

中图分类号:

单位代号: 10280

密 级:

学 号: 19720172

上海大学



硕士学位论文

SHANGHAI UNIVERSITY

MASTER'S DISSERTATION

题
目

电子化合物 Sr_3CrN_3 中氢
负离子的嵌入和传导研究

作 者 徐森婷

学科专业 物理化学

导 师 Jeffrey Reimers

完成日期 2022 年 4 月

姓 名:徐淼婷

学号: 19720172

论文题目: 电子化合物 Sr_3CrN_3 中氢负离子的嵌入和传导研究

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查, 确认符合上海大学硕士学位论文质量要求。

答辩委员会签名:

主任: 孙海国

委员: 和建刚

任伟

导师: J.R. Reimers

答辩日期: 2022.6.7

姓 名： 徐森婷

学号:19720172

论文题目：电子化合物 Sr_3CrN_3 中氢负离子的嵌入和传导研究

原创性声明

本人声明：所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。
除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已发表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名：徐森婷 日期：2022年6月7日

本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留论文及送交论文复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签 名：徐森婷 导师签名：J.R. Reimers 日期：2022年6月7日

上海大学理学硕士学位论文

电子化合物 Sr_3CrN_3 中氢负离子的
嵌入和传导研究

姓 名: 徐淼婷
导 师: Jeffrey Reimers
学科专业: 物理化学

上海大学理学院

2022 年 04 月

A Dissertation Submitted to Shanghai University for the
Degree of Master of Philosophy
in Science College

Hydride Ion Intercalation and Conduction in the Electride Sr_3CrN_3

MA Candidate: Miaoting Xu

Supervisor: Jeffrey Reimers

Major: Physical Chemistry

Science College, Shanghai University

April, 2022

摘要

随着全球对碳排放限制的重视程度增加，人类对清洁可再生能源的需求日益明显。氢负离子因具有小的离子半径、大的电子极化率和高的氧化还原电位等特点，有望在新一代电化学储能系统中表现出较大的应用潜力。然而，传统对氢离子具有高传导性的材料只能在较高温度下才能实现，这极大地限制了氢能的开发和利用。电子化合物是一种新型功能性材料，已有研究表明该类材料中的阴离子电子可与外部的氢发生有效地相互作用，进而表现出优异的氢化物吸收和解吸性能。新发现的电子化合物 Sr_3CrN_3 结构中存在一维空腔通道，这是一种罕见的特征，为其作为快速离子传导材料提供了巨大的潜力。

本文基于第一性原理中的密度泛函理论（DFT）和过渡态理论中的 CI-NEB 方法，对电子化合物 Sr_3CrN 的储氢能力和氢负离子传导性能进行了研究，并进一步分析了材料中阴离子电子与氢负离子间的相互作用。研究得出了标准条件下最稳定氢化物相形成时对应的主体材料中氢负离子的嵌入量。同时，研究发现氢负离子可在该材料的一维通道内发生迁移，并初步确定了氢负离子在材料中的迁移路径，计算得到氢负离子在该材料中的扩散系数约为 $5.37 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，扩散势垒低至 0.30 eV，这一扩散势垒低于目前已知的最佳氢化物导体的扩散势垒。此外，研究还发现 Sr_3CrN_3 与氢负离子结合形成 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 后，其电子结构会发生从金属到宽带隙半导体的变化，这一点表明阴离子电子可能是电子化合物表现出良好离子传导性能的来源。

本文研究表明了一维电子化合物在能量存储或气体分离等离子传输领域的应用潜力，同时材料中宽带系的存在也表明该材料可用于燃料电池装置中电解质，这进一步扩展了电子化合物在新型电储能材料中的应用。

关键词： 电子化合物，氢负离子，密度泛函理论，过渡态理论

ABSTRACT

As the world pays more attention to carbon emission restrictions, the demand for clean and renewable energy is becoming more and more obvious. Hydride ions have small ionic radius, large electronic polarizability and a high standard redox potential, which makes them show great application potential in a new generation of electrochemical energy storage systems. However, traditional materials with high ionic conductivity to hydride ions are only realized at relatively high temperatures, which greatly limits the development and use of hydrogen energy. As a new type of functional materials, electrides have been reported that the anionic electrons of them can show effectively interact with external hydrogen, leading to excellent hydride absorption and desorption properties. The newly electride Sr_3CrN_3 has a one-dimensional channel of electron density, which is a rare feature that offers great potential for fast ion conduction.

Based on the first-principles Density functional theory and the CI-NEB method in Transition state theory, we studied the hydrogen storage properties and hydride conduction capacity of the Sr_3CrN_3 , and further analyzed the interaction between anion electrons and hydride ions in the material. We obtained the amount of hydride ions intercalation in the host material corresponding to the formation of the most stable hydride phase under standard conditions. And the results show that hydride ions can migrate in the one-dimensional channel of Sr_3CrN_3 , and the migration path of hydride ions in the material has been preliminarily determined. The diffusion coefficient of hydride ions in the material is about $5.37 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. And the migration barrier of hydride ions is as low as 0.30 eV, which is lower than those reported for the best hydride conductors to date. What's more, the electronic structure of Sr_3CrN_3 changes from a metal to a wide-gap semiconductor after the hydride ions have been inserted to form $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$. This indicates that the anionic electrons may be the origin of the favorable ion conducting properties.

In this work, our results highlight the potential offered by 1D electride for ion-transport applications such as energy storage or gas separation. A wide band gap is also a requisite for electrolyte components in a fuel cell device. This can further expand the application of electrides in new electrical energy storage materials.

Keywords: Electrides, Hydride ion, Density functional theory, Transition state theory

目 录

摘要.....	- 1 -
ABSTRACT.....	- 2 -
目录.....	- 4 -
第一章 绪论	- 6 -
1.1 引言	- 6 -
1.2 电子化合物简述	- 7 -
1.2.1 电子化合物研究概况.....	- 7 -
1.2.2 电子化合物的特点.....	- 11 -
1.2.3 电子化合物的分类.....	- 12 -
1.3 电子化合物的应用	- 15 -
1.4 研究内容及意义	- 17 -
第二章 理论背景及计算方法.....	- 18 -
2.1 密度泛函理论基础	- 18 -
2.1.1 Born-Oppenheimer 近似	- 19 -
2.1.2 Hartree-Fock 近似	- 19 -
2.2 密度泛函理论——从波函数到电荷密度	- 20 -
2.2.1 Thomas-Fermi-Dirac 近似.....	- 20 -
2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理	- 21 -
2.2.3 Kohn-Sham 方程	- 22 -
2.2.4 交换关联函数.....	- 24 -
2.2.5 杂化泛函.....	- 25 -
2.3 过渡态理论及能垒计算方法	- 26 -
2.3.1 过渡态理论	- 26 -
2.3.2 NEB 及 CI-NEB 方法.....	- 27 -
2.4 主要计算工具及软件	- 29 -

第三章 电子化合物 Sr₃CrN₃ 结构及储氢计算	- 32 -
3.1 引言	- 32 -
3.2 计算方法及参数确定	- 33 -
3.2.1 计算方法.....	- 33 -
3.2.2 收敛性测试.....	- 33 -
3.3 Sr ₃ CrN ₃ 储氢计算	- 36 -
3.4 氢负离子迁移路径和扩散系数	- 41 -
3.4.1 氢负离子迁移路径始末位点.....	- 41 -
3.4.2 氢负离子迁移路径及迁移能垒.....	- 42 -
3.4.3 氢负离子扩散系数及离子电导率.....	- 47 -
3.5 Sr ₃ CrN ₃ 和 Sr ₃ CrN ₃ H 的电子结构.....	- 48 -
第四章 总结与展望	- 51 -
4.1 全文总结	- 51 -
4.2 展望	- 52 -
参考文献	- 53 -
硕士学位期间参与的科研项目及公开发表的论文.....	- 63 -
致 谢	- 64 -

第一章 绪论

1.1 引言

注重可持续发展以应对气候变化和能源安全保障危机、保护地球环境的理念逐渐成为全球各国的共识^[1]。碳减排、碳中和及探求可持续发展成为全球变局下的确定性发展趋势。国内政策方面，中国政府在联合国大会承诺将不再新建境外煤电厂，国家能源局就能源改革印发《电网公平开放监管办法》和《新型储能项目管理规范（暂行）》^[2]。国际政策方面，中国政府在 COP15（联合国气候变化框架公约缔约方大会）上宣布将构建碳中和“1+N”和碳达峰的政策体系，哈萨克斯坦计划到 2023 年将可再生能源发电量占比提高一倍达到 6%；印尼政府寻求在 2022 年 4 月起推出碳税，韩国公布氢能发展愿景以谋求全球主导地位，阿联酋宣布 2050 碳中和目标及相关投资等^[3]。

在可预见的未来中，清洁能源和高效的储能技术将有巨大的发展空间，也将带来巨大的经济效益，同时利用可再生能源逐步淘汰煤炭和天然气发电是不可避免的趋势^[4]，而新兴能源的探索和研究离不开电化学储能技术的不断提升。由于电化学储能较传统储能系统而言，在能量转换效率、使用寿命、安全性等方面均表现出较大优势，使其在未来发展潜力更大。近年来电化学储能应用在全球稳步提升，尤其是中美两国的储能市场展现出巨大的经济效力^[5]。在电化学研究领域，科研人员长期致力于探究固体离子导电材料在储能系统中的应用，目前该领域在高导电性锂离子固体电解质方面的开发取得了较大的进展，并逐步应用于全固态锂离子电池中^[6,7]。然而锂的全球储备和供应能力有限，这意味着其仅能满足部分行业和短期的发展应用。为了满足更长远的储能需求，人们也在不断寻找替代材料，这其中也包括可以用于非锂储能装置的固态电解质等^[8]。

氢元素作为结构最为简单的元素逐渐进入人们的视野，它在自然界广泛存在，而且极具清洁能源潜质。当氢以质子（H⁺）形式在离子传导电解质中传输

时，可用于储能电池以及驱动涉及氢化和脱氢的氧化还原电化学反应中，而氢化物离子 H^- 是离子氢的另一种形式，它由一个质子和两个电子组成，柔软且具有大尺寸的 H^- 表现出高碱度 ($pK_a = 22$)、高氧化还原电位 ($H_2/H^- : -2.30 V$)，同时由于两个电子与质子的结合较弱，所以它也具有较大的极化率 ($\alpha_{H^-} = 10.17 \text{ \AA}^3$)，这些特点与性质硬、体积小的 H^+ 形成鲜明对比^[9]。 H^- 的高反应性可以促进各种化学反应，而其高氧化还原电位的特性也使其有望应用于高电压和高能量密度的电化学储能系统的阳极反应中。如果将具有较大离子电导率的 H^- 电解质应用于燃料电池，其高反应性也可提高设备运行效率。这些特性都使得 H^- 离子有望成为高电压、高能量密度、高产量、低成本的新一代电化学储能材料。Leveque 等人^[10]于 1980 年首次提出关于 H^- 的固体传导，Irvine 等人^[11]也进一步证实了这一点，迄今为止，对 H^- 离子传导材料领域已有诸多研究，但已经报道的对 H^- 具有高离子传导性的材料都需要在较高的温度下才能实现^[11]，因此氢化物离子传导材料的进一步探寻及将其应用于离子储能领域仍有很大的研究空间。

在离子传导及氢能储存相关研究领域中，电子化合物对氢化物离子的传导表现出巨大潜力，进而逐渐进入研究人员的视野。电子化合物是一类特殊的新功能材料，其结构内存在游离的电子，它们聚集在结构的间隙位置，同时在结构体系中扮演着阴离子的角色，故称之为阴离子电子。电子化合物的阴离子电子已被证明可以有效地与外部氢发生相互作用^[12]，从而表现出优异的氢化物吸收和解吸性能，因此电子化合物的储氢研究逐步成为氢能领域研究的新方向。

1.2 电子化合物简述

1.2.1 电子化合物研究概况

电子化合物作为一种特殊类型的离子化合物，由于其额外价电子的存在使其表现出不同寻常的结构特点和物理化学性质。在电子化合物中额外的电子占据了阳离子晶格间隙空间，形成了特殊的阴离子电子。与金属中几乎完全离域的电子不同，电子化合物中的阴离子电子不属于任何特定的原子、分子或化学键，表现出相对自由扩散的特点。同时由于电子的质量显著小于阴离子，因此

在这些类型的材料中存在明显的量子效应。阴离子电子的存在也会使材料展现独特的性质，例如较高的导电性，较低的功函数，较高的极化率等。这些特性使得电子化合物成为电子发射器^[13]、超导体^[14]、电池阳极^[15]、光学器件^[16]、放射性废物存储^[17]等领域理想的应用材料。除此之外，电子化合物相关电子结构表明，这些阴离子电子占据了费米能级附近的间隙电子带，这使得电子化合物可以作为某些重要反应的理想催化剂，目前其已被广泛应用在有机合成^[18]、氨的生产^[19]和 CO₂ 分解^[20]等反应中。

1808 年“溶剂化电子”这一概念^[21]的提出，首次将电子化合物带入人们的视野中。研究者发现将钙、铯等碱金属溶解在液氨中时，溶液的颜色会逐渐改变，最终得到一种深色溶液，而这种特殊颜色被证明是“溶剂化电子”的存在引起的，它是由反应中分子氨电离产生的电子作为配体与碱金属复合形成的。在这个体系中，该类特殊的电子与其他原子保持独立，存在于诸如碱金属卤化物 F 中心这类带正电的阳离子形成的晶格间隙中。这一特殊电子的存在引起了研究者们的广泛兴趣，其中电子化合物之父 James L. Dye 在该领域做出了巨大贡献，1954 年他通过在金属氨溶液中引入富电子配体，如冠醚和穴状配体等，促进了从溶剂化电子溶液中沉淀出固相^[22]；1983 年，第一个有机电子化合物晶体：Cs⁺(18-crown-6)₂e⁻^[27]也由 James L. Dye 团队成功合成，如图 1-1 所示。此外，随着对该类化合物研究的不断深入，他们也提出了许多类似的有机电子化合物，例如，K⁺(cryptand-2.2.2)e⁻^[23]和 Rb⁺(cryptand-2.2.2)e⁻^[24]等，在很大程度上推动了电子化合物领域的发展。但是这类有机电子化合物存在一定缺陷，它们容易受氧气、水、温度等外界环境的影响，研究表明即使是最稳定的有机电子化合物，也会在高于-40 °C 的大气环境中被氧化^[25,26]。这主要是因为在它们的结构中有暴露的阴离子电子的存在，导致它们很容易受到环境中亲电子物质的攻击。此外，虽然它们是固体，但实际上类似于分子晶体，该类化合物结构内部各个部分之间的键合力相对较弱，与通过更强的力结合在一起并具有更紧密结合或拥有更多保护电子的周期性无机固体相比，它们的实际应用受到了很大的限制。因此，研究者们试图在无机化合物中寻找可以在室温下稳定存在的电子化合物。

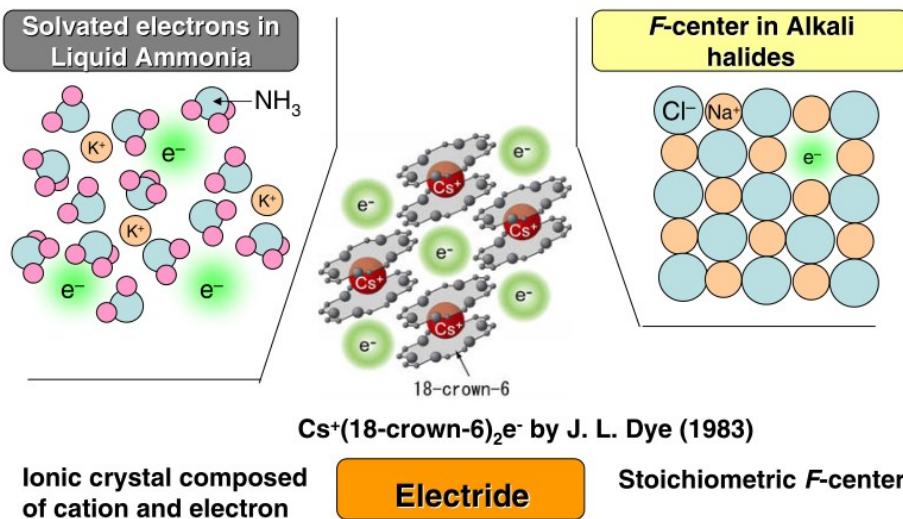


图 1-1 阴离子电子分别在三种体系中的分布的情况^[27]。氨溶液（左），有机电子化合物

$\text{Cs}^+(18\text{-crown-6})_2\text{e}^-$ （中），以 F 为中心的碱金属卤化物（右）。

在 2003 年，由研究者 Matsuishi, S. 以及 Honosn 等合成的 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{+}(\text{e}^{-})_4$ （有时候被称作 C12A7: e^- ）^[28] 是第一种无机电子化合物，如图 1-2 所示。它的出现成功打破了电子化合物无法在室温下稳定存在的限制。Matsuishi, S. 等人通过制造氧空位并引入内部直径为 0.5 nm 笼状晶格间隙以及额外的价电子合成了电子化合物 $[(12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)_2]$ ，而多余的价电子高度局域形成阴离子电子，并且存在于由氧空位形成的晶格间隙中。这一材料与前面提及的有机电子化合物不同，即使 C12A7: e^- 被完全还原，这种材料在环境温度高至 300 °C 都可以稳定存在，且分解温度高达 1600 °C。有研究表明电子化合物 C12A7: e^- 的稳定性是得益于在它结构中绝缘外部框架的存在，该框架能够有效地保护阴离子电子免受亲电物质攻击，这也使得 C12A7: e^- 有着更为广阔的实际应用前景。作为典型的电子化合物，C12A7: e^- 同样具有低于 2.40 eV 的功函数且表现出较高的电子迁移率，在氨的合成催化^[29] 和有机发光二极管（OLED）^[30] 等实际应用方面表现优异。研究者还发现这一电子化合物在压力作用下会转化为超导体^[31]，在此之后各类碱金属元素如 Na、K、Li、Mg、和 Cs 等也被证明在高压下会出现电子化合物相，这也将进一步拓展电子化合物的实际应用。

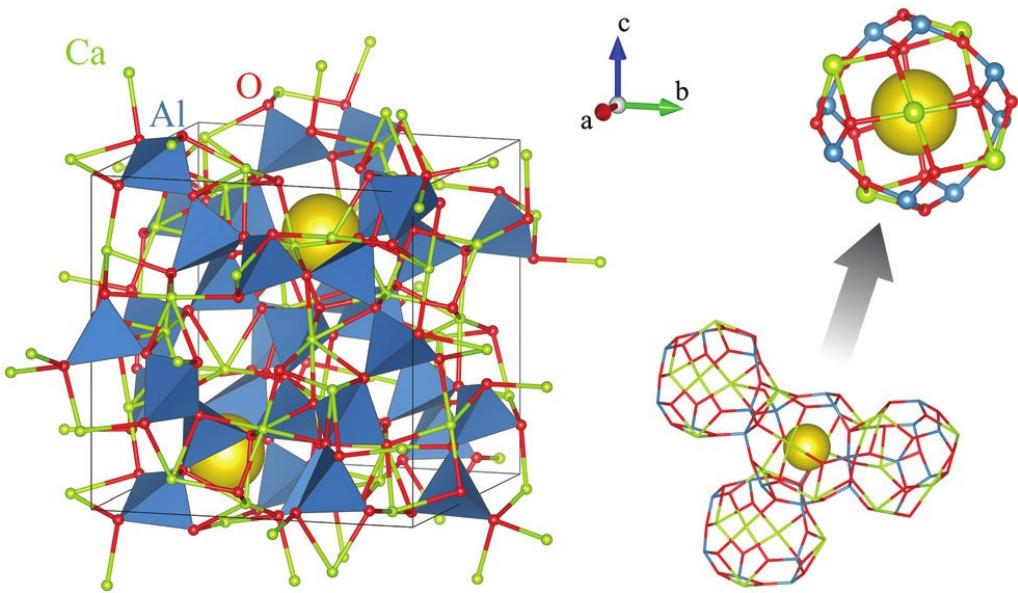


图 1-2 钙铝石晶胞（左），蓝色为 Al–O 八面体，黄色为阴离子电子密度。钙铝石晶胞单元的直接粘合环境显示了它们相互关联的性质（右）^[31]。

在 2013 年，随着第一个二维（2-D）电子化合物，如图 1-3 所示， $[\text{Ca}_2\text{N}]^+\text{e}^-$ ^[32]的诸多性质被研究人员逐步验证，开启了电子化合物研究领域的新时代。与前文所述的电子化合物 $\text{C}_{12}\text{A}_{7:\text{e}}^-$ 不同， Ca_2N 的存在形式为典型的层状结构，每两个相邻的正电层形成了结构中的二维晶格间隙，而阴离子电子局域存在于这种层状的晶格间隙中，也正是有由于此特殊结构的存在形成了 2-D 电子化合物。在此之后的一段时间，新型 2-D 电子化合物 Y_2C 也被研究人员报道，虽然与 Ca_2N 有着相同的层状结构，但该电子化合物中包含过渡元素，与之表现出不同的化学组成，由于 Y_2C 的阳离子间隙层中局域存在的电子阴离子的数目比 Ca_2N 多一个，因此研究人员将它的化学式表示为 $[\text{Y}_2\text{C}]^{1.8+} \cdot 1.8\text{e}^-$ ^[33]，同时其中阴离子电子和 Y-4d 电子的共存使得该化合物表现半金属的特征。除此之外， Y_2C 中各向异性的电子及其表现出的磁性特点证实它是一种拓扑材料，这是由于在空隙位置上的阴离子电子构成了一个二维的层间导带。随着晶体数据库的逐步完善及科学技术的不断发展，研究人员通过高通量搜索及元素替换的方法，探索出了大量与 Ca_2N 、 Y_2C 相似结构的 2-D 电子化合物，如 Ba_2P 、 Gd_2C 、 Dy_2C 、 Sr_2N 以及 Ho_2C 等^[34]。此后，越来越多的电子化合物被报道，该领域也逐步成为人们

研究的热点。

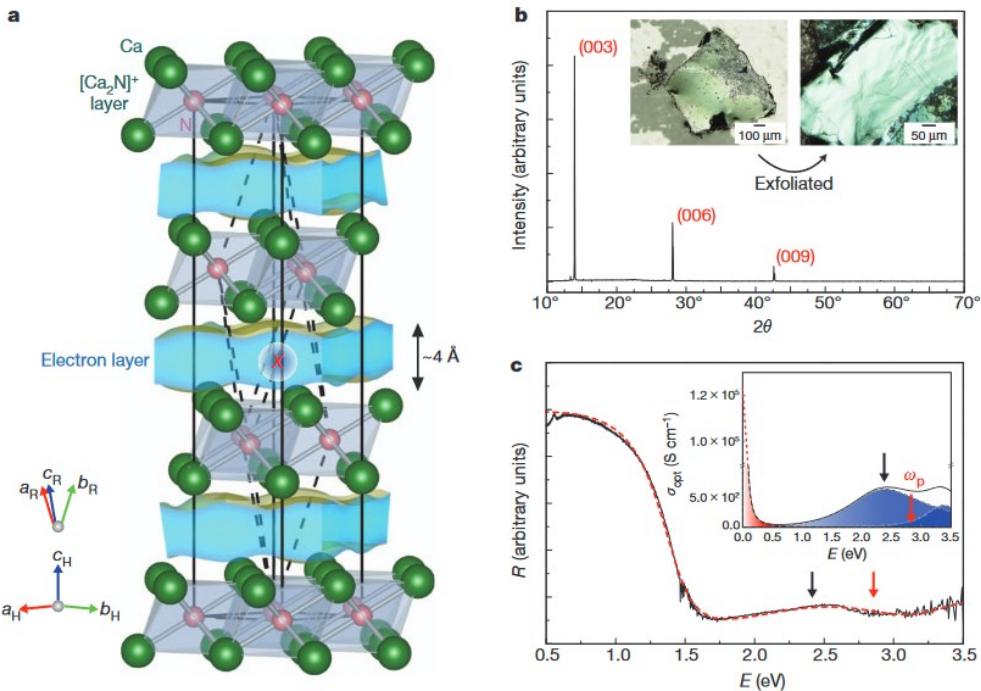


图 1-3 电子化合物 Ca_2N 的结构与电荷密度图（左）、 Ca_2N 的晶体衍射图谱以及单晶表面的光反射谱（右）^[32]。

此外，由于理论计算表现出对实验依赖度较低、效率较高等优势，研究人员倾向于使用理论计算的方式来研究电子化合物，比如通过对数据库（ICSD）的筛选、利用第一性原理进行计算等手段来探索电子化合物的“候选人”，并且通过从头算方法计算对电子化合物的晶体结构进行预测，这在很大程度上推动了电子化合物领域的快速发展，也为物理学、固体化学及材料科学等领域引入了新的概念，提供了新的研究思路及方向。

1.2.2 电子化合物的特点

电子化合物的一大主要特征为其中的阴离子电子存在于材料的晶格间隙中，但这种特殊的结构特征在实验中很难观测到，只能通过如角分辨光电子能谱^[35]、光电子^[33]、核磁共振^[36]等方法辅助推测该特征的存在，而第一性原理等理论计算方法可以有效地研究材料的电子结构性质，已被广泛地应用在新型电子化合物

的验证中。第一性原理的理论计算表明电子化合物主要具有以下几个特点^[37]:

首先电子化合物中存在周期性且被限制于间隙中的电子。材料中多余的电子并不会被束缚于某个原子核周围，而往往是被周期性地限制在材料晶体学空位中，这一点成为评判材料是否为电子化合物的重要指标。同时材料中各元素的化合价态和间隙电子也要满足电荷平衡条件，此类间隙电子的存在可以通过能带、电子局域函数等方法证明。

其次电子化合物往往表现出较低的功函数。如前文所述，在费米能级附近存在的阴离子电子结合较为松散，容易从表面逸出，同时形成独立的能带，使得材料宏观上表现出低功函数的特性。例如，电子化合物 Ca₂N (100) 面的功函数为 3.20 eV，较之金属 Ca 而言，要比其低 0.30 eV^[38]；而电子化合物 Y₂C (1120) 面的功函数为 2.88 eV，也略低于 Y 金属 3.10 eV 的功函数^[33]。此外。该特征的存在也使得电子化合物极易表现出还原性。

综上所述，电子化合物应存在以下几个特征：

- (1) 晶体结构必须包含阴离子电子可以驻留的自由空间，可以是空腔，通道或层间结构^[39]；
- (2) 材料中必须具有过量的电子才能形成晶格，这主要取决于化合物中各组分氧化态价数的总和；
- (3) 该化合物必须包含强供电的阳离子，以抵消未结合电子所产生的较大能量。

1.2.3 电子化合物的分类

基于上述电子化合物的结构特点，研究人员通常根据阴离子电子的尺寸和限制阴离子电子的间隙结构对它们进行分类，主要包括零维 (0-D) 电子化合物，一维 (1-D) 电子化合物、二维 (2-D) 电子化合物和三维 (3-D) 电子化合物，如图 1-4 所示^[40]，值得注意的是，电子化合物的稳定性会随着其所属维度的增加而降低。

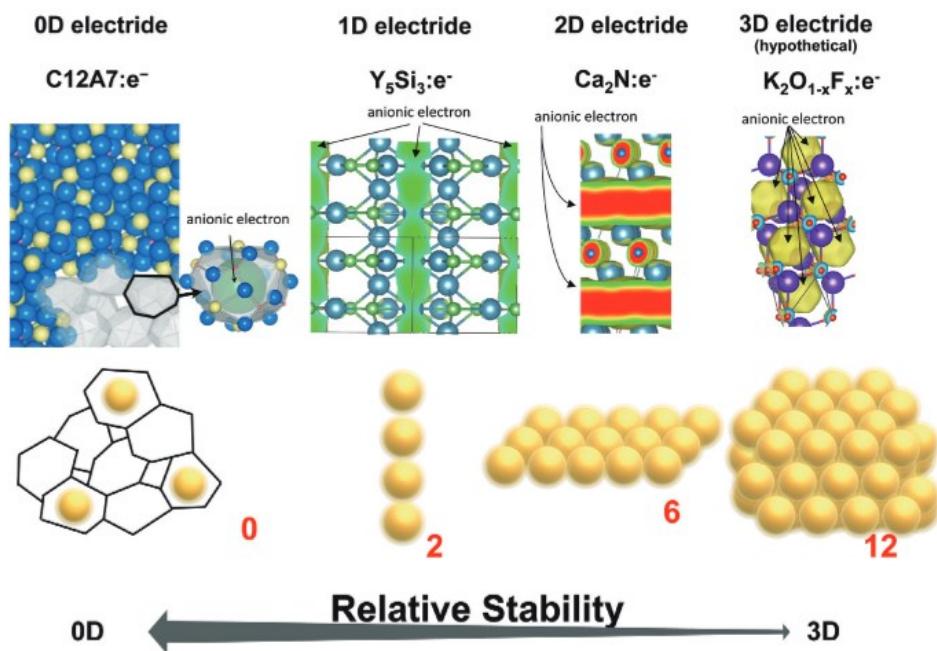


图 1-4 不同维数的电子化合物示例图。图中红色的数字表示相邻阴离子电子的数量^[40]。

零维（0-D）电子化合物的特征表现为额外的阴离子电子存在于晶格笼状空腔中，这样的分布及结构组成会使得阴离子电子的能量分布十分受限，C₁₂A₇^[41]、Li₁₂Mg₃Si₄^[42]和 Ti₂O^[43]是该类电子化合物的典型代表；一维（1-D）电子化合物的特征则表现为额外的阴离子电子存在于材料的一维空腔通道中，且在此通道中额外的电子以电子链的形式存在，这点较之零维电子化合物而言，其阴离子电子的能带能量分布会更加分散，其中已被发现的电子化合物 [La₈Sr₂(SiO₄)₆]⁴⁺:4e⁻^[44]、Y₅Si₃^[45]和 Cs₃O^[46]为该类化合物的典型代表；与上述两种电子化合物的特征有明显差别的二维（2-D）电子化合物，如前文中所述的 Ca₂N^[32]以及 YCl^[47]，该类电子化合物中额外的阴离子电子存在于层状晶格间隙中，并且会相互连接形成二维的电子密度云，从图 1-5 所示的 Y₂C 结构^[48]可以看出，二维电子化合物的能带结构表现为平带，且阴离子电子的分布具有非常明显的特征，即在垂直于层状晶格间隙方向上表现出强局域，在其他方向上则呈现离散分布状态；此外，三维（3-D）电子化合物的研究目前仅停留在理论层面，实验上暂无相关的合成报道，例如，Li₄N^[49]及 K₂O_{1-x}F_x:e⁻^[40]均是由理论研

究发现的潜在 3-D 电子化合物，但其电子结构等特性有待进一步研究。

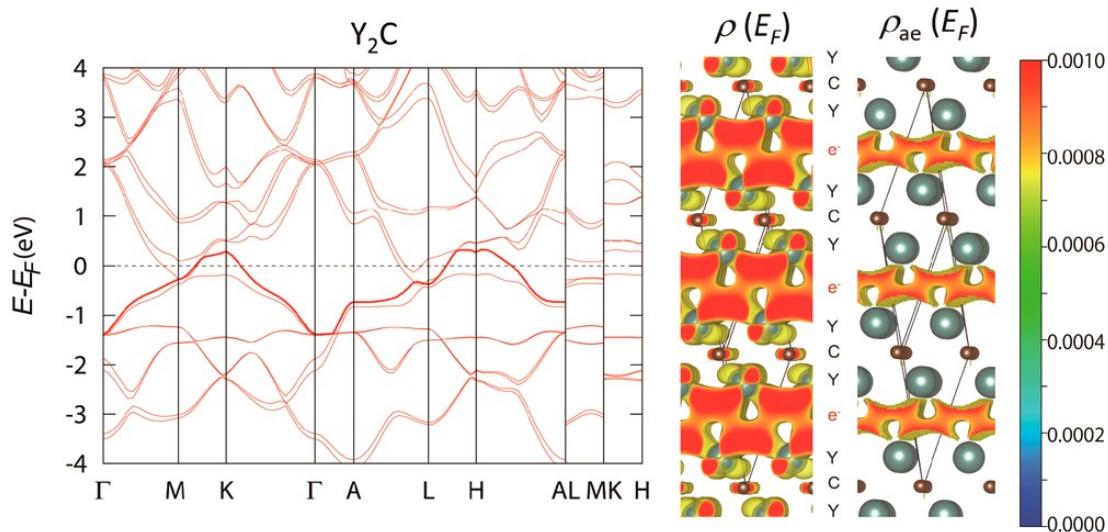


图 1-5 电子化合物 Y_2C 的能带结构图（左）和部分电子密度图（右）^[48]。

除上述分类依据之外，还可根据电子化合物在常压下的存在状态，将电子化合物分为常压电子化合物和高压电子化合物。较为常见的常压电子化合物有 Ca_2N , LaCoSi , LaRuSi 等。而高压电子化合物是指在高压条件下，材料将电子从价态壳层中挤压并使其进入结构间隙，从而形成局域的阴离子电子。研究者已经证明在高压下， Na 原子的价电子会在材料晶格间隙中表现出高度局域的特征，进而成为阴离子电子，此时便形成了一种新的电子化合物 $\text{Na}\text{-hP}4$ ^[50]。南开大学王慧田^[51]及其合作者在 2017 年发现，当压力大于 113 Gpa 时， Na_2He 会与晶体空腔内的电子对形成电子化合物，如图 1-6 所示，其特殊的结构组成迫使电子只能集中存在于该晶体的立方间隙中，成为游离的阴离子电子，从而成为一种电子化合物。该研究成果在一定程度上改变了研究者们对现代化学中一些基本认知的态度和看法，进而推动了化学及材料领域的高速发展。

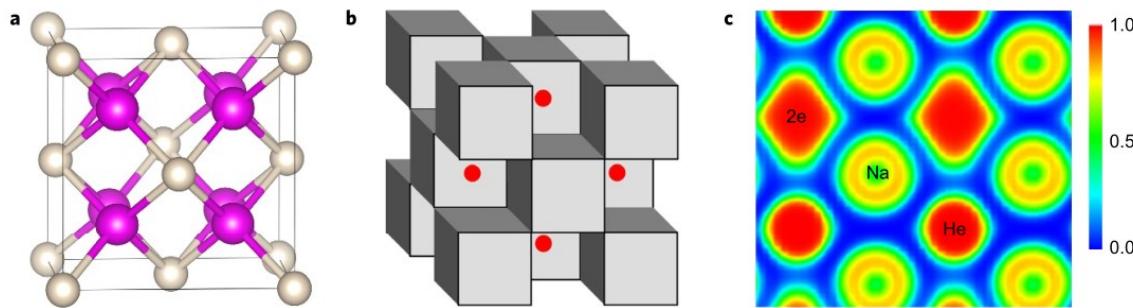
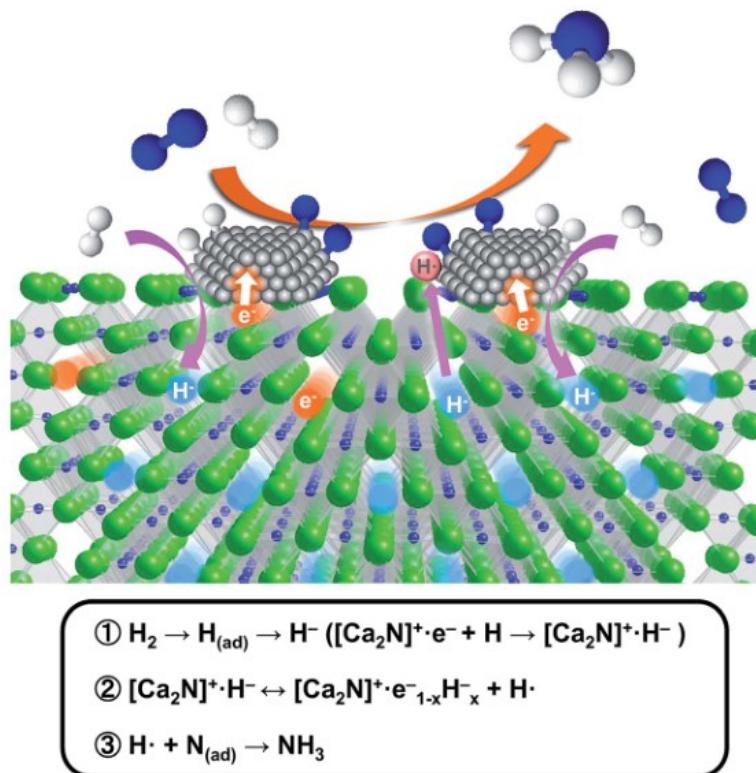


图 1-6 Na_2He 在 300GP 时的晶体结构^[51]。（a）球棒表示图。粉红色和灰色原子分别代表 Na 和 He；（b）多面体表示图。其中 Na_8 立方体的一半被 2e 占据（红色球体表示）而另一半被 He 原子占据（多面体表示）；（c）电子定位函数示意图（用于测量电子的空间定位）。

1.3 电子化合物的应用

如上节所述，电子化合物通常表现出独特的结构和优良的物理化学特性，使得该材料具有非常大的实际应用潜力，目前已被应用于催化反应、固态掺杂剂、化学还原剂、电池材料、导电材料及光电器件等领域。

氨合成反应催化剂是电子化合物的重要应用方向。已有研究发现具有低功函数特性的电子化合物在此方面展现出优异的应用潜质^[52]。Masaaki Kitan 等人^[12]报道指出，将二维电子化合物 Ca_2N 与钌纳米粒子结合，形成负载 Ru 的催化剂 ($\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{N}:\text{e}^-$)，该催化剂在 200 °C 以下均表现出高效且稳定的氨催化活性，从图 1-7 所示的反应机理可以看出，这一反应机制较之传统氨催化不同，其主要是通过促使过渡金属表面上的 N 和 H 原子发生反应产生氨。Hosono 等^[53]发现 $\text{Ru}/\text{Y}_5\text{Si}_3$ 在 0.1 MPa 和 400 °C 的条件下能够作为直接合成氨的催化剂，活化能约为 50 KJmol⁻¹，比传统意义的氨合成催化剂（如 Ru-Cs/MgO 和 Ru-Ba/活性炭）性能更加优异。此外，后续发现的电子化合物如 LaScSi ^[54]、 LaCoSi ^[55]、 LaRuSi ^[56] 等在上述催化剂的基础上解决了耐久性较差的问题，并大大提高了氨反应催化效率。研究表明此类催化剂的高催化活性主要源于阴离子电子与晶格氢化物离子之间的可逆交换，这进一步提供了使用电子化合物可提升催化性能的直接证据。

图 1-7 Ru/Ca2N: e^- 上的氢合成过程示意图^[12]。

电子化合物往往具有较低的功函数，这一特点对电子注入或萃取十分有利。生产生活中很多电子发射设备，均可利用这一特性来提高电子的注入效率，如灯泡、激光源等。同时，电子化合物还可作为光电器件的原件部分，如发光二极管（LED）、场效应晶体管（FET）和有机光电探测器（OPD）等。此外，电子化合物还可以改善钙钛矿太阳能电池的电荷提取效率，其原理也是基于该特性调控电极功函数来实现，这在新型太阳能电池材料的设计上有着重要的意义。

此外，如前文所述，2-D 电子化合物具有较大的晶格间隙，十分适合作为高容量电池阳极材料，如 Y₂C 具有 564 mAh/g^[57]的高理论容量，可应用于钠离子电池阳极材料中。Druffel 等人^[58]研究表明在电子化合物的特殊晶格结构中，H⁻与阴离子电子之间预计可发生特殊的交换效应，在室温下无需氧化还原即可实现电子与阴离子的可逆交换，这表明电子化合物将可能应用于高容量电极材料中。本文将通过理论计算研究新型 1-D 电子化合物 Sr₃CrN₃在氢储能材料中的应用前景。

1.4 研究内容及意义

电子化合物表现出诸多优异的性能特征，且在众多领域存在巨大的应用价值。值得注意的是，电子化合物的阴离子电子也被研究证明可以与外部氢发生有效地相互作用^[59,60]，进而展现出优异的氢化物吸收和解吸性能。基于以上研究发现，本文对其在氢储能领域展开深入研究，期望电子化合物能在新一代电储能材料领域发挥重要的作用。

本文基于密度泛函理论中的第一性原理计算，对最新研究发现的一维电子化合物 Sr₃CrN₃展开研究，它是第一种已知的具有部分填充的 d-壳过渡金属的电子化合物，同时它可以用名义上的 Cr (IV) 化合物 Sr₃⁺³Cr₄⁺N₃³⁻:e⁻来描述。在这种材料中，电子从 Cr (III) 上解离而占据一维通道的趋势是独特的，迄今为止没有其他电子化合物表现出这种行为。

在研究中将该化合物视为氢化物导体，首先，通过 DFT 计算研究氢负离子嵌入材料前后体系能量的变化，以得出材料最稳定的氢化物相及最大储氢容量；其次，使用 CI-NEB 方法探索氢负离子在该材料一维空腔通道中的最优迁移路径；最后，进一步研究了氢化物嵌入主体材料前后相关的电子结构。总体而言，研究发现电子化合物 Sr₃CrN₃在标准条件下储氢容量较低，但氢负离子在其一维通道内的扩散势垒 (0.30 eV) 明显低于先前报道的同类最佳氢负离子导体的势垒，例如氢化钡为 0.52 eV。该研究结果表明该电子化合物具有出色的离子传输特性，特别适用于储能设备、催化或气体分离应用。更重要的是，基于以上结论可推测未来这类电子化合物材料在离子传导方面有很大研究空间，这也将大大拓展电子化合物和氢负离子的实际应用。

第二章 理论背景及计算方法

本文中主要使用密度泛函理论（DFT）来计算获得给定系统的基态电子能量。这可以扩展应用到处于平衡状态的晶体或分子的稳定性和原子力，从而有助于帮助研究人员预测材料的几何形状、热力学、电子学、力学、磁性、光学等许多其他特性^[61]。

DFT 可以有效地将复杂的多电子问题转化为简单的单电子问题，大大简化了计算难度，降低了计算成本，使得在现代计算条件基础下一些复杂及难以解决的计算将变得可行，已经逐步发展成为计算分子、固体等的电子结构和总能的有效手段。

2.1 密度泛函理论基础

密度泛函理论（DFT）的核心是围绕电子基态结构中电子密度分布 $n(r)$ 展开计算，其被广泛地应用在分子、团簇和固体等这些核与核外电子相互作用的系统中，用于计算体系的基态电子密度 $n(r)$ 和能量 E 。在量子力学中，研究者们通常用电子波函数来描述粒子的运动状态，因此想要准确地描述系统中粒子随时间变化的运动情况，就必须确定全部粒子中所有电子的波函数方程。薛定谔在 1926 年首次提出利用力学量函数 $\Psi(x, t)$ 来确定体系的状态^[62]。薛定谔方程可以表示为一种与时间无关的非相对论形式： $H\Psi = E\Psi$ ，这也是大家常见的薛定谔方程的简单表达。在该方程中， H 表示的是哈密顿算符（Hamiltonian-Operator）， Ψ 代表针对哈密顿量的一组特殊解，也被称为本征值。这些解中的每一个（ Ψ_n ）均有唯一的本征值（ E_n ）与之对应， E_n 代表对应的本征方程的真值。值得注意的是，使用薛定谔方程在实际计算中描述的体系不同，哈密顿量的具体定义也会不同。

但真实材料结构通常具有相当数量级的原子核和电子，并且原子间、电子间、原子与电子间均存在着复杂的相互作用，直接求解薛定谔方程无法实现复

杂体系的电子能求解，因此需要引入必要的近似和假设来简化处理电子结构的问题。

2.1.1 Born-Oppenheimer 近似

在真实体系中，原子核质量是电子质量的 $10^{3\sim 5}$ 倍以上，这使得原子核的移动速度会比电子慢得多，因此在理论计算中可以将原子核和电子的运动状态分离开来考虑。当需要计算电子的运动时，可以假设原子核位置即为当前状态所在的瞬时位置，同时认为原子核处于静止状态；当需要计算原子核的运动时，则可以忽略电子此刻在空间中的具体分布，这种近似的方法称为玻恩-奥本海默近似^[63]。该近似方法通过对原子-电子的区分处理，可以分离原子核和电子的坐标，将整个系统的波函数分解为电子波函数和原子波函数两部分，再分别对这两部分进行求解。这种近似方法可以使体系计算的自由度显著降低。实际计算时只需要求解电子的哈密顿量，原子核的影响则可视为一个参数。

近似之后，对于复杂的多电子体系，Schrödinger 方程可以写为更加精确的形式：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

上式中，方括号中的三项分别代表：体系总的电子动能、体系中每个电子与所有原子核的相互作用能、体系中不同电子之间的相互作用能； m 代表电子的质量； E 代表电子的基态能量； Ψ 代表电子波函数，它可以表示为 $\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_n)$ ，是关于 N 电子体系中每个电子所在空间坐标的函数。需要注意的是，基态能量不会随时间变化而改变，所以将该薛定谔方程被定义为是与时间无关的。

2.1.2 Hartree-Fock 近似

为处理多电子体系薛定谔方程近似解的问题，1928 年由 Hartree^[64]提出一个假设：单个电子被认为在系统所有其他电子形成的场中运动，并且使用迭代的方法可以将系统中的多电子波函数转换为多个单电子波函数的简单乘积，这被称之为 Hartree 假设。其中，多个单电子波函数的乘积被称为 Hartree 乘积，其

表达式为 $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = \varphi(r_1)\varphi(r_2)\varphi(r_3)\dots$ 。

由于 Hartree 方程无法反映电子波函数的反对称要求, Fock^[65]和 Slater^[66]后续对其进行了完善, 他们基于泡利不相容原理, 考虑两个电子发生交换时, 对应的电子波函需改变符号, 表示为 $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$, 将反对称要求体现在 Hartree 乘积中, 而形式上可通过将波函数转换为行列式, 即 Slater 行列式:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \cdots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} = |\varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \cdots \quad \varphi_n| \quad (2.2)$$

同时电子可以产生自旋向上或自旋向下的自旋影响, 每个空间轨道都可以与自旋分量结合形成一个自旋轨道。因此, 同一空间轨道上最多只能有两个电子。在此基础之上, 使用自洽场迭代的方法, 便可以得出 $\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$, 也就是今天为大家熟知的 Hartree-Fock 方程 (简称 HF 方程)。尽管 HF 方程已被广泛地应用在分子轨道计算中, 但应用于大体系计算时其计算的复杂度过大, 这使得其应用受到一定的限制。

针对以上局限性, 密度泛函理论则是将电子密度转换为波函数模的平方, 不再使用波函数作为基本研究对象, 这在一定程度上可明显降低复杂体系的计算自由度, 实际性地解决了复杂体系的计算问题。

2.2 密度泛函理论——从波函数到电荷密度

2.2.1 Thomas-Fermi-Dirac 近似

1927 年, H.Thomas 和 E.Fermi^[67]最先基于均匀电子气模型提出了 Thomas-Fermi 模型, 该模型较为简单, 其忽略其他外力对电子的作用以及电子之间的相互作用。在该模型下, 通过对电子运动的波动方程进行求解, 再加之后续推导, 便可以发现系统的能量只和电子密度函数存在关系。随后, 考虑到电子之间交换相互作用, Dirac 于 1930 年对上述模型进行了优化, 提出了新的模型且得出电子在外电势中的能量泛函, 并将其表示为:

$$E_{TF}(n) = C_1 \int d^3 r n(r)^{5/3} + \int d^3 r V_{ext}(r) + C_2 \int d^3 r n(r)^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} \quad (2.3)$$

其中，首项代表动能的局域近似，第二项代表外力相关作用能，第三项代表交换关联能，末尾项则代表经典的作用能。但该模型忽略了较多相互作用的本质关系，且未考虑诸多实际情况，其应用也并不广泛。

2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理

1964 年密度泛函理论研究开启了新篇章，由 Hohenberg 和 Kohn 两人提出的 Hohenberg-Kohn (HK) 定理^[68]，为现代密度泛函理论奠定了坚实的理论基础。HK 第一定理提出，系统的基态能量仅和电荷密度有关；HK 第二定理提出，将体系的基态密度视作变量，实现系统总能量最小化即可获得系基态能量。相关定理的具体表述如下：

HK 第一定理：一个不考虑自旋的电子系统在一个共同的外电势 $V_{ext}(r)$ 中，不会有相同密度函数的另一个外势 $V'_{ext}(r)$ 存在，这意味着它的外电势 $V_{ext}(r)$ 可以唯一地由电子密度 $n(r)$ 决定。系统的哈密顿量表示为 $H = T + V + U$ ，其中各式分别代表电子的动能、外电势和电子相互作用势。在不同体系的哈密顿量表达式中电子相互作用势 U 和电子的动能 T 的表达式均一致，这意味系统的哈密顿量 H 实际取决于外电势 V 。根据公式 $H\Psi = E\Psi$ ，体系的哈密顿量 H 确定，即可确定体系的波函数。因此可以认为体系波函数的所有性质都是由体系的电子密度所决定的。

HK 第二定理：在不考虑自旋的等电子系统中，该理论是基于粒子数不变的条件下，计算系统能量对密度函数的变化量，以获得系统基态的能量。理论核心则基于系统电荷密度泛函的最小值代表基态能量，与之对应的电荷密度则是该系统的基态电荷密度。此时，系统的能量泛函 $E(n'(r))$ 可以写为：

$$E(n'(r)) = \int V(r)n'(r)dr + T[n'(r)] + \frac{e^2}{2} \int \frac{Cn'(r)}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[n'(r)] \quad (2.4)$$

上述表达式从左到右分别代表了外势场中的电子势能、无相互作用电子气的动能、电子和电子间的库仑作用能、电子和电子之间的交换关联能。

虽然在一定程度对计算进行了简化，但该理论仍然存在一些不足：

- (1) 电子密度分布函数 $n'(r)$ 的具体形式尚不明确。
- (2) 不存在相互作用的电子气其动能泛函 $T[n'(r)]$ 未知。
- (3) 电子间交换关联泛函 $E_{xc}[n'(r)]$ 不清楚。

其中问题（1）和（2）可以通过 Kohn-Sham 方程解决，关于电子间交换关联泛函这一问题则常通过各种近似来解决。

2.2.3 Kohn-Sham 方程

Hohenberg-Kohn 定理一定程度上解决了变分性和存在性问题，但并没有给出实际的计算方法。Kohn 和 Sham 在 1965 年提出实际系统中主要部分动能可以利用不存在相互作用参考系统中的动能来估计。他们提出可以将系统中相互作用能与库仑相互作用能的差值同动能的误差值合并为一项，然后找出一个近似形式，即 Kohn-sham 法^[69]。

Kohn-sham 法中存在一个假设，使用电子波函数来构造系统的电荷密度，形式上可表示为：

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.5)$$

将公式（2.5）代入（2.4）中，此时，电荷密度可以表示为：

$$E[n(r)] = T_o[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r)dr + E_h[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \quad (2.6)$$

其中，

$$T_o[n(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (2.7)$$

$$E_h[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{r-r'} dr dr' \quad (2.8)$$

尽管 Kohn-sham 法仍无法得出 $E_{XC}[n(r)]$ 与电子密度 $n(r)$ 之间的密切关系，但它将多电子系统的薛定谔方程问题转化成了求解单个电子在周期性势场中运动的单电子方程，降低了计算难度。此情况下只需要解出处于周期势场中 N 个

不存在相互作用的单电子方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}[n(r)] \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.9)$$

其中,

$$V_{KS} = V[n(r)] + \frac{\delta E_h}{\delta n(r)} [n(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} [n(r)] \quad (2.10)$$

根据 Kohn-Sham 中 ε_i 的特征值, 系统的总能量可表示为:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{r-r'} dr dr' - \int V_{xc}[n(r)]n(r) dr + E_{xc}[n(r)] \quad (2.11)$$

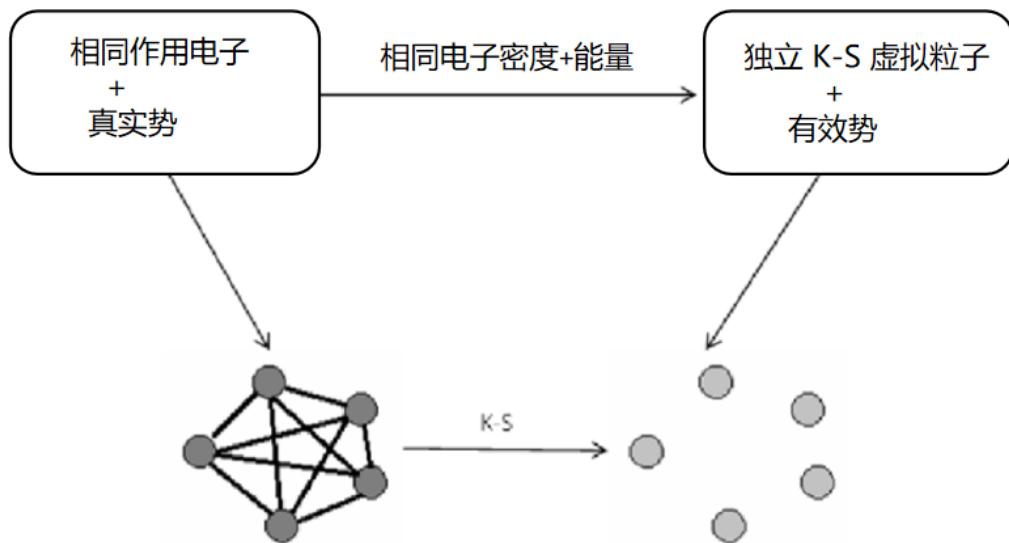


图 2-1 Kohn-sham 方程原理示意图^[70]。

事实上, Kohn-Sham 方程中的特征值并不具有实际的物理意义。电子之间的交换关联能则代表了所有其他多项对总能量的贡献, 其物理意义是: 由于电子之间的库仑排斥作用存在, 且两个电子不可能同时占据同一个位置, 因此当单个电子在多电子系统中运动时, 电子与系统之间便存在交换关联作用, 进而产生交换关联能。Hohenberg-Kohn-Sham 理论将求解多电子系统基态的薛定谔方程的问题成功地转化为求解单电子方程的问题, 如图 2-1 所示, 交换关联能在密度泛函理论充当十分重要的角色^[71], 同时不容忽视的是需要很好的解决交换关联问题才能将其成功拓展至实际应用中。

2.2.4 交换关联函数

Hohenberg-Kohn 定理为密度泛函理论 (DFT) 建立了框架，但由于交换关联能具有非局域性，在实际实现中面临较为严重的困难，而这主要是由于无法准确获得存在相互作用的电子系统中 $E_{xc}[n]$ 的交换相关性。

为了将密度泛函理论拓展至实际应用中，Kohn 和 Sham 在 1965 年提出了局部密度近似 (Local Density Approximation, 简称 LDA) [72]。该近似理论是假设在非均匀电子系统中，电荷密度变化是非常缓慢的，如果将系统划分为若干个足够小的体积单元，而每个小体积单元的电荷密度 $n(r)$ 可以近似地认为是恒定常数。在设定的小体积单元中电子气分布不存在相互作用且分布均匀。而在非均匀电子系统中，每个小体积单元的电荷密度 $n(r)$ 则仅和单元所在空间位置 r 相关，因此系统的交换关联泛函便不再随密度的变化而发生改变。此时，系统的交换关联能可以表示为以下形式：

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (2.12)$$

与之相对应的交换关联势则可以写为：

$$V_{xc}^{LDA}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n} = \varepsilon_{xc}[n] + n \frac{\delta \varepsilon_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.13)$$

其中， $\varepsilon_{xc}[n]$ 特指均匀电子气中的交换关联能密度。

在局部密度近似 (LDA) 方法之上考虑电荷密度的梯度，便形成了现有的广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, 简称 GGA) [73]，该近似方法考虑了空间中电荷密度的变化及电荷密度分布的不均匀性，这主要是由于交换关联能密度不单单与自身所在体积单元的局部电荷密度相关，也与相邻体积单元的电荷密度存在一定关系。在该情况下，交换关联能可表示为：

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}((n(r))) dr + E_{xc}^{GGA}(n(r) |\nabla n(r)|) \quad (2.14)$$

实际上 GGA 是以密度梯度为附加变量的 LDA，其能够保留 LDA 的解析特性。从图 2-2 中可以看出 GGA 方法较之 LDA 有更好的处理效果。

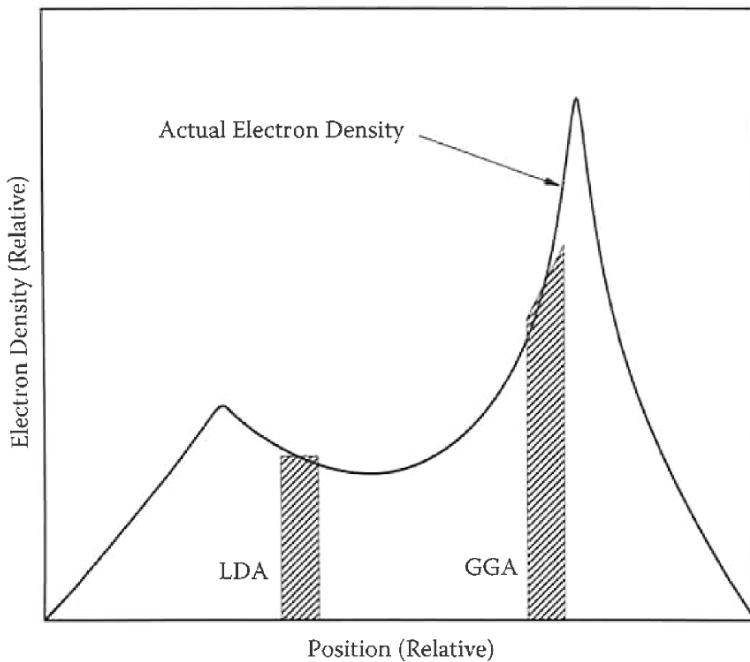


图 2-2 LDA 和 GGA 处理电子密度的示意图，其中显示出由于包含密度梯度 GGA 精度有所提高^[74]。

相比于 LDA 方法，GGA 方法的适用性更广，也随之逐步发展出多种衍生方法，其中比较常见的有 Perdew-Wang (PW91)^[75]、Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[76]、LG^[77]等。与 LDA 相比，某些情况下 GGA 会有较优异的表现，例如计算电子密度不均匀的体系时，GGA 通常得到更为精确的结果^[74]。值得注意的是，GGA 和 LDA 这两种交换关联能近似处理方法并没有明显区别，具体选择哪个使用要根据实际计算系统来确定^[78]。

2.2.5 杂化泛函

杂化密度泛函 (Hybrid Functionals, HF)^[79]就是对关联项的取值进行近似的求解。Hybrid Functionals 包含很多种方法，例如 PBE0^[80]、B3LYP^[81]和 HSE03/06^[82,83]等，在本文中主要使用到的是 HSE06 来计算电子结构，因此主要对其进行详细介绍。该方法是由 Heyd、Scuseria 和 Ernzerhof 开发的用于混合计算的泛函。在常用的计算软件 VASP 程序包中可以简单地通过参数调整调用 HSE06 泛函进行计算。HSE06 泛函公式表示如下：

将 $\frac{1}{r} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ 分解成：

$$\frac{1}{r} = S_{\mu(\vec{r})} + L_{\mu(\vec{r})} = \frac{\operatorname{erfc}(ur) + \operatorname{erf}(ur)}{\vec{r}} \quad (2.15)$$

上式中， μ 表示定义分割范围的代表性参数， $S_{\mu(\vec{r})}$ 和 $L_{\mu(\vec{r})}$ 分别表示电子相互作用的短程力和长程力， $\operatorname{erf}(ur) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{ur} e^{-y^2} dy$ 则代表误差函数，其中 $\operatorname{erfc}(ur) = 1 - \operatorname{erf}(ur)$ ，HSE06 是 PBE0 优化得到的，而 PBE0 的泛函形式如下：

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X + \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (2.16)$$

结合上述原理，将 PBE0 做进一步转换，可以得到：

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{SR}(\mu) + \frac{1}{4} E_X^{LR} + \frac{3}{4} E_X^{PBE,SR}(\mu) + \frac{3}{4} E_X^{PBE,LR}(\mu) + E_C^{PBE} \quad (2.17)$$

继续对上式第二项做一个 PBE 近似，便可以得到 HSE06 交换关联能的具体表达式：

$$E_{XC}^{HSE} = \frac{1}{4} E_X^{SR}(\mu) + \frac{3}{4} E_X^{PBE,SR}(\mu) + E_X^{PBE,LR}(\mu) + E_C^{PBE} \quad (2.18)$$

上式从第一项代表短程 HF 交换能，第二、三项分别代表短程和长程 PBE 交换能。可以注意到，杂化泛函理论在计算中引入了一项更为精确的交换能，这会使理论计算结果的精确度有很大水平的提升。对于固体材料而言，该方法已被证明是最准确的可用方法之一。但是，这种方法的计算成本比之前讨论的 HFT 或 DFT 方法均大几个数量级，计算所需要的时间也会相应增加。

2.3 过渡态理论及能垒计算方法

2.3.1 过渡态理论

Eying^[84]等人在 1935 年提出过渡态理论 (Transition state theory, 简称 TST)，其主要内容为：反应物分子不是由简单的碰撞直接产生的，在反应过程中必定存在一个中间过渡状态，对应此状态会形成高能活化复合物，而达到此状态也需要吸收外部的能量，这部分能量被称为活化能。高能量的活化复合物处于系

统势能变化的最高点，此时的结构便称为过渡态。由于过渡态能量较高，所以其稳定性较差，在不可逆反应中迅速发生分解得到产物，总反应速率的高低便取决于该过程的分解速率。过渡态在整个反应中充当着重要的角色，一方面它可以帮助研究者们探究反映过程中物质及其结构的变化，另一方面可以为判断反应可行性及控制反应速率等提供重要信息。传统方法通常是通过研究活化能、活化熵等数据来分析过渡态，但正如前文所述，其稳定性差、易分解为其他状态，这一特点使得研究人员很难从实验中获得真正的过渡态，也无法研究其相应的物理性质。随着计算科学的不断深入，多学科的融合发展为相关问题的解决做出了重大贡献。通过计算机模拟反应过程来计算寻找过渡态结构，不仅不需要大量耗时的实验，而且在过渡状态下处理复杂计算量的问题时，能够极大程度降低人工导致的计算误差及错误，使得计算效率明显提升，在很大程度上推动了该领域的发展。

目前基于反应物和产物结构同步计算来搜索过渡态结构是较为常用的方法，该方法的主要思路是^[85]：由于过渡态与反应物和产物之间往往以最低能量路径连接，基于三者之间的关系，可以借助势能面等信息从反应物及产物的结构出发，来计算得到过渡态。其中已被广泛应用的该类方法有：爬坡弹性带方法中的 NEB 和 CI-NEB 方法，在本文中也使用了这两种方法，因此主要对该类方法展开介绍。

2.3.2 NEB 及 CI-NEB 方法

爬坡弹性带方法（Nudged Elastic Band）常被简称为 NEB，该方法主要用于已知反应物和产物，寻找到找两者之间鞍点及反应的最小能量路径（MEP）的情况^[86]。通过 NEB 方法可以计算得到反应的过渡态、扩散路径和扩散势垒等。此外，NEB 方法在结合了一些经验势的计算方法和第一性原理的计算方法后，进一步得到了广泛的应用，它可用于计算半导体或金属表面的分子、原子发生吸附、扩散和解吸等问题。NEB 方法中使用了 nudged（一个弹簧力）消除了扭结（kink）相关问题，但也带来了新的 corner-cutting 问题，会导致找到的路径

比实际路径更为曲折，进而使得得到的鞍点能量高于实际鞍点能量，如图 2-3 (a) 中所示。而开关函数解决了 corner-cutting 问题，利用开关函数可以很好地控制垂直于反应路径方向的弹簧力，并使反应路径曲折度降低，计算的路径更加接近实际最小能量路径 (MEP)，优化后可得到如图 2-3 (b) 所示的 MEP。

在这种方法中，通常最小能量路径中间态的数目范围为：4-23（不包括始末态），为确保个状态间的连续性，相邻的两个中间态通过一根“弹簧”连接，正是这些弹簧的存在便形成所谓的“弹性带”(Elastic Band)。通过降低中间态所受到的力，最终使得弹性带收敛成为 MEP，其中最高能量所对应的状态就是反应的过渡态。这种约束优化的方法主要是通过增加镜像和镜像结构之间的弹簧力，同时通过对垂直于带的潜力自发产生力的分量来完成。但该方法也存在一定的局限性，开关函数的存在依旧不能使得路径实现完全平滑。因此研究人员对其进行了进一步的修正和优化。

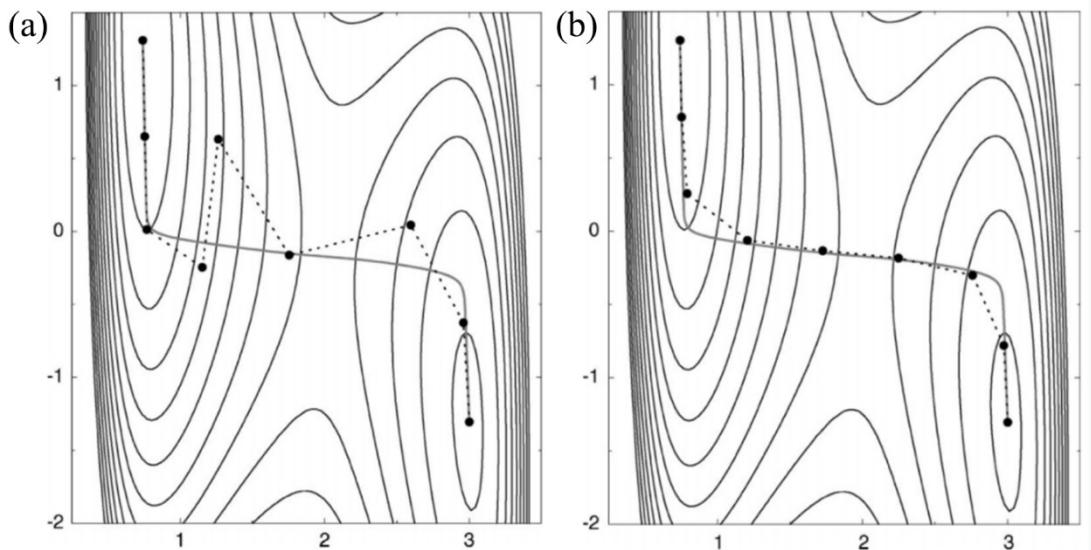


图 2-3 最小能量路径 (MEP) 图像 (实现)，NEB 方法 (虚线)。(a) 改进前的 NEB 方法；
(b) 改进后的 NEB 方法^[87]。

CI-NEB (Climbing Image-Nudged Elastic Band)^[88]是在 NEB 方法基础上进一步引入了“爬坡”的概念，并且 CI-NEB 对能量的最高点进行了重新的定义，它能够消除计算点受到的相邻结构产生的弹簧力，并将计算点受到的与反应路径方向平行的力的分量符号进行改变，这会促使计算点沿着反应方向朝着能量

更高的点进行攀爬，直至找到反应鞍点。该方法也会迭代 NEB 的计算结果，同时也可以让其它的状态点爬升到鞍点的位置，如图 2-4 所示，通过 NEB 方法和 CI-NEB 方法的实际对比，可以清楚地看出，CI-NEB 可以更为准确地计算出鞍点并给出反应的能垒。

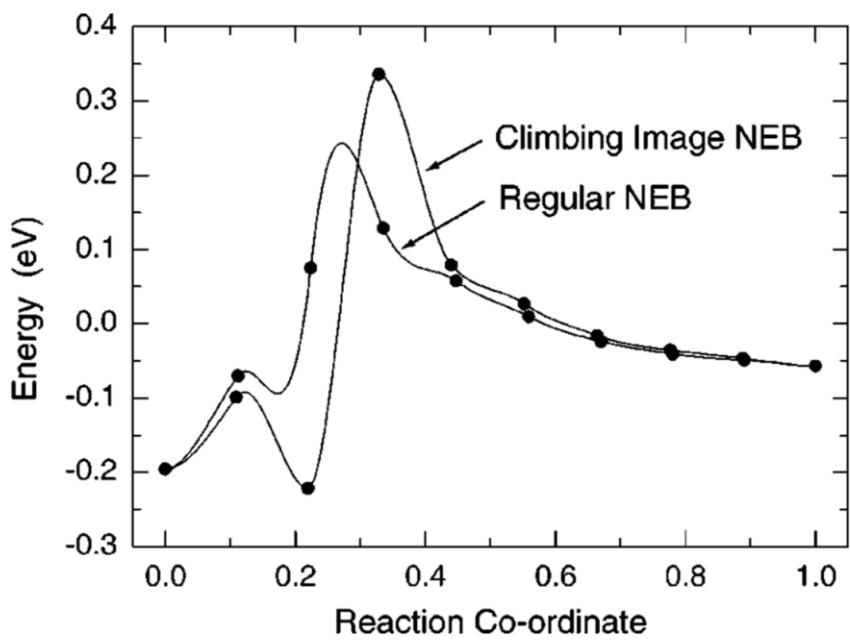
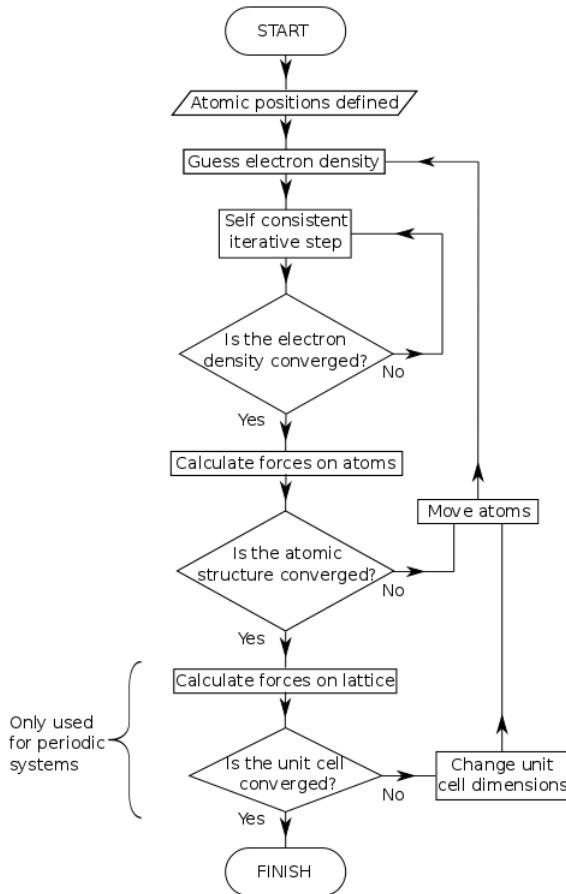


图 2-4 DFT 计算得到甲烷 CH₄ 分解吸附在 Ir (111) 表面上的最小能量路径^[88]。

2.4 主要计算工具及软件

(一) VASP 及其辅助软件：

VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package)^[89] 是一款第一性原理计算中常用的程序包。其主要原理是基于密度泛函理论中的赝势及相关理论，同时利用投影缀加波方法 (PAW) 及平面波基组，来展开第一性原理的相关计算。该程序包实际计算的本质是将电子自由能作为变量，再实现对电子基态的积分求解。更重要的是，VASP 拥有一套完整的赝势体系，因此，较之其他计算软件而言其可信度和计算覆盖度更高。此外，VASP 主要是通过使用自洽迭代和数值方法来求解 Kohn-Sham 方程，进而计算得到电子基态，是目前最快、最有效的方法之一。图 2-5 列出了 VASP 计算电子结构时进行自洽运算的流程图。

图 2-5 VASP 执行 *Ab-initio* 计算的流程示意图^[90]。

总体而言，VASP 是目前使用最广泛的平面波计算软件。其主要用于计算材料的电学、磁学、光学响应性等物理化学性质。

除了其自身所包含的主要计算功能及方法外，也有研究者在 VASP 植入第一性原理相关的计算程序包，这很大程度上推动了理论计算领域的发展。例如，VTST (<http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/index.html#>) 便是 VASP 中一个功能强大的程序包，其主要用于计算过渡态及获取反应路径等。在本文中便用到了其中的 CI-NEB 模块，除此之外，还可以使用 Optimizers 和 Lanczos 方法寻找最低状态和鞍点；使用 Dynamical Matrix 方法获取扩散反应的指前因子等。

(二) VESTA 简介

VESTA 是一款免费的可视化软件，它不单单是一款功能强大的晶体建模展示工具，还可以用来绘制晶体结构。只需要知道晶体所属的空间群，以及反应

晶体内部原子对称性的 Wyckoff 坐标信息，便可以利用该软件绘制出相应的晶体结构，此外还可以选择键线式、八面体或四面体等展示形式。同时可以用 VESTA 打开输入或输出文件对其进行转换并可视化查看结构的相关参数，还可以进一步获取具体的键长、键角等信息。这些均在很大程度为使用者在结果处理及信息查看方面提供了便利。

(三) PYMATGEN 简介

Pymatgen (Python Materials Genomics, <https://pymatgen.org/>) 实际是一个开源的 Python 库，其被广泛应用于材料分析领域，该库的主要功能体现在^[91]：(1) 拥有高度灵活的类 (Class)，可用于表示化学元素，晶体位点，结构等对象；(2) 支持多种文件输入输出，包括 VASP、ABINIT、Gaussian 文件等；(3) 可作为强大的分析工具，包括相图，Pourbaix 图的生成，扩散分析等；(4) 可辅助电子结构分析，例如生成 DOS 态密度和能带结构；(5) 集成了大量晶体结构及相应基础物性参数。现阶段越来越多的研究人员使用该库，并拓展了一系列具体的使用场景，例如，使用它进行高通量计算；快速生成 VASP 输入文件；辅助对比新物质的热力学稳定性等。图 2-6 中列出了 Pymatgen 中常用的分析模块。在本文中，主要使用了 Pymatgen 中的“electronic_structure”BSDOSPlotter”模块，来绘制能带结构和投影状态密度图。

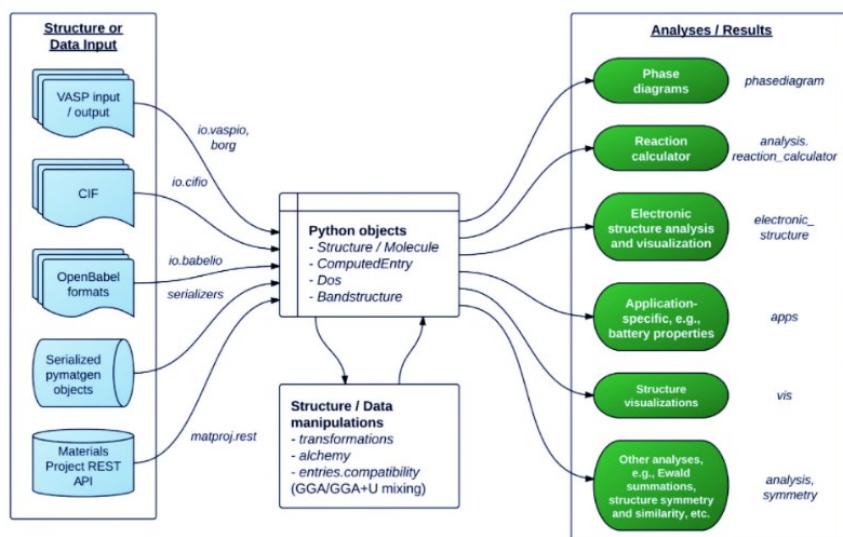


图 2-6 Pymatgen 分析模块列表图^[91]。右侧为 Pymatgen 提供的分析功能。

第三章 电子化合物 Sr_3CrN_3 结构及储氢计算

3.1 引言

如绪论所述，新兴的功能型材料电子化合物具有独特的结构和性质，在离子传输和催化领域展现出潜在的优势^[92]。此外，根据电子化合物中自由电子所处的间隙结构可以将其分为零维、一维、二维及三维电子化合物。Burton 等人^[33]的最新报告表明， Sr_3CrN_3 是一种典型的一维电子化合物，而且是第一种已知具有部分填充的 d-壳过渡金属的电子化合物，它可以用名义上 Cr (IV) 化合物 $\text{Sr}^{2+}_3\text{Cr}^{4+}\text{N}^{3-}_3:\text{e}^-$ 来描述。此外，该材料结构包含三角平面 $[\text{CrN}_3]^{5-}$ 阴离子和 Sr^{2+} 阳离子排列形成的一维空腔通道，如图 3-1 所示。在该材料中电子从 Cr (III) 上解离，并且占据阳离子形成的一维通道^[93]，这一特征迄今为止未在其他电子化合物中发现，同时得益于材料中过量电子密度的存在，该一维空腔通道可以呈现出一定的离子传输性能，这一点值得我们深入研究。

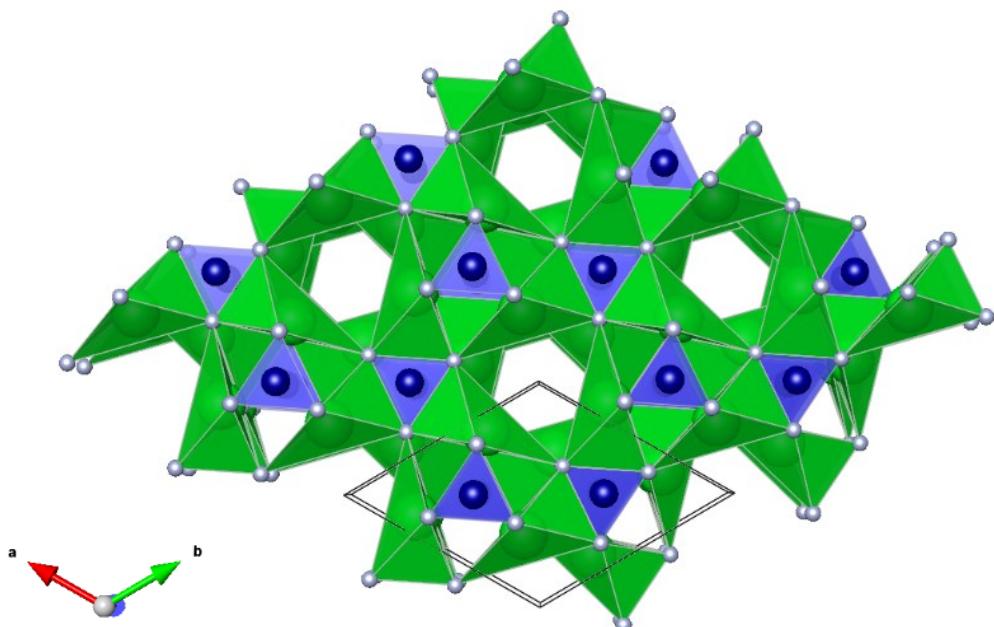


图 3-1 Sr_3CrN_3 的晶体结构，其中 Sr、Cr 和 N 原子分别由绿色、蓝色和浅灰色球体表示。

晶胞单元用黑线显示。 c 轴方向上的空腔通道是材料中多余电子密度所在的位置。

3.2 计算方法及参数确定

3.2.1 计算方法

Sr_3CrN_3 的晶体结构为六方空间群 $P63/m$, 实验上的晶格常数为 $a = 7.84 \text{ \AA}$, $b = 7.84 \text{ \AA}$, $c = 5.24 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 120.00^\circ$ ^[94]。为了保证计算结果的一致性, 在计算中对相关参数进行了统一标准的设置。在本文中晶体结构优化计算、体系能量计算、电子结构计算等密度函数理论 (DFT) 相关计算均使用 Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) 软件包, 采用缀加平面波 (PAW) 的赝势方法, 其中结构优化计算、体系能量计算使用广义梯度近似 (GGA) 方法下的 PBE (Perdew-Burke-Enzerhof) 交换-关联相关泛函进行的, 而相关电子结构计算则使用的是 HSE06 杂化泛函。对于 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}_x$ ($0 < x < 3$) 的相关计算, 添加在体系中的所有 H 原子均视为中性物质, 并且所有计算都是自旋极化的。同时在计算中, 设置电子收敛标准为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$, 离子收敛标准为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{\AA}$, 相关收敛标准已经过严格的测试。

3.2.2 收敛性测试

根据 Bloch 定理^[95]得知, 计算结果的精度与平面波截断能的取值呈正相关, 截断能取值越大, 计算精度越高, 随之计算量也越大; 同时, K-points 表示构成倒易空间中的无数个点, 通常 K 点取样越密集, K-points 网格孔隙就越小, 计算结果的精确度越高, 但因为 K 点数量等于晶胞数量, 取值较大也会导致计算量的增大。

因此, 在确定了基本的计算方法后, 为保证后续计算可以兼顾计算效率和计算精度, 在进行结构优化之前, 需要对 Sr_3CrN_3 结构的截断能 (ENCUT) 和布里渊区 K 点取样点 (K-Points) 分别进行收敛性测试。

(1) 截断能收敛性测试。对 ENCUT 进行收敛性测试时, 采用控制变量的方法, 优先保证 K-points 的设定值保持不变, 改变截断能的取值, 其他参数保持相同, 并采用同一泛函方法对晶胞结构进行优化, 观察截断能随晶胞能量

收敛的变化，最终取能量开始收敛时体系对应的截断能为合适的参数值。截断能收敛性测试结果分别如图 3-2 所示。

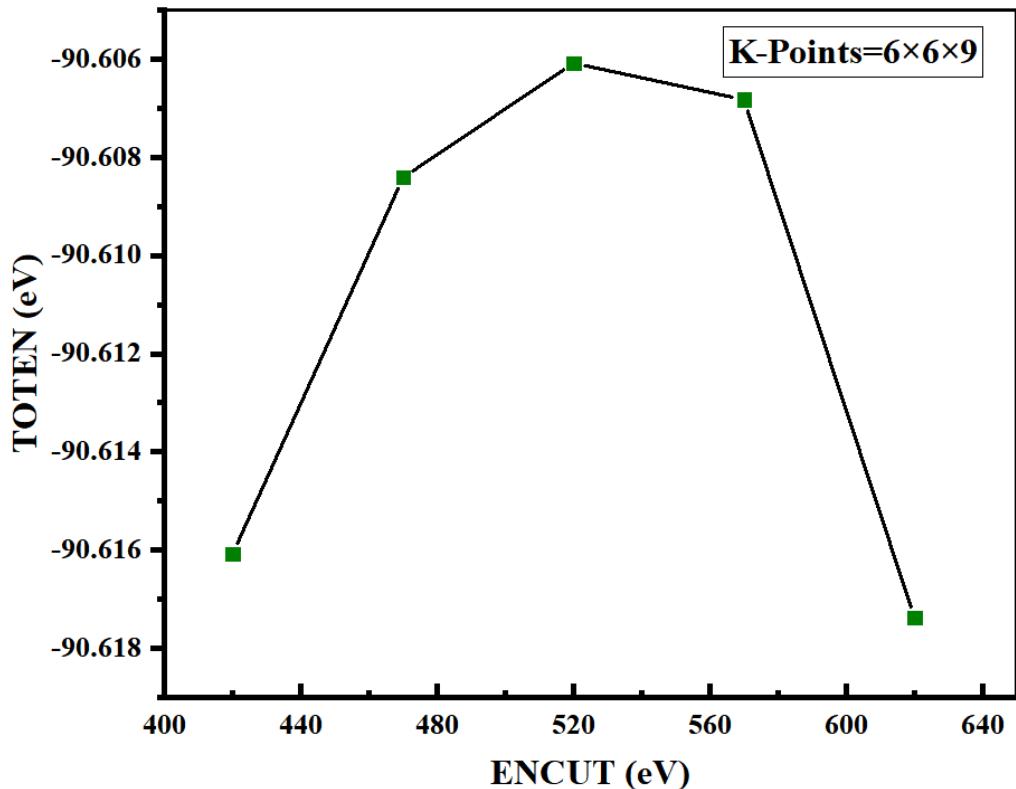
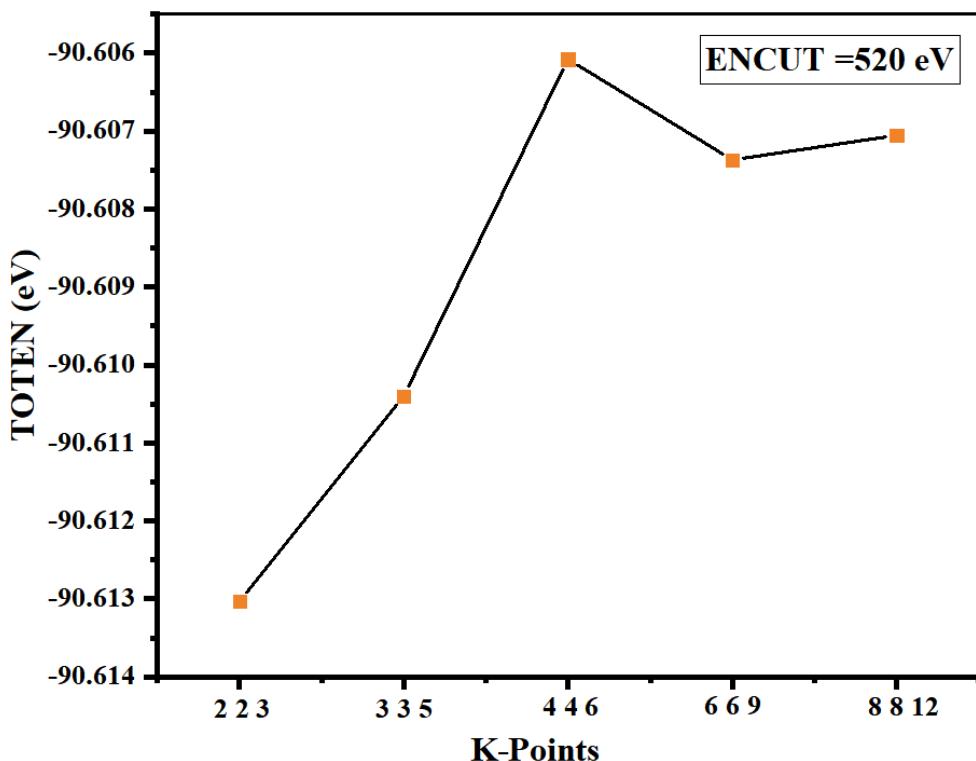


图 3-2 Sr_3CrN_3 晶格的截断能收敛测试曲线。

- (2) K-Points 收敛性测试。同截断能收敛性测试类似，对 K-Points 进行收敛性测试时，将 ENCUT 的值保持不变，只改变 K-Points 的数值，观察其随晶胞能量收敛的变化，最终取能量开始收敛的体系对应的 K-Points 作为合适的参数值。K-Points 收敛性测试结果分别如图 3-3 所示。

图 3-3 Sr_3CrN_3 晶格的 K-Points 收敛测试曲线。

从图 3-2 及图 3-3 中可以看出当截断能 ENCUT 的取值大于 520 eV 后，晶体能量开始收敛，同时当 K-Points 的取值大于 $6 \times 6 \times 9$ 时，晶体的能量同样开始收敛。因此，为了保证计算效率及准确度，设定晶格优化的截断能取值为 520 eV，K-Points 取值为 $6 \times 6 \times 9$ ，后续所有计算如无特殊说明均采用这一套数值标准。

在确定主要的参数后，根据计算服务器的实际情况，对 VASP 软件的版本进行了测试与选择，主要比较了服务器中使用较多的 VASP 5.4.4 版本及最新版本 VASP 6.0.0，发现进行相同计算输出内容的结果未显示出明显差异，出于对软件稳定性的考虑，最终选择了使用 VASP 5.4.4 版本。除此之外，由于 INCAR 中 NPAR 参数决定了计算过程中并行计算 band 节点数，选择一个合适的 NPAR 值可以大大提高计算的效率。因此在保证其他参数一致的情况下，对该参数进行了测试，测试结果如表 3-1 所示。

表 3-1 Sr_3CrN_3 晶格计算 NPAR 参数测试结果表。

NPAR value	Toten (eV)	Total time (s)
4	-90.61	1014.96
6	-90.61	526.68
Default (36)	-90.61	1685.02

从表 3-1 中可以看出，基于计算服务器的资源状况，当选择 NPAR 的值为 6 时，可以提高近 50% 的计算效率，同时对结果的影响可以忽略不计，因此将 NPAR 的值设定为 6 来进行后续计算。

在选择好合适的参数值后，通过结构优化计算得到材料对应的晶格常数等信息，且与相关实验数据^[94]进行对比，结果表明本文计算所得到的 Sr_3CrN_3 晶格常数与相关报道的实验值误差符合预期，如表 3-2 所示，满足后续计算要求。

表 3-2 DFT 弛豫结构和 X 射线衍射表征实验的结构发现的 Sr_3CrN_3 的晶格常数^[94]。

Lattice constant	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
DFT relaxed	7.84	7.84	5.24	90.00	90.00	120.00
Experiment	7.72	7.72	5.25	90.00	90.00	120.00

3.3 Sr_3CrN_3 储氢计算

在晶体材料中，原子通常会根据晶体结构的对称性进行有序排列，在晶体对称性中，有些点会表现出特殊的位点对称性，而所有具有相同位点对称性的点均会被分配于相同的 Wyckoff 位点，因此 Wyckoff 位点信息可以用于表示晶胞中原子的对称性。

根据 Sr_3CrN_3 的晶体结构及 Wyckoff 位点信息，如表 3-3 所示，研究发现 Sr 离子和 N 离子占据 Wyckoff 位点中的 6h 位点，Cr 离子占据 2c 位点。而剩余的高对称 Wyckoff 位点在化学计量材料中是空的，因此 2a、2b、2d 位点成为可容纳氢负离子的潜在位点。

表 3-3 Sr_3CrN_3 晶体结构所属六方空间群 P63/m 的 Wyckoff 位点信息。

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates
12	i	1	(x, y, z) (-y, x-y, z) (x+y, -x, z) (-x, y, z+1/2) (y, -x+y, z+1/2) (x-y, x, z+1/2) (-x, -y, -z) (y, -x+y, -z) (x-y, x, -z) (x, y, -z+1/2) (-y, x-y, -z+1/2) (-x+y, -x, -z+1/2)
6	h	m..	(x, y, 1/4) (-y, x-y, 1/4) (-x+y, -x, 1/4) (-x, -y, 3/4) (y, -x+y, 3/4) (x-y, x, 3/4)
6	g	-1	(1/2, 0, 0) (0, 1/2, 0) (1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2) (1/2, 1/2, 1/2)
4	f	3..	(1/3, 2/3, z) (2/3, 1/3, z+1/2) (2/3, 1/3, -z) (1/3, 2/3, -z+1/2)
4	e	3..	(0, 0, z) (0, 0, z+1/2) (0, 0, -z) (0, 0, -z+1/2)
2	d	-6..	(2/3, 1/3, 1/4) (1/3, 2/3, 3/4)
2	c	-6..	(1/3, 2/3, 1/4) (2/3, 1/3, 3/4)
2	b	-3..	(0, 0, 0) (0, 0, 1/2)
2	a	-6..	(0, 0, 1/4) (0, 0, 3/4)

为了探究 Sr_3CrN_3 容纳氢的能力，结合上述氢负离子在材料中可能存在的位置信息，在研究中考虑了 x (H)=1 到 6 时，将氢负离子放置于材料后可能产生的所有构型， x (H) 代表在 Sr_3CrN_3 中放置氢的数目，其中 x (H) = 6 对应于材料中氢负离子所有可用的 Wyckoff 位点都被其占据后的极限情况。之后，将体系能量的变化表示为与 x (H) 相关的函数，其具体的计算公式可表示为：

$$\Delta E = E_{\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}_x(s)} - (E_{\text{Sr}_3\text{CrN}_3(s)} + E_{0.5x\text{H}_2(g)}) \quad (3.1)$$

其中 ΔE 代表体系的能量变化， $E_{\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}_x(s)}$ 代表在 Sr_3CrN_3 插入 x 个氢后新形成氢化物体系所具有的能量， $E_{\text{Sr}_3\text{CrN}_3(s)}$ 则代表 Sr_3CrN_3 本相所具有的能量，

$E_{0.5xH_2(g)}$ 则代表 x 个氢原子的能量，其中 $E_{H_2(g)}$ 是指在 10 \AA^3 的晶胞中 H_2 气体以 Γ 为中心的单点 k 网格中的能量，根据上述公式可以得到材料中插入不同数量氢前后体系能量的差值。

基于 Wyckoff 位点的对称等价性质，在本文中将氢负离子在 Sr_3CrN_3 材料中可能潜在的位置进行排列组合，发现其在材料中可嵌入的位置共存在 25 种情况，如表 3-4 所示。同时，在表 3-4 和图 3-4 中展示出了在使用相同计算方法和计算参数的前提下，这 25 种可能发生的情况对应计算得到不同体系前后能量变化 ΔE 的具体数值。

综合上述计算结果，本文研究发现在标准条件下，每个分子式单元中添加氢后新形成的氢化物相与纯电子化合物相之间存在能量差值，同时研究中也发现当在晶胞中嵌入两个氢时，体系能量变化值 ΔE 出现最低值。由于计算时每一个晶胞中含有两个 Sr_3CrN_3 分子式单元，而每个分子式单元均可提供一个多余的电子。因此，在计算时使用的晶胞中添加两个氢实际上会形成材料 Sr_3CrN_3H 。先前也有相关研究报道显示，在与本研究相类似的材料 Ba_3CrN_3 中嵌入氢，形成氢化物相 Ba_3CrN_3H 时对应的体系更为稳定^[96]，这在一定程度上验证了本文中所得到的结果。在新形成的 Sr_3CrN_3H 材料中，体系出现最低能量值时氢负离子在单元格中所处位置的坐标为 $(0, 0, 0)$ 和 $(0, 0, 0.5)$ ，这两个位点正好对应于上文中提到的 Wyckoff 位点中的 $2b$ 位置。此外，研究中也发现继续在材料中嵌入氢依旧是可行的，直至在每个分子式单元中添加第 3 个氢时，体系前后能量变化 ΔE 成为正值，这表明此时体系如果想要额外吸收氢，则需要增加氢的化学势才能继续进行。

表 3-4 氢负离子占据的坐标和体系相应的能量变化。

Coordinate(s) occupied	ΔE (eV)	ΔE (eV/H)
(2/3, 1/3, 1/4)	0.24	0.24
(0, 0, 1/4)	-0.41	-0.41
(0, 0, 0)	-0.80	-0.80
(2/3, 1/3, 1/4), (1/3, 2/3, 3/4)	0.48	0.24
(0, 0, 1/4), (2/3, 1/3, 1/4)	-0.20	-0.10
(2/3, 1/3, 1/4), (0, 0, 0)	-0.68	-0.34
(0, 0, 1/4), (0, 0, 3/4)	-0.95	-0.48
(0, 0, 1/4), (0, 0, 0)	-1.90	-0.95
(0, 0, 0), (0, 0, 1/2)	-1.91	-0.96
(2/3, 1/3, 1/4), (1/3, 2/3, 3/4), (0, 0, 1/4)	-0.00	-0.00
(0, 0, 1/4), (2/3, 1/3, 1/4), (0, 0, 0)	-0.05	-0.02
(0, 0, 0), (0, 0, 1/2), (0, 0, 1/4)	-0.19	-0.06
(0, 0, 1/4), (2/3, 1/3, 1/4), (1/3, 2/3, 3/4)	-0.56	-0.19
(2/3, 1/3, 1/4), (1/3, 2/3, 3/4), (0, 0, 0)	-0.61	-0.20
(0, 0, 0), (0, 0, 1/2), (2/3, 1/3, 1/4)	-1.50	-0.50
(0, 0, 0), (0, 0, 1/4), (2/3, 1/3, 1/4)	-1.73	-0.58
(0, 0, 1/4), (0, 0, 3/4), (0, 0, 0), (0, 0, 1/2)	0.31	0.08
(0, 0, 0), (0, 0, 1/2), (2/3, 1/3, 1/4), (0, 0, 1/4)	-0.10	0.02
(0, 0, 1/4), (0, 0, 3/4), (2/3, 1/3, 1/4), (0, 0, 0)	-0.37	-0.09
(0, 0, 0), (0, 0, 1/2), (2/3, 1/3, 1/4), (1/3, 2/3, 3/4)	-1.15	-0.29
(2/3, 1/3, 1/4), (1/3, 2/3, 3/4), (0, 0, 1/4), (0, 0, 0)	-1.61	-0.40
(0, 0, 1/4), (0, 0, 3/4), (2/3, 1/3, 1/4), (0, 0, 0), (0, 0, 1/2)	0.39	0.08
(0, 0, 1/4), (0, 0, 3/4), (2/3, 1/3, 1/4), (0, 0, 0), (1/3, 2/3, 3/4)	0.11	0.02
(2/3, 1/3, 1/4), (1/3, 2/3, 3/4), (0, 0, 0), (0, 0, 1/2), (0, 0, 1/4)	-0.04	-0.01
(2/3, 1/3, 1/4), (1/3, 2/3, 3/4), (0, 0, 0), (0, 0, 1/2), (0, 0, 1/4), (0, 0, 3/4)	0.77	0.13

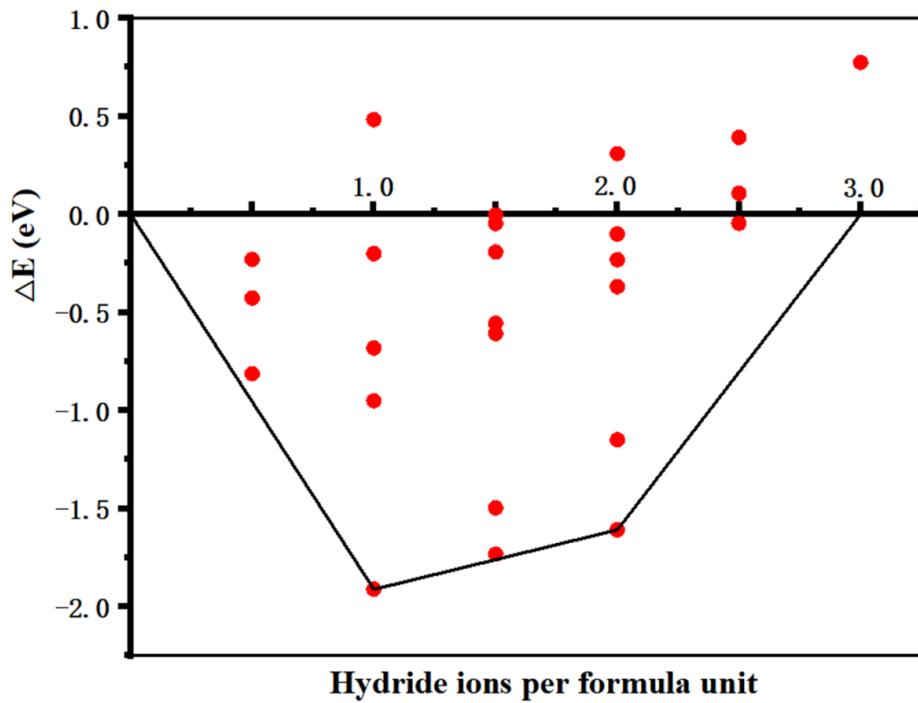


图 3-4 在 Sr_3CrN_3 中添加氢形成的氢化物体系相对于纯相材料体系能量变化示意图。图中的连线则表示将最低的能量连接起来形成一个凸包。对该图的完整数据（共 25 次计算）可在表 2 中找到。

McColm 等人^[97]先前报道了电子化合物在储氢领域使用的前景，但本文研究发现，在标准条件下，单个 Sr_3CrN_3 单元中最多可以容纳 2.5 个氢负离子。在此情况下，计算得到晶胞的体积为 282.68 \AA^3 ，使用下方所示的公式 (3.2) 和 (3.3) 可以分别计算得到材料 Sr_3CrN_3 相应的体积储氢密度 $V(\text{H}_2)$ 和质量储氢密度 $\omega(\text{H}_2)$ ，两者分别为 29.61 kg/m^3 和 0.70% 。

$$V(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{v} \quad (3.2)$$

$$\omega(\text{H}_2) = \frac{N(\text{H}_2) \times M(\text{H}_2)}{M(\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{N}_6\text{H}_5)} \times 100\% \quad (3.3)$$

为进一步评估 Sr_3CrN_3 的储氢能力，将本文得到的计算结果与其他储氢材料进行了比较，如图 3-5 所示，可以发现 Sr_3CrN_3 的储氢密度较低——甚至低于加压氢气。实际上，导致其储氢密度较低的原因主要归结 Sr_3CrN_3 材料组成和结构的特殊性：首先，在材料 Sr_3CrN_3 中含有两种重金属元素 Sr 和 Cr，这会使得其相对分子质量较大，将会直接导致材料的质量储氢密度较低；其次，正如之前

提到的在材料 Sr_3CrN_3 中存在一维空腔通道，因此与其他开孔结构材料相比，其可用体积相对较少，这将会导致 Sr_3CrN_3 体积储氢密度下降。

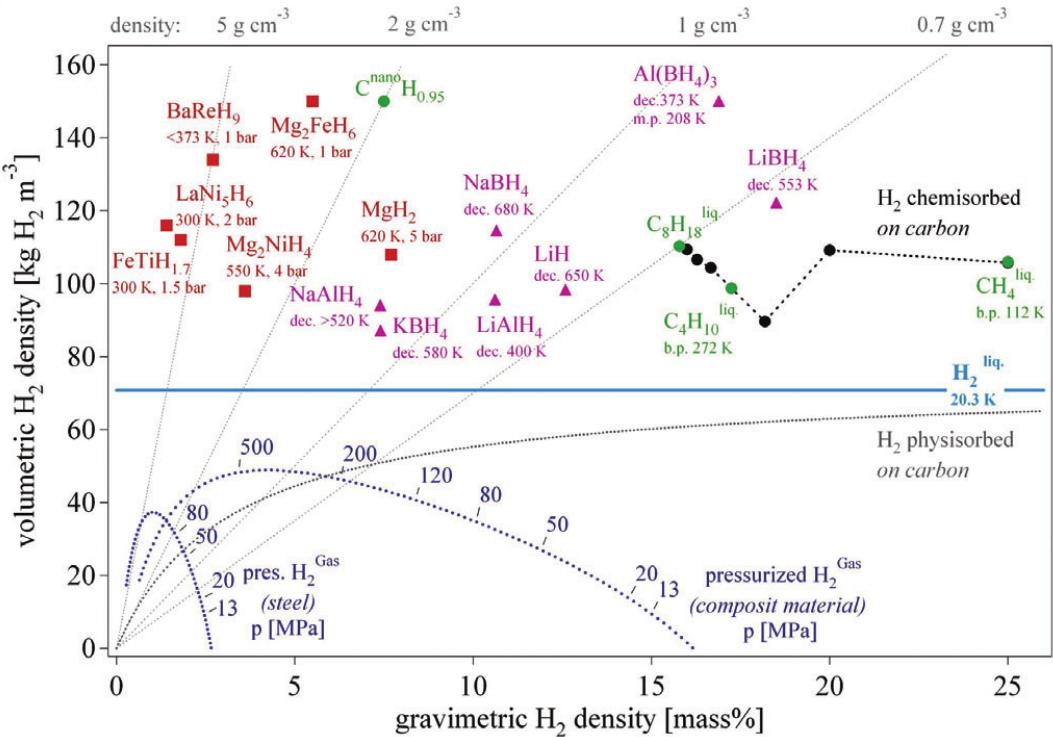


图 3-5 各类储氢系统的质量储氢密度和体积储氢密度^[68]。

3.4 氢负离子迁移路径和扩散系数

3.4.1 氢负离子迁移路径始末位点

基于前文对 Sr_3CrN_3 储氢性能的研究，鉴于材料中存在特殊的一维空腔通道，本文预计该材料具有良好的氢负离子传导潜力，为验证此猜想则需要进一步探究氢负离子在材料中的迁移特性。具体而言，在这一部分本文主要利用了 CI-NEB 方法，计算得到氢负离子在材料 Sr_3CrN_3 中的迁移能垒，由于迁移能垒与材料的扩散率以及材料应用元件的各种特性（如工作温度和功率）直接相关^[98]，可以作为评价材料实际应用潜力的重要参考指标。根据上一部分的结果，可以得知 $(0, 0, 0)$ 和 $(0, 0, 0.5)$ 是材料中氢负离子可放置的最优位点，此时新形成体系的结构也最为稳定。因此，将这两个位点作为利用 CI-NEB 方法探索氢负离

子在材料中迁移路径的初始位置和最终位置。如图 3-6 所示，可以发现在材料 Sr_3CrN_3 中，所选取的初末位点均位于 Sr^{2+} 阳离子形成的一维空腔通道内。

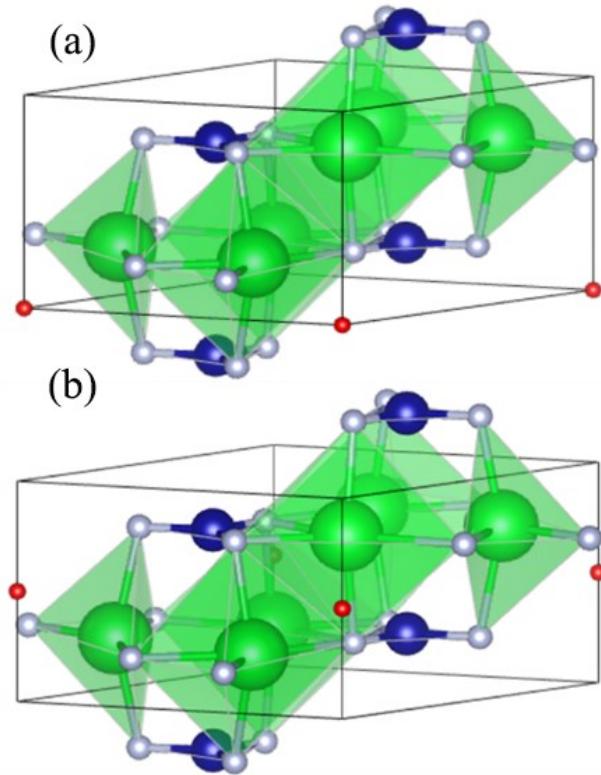
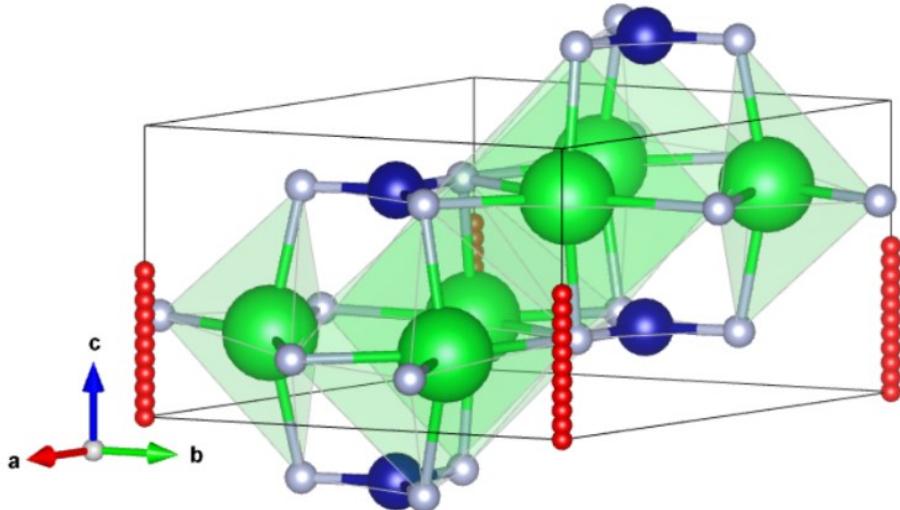


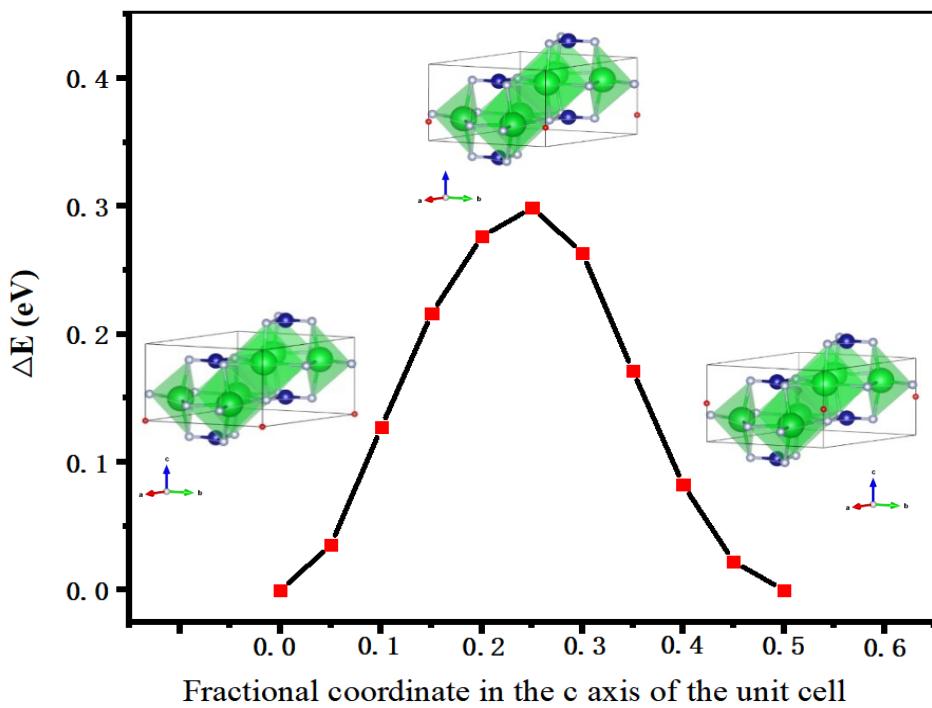
图 3-6 氢负离子在 Sr_3CrN_3 中迁移路径的初始位置 (a) 和最终位置 (b)。绿色球体是 Sr , 蓝色球体是 Cr , 浅灰色球体是 N , 红色球体是 H 。

3.4.2 氢负离子迁移路径及迁移能垒

确定好氢负离子在材料中迁移路径的始末位点后，通过计算不同迁移路径的迁移能垒，便可以获得氢负离子在材料中可能发生迁移的具体路径。在本文中最先使用了 CI-NEB 方法进行计算，发现其在预设的初末位置之间自动生成了连接起点和终点的直线式路径，并且这一路径的迁移能垒极低，为 0.30 eV。该过程氢负离子在材料中的具体迁移路径如图 3-7 所示，对应该迁移过程中能量及具体路径变化如图 3-8 所示。利用相同的方法，研究发现即使将主体材料的原子 (Sr 、 Cr 、 N) 固定在纯相中时其所在的位置，仅仅让氢负离子在空腔通道中发生移动，该方法下获得的直线路径迁移能垒能量依旧非常低，为 0.35 eV。

图 3-7 Sr_3CrN_3 结构中迁移能垒最低的氢负离子迁移途径。

为了进一步验证氢负离子在材料中的最优迁移路径，除上述方法之外，本研究自主在该通道中选择了一些偏离直线的迁移路径，计算时利用同样的方法得到其具体的迁移路径如图 3-9 所示，不同迁移路径对应的氢负离子迁移能垒如图 3-10 所示。

图 3-8 CI-NEB 方法下 $(0, 0, 0)$ 和 $(0, 0, 0.5)$ 坐标对应的氢负离子在通道内迁移能垒图。

图中四条不同的氢负离子迁移路径均是以 $(0, 0, 0)$ 和 $(0, 0, 0.5)$ 作为始末位置，不同路径计算时的主要区别在于路径的中点选择不同：

路径 1 是将路径中点设置为 $(0, 0.10, 0.25)$ 时的情况，该路径对应的氢负离子迁移势垒为 1.08 eV ；

路径 2 是将路径中点设置为 $(0.05, 0, 0.25)$ ，氢负离子迁移势垒为 0.55 eV ；

路径 3 是将路径中点设置为 $(0.025, 0, 0.25)$ ，氢负离子迁移势垒为 0.40 eV ；

路径 4 是将路径中点设置为与 $(0, 0, 0.25)$ ，即直线路径，与 CI-NEB 自动生成的直线路径迁移能垒一致，为 0.30 eV 。

此外，在验证的过程中也在该一维通道中选择了一些偏离直线路径较远的曲线路径，同样也是自主设置这些曲线路径的中点，其具体路径如图 3-11 所示，当选择 $(0.10, 0.25, 0.25)$ 作为中点时，氢负离子的迁移能垒为 2.40 eV ；当选择 $(0.25, 0, 0.25)$ 时，氢负离子的迁移能垒为 2.64 eV ；当选择 $(0.15, 0.10, 0.23)$ 时，氢负离子的迁移能垒为 3.94 eV 。从以上结果中可以发现，氢负离子在材料 Sr_3CrN_3 中以曲线路径迁移时，其迁移能垒均远高于以直线路径迁移时的迁移能垒。该结果也进一步验证了氢负离子的材料中迁移路径的选择应为直线式迁移路径。

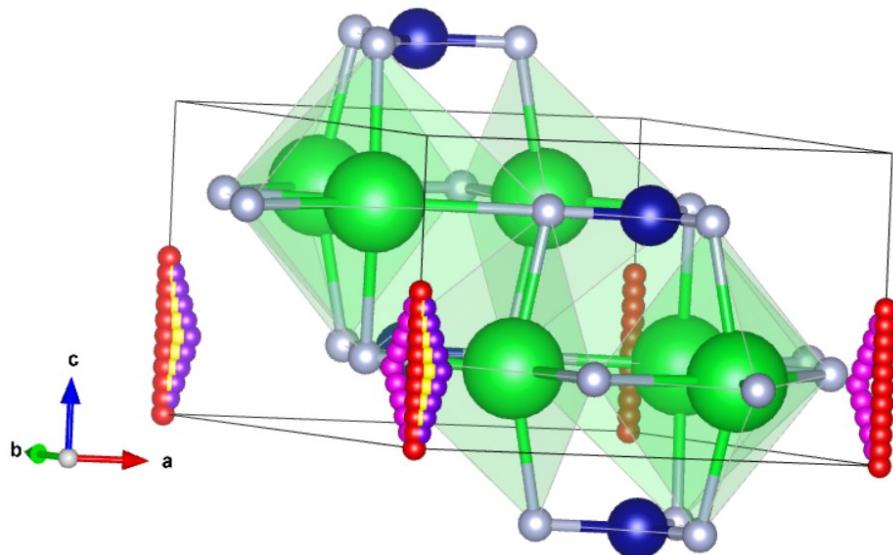


图 3-9 Sr_3CrN_3 结构中的氢离子迁移路径。绿色球体代表 Sr ，蓝色球体代表 Cr ，灰色球体代表 N ，红色、紫色、黄色、粉色代表逐渐偏离直线的不同迁移路线上 H 。

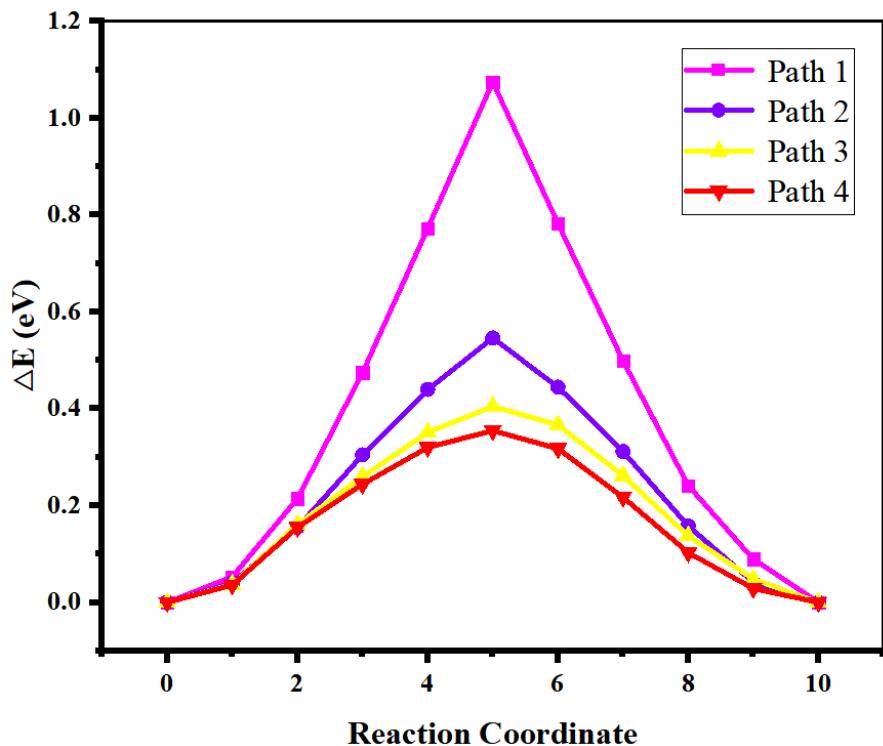


图 3-10 CI-NEB 方法计算得到 Sr_3CrN_3 中的氢离子不同迁移路径的迁移能垒。图中路径 1-4 分别对应于图 3-9 中展示的不同路径。

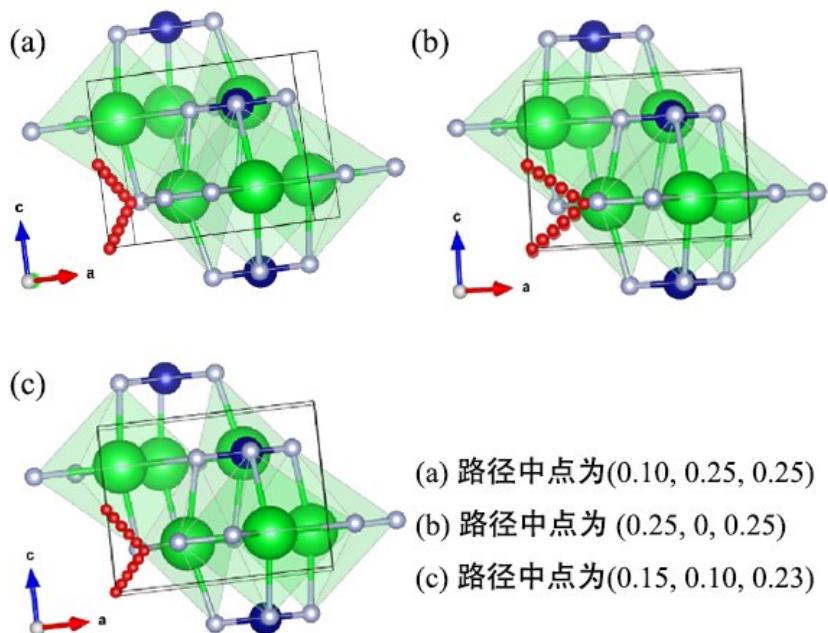


图 3-11 Sr_3CrN_3 结构中的氢离子曲线迁移路径。

最后, 由于材料中空腔通道位于 c 轴, 本文也进一步研究了氢负离子沿其他 2 个晶胞轴方向进行迁移的直线路径, 如图 3-12 中所示。氢负离子在材料中沿着 a 轴方向迁移, 即 $(0, 0, 0 \rightarrow 0, 0, 0.5)$, 得到其迁移能垒为 5.04 eV; 当其沿着 b 轴方向迁移, 即 $(0, 0, 0 \rightarrow 0, 0.5, 0)$, 得到氢负离子迁移能垒为 4.92 eV。

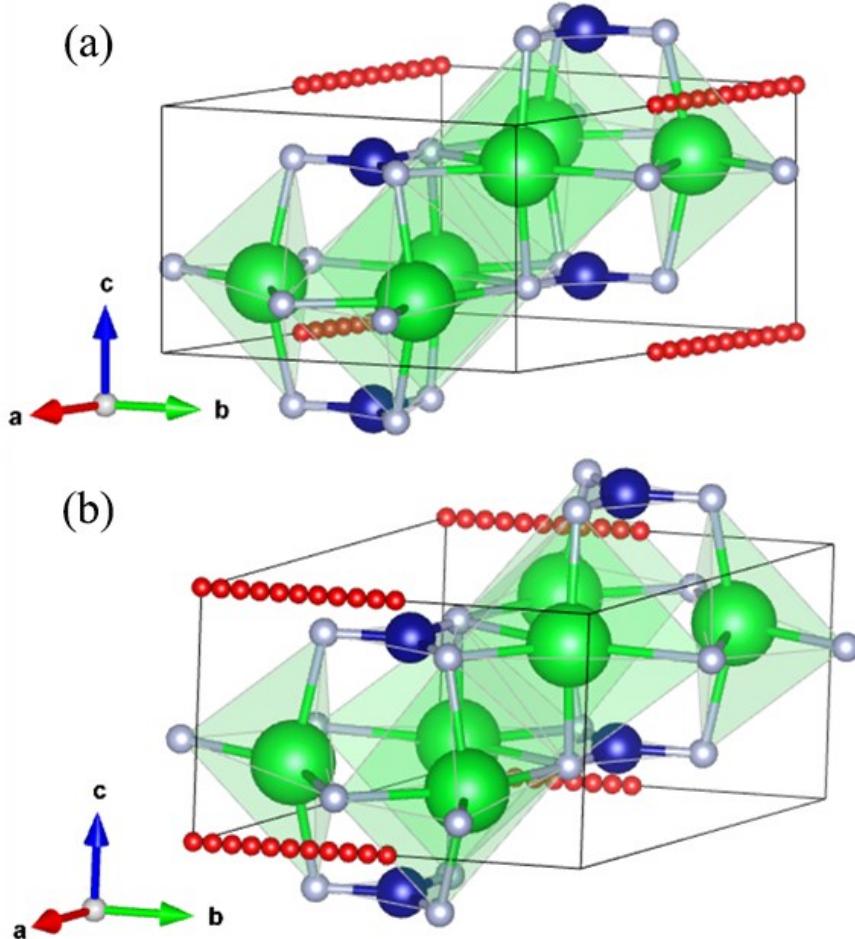


图 3-12 氢负离子在 Sr_3CrN_3 结构中沿坐标轴的直线迁移路径。(a) 氢负离子沿着 a 轴直线迁移; (b) 氢负离子沿着 b 轴直线迁移。

综合以上氢负离子在材料中的不同迁移路径的迁移能垒比较, 本研究可以得出结论: 相对于材料中其他的迁移路径而言, 氢负离子在 $(0, 0, 0)$ 和 $(0, 0, 0.5)$ 坐标对应的通道内以直线式路径迁移时是最优的。同时, 不同路径的迁移能垒之间表现出巨大的差异, 这意味着材料 Sr_3CrN_3 的离子迁移是高度定向的, 说明在 Sr_3CrN_3 中产生所谓的离子快速传导非常可能的^[99]。此外, 与之前文献中

报道的现阶段对氢负离子传导最快的材料相比：如氢化钡中氢负离子迁移能垒为 0.52 eV^[11]，氧取代的氢化镧中氢负离子迁移能垒为 1.20 eV^[9]，本文中研究的材料 Sr₃CrN₃ 氢负离子迁移能垒要比它们小很多。此外，尽管质子的离子半径小于氢负离子，但实际在氧化物材料中相关质子的迁移能垒通常高于 0.50 eV^[100]。因此，可以得出材料 Sr₃CrN₃ 在氢负离子传输方面具有非常大的优势。

3.4.3 氢负离子扩散系数及离子电导率

基于以上结论，本研究使用下方计算公式来计算氢负离子的扩散系数：

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{k_B T}} \quad (3.4)$$

在上式中， Q 代表迁移能垒， T 代表温度， K 代表玻尔兹曼常数。 D_0 是通过 Fe 金属的实验报告^[101] 中得出的常数指前因子，取 $D_0 = 6.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。选择该数值的原因主要是因为在报告所体现的迁移过程中扩散离子与本研究相同均为氢，同时该值对应的迁移能垒 Q 值为 0.44 eV，接近上文本研究中计算得到的迁移能垒的值。通过以上公式计算得出在 298 K 温度下，Sr₃CrN₃ 中氢负离子的扩散系数 $D = 5.37 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。本研究计算得到的结果与之前报告的电子化合物 Y₂CF₂ 中氟离子的扩散系数 $D = 1.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 的值相近^[102]。综合以上结果均可以证明电子化合物 Sr₃CrN₃ 在阴离子传导方面存在巨大的潜力。

除此之外，在研究中也使用 Nernst-Einstein 方程（3.5）估算出了材料的离子电导率。

$$\sigma = \frac{e^2}{V k_B T} N_i Z_i^2 D_0 \quad (3.5)$$

其中，体积使用本研究先前计算得到的晶胞优化后的体积，即 $V = 322.1 \text{ \AA}^3$ ，对于温度 T ，选择使用 300 K， N 代表每个晶胞中存在 2 个离子， Z 为离子电荷数，即为 1。对于 D_0 ，同上述计算扩散系数时的方法类似，使用 $6.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，将以上数值带入公式（3.5）后得到离子电导率的估值为 242.4 S/cm。

最后，因为这种材料中唯一可移动的物质是氢负离子^[103]，因此其离子迁移数正好为 1。

3.5 Sr₃CrN₃ 和 Sr₃CrN₃H 的电子结构

为了更好地了解氢负离子与电子化合物 Sr₃CrN₃ 中阴离子电子之间相互作用时体系微观变化机制，以便进一步探究其应用在电子器件、储能器件等场景的潜在可能，本文研究了氢负离子插入 Sr₃CrN₃ 体系前后电子结构的变化。在这一部分的计算中，使用了杂化密度泛函 HSE06 的方法来计算 Sr₃CrN₃ 和 Sr₃CrN₃H 的电子特性，因为这种方法可以很好地纠正传统 DFT 方法对带隙的低估和过度离域^[104]。对于 Sr₃CrN₃H 的电子结构，该部分主要围绕当氢负离子在材料中占据 Wyckoff 2b 位点时（即标准条件下体系能量值最低时氢负离子在材料 Sr₃CrN₃ 中所处的位点，如图 3-4 所示）形成的氢化物相展开研究。计算完成后使用 Pymatgen 中 “Electronic_Structure” 模块 BSDOSPlotter 绘制出 Sr₃CrN₃ 和 Sr₃CrN₃H 的能带结构图及其原子投影态密度图（PDOS），如图 3-13 所示。

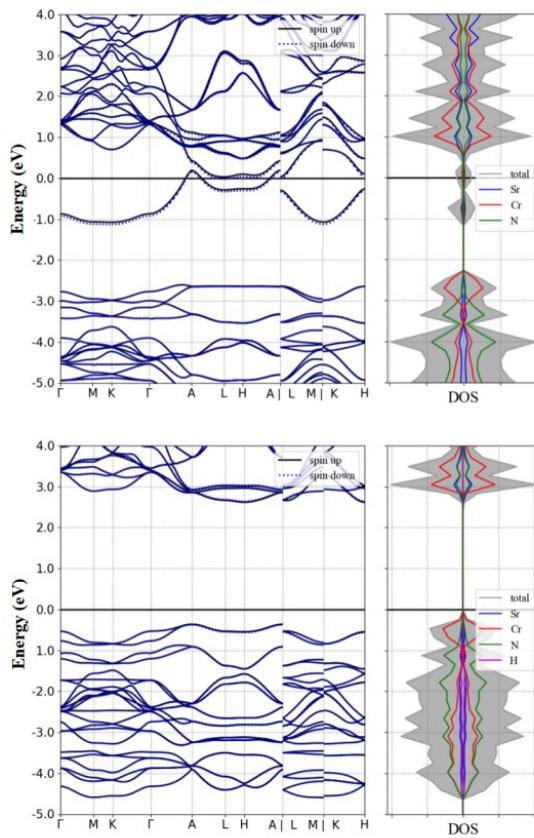


图 3-13 Sr₃CrN₃（上）显示金属行为和 Sr₃CrN₃H（下）显示相对较宽的带隙能带结构和预估态密度。其中实线代表自旋向上，虚线自旋向下。

从结果中可以看出未嵌入氢离子时， Sr_3CrN_3 表现出金属特性，这一点与先前报道中研究者将电子化合物的阴离子置于费米能级的结论一致^[92]。然而，在 Sr_3CrN_3 材料中添加氢负离子后，可以看到形成的氢化合物 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 变成了一种宽带隙的半导体，其带隙值为 2.99 eV，该结论也与相似材料 $\text{Ba}_3\text{CrN}_3\text{H}$ ^[96] 的报道以及文献中的提及的其他电子化合物数据一致^[105]。

当材料中嵌入氢负离子后，材料的电子特性发生了明显的变化，研究分析其主要原因是在该过程中材料中的阴离子电子将氢负离子进行了还原，继而阴离子电子在结构中将不再起作用。此外，可以从氢化物相的图中观察到其谱带在整个布里渊区相对平坦，意味着电荷紧密结合，这一现象也进一步证明了阴离子电子还原氢负离子的理论猜测。

而从 Sr_3CrN_3 和 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 的 PDOS 图中可以看出，在 Sr_3CrN_3 中其阴离子电子是由 Cr 贡献的，这与早期对该材料研究中相关报道结论相一致^[48]。对于 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 而言，其 PDOS 图表明在该化合物中氢负离子态表现为紧束缚，对价带没有贡献。

此外，本文也将 Sr_3CrN_3 的晶胞在 c 轴方向上扩大两倍成为一个 $1\times 1\times 2$ 超胞后，对 Wyckoff 2b 位点（即材料中阴离子电子的位置）上发生部分氢负离子占据时的情况进行了研究，该部分同样使用 HSE06 方法进行计算，这些计算的数据结果如表 3-5 中所示。

表 3-5 HSE06 计算了在 $1\times 1\times 2$ 超胞中的 Wyckoff 2b 位点连续插入氢负离子时带隙情况。

Number of hydrogens	Hydrogen position (s)	Band gap value (eV)
0	N/a	0.00
1	(0, 0, 0)	0.58
2 (Adjacent Configuration)	(0, 0, 0), (0, 0, 0.5)	0.77
2 (Intermittent Configuration)	(0, 0, 0), (0, 0, 0.25)	0.58
3	(0, 0, 0), (0, 0, 0.25), (0, 0, 0.5)	0.91
4	(0, 0, 0), (0, 0, 0.25), (0, 0, 0.5), (0, 0, 0.75)	2.99

从结果中可以看出，当氢负离子部分占据阴离子电子位点时，即并非所有阴离子电子都用于还原氢负离子时，仍可以从能带图中观察到带隙的存在，但其能带值小于氢负离子完全占据时的情况。本研究认为这是因为通道中离域的阴离子电子密度被氢化物的存在所破坏，即使是相对少的氢化物量，也会导致材料表现出半导体性质而不再是金属性质。

在先前报道中 Druffel 等人^[58]提出，电子化合物或许可应用于在室温下实现电子-阴离子可逆交换的高容量电极中。基于以上对电子化合物 Sr_3CrN_3 的研究，可以发现在氢负离子嵌入前后晶体并没有发生显著的结构改变，晶胞体积的变化也非常小。同时，对两者材料的电子性质进行分析之后基本可以排除其上述方面的应用，主要原因如下：首先，研究发现 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 具有很强的绝缘性，而常见的电极材料均表现为金属的性质；更重要的是，其能带图中表现出的扁平带意味着它具有较高的电荷有效质量和较低的电导率，这些特征对于作为电极的潜在材料而言同样是不利的；此外，对比已应用于该领域的其他材料而言，其氢化物容量也相对较低。

但值得关注的是，有氢负离子存在时的氢化物相即 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ ，其能带图中表现出宽带隙，这表明该材料可以用作燃料电池中的电解质，材料中恒定的氢负离子流可以使其保持电绝缘行为，还可以进一步促使外部电路中的电子产生，从而产生电力。此外，两者能带结构图中显示出的自旋向上和自旋向下状态实际上是简并的，这一点说明不论是 Sr_3CrN_3 还是插入氢负离子后的氢化物 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 都不存在固有的铁磁性。

第四章 总结与展望

4.1 全文总结

电子化合物因具有独特的结构组成和优良的物理化学特性，成为近十几年来高速发展的一种新型功能材料。研究人员也在不停地寻找新的电子化合物，同时探索基于该材料可能存在的更多应用场景。为了进一步探究电子化合物在能源领域潜在的应用价值，基于第一性原理计算及过渡态理论，本文将电子化合物 Sr_3CrN_3 视为一种潜在的储氢材料和氢负离子导体展开了相关研究，主要研究内容及结论如下：

- (1) 本文研究得出在标准条件下，当每个 Sr_3CrN_3 晶胞单位中添加一个氢负离子形成 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 时，体系能量达到最低值；
- (2) 本文研究发现当在每个晶胞单位中嵌入 2.5 个氢时，体系达到热力学稳定的极限。基于此结果，计算得到 Sr_3CrN_3 的体积储氢密度 $V(\text{H}_2)$ 和质量储氢密度 $\omega(\text{H}_2)$ ，分别为 29.61 kg/m^3 和 0.70% 。虽然先前有报道表明在电子化合物中很容易观察到氢的吸收和解吸，但由于 Sr_3CrN_3 组成元素中存在重金属原子且材料本身空间结构有限，其不太可能成为储氢材料的候选者；
- (3) 本文通过 CI-NEB 方法计算得到在 Sr_3CrN_3 一维空腔通道内，氢负离子可发生高度定向的迁移，对应的最优迁移路径为直线式路径，此时氢负离子表现出 0.30 eV 的迁移能垒，这一结果比其迄今为止报道的最佳氢化物离子导体中相关迁移势垒值更低，该结果表明 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 可作为一种极好的氢负离子导体；
- (4) 本文使用 HSE 方法计算得到 Sr_3CrN_3 及氢负离子插入后形成 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 的能带图，结果显示其从金属特性向宽带系半导体特性的转变，在氢负离子存在下表现出的宽带隙则表明该材料可以用作燃料电池配置中的电解质。

总体而言，我们发现 $\text{Sr}_3\text{CrN}_3\text{H}$ 具有出色的离子传输特性，在储能装置、催化或气体分离领域具有较大的应用潜力。

4.2 展望

本文主要通过第一性原理及过渡态理论对一维电子化合物 Sr_3CrN_3 在储氢及氢负离子传导方面进行了系统的研究，但由于计算资源和时间的限制，对电子化合物可作为离子传输材料的应用研究还停留在起步阶段，未来对于该项工作仍有许多可以深入探索的方向。后续可利用分子动力学或声子计算，探究温度效应、表面效应等相关动力学影响，以便于更好地了解氢负离子在材料中的吸附及解吸过程。此外，在本文中只研究了一种一维电子化合物，未来可以进一步寻找与之类似的结构中存在一维空腔通道的电子化合物，运用其自身结构优势，进一步扩展该类电子化合物在高速离子传导等方面的应用。同时，也可以进一步研究该类电子化合物作为燃料电池电解质时的具体表现，与同类材料进行对比，探究更多的实际应用场景。随着储能系统的不断发展及能源绿色化趋势的日益明显，人们对新型储能材料的需求也日益迫切，希望本文能够给该领域提供一些探究的思路，同时推动电子化合物这一新型功能材料领域的发展。

参考文献

- [1] Weyant J P. Costs of reducing global carbon emissions[J]. *Journal of Economic Perspectives*, 1993, 7(4): 27–46.
- [2] 武佳琛. 碳中和背景下新能源与储能技术的发展[J]. *Encyclopedia Form*, 2021, 5(22): 2542–2543.
- [3] Winter C-J. Hydrogen energy—expected engineering breakthroughs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1987, 12(8): 521–546.
- [4] Manzano-Agugliaro F, Alcayde A, Montoya F G, Zapata-Sierra A, Gil C. Scientific production of renewable energies worldwide: an overview[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 18: 134–143.
- [5] Fergus J W. Electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 30–40.
- [6] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A. A lithium superionic conductor[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(9): 682–686.
- [7] Famprakis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(1): 1278–1291.
- [8] Helbig C. Supply risks associated with lithium-ion battery materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 13: 899–903.
- [9] Fukui K, Iimura S, Tada T, Fujitsu S, Hosono H. Characteristic fast H⁻ ion conduction in oxygen-substituted lanthanum hydride[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2578.
- [10] Leveque R, Zanne M, Vergnat-Grandjean D, Brice J. Etude de la conductivité ionique des hydrofluorures CaF_{2-x}H_x[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1980, 33(2): 233–243.
- [11] V Verbraeken M C, Cheung C, Suard E, Irvine J T S. High H⁻ ionic conductivity in barium hydride[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(1): 95–100.
- [12] Kitano M, Inoue Y, Ishikawa H, Yamagata K, Nakao T, Tada T, Matsuishi S, Yokoyama T,

- Hara M, Hosono H. Essential role of hydride ion in ruthenium-based ammonia synthesis catalysts[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(7): 4036–4043.
- [13] Huang R H, Dye J L. Low temperature (-80°C) thermionic electron emission from alkalides and electrides[J]. *Chemical Physics Letters*, 1990, 166(2): 133–136.
- [14] Hosono H, Kim S W, Matsuishi S, Tanaka S, Miyake A, Kagayama T, Shimizu K. Superconductivity in room-temperature stable electride and high-pressure phases of alkali metals[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2015, 373(2): 2037-2040.
- [15] Hu J, Xu B, Yang S A, Guan S, Ouyang C, Yao Y. 2D Electrides as promising anode materials for Na-ion batteries from First-Principles study[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(43): 24016–24022.
- [16] He H-M, Li Y, Yang H, Yu D, Li S-Y, Wu D, Hou J-H, Zhong R-L, Zhou Z-J, Gu F-L, Luis J M, Li Z-R. Efficient external electric field manipulated nonlinear optical switches of all-metal electride molecules with infrared transparency: Nonbonding electron transfer forms an excess electron lone pair[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(1): 958–968.
- [17] Guan S, Huang S Y, Yao Y, Yang S A. Tunable hyperbolic dispersion and negative refraction in natural electride materials[J]. *Physical Review B*, 2017, 10(2): 6.
- [18] Yan M, Li J, Kitano M, Hosono H. Unique nanocages of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ boost heterolytic hydrogen activation and selective hydrogenation of heteroarenes over ruthenium catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(3): 749–756.
- [19] Kitano M, Inoue Y, Yamazaki Y, Hayashi F, Kanbara S, Matsuishi S, Yokoyama T, Kim S-W, Hara M, Hosono H. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(11): 934–940.
- [20] Toda Y, Hirayama H, Kuganathan N, Torrisi A, Sushko P V, Hosono H. Activation and splitting of carbon dioxide on the surface of an inorganic electride material[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2378.
- [21] Edwards P P. From solvated electrons to metal anions: Electronic structure and dynamics[J].

- Journal of Solution Chemistry, 1985, 14(3): 187–208.
- [22] Ellaboudy A, Dye J L, Smith P B. Cesium 18-crown-6 compounds. A crystalline ceside and a crystalline electride[J]. Journal of the American Chemical Society, 1983, 105(21): 6490–6491.
- [23] Ward D L, Huang R H, Dye J L. Structures of alkalides and electrides. I. structure of potassium cryptand[2.2.2] electride[J]. ACS Catalysis, 1988, 44(8): 1374–1376.
- [24] Wagner M J, Huang R H, Eglin J L, Dye J L. An electride with a large six-electron ring[J]. Nature, 1994, 368(6473): 726–729.
- [25] Ichimura A S, Wagner M J, Dye J L. Anisotropic charge transport and spin–spin interactions in K⁺(Cryptand [2.2.2]) electride[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(43): 11196–11202.
- [26] Redko M Y, Jackson J E, Huang R H, Dye J L. Design and synthesis of a thermally stable organic electride[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(35): 12416–12422.
- [27] Hosono H. Two classes of superconductors discovered in our material research: Iron-based high temperature superconductor and electride superconductor[J]. Physica C: Superconductivity, 2009, 469(9–12): 314–325.
- [28] Matsuishi S. High-Density electron anions in a nano-porous single crystal: [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(4e⁻)[J]. Science, 2003, 301(5633): 626–629.
- [29] Hara M, Kitano M, Hosono H. Ru-loaded C₁₂A₇:e⁻ electride as a catalyst for ammonia synthesis[J]. Acta Crystallographica Section F, 2017, 7: 2313–2324.
- [30] Hosono H, Kim J, Toda Y, Kamiya T, Watanabe S. Transparent amorphous oxide semiconductors for organic electronics: Application to inverted OLEDs[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, National Academy of Sciences, 2017, 114(2): 233–238.
- [31] Miyakawa M, Kim S W, Hirano M, Kohama Y, Kawaji H, Atake T, Ikegami H, Kono K, Hosono H. Superconductivity in an inorganic electride 12Cao·7Al₂O₃:e⁻[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(23): 7270–7271.
- [32] Lee K, Kim S W, Toda Y, Matsuishi S, Hosono H. Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer[J]. Nature, 2013, 494(7437): 336–340.

- [33] Zhang X, Xiao Z, Lei H, Toda Y, Hosono H. Two-Dimensional transition-metal electride Y_2C [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(22): 6638–6643.
- [34] Ming W, Yoon M, Du M H, Lee K, Kim S W. First-principles Prediction of thermodynamically stable two-dimensional electrides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(47): 15336–15344.
- [35] Dawes S B, Ellaboudy A S, Dye J L. Cesium-133 solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of alkalides and electrides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(12): 3508–3513.
- [36] Sidney, Golden, Thomas, R. Tuttle. Spectral-moment constraints on electride-electron locations in the crystalline electride $[\text{Cs}(18\text{-crown-}6)_2]$ [J]. *Physical Review B*, 1992.
- [37] Zhu Q, Frolov T, Choudhary K. Computational discovery of inorganic electrides from an automated screening[J]. *Matter*, 2019, 1(5): 233-243.
- [38] Uijtewaal M A, Wijs G, Groot R. Low work function of the (1000) Ca_2N surface[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(3): 1751-1753.
- [39] Dye J L. Electrides: ionic salts with electrons as the anions[J]. *Science*, 1990, 247(4943): 663–668.
- [40] Tada T, Wang J, Hosono H. First principles evolutionary search for new electrides along the dimensionality of anionic electrons[J]. *Journal of Computer Chemistry Japan*, 2018, 16(5): 135–138.
- [41] Kim S W, Shimoyama T, Hosono H. Solvated electrons in high-temperature melts and glasses of the room-temperature stable electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 4\text{e}^-$ [J]. *Science*, 2011, 333(6038): 71-74.
- [42] Wang J, Zhu Q, Wang Z, Hosono H. Ternary inorganic electrides with mixed bonding[J]. *Physical Review B*, 2018, 99: 104-114.
- [43] Zhong X, Xu M, Yang L, Qu X, Yang L, Zhang M, Liu H, Ma Y. Predicting the structure and stability of titanium oxide electrides[J]. *Computational Materials*, 2018, 4(1): 1–6.
- [44] Zhang Y, Xiao Z, Kamiya T, Hosono H. Electron confinement in channel spaces for one-

- dimensional electride[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(24): 4966–4971.
- [45] Lu Y, Li J, Tada T, Toda Y, Ueda S, Yokoyama T, Kitano M, Hosono H. Water durable electride Y_5Si_3 : Electronic structure and catalytic activity for ammonia synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(12): 3970–3973.
- [46] Park C, Kim S W, Yoon M. First-principles prediction of new electrides with nontrivial band topology based on one-dimensional building blocks[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(2).
- [47] Wan B, Lu Y, Xiao Z, Muraba Y, Kim J, Huang D, Wu L, Gou H, Zhang J, Gao F. Identifying quasi-2D and 1D electrides in yttrium and scandium chlorides via geometrical identification[J]. *计算材料学(英文)*, 2018(1): 9.
- [48] Burton L A, Ricci F, Chen W, Rignanese G-M, Hautier G. High-Throughput identification of electrides from all known inorganic materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(21): 7521–7526.
- [49] Yuta, Tsuji, Prasad, L, V, K, Dasari, S, F, Elatresh. Structural diversity and electron confinement in Li_4N : potential for 0-d, 2-d, and 3-d electrides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(42): 14108–14120.
- [50] Li Y, Wang Y, Pickard C J, Needs R J, Wang Y, Ma Y. Metallic icosahedron phase of sodium at terapascal pressures[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(12): 125501.
- [51] Dong X. A stable compound of helium and sodium at high pressure[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9: 6.
- [52] Rao C, Rao G R. Nature of nitrogen adsorbed on transition metal surfaces as revealed by electron spectroscopy and cognate techniques[J]. *Surface Science Reports*, 1991, 13(7): 223–263.
- [53] Lu Y, Li J, Tada T, Toda Y, Ueda S, Yokoyama T, Kitano M, Hosono H. Water durable electride Y_5Si_3 : electronic structure and catalytic activity for ammonia synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016: 4.
- [54] Jiazheng, Wu, Jiang, Li, Yutong, Gong, Masaaki, Kitano, Takeshi, Inoshita. Intermetallic electride catalyst as a new platform for ammonia synthesis[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57: 1-

6.

- [55] Wu J, Gong Y, Inoshita T, Fredrickson D C, Wang J, Lu Y, Kitano M, Hosono H. Tiered electron anions in multiple voids of LaScSi and their applications to ammonia synthesis[J]. Advanced Materials, 2017, 29(36): 1700924.
- [56] Gong Y, Wu J, Kitano M, Wang J, Ye T N, Li J, Kobayashi Y, Kishida K, Abe H, Niwa Y. Ternary intermetallic LaCoSi as a catalyst for N₂ activation[J]. Nature Catalysis, 2018, 1: 178-185.
- [57] 万彪. 新型无机电子化合物的理论设计和实验探索[D]. 燕山大学, 2019.
- [58] Druffel D L, Pawlik J T, Sundberg J D, McRae L M, Lanetti M G, Warren S C. First-principles prediction of electrochemical electron–anion exchange: Ion insertion without redox[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(21): 9210–9214.
- [59] Kitano M, Inoue Y, Ishikawa H, Yamagata K, Nakao T, Tada T, Matsuishi S, Yokoyama T, Hara M, Hosono H. Essential role of hydride ion in ruthenium-based ammonia synthesis catalysts[J]. Chemical Science, 2016, 7(7): 4036–4043.
- [60] Inoshita T, Jeong S, Hamada N, Hosono H. Exploration for two-dimensional electrides via database screening and *ab initio* calculation[J]. Physical Review X, 2014, 4(3): 031023.
- [61] Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals[J]. Reviews of Modern Physics, 1999, 71(5): 1253–1266.
- [62] Schrödinger E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules[J]. Physical Review, 1926, 28(6): 1049–1070.
- [63] Heisenberg W, Harlem V. Zur Quantentheorie der Elementarteilchen[J]. Zeitschrift Für Naturforschung A, 1950, 5(5): 251–259.
- [64] Hartree D R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iv. further results relating to terms of the optical spectrum[J]. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1929, 25: 310.
- [65] Fock V. Bemerkung zur quantelung des harmonischen oszillators im Magnetfeld[J]. Zeitschrift für Physik, 1928, 47(5–6): 446–448.

- [66] Slater J C. Atomic shielding constants[J]. Physical Review, 1930, 36(1): 57–64.
- [67] Fermi E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorita dell'atomo[J]. Rend Accad Naz Lincei, 1927, 6: 602–607.
- [68] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864–B871.
- [69] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133–A1138.
- [70] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. Natural population analysis[J]. Journal of Chemical Physics, 1998, 83(2): 735–746.
- [71] 倪利红. 应力、应变诱导钙钛矿及类钙钛矿材料铁电相变的第一性原理研究[D]. 浙江大学, 2012.
- [72] Hedin L, Lundqvist B I. Explicit local exchange-correlation potentials[J]. Journal of Physics C Solid State Physics, 1971, 4(14): 2064.
- [73] Perdew J P. Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward[J]. Physica B Condensed Matter, 1991, 172(1–2): 1–6.
- [74] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Physical review. B, Condensed matter, 1992, 45(23): 13244–13249.
- [75] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1993, 46(11): 6671–6687.
- [76] Perdew, Burke, Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [77] Lacks D J, Gordon R G. Pair interactions of rare-gas atoms as a test of exchange-energy-density functionals in regions of large density gradients[J]. Physical Review A, 1993, 47(6): 4681–4690.
- [78] 韩崇. 第一性原理研究过渡金属掺杂铝酸铋的磁性与铁酸铋/铁界面的磁电耦合[D]. 山

东大学, 2012.

- [79] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [80] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(13): 136406.
- [81] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785–789.
- [82] Gillen R, Clark S J, Robertson J. The nature of the electronic band gap in lanthanide oxides[J]. *Physical review. B, Condensed matter*, 2012, 87(12): 3939–3952.
- [83] John, A, Pople, J, Stephen, Binkley, Rolf, Seeger. Theoretical models incorporating electron correlation[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1976, 10(10): 1–19.
- [84] Laidler K J, King M C. Development of transition-state theory[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(15): 2657–2664.
- [85] 武帅, 杨小渝, 王宗国, 赵旭山, 王军, 孙雪姣. 基于高通量计算平台的过渡态搜索算法及自动流程实现[J]. 科研信息化技术与应用, 2016, 7(04): 46–55.
- [86] Sheppard D, Henkelman G. Paths to which the nudged elastic band converges[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(8): 1769–1771.
- [87] Henkelman G, Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9978–9985.
- [88] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9901–9904.
- [89] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(20): 14251–14269.

- [90] Kresse G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 192(1): 222-229.
- [91] Ong S P, Richards W D, Jain A, Hautier G, Kocher M, Cholia S, Gunter D, Chevrier V L, Persson K A, Ceder G. Python materials genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis[J]. Computational Materials Science, 2013, 68: 314–319.
- [92] Zheng Q, Feng T, Hachtel J A, Ishikawa R, Cheng Y, Daemen L, Xing J, Idrobo J C, Yan J, Shibata N, Ikuhara Y, Sales B C, Pantelides S T, Chi M. Direct visualization of anionic electrons in an electride reveals inhomogeneities[J]. Science Advances, 2021, 7(15): 6819.
- [93] Chanhom P, Fritz K E, Burton L A, Kloppenburg J, Filinchuk Y, Senyshyn A, Wang M, Feng Z, Insin N, Suntivich J, Hautier G. Sr_3CrN_3 : A new electride with a partially filled d -Shell transition metal[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(27): 10595–10598.
- [94] Barker M G, Begley M J, Edwards P P, Gregory D H, Smith S E. Synthesis and crystal structures of the new ternary nitrides Sr_3CrN_3 and Ba_3CrN_3 [J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1996, 8(1): 111-119.
- [95] Froyen S. Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: Special points for superlattice and supercell calculations[J]. Physical Review B, 1989, 39(5):3168-3172.
- [96] Falb N W, Neu J N, Besara T, Whalen J B, Singh D J, Siegrist T. $\text{Ba}_3\text{CrN}_3\text{H}$: a new nitride-hydride with trigonal planar Cr^{4+} [J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(5): 3302-3307.
- [97] McColm I J, Ward J M. Hydrogen sorption properties of D88-type systems: IV. Y_5Ge_3 and $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{Y}_5\text{Ge}_3$ solid solutions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1992, 178(1): 91–100.
- [98] Okubo M, Tanaka Y, Zhou H, Kudo T, Honma I. Determination of activation energy for li ion diffusion in electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(9): 2840–2847.
- [99] He X. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors[J]. Nature Communications, 2017, 8:15893.
- [100] Meng Y, Gao J, Zhao Z, Amoroso J, Tong J, Brinkman K S. Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics[J]. Journal of Materials ence, 2019, 54(13): 9291–9312.

- [101] He Y, Li Y, Chen C, Yu H. Diffusion coefficient of hydrogen interstitial atom in α -Fe, γ -Fe and ε -Fe crystals by first-principle calculations[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(44): 27438–27445.
- [102] Hartman S T. Layered electrides as fluoride intercalation anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 13: 9.
- [103] Ota K I, Kreysa G, Savinell R F. Encyclopedia of applied electrochemistry[J]. Springer Berlin, 2014, 6: 18-21.
- [104] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Walle C. First-principles calculations for point defects in solids[J]. Review of Modern Physics, 2014, 86(1): 253-306.
- [105] Kitano M, Kanbara S, Inoue Y, Kuganathan N. Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis[J]. Nature Communications, 2015: 9: 6731-6741.

硕士学位期间参与的科研项目及公开发表的论文

- [1] **Miaoting Xu**, Cuicui Wang, Benjamin J. Morgan, Lee A. Burton*. Hydride Ion Intercalation and Conduction in the Electride Sr_3CrN_3 [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022,10, 6628-6633.
- [2] Cuicui Wang, **Miaoting Xu**, Keith T. Butler, Lee A. Burton*. Ultralow Work Function of the Electride Sr_3CrN_3 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24:8854.

致 谢

时光飞逝，不知不觉在上海大学的三年时光即将画上圆满的句号。回顾这三年，这一路走来收获满满，成长颇多，而这三年也必定成为我整个青春中最珍贵的一段回忆，今日行文至此，内心更多的是不舍与感激。

首先，感谢我的合作导师 Lee Burton 老师，我常常感叹自己是多么幸运才可以遇到这么好的老师。在这三年中，老师在科研方面给予了极大的帮助，每次我们提出问题，不论简单还是困难，老师都常常非常耐心地帮我们解答，此外，老师还会花时间录制一些基础知识和常见问题的视频讲解，方便我们后续的复习和查找。此外，老师对待科研认真的态度也感染了我们，从入学时的选题一直到毕业论文的撰写和修改，每次老师都会很认真的查看和仔细修改，并给出专业的建议。因为疫情我们无法线下沟通，但即便隔着时差，老师也会很及时的回复我们的消息；而在生活方面，我们更多是像“朋友”，当感到迷茫时，老师会给予我们指引和开导，当我们遇到难题时，老师会尽自己所能去帮助我们，带着我们一起成长为更好的自己。

其次，感谢我的导师 Jeffrey Reimers 教授和量子中心的任伟教授在这三年中给予我在科研上的指导和支持，同时也感谢老师们为我们所有量子中心的同学创造了良好的学习环境和氛围，让我们能够在学校里安心快乐的学习和生活；还要感谢同课题组的每位小伙伴们在这一路上的给予的陪伴与帮助，一起开心和共同努力的时光是我整个研究生生涯中最为珍贵的回忆；此外特别感谢胡鹏飞师兄在我三年研究生生涯中各个方面的帮助和指引，从一开始了解中心到临近毕业找工作，胡师兄都给出了很实用的建议，也给予了很大的帮助，在很多重要的节点，师兄都会陪我一起面对，也正是有胡师兄的帮助，让我对自己的科研和工作规划都更加明确；还要感谢在科研上给予过我帮助的马晓楠、金一辰、王翠翠、胡铭郎、姜涛、苏天昊等同学，在我每次遇到问题的时候，大家都会积极且有耐心的帮我解决，还会为我推荐一些相关知识的学习文档等，让我从根本上学会向他们提问的知识；最后要感谢我最最亲爱的于佳慧同学，

缘分让我们相遇在上海大学，在这三年中每次都能在我最需要帮助的时候，她都义无反顾的选择站在我的身边，在我迷茫和困惑的时候，一起陪我走出篱落，摆脱焦虑。

然后，感恩和感谢在我身后默默支持和为我付出的爸爸妈妈。感谢他们一直以来对我的爱与陪伴，家永远是我温暖的港湾和避风港，爸爸妈妈也永远是我最最坚强的后盾。在我遇到困难和面对压力时，来自他们的关心和爱护是我成长路上最大的动力，也正是被家人们安稳的爱着，才让我在做想做的事情时更有勇气！也要感谢我亲爱的妹妹，在我不能陪伴在爸爸妈妈身边的日子，妹妹带给他们更多的乐趣，希望她每天都能健康快乐。我会努力成为家里的骄傲，永远爱你们！

最后，感谢我亲爱的室友们，经常感叹三生有幸与你们相遇，我们无话不谈，我们彼此包容，互相信任，成为了彼此最好的朋友，将会永远记得我们促膝畅谈及给彼此带来陪伴和欢乐的珍贵时光，愿我们未来都能更加洒脱和快乐。

时光易逝，终有别离，感恩所有的相遇，这一路走来不论是喜怒哀乐皆为成长。感谢所有曾经出现在我生命中带给我快乐和帮助的人们，所有相关的美好回忆我都会珍藏于心底，如果有缘再见，希望我能真诚的向你们道声感谢。天高路长，人生就是不断的遇见再不断的告别，总要面对明日和远方，纵有不舍，但总归要前往下一个目的地，希望我们就这样一直保持热爱，去奔赴山海吧。

未来祝好，后会有期！

徐淼婷

2022 年 4 月于上海大学