

Mg₂Ni 合金及其氢化物的电子结构及成键特性的第一原理计算

马树元, 黄 丹, 郑定山, 肖荣军, 郭 进

(广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘 要: 采用第一原理方法对 Mg₂Ni 及其氢化物电子结构进行计算。计算结果表明: 在 Mg₂Ni 合金中, 原子间的相互作用主要发生在 Ni 原子层附近, 而沿 *c* 轴方向 Mg 原子与 Ni1、Ni2 原子相互作用很弱, 沿着 *a*、*b* 轴原子间的相互作用强于沿 *c* 轴的相互作用; 在 Mg₂Ni 氢化物中, Ni 原子轨道与 H 原子轨道在成键区存在较强的 s-p-d 杂化作用; Mg₂Ni 合金氢化物在 LT→HT 的转变中, Mg 与 NiH₄ 的离子相互作用减弱是造成合金氢化物的稳定性下降的一个原因。

关键词: Mg₂Ni; Mg₂NiH₄; 电子结构; 成键特性

中图分类号: TG 239.7

文献标识码: A

First principles calculation on Mg₂Ni alloy and its hydride electronic structure and bond characteristics

MA Shu-yuan, HUANG Dan, ZHENG Ding-shan, XIAO Rong-jun, GUO Jin

(College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The electronic structures of hydrogen storage alloy, Mg₂Ni, and its hydride were investigated by the first principles method. It is found that the interactions among atoms are mainly around the Ni atom plane. Along the *c* axis weak interactions occur among Mg-Ni1 and Mg-Ni2. The interactions along *a* and *b* axis are stronger than that along *c* axis in Mg₂Ni alloy. Strong s-p-d hybridization exists between Ni and H in Ni-H bonding area in Mg₂NiH₄ compound. During the LT→HT phase transformation, the strength of ionic interaction between Mg and NiH₄ is weakened, which is a reason why the stability of alloy hydride decreases.

Key words: Mg₂Ni; Mg₂NiH₄; electronic structures; bond characteristics

A₂B 型 Mg₂Ni 储氢合金以其储氢量大(3.6%, 质量分数, 下同)、理论放电容量高(999mA·h/g)、成本低廉以及资源丰富等特点, 被视为最具有潜力的储氢合金之一^[1]。然而在实际应用中, Mg₂Ni 储氢合金存在吸放氢动力学性能差等问题。近年来, 为了提高 Mg₂Ni 系列合金的综合性能, 许多科研小组从实验、理论方面进行了大量的工作并取得了一些成果。如 Orimo 等^[2]将 Mg₂Ni 合金在氢气保护下进行球磨, 氢的储量为 1.6%, 且该试样具有良好的吸氢性能, 在

140 °C 下即可吸氢, 并使放氢温度降低到了 250 °C。Akiyama 等^[3]由氢化燃烧法制得 Mg₂NiH₄, 不需熔炼过程即可直接合成纯净产物, 而且制得的产物不需任何活化。García 等^[4]对 HT-Mg₂NiH₄ 进行了理论研究, 计算得到氢原子在高温相中所在的位置, Myers 等^[5]计算得到 LT-Mg₂NiH₄ 的晶体结构, 并讨论了其热生成焓、电子结构和光学属性。

本文作者采用基于密度泛函理论(DFT)的第一原理平面波赝势(PWP)^[6]方法, 计算了 Mg₂Ni 合金及

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50561002); 教育部科研重点基金资助项目(03104); 广西大学科研重点资助项目(2004ZD04)

收稿日期: 2006-02-28; 修订日期: 2006-11-13

通讯作者: 郭 进, 博士, 教授, 电话: 0771-3232666; E-mail: guojin@gxu.edu.cn

LT(Low temperature)相、HT(High temperature)相 - Mg_2NiH_4 的电子结构, 分析了 Mg_2Ni 合金及其氢化物电子结构及其对稳定性的影响。

1 计算方法与模型

本文采用密度泛函理论的平面波赝势方法, 计算 Mg_2Ni 及其氢化物的电子结构。计算中, 选择广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函来描述交换能 V_{xc} [7], 平面波截止能取 340 eV, 布里渊区的 K 格点分别取为 $6 \times 6 \times 2(\text{Mg}_2\text{Ni})$, $4 \times 4 \times 2(\text{LT- Mg}_2\text{NiH}_4)$, $4 \times 4 \times 4(\text{HT- Mg}_2\text{NiH}_4)$ 。计算中采用超软赝势, 各原子的原子轨道分别取为 Ni $3d^8 4s^2$ 、Mg $2p^6 3s^2$ 、H $1s^1$ 。计算采用 CASTEP(Cambridge serial total energy package)软件包进行。

根据实验数据^[8-9]建立计算模型(图 1), Mg_2Ni 晶体为六方结构, 其空间群为 P6222。吸氢后, 首先形成 $\alpha\text{-H}_{0.3}\text{Mg}_2\text{Ni}$, $\text{H}_{0.3}\text{Mg}_2\text{Ni}$ 在结构上与 Mg_2Ni 一致, 只是晶胞发生了微小的膨胀。而要形成 $\beta\text{-Mg}_2\text{NiH}_4$ 则需要较高的温度和压强, 在不同条件下可直接形成 LT- Mg_2NiH_4 和 HT- Mg_2NiH_4 ^[10]。在形成 $\beta\text{-Mg}_2\text{NiH}_4$ 后, 其结构发生变化。LT- Mg_2NiH_4 为单斜晶体^[8], 空间群为 C12/C1。在约 510 K 时发生相变, 形成 HT- Mg_2NiH_4 , 空间群为 Fm $3m$ ^[9]。HT- Mg_2NiH_4 为具有 CaF_2 结构的立方晶体, 低温相也可视为具有微小变形的 CaF_2 结构。本文所取的模型 LT- Mg_2NiH_4 在 298 K、常压下测得, 高温相数据在 530 K、 3×10^5 Pa D_2 时测得。

2 结果与讨论

2.1 等电子密度分布

在 Mg_2Ni 的几何结构(图 1(a))中, 分布着 3 层 Ni 原子, 图 2 所示为中间 Ni 原子层的等电荷密度图, 表 1 所列为 Mg_2Ni 、LT 和 HT- Mg_2NiH_4 中各原子的电荷布居。

等电荷密度图可以直观地看出原子间的相互作用形式及强弱, 电荷布居数为定量的分析原子间的相互作用提供了依据。分析图 2 的等电荷密度及表 1 的电荷布居可得: Ni1 与 Ni2 之间的电子云相互重叠, 其间的布居数也较大, 表明 Ni1 与 Ni2 相互作用较强, 以共价键作用存在, 成键方向沿着 a 轴(其它上下两 Ni 原子层的成键方式和大小与中间层相似)。在靠近 Ni 原子层上下分布有 Mg1, 由表 1 可知, Mg1 与 Ni1、Ni2 之间的电荷布居数比 Ni1-Ni2 间的小, 结合图 2 中 Mg1 在中间 Ni 原子层面上的电荷密度分布可知: Mg1-Ni1、Mg1-Ni2 原子间相互作用强度相近, 而与 Ni1-Ni2 之间的相互作用相比要弱得多。Mg2 处在两层 Ni 原子的中间位置, 由表 1 中 Mg2 与 Ni(1, 2)原子间的布居数可以看出: Mg2-Ni(1, 2)原子间的相互作用比 Mg1-Ni(1, 2)原子的相互作用更弱。故在 Mg_2Ni 合金中, 原子间的相互作用主要在 Ni 原子层附近, 而 c 轴方向只有 Mg2 与 Ni(1, 2)的相互作用且很弱, 故可认为在 Mg_2Ni 合金中, 沿 a 、 b 轴原子间的相互作用强于沿 c 轴的相互作用。

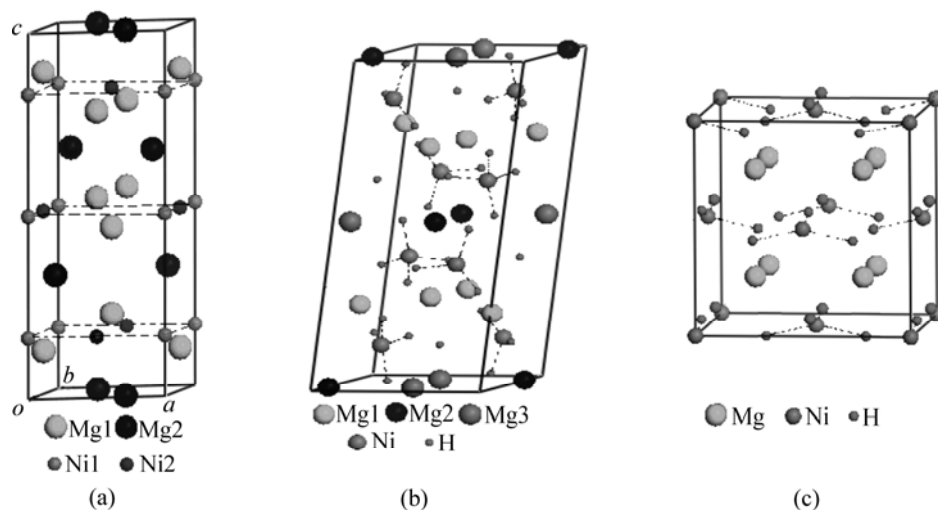


图 1 计算所用的模型

Fig.1 Models employed in calculation: (a) Mg_2Ni ; (b) LT- Mg_2NiH_4 ; (c) HT- Mg_2NiH_4

表 1 Mg₂Ni、LT 和 HT- Mg₂NiH₄ 中各原子间的平均电荷布居数

Table 1 Average charge population between two atoms in Mg₂Ni, LT and HT- Mg₂NiH₄

Compound	Bond	Charge population	Bond length/nm	Average charge population per unit bond length/(charge·nm ⁻¹)
Mg ₂ Ni	Ni1-Ni2	0.78	2.603	0.299 7
	Mg1-Ni1	0.2	2.679	0.074 6
	Mg2-Ni1	0.01	2.681	0.037 3
LT- Mg ₂ NiH ₄	H-Ni	1.017 5	1.538 3	0.661 4
	H-Mg	0.154	2.266 4	0.067 9
HT- Mg ₂ NiH ₄	H-Ni	0.98	1.549	0.632 6
	H-Mg	0.15	2.316 5	0.064 7

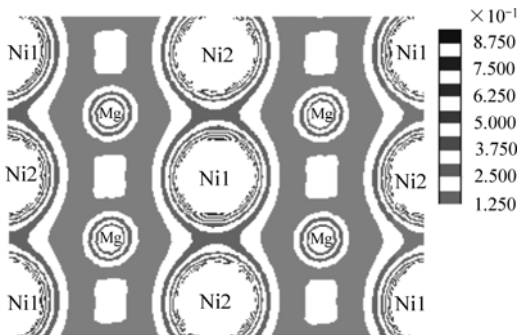


图 2 Mg₂Ni 合金 Ni 原子层平面的电荷等密度图

Fig.2 Contour map of electron density distributions on middle Ni plane in Mg₂Ni supercell

在 Mg₂NiH₄ 中, Ni—H 之间的电荷布居数相对于 Mg—H 的布居数大(表 1), 从等电荷密度图(图 3), 也可以看出 Ni—H 之间的电子云有较大的重叠, 而 Mg—Ni、Mg—H 间电子云的重叠较小。故 Ni—H 之间的相互作用大于 Mg—Ni 及 Mg—H 之间的相互作用。从几何结构上看, Ni—H 的键长小于 Mg—Ni 及 Mg—H 的键长, 可以把 Ni 与周围 4 个 H 看成 1 个 NiH₄ 单元。由于 Mg—H 之间的相互作用较弱, Mg 与 NiH₄ 单元之间的作用仍然较弱。球磨 LT-Mg₂NiH₄ 能形成立方结构^[11], 在高压情况下, 低温相也能转变为高温相^[12], 使 LT 相中为单斜结构的 Mg 框架转变为立方结构的 Mg 框架。在 HT→LT 的转变过程中, Mg 原子层与 NiH₄ 层易于趋向不规则排布, 形成层错, 形成 LT2^[13]。这说明 Mg 与 NH₄ 之间的相互作用较弱, 在受到外界作用下其结构易于改变。由表 2 可知, 在 Mg₂NiH₄ 中, Mg 有部分电荷转移到 Ni 及 H 上, 且电荷转移量 1.25~1.40, 相对其价电荷已占了较大比例, 说明 Mg 与 NiH₄ 间具有离子性相互作用。

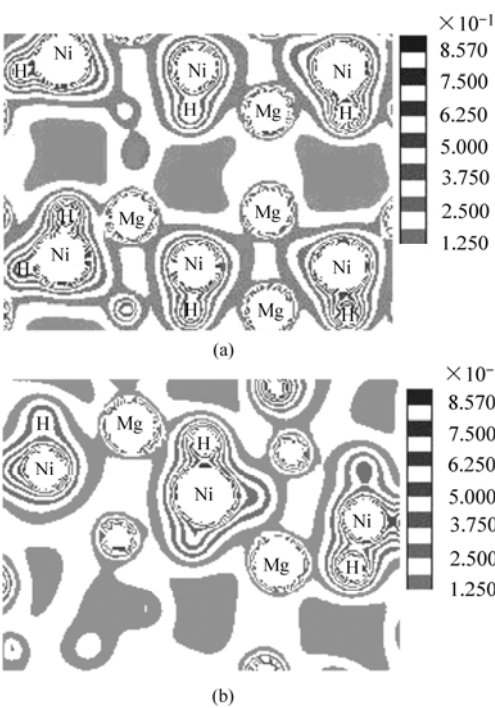


图 3 Mg₂NiH₄ 的电荷等电荷密度图

Fig.3 Contour maps of electron density distributions of Mg₂NiH₄: (a) LT- Mg₂NiH₄; (b) HT- Mg₂NiH₄

2.2 态密度分布

图 4 给出了 Mg₂Ni 合金及其氢化物的总态密度分布(TDOS)及 Mg 和 Ni 原子的分波态密度(PDOS)分布, 图中将费米能级 E_f 处取为零点, 作为能量参考点。比较吸氢前后的态密度图可知(图 4): H 的态密度主要成键峰出现在 -10~3 eV, Ni 与 H 的态密度在这一区间明显重叠, 说明吸氢后 H 主要和 Ni 存在相互作用(由于 Ni1 与 Ni2 态密度图相近, 图 4(a1)图只列出了 Ni1 的态密度)。

表 2 Mg₂Ni、LT 和 HT- Mg₂NiH₄ 的原子轨道电荷分布

Table 2 Atomic orbital charge populations of Mg₂Ni, LT and HT- Mg₂NiH₄

Compound	Atom	Atomic orbital charge population						Net charge population
		1s	3s	3p	4s	3d	4p	
Mg ₂ Ni	Mg1		0.74	0.89				-0.47
	Mg2		0.73	0.88				-0.49
	Ni1				0.79	8.97	1.02	0.78
	Ni2				0.75	8.95	1.02	0.72
LT-Mg ₂ NiH ₄	Mg1		0.46	0.14				-1.40
	Mg2		0.54	0.15				-1.31
	Mg3		0.46	0.17				-1.37
	Ni				0.62	8.95	1.74	1.31
	H1	1.38						0.38
	H2	1.34						0.34
	H3	1.37						0.37
	H4	1.34						0.34
HT-Mg ₂ NiH ₄	Mg		0.52	0.23				-1.25
	Ni				0.62	8.94	1.59	1.15
	H	1.34						0.34

比较图 4 中 LT-Mg₂NiH₄、HT-Mg₂NiH₄ 的态密度可以看出: 在费米能级(E_F)以下, 吸氢前后, Ni4s、3d、4p 轨道都有较大的变化。在 Mg₂NiH₄ 中, Ni 的 4s、3d 和 4p 轨道与 H1s 轨道都重合较好, 说明 Ni 的 4s、3d 和 4p 轨道与 H1s 轨道都有成键。Ni4s 轨道与 H1s 轨道主要在费米能级以下的-9 eV~-6 eV(低温相中)、-10 eV~-7 eV(高温相中)区域成键, 而 Ni4p、3d 轨道与 H1s 轨道主要在费米能级以下的-6 eV~-3eV(低温相中)、-7 eV~-4 eV(高温相中)的区域成键。由表 2 可知, Ni 中的 4s 轨道有电子向外转移, 而 3d 和 4p 轨道得到电子, 说明 Ni 原子轨道在成键区有 s-p-d 杂化。Ni 原子轨道和 H 原子轨道在成键区存在较强的 s-p-d 杂化作用, 是造成 Mg₂NiH₄ 比较稳定、放氢较为困难的一个原因。

表 1 中的数据表明, 在 LT→HT 的转变中, Ni 与 H 之间的占据数稍有减弱, 在 LT-Mg₂NiH₄ 中 Ni—H 键的平均布居数(1.017 5)略大于 HT-Mg₂NiH₄ 中的 Ni-H 键的布居数(0.98)。比较态密度(图 4(b2)、(b3)、(b4)、(b5)、(b6)、(c2)和(c3))可知, LT- Mg₂NiH₄ 中 Ni-H 的主要成键区在-3eV 以下, 而 HT- Mg₂NiH₄ 中 Ni—H 的主要成键区在-4eV 以下。对分波态密度图的成键区域进行积分^[14], 得到电子在该区域所占该原子轨道电子数的比例(表 3), 成键区域所占比例大说明成键比较稳定。由表 2 和 3 可知: Ni4s、3d 电子在低

温和高温相中变化不大, 但高温相的在成键区所占比例小于低温相(图 3), 说明 Ni4s、3d 与 H 的作用减弱。在高温相中, Ni4p 在与 H1s 的成键区的比例升高, 且成键区域的 Ni4p 轨道电子数也大于低温相, 表明 Ni4p 与 H1s 的作用加强。高温相 Ni-H 之间的成键峰相对低温相向远离费米能级的低能级方向移动约 1 eV。

由态密度图(图 4(b1)、(c1))可知(由于 Mg1、Mg2、Mg3 态密度图相近, (b1)只列出了 Mg1): 在 Mg₂NiH₄ 中 Mg 与 Ni 的作用主要集中在-3eV 到费米能级附近(低温相中)、-4eV 到费米能级附近(高温相中)。通过比较表 3 中 LT- Mg₂NiH₄、HT-Mg₂NiH₄ 的净电荷分布发现, Ni 4p 轨道电荷有部分转移到 Mg 原子中, NiH₄ 在低温相的静电荷为-2.74, 在高温相中为-2.49。高温相中 Mg 原子的净电荷也比低温相中 Mg 原子的净电荷少, 所以在 LT-Mg₂NiH₄ 中 Mg 原子与 NiH₄ 的离子键相互作用要强于 HT-Mg₂NiH₄ 中的 Mg 原子与 NiH₄ 的作用, 可以认为在 LT→HT 的转变中, Mg 与 NiH₄ 的离子相互作用减弱了。

我们知道, 合金氢化物处于平衡态时, 平衡氢压 p 和生成焓 ΔH 之间的关系可用 van't Hoff 方程表示为

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

(1)

式中 p_0 为标准大气压。氢化物的生成焓 ΔH 可表为

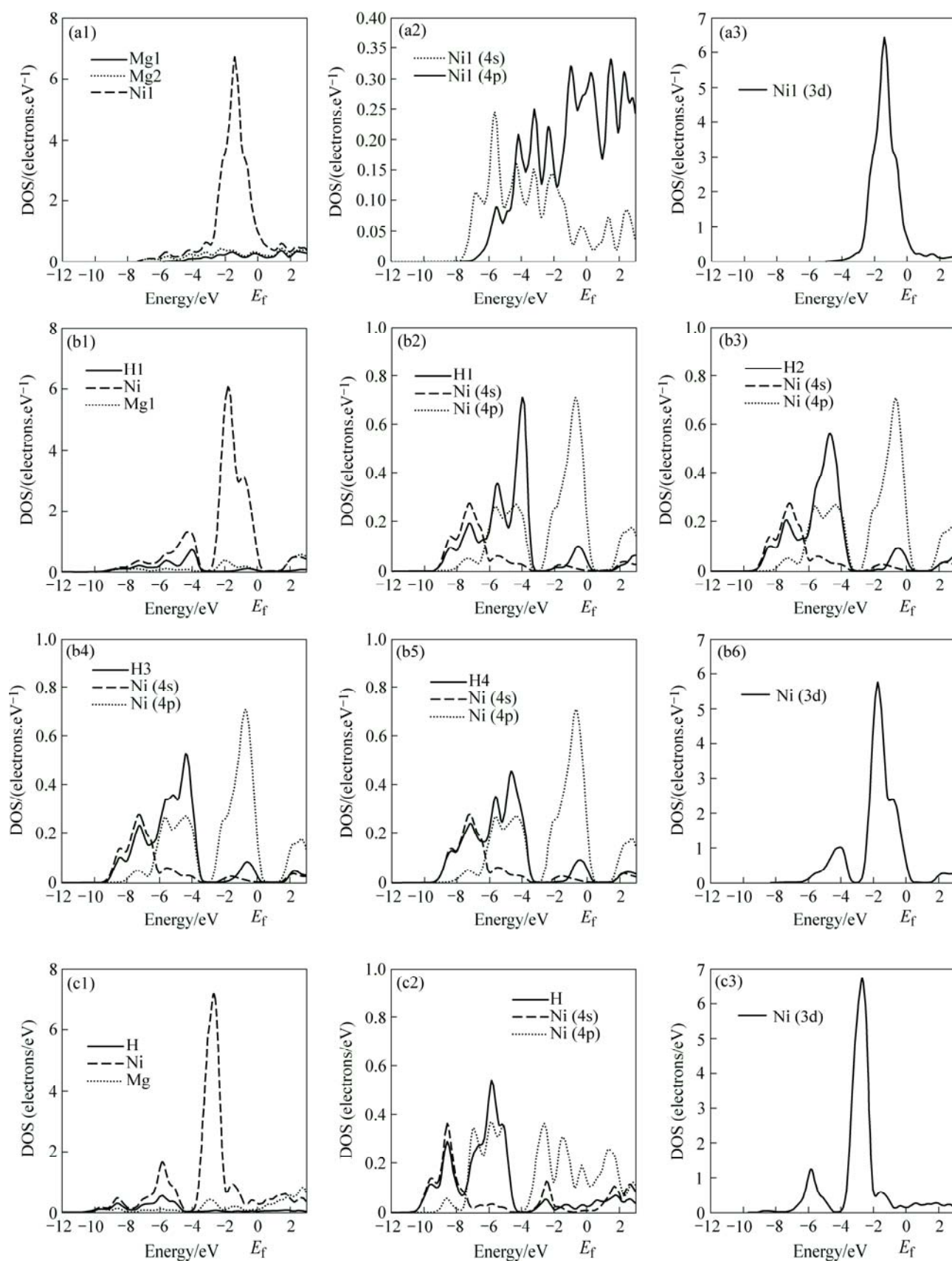


图 4 Mg_2Ni (a)、 $\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$ (b) 和 $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ (c) 的态密度曲线

Fig.4 Electronic density of states of Mg_2Ni (a), $\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$ (b) and $\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$ (c)

表 3 LT 和 HT- Mg₂NiH₄ 中 Ni 和 H 各原子轨道在成键区域电子数占该原子轨道电子数的比例

Table 3 Relative ratio of electrons for Ni and H atomic orbit in bonding areas in LT and HT- Mg₂NiH₄

System	Atomic orbit	Bonding ratio/%
LT- Mg ₂ NiH ₄	Ni(4s)	94.1
	Ni(3d)	17.0
	Ni(4p)	39.4
	H1(1s)	92.4
	H2(1s)	93.1
	H3(1s)	93.3
	H4(1s)	93.4
HT- Mg ₂ NiH ₄	Ni(4s)	83.3
	Ni(3d)	15.4
	Ni(4p)	53.0
	H(1s)	93.5

$$\Delta H = E(\text{Mg}_2\text{NiH}_4) - [E(\text{Mg}_2\text{Ni}) + 2E(\text{H}_2)] \tag{2}$$

式中 E 为化合物的总能量, 计算结果列于表 4, 表中 LT-Mg₂NiH₄ 的生成焓 ΔH 与实验结果-1.36 eV^[1]很相符。随着 LT→HT 转变, ΔH 增大, 从 van't Hoff 方程可知, 平衡氢压 p 也随之增大, 表明合金氢化物的稳定性下降。结合以上讨论, 可以认为 Mg₂Ni 合金氢化物在 LT→HT 的转变中, Mg 与 NiH₄ 的离子相互作用减弱是造成合金氢化物稳定性下降的一个原因。

表 4 Mg₂NiH₄ 体系总能量及生成焓

Table 4 Total energies and enthalpies of formation for Mg₂NiH₄ hydrides

System	$E(\text{Mg}_2\text{NiH}_4)/$ eV	$E(\text{Mg}_2\text{Ni}) /$ eV	$E(\text{H}_2) /$ eV	$\Delta H /$ eV
HT-Mg ₂ NiH ₄	-3 376.93			-0.93
LT-Mg ₂ NiH ₄	-3 377.33	-3 312.85	-31.57	-1.33

3 结论

在 Mg₂Ni 中, Ni1-Ni2 间相互作用较强, 沿 a 、 b 轴原子间的相互作用强于沿 c 轴的相互作用; 在 LT、HT- Mg₂NiH₄ 体系中, Ni 原子轨道与 H 原子轨道在成键区存在较强的 s-p-d 杂化作用; Mg₂Ni 合金氢化物在 LT→HT 的转变中, Mg 与 NiH₄ 的离子相互作用

减弱是造成合金氢化物稳定性下降的一个原因。

REFERENCES

[1] Reilly J J, Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄[J]. Inorg Chem, 1968, 7: 2254–2256.

[2] Orimo S, Fujii F, Ikeda K. Notable hydriding properties of a nanostructured composite material of the Mg₂Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding[J]. Acta Materialia, 1997, 45: 331–341.

[3] Saita I, Li Li-quan, Saito K, Akiyama T. Hydriding combustion synthesis of Mg₂NiH₄[J]. J Alloys Compd, 2003, 356/357: 490–493.

[4] García G N, Abriata J P, Sofo J O. Calculation of the electronic and structural properties of cubic Mg₂NiH₄[J]. Phys Rev B, 1999, 59: 11746–11754.

[5] Myers W R, Wang L W, Richardson T J, Rubin M D. Calculation of thermodynamic, electronic, and optical properties of monoclinic Mg₂NiH₄[J]. J Appl Phys, 2002, 91: 4879–4885.

[6] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients[J]. Rev Mod Phys, 1992, 64: 1045–1097.

[7] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865–3868.

[8] Zolliker P, Yvon K, Jorgensen J D, Rotella F J. Structural studies of the hydrogen storage material Mg₂NiH₄. 2. Monoclinic low-temperature structure[J]. Inorg Chem, 1986, 25: 3590–3593.

[9] Noréus D, Olsson L G. The structure and dynamics of hydrogen in Mg₂NiH₄ studied by elastic and inelastic neutron scattering[J]. J Chem Phys, 1983, 78: 2419–2427.

[10] Blomqvist H, Rönnebro E, Noréus D, Kuji T. Competing stabilisation mechanisms in Mg₂NiH₄[J]. J Alloys Comp, 2002, 330/332: 268.

[11] Rönnebro E, Jensen J O, Noréus D, Bjerrum N J. Structural studies of disordered Mg₂NiH₄ formed by mechanical grinding[J]. J Alloys Compd, 1999, 293/295: 146–149.

[12] Yamamoto S, Fukai Y, Ronnebro E, Chen J, Sakai T. Structural changes of Mg₂NiH₄ under high hydrogen pressures[J]. J Alloys Compd, 2003, 356: 697–700.

[13] Noréus D, Kihlborg L. Twinning at the unit cell level in the low temperature phase of Mg₂NiH₄ studied by electron microscopy[J]. J Less-Comm Met, 1986, 123: 233–239.

[14] Haussermann U, Blomqvist H, Noreus D. Bonding and stability of the hydrogen storage material Mg₂NiH₄[J]. Inorg Chem, 2002, 41: 3684–3692.

(编辑 龙怀中)