

# 第一性原理计算 $MAlH_4$ ( $M = Na, K$ ) 的 结构和弹性性质\*

侯榆青<sup>1)†</sup> 张小东<sup>1)2)</sup> 姜振益<sup>2)</sup>

1) (西北大学电子系, 西安 710069)

2) (西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

(2009 年 10 月 22 日收到; 2009 年 12 月 4 日收到修改稿)

基于密度泛函理论研究并比较了两种储氢材料  $NaAlH_4$  和  $KAlH_4$  的晶格参数, 弹性性质和电子结构. 计算结果表明  $NaAlH_4$  和  $KAlH_4$  都是绝缘体, Al—H 之间是共价键,  $M$  ( $M = Na, K$ ) 与  $AlH_4$  之间是离子键.  $NaAlH_4$  和  $KAlH_4$  的弹性常数都比较小而且  $NaAlH_4$  的弹性常数要大于  $KAlH_4$  的弹性常数, 对此给予了解释.

**关键词:** 配位金属氢化物, 电子结构, 弹性性质

**PACC:** 7115H, 3120R, 6220D

## 1. 引 言

氢能源的开发的一个重要环节是氢的储存, 目前配位金属氢化物作为一种储氢密度高、安全性好的储氢材料得到了广泛的关注. 但是这些材料存在一个普遍的缺点是无法可逆的储氢. 1997 年 Bogdanovic 和 Schwickardi<sup>[1]</sup> 报道了他们成功的实现  $NaAlH_4$  的可逆储氢, 这个重大的发现使得配位金属氢化物作为储氢材料立即得到了大量的研究. 目前国内外很多小组都在此领域给出了实验上、理论上的研究结果. 实验上研究的主要焦点在于提高吸/放氢的动力学性能; 降低反应温度; 减少循环过程中氢的损失以及开发新的储氢材料. 理论上主要方向有计算材料的基本性能; 研究催化剂的作用机理; 探索新的有效的催化剂等.

配位金属氢化物中  $MBH_4$  和  $MAlH_4$  引起了特别的注意, 原因在于其较高的储氢密度. 其中  $LiBH_4$  储氢密度甚至达到了 19.6 wt%.  $MXH_4$  ( $X = B, Al$ ) 的结构虽然不同, 但是成键方式很类似, 其他人的研究<sup>[2-4]</sup> 和我们的结果都证实了这一点.  $X-H$  形成正四面体或者扭曲的四面体结构,  $X-H$  之间是共价键,  $XH_4$  四面体结构与  $M$  之间则形成离子键结

构. 而  $MXH_4$  体系的弹性性质却少有研究, 目前实验上只有 Chernyshov 等人<sup>[5]</sup> 给出了  $NaBH_4$  的弹性常数. 理论上小组通过状态方程的拟合给出了  $MXH_4$  的体弹性模量<sup>[4,6-8]</sup>, 周晶晶等人<sup>[9]</sup> 钒基固溶体储氢材料的弹性常数, 但是给出了除了我们给出了  $NaBH_4$ ,  $NaAlH_4$  的弹性常数<sup>[10]</sup> 外没有其他关于配位金属氢化物的类似研究.

本文在基于密度泛函理论基础上研究了  $MXH_4$  ( $X = B, Al$ ) 的晶格结构、电子结构和弹性性质, 为之后所进行的催化剂的储氢机理研究提供必要的材料基本性质的知识.

## 2. 计算方法

本文的计算是在基于密度泛函理论的软件包 VASP<sup>[11,12]</sup> 中完成的. 其中赝势采用了 projected augmented wavefunction (PAW) 赝势, 波函数动能截断能取 600 eV ( $NaAlH_4$ ), 800 eV ( $KAlH_4$ ).  $K$  点采样选取采用 Monkhorst-Pack 方案, 其中  $NaAlH_4$  为  $10 \times 10 \times 4$ ,  $KAlH_4$  为  $7 \times 11 \times 8$ . 交换关联函数采用 GGA/PW91 处理. 结构优化采用的是 conjugate gradient (CG) 算法, 对体系的总能和作用在原子上 Hellmann-Feynman 力进行了最小化处理. 在优化好

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10647008, 50971099), 陕西省教育厅项目 (批准号: 09JK752) 资助的课题.

† E-mail: houyuqin@nwu.edu.cn or imphy@nwu.edu.cn

的结构基础上计算电子结构以及通过对晶格添加不同的微扰计算不同的弹性常数.

$\text{NaAlH}_4$  在常温常压下属于四方晶系,空间群为  $I41/a(88)$ .  $\text{KAlH}_4$  在常温常压下属于立方晶系,空间群是  $Pnma$  (#62).  $\text{MAlH}_4$  的 Wyckoff 坐标见表 1. 的计算模型采用了与其他小组<sup>[4,7]</sup>一样的模型,见图 1.

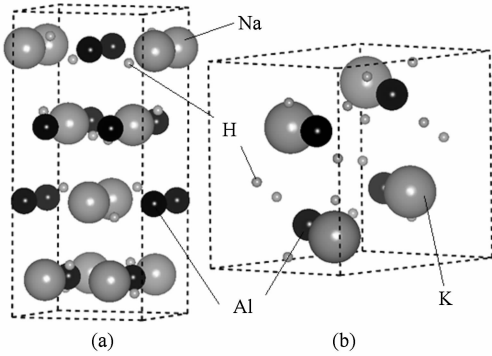


图 1  $\text{MXH}_4$  ( $X = \text{B}, \text{Al}$ ) 的晶格结构 (a)  $\text{NaAlH}_4$ ; (b)  $\text{KAlH}_4$

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 晶格结构

在建好的模型基础上我们采用 CG 算法对结构进行了优化,优化后的结果见表 1. 所有计算结果与实验值符合很好,误差在 1% 以内. 这证明了我们的结果的可靠性. 之前的工作证明了结构优化结果的好坏直接决定了之后弹性常数的结果的可靠性,因此,我们的结果也保证了弹性常数和电子结构的可靠性. 从图 2 中发现虽然  $\text{NaAlH}_4$  和  $\text{KAlH}_4$  的空间群不一样,但是其基本结构是类似的. 都是 1 个 Al 原子与 4 个 H 原子形成扭曲的四面体结构,  $M$  ( $\text{Na}, \text{K}$ ) 原子与  $\text{AlH}_4$  四面体结合,形成了  $\text{MAlH}_4$  的基本骨架. 事实上,其他的配位金属化合物也是此类的结构. 他们的区别在于  $\text{XH}_4$  四面体扭曲的程度不一样以及  $\text{XH}_4$  与  $M$  之间的空间排布不同.

表 1  $\text{MXH}_4$  ( $X = \text{B}, \text{Al}$ ) 的晶格常数  $a$  ( $\text{\AA}$ ) 和原子位置

	晶格常数/ $\text{\AA}$		原子位置(分数坐标)	
	计算	实验 <sup>a)</sup>	计算	实验 <sup>a)</sup>
$\text{NaAlH}_4$	$a = 5.0027$	$a = 4.9801$	$\text{Na}(0,0.25,1/8)$	$\text{Na}(0,0.25,1/8)$
	$c = 11.1033$	$c = 11.1483$	$\text{Al}(0,0.25,5/8)$	$\text{Al}(0,0.25,5/8)$
			$\text{H}(0.2653,0.3589,0.5810)$	$\text{H}(0.2372,0.3869,0.5456)$
$\text{KAlH}_4$	$a = 8.8408$	$a = 8.8140$	$\text{K}(0.1779,0.2500,0.1623)$	$\text{K}(0.1778,0.25,0.1621)$
	$b = 5.8695$	$b = 5.8190$	$\text{Al}(0.5665,0.25,0.8175)$	$\text{Al}(0.5663,0.25,0.8184)$
	$c = 7.4005$	$c = 7.3310$	$\text{H1}(0.4038,0.25,0.9178)$	$\text{H1}(0.4034,0.25,0.9184)$
			$\text{H2}(0.7051,0.25,0.9613)$	$\text{H2}(0.7055,0.25,0.9623)$
			$\text{H3}(0.4195,0.9769,0.3111)$	$\text{H3}(0.4194,0.9810,0.3127)$

a) 来自于文献[13]的实验值;b)来自于文献[14]的实验值.

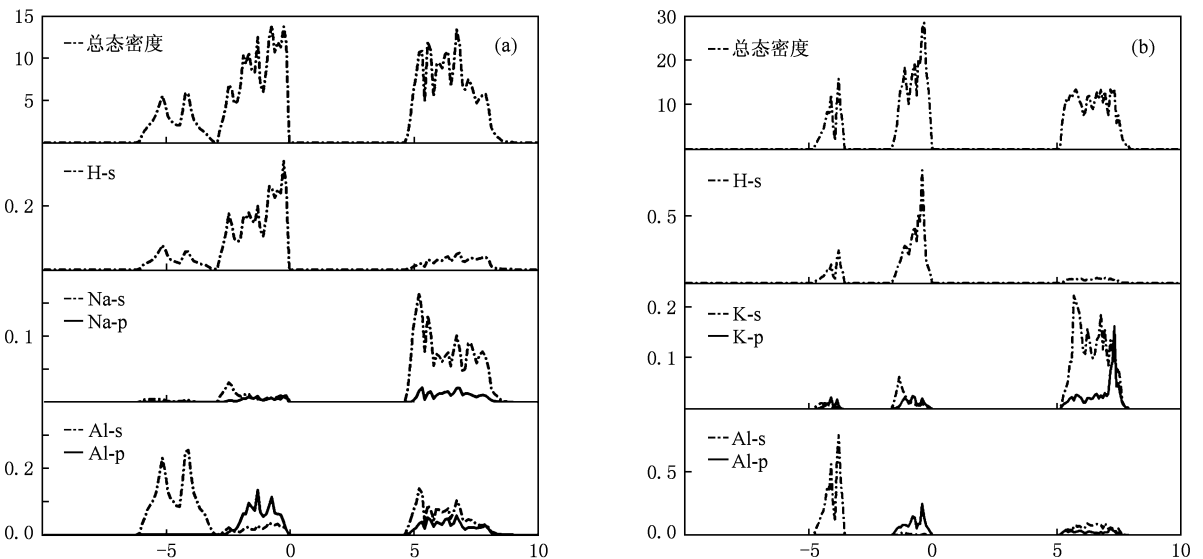


图 2  $\text{NaAlH}_4, \text{KAlH}_4$  态密度 ( $\text{K}, \text{Al}, \text{H}$  虚线为  $s$  态, 实线为  $p$  态) (a)  $\text{NaAlH}_4$ ; (b)  $\text{KAlH}_4$  Na

### 3.2. 电子结构

$NaAlH_4$  和  $KAlH_4$  的总态密度 (DOS) 与分波态密度 (PDOS) 见图 2. 对于  $NaAlH_4$ , 我们发现价带主要 H-s 态和 Al-s 态组成. 而在导带区则几乎没有 H, Al 的贡献, 主要是由 Na-s 态组成. 这表明 Na 是  $NaAlH_4$  体系的主要电子贡献者. 而 H-s 与 Na-s, Na-p 分别在价带中低能区和高能区的态密度高度重合表明了 Al—H 之间形成了很强的共价键. 这个结论也符合配位金属氢化物的一般规律, 即在  $MXH_4$  中 X—H 形成强的共价键,  $M—XH_4$  之间形成离子键. 能隙为 4.8 eV, 和 Peles<sup>[3]</sup> 的结果 (4.9 eV) 非常接近. 需要注意的是一般来说 DFT 的结果都会低估能隙值, 但是即使从 DFT 的结果来看,  $NaAlH_4$  也是一种宽禁带的绝缘体材料.

对于  $KAlH_4$ , 发现总的态密度和  $NaAlH_4$  的态密度图很类似, 差别在于能隙的大小 ( $KAlH_4$  是 5.2 eV, 而  $NaAlH_4$  是 4.8 eV) 以及价带的分布区域不

同.  $KAlH_4$  的价带分布于 -4.7 到 -3.6 eV 和 -1.6 到 0 eV. 而  $NaAlH_4$  则是从 -6.1 eV 一直到 0 eV 的连续分布. 价带与导带的组成上  $KAlH_4$  和  $NaAlH_4$  很相似, K-s 和 K-p 组成了  $KAlH_4$  的导带, H-s 和 Al-s, Al-p 组成了  $KAlH_4$  的价带. 这表明  $KAlH_4$  和  $NaAlH_4$  在成键方式上是很类似的.

### 3.3. 弹性性质

$NaAlH_4$  在常温常压下属于四方晶系, 空间群为  $I4_1/a$  (#88). 有对称性分析得知有 6 个独立弹性常数  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$ . 而  $KAlH_4$  在常温常压下属于立方晶系, 空间群是  $Pnma$  (#62). 有 9 个独立分量  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$ . 计算弹性常数所采取的方法在文献 [15] 中有详细的说明. 此方法也成功的在其他体系中得到了应用<sup>[16,17]</sup>. 对于弹性模量和切变模量, 采用 Hill 的方案, 即 Voigt 和 Reuss 的方案算术平均值为

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}), \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (2)$$

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 2(S_{12} - S_{13} - S_{23})}, \quad (3)$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})}, \quad (4)$$

而 Hill 的弹性模量和切变模量为

$$B = \frac{1}{2}(B_R + B_V), G = \frac{1}{2}(G_R + G_V). \quad (5)$$

计算得到的弹性常数和弹性模量、切变模量列于表 2. Vajeeston 等人<sup>[4,7]</sup> 通过拟合状态方程的方法得到了  $MXH_4$  ( $X = B, Al$ ) 的弹性模量, 我们的结果和 Vajeeston 等人的结果很相似. 从弹性常数的数量级上看,  $MXH_4$  类的储氢材料弹性常数比金属氢化物 (e. g.  $MgH_2$ ) 要小得多. 原因在于  $MXH_4$  类的储氢材料的基本结构都是 X—H 形成共价键,  $M—XH_4$  之间形成离子键. 而这离子键的强度要比共价键的强度弱得多. 在金属氢化物中, 金属原子与 H 原子之间形成了很强的共价键. 因此导致  $MXH_4$  的弹性常数要比金属氢化物的弹性常数小得多.

从材料的  $B/G$  可以了解材料延展性和脆性. 一般来说,  $B/G$  值越大表明材料延展性越好. 区分延

表 2  $MXH_4$  ( $X = B, Al$ ) 弹性常数、弹性模量、切变模量和泊松比

	$NaAlH_4$	$KAlH_4$
$C_{11}/GPa$	39.7 <sup>a)</sup>	22.2
$C_{12}/GPa$	10.6 <sup>a)</sup>	10.2
$C_{13}/GPa$	5.0 <sup>a)</sup>	2.6
$C_{22}/GPa$		15.5
$C_{23}/GPa$		2.2
$C_{33}/GPa$	40.8 <sup>a)</sup>	28.9
$C_{44}/GPa$	9.5 <sup>a)</sup>	9.6
$C_{55}/GPa$		11.8
$C_{66}/GPa$	13.5 <sup>a)</sup>	16.5
$B$	16.4 <sup>a)</sup> (19.3 <sup>b)</sup> )	10.8 (10.3 <sup>c)</sup> )
$G$	13.1 <sup>a)</sup>	11.02
$B/G$	1.25 <sup>a)</sup>	0.98
$\nu$	0.18 <sup>a)</sup>	0.12

a) 来自于文献 [10] 的密度泛函结果; b) 来自于文献 [7] 的密度泛函结果; c) 来自于文献 [3] 的泛函结果.

展性与脆性的  $B/G$  值为 1.75. 我们的结果表明  $\text{NaAlH}_4$  和  $\text{KAlH}_4$  都属于脆性材料.

通过比较  $\text{NaAlH}_4$  和  $\text{KAlH}_4$  的弹性常数发现  $\text{NaAlH}_4$  的弹性常数 (除了  $C_{44}, C_{55}, C_{66}$ ) 要比  $\text{KAlH}_4$  的弹性常数大.  $C_{11}, C_{22}, C_{33}$  表征了  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  方向的化学键的强度, 因此我们的结果表明  $\text{NaAlH}_4$  在三个主轴方向上化学键强度要大于  $\text{KAlH}_4$  相应方向上化学键强度.  $B, G$  表征了晶体抗压缩和切向应力的强度, 发现  $\text{NaAlH}_4$  的  $B, G$  也大于  $\text{KAlH}_4$  的值. 事实上, 虽然 Vajeeston 等人<sup>[6]</sup> 没有在他们的文章中没有解释, 但是他们的计算已经表明在  $\text{MBH}_4$  中  $M$  随着第一主族从上往下看, 其相应的弹性模量一直在减小. 我们的研究表明  $\text{MAIH}_4$  也有此规律. 弹性模量作为晶体中化学键强度的宏观表现, 应该可以由  $\text{MXH}_4$  中化学键的改变而解释. 但是,  $\text{MAIH}_4$  的晶格结构变化很大, 导致这样的分析很困难. 但是, 可以发现, 不同的  $\text{MAIH}_4$  的体积是不同的, 而化学键构成很类似 (都是  $X-H$  共价键,  $M-XH_4$  离子键), 这样不同的体积还是可以反映出弹性模量的变化趋势的. 目前的计算结果, 包括我们这里的数据和 Vajeeston 等人的结果, 都支持这个结论.

泊松比  $\nu$  反映了单轴变形时体积的改变大小.

$N=0.5$  说明没有体积变化. 泊松比  $\nu$  可由  $B, G$  计算得到

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (6)$$

计算得到的泊松比  $\nu$  列于表 2. 发现  $\text{NaAlH}_4$  和  $\text{KAlH}_4$  的泊松比  $\nu$  都小 0.25, 而  $\nu$  小于 0.25 则说明材料中原子间作用力是非中心力<sup>[15]</sup>. 从泊松比  $\nu$  的大小来看, 我们可以知道  $\text{NaAlH}_4$  和  $\text{KAlH}_4$  在单轴变形时体积会发生较大变化, 而且  $\text{NaAlH}_4$  的这种同种要比  $\text{KAlH}_4$  明显的多.

## 4. 结 论

基于密度泛函理论计算了  $\text{NaAlH}_4$  和  $\text{KAlH}_4$  的晶格结构、电子结构和弹性性质. 计算结果表明,  $\text{NaAlH}_4$  和  $\text{KAlH}_4$  都是宽禁带的绝缘体,  $\text{Al}-\text{H}$  之间形成了很强的共价键,  $\text{Na}$  (或  $\text{K}$ )— $\text{AlH}_4$  之间形成了离子键.  $\text{Na}$  (或  $\text{K}$ ) 成为电子的主要贡献者. 从  $\text{NaAlH}_4$  和  $\text{KAlH}_4$  的弹性常数的变化趋势中我们发现  $\text{MAIH}_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 中随着  $M$  自上而下, 弹性常数会依次变小, 我们发现这个规律可以归结与  $\text{MAIH}_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 的体积依次变小而引起的.

- [1] Bogdanovic B and Schwichardi M 1997 *J. Alloys Comp.* **153** 1
- [2] Kazutoshi M, Nokubo O, Shin-ichi T 2004 *Phys. Rev. B* **69** 245120
- [3] Peles A, Alford J A, Zhu M, Li Y, Chou M Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165105
- [4] Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H 2005 *J. Alloys Comp.* **404-406** 377
- [5] Chernyshov D, Bosak A, Dmitriev V, Filinchuk Y, Hagemann H Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 172104
- [6] Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H 2005 *J. Alloys Comp.* **387** 97
- [7] Vajeeston P, Ravindran P, Vidya R, Fjellvåg H, Kjekshus A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2257
- [8] Vajeeston P, Ravindran P, Vidya R, Fjellvåg H, Kjekshus A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 212101
- [9] Zhou J J, Chen Y G, Wu C L, Pang L J, Zheng X, Gao T 2009 *Aata Phys. Sin.* **58** 7044 (in Chinese) [周晶晶、陈云贵、吴朝玲、庞立娟、郑欣、高涛 2009 物理学报 **58** 7044]
- [10] Zhang X D, Jiang Z Y, Hou Y Q, Li L S 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 275401
- [11] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** R6726
- [12] Kresse G and Furthmuller 1996 *J. Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [13] Hauback B C, Brinks H W, Jensen C M, Maeland A J 2003 *J. Alloys Comp.* **358** 142
- [14] Bastide J P, Claudy P, Letdffe J M, Hajri J E 1987 *Rev. Chim. Miner.* **24** 248
- [15] Ravindran P, Lars Fast, Korzhavyi P A, Johansson B 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891
- [16] Li X F, Peng W M, Shen X M, Ji G F, Zhao P 2009 *Aata Phys. Sin.* **58** 2660 (in Chinese) [李晓凤、彭卫民、申筱濛、姬广富、赵峰 2009 物理学报 **58** 2660]
- [17] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Aata Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜、宋仁伯、孙翰英、杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]

# First-principles calculation of structure, electronic and elastic properties of $MAIH_4$ ( $M = Na, k$ ) \*

Hou Yu-Qing<sup>1)†</sup> Zhang Xiao-Dong<sup>1)2)</sup> Jiang Zhen-Yi<sup>2)</sup>

1) (*Department of Electronic, Northwest University, Xi'an 710069, China*)

2) (*Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China*)

(Received 22 October 2009; revised manuscript received 4 December 2009)

## Abstract

We have calculated the structure, electronic and elastic properties of  $MAIH_4$  ( $M = Na, K$ ) based on density functional theory. We found both  $NaAlH_4$  and  $KAlH_4$  are insulators and are characterized by Al—H covalent bond and  $M—AlH_4$  ionic bond. The elastic constants are small compared with those of other compounds (e. g  $MgH_2$ ) and decrease in the  $MAIH_4$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) series. We explain this phenomenon according to the volume change of  $MAIH_4$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) .

**Keywords:** complex hydrides, electronic structure, elastic properties

**PACC:** 7115H, 3120R, 6220D

\* Project supported by National Science Foundation of China (Grant Nos. 10647008, 50971099), the Program of Shaanxi Province Office of Educatio, China (Grant No. 09JK752).

† E-mail: hoyuqin@nwu.edu.cn or imphy@nwu.edu.cn