

过渡金属对 Mg_2Ni 氢化物电子结构和热力学稳定性影响： 第一性原理研究

陈捷狮, 曾 含, 王 路, 蓝志强, 郭 进

(广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘 要: 采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波赝势(PW-PP)方法, 计算并分析了 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$) 合金及其氢化物 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ 的电子结构和热力学稳定性。计算结果表明: Mg_2NiH_4 和 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ 的晶胞参数与实验值吻合较好。对 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ 的电子结构分析发现: 氢化物中的 Ni—H 和 M—H 键为共价键、Mg—H 键为离子键, 且 Ni—H 与 M—H 键的相互作用强于 Mg—H 键的。Mn、Fe 和 Co 的部分替代对 Ni—H 键的相互作用影响较小, 而 Cu 的替代则减弱了 Ni—H 键的相互作用, 这可能是 Cu 替代后氢化物结构稳定性降低的一个原因。计算了 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 的生成焓, 分别为 -57.7、-61.5、-61.4、63.4 和 41.6 kJ/mol, 与实验值吻合较好。

关键词: Mg_2Ni ; 第一性原理; 电子结构; 热力学稳定性

中图分类号: O641

文献标志码: A

Effects of transitional metal on electronic structure and thermodynamic stability of Mg_2Ni hydride: A first-principle investigation

CHEN Jie-shi, ZENG Han, WANG Lu, LAN Zhi-qiang, GUO Jin

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

Abstract: The electronic structures and thermodynamic stabilities of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$) alloys and their hydrides $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ were investigated by plane-wave pseudo-potential approach based on the density functional theory. It is found that the calculated cell parameters of Mg_2NiH_4 and $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ alloy are in good agreement with the experimental results. For $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$, the interaction between Mg—H bonds is ionic bond, while the interactions between Ni—H and M—H are covalent bonds, which are stronger than that of Mg—H bonds. The Ni—H bond strength is almost unchanged when Ni is partially replaced by Mn, Fe and Co, and the Ni—H bond strength is weakened when Ni is partially substituted by Cu, which may be one of the reasons for causing the reduced structure stability of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{H}_4$. The calculated formation enthalpies of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) are -57.7, -61.5, -61.4, 63.4 and 41.6 kJ/mol, respectively, which are in good agreement with the experimental results.

Key words: Mg_2Ni ; first principle; electronic structure; thermodynamic stability

A_2B 型 Mg_2Ni 储氢合金具有储氢量(3.6%, 质量分数)大、价格低廉、资源丰富等突出优点, 是最具应用前景的储氢合金之一。但是, Mg_2Ni 合金放氢温度

高, 反应动力学和热力学性能较差, 阻碍了其实际应用^[1-2]。近年来, 为了提高 Mg_2Ni 合金的综合性能, 国内外学者在实验和理论上进行了大量的研究。如

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50861003, 51071054); 广西科学基金重点项目(2010GXNSFD013004); 广西大学拔尖创新团队建设计划项目

收稿日期: 2011-01-20; 修订日期: 2011-03-31

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

YANG 等^[3]通过球磨的方法合成了 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ 合金 (XRD 相结果显示 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ 合金为六边形结构), 并指出 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ 合金经氟化处理具有良好的储氢性能。吕光烈等^[4]研究了以 Al 和 Ti 取代 Mg_2Ni 合金中的 Mg 原子, 发现元素替代后 Mg_2Ni 形成 Mg_3MNi_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Al}$) 的立方晶系, 且同 Mg_2Ni 相比, Mg_3MNi_2 的吸放氢温度明显降低, 循环寿命也得到改善。在理论上, TAKAHASHI 等^[5]采用 DV-Xa 方法研究了高温相 Mg_2NiH_4 的团簇模型, 指出在 Mg_2Ni 合金中 Mg—Ni 的相互作用占支配地位, 且 Ni—H 的相互作用明显强于 Mg—H 的。SETTEN 等^[6]采用从头算方法研究了过渡金属掺杂对低温相 Mg_2NiH_4 的影响, 发现 Cu 或 Fe 取代一个 Ni 原子后, 氢化物的分解焓大约减少了 9.6 kJ/mol, 但是 Co 的替代却增加了氢化物的分解焓。JASEN 等^[7]采用密度泛函理论方法对低温相 Mg_2NiH_4 的电子结构进行了研究, 发现 Ni—H 的相互作用明显大于 Mg—H 的, 且其主要表现为 H 1s 与 Ni 4s3p 轨道电子的成键作用。目前, 对 Mg_2Ni 合金的研究还在开展中, 但是一系列过渡金属分别替代 Mg_2Ni 合金中的部分 Ni 原子对合金及其氢化物的晶体结构、电子结构和热力学稳定性的理论研究还较少。研究其电子结构和热力学稳定性为提高 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$) 的吸放氢动力学性能提供一定的理论指导。密度泛函理论已被广泛应用于材料模拟研究中^[8-9], 本文作者采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波赝势(PW-PP)方法, 系统考察了一系列过渡金属 M ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) 分别替代 Mg_2Ni 合金中部分 Ni 原子对 Mg_2Ni 及其氢化物结构、电子结构和热力学稳定性的影响。

1 计算方法与模型

1.1 计算方法

计算采用基于广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论, 选用 PBE 泛函描述电子关联能^[10]。从第一性原理出发, 将晶体的多电子方程转化为 Kohn-Sham 方程, 选择超软赝势^[11](Ultrasoft pseudopotentials)描述电子和离子的相互作用。用 CASTEP 模块^[12]进行结构优化和电子总能计算, 平面波截止能取 350 eV, 简约布里渊区采用 Monkhor-Pack 方法^[13]取适量 K 点, Mg_2Ni 及其替代合金 K 点取为 $6 \times 6 \times 2$, Mg_2NiH_4 及其替代氢化物 K 点取为 $4 \times 4 \times 4$, M ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 单质的 K 点取为 $12 \times 12 \times 12$, H_2 分子的 K 点取为 $3 \times 3 \times 3$ 。结构优化的收敛指标: 总体能量变化小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 每个原子的受力小于 $0.05 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$, 自洽迭代收敛能量为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 公差偏移小于 $0.001 \text{ \AA}$, 应力偏差小于 0.05 GPa 。建立 $a=10 \text{ \AA}$ 简单立方模型来计算 H_2 分子的能量, 同时对内坐标进行结构优化。

1.2 晶体结构及模型

Mg_2Ni 的晶胞模型及在 298 K 下的 Mg_2NiH_4 晶胞模型及替代后的 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$) 原胞模型如图 1 所示。

X 射线衍射实验表明^[14]: Mg_2Ni 晶体为六方结构, 如图 1(a)所示, 其空间群为 $\text{P6}_3\text{22}$ (No. 180), 晶胞参数为 $a=b=5.205 \text{ \AA}$ 、 $c=13.236 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$,

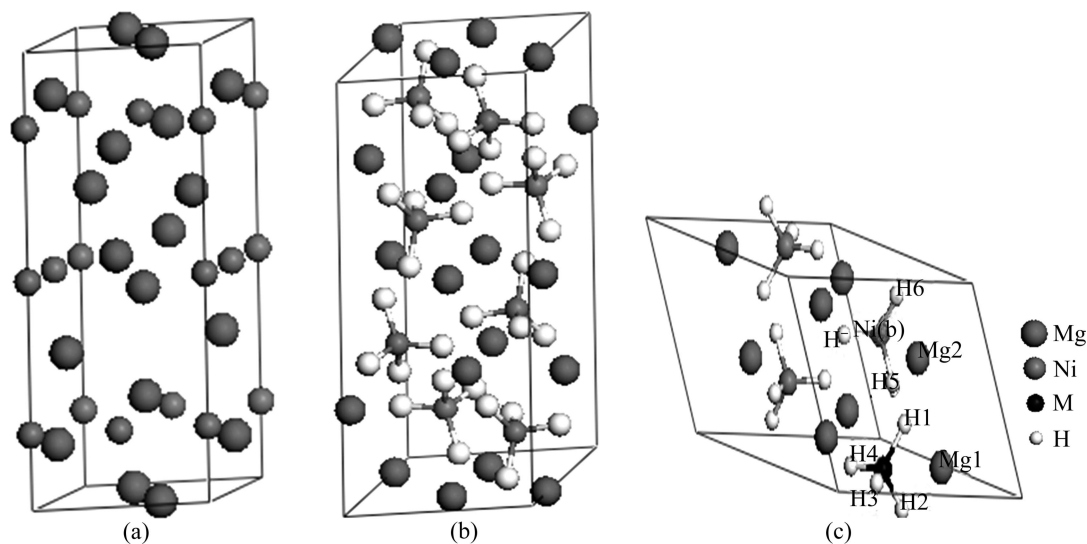


图1 Mg_2Ni 和 Mg_2NiH_4 的晶胞模型以及 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{H}_4$ 的原胞模型

Fig. 1 Cell models of Mg_2Ni (a), Mg_2NiH_4 (b) and primitive cell model of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{H}_4$ (c)

Mg 原子的空间位置为 $6f(0.5, 0, 0.1187)$ 和 $6i(0.162, 0.324, 0)$, Ni 原子的空间位置为 $3b(0, 0, 0.5)$ 和 $3d(0.5, 0, 0.5)$ 。计算取 $Mg_{12}Ni_6$ 的单元, 在晶胞中 Mg 和 Ni 各有两种独立的位置, 分别用 Mn、Fe、Co 和 Cu 取代 Ni(3d)(取代 Ni(3d), Ni(3b)两个位置, 计算结果差别很小, 且取代 Ni(3d)处能量较低), 接着, 对 $Mg_{12}Ni_6$ 晶胞及替代后 $Mg_{12}Ni_5M$ 晶胞进行结构优化。 Mg_2Ni 合金吸氢后首先迅速形成结构不变的 $Mg_2NiH_{0.24}$ ^[15], 在 298 K 下, Mg_2Ni 合金吸氢后形成 Mg_2NiH_4 的单斜结构, 如图 1(b)所示, 其空间群为 $C2/c(No.15)$, 晶胞参数为 $a=14.343 \text{ \AA}$ 、 $b=6.4038 \text{ \AA}$ 、 $c=6.4830 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\gamma=90^\circ$ 、 $\beta=113.52^\circ$, 单胞有 56 个原子, 其中, H 原子有 4 种独立的位置, 占据着晶格 8f 位, Mg 原子有 3 种独立的位置分别占据着晶格的 8f、4e 和 4e 位, Ni 原子只有一种独立的位置占据着晶格的 8f 位^[16]。考虑 Mg_2NiH_4 晶胞特征, 本文作者采用其原胞模型进行计算, 分别用 Mn、Fe、Co 和 Cu 取代 $Mg_8Ni_4H_{16}$ 原胞中的一个 Ni 原子, 如图 1(c)所示, 原胞由 28 个原子组成, 包含 8 个 Mg 原子、3 个 Ni 原子、1 个 M 原子和 16 个 H 原子, 最后, 对 $Mg_8Ni_4H_{16}$ 及替代的 $Mg_8Ni_3MH_{16}$ 进行结构优化。

2 计算结果与讨论

2.1 结构优化

表 1 所列为 $Mg_2Ni_{1-x}M_x(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)$ 优化后的晶胞参数。从表中看出, Mg_2Ni 晶胞参数的计算值与实验测定值很接近, 其中, a 、 b 轴的相对误差为 0.36%, c 轴的相对误差为 0.15%, 说明 Mg_2Ni 所选取的计算条件和参数是合理、可靠的。Mn、Fe、Co 和 Cu 替代氢化物中部分 Ni 原子后使 Mg_2Ni 晶胞的 b 和 c 轴都略有伸长, a 轴变短, 晶胞

表 1 $Mg_2Ni_{1-x}M_x(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)$ 的晶胞参数
Table 1 Cell parameters of $Mg_2Ni_{1-x}M_x(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)$

Alloy	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Cell volume/ $\text{\AA}^3$
Mg_2Ni ^[14] (exp.)	5.205	5.205	13.236	310.548
Mg_2Ni (cal.)	5.224	5.224	13.256	313.405
$Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ (cal.)	5.118	5.257	13.401	315.287
$Mg_2Ni_{1-x}Fe_x$ (cal.)	5.156	5.236	13.307	312.647
$Mg_2Ni_{1-x}Co_x$ (cal.)	5.216	5.225	13.262	312.757
$Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ (cal.)	5.174	5.243	13.399	316.070

体积也发生了明显变化。图 2 所示为晶胞体积与替代元素的变化关系, 替代后 $Mg_2Ni_{1-x}M_x$ 晶胞体积的计算值与实验值^[3]吻合较好。

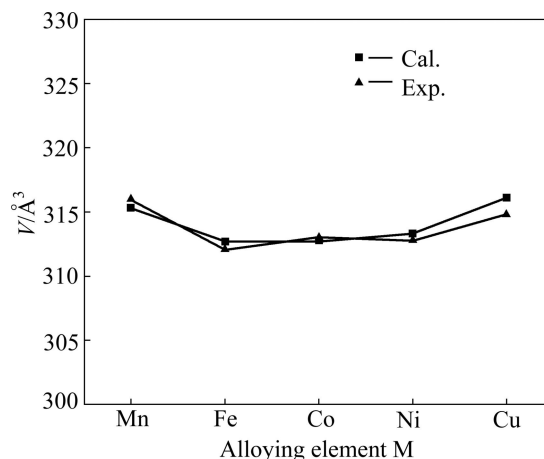


图 2 $Mg_2Ni_{1-x}M_x(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)$ 晶胞体积的计算值和实验值
Fig. 2 Calculated and experimental unit cell volumes of $Mg_2Ni_{1-x}M_x(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)$

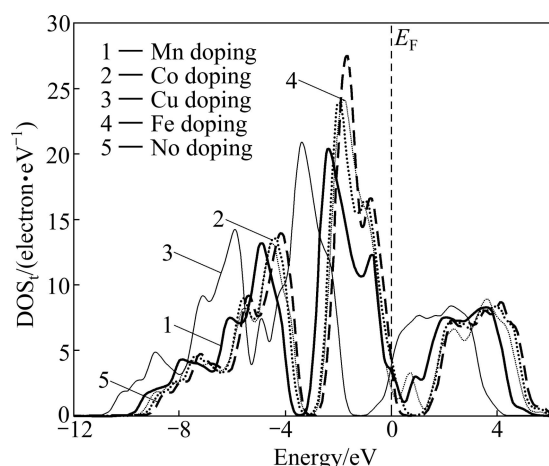
表 2 列出了 $Mg_2Ni_{1-x}M_xH_4(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)$ 结构优化后的晶胞参数。由表 2 可知, Mg_2NiH_4 晶胞参数与实验值符合很好, 其中, a 、 b 轴的相对误差只有 0.047%, c 轴的相对误差也仅为 0.8%。用 Mn、Fe、Co 和 Cu 分别替代 Mg_2NiH_4 中部分 Ni 原子后, Mg_2NiH_4 的晶胞参数发生了明显变化。Mn 和 Cu 的替代导致 Mg_2NiH_4 的 a 轴变长, 而 Co 和 Fe 的替代使 Mg_2NiH_4 的 a 轴变短, 其中, Co 的替代引起的 a 轴变化最明显, 大约缩短 0.72%。对于 b 轴, 替代后晶胞的 b 轴都略微增大, 其中, Mn 替代引起的 b 轴变化最明显, 大约增大 2.7%。而对 c 轴影响最大的是 Cu, Cu 的替代使 Mg_2NiH_4 的 c 轴大约增长 15.6%。M(=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)替代后 $Mg_2Ni_{1-x}M_xH_4$ 晶胞体积由大到小的顺序为 $V(Cu)$ 、 $V(Ni)$ 、 $V(Co)$ 、 $V(Mn)$ 和 $V(Fe)$ 。

2.2 态密度

图 3 所示为 $Mg_2Ni_{1-x}M_xH_4(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)$ 的总态密度图。图中以费米能级(E_F)为能量的参考点。从总态密度(TDOS)图可知, Mn、Fe、Co 和 Cu 分别替代 Mg_2NiH_4 中部分 Ni 原子后的总态密度主峰都下降, 其中, Mn 和 Cu 的替代下降最明显; 同时, 替代后的 $Mg_2Ni_{1-x}M_xH_4$ ($M=Mn, Fe, Co, Cu, x=0.25$) 各总态密度的主峰都向深势阱方向移动, 其中, $Mg_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}H_4$ 的偏移最明显。

表 2 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$) 的晶胞参数Table 2 Cell parameters of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$)

Hydride	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	Cell volume/ $\text{\AA}^3$
Mg_2NiH_4 [16](exp.)	7.854	7.854	6.483	111.37	111.37	48.12	272.996
Mg_2NiH_4 (cal.)	7.891	7.891	6.535	111.13	111.13	48.05	278.103
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{H}_4$ (cal.)	7.910	8.107	6.419	113.63	108.43	46.56	273.307
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{H}_4$ (cal.)	7.867	7.931	6.429	113.55	112.90	48.48	270.793
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{H}_4$ (cal.)	7.834	7.962	6.523	112.09	110.61	47.89	276.695
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{H}_4$ (cal.)	7.937	7.902	6.677	110.11	109.97	47.35	285.650

图 3 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$) 的总态密度图Fig. 3 Total density of states (DOS_t) of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$)

由于替代后态密度的整体变化趋势大体相同且 Cu 变化最明显, 所以, 进一步研究 Cu 替代前后总态密度及分波态密度情况。图 4 所示为 Mg_2NiH_4 和 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{H}_4$ 的总态密度及分波态密度。由图 4(a) 可得, Mg_2NiH_4 的导带和价带间的禁带宽度为 1.72 eV, 这与 BROEDERSZ 等 [17] 的计算值接近, 表明 Mg_2NiH_4 具有明显的非金属性。在费米能级 (E_F) 以下, 总态密度主要由 3 个成键峰构成, 其中, 位于 $-8.8 \sim -6.2$ eV 能量范围内的总态密度峰主要由 Mg 3s、Ni 4s 与 H 1s 轨道的电子贡献; 位于 $-6.2 \sim -3.7$ eV 能量范围内的总态密度峰主要由 Mg 2p、Ni 3p(3d) 及 H 1s 轨道的电子贡献; 位于 $-2.7 \sim 0$ eV 能量范围内的总态密度峰主要由 Mg 3s2p、Ni 3p(3d) 及 H 1s 轨道的电子贡献。同时, H 原子和 Ni 原子的态密度在价带部分有较大重叠, 而 Mg 原子和 H 原子的态密度在价带部分重叠则较小。Cu 替代 Mg_2NiH_4 中部分 Ni 原子后的总态密度发生了明显的变化 (见图 4(b)), 其主要特征如下: 1) 在费米能级 (E_F) 下, 比替代前多了一个位于 $-5.2 \sim -4.8$ eV 的成键峰, 这个成键峰主要由替代元

素 Cu 3d 轨道的电子贡献。2) 替代后的总态密度相对替代前总态密度峰值下降很多, 表明 Cu 的替代使 Mg、Ni 和 H 原子参与成键的电子数减少。3) 位于 $-10.5 \sim -7.9$ eV 能量范围内的总态密度峰主要由 Mg 3s、Ni 4s、Cu 4s 与 H 1s 轨道的电子贡献; 位于 $-7.9 \sim -5.2$ eV 能量范围内的总态密度峰主要由 Mg 2p、Ni 3p3d、Cu 3p3d 及 H 1s 轨道的电子贡献; 位于 $-4.2 \sim -1.8$ eV 能量范围内的总态密度峰主要由 Mg 3s2p、Ni 3p3d、Cu 3p 及 H 1s 轨道的电子贡献。4) 在费米能级 (E_F) 以下, Cu 原子和 H 原子的态密度重叠区域比 Ni 原子和 H 原子的态密度重叠区域大, 说明在 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{H}_4$ 中 Cu 原子和 H 原子的成键电子数多于 Ni 原子和 H 原子的成键电子数。

2.3 电荷等密度和原子间键序

图 5 所示为 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$) 的电荷等密度图。其中, 图 5(a) 和 (b) 所示分别为 Mg_2NiH_4 两个不同截面的电荷等密度图; 图 5(c) 和 (d) 所示分别为 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{H}_4$ 对应于图 5(a) 和 (b) 的两个电荷等密度图; 图 5(e)、(f) 和 (g) 分别表示 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{H}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{H}_4$ 和 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{H}_4$ 对应于图 5(a) 的电荷等密度图。从图 5 可知, 在氢化物 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ 中, H 原子和 Mg 原子的电子云重叠不明显, 而 H 原子与 Ni、M ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) 原子的电子云存在较大的重叠, 这说明 H 原子和 Ni、M 原子具有很强的相互作用。比较图 5(a) 和 (c) 的可知, Ni 原子和 H 原子的电子云重叠明显少于 Cu 原子和 H 的电子云重叠。比较图 5(b) 和 (d) 图可知, Cu 的替代使 Ni(b)—H 的电子云重叠减少, 说明 Cu 的替代会减弱 Ni(b) 和 H 原子的相互作用。这与态密度图反映的情况一致。

为了分析 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$) 的成键作用, 采用下列表达式 [18] 计算氢化物中部分原子单位键长的键序 B_{Os} (scale bond order):

$$B_{\text{Os}} = B_{\text{O}} / B_{\text{L}} \quad (1)$$

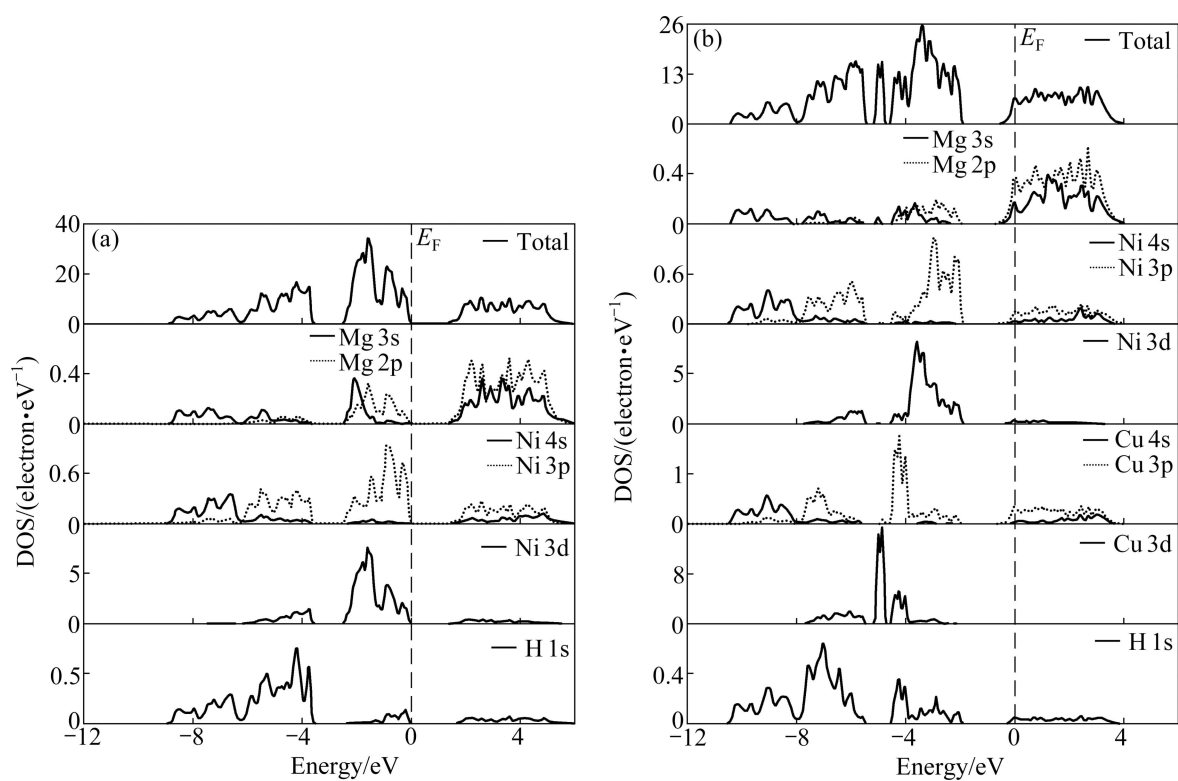


图 4 Mg_2NiH_4 和 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{H}_4$ 的总态密度及分波态密度

Fig. 4 Total and partial density of states of Mg_2NiH_4 (a) and $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{H}_4$ (b)

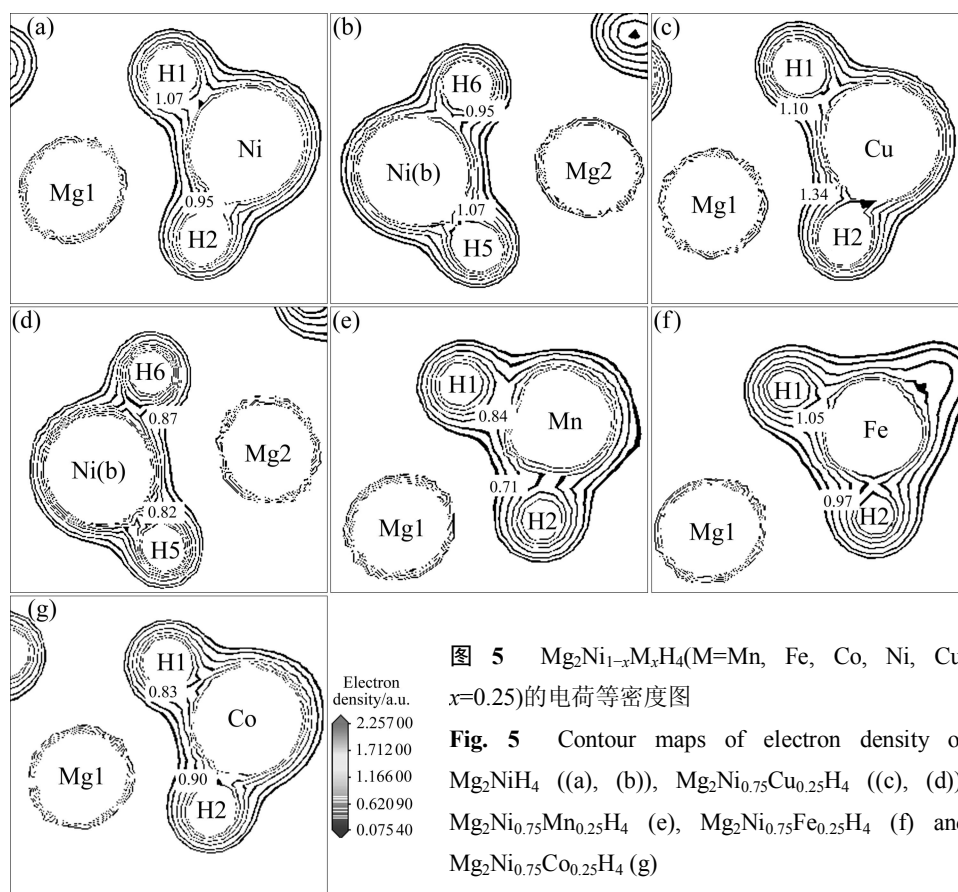


图 5 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25) 的电荷等密度图

Fig. 5 Contour maps of electron density of Mg_2NiH_4 ((a), (b)), $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{H}_4$ ((c), (d)), $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{H}_4$ (e), $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{H}_4$ (f) and $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{H}_4$ (g)

式中: B_{O} 和 B_{L} 分别表示原子间的电荷布居和键长。键序 B_{Os} 可用来定性评价结构中两原子相互作用的强弱,若 B_{Os} 为正且键序值越大,说明两原子是共价键结合且相互作用越强;若键序值为负,说明两原子之间是离子键结合^[18]。 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)键序与替代元素的计算结果如图6所示。图中, $\text{M}-\text{H}$ 表示 M 与周围所对应4个氢原子(即它周围四面体上的4个氢原子)的平均键序; $\text{Ni}-\text{H}$ 表示氢化物原胞中所有 Ni 原子和 H 原子的平均键序; $\text{Mg}2-\text{Ni}(\text{b})$ 、 $\text{Mg}1-\text{H}2$ 和 $\text{M}-\text{Mg}1$ 分别代表单个原子间的键序(具体原子位置见图1(c))。观察键序随 M 的变化可以发现: $\text{Ni}-\text{H}$ 、 $\text{Mg}2-\text{Ni}(\text{b})$ 和 $\text{Mg}1-\text{H}2$ 的键序随 M 变化较小,而 $\text{M}-\text{H}$ 和 $\text{Mg}1-\text{M}$ 的键序随 M 变化却很明显,且 $\text{M}-\text{H}$ 键的相互作用越强,对应的 $\text{Mg}1-\text{M}$ 键的相互作用就越弱。TAKAHASHI 等^[5]通过 DV-Xa 法对 Mg_2NiH_4 团簇模型进行研究时也发现了同样的情况。比较各键序大小发现, $\text{Ni}-\text{H}$ 和 $\text{M}-\text{H}$ 的键序始终为正, $\text{Mg}1-\text{H}2$ 的键序为负,且 $\text{Ni}-\text{H}$ 和 $\text{M}-\text{H}$ 的键序值较大,这说明氢化物中的 $\text{Ni}-\text{H}$ 和 $\text{M}-\text{H}$ 键为共价键, $\text{Mg}1-\text{H}2$ 键为离子键,并且 $\text{Ni}-\text{H}$ 和 $\text{M}-\text{H}$ 键存在较强的相互作用。所以, $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ 放氢困难的一个主要原因 $\text{Ni}-\text{H}$ 和 $\text{M}-\text{H}$ 键的强相互作用。观察 $\text{Ni}-\text{H}$ 的键序随 M 的变化可知, Mn 、 Fe 和 Co 分别替代 Mg_2NiH_4 中部分 Ni 原子后对氢化物中的 $\text{Ni}-\text{H}$ 的影响较小,而 Cu 替代则减弱了 $\text{Ni}-\text{H}$ 键的相互作用。

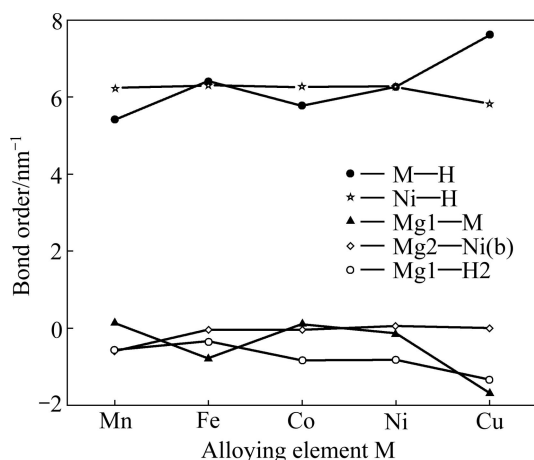


图6 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$)键序与替代元素的变化关系

Fig. 6 Relationship between bond order and substituting element for $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$)

2.4 热力学稳定性

生成焓 ΔH 是研究储氢材料热力学稳定性的重要

参数,其表达式为生成物的总能量减去反应物的总能量^[17]:

$$\Delta H = \sum_{\text{products}} E_{\text{p}} - \sum_{\text{reactants}} E_{\text{r}} \quad (2)$$

若生成焓 ΔH 的值为负,表明该反应是放热反应;且反应过程放出的热量越多,生成物的结构就越稳定^[19]。一般情况下, Mg_2Ni 合金吸氢过程的反应式如下^[20]:



通过式(3)可得 Mg_2NiH_4 的生成焓 ΔH 表达式为

$$\Delta H(\text{Mg}_2\text{NiH}_4) = \frac{1}{8}E(\text{Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{16}) - \frac{1}{12}E(\text{Mg}_{12}\text{Ni}_6) - E(\text{H}_2) \quad (4)$$

元素替代后, Mg_2Ni 合金吸氢过程的反应式可表示为^[21]

$$\begin{aligned} & \frac{1}{12}\text{Mg}_{12}\text{Ni}_5\text{M} + \frac{1}{12}\text{Ni} + \frac{11}{12}\text{M} + \text{H}_2 = \\ & \frac{1}{8}\text{Mg}_8\text{Ni}_3\text{MH}_{16} + \frac{1}{8}\text{Ni} + \frac{7}{8}\text{M} \quad (\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}) \end{aligned} \quad (5)$$

所以,通过下式可得 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, x=0.25$)的生成焓 ΔH 表达式为

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4) = & \frac{1}{8}E(\text{Mg}_8\text{Ni}_3\text{MH}_{16}) + \\ & \frac{1}{8}E(\text{Ni}) + \frac{7}{8}E(\text{M}) - \frac{1}{12}E(\text{Mg}_{12}\text{Ni}_5\text{M}) - \frac{1}{12}E(\text{Ni}) - \\ & \frac{11}{12}E(\text{M}) - E(\text{H}_2) \end{aligned} \quad (6)$$

$\text{Mg}_{12}\text{Ni}_6$ 及其替代合金, $\text{Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_{16}$ 及其替代氢化物,还有计算过程要用到的 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 单质和 H_2 能量如表3所列。将表3的能量代入式(4)和(6),可算出 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 的生成焓(见表4)。

比较 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, x=0.25$) 生成焓的计算值和实验值可以发现,生成焓的计算值和实验值^[3,22]符合得较好。在所研究的替代元素中, Fe 和 Co 分别替代 Mg_2NiH_4 中的部分 Ni 原子对 Mg_2NiH_4 结构稳定性影响较小,而 Mn 和 Cu 替代则较好地降低了 Mg_2NiH_4 的结构稳定性,尤其是 Cu 的替代使 Mg_2NiH_4 结构稳定性下降最明显。TAKAHASHI 等^[5]也指出, Cu 的添加可以很好地降低 Mg_2NiH_4 的结构稳定性。 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{H}_4$ 结构稳定性下降的一个原因可能是 Cu 的替代使氢化物中 $\text{Ni}-\text{H}$ 键减弱引起的。

表 3 金属、金属间化合物和氢化物的能量计算值

Table 3 Calculated energies of metals, intermetallics and hydrides

Compound	Energy/eV	Compound	Energy/eV
Mg ₁₂ Ni ₃ Mn	-19 114.553 6	Mg ₈ Ni ₃ MnH ₁₆	-12 767.213 0
Mg ₁₂ Ni ₃ Fe	-19 327.593 6	Mg ₈ Ni ₃ FeH ₁₆	-12 980.084 1
Mg ₁₂ Ni ₃ Co	-19 505.196 6	Mg ₈ Ni ₃ CoH ₁₆	-13 157.711 9
Mg ₁₂ Ni ₆	-19 817.285 9	Mg ₈ Ni ₄ H ₁₆	-13 469.756 7
Mg ₁₂ Ni ₅ Cu	-19 809.515 3	Mg ₈ Ni ₃ CuH ₁₆	-13 460.236 3
H ₂	-31.622 0	Ni	-1 354.321 8
Mn	-653.553 7	Fe	-865.143 8
Co	-1 042.833 5	Cu	-1 346.729 9

表 4 Mg₂Ni_{1-x}M_xH₄(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)生成焓的计算值和实验值Table 4 Calculated and experimental formation enthalpies of Mg₂Ni_{1-x}M_xH₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)

Hydride	$\Delta h/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	Calculated	Experimental
Mg ₂ Ni _{0.75} Mn _{0.25} H ₄	-57.7	-58 ^[3]
Mg ₂ Ni _{0.75} Fe _{0.25} H ₄	-61.5	-60 ^[3] , -63.2 ^[22]
Mg ₂ Ni _{0.75} Co _{0.25} H ₄	-61.4	-61 ^[3] , -64.5 ^[22]
Mg ₂ NiH ₄	-63.4	-61 ^[3] , -64.0 ^[22]
Mg ₂ Ni _{0.75} Cu _{0.25} H ₄	-41.6	-53.1 ^[22]

2.5 氢化物的解离能

为了考察 Mn、Fe、Co 和 Cu 替代 Mg₂NiH₄ 中的 Ni 原子前后体系的放氢性能, 计算了 Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25}H₄ 晶胞中 Ni(b)原子周围解离出最邻近的两个氢原子(即去除图 1(c)中 H5 和 H7 原子)所需的能量, 计算采用的表达式如下^[23]:

$$\Delta E = E(\text{Mg}_8\text{Ni}_3\text{MH}_{14}) - E(\text{Mg}_8\text{Ni}_3\text{MH}_{16}) + E(\text{H}_2) \quad (7)$$

其中: ΔE 表示 Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25}H₄ 晶胞中 Ni(b)原子周围解离出最邻近的两个氢原子所需的能量; $E(\text{Mg}_8\text{Ni}_3\text{MH}_{16})$ 和 $E(\text{Mg}_8\text{Ni}_3\text{MH}_{14})$ 则分别表示 Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25}H₄ 解离两个氢原子前后的总能量; $E(\text{H}_2)$ 表示氢气分子的能量, 其值为 -31.622 0 eV, 计算结果如表 5 所列。计算结果表明: Mg₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}H₄ 的解离能最小, 这说明 Cu 替代 Mg₂NiH₄ 中部分 Ni 原子可以提高 Mg₂NiH₄ 的放氢性能。SELVAM 等^[22]也指出, Cu 的添加可以提高 Mg₂NiH₄ 的放氢性能。

表 5 Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25}H₄(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)氢化物解离能的计算值Table 5 Calculated dissociated energies of Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25}H₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)

M	$E(\text{Mg}_8\text{Ni}_3\text{MH}_{14})/\text{eV}$	$E(\text{Mg}_8\text{Ni}_3\text{MH}_{16})/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
Mn	-12 733.333 6	-12 767.213 0	2.257 4
Fe	-12 946.049 1	-12 980.084 1	2.413 0
Co	-13 123.957 5	-13 157.711 9	2.132 4
Ni	-13 436.083 3	-13 469.756 7	2.051 4
Cu	-13 427.751 3	-13 460.236 3	0.863 0

3 结论

1) 采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波赝势(PW-PP)方法对 Mg₂Ni_{1-x}M_x(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)合金及其对应的氢化物 Mg₂Ni_{1-x}M_xH₄(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, x=0.25)的结构进行优化, 计算结果和实验值基本符合。

2) 在氢化物 Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25}H₄ 中, Ni—H 和 M—H 键表现为共价键, Mg—H 键表现为离子键, 且 Ni—H 和 M—H 键的相互作用大于 Mg—H 键的相互作用, 这说明 Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25}H₄ 吸放氢性能主要取决于 Ni—H 和 M—H 键的强相互作用。Mn、Fe 和 Co 的部分替代对 Ni—H 键的相互作用影响较小, 而 Cu 的替代则减弱了 Ni—H 键的相互作用, 这可能是 Cu 替代后氢化物结构稳定性降低的一个原因。

3) 生成焓的计算结果表明: Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25}H₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)的生成焓分别为 -57.7、-61.5、-61.4、63.4 和 41.6 kJ/mol, 与实验值符合得较好。

REFERENCES

- [1] GROCHALA W, EDWARDS P P. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(3): 1283-1316.
- [2] SCHLAPBACH L, ZUTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. Nature, 2001, 414: 353-358.
- [3] YANG Hua-bin, YUAN Hua-tang, JI Jing-tao, SUN Hua, ZHOU Zuo-xiang, ZHANG Yun-shi. Characteristics of Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25} (M=Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) alloys after surface treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330: 640-644.
- [4] 吕光烈, 陈林深, 胡秀荣, 王连邦, 袁华堂. Mg₃MnNi₂(M=Ti, Al)的晶体结构[J]. 金属学报, 2001, 37(5): 459-462.

LÜ Guang-lei, CHEN Lin-shen, HU Xiu-rong, WANG

- Lian-bang, YUAN Hua-tang. The crystal structure of new hydrogen storage $\text{Mg}_3\text{MnNi}_2(\text{M}=\text{Ti}, \text{Al})$ alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(5): 459–462.
- [5] TAKAHASHI Y, YUKAWA H, MORINAGA M. Alloying effects on the electronic structure of Mg_2Ni intermetallic hydride[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 242(1/2): 98–107.
- [6] van SETTEN M J, de WIJS G A, BROCKS G. Ab initio study of the effects of transition metal doping of Mg_2NiH_4 [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(7): 75125–75133.
- [7] JASEN P V, GONZALEZ E Z, BRIZUELA G, NAGEL O A, GONZALEZ G A, JUAN A. A theoretical study of the electronic structure and bonding of the monoclinic phase of Mg_2NiH_4 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(18): 4943–4948.
- [8] 罗湖斌, 胡青苗, 杨 锐. 合金化对 β 钛合金热膨胀系数的影响: 第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(s1): 399–403.
- LOU Hu-bin, HU Qing-miao, YANG Rui. Effect of alloying on thermal expansion efficient of β titanium alloy: First principles study[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(s1): 399–403.
- [9] 刘奕新, 梁 初, 蒋 龙, 黎光旭, 韦文楼, 郭 进. Li-Al-N-H 系络合物贮氢反应的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(1): 108–113.
- LIU Yi-xin, LIANG Chu, JIANG Long, LI Guang-xu, WEI Wen-lou, GUO Jin. Investigations on Li-Al-N-H complex for hydrogen storage by first principle[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(1): 108–113.
- [10] MARLO M, MILMAN V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals[J]. *Physical Review B*, 2000, 62(4): 2899–2907.
- [11] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [12] SEGALL M D, LINDAN PHILIP J D, PROBERT M J, PICKARD C J, HASNIP P J, CLARK S J, PAYNE M C. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [13] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [14] DARRIET B, SOUBEYROUX J L, PEZAT M. Structural and hydrogen diffusion study in the $\text{Mg}_2\text{Ni}-\text{H}_2$ system[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1984, 103(1): 153–162.
- [15] NOREUS D, WERNER P. Structural studies of hexagonal Mg_2NiH_x [J]. *Acta Chemica Scandinavica A*, 1982, 36(10): 874–851.
- [16] ZOLLIKER P, YVON K, JORGENSEN J, ROTELLA F J. Structural studies of the hydrogen storage material magnesium nickel hydride (Mg_2NiH_4): 2. Monoclinic low-temperature structure[J]. *Inorganic Chemistry*, 1986, 25(20): 3590–3593.
- [17] BROEDERSZ C P, GREMAUD R, DAM B, GRIESSEN R. Highly destabilized Mg-Ti-Ni-H system investigated by density functional theory and hydrogenography[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(2): 24204–24214.
- [18] ZHANG R J, WANG Y M, CHEN D M, YANG R, YANG K. First-principles calculations of $\text{LaNi}_4\text{Al}-\text{H}$ solid solution and hydrides[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(2): 465–472.
- [19] LI S L, WANG P, CHEN W, LUO G, CHEN D M, YANG K. Hydrogen storage properties of $\text{LaNi}_{3.8}\text{Al}_{1.0}\text{M}_{0.2}(\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn})$ alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485(1/2): 867–871.
- [20] REILLY J J, WISWALL R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and Nickel and the formation of Mg_2NiH_4 [J]. *Inorganic Chemistry*, 1968, 7(11): 2254–2256.
- [21] ZENG Yan-li, FAN Ke, LI Xiao-yan, XU Bao-en, GAO Xiao-zhen, MENG Ling-peng. First-principles studies of the structures and properties of Al- and Ag-substituted Mg_2Ni alloys and their hydrides[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(19): 10349–10358.
- [22] SELVAM P, VISWANATHAN B, SWAMY C S, SRINIVASAN V. Studies on the thermal characteristics of hydrides of Mg, Mg_2Ni , Mg_2Cu and $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ or Zn ; $0 < x < 1$) alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1988, 13(2): 87–94.
- [23] LI S, JENA P, AHUJA R. Dehydrogenation mechanism in catalyst-activated MgH_2 [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(13): 132106–132109.

(编辑 陈卫萍)