

## 高、低温 $Mg_2NiH_4$ 相结构稳定性的第一原理计算

张 健<sup>1,2</sup>, 周惦武<sup>1</sup>, 刘金水<sup>2</sup>

- (1. 湖南大学 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082;
2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

**摘 要:** 采用基于密度泛函理论的第一原理计算方法, 对高、低温 $Mg_2NiH_4$ 氢化物的晶体与电子结构及稳定性进行研究。合金形成热及氢原子解离能的计算结果表明: 相对低温相而言, 高温 $Mg_2NiH_4$ 相具有较低的相结构稳定性及较高的解氢性能。电子结构分析发现: 两种氢化物相结构稳定性存在差异的主要原因在于费米能级 $E_F$ 处的价电子数 $N(E_F)$ 的多少及 $E_F$ 附近HOMO-LUMO能隙 $\Delta E_{H-L}$ 的大小不同, 而两者解氢性能存在差异则归因于Ni—H及Mg—NiH<sub>4</sub>间相互作用的强弱不同; 此外, 在两种氢化物的NiH<sub>4</sub>单元内, Ni—H间均存在复杂的离子—共价键的相互作用。

**关键词:**  $Mg_2NiH_4$ ; 密度泛函理论; 形成热; 电子结构

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

## First-principles calculation on structural stability of high and low temperature $Mg_2NiH_4$ phases

ZHANG Jian<sup>1,2</sup>, ZHOU Dian-wu<sup>1</sup>, LIU Jin-shui<sup>2</sup>

- (1. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** A first-principles calculation method based on density functional theory was used to investigate the crystal and electronic structures as well as stability properties of high and low temperature  $Mg_2NiH_4$  hydrides. The calculation results of the formation heat and dissociation energy of H atoms show that high temperature  $Mg_2NiH_4$  has a low structural stability and an enhanced dehydrogenation property, compared with low temperature phase. Further analysis of the electronic structures shows that the difference in the stability between high and low temperature  $Mg_2NiH_4$  mainly originates from the differences in the valence electrons at Fermi level ( $E_F$ ) and the HOMO-LUMO gap ( $\Delta E_{H-L}$ ) around  $E_F$ , whereas the enhanced dehydrogenation property of high temperature  $Mg_2NiH_4$  relative to low temperature phase is attributable to the weakened interactions of Ni—H and Mg—NiH<sub>4</sub>. Besides, there exist complex ionic-covalent interactions between Ni and H within NiH<sub>4</sub> units in both of the hydrides.

**Key words:**  $Mg_2NiH_4$ ; density functional theory; formation heat; electronic structure

氢作为清洁能源可广泛应用于燃料电池及燃氢汽车领域, 然而, 安全及经济的储氢方式是未来社会经济成功利用的重要前提。A<sub>2</sub>B型 $Mg_2Ni$ 合金, 因其原

料丰富、价格低廉, 具有比AB<sub>5</sub>型LaNi<sub>5</sub>及AB<sub>2</sub>型ZrMn<sub>2</sub>更高的理论储氢容量, 被认为是最具应用前景的储氢材料之一。自从REILLY和WISWALL<sup>[1]</sup>以熔

炼法成功合成 $Mg_2Ni$ 合金以来,人们就对该体系合金开展了大量的实验及理论研究<sup>[2-8]</sup>。实验证实,氢气氛下 $Mg_2Ni$ 合金易氢化形成稳定的 $Mg_2NiH_4$ 络合氢化物<sup>[2]</sup>,在518~483 K温度区间,该氢化物会经历由立方结构的高温相(HT)向单斜结构的低温相(LT)的转变过程<sup>[3]</sup>,显然,在此相变过程中,体系的电子结构、结合键类型及强度会随之而发生改变。

近年来,较多的理论研究主要集中在高温 $Mg_2NiH_4$ 相。如GARCÍA等<sup>[4]</sup>曾采用从头算法对高温 $Mg_2NiH_4$ 的晶体结构进行计算,确定了H原子的具体占位,接着依据 $Mg_2NiH_4$ 的电荷分布推断体系中各原子之间的成键类型,认为H与Ni以共价键结合而形成 $[NiH_4]^{4-}$ 阴离子,而该阴离子反过来又与 $Mg^{2+}$ 阳离子形成离子键。TAKAHASHI等<sup>[5]</sup>采用基于分子轨道理论的DV-X $\alpha$ 方法计算了高温 $Mg_2NiH_4$ 团簇模型的电子结构,发现Ni—H间的成键作用明显强于Mg—H,且认为Ni—Mg及Ni—H间的相互作用直接影响氢化物的稳定性。由于实现低温下吸放氢成为储氢材料发展的重要目标之一,为此,近年来低温 $Mg_2NiH_4$ 相也逐渐引起人们的关注,如MYERS等<sup>[6]</sup>采用从头算法对低温 $Mg_2NiH_4$ 相的晶体结构进行计算,发现低温相中的 $NiH_4$ 单元几乎呈一规则的四面体结构,而计算得到的高、低温 $Mg_2NiH_4$ 相间的相变焓明显高于实验值。JASEN等<sup>[7]</sup>采用密度泛函理论计算方法对低温 $Mg_2NiH_4$ 相的电子结构进行研究,发现与高温相类似,Ni—H间的相互作用明显强于Mg—H,且其主要表现为Ni sp与H s轨道电子的成键作用。

总之,以上理论工作主要是从电子结构及成键特性的角度对高、低温 $Mg_2NiH_4$ 氢化物进行了一系列研究。然而,作为实际工程应用,众多镁基储氢材料均面临解氢困难的难题,而储氢材料的解氢能力(即解氢难易程度)与其本身的相结构稳定性密切相关。因此,

为深入了解高、低温 $Mg_2NiH_4$ 氢化物的解氢性能,本文作者采用基于密度泛函理论的第一原理计算方法,系统考察了高、低温 $Mg_2NiH_4$ 的结构、电子及稳定性,并分析了其体系结构稳定性及解氢性能存在差异的电子机制,研究结果有望为设计高性能Ni—MH电池候选材料提供理论指导。

## 1 计算模型与方法

高温 $Mg_2NiH_4$ 的晶体结构如图1(a)所示。由图可知,其晶体结构呈面心立方结构,晶格常数 $a=6.507 \text{ \AA}$ ,空间群为Fm3m (No. 225),单胞中包含28个原子,其中,金属原子呈反萤石结构( $CaF_2$ )排列,即Ni与Mg原子分别占据其阳离子(4a)及阴离子(8c)位,而H原子则随机占据了 $2/3$ 的以Ni原子为中心的八面体顶点位(24e)<sup>[2]</sup>。当温度低于510 K时,高温 $Mg_2NiH_4$ 相则会转化为一单斜的低温相结构,如图1(b)所示,其晶格常数 $a=14.3430 \text{ \AA}$ , $b=6.4038 \text{ \AA}$ , $c=6.4830 \text{ \AA}$ ,空间群为C2/c (No.15),单胞中包含56个原子,其中,含有4种对称性独立的H原子占据晶格的 $8f$ 位,3种对称性独立的Mg原子分别占据晶格的 $8f$ 、 $4e$ 、 $4e$ 位,而Ni原子占据晶格的 $8f$ 位<sup>[3]</sup>。考虑低温 $Mg_2NiH_4$ 相的晶胞特征及计算费用,本计算采用其原胞模型,如图1(c)所示。该模型的原子种类及数目与高温 $Mg_2NiH_4$ 相(见图1(a))完全一致,即均含有8个Mg原子,4个Ni原子及16个H原子。

本计算采用基于密度泛函理论的DMol4.1程序包,采用数值基计算方法,能够比较迅速而准确地预测出晶体或团簇的几何结构、电荷密度、过渡态及光学性质在内的各种性质。模型结构优化与总能计算时,电子交换关联能函数采用GGA近似的PBE形式<sup>[9]</sup>,

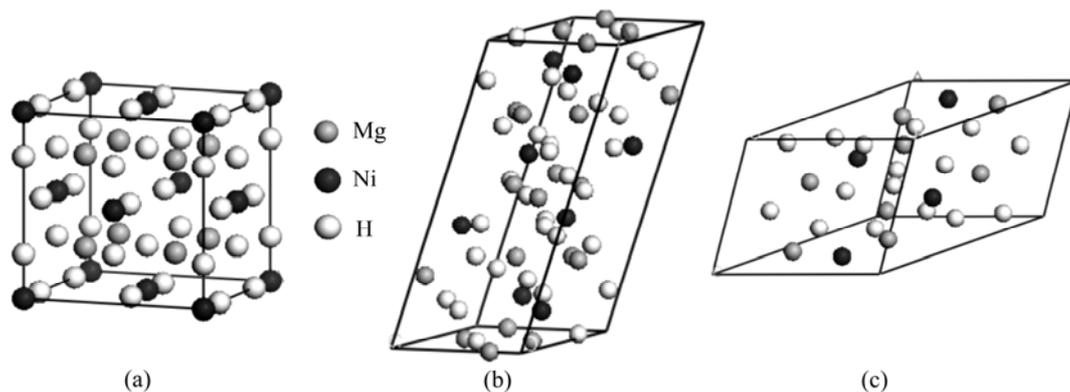


图1 计算模型

Fig.1 Models used in calculations: (a) Crystal cell of high temperature (HT)- $Mg_2NiH_4$  phase; (b) Crystal cell of low temperature (LT)- $Mg_2NiH_4$  phase; (c) Primitive cell of low temperature (LT)- $Mg_2NiH_4$  phase

势函数取全电子位势, 电子波函数采用DNP基组<sup>[10]</sup>, 布里渊区积分采用Monkhorst-Pack形式的特殊K点方法<sup>[11]</sup>。能量计算前先进进行几何优化, 以取得模型的局域稳定结构, 优化时其精度分别设置为: 能量  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha, 应力 0.002 Ha, 位移 0.005 Å。

## 2 结果与讨论

### 2.1 平衡晶格常数

作为测试, 本文作者首先计算了hcp-Mg及fcc-Ni的平衡晶格常数, 并对自由H<sub>2</sub>分子键长进行优化, 结果见表1。由表可见, hcp-Mg的平衡晶格常数 $a$ 、 $c$ 及 $c/a$ 分别为 3.175 1 Å、5.150 4 Å、1.624 0, 与实验值<sup>[12]</sup> $a=3.21$  Å、 $c=5.21$  Å及  $c/a=1.623$  非常接近, 其中,  $c/a$ 与实验值误差仅为 0.06%, hcp-Mg的结合能计算值为 1.494 2 eV, 与实验值(1.51 eV)<sup>[12]</sup>误差仅为 1.05%; fcc-Ni的平衡晶格常数 $a$ 为 3.554 3 Å, 与实验值<sup>[12]</sup> $a=3.52$  Å基本吻合, 其误差仅为 0.97%; 自由H<sub>2</sub>优化后的键长为 0.749 0 Å, 与实验值<sup>[13]</sup> $d_{\text{H-H}}=0.741$  Å亦吻合, 其误差仅为 1.08%, H<sub>2</sub>键能的计算值为 4.550 2 eV, 与实验值误差为 4.00%。可见, 本计算条件及参数的选取合理可靠。

将高温及低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相按晶体的最低对称性(P1)进行几何优化, 结果见表1及表2。优化后, 高、

表1 hcp-Mg、fcc-Ni、H<sub>2</sub>分子和高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>的平衡晶格常数及结合能

Table 1 Results for hcp-Mg, fcc-Ni, H<sub>2</sub> molecule, HT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> and LT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> including equilibrium lattice constants  $a$ ,  $b$  and  $c$ , cohesive energy  $E_{\text{coh}}$

Material	Parameter	This work	Experimented	Reference
hcp-Mg	$a/\text{Å}$	3.175 1	3.21	
	$c/\text{Å}$	5.150 4	5.21	[12]
	$E_{\text{coh}}/\text{eV}$	1.494 2	1.51	
fcc-Ni	$a/\text{Å}$	3.554 3	3.52	[12]
	$E_{\text{coh}}/\text{eV}$	6.248 4	4.44	
H <sub>2</sub>	$d(\text{H-H})$	0.749 0	0.741	[13]
	$E_{\text{coh}}/\text{eV}$	4.550 2	4.74	
HT-Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	$a/\text{Å}$	6.844 3	6.507	
	$b/\text{Å}$	6.198 9	6.507	
	$c/\text{Å}$	6.198 9	6.507	[2]
	$E_{\text{coh}}/\text{eV}$	19.429 0	-	
LT-Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	$a/\text{Å}$	14.389 5	14.343 0	
	$b/\text{Å}$	6.415 5	6.403 8	
	$c/\text{Å}$	6.527 1	6.483 0	[3]
	$E_{\text{coh}}/\text{eV}$	19.835 4	-	

表2 高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相中Mg、Ni和H的相对原子坐标

Table 2 Relative atomic positional parameters in direct coordinates for HT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> and LT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> phases

Phase	Atom	This work			Experimented			Reference
		$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$	
HT-Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	Mg(8c)	0.250 0	0.250 0	0.250 0	0.25	0.25	0.25	
	Ni(4a)	0	0	0	0	0	0	[2]
	H(24e)	0.249 0	0	0	0.229	0	0	
LT-Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	Mg1(8f)	0.264 4	0.486 5	0.084 4	0.265 2	0.482 7	0.075 4	
	Mg2(4e)	0	0.022 3	0.250 0	0	0.014 4	0.25	
	Mg3(4e)	0	0.525 9	0.250 0	0	0.513 0	0.25	
	Ni(8f)	0.119 6	0.229 5	0.079 4	0.119 4	0.230 8	0.083 2	
	H1(8f)	0.207 0	0.305 2	0.303 9	0.211 3	0.299 5	0.303 7	[3]
	H2(8f)	0.139 3	0.319 3	0.876 9	0.136 0	0.316 3	0.881 1	
	H3(8f)	0.009 3	0.289 4	0.052 5	0.010 5	0.286 8	0.053 7	
H4(8f)	0.124 9	0.986 5	0.073 2	0.130 6	0.995 0	0.081 5		

低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>的平衡晶格常数及原子坐标与其中子粉末衍射的实验数据<sup>[2-3]</sup>基本吻合,两种氢化物相均保持各自的空间群,计算的平衡晶格常数与实验值<sup>[2]</sup>的最大误差仅为4.73%。此外,本文作者还计算高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>氢化物每个化学式单元的结合能,分别为19.429 0与19.835 4 eV,由于缺乏实验数据,该结果与实验值无法比较,但由其数值可看出,低温相各原子间的结合强度明显高于高温相的结合强度。

## 2.2 合金形成热

通常对组成元素相同而结构不同的合金,合金形成热是衡量其相结构稳定性的重要指标,合金形成热越负,对应合金的结构越稳定<sup>[14]</sup>。为考察高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>氢化物的相结构稳定性,首先采用如下公式对两种氢化物的合金形成热进行计算<sup>[15]</sup>:

$$\Delta H_{\text{H}} = 1/2[E_{\text{tot}}(\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4) - 2E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{\text{hcp}}) - E_{\text{tot}}(\text{Ni}_{\text{fcc}}) - 2E_{\text{tot}}(\text{H}_2)] \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{L}} = 1/2[E_{\text{tot}}(\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4) - 2E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{\text{hcp}}) - E_{\text{tot}}(\text{Ni}_{\text{fcc}}) - 2E_{\text{tot}}(\text{H}_2)] \quad (2)$$

式中 $\Delta H_{\text{H}}$ 、 $\Delta H_{\text{L}}$ 分别表示高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>氢化物的合金形成热; $E_{\text{tot}}(\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4)$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4)$ 分别表示高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>每个化学式单元的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{\text{hcp}})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{Ni}_{\text{fcc}})$ 分别表示固态hcp-Mg、fcc-Ni平均每个原子的能量; $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$ 表示单个自由H<sub>2</sub>的总能量。 $E_{\text{tot}}(\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4)$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4)$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{\text{hcp}})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{Ni}_{\text{fcc}})$ 及 $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$ 的计算值分别为-1 910.642 4、-1 910.657 3、-200.008 9、-1 508.249 4和-1.164 2 Ha (1 Ha≈27.211 4 eV)。基于式(1)和(2)计算可得: $\Delta H_{\text{H}}=-61.433 3$  kJ/mol,  $\Delta H_{\text{L}}=-80.985 3$  kJ/mol。如考虑热力学效应,本文高温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相形成热( $\Delta H_{\text{H}}$ )的计算结果与实验值<sup>[16]</sup>(-64 kJ/mol)非常吻合。由于低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相对高温相而言,具有更低的合金形成热,因此,高温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>转变为低温相时,其稳定性会随结构改变而提高。

## 2.3 氢原子解离能

尽管研究表明合金氢化物较高的相结构稳定性是导致其解氢性能较差的主要原因<sup>[5]</sup>,然而,至今人们却未曾尝试计算从Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>氢化物中的Ni原子周围解离出一对H原子到底需消耗多大的能量?为进一步评估高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>的解氢性能,本作者分别对高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>晶胞(见图1(a)及(c))中去除Ni原子周围最近邻的一对H原子所需消耗的能量进行计算,计算公式分别如式(3)和(4)所示<sup>[17]</sup>:

$$\Delta E_{\text{H}} = E_{\text{tot}}(\text{HT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{14}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{HT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{16}) \quad (3)$$

$$\Delta E_{\text{L}} = E_{\text{tot}}(\text{LT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{14}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{LT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{16}) \quad (4)$$

式中 $\Delta E_{\text{H}}$ 、 $\Delta E_{\text{L}}$ 分别表示高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相的氢原子解离能; $E_{\text{tot}}(\text{HT/LT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{16})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{HT/LT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{14})$ 分别表示高温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>晶胞(图1(a))与低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>原胞(图1(c))中解离两个H原子前后的总能量。 $E_{\text{tot}}(\text{HT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{16})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{HT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{14})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{LT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{16})$ 及 $E_{\text{tot}}(\text{LT-Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{14})$ 的计算值分别为-7 642.569 6、-7 641.368 2、-7 642.629 2和-7 641.387 6 Ha。由式(3)和(4)计算可得: $\Delta E_{\text{H}}=0.037 1$  Ha,  $\Delta E_{\text{L}}=0.077 5$  Ha,可见,由低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相中解离出两个H原子所需消耗的能量明显高于高温相的对应值,由此可知,高温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相对于低温相而言具有较高的解氢能力,即高温相较低温相更易于解氢,这与前述合金形成热的分析结果一致。

## 2.4 态密度

为分析高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相结构稳定性及解氢性能存在差异的原因,本文作者计算了两种氢化物的总态密度(DOS)及相应原子的分波态密度(PDOS),结果如图2所示。由图2(a)可见,高温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相的总态密度呈连续分布,且其主要成键峰分布在费米能级 $E_{\text{F}}$ 至-0.4 Ha能量范围内(见图4(a))。其中,在0~-0.1 Ha区间,成键电子主要来自Mg(s)、Mg(p)及少量H(s)的贡献;在-0.1~-0.15 Ha区间,成键电子则主要来自Mg(s)、Mg(p)、Ni(d)及H(s)的贡献;在-0.15~-0.3 Ha区间,成键电子则主要来自Ni(d)及H(s)的贡献;在-0.3~-0.4 Ha区间,成键电子则主要来自Mg(s)、H(s)及少量Ni(s)的贡献。高温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>转变成低温相后,态密度发生了明显变化(见图2(b)),其主要特征如下:1)总态密度(DOS)由高温相的连续分布变为低温相的间断分布,分别在0.05~0.01 Ha与-0.1~-0.12 Ha能量区间出现两个明显的能隙;2)低温相中H(s)分波态密度(PDOS)在-0.15~-0.2 Ha能量区间的成键峰高度与高温相相比明显升高,预示者与Mg、Ni参与成键的H(s)电子增多;3)总态密度费米能级( $E_{\text{F}}$ )处的价电子数 $N(E_{\text{F}})$ 由高温相的143.240 5 electrons/Ha减少为低温相的122.743 1 electrons/Ha。而对于成分与浓度相同而结构类型不同的晶体或团簇,由于 $E_{\text{F}}$ 能级处的价电子数 $N(E_{\text{F}})$ 与电子最高占有能级HOMO与最低空轨道能级LUMO的差值(即HOMO-LUMO能隙 $\Delta E_{\text{H-L}}$ )的大小可被用来评估其结构稳定性的高低,即 $N(E_{\text{F}})$ 越小<sup>[18]</sup>

或HOMO-LUMO能隙 $\Delta E_{H-L}$ 越大<sup>[19]</sup>, 则晶体或团簇结构稳定性越高, 因此, 高温 $Mg_2NiH_4$ 转变为低温相时, 稳定性得到提高应归于费米能级( $E_F$ )附近 0.05~0.01 Ha区间能隙的出现及 $E_F$ 处的电子浓度 $N(E_F)$ 的减少所致。

2.5 电子密度

图3所示为高、低温 $Mg_2NiH_4$ 氢化物晶胞模型的电荷及差分电荷密度。由图3(a)及(c)可见, 在高、低温 $Mg_2NiH_4$ 晶胞中, Ni—H之间存在较强的相互作用,

而Mg—H及Ni—Mg之间的作用不明显(见图5(a))。TAKAHASHI<sup>[5]</sup>及JASEN<sup>[7]</sup>分别计算高温 $Mg_2NiH_6$ 团簇与低温 $Mg_2NiH_4$ 晶体模型, 均发现Ni—H之间成键作用强于Mg—H, 本计算结果与其一致。进而观察两者的差分电荷密度发现(见图3(b)和(d)), 在高、低温 $Mg_2NiH_4$ 氢化物内部均存在大量的电荷转移, 使得Mg失去电子带正电, 而 $NiH_4$ 作为一整体单元得到电子而带负电; 同时, 在 $NiH_4$ 单元内部可看出, Ni和H之间同样存在电荷转移, 即Ni向H贡献部分电子, 由此可推断在Ni—H间除具备共价键作用外, 还存在

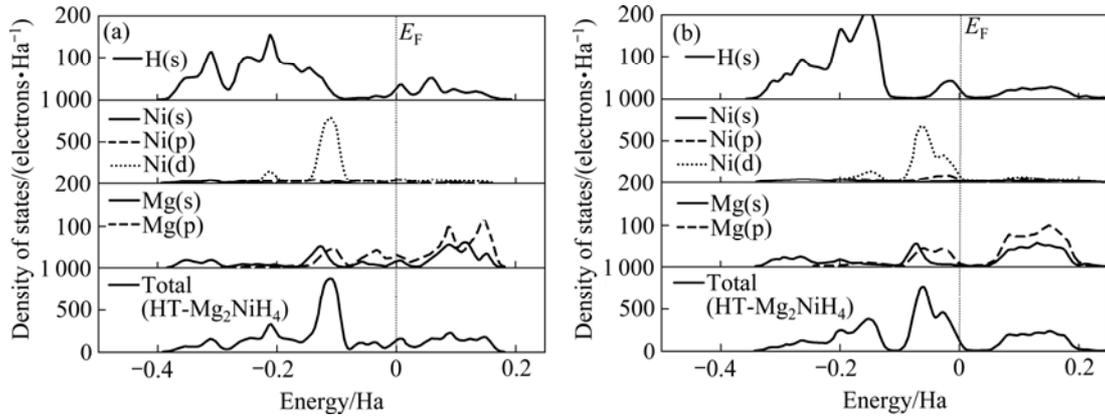


图2 高、低温 $Mg_2NiH_4$ 氢化物总态及分波态密度

Fig.2 Total and partial density of states of HT- $Mg_2NiH_4$ (a) and LT- $Mg_2NiH_4$ (b)

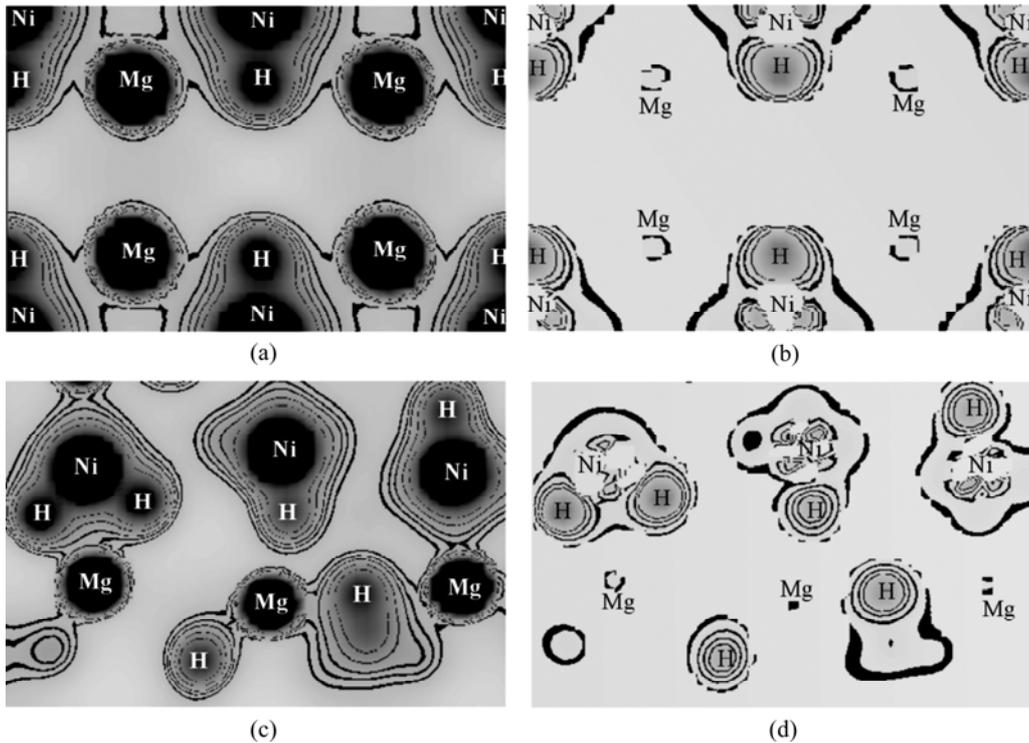


图3 高、低温 $Mg_2NiH_4$ 氢化物总电荷及差分电荷密度

Fig.3 Total and difference charge density plots of HT- $Mg_2NiH_4$  (a) and (b), and LT- $Mg_2NiH_4$  (c) and (d): (a), (c) Total charge density; (b), (d) Charge density difference

一定的离子键相互作用。进一步比较两种氢化物的电荷密度(见图3(a)及(c))可发现,在低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>中,Ni—H及Mg—NiH<sub>4</sub>间的电子云重叠较高温相有所增强,这可能是导致高温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>转变为低温相时,解氢能力降低的主要原因。

### 3 结论

1) 采用基于密度泛函理论的第一原理计算方法对高、低温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>的晶体结构进行优化,计算结果与中子粉末衍射的实验数据基本吻合。

2) 高温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>相转变为低温相时,结构稳定性提高,对应的解氢能力降低。

3) 高温Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>转变为低温相时,稳定性得到提高主要源于费米能级( $E_F$ )附近0.05~0.01 Ha能量区间能隙的出现及 $E_F$ 处的电子浓度 $N(E_F)$ 的减少所致,对应解氢能力降低则归因于Ni—H及Mg—NiH<sub>4</sub>间相互作用的增强。

4) 在两种不同结构的氢化物中,Ni—H间均存在复杂的离子—共价键相互作用。

### REFERENCES

- [1] REILLY J J, WISWALL R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>[J]. *Inorg Chem*, 1968, 23(7): 2254–2256.
- [2] YVON K, SCHEFER J, STUCKI F. Structural studies of hydrogen storage material Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> ( ): Cubic high-temperature structure[J]. *Inorg Chem*, 1981, 20(9): 2776–2778.
- [3] ZOLLIKER P, YVON K, JORGENSEN J D, ROTELLA F J. Structural studies of hydrogen storage material Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> ( ): Monoclinic low-temperature structure[J]. *Inorg Chem*, 1986, 25(20): 3590–3593.
- [4] GARCÍA G N, ABRIATA J P, SOFO J O. Calculation of the electronic and structural properties of cubic Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(18): 11746–11754.
- [5] TAKAHASHI Y, YUKAWA H, MORINAGA M. Alloying effects on the electronic structure of Mg<sub>2</sub>Ni intermetallic hydride[J]. *J Alloys and Comp*, 1996, 242(1/2): 98–107.
- [6] MYERS W R, WANG L W, RICHARDSON T J, RUBIN M D. Calculation of thermodynamic, electronic, and optical properties of monoclinic Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>[J]. *J Applied Physics*, 2002, 91(8): 4879–4885.
- [7] JASEN P V, GONZÁLEZ E A, BRIZUELA G, NAGEL O A, GONZÁLEZ G A, JUAN A. A theoretical study of the electronic structure and bonding of the monoclinic phase of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32(8): 4943–4948.
- [8] 马树元, 黄丹, 郑定山, 肖荣军, 郭进. Mg<sub>2</sub>Ni合金及其氢化物的电子结构及成键特性的第一原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(1): 118–123.  
MA Shu-yuan, HUANG Dan, ZHENG Ding-shan, XIAO Rong-jun, GUO Jin. First principles calculation on Mg<sub>2</sub>Ni alloy and its hydride electronic structure and bond characteristics[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(1): 118–123.
- [9] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18/28): 3865–3868.
- [10] PACK J D, MONKHORST H J. Special points for Brillouin-zone integrations—a reply[J]. *Phys Rev B*, 1977, 16(4/15): 1748–1749.
- [11] DELLEY B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach[J]. *J Chem Phys*, 1991, 94(11): 7245–7250.
- [12] KITTEL C. *Introduction to solid state physics*[M]. 6th ed. New York: Wiley, 1986.
- [13] FUKAI Y. *The metal-hydrogen system (vol.21)*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
- [14] SONG Y, GUO Z X, YANG R, LI D. First principles study of site substitution of ternary elements in NiAl[J]. *Acta Mater*, 2001, 49(9): 1647–1654.
- [15] SONG Y, GUO Z X. Electronic structure, stability and bonding of the Li-N-H hydrogen storage system[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(19): 195120–195126.
- [16] ZHUANG J, HASTINGS J M, CORLISS L M, BAU R, WEI C Y, MOYER R O Jr. An order-disorder transition in Sr<sub>2</sub>IrD<sub>5</sub>: Evidence for square pyramidal IrD<sub>5</sub> units from powder neutron diffraction data[J]. *J Solid State Chem*, 1981, 40(3): 352–360.
- [17] LI S, JENA P. Dehydrogenation mechanism in catalyst-activated MgH<sub>2</sub>[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(13): 132106–132109.
- [18] IMAI Y, MUKAIDA M, TSUNODA T. Comparison of density of states of transition metal disilicides and their related compounds systematically calculated by a first-principle pseudopotential method using plane-wave basis[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(4): 381–390.
- [19] WANG J, WANG G, ZHAO J. Density-functional study of Au<sub>n</sub> (n=2–20) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties[J]. *Phys Rev B*, 2002, 66(3): 035418–035423.

(编辑 龙怀中)