

文章编号: 1004 - 0609(2006)04 - 0618 - 07

## 镧基储氢材料氢化物 $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ 的第一性原理<sup>①</sup>

张传瑜<sup>1</sup>, 高 涛<sup>1</sup>, 齐新华<sup>1</sup>, 陈 东<sup>1</sup>, 张云光<sup>1</sup>, 朱正和<sup>1</sup>, 陈 波<sup>2</sup>

(1. 四川大学 原子分子物理研究所, 成都 610065;

2. 中国工程物理研究院 物理与化学研究所, 绵阳 621900)

**摘 要:** 从密度泛函理论为基础的第一性原理出发, 运用全势能线性缀加平面波方法, 对  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x=3, 4, 5$ ) 进行了建模研究, 经过优化得到稳定的晶体结构, 从理论上验证其存在性, 并计算给出了它们的电子密度以及状态密度图。结果表明: 在几种模型中, H 原子最终稳定地排布在基平面(12n 位)和中间面(6m 位)上, 并且趋向晶胞的同一侧; 随着 H 原子的增多, 晶胞参数  $a$  值(0.527 3~ 0.5310 nm)增大相对较小, 而  $c$  值(0.407 5~ 0.416 5 nm)有较大的增加, 与实验结果一致; 并且 La 与 Ni 的相互作用进一步减弱。

**关键词:**  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ ; 镧基储氢材料; 第一性原理; 全势能线性缀加平面波方法

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

## First-principle on hydrides $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ for hydrogen storage process

ZHANG Chuan-yu<sup>1</sup>, GAO Tao<sup>1</sup>, QI Xin-hua<sup>1</sup>, CHEN Dong<sup>1</sup>,

ZHANG Yun-guang<sup>1</sup>, ZHU Zheng-he<sup>1</sup>, CHEN Bo<sup>2</sup>

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The density functional GGA method and the full-potential linearized augmented plane wave were used to optimize the cell and internal parameters of hydrides  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x=3, 4, 5$ ). The equilibrium structure, density of state and charge density were worked out. The results indicate that hydrogen atoms are distributed in the basal plane (12n site) and the middle plane (6m site) at end and tend to lie in the same side. With the increase of the number of hydrogen atom in the alloy,  $a$  value of crystal cell parameter (0.527 3 - 0.5310 nm) increases comparatively less whereas  $c$  value (0.407 5 - 0.416 5 nm) increases comparatively more, which agrees exactly with the experiment; moreover the interaction between La atom and Ni atom bring down further.

**Key words:**  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ ; La-based hydrogen storage material; first principle; full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW)

储氢材料作为一种多用途材料, 已引起了人们的普遍关注, 研究储氢材料的微观结构以及储氢的状态对于了解和改进储氢材料的性能有着重要的意义。 $\text{LaNi}_5$  是  $\text{AB}_5$  型化合物中较为理想的二元储氢

材料, 在实验和理论上都得到了广泛的研究。在储氢的过程中, 随着氢浓度的增大, 一般认为储氢材料从固溶相( $\alpha$ 相)经过中间过程( $\alpha+\beta$ 相), 最后到达氢化相( $\beta$ 相)。近年来的研究<sup>[1-4]</sup>表明,  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$

① 基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究所联合基金资助项目(10276027)

收稿日期: 2005 - 09 - 07; 修订日期: 2005 - 11 - 20

通讯作者: 高涛, 副教授; 电话: 028 - 85405234; E-mail: gthhl@sina.com

体系在储氢中间过程中除了固溶体相( $\alpha$ 相)与完全氢化物相( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ )之外还有一个或更多的氢化物相  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x \leq 5$ ), 也被称为中间相。这些氢化物是吸氢和放氢的必经过程, 但对于它们的研究相对比较少。目前见于文献的有  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$ , Nomura 等<sup>[1]</sup> 发现在平衡压中的等温线在 313 K 时,  $\text{LaNi}_5\text{H}_2$  系统中存在两个平台区, 相应的分子式分别为  $\text{LaNi}_5\text{H}_{\sim 3}$  和  $\text{LaNi}_5\text{H}_{\sim 6}$ 。Akiba 等<sup>[2]</sup> 通过对体系压力-组分等温线的精确测量, 发现了一种新的化合物相  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$ , X 射线衍射分析证明, 此相与固溶相及氢化相具有相同的六方晶体结构。对于  $\text{LaNi}_5\text{H}_4$ , Matsumoto 等<sup>[3]</sup> 通过 X 射线衍射分析, 在储氢过程中, 发现了接近于  $\text{LaNi}_5\text{H}_4$  的相。Lartigue 等<sup>[4]</sup> 用中子衍射的方法研究了  $\text{LaNi}_5\text{D}_5$  的一些性质。但是, 对于中间过程体系中氢化物内部 H 原子的微观状态和结构参数, 目前尚无研究报道。而对应这些结果, 无疑对优化材料的吸氢释氢过程以及储氢新材料的设计是有意义的。

本文作者在密度泛函框架下, 采用全势能线性缀加平面波(FLAPW)方法, 计算研究了  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的晶体结构、态密度和电子密度。

## 1 计算模型与方法

### 1.1 计算模型

$\text{LaNi}_5$  是一种具有  $\text{CaCu}_5$  型晶体结构的稀土储氢合金。其中 La 占 1a 位(0, 0, 0), Ni 占 2c 位( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ ) 和 3g 位( $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ), 属于六方晶系, 空间群为  $\text{P6}/\text{mmm}$ , 吸氢后晶系和空间群不变。

#### 1.1.1 $\text{LaNi}_5\text{H}_3$ 的模型

一个  $\text{LaNi}_5$  晶胞中共有 37 个空隙, 根据 Westlake<sup>[5]</sup> 提出的经验假设: 在母体金属晶格中, 氢原子最先填充的位置是半径  $r \geq 0.04$  nm 的四面体空隙。Tatsumi 等<sup>[6]</sup> 计算得出: 12n 位的能量最低, 其次为 6m 位。Ono 等<sup>[7]</sup> 的假设在  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$  形成时 H 原子主要占据靠近基平面(12n 位), 对  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$  构造了模型 1 和模型 2。

#### 1.1.2 $\text{LaNi}_5\text{H}_{4,5}$ 的模型

根据  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$  和  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$  的计算结果<sup>[8]</sup> 比较可知, H 原子首先排布晶体中上层的间隙, 并且优先占据 12n 和 6m 位。对  $\text{LaNi}_5\text{H}_4$  和  $\text{LaNi}_5\text{H}_5$  分别构造了以下 3 个模型。

计算过程将对上述几种模型的晶胞参数和氢原子内部参数进行优化计算, 给出中间相计算的优化结果。

### 1.2 计算方法

为了计算  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的电子结构和能量, 本文将采用全电子水平下的全势能线性缀加平面波方法(FLPW)。该方法对计算晶体的电子结构非常精确, 它是从密度泛函理论为基础的第一性原理出发, 首先将晶体多电子方程化为单电子方程(Kohn-Sham 方程), 然后通过引入线性缀加平面波基函数对单电子方程进行计算, 同时也引入了广义梯度近似理论(GGA)将单电子的交换能表示成电子密度和梯度的函数, 对于该项有不同的简化方法, 本文采用的是 Perdew96。在线性缀加平面波基函数的选取和对单电子方程自洽场求解时势能模型的建立都采用了“Muffin-Tin”模型<sup>[9]</sup>。

本文计算采用 WIEN2K 软件, 上述计算方法已经包含在该程序中。

## 2 结果和讨论

本文所有的计算都是在密度泛函框架下进行的, 在计算方程 Kohn-Sham 时, 采用了 Muffin-Tin 模型对不同区域的电子使用不同的波函数, 其中 La 和 Ni 原子的 RMT 都为 0.095 nm, H 原子为 0.037 nm; 在交换能的计算中取 -81.6 eV 将内层电子和价电子分开, 外层电子的电子组态为:  $\text{La}5s^25p^65d^16s^2$ ;  $\text{Ni}3p^63d^84s^2$ ;  $\text{H}1s$ 。在初始化时, 布里渊区中采样  $k$  点数取为 500, 在能量的求解自洽场叠代过程中收敛精度控制为:  $1.36 \times 10^{-3}$  eV。由于计算中对于内层电子的计算采用了相对论的密度泛函处理, 故在计算中考虑了相对论效应。

### 2.1 结构优化结果

结构优化时, 首先保持  $c/a$  不变, 改变体积; 及保持体积不变, 而改变  $c/a$  比值, 两种计算分别多次反复进行, 在结构优化的同时采用了牛顿时力学方法对每个原子平衡位置进行了初步优化, 直到前后两次结果的计算之差小于 1%。

优化后的 H 的位置见表 1~3, 由于合金体积的膨胀, 模型中氢原子的位置在间隙周围移动, 最终稳定地分布在基平面和中间面上, 并且都分布在晶胞的同一侧, 这可能是由于体积膨胀引起此侧的间隙变大造成的, 并且与 Tatsumi 等<sup>[6]</sup> 根据  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.7}$  的实验数据提出了几种假设的有序氢化物模型, 得到较为理想的双晶胞稳定结构相吻合。

从表 4 优化结果可以看出, 对于  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$ , 模型 1 和模型 2 能量之差仅有 0.09 eV, 与文献[6]的

表 1 LaNi<sub>5</sub>H<sub>3</sub> 晶胞中的 H 原子占位模型

Table 1 Hydrogen location in unit cell of LaNi<sub>5</sub>H<sub>3</sub>

Internal parameter	Model 1			Model 2		
	12n			6m		
<i>x</i>	0.504(0.5010)	0.504(0.5010)	0.992(0.9979)	0.504(0.5024)	0.992(0.9991)	0.160(0.1575)
<i>y</i>	0.496(0.4986)	0.008(0.0021)	0.496(0.4986)	0.008(0.0009)	0.496(0.4975)	0.840(0.8425)
<i>z</i>	0.112(0.1132)	0.112(0.1132)	0.112(0.1132)	0.112(0.1105)	0.112(0.1105)	0.560(0.5455)

表 2 LaNi<sub>5</sub>H<sub>4</sub> 晶胞中的 H 原子占位模型

Table 2 Hydrogen location in unit cell of LaNi<sub>5</sub>H<sub>4</sub>

Site	Model 1			Model 2			Model 3		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
12n	0.504 (0.5008)	0.496 (0.4993)	0.112 (0.1171)	0.504 (0.4964)	0.008 (0.9924)	0.112 (0.0943)	0.504 (0.4903)	0.008 (0.9924)	0.112 (0.1012)
	0.504 (0.5032)	0.008 (0.9981)	0.112 (0.1108)	0.992 (0.0018)	0.496 (0.4989)	0.112 (0.0977)	0.992 (0.0036)	0.496 (0.5097)	0.112 (0.1012)
	0.992 (0.0195)	0.496 (0.4940)	0.112 (0.1107)						
6m	0.160 (0.1604)	0.840 (0.8397)	0.560 (0.5450)	0.680 (0.6786)	0.840 (0.8428)	0.560 (0.5506)	0.680 (0.6727)	0.840 (0.8428)	0.560 (0.5506)
				0.160 (0.1608)	0.840 (0.8492)	0.560 (0.5470)	0.160 (0.1652)	0.320 (0.3273)	0.560 (0.5629)

表 3 LaNi<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 晶胞中的 H 原子占位模型

Table 3 Hydrogen location in unit cell of LaNi<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

Site	Model 1			Model 2			Model 3		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
12n	0.504 (0.5004)	0.496 (0.5006)	0.112 (0.1113)	0.504 (0.4697)	0.496 (0.4786)	0.112 (0.0718)	0.504 (0.4969)	0.008 (0.9978)	0.112 (0.1059)
	0.504 (0.5004)	0.008 (0.9998)	0.112 (0.1113)	0.992 (0.0089)	0.496 (0.4786)	0.112 (0.0718)	0.992 (0.0022)	0.496 (0.5031)	0.112 (0.1059)
				0.504 (0.5045)	0.008 (0.0091)	0.112 (0.0875)			
6m	0.160 (0.1555)	0.840 (0.8453)	0.560 (0.5427)	0.160 (0.1988)	0.840 (0.8107)	0.560 (0.6425)	0.160 (0.1591)	0.840 (0.8409)	0.560 (0.5493)
	0.680 (0.6914)	0.840 (0.8457)	0.560 (0.5446)	0.680 (0.6120)	0.840 (0.8107)	0.560 (0.6425)	0.160 (0.1572)	0.320 (0.3134)	0.560 (0.5471)
	0.160 (0.1555)	0.320 (0.3102)	0.560 (0.5427)				0.680 (0.6866)	0.840 (0.8428)	0.560 (0.5471)

1) —Data which have no bracket are original positions of hydrogen, on the contrast, those in the bracket are optimized positions of hydrogen.  
2) —Coordinates of hydrogen atoms were got by regarding the unit cell parameter as the unit length.

结果一致，并且与 LaNi<sub>5</sub><sup>[9]</sup> 的体积和晶胞参数相比，两个模型的体积和晶胞参数都有不同程度的增大，而模型 1 与实验值符合的较好，故以模型 1 为例进行以下分析。对于 LaNi<sub>5</sub>H<sub>4</sub>，3 个模型与实验值基本符合，而模型 2 的能量最低，仅以模型 2 为例作下面的分析。对于 LaNi<sub>5</sub>H<sub>5</sub>，晶胞的能量继续降低和体积进一步膨胀，其中以模型 3 的能量最低，故以模型 3 为例作下面的分析。

通过对表 1~ 4 分析可得，随着 H 原子的增

多，晶胞进一步膨胀，晶胞参数 *a* 值从 0.5273 增大到 0.5310 nm，有相对小的增大，而 *c* 值从 0.4075 增大到 0.4165 nm，增大趋势比较明显，与实验结果一致<sup>[6]</sup>；并且晶胞体积逐渐增大，由于随着晶格体积的增加，氢化物趋于稳定<sup>[10]</sup>，因此合金的稳定性随 H 原子的增加而增加。

### 2.2 态密度的分析

态密度对于分析材料中的原子成键和材料特性

表 4  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的晶胞参数、能量以及体积变化的优化结果Table 4 Optimized results for unit cell parameters, energy and volume expansion of  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ )

$\text{LaNi}_5\text{H}_x$	Structure	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	Energy/eV	$V/\text{nm}^3$	$(\Delta V/V)/\%$
3	Model 1	0.527 3	0.407 5	- 438 016.98	0.098 12	13.88
	Model 2	0.522 5	0.410 4	- 438 017.07	0.097 03	12.61
	Exp <sup>[7]</sup>	0.527 - 0.531	0.405 - 0.410		0.097 5 - 0.100 0	
4	Model 1	0.530 1	0.410 7	- 438 033.92	0.099 94	15.99
	Model 2	0.530 2	0.412 3	- 438 034.15	0.100 37	16.49
	Model 3	0.528 0	0.412 5	- 438 034.02	0.099 59	15.59
	Exp <sup>[7]</sup>	0.531 - 0.536	0.410 - 0.418		0.100 0 - 0.104 0	
5	Model 1	0.530 8	0.420 7	- 438 049.91	0.102 65	19.14
	Model 2	0.539 9	0.408 2	- 438 050.13	0.103 04	19.59
	Model 3	0.531 0	0.416 5	- 438 050.14	0.101 70	18.04
	Exp <sup>[7]</sup>	0.531 - 0.536	0.410 - 0.418		0.100 0 - 0.104 0	

有重要的意义。本文给出了  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的费密能级以及投影态密度图。

图 1 所示为  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的总体态密度图。以费密能级 ( $E_F$ ) 为 0 点, 其中  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$  的  $E_F = -9.4342 \text{ eV}$ ,  $\text{LaNi}_5\text{H}_4$  的  $E_F = -9.3718 \text{ eV}$ ,  $\text{LaNi}_5\text{H}_5$  的  $E_F = -9.1949 \text{ eV}$ , 与  $\text{LaNi}_5$  相比<sup>[9]</sup> 费密能级逐渐升高, 总能量降低, 体积进一步膨胀, 这也可能是吸氢过程中平台压升高的原因之一。随着 H 原子的增多, 合金的总体态密度向  $E_F$  处靠近; 并且  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$  在  $-5.77 \sim -5.30 \text{ eV}$  之间有宽度为  $0.47 \text{ eV}$  的禁带,  $\text{LaNi}_5\text{H}_4$  的禁带出现在  $-5.34 \sim -4.66 \text{ eV}$  之间, 且其宽度为  $0.68 \text{ eV}$ ,  $\text{LaNi}_5\text{H}_5$  在  $-5.05 \sim -4.33 \text{ eV}$  之间也出现一禁带, 其宽度为  $0.73 \text{ eV}$ , 禁带的宽度逐渐变大, 这可能由于  $c$  轴膨胀较大造成的。而禁带以下态密度的宽度增大的相对较小, 这可能是由于  $a$  轴膨胀较小造成的。

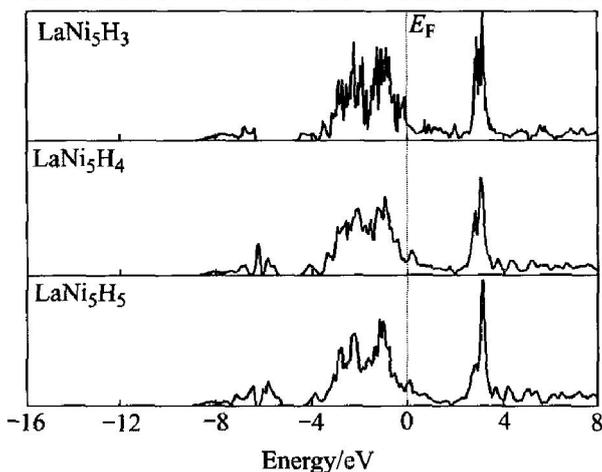
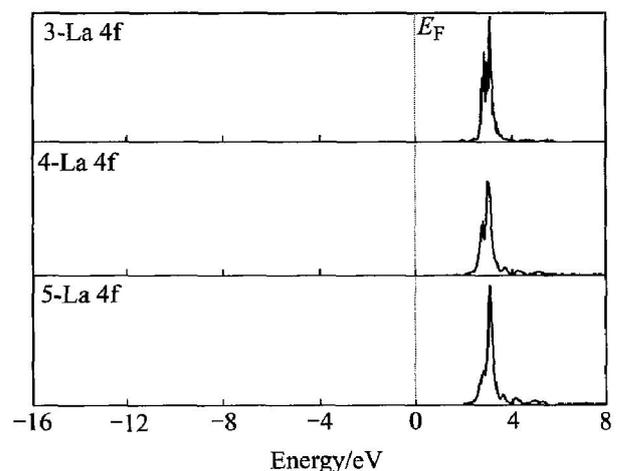
图 1  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的总体态密度Fig. 1 Total DOS of  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ )

图 2 所示为  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的 La 的 4f 轨道的态密度图。其态密度主要出现在价带  $3.0 \text{ eV}$  附近, 与图 1 相比, 价带主要是由 La 的 4f 轨道提供的。图 3 所示为  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的 Ni 的 3d 轨道的态密度图。与图 1 相比, Ni 的 3d 轨道占据了导带的绝大部分权重, 且在  $E_F$  处的态密度主要是由 Ni 原子提供。图 4 所示为  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的 H 的 s 轨道的态密度图。随着 H 原子的增多, 态密度向  $E_F$  处靠近, 并且之间的禁带变窄。

图 2  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 中 La 的部分态密度Fig. 2 Partial DOS of La in  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ )

通过图 1~4 可以得出, La 的态密度向高能量一端平移, 而 Ni 和 H 的态密度变化趋势相反, 向低能量一端移动, 这也能反映出 H 与 Ni 的结合强度要比与 La 的结合强度大, 并且 La 的 4f 轨道与

Ni 的 3d 轨道成键被减弱, 这种成键作用在吸氢后被减弱可能是造成合金经过多次吸放氢后出现粉化的原因之一<sup>[11]</sup>。并且在禁带以下态密度的展宽主要是由 Ni 的 d 轨道和 H 的 s、p 轨道提供, 而 La 原子的 p 轨道也提供了少量的电子。可见, 随着 H 原子的增加 H 原子与 Ni 原子之间离域形成共价键<sup>[12]</sup>, 而 La 原子与 H 原子有较大的电负性差别<sup>[13]</sup>, 因此它们之间相互作用显示离子性强于共价性。

由图 5(a) 所示为  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$  顶面的电荷密度投影图。可以看出, H 原子位于靠近顶面的位置, 且它的周围有较高的电荷密度分布。并且 H 原子的电荷密度分布与 Ni 原子的电荷密度有明显的重叠, 而与 La 原子的电荷分布没有重叠的趋向, 表明 H 原子与其周围的 Ni 原子离域形成共价键, 而与 La 没有直接的成键作用。从图 5(b) 可以看到, 虽 H 原子距离 La 原子较近, 但其电子密度却向着 Ni 原子方向弥散, 这也说明了 H 与 Ni 的结合强度要比与 La 的结合强度大。

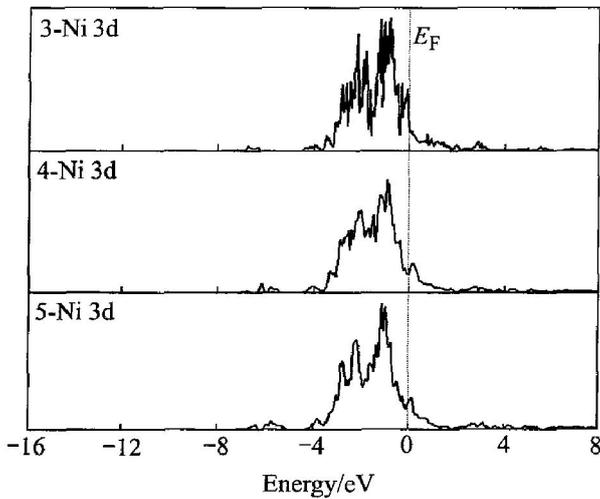


图 3  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 中 Ni 的部分态密度  
**Fig. 3** Partial DOS of Ni in  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ )

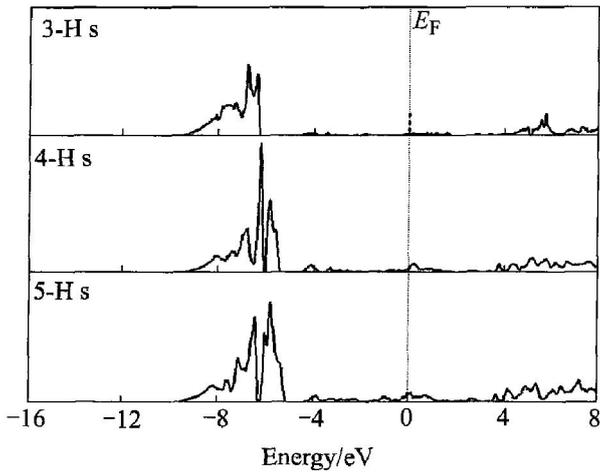


图 4  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 中 H 的部分态密度  
**Fig. 4** Partial DOS of H in  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ )

### 2.3 电荷密度的分析

电荷密度的空间分布, 对于分析材料的原子之间成键以及材料特性也有重要的作用。 $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 优化后的电子密度在空间的分布如图 5 ~ 7 所示。

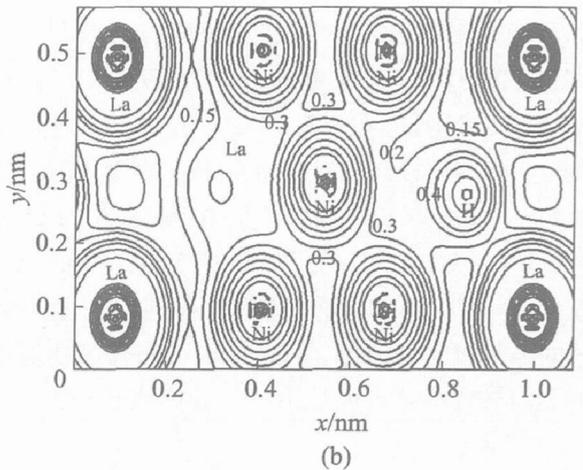
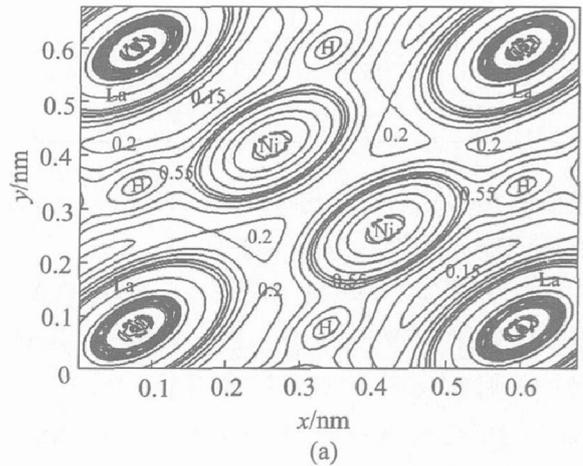


图 5  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$  在 (0001) 面和  $(1\bar{1}20)$  面的电荷密度  
**Fig. 5** Charge density in plane (0001) (a) and plane  $(1\bar{1}20)$  (b) of  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$  (unit:  $10^3 \text{ e/nm}^3$ )

图 6(a) 所示为  $\text{LaNi}_5\text{H}_4$  的 (0001) 面的电荷密度投影图。由于 H 只是非常靠近顶面, 所以显示的 H 原子周围的电荷密度曲线相对少些, 但是在该区域仍有较大的电荷密度分布。从图 6(b) 可以看出, 氢所在的位置是 La 的电子密度较低的间隙位置, 这也可能是 H 优先占据半径  $r \geq 0.04 \text{ nm}$  的四面体空隙<sup>[5]</sup> 的原因。

与  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$  相比<sup>[8]</sup>, H 原子与 Ni 原子的电子

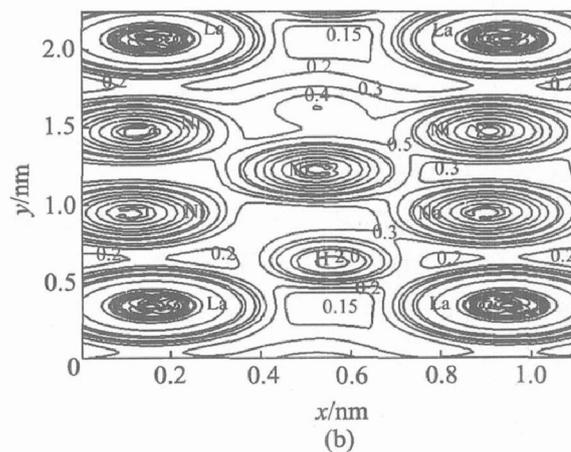
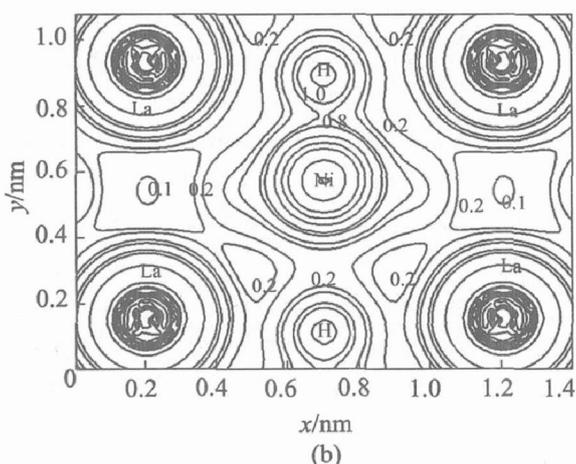
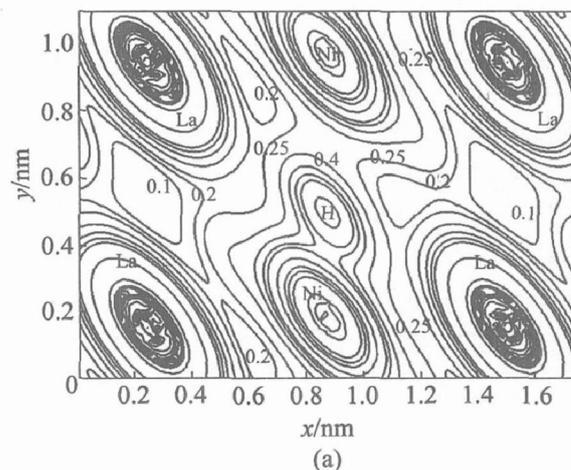
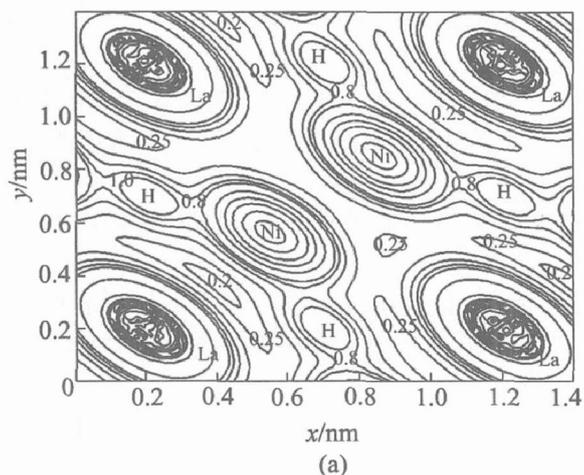


图 6  $\text{LaNi}_5\text{H}_4$  在(0001)面和(1010)面的电荷密度

Fig. 6 Charge density in plane (0001) (a) and plane (1010) (b) of  $\text{LaNi}_5\text{H}_4$ (unit:  $10^3 \text{ e/nm}^3$ )

图 7  $\text{LaNi}_5\text{H}_5$  在(0110)面和(1120)面的电荷密度

Fig. 7 Charge density in plane (0110) (a) and plane (1120) (b) of  $\text{LaNi}_5\text{H}_5$ (unit:  $10^3 \text{ e/nm}^3$ )

仍然发生明显的交叠, 二者相互作用形成共价键由图 7(a), 由于 H 原子位于该面上, 所以其周围的电子密度曲线较多, 并且周围电子密度很大。同时由于体积膨胀较大, 使 La 原子与 Ni 原子之间的相互作用进一步减弱(图 7(b))。

从图 5~ 7 的电子密度分析可得, 随着合金中 H 的含量的增大, 从图形上可看到 H 原子与 Ni 原子之间的成键情况, 而 La 原子作为氢化物的形成元素<sup>[14, 15]</sup>, 虽然与 H 原子之间具有较大的亲合力, 但是它们之间成键较弱。

### 3 结论

1) 从第一性原理出发, 首次对储氢中间过程中存在的氢化物  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的晶体结构以及稳定性进行了建模研究, 给出了相应的晶体结构、态密度以及电荷密度。

2) 由  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的结构优化结果得

出, 氢原子稳定的分布在基平面和中间面上, 并且趋于晶胞的同一侧。随着 H 原子的增多, 晶胞参数  $a$  的增大相对较小, 而  $c$  值的增大趋势比较明显, 并且金属氢化物稳定性增强。

3) 对  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 的态密度和电子密度分析表明, H 易与 Ni 离域形成共价键, 而与 La 成键情况不明显; La 原子与 Ni 原子之间的相互作用随着 H 原子的增加而有所减弱。

### REFERENCES

[1] Nomura K, Uruno H, Shinozuka H, et al. Effects of lattice strain on the hysteresis of pressure-composition isotherms for the  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  system[J]. J Less-Common Met, 1985, 107: 221 - 230.  
 [2] Akiba E, Nomura K, Ono S. A new hydride phase of  $\text{LaNi}_5\text{H}_3$ [J]. J Less-Common Met, 1987, 129: 159 - 164.  
 [3] Matsumoto T, Matsushita A. A new intermediate hydride in the  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  system studied by in situ X-

- ray diffractometry [J]. *J Less-Common Met*, 1986, 123: 135 - 144.
- [4] Lartigue C, Percheron A, Achard J C. Hydrogen ordering in the  $\beta$ - $\text{LaNi}_5\text{D}_{x>5}$  phases: A neutron diffraction study [J]. *J Less-Common Met*, 1985, 113: 127 - 148.
- [5] Westlake D G. A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupying in hydrides of  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_4\text{Al}$ ,  $\text{LaNi}_4\text{Mn}$  [J]. *J Less-Common Met*, 1983, 91: 275 - 292.
- [6] Tatsumi K, Tanaka I, Inui H, et al. Atomic structures and energetics of  $\text{LaNi}_5$ -H solid solution and hydrides [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64: 184105.
- [7] Ono S, Nomura K, Akiba K. Phase transformations of the  $\text{LaNi}_5$ - $\text{H}_2$  system [J]. *J Less-common Met*, 1985, 113: 113 - 117.
- [8] Hector L G Jr, Herbst J F, Capehart T W. Electronic structure calculations for  $\text{LaNi}_5$  and  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$ : energetics and elastic properties [J]. *J Alloys Comp*, 2003, 353: 74 - 85.
- [9] 齐新华, 高涛, 等.  $\text{LaNi}_5$  电子与能量结构的全电子计算 [J]. *原子分子物理学报*, 2004, 21: 366 - 372. QI Xinhua, GAO Tao, et al. Full-electronic calculations on the equilibrium structure and energy of  $\text{LaNi}_5$  crystal [J]. *J At Mol Phys*, 2004, 21: 366 - 372.
- [10] Mendelsohn M H, Gruen D M, Dwight A E. The effect of aluminum additions on the structural and hydrogen absorption properties of  $\text{AB}_5$  alloys with particular reference to the  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  ternary alloy system [J]. *J Less-Common Met*, 1979, 63: 193 - 207.
- [11] 韦文楼, 郭进, 邓文, 等.  $\text{LaNi}_5$  基合金电极性能与其电子结构的相关性 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12: 501 - 504. WEI Wenlou, GUO Jin, DENG Wen, et al. Correlation between electronic structure of  $\text{LaNi}_5$  base alloys and hydrogen absorption properties [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12: 501 - 504.
- [12] 郭进, 韦文楼, 马树元, 等.  $\text{LaNi}_5$  电子结构与成键特征 [J]. *金属学报*, 2003, 39: 10 - 12. GUO Jin, WEI Wenlou, MA Shuyuan, et al. Electronic structure and bond character of  $\text{LaNi}_5$  [J]. *Acta Metall Sin*, 2003, 39: 10 - 12.
- [13] Nakamura H, Nguyen-Manh D, et al. Electronic structure and energetics of  $\text{LaNi}_5$ ,  $\alpha\text{-La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}$  and  $\beta\text{-La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$  [J]. *J Alloys Comp*, 1998, 281: 81 - 91.
- [14] van Vucht J H N, Kuipers F A, et al. Reversible room-temperature absorption by intermetallic compounds [J]. *Philips Res Repts*, 1970, 25: 133 - 140.
- [15] Yukawa K, Nakatsuka K, Morinaga M. Design of hydrogen storage alloys in view chemical bond between atoms [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, 62: 75 - 80.

(编辑 陈爱华)