

Nb 合金化 Mg_2Ni 及其氢化物能量和电子结构的第一性原理研究

张敏刚, 梁志彬, 闫时建, 宫长伟, 孙 钢

(太原科技大学, 山西 太原 030024)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法, 计算了 Nb 合金化前后 Mg_2Ni 及其氢化物的能量与电子结构。合金生成焓分析表明: 当 Nb 原子占据 $Mg(6i)$ 位置时, Mg_2Ni 的结构最为稳定; 进一步对其氢化物进行分析, 发现 Nb 合金化降低了氢化物的稳定性, 氢原子的解离能明显减小, 表明体系的解氢能力得到增强。电子结构分析表明: Mg_2NiH_4 中存在着较强的 Ni-H 键的作用, 而 Mg-H 键作用相对较弱, 由于 Nb 与 H 的作用大于 Mg 与 H 的作用, 而致 Ni-H 键的作用减弱, 这可能是 Nb 合金化后氢化物稳定性降低的一个原因。

关键词: Nb 合金化 Mg_2Ni ; 第一性原理; 稳定性; 电子结构; 放氢性能

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)02-0386-05

Mg_2Ni 储氢合金因为具有储氢容量高, 质量轻, 成本低的特点, 被看作是最具有应用前景的储氢材料之一, 近年来引起了科技工作者的广泛关注。然而其较高的吸放氢温度和较慢的吸放氢动力学限制了其实际应用。元素取代是改善 Mg_2Ni 储氢性能的一种重要方法, 通过对 Mg 和 Ni 元素的取代, 可以有效地降低 Mg_2Ni 吸放氢温度, 改善合金的吸放氢性能。

Pelletier 等^[1]对 MgH_2-Nb 体系所进行的时间分辨 X 射线散射测试表明, Nb 元素在 H_2 的吸附和解吸过程中起到催化剂的作用, Nb 合金化后的 MgH_2 具有优异的解氢性能。Hong 等^[2]采用重力铸造和旋铸技术制备了 Mg-Ni-Nb₂O₅ 合金, 并进行了吸放氢试验, 结果表明该合金具有相当高的吸放氢速率。这些研究说明 Nb 元素在改善镁基储氢合金吸放氢性能方面起到较好的作用。

近年来, 基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法广泛应用于镁基储氢合金性能的理论研究。周怙武等^[3]对 MgH_2-Nb 体系解氢能力与电子结构进行第一性原理计算, 分析了 Nb 合金化有利于提高 MgH_2 的解氢性能的机理。陈捷狮等^[4]研究了过渡金属(Mn、Fe、Co、Cu)对 Mg_2Ni 氢化物电子结构和热力学稳定性的影响, 发现 Mn、Fe、Co 对 Ni-H 键的影响较小, 而 Cu 的取代则明显削弱了 Ni-H 键的作用, 导致 Mg_2Ni 氢化物的稳定性降低。张健等^[5]对 Cu 合金化 Mg_2Ni 的能量和电

子结构的分析表明 Cu 合金化后 Mg_2Ni 氢化物的解氢能力增强, 其原因在于: Cu 合金化削弱了 Mg-Ni 和 Ni-H 键的作用以及相应原子在低能级区成键电数的减少。这些理论研究揭示了氢化物电子结构对其吸放氢性能的影响, 但目前尚未见 Nb 掺杂 Mg_2Ni 合金及其氢化物的结构和性能的理论研究报道。

本工作采用第一性原理赝势平面波方法, 对 Nb 合金化 Mg_2Ni 的稳定性进行研究, 确定 Nb 掺杂 Mg_2Ni 的最佳取代位置, 并对合金化前后其氢化物的能量和电子结构进行分析, 研究结果期望为设计具有较好的吸放氢动力学性能的储氢合金提供一定的理论指导。

1 模型构建与计算方法

1.1 模型构建

Mg_2Ni 晶体为六方结构^[6], 如图 1a 所示, 其空间群为 $P6_222(No. 180)$, 晶胞参数为 $a=b=0.5205$ nm、 $c=1.3236$ nm、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$; Mg 原子的空间位置为 $6f(0.5, 0, 0.1187)$ 和 $6i(0.16, 0.324, 0)$, Ni 原子的空间位置为 $3b(0, 0, 0.5)$ 和 $3d(0.5, 0, 0.5)$, 研究中采用一个 Nb 原子分别取代了 Mg 原子和 Ni 原子的不同位置。 Mg_2Ni 合金吸氢后首先迅速形成结构不变的 $Mg_2NiH_{0.24}$ ^[7], 在 298 K 下, Mg_2Ni 合金吸氢后形成 Mg_2NiH_4 的单斜结构, 如图 1b 所示, 其空间群为 $C2/c(No.15)$, 晶胞参数为 $a=1.4343$ nm、 $b=0.64038$ nm、 $c=0.64830$ nm、

收稿日期: 2014-02-14

基金项目: 教育部高校博士点基金(20101415110003); 太原市科技计划项目(110153); 山西省高校科技研究开发项目(2010118)

作者简介: 张敏刚, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 太原科技大学材料科学与工程学院先进材料研究所, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6998126, E-mail: am_lab@yeah.net

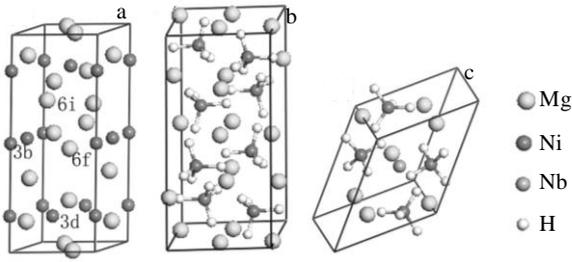


图 1 Mg₂Ni 与 Mg₂NiH₄ 晶胞模型以及 Mg₇NbNi₄H₁₆ 原胞模型
Fig.1 Cell models of Mg₂Ni (a), Mg₂NiH₄ (b) and primitive models of Mg₇NbNi₄H₁₆ (c)

$\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=113.52^\circ$, 单胞有 56 个原子, 其中, 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 1 种独立的位置占据着晶格的 8f 位, H 原子有 4 种独立的位置, 占据着晶格 8f 位^[8]。考虑到 Mg₂NiH₄ 的晶胞模型和计算量, 本研究采用其原胞进行计算, Nb 合金化后的原胞模型如图 1c 所示。

1.2 计算方法

本研究采用基于密度泛函理论(DFT)的 CASTEP (Cambridge serial total energy package)商业软件包^[9]。基于第一性原理赝势平面波方法和周期性边界条件, 晶体波函数由平面波基组^[10]展开, 电子交换关联能函数采用广义梯度近似 GGA 中的 PBE 关系式^[11], 势函数采用倒空间表述的超软(Ultrasoft)赝势^[12]。平面波截断能 E_{cut} 取 340 eV, 采用 Monkhorst-Pack 方法^[13]产生 K 点, Mg₂Ni、Mg₁₁Nb_(6f)Ni₆、Mg₁₁Nb_(6i)Ni₆、Mg₁₂Nb_(3b)Ni₆ 和 Mg₁₂Nb_(3d)Ni₆ 的 K 点网格数为 $6 \times 6 \times 2$, Mg₂NiH₄ 和 Mg₇NbNi₄H₁₆ 的 K 点网格数为 $4 \times 4 \times 4$, H₂ 分子的 K 点取 $3 \times 3 \times 3$ 。采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)方法^[13]对各晶胞模型进行几何优化, 以求得其的局域最稳定结构, 在自洽计算(SCF)时应用 Pulay 密度混合法^[14], 自洽收敛条件设为: 总能量小于 1.0×10^{-5} eV/atom, 每个原子上的力低于 0.3 eV/nm, 公差偏移小于 0.0001 nm, 应力偏差低于 0.05

GPa。所有优化均在最低对称性(P1)下进行。

2 结果与讨论

2.1 Nb 合金化 Mg₂Ni 的结构稳定性

生成焓 ΔH 是不同类型原子从其单质状态生成化合物所释放或吸收的能量^[15]。通常, 对于组成元素相同而结构不同的合金, 合金生成焓 ΔH 是衡量其稳定性的一个重要指标, 若反应的生成焓为负值, 则表示这个反应为放热反应, 且反应放出的热量越多, 生成物的结构越稳定^[16]。合金的生成焓可以表示为生成物与反应物总能量的差值^[17]:

$$\Delta H = \sum_{\text{products}} E_p - \sum_{\text{reactants}} E_r \quad (1)$$

对于包含 x 个 Mg, y 个 Nb, z 个 Ni 的 Mg _{x} Nb _{y} Ni _{z} 晶胞, 生成焓的计算公式可以表示为:

$$\Delta H(\text{Mg}_x\text{Nb}_y\text{Ni}_z) = E(\text{Mg}_x\text{Nb}_y\text{Ni}_z) - xE(\text{Mg}) - yE(\text{Nb}) - zE(\text{Ni}) \quad (2)$$

其中, $E(\text{Mg}_x\text{Nb}_y\text{Ni}_z)$ 表示晶胞的总能量, $E(\text{Mg})$ 、 $E(\text{Nb})$ 、 $E(\text{Ni})$ 分别表示 hcp-Mg、fcc-Ni 和 bcc-Nb 的平均每个原子的能量; x 、 y 、 z 分别表示 Mg、Nb 和 Ni 在 1 个晶胞中的原子个数。Mg、Ni、Nb 单原子能量的计算值分别为: -973.9569、-1354.4129、-1551.6182 eV, 计算求得各晶胞的合金生成焓列入表 1 中, Mg₂Ni 的合金生成焓为 -3.3373 eV, 1 个 Mg₂Ni 晶胞中含有 6 个 Mg₂Ni 单元, 即其生成焓为 -53.6 kJ/mol, 与文献[18]中的 -51.9 kJ/mol 比较接近。Nb 合金化 Mg₂Ni 后的晶胞的生成焓均为负值, 当 Nb 占据 Mg(6i)位置时, 体系具有最负的合金生成焓, 为 -2.6262 eV, 因此 Nb 合金化 Mg₂Ni 最稳定的结构为 Mg₁₁Nb_(6i)Ni₆, 且其稳定性低于 Mg₂Ni, 说明 Nb 的取代降低了 Mg₂Ni 的稳定性, 有利于吸氢反应的进行。

2.2 氢化物结构稳定性

为了从理论上分析 Nb 合金化 Mg₂Ni 后合金的解氢性能, 从化学反应的角度对 Mg₂Ni 合金化前后氢化物的生成焓进行了计算, 进而分析合金化前后体系的

表 1 晶体的平衡晶格参数、晶胞体积、总能及合金形成热

Table 1 Equilibrium lattice constants, cell volume, total energies and formation heat of crystal models

Alloy model	Lattice parameter/ $\times 10^{-1}$ nm			Cell volume/ $\times 10^{-3}$ nm ³	Total energy/eV	Enthalpy of formation/eV
	a	b	c			
Mg ₂ Ni(exp.) ^[6]	5.205	5.205	13.236	310.548	-	-
Mg ₂ Ni(cal.)	5.216	5.216	13.308	312.989	-19817.2977	-3.3373
Mg ₁₁ Nb _(6f) Ni ₆	5.167	5.128	13.412	307.708	-20394.0176	-2.3959
Mg ₁₁ Nb _(6i) Ni ₆	5.195	5.266	13.142	310.354	-20394.2479	-2.6262
Mg ₁₂ Nb _(3b) Ni ₆	5.051	5.374	13.766	329.881	-20011.7916	-0.6258
Mg ₁₁ Nb _(3d) Ni ₆	5.359	5.053	13.811	329.555	-20012.0161	-0.8503
Mg ₂ NiH ₄ (exp.) ^[8]	7.854	7.854	6.483	272.996	-	-
Mg ₂ NiH ₄ (cal.)	7.900	7.900	6.520	278.056	-13469.6833	-
Mg ₇ NbNi ₄ H ₁₆	7.606	7.606	6.395	265.498	-14045.7473	-

稳定性。

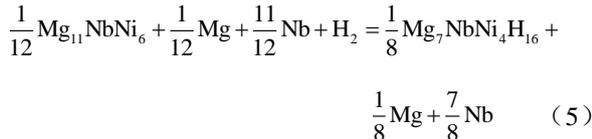
Mg₂Ni 合金的吸氢反应方程式如下^[19]:



因此, Mg₂NiH₄ 的生成焓ΔH 可表示如下:

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

采用 Nb 取代晶胞中一个 Mg 原子后, Mg₂Ni 的吸氢反应方程式可表示为:



由此可将 Mg₇NbNi₄H₁₆ 生成焓ΔH 的表达式表示为:

$$\Delta H(\text{Mg}_7\text{NbNi}_4\text{H}_{16}) = \frac{1}{8}E(\text{Mg}_7\text{NbNi}_4\text{H}_{16}) + \frac{1}{24}E(\text{Nb}) - \frac{1}{12}E(\text{Mg}_{11}\text{NbH}_{16}) - \frac{1}{24}E(\text{Mg}) - E(\text{H}_2) \quad (6)$$

将表 1 中数据代入公式, 其中 H₂ 分子的能量计算值为-31.6220 eV, 求得 Mg₂NiH₄ 的生成焓为-62.3 kJ/mol, 与实验值 -64.0 kJ/mol^[20] 较吻合, 而 Mg₇NbNi₄H₁₆ 的生成焓为-48.8 kJ/mol, 从能量的角度说明 Nb 的添加能有效的降低 Mg₂NiH₄ 的结构稳定性, 有利于放氢反应的进行。

2.3 氢化物的解离能

为了比较 Nb 取代 Mg 原子前后体系的放氢性能, 计算了 Mg₂NiH₄ 和 Mg₇NbNi₄H₁₆ 晶胞中 Ni 原子周围解离出最近邻的 2 个 H 原子所需要的能量:

$$\Delta E = E(\text{Mg}_7\text{MNi}_4\text{H}_{14}) - E(\text{Mg}_7\text{MNi}_4\text{H}_{16}) + E(\text{H}_2), (M = \text{Mg}, \text{Nb}) \quad (7)$$

结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出, Nb 取代 Mg₂NiH₄ 中 1 个 Mg 原子后, 氢原子的解离能明显减小, 这说明 Nb 原子的取代可以提高 Mg₂NiH₄ 的放氢性能。

2.4 态密度

为了进一步研究 Nb 合金化对 Mg₂Ni 氢化物体系解氢能力的影响, 对合金氢化物的总态密度及相应原子的分态密度进行了计算, 结果如图 2 所示。由 Mg₂NiH₄ 的态密度图看出, 在费米能级以下, 总态密度主要由 3 个

成键峰构成, 其中-9.1~-6.2 eV 范围内, 总态密度主要由 Mg(s)、Ni(s)和 H(s)轨道的电子贡献;-6.2~-3.2 eV 范围内, 总态密度主要由 Mg(p)、Ni(p)及 H(s)轨道的电子贡献;-2.7~0 eV 范围内的总态密度则主要由 Mg(s)、Mg(p)、Ni(d)及 H(s)贡献。Nb 合金化后, 体系总态密度的各成键峰都向深势阱方向移动, 且各峰的峰值均有所降低, 其主要特点如下: (1) 在-10.2~-7.4 eV 范围内, 峰值由 5.19 个电子状态/eV 降低为 4.88 个电子状态/eV; (2) 在-7.4~-4.1 eV 范围内, 成键峰加入了 Nb(d)轨道电子的影响, 峰值由 13.43 个电子状态/eV 降低为 12.86 个电子状态/eV, 且在该区域内, 由于 Nb(d)轨道电子的作用, Ni(d)与 H(s)的重叠区域明显减少, 说明 Ni 与 H 的相互作用减弱; (3) 在-4.1~-0.8 eV 范围内, 成键峰加入了 Nb(d)轨道的影响, 峰值由 27.45 个电子状态/eV 降低到 26.21 个电子状态/eV。由于成键电子数的减少表明其价电子间的相互作用减弱, 较少的成键电子位于低能级区, 导致整个体系的稳定性降低^[21,22]。因此, Nb 合金化后, 氢化物体系的结构稳定性降低, 解氢更容易进行。

2.5 电荷密度和电荷分布

Takahashi 等^[23]通过 DV-Xa 法对 Mg₂NiH₄ 团簇模型进行研究时发现, 在氢化物中, Ni-H 键为共价键, Mg-H 键为离子键, 并且 Ni-H 之间存在较强的相互作用, 得出 Mg₂NiH₄ 放氢困难的一个主要原因是 Ni-H

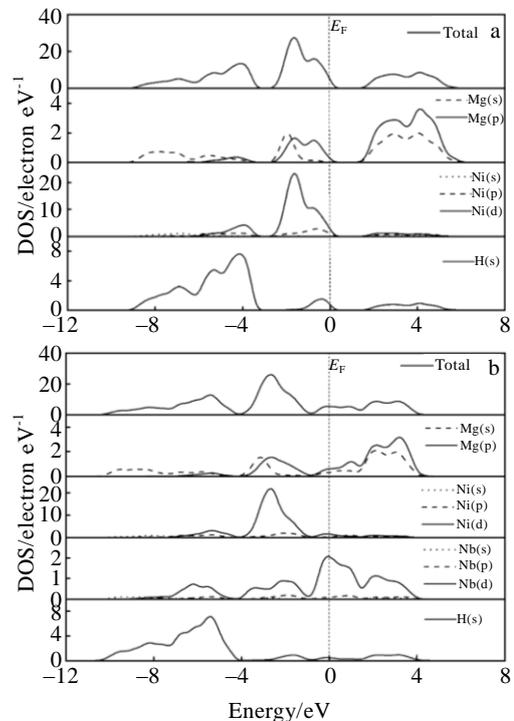


图 2 Mg₂NiH₄ 与 Mg₇NbNi₄H₁₆ 的总态密度图和分波态密度图
Fig.2 Total and partial density of states of Mg₂NiH₄ (a) and Mg₇NbNi₄H₁₆ (b)

表 2 Mg₇MNi₄H₁₆ (M=Mg, Nb) 氢化物解离能的计算值
Table 2 Calculated dissociated energies of Mg₇MNi₄H₁₆ (M=Mg, Nb)

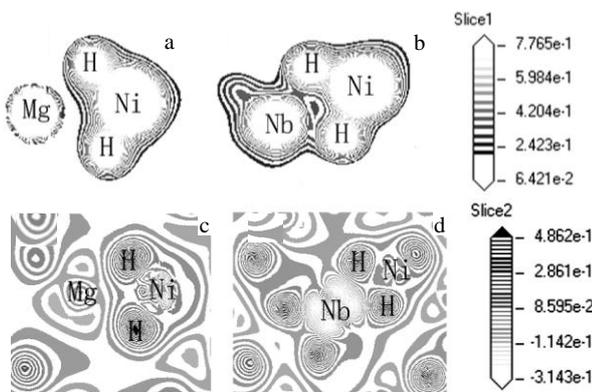
M	E(Mg ₇ MNi ₄ H ₁₄)/eV	E(Mg ₇ MNi ₄ H ₁₆)/eV	ΔE/eV
Mg	-13436.0925	-13469.6833	1.9688
Nb	-14013.1747	-14045.7473	0.9506

表3 Mg₂NiH₄和 Mg₇NbNi₄H₁₆中 NiH₄基团的单位键长电荷布居

Table 3 Unit bond length charge population of NiH ₄ in Mg ₂ NiH ₄ and Mg ₇ NbNi ₄ H ₁₆				
	Ni-H1	Ni-H2	Ni-H3	Ni-H4
Mg ₂ NiH ₄	0.5238	0.6647	0.6048	0.6862
Mg ₇ NbNi ₄ H ₁₆	0.4972	0.4907	0.4641	0.6998

键的强相互作用。表3为Nb取代前后NiH₄四面体单元中各个Ni-H键的单位键长Mulliken布居数,从中可以看出,取代后NiH₄单元中的Ni-H键的Mulliken布居数基本上都减小了,表明掺杂后Ni与H的共价作用减弱了,使合金更容易脱氢。

通过分析电荷密度分布,可以了解固体晶胞中原子间的成键情况、电荷分布等^[24]。图3分别列出了Mg₂NiH₄与Mg₇NbNi₄H₁₆的电荷等密度图及差分电荷密度图,所选平面为掺杂原子位置及其最近邻的H原子和Ni原子组成的平面。从电荷密度图3a和3b看出,在Mg₂NiH₄中,Mg原子与H原子的电子云重叠并不明显,而Ni原子和H原子的电子云则有着较大的重叠,说明Ni原子和H原子之间有着较强的相互作用。Nb原子取代Mg原子后,Nb原子与H原子有了一定的电子云重叠,而Ni原子和H原子之间电子云的重叠减小。进一步分析差分电荷密度图3c和3d得出,当Nb原子取代Mg原子后,取代原子周围电荷出现了很大的变化,Nb原子和H原子之间出现了一定量的电荷聚集,结合态密度图,这部分电荷是来自Nb(d)和H(s)轨道的作用,而Ni和H之间的电子转移减弱,说明加入Nb原子后,H原子的电子云更加偏向于Nb原子,而使Ni原子和H原子的作用减弱,这与电荷布居的分析结果一致。

图3 Mg₂NiH₄与 Mg₇NbNi₄H₁₆的电荷等密度图及差分电荷密度图Fig.3 Total electron density map (a, b) and difference electron density map (c, d) of Mg₂NiH₄ and Mg₇NbNi₄H₁₆

3 结论

1) 合金生成焓的计算表明,当Nb占据Mg₂Ni中Mg(6i)位置时,晶胞的结构最为稳定。

2) Nb合金化降低了Mg₂Ni氢化物的稳定性,氢原子的解离能明显减小,体系解氢能力得到增强。

3) Nb合金化后氢化物稳定性降低的原因在于:Nb与H的相互作用大于Mg与H的相互作用,从而削弱了氢化物中Ni-H间的成键作用。

参考文献 References

- [1] Pelletier J F, Sutton M, Schulz R *et al. Phys Rev B*[J], 2001, 63: 052 103
- [2] Hong S H, Kwon S N, Bae J S *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(4): 1944
- [3] Zhou Dianwu(周惦武), Zhang Jian(张健), Xu Shaohua(徐少华) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2010, 68(10): 955
- [4] Chen Jieshi(陈捷狮), Zeng Han(曾含), Wang Lu(王路) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(1): 1448
- [5] Zhang Jian(张健), Zhou Dianwu(周惦武), Peng Ping(彭平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(8): 1337
- [6] Darriet B, Soubeyroux J L, Pezat M. *Less-Common Met*[J], 1984, 103(1): 153
- [7] Noreus D, Werner P. *Acta Chem Scand A*[J], 1982, 36(10): 874
- [8] Zolliker P, Yvon K, Jorgensen J *et al. Inorg Chem*[J], 1986, 25(20): 3590
- [9] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2002, 4(11): 2717
- [10] Kresse G, Joubert D. *Phys Rev B*[J], 1999, 59: 1758
- [11] Marlo M, Milman V. *Phys Rev B*[J], 2000, 62: 2899
- [12] Vanderbilt D. *Phys Rev B*[J], 1990, 41: 7892
- [13] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*[J], 1976, 13: 5188
- [14] Hammar B, Hansen L B, Norkov J K. *Phys Rev B*[J], 1999, 59: 7413
- [15] Min Ting(闵婷), Gao Yimin(高义民), Li Yefei(李烨飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 271
- [16] Li S L, Wang P, Chen W *et al. J Alloy Compd*[J], 2009, 485(1-2): 867
- [17] Broedersz C P, Gremaud R, Dam B *et al. Phys Rev B*[J], 2008, 77(2): 24 204
- [18] Kubaschewski O, Alcock C B. *International Series on*

- Materials Science and Technology*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1979: 495
- [19] Reilly J J, Wiswall R H. *Inorg Chem*[J], 1968, 7(11): 2254
- [20] Selvam, Viswanathan B, Swamy C S *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 1988, 13(2): 87
- [21] Nylen J, Garcia F J, Mosel B D *et al. Solid State Sci*[J], 2004, 6(1): 147
- [22] Vakhney A G, Yaresko A N, Antonov V N *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2001, 26(5): 453
- [23] Takahashi Y, Yukawa H, Morinaga M. *J Alloy Compd*[J], 1996, 242(1-2): 98
- [24] Du Xiaoming(杜晓明), Li Wuhui(李武会), Wu Erdong(吴二东). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(6): 1215

First-Principles Investigation on Energies and Electronic Structures of Nb Alloying Mg₂Ni and Its Hydrides

Zhang Min'gang, Liang Zhibin, Yan Shijian, Gong Changwei, Sun Gang
(Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The energies and electronic structures of Nb alloying Mg₂Ni and the corresponding hydrides were investigated by the first-principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory. The results of the formation enthalpy show that when Nb atom occupies the Mg(6i) lattice sites, the structure of Mg₂Ni has the highest structure stability. The further analysis of the hydrides shows that Nb alloying significantly decreases the stability of the hydrides and the dissociated energies of H atoms, indicating that Nb alloying benefits the improvement of the dehydrogenating properties of Mg₂Ni hydrides. Analysis of the electronic structures suggests that Ni-H bond is stronger than the Mg-H bond in Mg₂NiH₄ phase. The Ni-H bond is weakened because the interaction between Nb and H is stronger than the interaction between Mg and H. This may be one of the reasons of decreasing structure stability of the hydrides.

Key words: Nb alloying Mg₂Ni; first-principles; stability; electronic structures; dehydrogenating properties

Corresponding author: Zhang Min'gang, Ph. D., Professor, Institute of Advanced Materials, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6998126, E-mail: am_lab@yeah.net