

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0501- 04

LaNi₅ 基合金电极性能与其电子结构的相关性^①

韦文楼¹, 郭 进¹, 邓 文¹, 黄 珏²

(1. 广西大学 物理系, 南宁 530004; 2. 广西师范大学 化学化工系, 桂林 541004)

[摘 要] 利用电荷自洽离散变分 X_α (SCC-DV- X_α) 方法计算了 LaNi₄M (M= Ni, Cu, Mn, Al) 及其氢化物的电子结构, 分析了电子结构对吸氢性能的影响。结果表明: LaNi₄M 氢化物的稳定性与氢原子的电荷转移密切相关, 进入 H1s 轨道的电荷增大, 将会降低其稳定性; LaNi₄M 的循环寿命与合金中 La 的 4f 和 Ni(1) 的 4p 轨道间的成键强度有关, 杂化成键越强, 相应的循环寿命越长; Ni(3) 的 3d 轨道也与 La 的 4f 轨道有成键作用, 但这种作用在吸氢后被减弱。

[关键词] 电子结构; 吸氢性能; LaNi₄M 氢化物

[中图分类号] TG 139.7

[文献标识码] A

近年来, 贮氢合金在高容量二次电池方面得到了广泛的应用。但是, 贮氢合金中的组元对合金的吸氢性能的影响很大, 即使是结构相同的合金, 吸氢性能的差异仍然非常明显。例如, 由 M (M= Mn, Cu, Cr, Al, Co) 替换 LaNi₅ 中的部分 Ni 原子所形成三元合金 LaNi_{5-x}M_x 仍具有 CaCu₅ 型的晶体结构, 但是电极的循环寿命、充放电容量等相差甚大^[1]; 同样, RENi₅ (RE= La, Ce, Pr, Nd) 也属 CaCu₅ 结构的金属间化合物, 吸氢的平台氢压却有很大的差异^[2]。为揭示这些性能上的差异, Yukawa 等人^[3, 4]研究了合金元素对 LaNi₅ 电子结构的影响, 并探讨了吸氢八面体结构中原子间化学键的性质与贮氢性能的关系; 林勤等人^[5]也曾利用 SCF- X_α -SW 方法研究了 RENi₅ (RE= La, Ce, Pr, Nd) 的费米能级与平台氢压的关系, 解释了造成这种性能差异的原因。然而, 贮氢合金吸氢后形成氢化物, 在这过程中, 电子结构随之也发生了变化, 因此, 有必要研究贮氢合金吸氢后电子结构的变化以及对贮氢性能的影响。

本文中, 将利用电荷自洽离散变分 X_α (SCC-DV- X_α) 方法分析研究 LaNi₄M 吸氢前后电子结构的变化以及对吸氢性能和氢化物稳定性的影响。

1 模型与方法

LaNi₅ 是电化学性能优良的稀土贮氢合金, 属

六角晶系 CaCu₅ 型结构, 空间群为 P6/ mmm。LaNi₅ 的原子坐标为

La(1a) (0, 0, 0)

Ni1(2c) (1/3, 2/3, 0), (2/3, 1/3, 0)

Ni2(3g) (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2),
(1/2, 1/2, 1/2)

点阵常数^[1] $a = 0.5019 \text{ nm}$, $c = 0.3982 \text{ nm}$ 。LaNi_{5-x}M_x (M= Mn, Ni, Cu, Al) 及其氢化物在直到 $x = 1.0$ 的含量范围内仍是单相的 hP6 六方结构的 CaCu₅ 型合金相^[1]。LaNi_{5-x}M_x (M= Mn, Ni, Cu, Al) 吸氢后, 氢处于 La 原子、Ni 原子和 M 原子组成的两种四面体和八面体间隙位置^[3]。但对于四面体间隙, 由于其原来的间隙半径相对较小, 如果其相邻已有一个多面体中溶入氢原子, 使其间隙半径变得更小, 这样的四面体再进入氢原子是很困难的, 因此, 进入贮氢合金内部的氢原子应主要是存贮于八面体间隙^[4]。图 1 为根据此种八面体间隙并在 LaNi₄MH_y ($y < 0.4$) 晶体结构基础上构筑的原子簇模型。氢原子占据了具有 P6/ mmm 空间群晶体中的 3f 位置, 这是一个有两个 Ni 原子、两个 M 原子和两个 La 原子构成的八面体中心。图 1 所示的原子簇模型吸氢前后分别表为 La₂Ni₁₀M₂ 和 La₂Ni₁₀M₂H。

为了计算 LaNi₄M 及其氢化物的电子结构, 本文作者采用了 SCC-DV- X_α (电荷自洽离散变分 X_α)

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59861001, 50171023); 广西壮族自治区自然科学基金资助项目(桂科配 9912005、桂科基 0144033); 教育部优秀青年教师基金资助项目(1999- 5)和广西“十百千人才工程”基金资助项目(2000220)

[收稿日期] 2001- 07- 06; [修订日期] 2001- 09- 12

[作者简介] 韦文楼(1962-), 男, 副教授, 硕士。

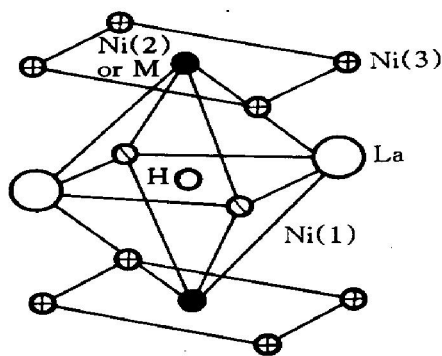


图 1 计算所用原子簇模型

Fig. 1 Cluster model used in calculation

方法。SCC-DV- X_α 方法是基于非相对论单电子 Hamiltonian 方程

$$\begin{aligned} \hat{h} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \\ &\quad V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \end{aligned}$$

式中 库仑势 $V_{\text{coul}}(r)$ 是分子中各原子核对电子的吸引和电子之间的排斥势

$$V_{\text{coul}}(r) = - \sum_v \frac{Z_v}{|r - R_v|} + \int \frac{dr' \rho(r')}{|r - r'|},$$

$V_{\text{xc}}(r)$ 是电子间的近似交换势

$$V_{\text{xc}}(r) = -3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{3/2}$$

式中 α 是交换常数, 取值范围通常为 $2/3 \leq \alpha \leq 1$, 本文计算中取 $\alpha = 0.7$ 。

用 LCAO-MO 方法, 将分子波函数向原子轨道展开为 $\Psi_i(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \varphi_k(r)$, 系数 C_{ki} 可通过久期方程获得。计算中, 采用冻壳层模型, 各原子的外层电子组态分别为:

$$\text{La} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 6p^0;$$

$$\text{Ni} 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 4p^0;$$

$$\text{Mn} 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 4p^0;$$

$$\text{Cu} 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 4p^0;$$

$$\text{Al} 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1;$$

$$\text{H} 1s^1.$$

原子簇模型的晶胞参数取自文献[1], 并忽略了 LaNi_4M 吸氢后点阵的膨胀。计算工作在 PIII 微机上进行。

2 结果与讨论

图 2 所示为氢原子进入合金八面体结构中心

后, $1s$ 轨道电荷与平台氢压的关系。从图 2 中看出进入 $1s$ 轨道的电荷按 $\text{M} = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ni}$ 依次增加。实验上^[1]所得的这四种合金的平台氢压的大小关系为 $p_{\text{H}}(\text{LaNi}_5) > p_{\text{H}}(\text{LaNi}_4\text{Cu}) > p_{\text{H}}(\text{LaNi}_4\text{Mn}) > p_{\text{H}}(\text{LaNi}_4\text{Al})$ 。由于金属氢化物的平台氢压随其稳定性的提高而降低, 因此, LaNi_4M 氢化物的稳定性随转移进入 H 的电荷量按 $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Al}$ 依次提高, 进入 $1s$ 轨道的电荷增大, 将会降低其合金氢化物的稳定性。进入合金八面体结构中心后的氢原子分波态密度明显分为成键区和非键区(见图 3), 由于 LaNi_4M 氢化物的稳定性与氢原子的电荷转移密切相关, 结合图 2 和 3 分析, 可以认为非键区主要为转移进入 $1s$ 轨道的电荷所贡献, 为非键区贡献的电荷减少, 将会提高其稳定性, 相应地, 也就降低了贮氢合金的平台氢压。

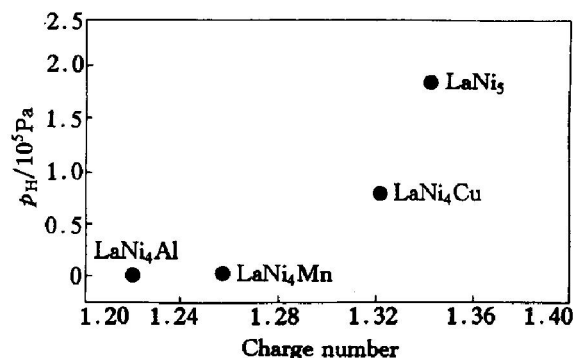
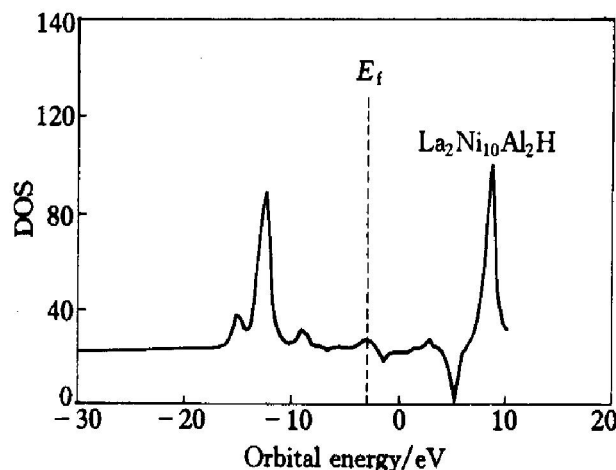


图 2 H 的转移电荷与平台氢压的关系

Fig. 2 Relationship between number of transferred charge on H and equilibrium plateau pressure

图 3 $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{H}$ 中 H 的分波态密度Fig. 3 S-type DOS of H in $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{H}$

贮氢合金性能的另一个重要指标是合金吸放氢的循环寿命。贮氢合金的循环寿命是以第 n 次循环容量 C_n 与初始容量 C_0 的比值 C_n/C_0 来标记。图 4 和 5 显示了合金循环寿命与吸氢前后 La 和 Ni

(1) 原子的电荷转移关系, 可以看出 LaNi₄M 的循环寿命随合金吸氢过程中从 Ni(1) 转移进入 La 原子的电荷量的增加而增大。这一现象可从图 6 和 7 相应原子的分波态密度加以说明。由于 LaNi₄M (M = Ni, Cu, Mn, Al) 各 La 的 4f 分波态密度分布基本相同, 本文中只列示了氢原子进入 La₂Ni₁₀Al₂ 合金八面体结构中心前后 La 的 4f 分波态密度 (见图 6); M = Ni, Cu, Mn 时 Ni(1) 的 4p 分波态密度分布也基本相同, 故也只列示了 La₂Ni₁₂ 在吸氢前后 Ni(1) 的 4p 分波态密度 (见图 7)。从图 6 可看出, 吸氢前, LaNi₄M (M = Mn, Ni, Cu, Al) 各 La 的 4f 分波态密度都只有一穿越 Fermi 能级的峰; 吸氢后, 各 La 的 4f 分波态密度偏离 Fermi 能级并形成不同的成键区和非键区。从图 4, 5, 7 和 8 中 Ni(1) 的 4p 分波态密度的综合分析可知, LaNi₄Al 吸氢后 Ni(1) 的 4p 轨道与 La 的 4f 的部分轨道间的成键明显强于其他合金的类似轨道成键, 这也许是 LaNi₄Al 的循环寿命明显高与其他合金的主要原因。同时, LaNi₄M (M = Mn, Ni, Cu) 的 Ni(1) 4p 分

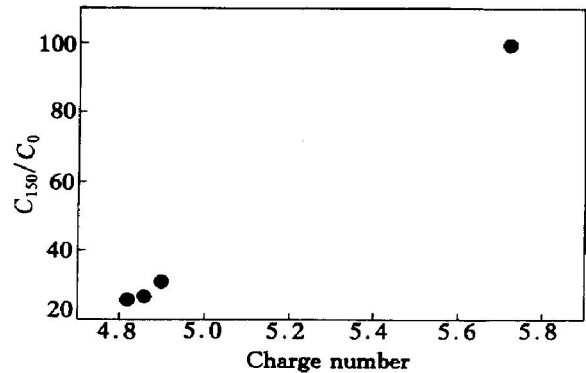


图 4 La 的转移电荷与比容量 (C_{150}/C_0) 的关系

Fig. 4 Relationship between number of transferred charge on La and capacity ratio

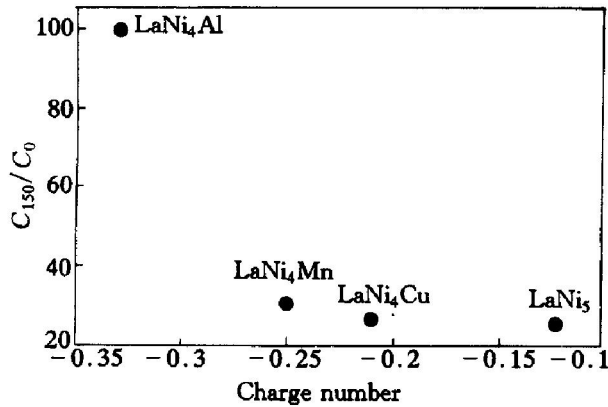


图 5 Ni(1) 的转移电荷与比容量 (C_{150}/C_0) 的关系

Fig. 5 Relationship between number of transferred charge on Ni(1) and capacity ratio

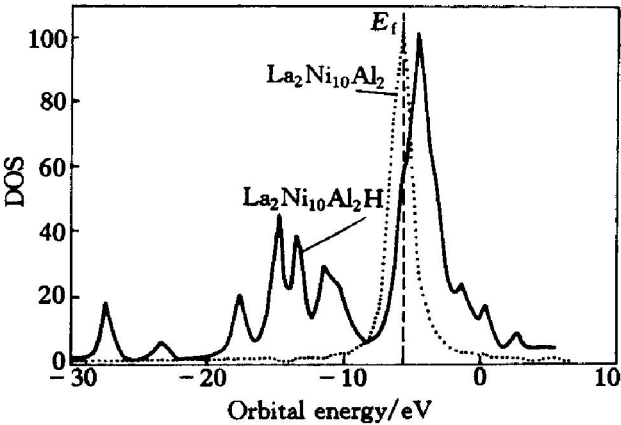


图 6 La₂Ni₁₀Al₂ 和 La₂Ni₁₀Al₂H 中 La 的 4f 分波态密度

Fig. 6 4f-type DOS of La in La₂Ni₁₀Al₂ and La₂Ni₁₀Al₂H

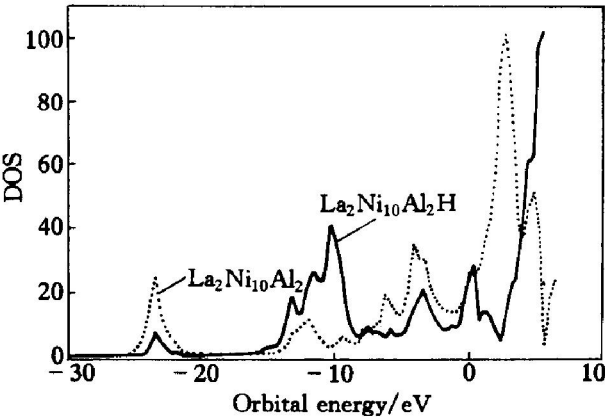


图 7 La₂Ni₁₀Al₂ 和 La₂Ni₁₀Al₂H 中 Ni(1) 的 4p 分波态密度

Fig. 7 4p-type DOS of Ni in La₂Ni₁₀Al₂ and La₂Ni₁₀Al₂H

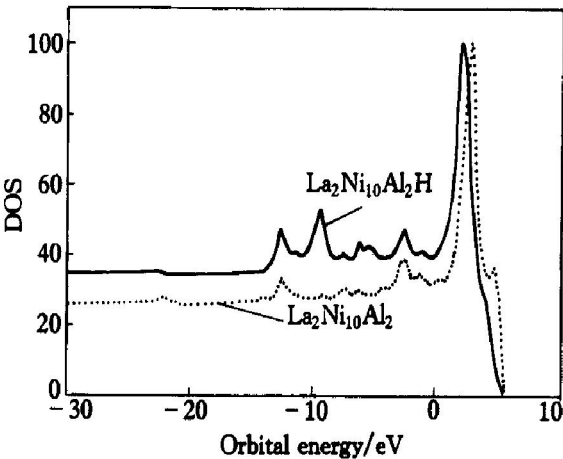


图 8 La₂Ni₁₂(a) 和 La₂Ni₁₂H 中 Ni(1) 的 4p 分波态密度

Fig. 8 4p-type DOS of Ni(1) in La₂Ni₁₂ and La₂Ni₁₂H

波态密度基本相同, 它们与 La 的 4f 轨道间的成键强度也基本相同。可见, LaNi_4M ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 的循环寿命也应相差不大, 这与实验结果是相符的^[2]。图 9 所示为吸氢前后 Ni(3) 3d 的分波态密度, 比较 Ni(3) 3d 的分波态密度峰和 La4f 轨道分波态密度主峰的位置可知: Ni(3) 3d 轨道与 La4f 的大部分轨道杂化成键, 这一成键方向沿着晶胞的 c 轴; 但吸氢后, La4f 轨道的分波态密度主峰向非键区偏移, 即相当于 Ni(3) 3d 轨道与 La4f 轨道的成键被减弱, 这种成键作用在吸氢后被减弱可能是造成贮氢合金经多次吸放氢后出现粉化的原因之一。

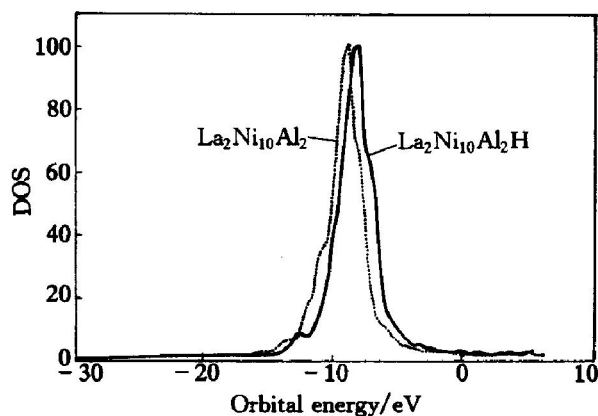


图 9 $\text{La}_2\text{Ni}_{12}$ 和 $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{H}$ 中
Ni(3) 的 3d 分波态密度

Fig. 9 3d-type DOS of Ni(3) in $\text{La}_2\text{Ni}_{12}$
and $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{H}$

[REFERENCES]

- [1] Sakai T, Oguro K, Miyamura H, et al. Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 -based alloy electrodes of hydrogen batteries [J]. *J Less-Common Metals*, 1990, 161: 193– 202.
- [2] 车广灿, 梁敬魁, 俞育德. 混合稀土合金 (Mm) 和 MmNi_5 的相关系及其吸氢性能的研究 [J]. *金属学报*, 1986, 22(5): B206– B210.
CHE Guang-can, LIANG Jiang-kui, YU Yu-de. Studies of phase relations between mischmetal (Mm) and MmNi_5 together with their hydrogen absorption properties [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1986, 22(5): B206– B210.
- [3] Yukawa H, Moriga M, Takahashi Y. Alloying effect on the electronic structures of hydrogen storage compounds [J]. *J Alloys Comp*, 1997, 253– 254: 322– 325.
- [4] Yukawa H, Matsumura T, Moriga M. Chemical bond state and hydride stability of hydrogen storage alloys [J]. *J Alloys Comp*, 1999, 293– 295: 227– 230.
- [5] 陈 宁, 林 勤, 叶 文, 等. RENi_5 电子结构与吸氢性能关系研究 [J]. *科学通报*, 1995, 40(24): 2234– 2236.
CHEN Ning, LIN Qin, YE Wen, et al. Relation between electronic structure of RENi_5 and their hydrogen absorption properties [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(24): 2234– 2236.
- [6] 王超群, 靳红梅, 王 宁, 等. 稀土贮氢合金的相结构研究 [J]. *电源技术*, 1998, 22(3): 107– 110.
WANG Chao-qun, JIN Hong-mei, WANG Ning, et al. Study on phase structure of hydrogen storage alloys [J]. *Chinese Journal of Power Source*, 1998, 22(3): 107– 110.

Correlation between electronic structure of LaNi_5 base alloys and hydrogen absorption properties

WEI Wen-lou¹, GUO Jin¹, DENG Wen¹, HUANG Li²

(1. Department of Physics, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

[Abstract] The electronic structures of LaNi_4M ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Al}$) and their hydrides were investigated by the SCC-DV- X_α (Self-Consistent-Charge Discrete Variational X_α) method. The results show that the stabilities of LaNi_4M hydrides are related to charge transferred to hydrogen atom, which is found to be strengthened by decrease of the transferred charge; the cycle lifetime of LaNi_4M is affected by strength of bond between 4f orbit in La atom and 4p orbit in Ni(1) atom, the stronger the bond is, the longer the cycle lifetime is; there is also a orbital action between 3d orbit in Ni(3) atom and 4f orbit in La atom, however the orbital action is weaken when hydride is formed.

[Key words] electronic structure; hydrogen absorption properties; LaNi_4M hydride

(编辑 何学锋)