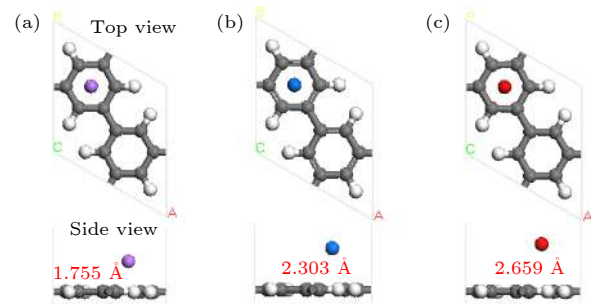


图 1 一个碱金属原子修饰 PG 优化后的几何结构 (a) Li-PG; (b) Na-PG; (c) K-PG

Fig. 1. Optimized geometry structure of a alkaline metal atom decorated PG: (a) Li-PG; (b) Na-PG; (c) K-PG.

PG 同侧吸附两个金属原子优化后的几何结构如图 S2 (见补充材料 (online)) 所示, Li 原子或 K 原子位于 PG 层不同碳环中心, Na 原子略微偏离碳环中心. Li-PG 与 K-PG 结构未发生明显的形变, Na-PG 结构发生了微小形变, Li, Na, K 原子的平均结合能分别为 -1.670 , -1.590 , -1.123 eV, 结合能量值均大于内聚能^[11,29,30]. 两个吸附 Li 原子间距及两个吸附 K 原子间距均为 4.329 Å (Du 等^[4] 计算的 Li-Li 间距为 4.23 Å), 由 PG 的 2×2 超胞测得 Na 原子与其最近邻 Na 原子的间距为 4.057 Å (大于钠晶体最近邻两个 Na 原子间距 3.716 Å), 因而 PG 同侧吸附两个碱金属原子而不会发生团聚现象. PG 两侧吸附金属原子优化后的结构如图 S3 (见补充材料 (online)) 所示, Li, Na, K 的平均结合能分别是 -1.670 , -1.123 , -1.161 eV, Li 或 K 原子修饰的 PG 结构未发生明显形变, 但 Na-PG 几何结构略微形变, 4 个 Na 原子略偏离了完整碳环中心.

3.2 碱金属原子修饰 PG 吸附 H_2 分子的性能

3.2.1 PG 单侧吸附氢分子的结构

为了明确 Li, Na, K 修饰对 PG 吸附 H_2 分子

能力的影响,研究了未掺杂的 PG 结构吸附 H_2 分子的情况,1 个 H_2 分子被放置于 PG 的 6 个不同的初始吸附位置(如图 S1 所示)分别进行结构优化,结果发现放于给定初始位置的 H_2 分子不会自动移动到其他位置,PG 吸 H_2 分子后结构未发生形变,第 1 个 H_2 分子吸附于 h1 位置(完整碳环中心)能最低(氢的吸附能为 -0.091 eV),H—H 键长保持不变(自由 H_2 的 H—H 键长为 0.753 Å,此结果和文献 [11] 计算结果一致);第 2 个 H_2 分子稳定的吸附在碳氢环中两 H 原子之间,如图 S4 (见补充材料 (online)) 所示, H_2 分子平均吸附能为 -0.082 eV/ H_2 ; 吸附第 3 个 H_2 分子后平均吸附能为 -0.093 eV/ H_2 ,可能是 H_2 分子间的相互作用使得吸附能量值增大,于是在 PG 上继续吸附第 4 个 H_2 分子,平均吸附能为 -0.067 eV/ H_2 . 这些 H_2 分子的平均吸附能的量值低于 0.1 eV/ H_2 ,说明 PG 对 H_2 分子的吸附能力很弱,因而无法保证能有效地储氢.

Li-PG 结构单侧吸附 H_2 分子的几何优化结构如图 2 所示, H_2 的吸附能、平均吸附能及 Li 所带电荷如表 1 所示. 通过分析 Mulliken 电荷布居,组成第 1 个 H_2 的两 H 原子带 -0.05 e 和 -0.11 e 电荷, Li 带 $+1.23$ e 电荷, H 原子从 Li 得到电荷而带负电,则 H_2 分子的共价键被极化而变弱,通过静电场作用被吸附在 Li 原子周围. H_2 的吸附能随着吸附 H_2 数目增多而逐渐减小,第 4 个 H_2 吸附能低于 0.1 eV,表明 Li 原子周围可较强地吸附 3 个 H_2 ,与以前报道一致 [4]. 第 4 个 H_2 分子吸附能仅有 -0.044 eV,而 4 个吸附 H_2 的平均吸附能是 -0.225 eV/ H_2 ,如利用平均吸附能判断, Li 周围可稳定吸附 4 个 H_2 . 通过对结果深入分析发现,第 4 个 H_2 的键长 0.754 Å; 通过 Mulliken 电荷布居分析发现,吸附第 4 个 H_2 后 Li 所带的电荷保持不变(如表 1 所列),第 4 个 H_2 的 1 个 H 原子得到 0.01 e 的电荷,另 1 个 H 原子没有电荷得失; 通过 Hirshfeld 电荷分析发现吸附第 4 个 H_2 前后, Li 原子带的电荷保持不变 (0.24 e),而第 4 个 H_2 的两 H 原子不带电荷 (0 e). 这说明第 4 个 H_2 属于物理吸附,不能稳定的吸附在体系上,因而利用吸附能可以更准确地判断基体最多吸附 H_2 的数目.

位于碳环中心 (h1 构型) 和碳氢环中心 (h2 构型) 的 Na 原子吸附能相近,因此考虑这两种结构吸附 H_2 分子的情况. 图 3 和图 S5 (见补充材料

(online)) 分别描述了 h1 和 h2 构型吸附 H_2 弛豫后的几何结构. 在表 2 中, ΔE_{h1} 是 h1 构型 H_2 分子的吸附能, ΔE_{h2} 是 h2 构型 H_2 分子的吸附能. 通过分析吸附能,发现随着 H_2 数目增加, h2 构型吸附 H_2 的能力明显降低. 对于 h1 构型, 3 个 H_2 可以稳定地吸附在 Na 周围. 因而, h1 构型是吸附 H_2 分子的最佳结构. 分析 Mulliken 原子布居发现, Na-PG 结构吸附 H_2 之前, Na 带 $+0.99$ e 的电

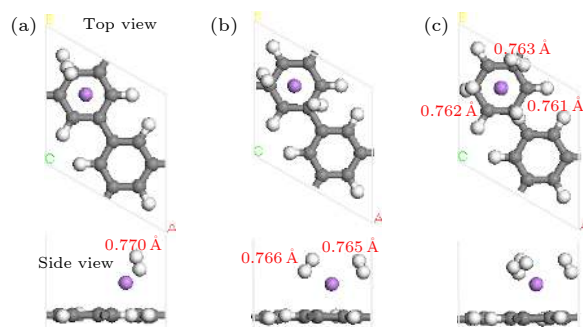


图 2 Li-PG 吸附氢气分子弛豫后的几何结构(红色字体表示 H—H 键长)

Fig. 2. Optimized geometry structure of the Li-PG with H_2 molecules adsorption. Red digits represent the corresponding bond length of H—H.

表 1 H_2 吸附能 (ΔE_{ad})、平均吸附能 ($\Delta \bar{E}_{ad}$) 及 Li 所带的电荷 (q)

Table 1. Adsorption energies (ΔE_{ad}) and average adsorption energies ($\Delta \bar{E}_{ad}$) of H_2 molecules, and the charge of Li (q).

	$n(H_2)$			
	1	2	3	4
$\Delta E_{ad} / \text{eV}$	-0.308	-0.239	-0.249	-0.044
$\Delta \bar{E}_{ad} / \text{eV} \cdot H_2^{-1}$	-0.308	-0.274	-0.266	-0.225
q / e	1.23	1.40	1.56	1.56

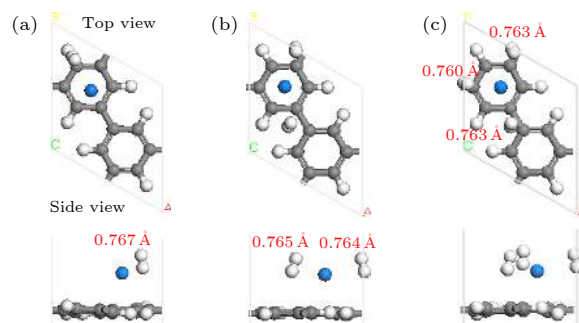


图 3 Na-PG 吸附 H_2 分子优化后的几何结构图(红色数字表示 H—H 键长)

Fig. 3. Optimized geometry structure of the Na-PG with H_2 molecules adsorption. Red digits represent the corresponding bond length of H—H.

荷, C 均带负电荷. 体系吸附 1 个 H_2 后, Na 带 +1.32 e 的电荷, H_2 的两 H 原子带 -0.07 e 和 -0.15 e 的电荷, 表明 Na 阳离子把 0.33 e 个电荷转移给 H_2 和 C 原子. 带负电的 C 和正电的 Na 之间形成静电场, H_2 被极化使得 H-H 键长由 0.753 Å 变为 0.767 Å.

表 2 Na-PG 吸附 H_2 分子的吸附能
Table 2. Adsorption energies of H_2 molecules on Na-PG.

	$n(H_2)$		
	1	2	3
$\Delta E_{h1}/eV$	-0.202	-0.262	-0.215
$\Delta E_{h2}/eV$	-0.234	-0.117	-0.166

图 4 是 K-PG 吸附 1 到 3 个 H_2 优化后的几何结构. 体系吸附的第 1 个 H_2 垂直于 PG 平面, 键长为 0.761 Å, 吸附能仅有 -0.120 eV 表明 H_2 被较弱吸附. 当体系吸附第 2 个 H_2 后, K 原子返回碳环中心, 第 2 个 H_2 吸附能为 -0.176 eV, 两 H_2 分子的 H-H 键长为 0.763 Å, 均垂直于 PG 平面. 第 3 个 H_2 的吸附能仅有 -0.110 eV, 3 个 H_2 垂直于 PG 平面且位于 H 原子之上. 随着 H_2 分子数目的增多, H_2 分子的吸附能逐渐减小, K 周围较弱地吸附 3 个 H_2 分子.

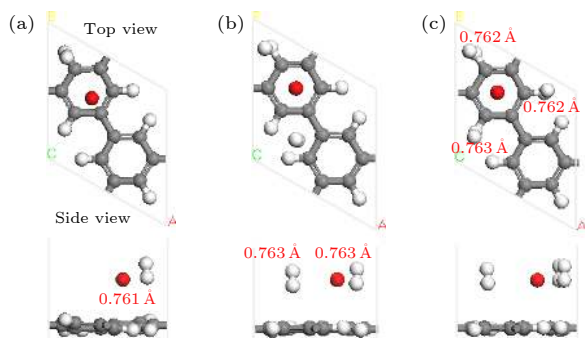


图 4 K-PG 结构吸附 H_2 分子优化后的几何结构图 (红色数字表示 H-H 键长)

Fig. 4. Optimized geometry structure of the K-PG with H_2 molecules. Red digits represent the corresponding bond length of H-H.

3.2.2 氢分子的吸附性能

图 5 和图 S6 (见补充材料 (online)) 描述了 Li-PG, Na-PG, K-PG 吸附 1 个 H_2 的分波态密度图. 氢分子的 σ 轨道和 Li 原子 2s 轨道间没有发生轨道耦合现象 (见图 5(a)). 从图 5(b) 看出, H_2 分

子 σ 轨道出现在费米能级下约 -9.1 eV 处, Na 原子的 3s 或 2p 轨道和氢分子的 σ 轨道均没有发生轨道耦合现象. K 原子的 s 和 p 轨道与 H_2 分子的 σ 轨道也无明显的轨道耦合现象 (见图 S6). 这说明 H_2 分子吸附在碱金属修饰的 PG 体系上不是通过 Kubas 相互作用机制, H_2 分子主要通过极化机制以及弱范德瓦耳斯相互作用吸附在碱金属修饰的 PG 上.

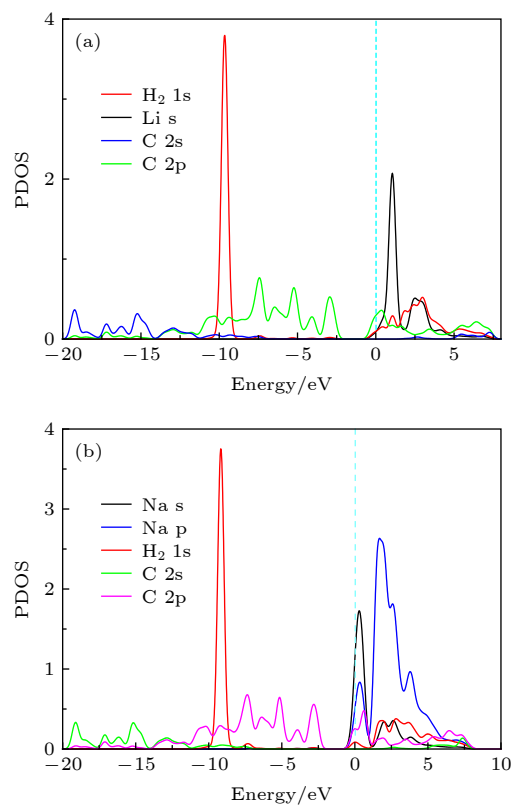


图 5 (a) Li-PG 和 (b) Na-PG 结构吸附一个 H_2 分子的分波态密度图

Fig. 5. Partial density of states (PDOS) of a H_2 molecule on (a) Li-PG and (b) Na-PG.

为了进一步了解氢的吸附机理, 计算分析了 H_2 吸附体系的差分电荷密度. H_2 -Li-PG 的差分电荷密度如图 6 及图 S7 (见补充材料 (online)) 所示, 黄色和蓝色区域代表电荷的减少和聚集. H_2 分子两侧分别出现了电荷聚集和减少 (图 6(a) 及图 S7), 表明 H_2 分子被极化, 带正电的 Li 和带负电的 C 之间的静电场使氢分子极化, H_2 分子通过极化机制被吸附到 Li-PG 体系上 [4,18]. 从图 6(b) 观察到围绕在 Li 周围的 3 个 H_2 两边均有电荷聚集和减少, 但远离 Li 原子的第 4 个氢分子两侧无电荷分布, 表明 Li 原子和第 4 个 H_2 分子间无电荷转

移, 这与 Mulliken 原子布居 (见表 1) 分析一致, 进一步表明 Li 原子周围可以稳定吸附 3 个 H_2 分子. 以上分析与利用氢分子吸附能判断的结论一致, 说明氢分子的吸附能比平均吸附更能准确地判断吸附 H_2 分子的数目. Seenithurai 等^[31] 在研究 Li 修饰 3×3 石墨烯吸附 H_2 分子时, LDA 泛函计算已高估吸附能, 而作者仅通过平均吸附能判断每个 Li 原子周围可以吸附 5 个 H_2 分子, 这一结论不准确. 图 7 描述了 Na-PG 及 K-PG 吸附 1 个 H_2 分子差分电荷密度图, 可以看出 H_2 分子通过极化机制被吸附到体系上, 但 Na (或 K) 与 H_2 分子间聚集的电荷很少, 表明 Na (或 K) 和 H_2 分子的相互作用较弱.

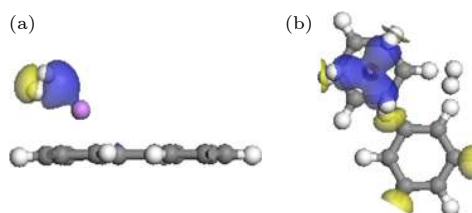


图 6 Li-PG 吸附 H_2 分子的差分电荷密度图 (电荷密度等值面是 $0.01 \text{ e} / \text{\AA}^3$) (a) $n = 1$; (b) $n = 4$
 Fig. 6. Charge density differences of n H_2 adsorbed on Li-PG system for (a) $n = 1$ and (b) $n = 4$. The isovalue is taken to be $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

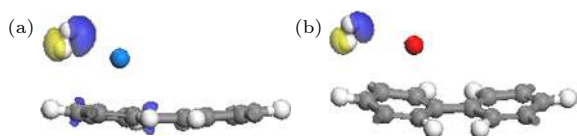


图 7 Na-PG (a) 及 K-PG (b) 吸附 1 个 H_2 的差分电荷密度图 (电荷密度等值面是 $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$)
 Fig. 7. Charge density differences of a H_2 adsorbed on Na-PG (a) and K-PG (b) system. The isovalue is taken to be $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

3.2.3 碱金属修饰的 PG 单胞两侧吸附氢分子的情况

PG 单胞两侧最多可以吸附 4 个碱金属原子, 最多可以吸附 12 个 H_2 分子. Li-PG 吸附 H_2 分子优化后的稳定几何结构如图 8 所示, 在该结构中 12 个 H_2 分子都倾斜的分布于 Li 的周围, 平均吸附能为 $-0.246 \text{ eV}/H_2$ (Du 等^[4] 的计算结果为 $-0.243 \text{ eV}/H_2$), 储氢量为 12 wt.%. Na-PG 吸附 H_2 分子优化后的稳定几何结构如图 S9 (见补充材料 (online)) 所示, H_2 分子的平均吸附能为

$-0.129 \text{ eV}/H_2$, 表明 Na-PG 体系对 H_2 分子的吸附弱于 Li-PG 体系. K-PG 吸附 H_2 分子优化后的几何结构如图 S10 (见补充材料 (online)) 所示, 氢分子的平均吸附能为 $-0.056 \text{ eV}/H_2$. 尽管 4 个 K 原子可以稳定地被吸附在 PG 单胞上, 但 H_2 分子被 K-PG 结构吸附较弱, 室温下不能稳定被吸附, 因而 K-PG 不适合用作储氢材料.

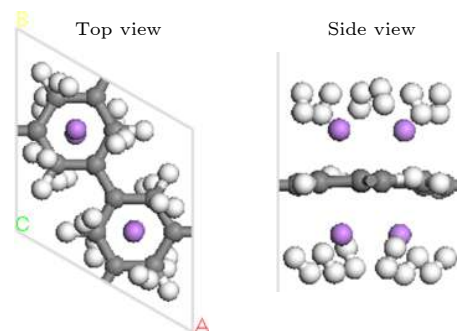


图 8 Li-PG 结构吸附 12 个 H_2 分子优化后的几何结构图
 Fig. 8. Optimized geometry structure of the Li-decorated PG with 12 H_2 adsorption.

以上计算忽略了零点能 (ZPE), 为了考察 ZPE 对能量的贡献, 利用 CASTEP 软件通过计算声子得到 ZPE (针对最适合储氢的 Li-PG 结构进行了计算). 采用不同的方法计算了 PG 的 ZPE, 其中线性响应 (linear response) 法计算的 ZPE 为 3.674 eV , 有限位移 (finite displacement) 法计算的 ZPE 为 3.695 eV , 这两种方法计算的 ZPE 值相差很小, 由于之前的计算采用超软赝势, 所以采用有限位移法. Li-PG 结构的 ZPE 为 3.730 eV , 而单个 Li 原子的 ZPE 为 0 eV , 所以 ZPE 对 Li 的结合能的贡献仅有 0.035 eV (即: 如考虑 ZPE 校正, 1 个 Li 原子与 PG 间的结合能为 -1.619 eV). 利用有限位移法计算的 H_2 分子的 ZPE 为 0.289 eV (Sacchi 和 Jenkins^[32] 计算得到的 H_2 分子 ZPE 为 0.273 eV), Li-PG 吸附 1 个 H_2 分子后的 ZPE 为 4.127 eV , ZPE 对第 1 个 H_2 分子吸附能的贡献为 0.108 eV (即: 考虑 ZPE 校正, 吸附在 Li-PG 上的第 1 个 H_2 分子的吸附能为 -0.2 eV). 计算结果说明计算 H_2 分子的吸附能需要考虑 ZPE 校正.

为了解最适合储氢的 Li-PG 结构在室温下吸附 H_2 分子的能力, 通过 AIMD 模拟 12 H_2 -Li-PG 在不考虑压强且温度 300 K 下的稳定性. 图 9(a) 描述了经过 AIMD 模拟后 12 H_2 -Li-PG 平衡结构, Li-PG 结构未发生明显形变, 其中的 3 个 H_2 (黄

色) 脱离体系束缚, 这 3 个 H_2 和最近邻 Li 的距离均超过 4 Å. 因此, 在室温下, Li 修饰的 PG 单胞最多可吸附 9 个 H_2 , 储氢量为 9.25 wt.%. 总能量随模拟时间的函数关系如图 9(b) 所示, 图中的曲线在很小能量范围内发生振动, 没有发生大幅度涨落, 进一步表明在室温下 Li-PG 结构是稳定的. 对 12 H_2 -Na-PG 做了 AIMD 模拟, 在温度为 300 K 时, 有 5 个 H_2 分子脱离体系的束缚 (图 S11 (见补充材料 (online))), 储氢量为 5.47 wt.%.

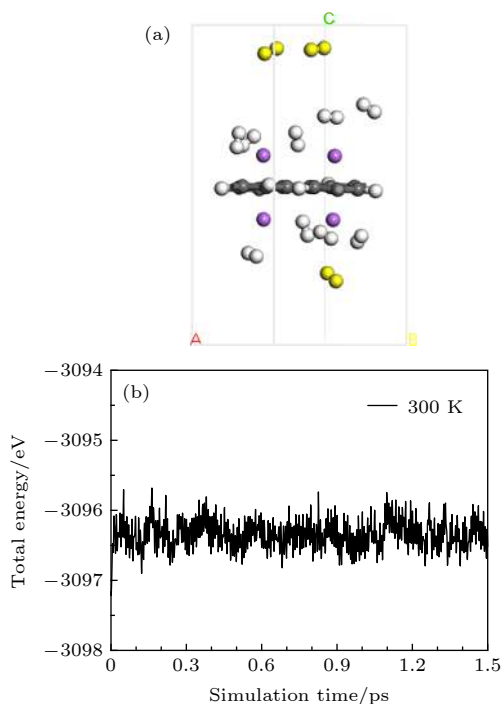


图 9 经过 AIMD 模拟后 12 H_2 -Li-PG 平衡结构 (a) 及总能量随模拟时间变化的函数关系 (b)

Fig. 9. Equilibrated structure of the 12 H_2 -Li-PG (a) and fluctuations of total energy as a function of simulation time (b) in AIMD simulations at 300 K.

此外, 我们通过 AIMD 模拟研究了不同温度对吸附 H_2 分子稳定性的影响. 在温度较低时 (100 K 和 150 K), H_2 分子仍较强的吸附在 Li 原子周围, 随着温度的升高, 1 个 H_2 分子开始远离 Li 原子, 在 250 K 时, 有两个 H_2 分子脱离 Li 原子的束缚, 如图 S12 (见补充材料 (online)) 所示. 温度继续升高, 更多的 H_2 分子脱离体系的束缚, 在 400 K 时, 有 7 个 H_2 分子脱离体系的束缚, 即 58% 的 H_2 分子被释放; 随着温度的升高, 释放的 H_2 分子增多, 在 600—700 K 范围内所有的 H_2 分子全部被释放.

4 结 论

本文深入研究了 Li, Na, K 分别修饰 PG 单胞的储氢性能. PG 单胞最多可吸附 4 个碱金属原子, 借助 H_2 分子吸附能、分波态密度、Mulliken 原子布居及差分电荷密度计算分析, 我们发现最多有 3 个 H_2 分子可稳定吸附在碱金属原子周围, H_2 分子被吸附是利用极化机制, 氢的吸附能比平均吸附能可以更准确地判断体系吸附的 H_2 分子数目. Li 对 H_2 分子的吸附最强, K 对 H_2 分子的吸附最弱, 因而 K-PG 不适合储氢. Li-PG 体系在理想条件下的储氢量高达 12 wt.%, 为了进一步明确温度对 Li-PG 体系吸附 H_2 分子的性质的影响, 通过 AIMD 模拟计算了 12 H_2 -Li-PG 结构随温度变化的情况. 在温度为 300 K 且不考虑外界压强, 最多有 9 个 H_2 分子被吸附在 Li 修饰的 PG 单胞上, 储氢量为 9.25 wt.%. 随着温度的升高, H_2 分子相继脱离了 Li 原子的束缚, 在 400 K 时, 有 58% 的 H_2 分子被释放, 在 600—700 K 范围内所有的 H_2 分子全部被释放.

参考文献

- [1] Jiang L L, Fan Z J 2014 *Nanoscale* **6** 1922
- [2] Liu W, Wang Z F, Shi Q W, Yang J L, Liu F 2009 *Phys. Rev. B* **80** 233405
- [3] Bieri M, Treier M, Cai J M, Ait-Mansour K, Ruffieux P, Gröning O, Gröning P, Kastler M, Rieger R, Feng X L, Müllen K, Fasel R 2009 *Chem. Commun.* **45** 6919
- [4] Du A J, Zhu Z H, Smith S C 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 2876
- [5] Li Y F, Zhou Z, Shen P W, Chen Z F 2010 *Chem. Commun.* **46** 3672
- [6] Hatanaka M 2010 *Chem. Phys. Lett.* **488** 187
- [7] Jiang D E, Cooper V R, Dai S 2009 *Nano Lett.* **9** 4019
- [8] Merchant C A, Healy K, Wanunu M, Ray V, Petermn N, Battel J, Fischbein M D, Venta K, Luo Z T, Johnson C, Drndić M 2010 *Nano Lett.* **10** 2915
- [9] Mukherjee R, Thomas A V, Datta D, Singh E, Li J W, Eksik O, Shenoy V B, Koratkar N 2014 *Nature Commun.* **5** 3710
- [10] Bi H, Xie X, Yin K, Zhou Y, Wan S, He L, Xu F, Banhart F, Sun L, Ruoff R S 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 4421
- [11] Reunchan P, Jhi S H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 093103
- [12] Ao Z M, Dou S X, Xu Z M, Jiang Q G, Wang G X 2014 *Int. J. Hydrogen energy* **39** 16244
- [13] Yuan L H, Chen Y H, Kang L, Zhang C R, Wang D B, Wang C N, Zhang M L, Wu X J 2017 *Appl. Surf. Sci.* **399** 463
- [14] Yuan L H, Kang L, Chen Y H, Wang D B, Gong J J, Wang C N, Zhang M L, Wu X J 2018 *Appl. Surf. Sci.* **434** 843
- [15] Yuan L H, Wang D B, Gong J J, Zhang C R, Zhang L P, Zhang M L, Wu X J, Kang L 2019 *Chem. Phys. Lett.* **726** 57

- [16] Lu R F, Rao D W, Lu Z L, Qian J C, Li F, Wu H P, Wang Y Q, Xiao C Y, Deng K M, Kan E J, Deng W Q 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 21291
- [17] Huang S H, Miao L 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 124312
- [18] Wang Y, Ji Y, Li M, Yuan P, Sun Q, Jia Y 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 094311
- [19] Chen Y D, Yu S, Zhao W H, Li S F, Duan X M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 13473
- [20] Wang F D, Zhang T, Hou X Y, Zhang W Q, Tang S W, Sun H, Zhang J P 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 10099
- [21] Hashmi A, Farooq M U, Khan I, Son J, Hong J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 2821
- [22] Ning G Q, Xu C G, Mu L, Chen G J, Wang G, Gao J S, Fan Z J, Qian W Z, Wei F 2012 *Chem. Commun.* **48** 6815
- [23] Xia K S, Tian X L, Fei S X, You K 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 11047
- [24] Elyassi M, Rashidi A, Hantehzadeh M R, Elahi S M 2017 *Surf. Interface Anal.* **49** 230
- [25] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Ao Z M, Peeters F M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205406
- [28] Rao D W, Lu R F, Meng Z S, Wang Y, Lu Z L, Liu Y Z, Chen X, Kan E, Xiao C Y, Deng K M, Wu H P 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 18966
- [29] Kittel C (translated by Xiang J Z, Wu X H) 2009 *Introduction to Solid State Physics* (Beijing: Chemical Industry Press) p38 (in Chinese) [基泰尔 C 著 (项金钟, 吴兴惠 译) 2009 固体物理导论 (北京: 化学工业出版社) 第38页]
- [30] Zhou X F, Fang H Y, Tang C M 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 053601 (in Chinese) [周晓锋, 方浩宇, 唐春梅 2019 物理学报 **68** 053601]
- [31] Seentithurai S, Kodi Pandya R, Vinodh Kumar S, Saranya C, mahendran M 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 11016
- [32] Sacchi M, Jenkins S J 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 6101

Hydrogen storage capacity of alkali metal atoms decorated porous graphene*

Yuan Li-Hua^{1)†} Gong Ji-Jun¹⁾ Wang Dao-Bin¹⁾ Zhang Cai-Rong¹⁾
Zhang Mei-Ling¹⁾³⁾ Su Jun-Yan¹⁾ Kang Long²⁾

1) (School of Sciences, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

2) (School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

3) (School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 7 May 2019; revised manuscript received 15 January 2020)

Abstract

Porous graphene (PG), a kind of graphene-related material with nanopores in the graphene plane, exhibits novel properties different from those of pristine graphene, leading to its potential applications in many fields. Owing to periodic nanopores existing naturally in the two-dimensional layer, PG can be used as an ideal candidate for hydrogen storage material. High hydrogen storage capacity of Li-decorated PG has been investigated theoretically, but the effect of temperature on the stability of the H₂ adsorbed on Li-PG has been not discussed yet. In this paper, by using the first-principles method, the hydrogen storage capacity on alkaline metal atoms (Li, Na, K) decorated porous graphene is investigated in depth with generalized gradient approximation, and the effect of the temperature on the stability of the hydrogen adsorption system is elucidated by the *ab initio* molecular-dynamics simulation. The results show that the most favorable adsorption sites of Li, Na and K are the hollow center sites of the C hexagon, and four alkaline metal atoms can be adsorbed stably on both sides of PG unit cell without clustering. Alkaline metal atoms adsorbed on PG become positively charged by transferring charge to PG and adsorbed H₂ molecules, and three H₂ molecules can

* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 17JR5RA123), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51562022), the Doctoral Development Fund of Lanzhou University of Technology, China (Grant No.061801), and the Hong Liu First-class Disciplines Development Program of Lanzhou University of Technology, China.

† Corresponding author. E-mail: yuanlh@lut.edu.cn

be adsorbed around each alkaline metal atom. By analyzing the Mulliken atomic populations, charge density differences and density of states of H_2 adsorbed on Li-PG system, we find that the H_2 molecules are adsorbed on alkaline metal atoms decorated graphene complex by attractive interaction between positively charged alkaline metal adatoms and negatively charged H and weak van der Waals interaction. Twelve H_2 molecules are adsorbed on both sides of PG decorated with alkaline metal atoms. The average adsorption energy of H_2 adsorbed on Li-PG, Na-PG and K-PG are -0.246 , -0.129 and -0.056 eV/ H_2 , respectively. It is obvious that the hydrogen adsorption capacity of Li-PG system is strongest, and the hydrogen adsorption capacity of K-PG is weakest, thus K-PG structure is not suitable for hydrogen storage. Furthermore, by the *ab initio* molecular-dynamic simulation, in which the NVT ensemble is selected but the external pressure is not adopted, the effect of temperature on the stability of H_2 molecules adsorbed on Li-PG system is elucidated. The result shows that the configuration of Li-PG is very stable, H_2 molecules are stably adsorbed around the Li atoms at low temperature, and some H_2 molecules start to be desorbed from the Li atoms with the increase of temperature. At 200 K, H_2 molecules begin to move away from Li atoms, and two H_2 molecules escape from the binding of the Li atoms at 250 K. At 300 K, nine H_2 molecules can be stably adsorbed on both sides of Li-PG, and the gravimetric hydrogen storage capacity can reach up to 9.25 wt.%, which is much higher than the the US Department of Energy target value of 5.5 wt.% for the year 2017. With the increase of temperature, more adsorbed H_2 molecules are desorbed, seven H_2 molecules can be desorbed at 400 K, and all H_2 molecules are completely desorbed in a temperature range of 600–700 K.

Keywords: porous graphene, hydrogen storage, first-principles, molecular-dynamic

PACS: 88.30.R-, 81.05.ue, 71.15.Mb, 71.15.Pd

DOI: [10.7498/aps.69.20190694](https://doi.org/10.7498/aps.69.20190694)