

# A Theoretical Research on B-N-H for Hydrogen Storage Properties\*

Lanqi Liu, Yaqin Zhao, Yao He<sup>#</sup>

Department of Physics, Yunnan University, Kunming  
Email: <sup>#</sup>yhe@ynu.edu.cn

Received: Aug. 25<sup>th</sup>, 2013; revised: Sep. 18<sup>th</sup>, 2013; accepted: Sep. 29<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2013 Lanqi Liu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Abstract:** The properties of B-N-H hydrogen storage materials have been studied by using the plane-wave pseudo-potential method based on the density functional theory. It begins with  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ , changing the group structures though  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  to  $[\text{BH}_4][\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]$ , analyzing these three kinds of crystals according to their crystal structures and electronic structures and calculating their dehydrogenation energy separately, which will provide a good theoretical basis to decrease the dehydrogenation energy. The results show that it is all most easily to remove H from  $\text{BH}_4$  or  $\text{BH}_3$  cluster as for  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  and  $[\text{BH}_4][\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]$ , but the dehydrogenation energy of  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  is much higher than others owing to its strong localization between  $\text{BH}_4$  and  $\text{NH}_4$ . In the case of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , there exists chemical bonds between  $\text{NH}_3$  and  $\text{BH}_3$  enhancing the influence between clusters and weakening the interaction between B and N and then decreasing the dehydrogenation energy as a result. After further changing the group structure, the localization of  $\text{BH}_4$  in  $[\text{BH}_4][\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]$  seems much weaker leading to a wonderful consequence to reduce the dehydrogenation energy.

**Keywords:** Hydrogen Storage; First-Principles; B-N-H Compound; Electronic Structure; Density of State; Dehydrogenation

## 新型储氢材料 B-N-H 化合物储氢性能的理论研究\*

刘蓝琦, 赵亚芹, 何 焱<sup>#</sup>

云南大学物理科学技术学院, 昆明  
Email: <sup>#</sup>yhe@ynu.edu.cn

收稿日期: 2013 年 8 月 25 日; 修回日期: 2013 年 9 月 18 日; 录用日期: 2013 年 9 月 29 日

**摘 要:** 本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 探究 B-N-H 储氢材料的储氢性能。首先从  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  出发, 陆续通过改变基团结构, 由  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  过渡到  $[\text{BH}_4][\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]$ , 先后从晶体结构、电子结构的角度进行详细分析, 并分别计算三种结构的脱氢能量, 综合对比, 为最终实现脱氢能量的降低提供理论依据。研究发现:  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ 、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  和  $[\text{BH}_4][\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]$  三者均是从  $\text{BH}_4$  或  $\text{BH}_3$  团簇内脱去 H 最容易, 然而  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  中  $\text{BH}_4$  和  $\text{NH}_4$  团簇局域性非常强, 脱氢所需能量较高;  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  中  $\text{NH}_3$  和  $\text{BH}_3$  之间已成键, 团簇间相互作用增强, 于是 B 与周围 H 之间的相互作用减弱, 脱氢能量降低; 进一步改变基团结构, 从  $[\text{BH}_4][\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]$  的结构来看,  $\text{BH}_4$  局域性更弱,  $\text{BH}_4$  基团与  $\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2$  基团的原子间轨道交叠更明显, 相互作用更强, 致使  $\text{BH}_4$  基团内部 B 与 H 之间相互作用继续降低, 于是脱氢能量进一步降低。

**关键词:** 储氢; 第一性原理; 硼氮氢化合物; 电子结构; 态密度; 脱氢

\*资助信息: 国家自然科学基金(10804095, 61066005, 11164032)和教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-1080)资助。

<sup>#</sup>通讯作者。

## 1. 引言

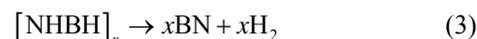
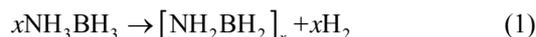
本模板由汉斯出版社(Hans publishing)制作, 氢能源由于具备含量丰富、燃值高、可再生、无污染等优点备受人们的关注。而石化能源的日益枯竭以及对环境的污染使得对氢能的研究和开发日趋重要<sup>[1]</sup>。氢气的储存是氢能利用的瓶颈。因此, 寻找一种能够满足我们需求的储氢材料显得十分重要。而储氢材料的研究要实现大的突破, 必须重视储氢理论方面的基础研究<sup>[2]</sup>。一种理想的化学储氢材料, 应当具有低分子量、较低价格, 在 25°C~120°C 温度范围内具备较高的吸放氢速率, 并且能够实现大量的可逆储氢。目前, 没有满足上述所有要求的单一材料, 化学元素的氢化物的物理化学性质为解决这些问题提供了思路<sup>[3]</sup>。从储氢含量的角度考虑, 元素周期表第一行元素的氢化物中硼氢化合物、甲烷和氨的储氢含量分别为 21%、25% 和 17.5%, 是储氢含量最高的材料。由于 C 和 H 之间的化学键很强, 甲烷作为氢能源材料的调研工作还在广泛的进行中; 而对于 B 和 N, 二者都是轻质元素, 且每一个 NH<sub>x</sub>、BH<sub>x</sub> 上都能包含多个 H, 二者组合成的 B-N-H 化合物能满足车载储氢材料对体积分数和质量分数的要求; 此外, N-H 中有趋于带一个负电荷的 H, B-H 中有趋于带一个正电荷的 H, 这两种 H 可以很好的结合, 非常容易释放氢; B-N-H 化合物具备安全储氢所必需的稳定性, 且 B-N-H 化合物中氢的释放是动力学可控的, 并且能在低温和适中的压强下发生。于是相关的一些 B-N-H 化合物就呈现出非常独特的储氢优势。

NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 是其中的一种储氢含量最高的固态化合物, 含 24.523 wt% 的氢<sup>[4]</sup>, 在 50 多年前第一次被合成出来, 可通过 NH<sub>4</sub>F 和 NaBH<sub>4</sub> 在液氨中反应制得。当温度高于 -40°C 时便缓慢地释放出氢气, 因此它在室

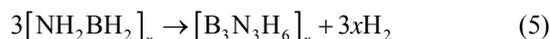
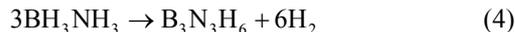
温下是不稳定的<sup>[5]</sup>, 但可以在液氮温度下无限期储存, 其脱氢化学反应过程如下表 1<sup>[6]</sup>。

从表 1 可以看出, NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 在第一步反应结束后生成了 NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>(简记为 AB)和 [NH<sub>3</sub>BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(化学式为 [BH<sub>4</sub>][BH<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 简记为 DADB)。

其中, 氨硼烷 AB 是一种独特的分子络合物, 于 20 世纪 50 年代中期美国政府在研究硼氢化物基的火箭高能燃料计划中第一次被合成出来<sup>[7]</sup>。它在常温常压下为白色固体, 热稳定性适中, 化学稳定性良好。加热至 90°C 左右开始分解放出氢气<sup>[8]</sup>, 具有很高的储氢容量(19.6 wt.%)及相对低的放氢温度(<350°C), 因而成为颇具潜力的化学储氢材料之一<sup>[9]</sup>。AB 的热分解已经在实验及理论上得到证实<sup>[10-13]</sup>, 是一个多步过程, 其反应式如下:



AB 分解过程中也可能发生下列反应:



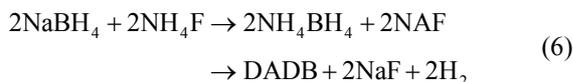
其中反应产物 B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 为有毒气体杂质硼吡啶。固体 AB 的初始热分解速度较慢, 且分解产物中含有气体杂质, 反应产生的 BN 又非常稳定。因此当前的研究工作重点致力于解决 AB 放氢动力学缓慢、杂质气体释放及氢化物高效、廉价、再生等关键的问题。

而对于 NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 在第一步反应结束后生成的另一种产物 DADB 来说, 该化合物于 1923 年第一次被合成出来<sup>[14]</sup>可将 NaBH<sub>4</sub> 与 NH<sub>4</sub>F 粉末以 1:1 比例混合而制<sup>[15]</sup>, 反应式如下:

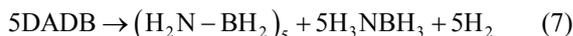
Table 1. NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> dehydrogenation chemical reaction  
表 1. NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 脱氢的化学反应

Step	Starting material	Products	Td/°C	ΔH/kJ·mol <sup>-1</sup>
1a	[NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [BH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>		
1b	[NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [BH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> + NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>	[NH <sub>3</sub> BH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [BH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> + H <sub>2</sub>	50	-40
2	[NH <sub>3</sub> BH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [BH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	PAB + H <sub>2</sub>	85	-15
3	PAB + H <sub>2</sub>	PIB + H <sub>2</sub>	130	-13

(PAB: -(NH<sub>2</sub>-BH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; PIB: -(NH-BH)<sub>n</sub>; n: number of unit cell).



DADB 在有  $\text{NH}_3$  存在的乙二醇二甲醚中进行热分解, 可以生成  $\text{H}_2$ , 反应式如下<sup>[16]</sup>



与 AB 相比, DADB 呈现出更加优越的储氢优势, 比如 DADB 在  $85^\circ\text{C}$  时释放氢气, 比 AB 要低, 并且当加热到  $300^\circ\text{C}$  时, DADB 的质量损失为 25.5 wt%, 远低于 AB 的损失(53.9 wt%)。

然而 DADB 的热分解中非氢产物的产生是限制 DADB 成为有潜力的储氢材料的一个主要问题。在第二步分解反应中, DADB 释放出相当大数量的  $\text{B}_2\text{H}_6$  和  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  以及在整个加热过程中, 当温度达到  $400^\circ\text{C}$  时有  $\text{NH}_3$  释放, 这就造成了 DADB 的分解损失(约 30 wt%)<sup>[15]</sup>。最近的研究发现, 向 DADB 中混入  $\text{MgH}_2$  能够有效抑制挥发性非氢产物的产生<sup>[15]</sup>。这些研究成果有利于将 DADB 发展成为理想的储氢材料。

于是我们着眼于以上三种互相关联的 B-N-H 化合物。为了降低脱氢能量, 从而实际应用这类储氢材料, 本论文从  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  出发, 陆续通过改变基团结构, 由 AB 过渡到 DADB, 综合对比三者的晶体结构、电子结构以及脱氢能量, 发现三种结构均是从  $\text{BH}_4$  或  $\text{BH}_3$  团簇内脱去 H 最容易,  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  中的  $\text{BH}_4$  和  $\text{NH}_4$  团簇局域性非常强, 脱氢所需能量较高; 相对  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  来说,  $\text{NH}_3$  和  $\text{BH}_3$  之间已成键, 团簇间相互作用增强, 于是 AB 中的 B 与周围 H 之间的相互作用减弱, 脱氢能量降低; 进一步改变基团结构, 根据表 1 的反应式由  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  和 AB 合成 DADB, 从 DADB 的结构来看, 其价带顶端主要是来自于  $\text{BH}_4$  基团的贡献, 而  $\text{BH}_4$  基团与  $\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2$  基团的原子间轨道交叠更加明显, 相互作用更强,  $\text{BH}_4$  局域性更弱, 致使  $\text{BH}_4$  基团内部 B 与 H 之间相互作用继续降低, 于是脱氢能量进一步降低。这就为最终实现脱氢能量的降低提供了理论依据。

在 DFT<sup>[17]</sup> 框架下交换关联项, 使用广义梯度近似 (GGA) 下由 Perdew, Burke 和 Emzerhof<sup>[18]</sup> 提出的 PBE 泛函形式, 外层电子与内层原子芯核的相互作用采用投影缀加波。对于  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ , 平面波截断能量取为 600 eV, K 点取  $3 \times 3 \times 3$  模式, 选用四个  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  (40 个

原子) 为计算单元进行弛豫计算, 优化其晶体结构; 对 AB, 平面波截断能量取为 520 eV, K 点取  $9 \times 9 \times 9$  模式, 选用 2 个 AB (16 个原子) 为计算单元进行弛豫计算, 优化其晶体结构; 对 DADB, 平面波截断能量取为 520 eV, K 点取  $2 \times 2 \times 2$  模式, 选用 8 个 DADB (128 个原子) 为计算单元进行弛豫计算, 优化其晶体结构; 原子结构优化中的总能收敛性判据为  $10^{-4}$  eV, 具体计算采用 VASP 软件包<sup>[19,20]</sup>。

## 2. 计算结果与讨论

### 2.1. 晶体结构

$\text{NH}_4\text{BH}_4$  有岩盐 (rock salt, 简称 RS) 结构和闪锌矿 (zinc blende, 简称 ZB) 结构两类<sup>[6]</sup>。实验证明<sup>[6]</sup>  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  晶体在室温和标准大气压下以 RS 结构存在, 而不是以 ZB 结构存在, 实验上只发现了 RS 结构, 为此本论文在研究  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  性质的时候, 只针对 RS 结构。通过 XRPD (X-ray or synchrotron Powder Diffraction) 方法在室温下可得到 RS 结构的  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ , 其空间群为  $Fm-3m$ <sup>[6]</sup>, 晶体模型如下图 1, 其中左下角是 N 原子, 它周围有四个 H 原子, 构成一个四面体, 分别占据四面体的四个顶点, N-H 键长大约 1.03 Å; 图上最大的原子表示 B 原子, 其周围有四个 H 原子, 同样构成一个四面体, 分别占据四面体的四个顶点。

以 4 个  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  为计算单元进行弛豫计算, 优化其晶体结构, 得出优化后的晶格常数  $a$  与实验值对比如下表 2, 对应收敛能量为: -176.623 eV。

从晶体结构图上可以看出,  $\text{NH}_4$  团簇与  $\text{BH}_4$  团簇之间比较孤立, 局域性很强。

AB 在 90 K 时是正交晶系, 空间群为  $\text{Pmn}21$ 。晶

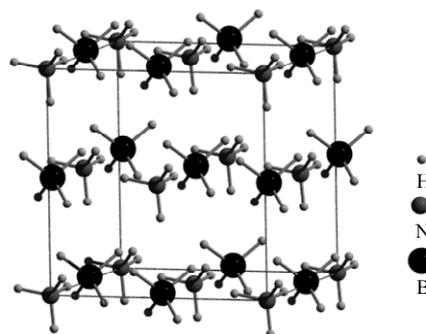


Figure 1. RS- $\text{NH}_4\text{BH}_4$  crystal structure  
图 1. RS 结构  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  的晶体模型

Table 2.  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  lattice constants compared with experimental data

表 2.  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  晶格常数与实验值对比

$\text{NH}_4\text{BH}_4$	Calculation data	Experimental data
$a/\text{\AA}$	7.04	6.978
$V/\text{\AA}^3$	348.914	339.776

格常数  $a = 5.395 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.887 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.986 \text{ \AA}$ <sup>[21]</sup>。其晶体结构如图 2。

图中最大的原子为 B 原子,最小的原子为 H 原子,居中大小的原子为 N 原子(详见图中标注)。

以 2 个 AB(16 个原子)为计算单元进行弛豫计算,优化其晶体结构,得出优化后的晶格常数与实验值对比如下表 3,对应收敛能量为  $-75.109 \text{ eV}$ 。

从晶体结构图中可以看出,相比  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  中孤立的  $\text{NH}_4$ 、 $\text{BH}_4$  团簇来说,  $\text{NH}_3$  基团与  $\text{BH}_3$  基团之间已经明显成键了,那么  $\text{NH}_3$  基团对  $\text{BH}_3$  基团的干扰必将加大,因此从 AB 中脱氢应该更容易些。

DADB(Diammoniate of diborane)属于四方晶系,空间群是  $I4/mcm$ <sup>[22]</sup>。其晶体结构模型如图 3。

此图为逆向 z 轴的视图。图中最大的原子为 B 原子,居中大小的原子为 N 原子,最小的原子为 H 原子(详见图中标注)。

DADB 的晶体结构较为复杂,由  $\text{BH}_4$  和  $\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2$  两种基团组成。 $\text{BH}_4$  基团有两种不同的位置 B1 和 B2(如图),这两种  $\text{BH}_4$  的位置关系表现为在 z 平面上旋转  $45^\circ$ 。 $\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2$  基团处在垂直于 z 轴的平面上,同一 z 平面内相邻的  $\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2$  依次旋转  $90^\circ$ 。

以 8 个 DADB 共 128 个原子为计算单元进行弛豫计算,优化其晶体结构,得出优化后的晶格常数及实验值列表 4,对应收敛能量为  $-599.730 \text{ eV}$ 。

从晶体结构来看,相对于  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  和 AB, DADB 的晶体结构更加复杂,有望进一步降低脱氢能量。按照这一推理,本文接下来通过电子态密度的计算依次比较三者脱氢的难易程度,进一步建立理论依据。

## 2.2. 电子态密度

$\text{NH}_4\text{BH}_4$  总态密度及各原子的分态密度如图 4 所示。定义费米能级  $E_F = 0 \text{ eV}$ 。

由图可以看出  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  导带和价带之间的禁带宽度为  $6 \text{ eV}$ ,  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  是绝缘体。 $\text{NH}_4\text{BH}_4$  的价带主要

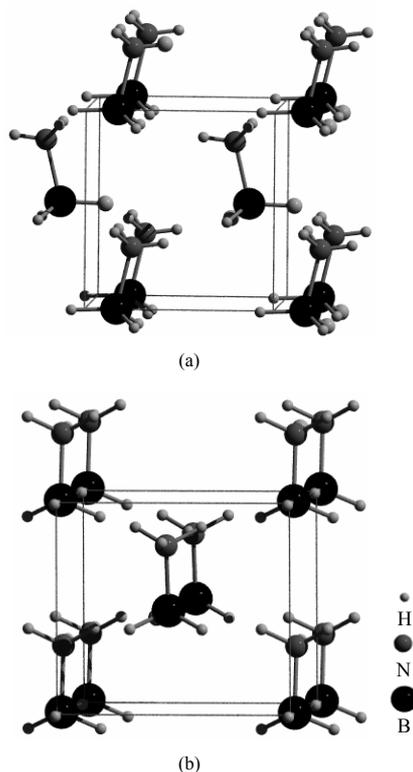


Figure 2. AB crystal structure: (a) In the opposite direction of x axis; (b) In the opposite direction of y axis  
图 2. AB 晶体结构模型: (a) 逆向 x 轴方向的视图; (b) 逆向 y 轴方向的视图

Table 3. AB lattice constants compared with experimental data  
表 3. AB 晶格常数与实验值对比

	Experimental data	Calculation data
$a/\text{\AA}$	5.395	5.391
$b/\text{\AA}$	4.887	4.705
$c/\text{\AA}$	4.986	5.028

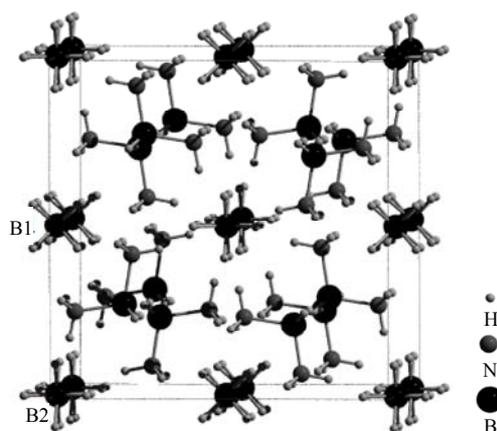
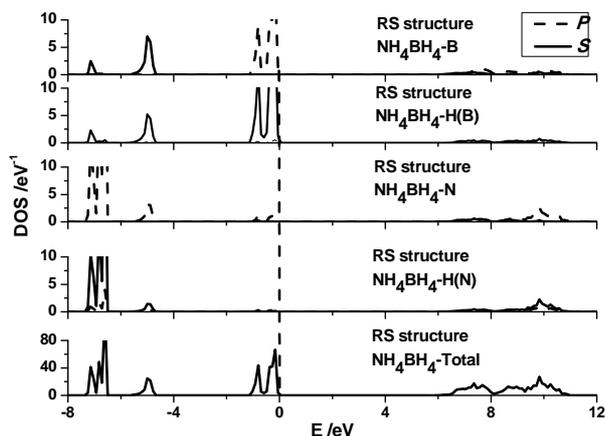


Figure 3. DADB crystal structure  
图 3. DADB 晶体结构图

**Table 4. DADB lattice constants compared with experimental data**  
**表 4. DADB 晶格常数及实验值对比**

	Experimental data	Calculation data
$a/\text{\AA}$	10.72	10.99
$c/\text{\AA}$	9.24	9.17



**Figure 4. The density of states of  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  included the atoms therein**  
**图 4.  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  总态密度和其中各原子的分态密度**

分布范围为  $-7.5 \text{ eV} \sim 0 \text{ eV}$ ，导带分布在  $6 \text{ eV} \sim 11 \text{ eV}$ 。其中导带部分主要是 N 的 2p 态与 H 的 s 态组成；价带分为三个部分，其中价带顶主要由 B 的 2p 轨道和 B 周围 H 的 s 轨道交叠而成，即主要是来自  $\text{BH}_4$  基团的贡献；价带底主要由 N 的 2p 轨道和 N 周围 H 的 s 轨道交叠而成，即主要是来自  $\text{NH}_4$  团簇的贡献；居间的部分来源于 N 的 2p 轨道和 N 周围 H 的 s 轨道交叠以及 B 的 2s 轨道和 B 周围 H 的 s 轨道交叠的混合贡献，即来源于  $\text{NH}_4$  和  $\text{BH}_4$  的混合贡献。

如果两轨道之间的能量差很大，那么它们之间不会有相互作用或者相互作用很弱。当轨道和轨道相互混合，那么它们之间会产生相互作用。如图， $\text{NH}_4\text{BH}_4$  的价带底是由  $\text{NH}_4$  团簇的  $t_2$  态贡献的，团簇中，N 的 2p 轨道与 H 的 s 轨道相互交叠，产生相互作用，然而这部分能量较低，团簇内部原子间相互作用较强，使得 N-H 键较强、较稳定；价带顶是由  $\text{BH}_4$  团簇的  $t_2$  态贡献的，团簇中，B 的 2p 轨道和 H 的 s 轨道相互交叠，产生相互作用，然而这部分能量较高，靠近费米能，不如  $\text{NH}_4$  稳定，其团簇内部原子间相互作用较弱，即 B-H 键较弱。这样在打破键的时候， $\text{BH}_4$  中的 H 更容易脱出来，因此我们主要关注构成其价带顶端的  $\text{BH}_4$  部分的脱氢。此外， $\text{NH}_4\text{BH}_4$  的价带展宽都很

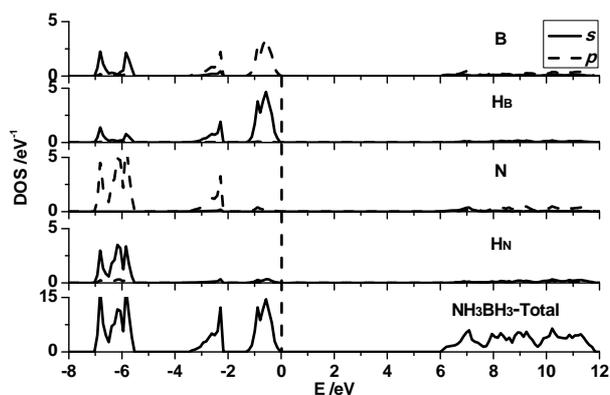
窄，大约为 1 eV，峰都很尖锐，说明  $\text{BH}_4$  和  $\text{NH}_4$  的局域性都是非常强的，且  $\text{NH}_4$  基团和  $\text{BH}_4$  基团的价带之间几乎没有交叠，因此  $\text{NH}_4$  基团和  $\text{BH}_4$  基团之间的相互作用极弱，这和前面我们观察  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  晶体结构时所看到的结果一致， $\text{NH}_4$  基团对  $\text{BH}_4$  基团的影响很小。

AB 总态密度图和各个原子的分态密度图如图 5 所示。定义费米能级  $E_F = 0 \text{ eV}$ 。

从图 5 中可以看出， $\text{NH}_3\text{BH}_3$  是绝缘体，导带与价带间的禁带宽度为 6 eV，导带分布范围为  $6 \text{ eV} \sim 11.8 \text{ eV}$ ，价带分布范围为  $-7 \text{ eV} \sim 0 \text{ eV}$ 。价带同样可以分为三部分：价带顶主要是由 B 的 2p 轨道与 B 周围 H 的 s 轨道交叠形成的；价带底主要是由 N 的 2p 轨道和 N 周围 H 的 s 轨道交叠形成的；居间部分主要是由 B 的 2p 轨道与 N 的 2p 轨道以及 B 周围 H 的 s 轨道交叠形成的。

如前所述，越远离费米能级的价带能量越低，结构越稳定；越靠近费米能级价带能量越高，结构越不稳定。从 AB 的态密度图中可以看出， $\text{NH}_3$  能量低，稳定， $\text{BH}_3$  能量高，不稳定，所以从  $\text{BH}_3$  中脱氢应该比从  $\text{NH}_3$  中脱氢容易，其脱氢能量应该更低。

对比  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  的电子态密度图发现， $\text{NH}_4\text{BH}_4$  价带的各个峰非常尖锐，价带展宽非常窄，约为 1 eV，局域性非常强；而 AB 中团簇价带展宽相对较宽，约为 1.4 eV，局域性没有  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  强，且 AB 价带的第二部分加入了 B-N 键贡献，使得  $\text{NH}_3$  和  $\text{BH}_3$  两团簇之间有了一定的交叠相互作用，从而削弱了  $\text{NH}_3$  内部的 N-H 键能和  $\text{BH}_3$  内部的 B-H 键能。因此，相比  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ ，从 AB 中的  $\text{BH}_3$ 、 $\text{NH}_3$  上脱氢的能量都应



**Figure 5. The density of states of AB included the atoms therein**  
**图 5. AB 总态密度和其中各原子的分态密度**

该低些，与前面对其晶体结构的对比分析结果相一致。

DADB 总态密度图和各个原子的分态密度图如图 6。规定费米能级为  $E_F = 0$  eV。

从图 6 中可以看出，DADB 是绝缘体，其价带与导带间的禁带宽度为 6 eV，导带分布范围为：6~11.5 eV，主要是由  $BH_4$  基团中 B 原子贡献的；价带分布范围为：-19 eV~0 eV，主要由三个部分组成：价带顶主要是由  $BH_4$  基团中 B 的 2p 轨道和 H 的 s 轨道交叠以及  $NH_3$  中 H 的 s 轨道共同贡献的，但也有来自于  $BH_2$  中 B 原子的 2p 轨道贡献；价带底主要是由  $BH_2$  中 B 的 2p 轨道和 H 的 s 轨道交叠而成，还有来自于  $NH_3$  中 N 的 2p 轨道和 H 的 s 轨道的交叠作用贡献；居间部分主要是由  $BH_2$  中 B 的 2p 轨道和  $NH_3$  中 N 原子的 2p 轨道交叠作用形成的。

同样由于越靠近费米能级能量越高，越不稳定，DADB 的价带顶端主要是来自于  $BH_4$  基团的贡献，因此  $BH_4$  基团最不稳定，即从  $BH_4$  基团上脱氢更容易。

从电子态密度的角度来对比  $NH_4BH_4$ 、AB 和 DADB 的脱氢性能可以得出，DADB 中  $BH_4$  的局域性最弱，团簇之间原子轨道交叠最厉害，相互作用最强，使得从 DADB 的  $BH_4$  基团中脱氢最容易，所需脱氢能量最低。图 7 列出了  $NH_4BH_4$ 、AB 以及 DADB 的总态密度图，方便对比观察。

### 2.3. 电子局域函数(ELF)

为了分析原子之间成键的本质，我们分别对三种结构中的各原子之间的电子局域性进行计算。图 8(a)~8(c)分别为  $NH_4BH_4$ 、AB 和 DADB 的 ELF 图。其中

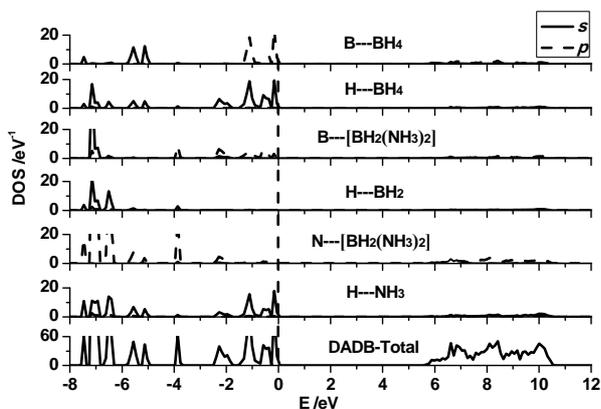


Figure 6. The density of states of DADB included the atoms therein  
图 6. DADB 总态密度和各个原子的分态密度图

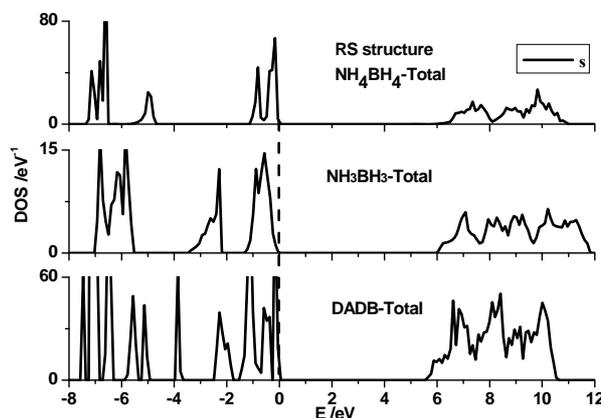


Figure 7. The density of states contrast among  $NH_4BH_4$ , AB and DADB  
图 7.  $NH_4BH_4$ 、AB 与 DADB 的总态密度对比

0(黑色)代表电子局域性最弱，1(白色)代表电子局域性最强，0.5 对应于均匀电子气，由黑到白电子局域性从 0 渐增到 1。

由图 8(a)不难看出， $NH_4BH_4$  中  $NH_4$  络合物内部 N 原子与 H 原子之间的电子局域性很强，它们之间形成共价键， $BH_4$  内部 B 原子与 H 原子之间的电子局域性也很强，它们之间也形成共价键，然而  $NH_4$  与近邻  $BH_4$  之间的电子局域性很弱，于是它们之间形成离子键；同理，由图 8(b)得，AB 中的 N-H 键为共价键，B-N 间也形成共价键，然而从  $NH_4BH_4$  过渡到 AB，我们发现 AB 中的 N 原子与 B 原子之间的电子局域性增强，B-N 已经成键，由于这个 B-N 键的作用，使得  $BH_3$  团簇内部 B 与 H 之间的相互作用减弱，于是从 AB 中脱氢的能量应该低于从  $NH_4BH_4$  中脱氢的能量；进一步改变基团的结构，我们从图 8(c)DADB 的 ELF 图中看出， $BH_4$  基团与  $BH_2(NH_3)_2$  基团之间的电子局域性很弱，它们之间形成离子键， $BH_4$  基团内部 B 与 H 间是共价键， $BH_2(NH_3)_2$  基团中，B-H 是共价键，N-H 也是共价键，通过与 AB 对比发现，DADB 的 B-N 亦是共价键且 B-N 间局域性进一步加强，从而进一步削弱了  $BH_4$  内部 B 与周围 H 之间的相互作用，也就进一步降低了脱氢能量。

### 2.4. 脱氢现象

我们的初衷是通过改变与  $BH_x$  基团近邻的基团结构来降低 B 与周围 H 的相互作用进而降低脱氢能量，通过之前对  $NH_4BH_4$ 、AB 以及 DADB 的晶体结构、电子态密度以及电子局域函数的对比研究，我们已经

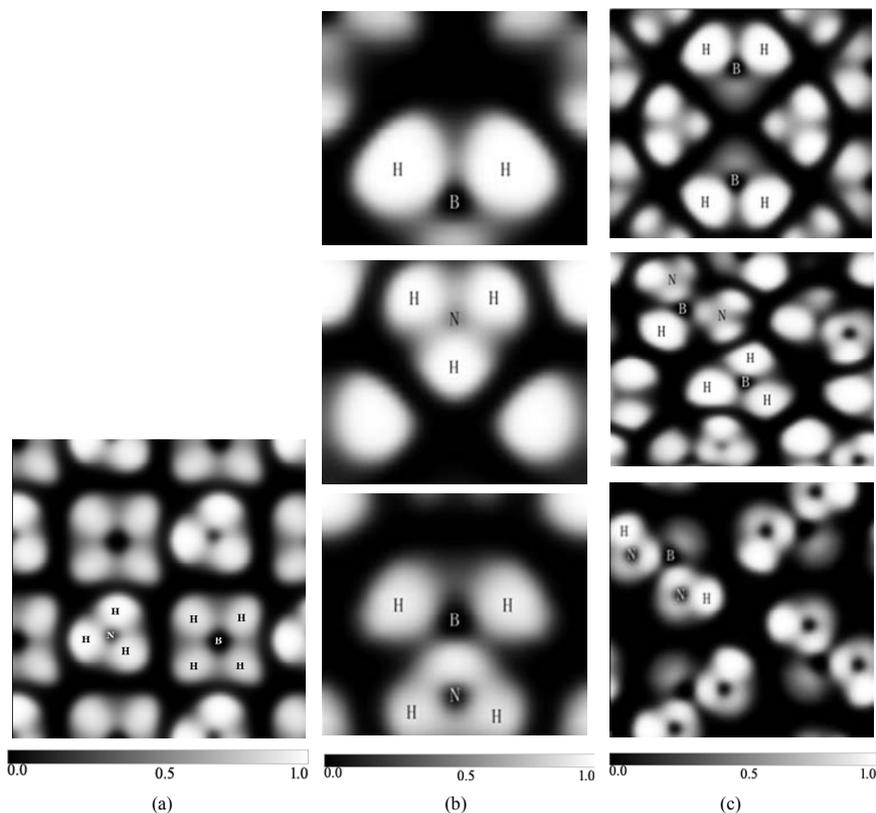


Figure 8. Electron localization function (ELF): (a) The ELF of RS-NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub>; (b) The ELF of AB; (c) The ELF of DADB  
 图 8. 电子局域函数图: (a) RS-NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 电子局域函数图; (b) AB 电子局域函数图; (c) DADB 的电子局域函数图

预测出三者脱氢能量的大小关系: NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> > AB > DADB, 为证实这一结论, 我们详细计算了它们的脱氢能量, 分别如表 5~7 所示。

NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 的脱氢能量如下表 5 所示, 计算时选用一个晶胞中的 4 个 NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 作为重复单元, 利用公式 (9) 可以计算出从 RS 结构的 NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 计算晶胞中脱去一个 H 原子所需要的能量:

$$E = E(N_4B_4H_{32}) - [E(N_4B_4H_{31}) + E(H)] \quad (9)$$

由表 5 中可以看出, 从 NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 中的 BH<sub>4</sub> 基团中脱氢所需能量比从 NH<sub>4</sub> 基团中脱氢所需能量低, 即 B 原子周围的 H 更容易脱去, 与 2.2 中我们通过电子态密度图 4 的分析得到的结果相一致。

AB 的脱氢能量如下表 6 所示, 计算时选用一个晶胞中的 2 个 AB, 共 16 个原子作为重复单元, 利用公式 (10) 可以计算出从 AB 计算晶胞中脱去一个 H 原子所需要的能量:

$$E = E(N_2B_2H_{12}) - [E(N_2B_2H_{11}) + E(H)] \quad (10)$$

从表 6 中可以看出, 从 AB 中的 BH<sub>3</sub> 基团中脱氢

Table 5. NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> dehydrogenation energy  
 表 5. NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub> 脱氢能量

Crystal	Dehydrogenation position	E/eV
NH <sub>4</sub> BH <sub>4</sub>	BH <sub>4</sub>	5.49
	NH <sub>4</sub>	6.27

Table 6. AB dehydrogenation energy  
 表 6. AB 脱氢能量

Crystal	Dehydrogenation position	E/eV
AB	BH <sub>3</sub>	4.45
	NH <sub>3</sub>	4.85

Table 7. DADB dehydrogenation energy  
 表 7. DADB 脱氢能量

Crystal	Dehydrogenation position	E/eV
DADB	BH <sub>4</sub>	4.36
	BH <sub>2</sub>	5.00
	NH <sub>3</sub>	4.80

所需能量低于从 NH<sub>3</sub> 基团中脱氢所需的能量, 和

2.2 中电子态密度图 5 分析结果相一致。

对比表 5 和表 6 可以看出, AB 比  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  的脱氢能量低, 即更容易实现脱氢, 这就验证了之前我们对其晶体结构、电子结构的推断结果。

DADB 和  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ 、AB 具有相似的  $\text{BH}_x$  基团, 它的脱氢能量如下表 7 所示, 计算时选用一个晶胞中的 8 个 DADB, 共 128 个原子作为重复单元, 利用公式(11)可以计算出从 DADB 计算晶胞中脱去一个 H 原子所需要的能量。

$$E = E(\text{B}_{16}\text{B}_{16}\text{H}_{96}) - [E(\text{N}_{16}\text{B}_{16}\text{H}_{95}) + E(\text{H})] \quad (11)$$

从表 7 中可以看出  $\text{BH}_4$  的脱氢能量最低, 和 3.2 中电子态密度图 6 的分析结果一致。

为了综合对比  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ 、AB 和 DADB 三种物质的脱氢能量, 本文将三者的脱氢能量汇总, 列入下表 8, 主要比较  $\text{BH}_4$  或  $\text{BH}_3$  基团中的脱氢能量。

由表 8 可以看出, 从  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  经 AB 到 DADB, 脱氢能量依次降低, 于是我们的确通过不断改变  $\text{BH}_4$  或  $\text{BH}_3$  基团周围基团的原子结构, 不断削弱  $\text{BH}_x$  基团内部 B、H 间的相互作用, 从而依次降低了脱氢能量。

### 3. 结论

本文通过第一性原理计算系统的研究了  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ 、AB 和 DADB 的结构和性质, 依次从晶体结构、电子态密度以及电子局域函数角度分析了三者的脱氢难易程度: 对  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ , 来说, 价带项由  $\text{BH}_4$  团簇贡献, 团簇中, B 的 2p 轨道和 H 的 s 轨道相互交叠, 产生相互作用, 由于这部分能量较高, 靠近费米能, 不如  $\text{NH}_4$  稳定, B-H 键较弱, 这样在打破键的时候,  $\text{BH}_4$  中的 H 更容易脱出来, 且  $\text{BH}_4$  与  $\text{NH}_4$  团簇局域性非常强, 脱氢所需能量较高; 对 AB 来说, 同样也是 B 周围 H 更易脱去, 而  $\text{NH}_3$  和  $\text{BH}_3$  之间已成键, 团簇间相互作用增强, 于是 B 与周围 H 之间相互作用减弱, 脱氢能量降低; 进一步改变基团结构, 观察到 DADB

价带项主要由  $\text{BH}_4$  基团贡献, 而  $\text{BH}_4$  局域性更弱,  $\text{BH}_4$  基团与  $\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2$  基团的原子间轨道交叠更明显, 相互作用更强, 致使  $\text{BH}_4$  基团内部 B 与 H 之间相互作用更低, 从而使脱氢能量进一步降低。最后本文通过实际计算三者脱氢能量验证了以上分析, 总结归纳出三者均是从  $\text{BH}_4$  或  $\text{BH}_3$  团簇内脱氢最容易, 且从  $\text{NH}_4\text{BH}_4$  出发, 通过不断改变基团结构, 由 AB 过渡到 DADB, 脱氢能量不断降低, 为实际应用 B-N-H 化合物作为储氢材料提供可靠的理论依据。

### 4. 致谢

感谢云南大学高性能计算中心的支持。

### 参考文献 (References)

- [1] 蓝志强, 肖潇, 苏鑫, 陈捷旒, 郭进. (2012) Al 掺杂  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金的电子结构及贮氢性能的影响[J]. *物理化学学报*, **8**, 1877-1884.
- [2] 周震, 言天英, 高学平. (2006) 储氢材料的模拟与设计[J]. *物理化学学报*, **9**, 1168-1174.
- [3] Grochala, W. and Edwards, P.P. (2004) Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chemical Reviews*, **104**, 1283-1315.
- [4] Flacau, R., Ratcliffe, C.I. and Desgreniers, S. (2010) Structure and dynamics of ammonium borohydride. *Chemical Communication*, **46**, 9164-9166.
- [5] Parry, R.W., Schultz, D.R. and Girardot, P.R. (1958) The preparation and properties of hexamminecobalt (III) borohydride, hexamminechromium (III) borohydride and ammonium borohydride. *Journal of the American Chemical Society*, **80**, 1-3.
- [6] Karkamkar, A., Kathmann, S.M. and Schenter, G.K. (2009) Thermodynamic and structural investigations of ammonium borohydride, a solid with a highest content of thermodynamically and kinetically accessible hydrogen. *Chemistry of Materials*, **21**, 4356-4358.
- [7] Shore, S.G. and Parry, R.W. (1955) The crystalline compound ammonia-borane,  $\text{H}_3\text{NBH}_3$ . *Journal of the American Chemical Society*, **77**, 6084-6085.
- [8] Hu, M.G., Van Paasschen, J.M. and Geanangel, R.A. (1977) New synthetic approaches to ammonia-borane and its deuterated derivatives. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **39**, 2147-2150.
- [9] Stephens, F.H., Pons, V. and Tom Baker, R. (2007) Ammonia-borane: The hydrogen source par excellence. *Dalton Transaction*, **25**, 2613-2626.
- [10] Wolf, G., Baumann, J., Baitalow, F. and Hoffmann, F.P. (2000) Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds. *Thermochimica Acta*, **343**, 19-25.
- [11] Miranda, C.R. and Ceder, G. (2007) *Ab initio* investigation of ammonia-borane complexes for hydrogen storage. *The Journal of Chemical Physics*, **126**, Article ID: 184703.
- [12] Baumann, J., Baitalow, F. and Wolf, G. (2005) Thermal decomposition of polymeric aminoborane ( $\text{H}_2\text{BNH}_2$ )<sub>x</sub> under hydrogen release. *Thermochimica Acta*, **430**, 9-14.
- [13] Wolf, G., van Miltenburg, J.C. and Wolf, U. (1998) Thermochemical investigations on borazane ( $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ ) in the temperature range from 10 to 289 K. *Thermochimica Acta*, **317**, 111-116.
- [14] Stock, A. and Kuss, E. (1923) Borwasserstoffe, VI.: Die einfachsten Borhydride. *Berichte der Deutschen Chemischen Ge-*

Table 8. Dehydrogenation energy contrast  
表 8. 脱氢能量对比

Dehydrogenation position	Crystal	E/eV
$\text{BH}_x$	$\text{NH}_4\text{BH}_4$	5.49
	AB	4.45
	DADB	4.36

- sellschaft*, **56B**, 789-808.
- [15] Fang, Z.Z., Luo, J.H., Kang, X.D., Xia, H.J., Wang, S.S., Wen, W., Zhou, X.T. and Wang, P. (2011) Facile solid-phase synthesis of the diammoniate of diborane and its thermal decomposition behavior. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 7508-7513.
- [16] Mayer, E. (1973) Synthesis of cyclopentaborazane from diammoniate of diborane. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **9**, 343-346.
- [17] Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, **140**, A1133- A1138.
- [18] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865.
- [19] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, **54**, 11169-11186.
- [20] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, **6**:15.
- [21] Lee, S.M., Kang, X.-D., Wang, P., Cheng, H.-M. and Lee, Y.H. (2009) A comparative study of the structural, electronic, and vibrational properties of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  and  $\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ : Theory and experiment. *Chemical Physics and Physical Chemistry*, **10**, 1825-1833.
- [22] Bowden, M., Heldebrant, D.J., Karkamkar, A., Proffen, T., Schenter, G.K. and Autrey, T. (2010) The diammoniate of diborane: Crystal structure and hydrogen release. *Chemical Communications*, **46**, 8564-8566.