

高压下NaBH₄和NaBH₆的电子能带和声子结构的第一性原理计算研究

化一茹¹, 吴思璇², 李斌^{2,3,4}, 柏衍¹, 郝晓峰¹, 侯宇¹, 陈伟^{2,3}, 程杰^{2,3}, 刘胜利^{2,3}

¹南京邮电大学电子与光学工程学院, 江苏 南京

²南京邮电大学理学院, 江苏 南京

³江苏省新能源技术工程实验室, 江苏 南京

⁴南京大学固体微结构国家实验室, 江苏 南京

Email: libin@njupt.edu.cn

收稿日期: 2020年12月28日; 录用日期: 2021年1月29日; 发布日期: 2021年2月5日

摘要

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法和基于进化算法的晶体结构搜索, 研究了配位型储氢材料NaBH₄和NaBH₆在高压下的结构相变, 讨论了高压稳定相的电子能带结构和晶格动力学性质。高压下的NaBH₄表现出绝缘特征, 其带隙约为5 eV, 与金刚石的带隙宽度接近, 为超宽带隙(UWBG)材料。随着H比例的提高, 高压下的NaBH₆显示出金属性, 表明高压下的NaBH_n材料可通过H含量来调制绝缘-金属转变。声子谱的计算还表明, 该系列材料具有高达约1000 cm⁻¹ (约30 THz)的声子带隙, 可作为潜在的声子晶体材料用于调制太赫兹频段弹性波的传播。

关键词

储氢材料, 相变, 晶格结构, 第一性原理计算

First-Principles Calculation on Electronic Band Structure and Phonon Structure for NaBH₄ and NaBH₆ at High Pressures

Yiru Hua¹, Sixuan Wu², Bin Li^{2,3,4}, Yan Bai¹, Xiaofeng Hao¹, Yu Hou¹, Wei Chen^{2,3}, Jie Cheng^{2,3}, Shengli Liu^{2,3}

¹College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing Jiangsu

²School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing Jiangsu

³New Energy Technology of Jiangsu Province, Nanjing Jiangsu

文章引用: 化一茹, 吴思璇, 李斌, 柏衍, 郝晓峰, 侯宇, 陈伟, 程杰, 刘胜利. 高压下 NaBH₄ 和 NaBH₆ 的电子能带和声子结构的第一性原理计算研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2021, 10(1): 1-8. DOI: 10.12677/cmp.2021.101001

⁴National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing Jiangsu
Email: libin@njupt.edu.cn

Received: Dec. 28th, 2020; accepted: Jan. 29th, 2021; published: Feb. 5th, 2021

Abstract

First-principles calculation method based on density functional theory and crystal structure search based on evolutionary algorithm was used to study the structural phase transition of hydrogen storage materials NaBH_4 and NaBH_6 under high pressures. We discussed the electronic energy of the stable phase, band structure and lattice dynamics properties. NaBH_4 shows insulation characteristics, and its band gap is about 5 eV, which is close to the band gap width of diamond, and is an ultra-wide band gap (UWBG) material. With the increase of H ratio, NaBH_6 shows metallicity, indicating that NaBH_n material can be modulated by the H content to realize the insulator-metal transition. The calculation of the phonon spectrum also shows a phonon band gap of up to about 1000 cm^{-1} ($\sim 30 \text{ THz}$), which can be used as a potential phononic crystal material to modulate the propagation of terahertz elastic waves.

Keywords

Hydrogen Storage Materials, Phase Transition, Lattice Structure, First-Principles Calculation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于工业和人口的快速发展,传统能源正以更快的速度枯竭。近年来,对清洁能源的需求不断扩大,对能源的研究已经集中在可再生和可持续的能源上。氢是宇宙中最丰富的元素,被认为是取之不尽、用之不竭的能源。氢能受到人们欢迎的原因除了无污染、储量丰富外,还有可存储、可运输、可再生、高热值等优点[1] [2] [3]。氢能正成为主宰未来世界的新能源,对它的制取、存储、运输的研究有着重要意义,其中氢能的存储尤其重要[4]。氢能的存储需要载体,这些载体必须是具有“可存储”特性的物质,因而储氢材料的研究和开发是非常有意义的课题[5]。

近年来,固态储存技术引起了研究人员的兴趣。目前的固体储氢材料主要分为三类[6] [7] [8],一类是传统金属氢化物[9],第二类是低温物理吸附储氢材料[10] [11],第三类是配位氢化物储氢材料。本文研究的是配位氢化物储氢材料,由于其较高的储氢容量受到广泛关注[12]。人们通常把具有 $\text{A}(\text{MH}_n)_m$ 配比的化合物称之为配位氢化物,其中 A 代表碱金属或碱土金属, M 代表第 I、V 主族的 B、Al、N 或部分过渡金属, m、n 由 A、M 的化合价来确定[13] [14] [15]。

另一方面,众所周知,压力是很重要的热力学参数,在压力的作用下,材料的结构可能发生改变,进而影响到材料的性质,因此改变压强是实现材料改性的一种重要方法[16] [17]。近年来,科学家研究化学物质性质和材料性质普遍使用的方法是量子理论计算方法,它是结合了物理、化学、计算机、数学的综合理论。量子理论计算主要是利用计算机技术和数学的计算机方法,它为研究材料性质提供了新方法。在本文的研究中使用的是基于量子力学的第一性原理计算方法(化学方面又称之为从头算法),该方法能够

计算出研究体系的结构进而分析出相关的电、磁等性质。但在第一原理计算中精确求解它的薛定谔方程是不现实的，必须针对特定的物理问题做出合理的简化和近似。近似方法主要是这三种，非相对论性近似、绝热近似[18]、单电子近似[19] [20]。为了解决在单电子近似中的非局域相互作用，科学家提出了密度泛函理论[21] [22]，该理论解决了单电子近似不是严格的单电子近似理论，是真正将多电子问题简化为单电子方程的理论基础，且在密度泛函理论的基础上的第一性原理可以计算得到相关的能带结构和电子基态能量信息。

晶体结构是凝聚态物质研究的最基本单元，它包含物质全部的基本信息，直接或间接影响了物质的性质，确定晶体的结构是研究材料的第一步。随着对晶体结构的不断了解与计算机科学的不断发展，人们对晶体结构预测的方法已经有了深入研究了。本文使用的是基于进化算法的USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [23] [24] [25]，特点是只需要提供相关材料的化学组成和外部条件，比如压力这一变量，不需要再额外提供任何参数，就能计算得到晶体结构信息。本文通过对配位型储氢材料 NaBH_4 和 NaBH_6 的高压计算研究，进一步揭示高压下该类型化合物的电子、声子特征，为将来的相关实验研究提供依据。

2. 计算方法

本文中，高压下稳定结构的预测是使用通用晶体结构预测软件 USPEX 进行的，在 100 GPa 高压下分别得到了 NaBH_4 和 NaBH_6 新的稳定结构。电子能带结构的计算采用的是密度泛函理论 DFT (Density Functional Theory) 为基础的第一性原理计算软件 WIEN2k [26]，其中电子波函数通过平面波基展开，电子-电子相互作用的交换关联势采用广义梯度 GGA (Generalized Gradient Approximation) [27] 近似，平面波展开量 $R_{mt} \times K_{max} = 7.0$ (R_{mt} 为原子最小 Muffin-tin 半径, K_{max} 为平面波截断值)。为验证高压新相的结构稳定性，我们采用基于赝势平面波方法及密度泛函微扰理论的 Quantum Espresso [28] 进行声子谱的计算，选用模守恒赝势和广义梯度近似，自洽计算的布里渊区 k 点取样为 $16 \times 16 \times 16$ ，声子计算的 q 点取样为 $4 \times 4 \times 4$ ，波函数截断能为 80 Ry，电荷密度截断能为 320 Ry。

3. 结果与讨论

新发现的 NaBH_4 和 NaBH_6 高压稳定相的晶体结构如图 1(a) Pnma- NaBH_4 和图 1(b) R3m- NaBH_6 所示，其中黄色大球表示 Na 原子，绿色球表示 B 原子，粉色小球表示 H 原子，原子的内坐标和晶格参数在表 1 中列出。空间群为 Pnma(No.62) 的 NaBH_4 属于典型的正交晶系，100 GPa 下的晶格参数为 $a = 5.402 \text{ \AA}$ ， $b = 3.304 \text{ \AA}$ ， $c = 4.247 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，存在三种不等价的 H，晶胞中包含 4 个 Na 原子，4 个 B 原子和 16 个 H 原子，它的单位细胞体积是 75.80 \AA^3 。

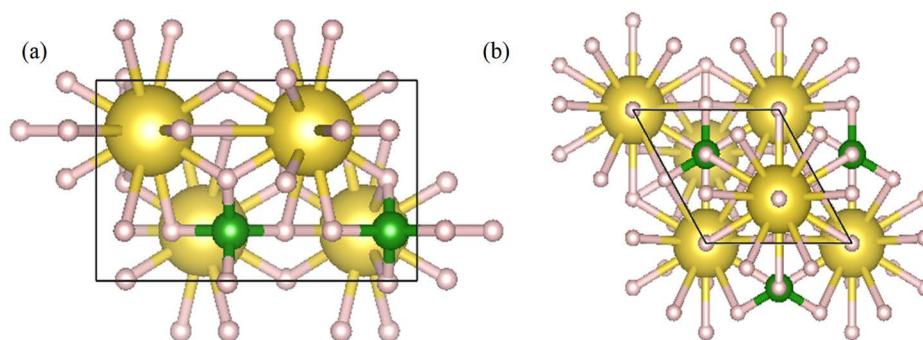


Figure 1. The crystal structures of (a) NaBH_4 and (b) NaBH_6
图 1. (a) NaBH_4 , (b) NaBH_6 的晶格结构

Table 1. The structural information of NaBH₄ and NaBH₆
表 1. NaBH₄ 和 NaBH₆ 的晶体结构信息

Structure	Parameters (Å)	Atom	x	y	z
NaBH ₄ Pnma (100 GPa)	a = 5.40200 b = 3.30400 c = 4.24700	Na	-0.16590	0.25000	0.29590
		B	-0.08200	0.25000	-0.20000
		H1	-0.41260	0.25000	-0.44860
		H2	0.09210	0.49150	0.36400
		H3	0.23620	0.25000	-0.42360
NaBH ₆ R3m (100 GPa)	a = 3.34773 b = 3.34773 c = 8.48000	Na	0.00000	0.00000	0.57737
		B	0.00000	0.00000	0.08333
		H1	0.18646	0.37293	0.03870
		H2	0.00000	0.00000	0.21829
		H3	0.00000	0.00000	0.80161
		H4	0.00000	0.00000	0.88728

空间群为 R3m (No.160) 的 NaBH₆ 属于三方晶系, 100 GPa 下的晶格参数为 $a = b = 3.34773 \text{ \AA}$, $c = 8.48 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。它的单位晶胞体积是 82.31 \AA^3 , 存在 5 种不等价的 H, 晶胞中包含 1 个 Na 原子, 1 个 B 原子和 6 个氢原子。

100 GPa 下 Pnma-NaBH₄ 电子能带如图 2 所示, 红色的线表示 H 原子的贡献, 蓝色的线表示 B 原子的贡献, 绿色的线表示 Na 原子的贡献, 线的粗细代表相应原子贡献的大小。在图中我们发现能带没有能够跨越费米能级, 说明 NaBH₄ 是绝缘体, 带隙大小约为 5 eV, 这与金刚石的带隙宽度接近, 为超宽带隙 (UWBG) 材料。

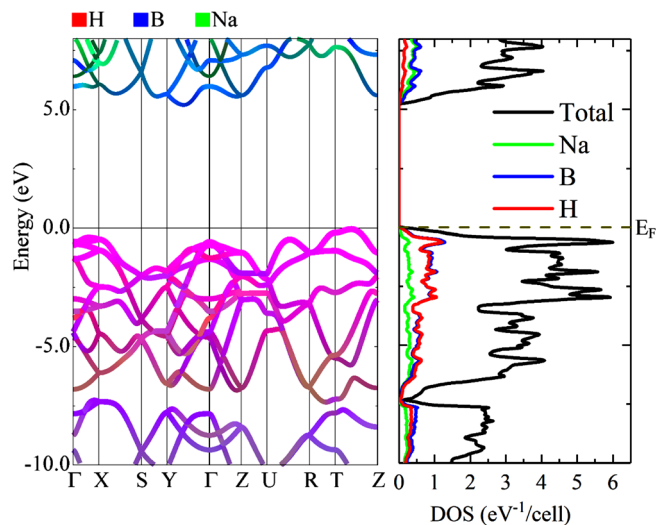


Figure 2. Band structure, total density of states and projected density of states for Pnma-NaBH₄ at 100 GPa
图 2. 100 GPa 下 Pnma-NaBH₄ 的电子能带, 总电子态密度和各分立态密度

100 GPa 下 R3m-NaBH₆ 中电子能带图和各分立电子态密度如图 3 所示, 其中红色的线表示 H 原子的贡献, 蓝色的线表示 B 原子的贡献, 绿色的线表示 Na 原子的贡献。在图中我们发现有一条能带跨越了

费米能级, 说明 NaBH_6 具有金属性, 另外由电子态密度图可知在费米能级处的电子态主要由 B 原子和 H 原子提供。这说明随着 H 含量的提高, 在相同的压强下, NaBH_n 出现了绝缘 - 金属转变。

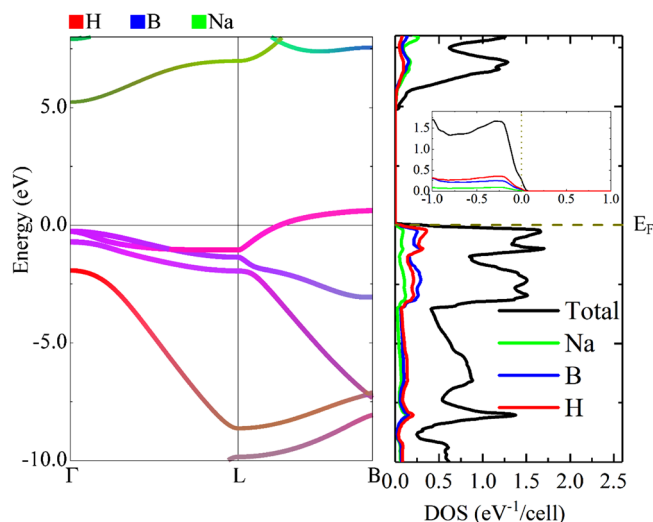


Figure 3. Band structure, total density of states and projected density of states for R3m- NaBH_6 at 100 GPa. The inset graph on the right panel shows a detailed DOS distribution from -1 eV to 1 eV

图 3. 100 GPa 下 R3m- NaBH_6 的电子能带, 总电子态密度和各分立态密度, 右边插图显示了在 -1 eV 到 1 eV 的范围内的态密度分布

接下来我们研究了晶格动力学性质, 包括声子色散曲线和声子态密度。100GPa 下 Pnma- NaBH_4 和 R3m- NaBH_6 声子色散曲线和总/分立声子态密度如图 4、图 5 所示, 两者的声子谱都没有出现虚频, 说明高压相在动力学上是稳定的。在 Pnma- NaBH_4 声子色散曲线中可以看出它被分成了 3 个部分, 第一部分的声子态频率范围从 0 cm^{-1} 到 1000 cm^{-1} , 定义为低频区, 由 Na、B、H 原子振动共同贡献; 在 1000 cm^{-1} 至 2000 cm^{-1} 的中频区范围由主要 H 原子振动贡献, 而在 3100 cm^{-1} 至 3500 cm^{-1} 的高频区范围内同样是由 H 原子振动贡献。中频区和高频区之间存在着一个宽达 1000 cm^{-1} (约 30 THz) 的声子带隙, 主要原因在于 H 原子的质量比 B 和 Na 原子质量小得多, 因此 H 原子的振动频率比 B 和 Na 要高, 原子振动频率

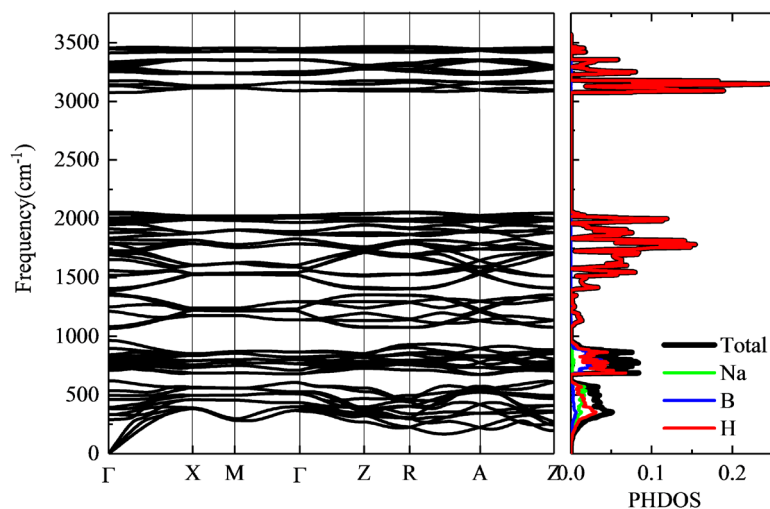


Figure 4. Phonon dispersion and phonon DOS for Pnma- NaBH_4 at 100 GPa

图 4. 100 GPa 下 Pnma- NaBH_4 声子色散曲线和声子态密度

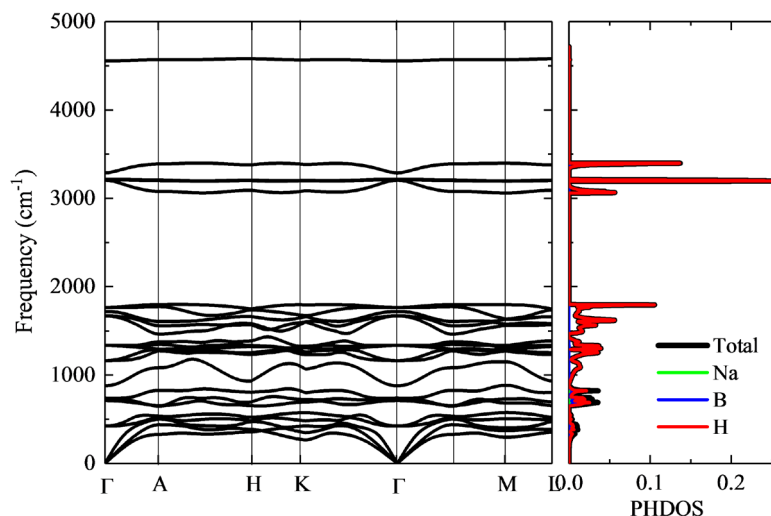


Figure 5. Phonon dispersion and phonon DOS for R3m-NaBH₆ at 100 GPa
图 5. 100 GPa 下 R3m-NaBH₆ 的声子色散曲线和声子态密度

的巨大差异产生了声子谱上的巨大声子带隙。同理我们发现 100 GPa 下 R3m-NaBH₆ 的声子色散曲线也可分成 3 部分。低频部分是在 0 cm⁻¹ 到 1000cm⁻¹ 的频率范围内, 由 Na、B、H 原子振动共同贡献, 在 1000~1800 cm⁻¹ 的中频率区域内主要是 H 原子振动贡献, 高频区 3000~4500 cm⁻¹ 同样是由 H 原子振动贡献, 高频区和中频区之间存在一个 1200 cm⁻¹ 的声子带隙。另外, 和 NaBH₄ 不同的是, NaBH₆ 的高频区 3400 cm⁻¹ 和 4500 cm⁻¹ 之间还存在一个额外的宽达 1100 cm⁻¹ 的声子带隙。理论上, 带隙频率范围的弹性波传播被抑制, 而其它频率范围的弹性波将在色散关系的作用下无损耗地传播。因此, 该三元氢化物可作为潜在的声子晶体材料。

4. 结论

通过第一性原理计算结合晶体结构预测, 我们在 100 GPa 高压下分别找到了 NaBH₄ 的正交绝缘相(空间群为 Pnma)和 NaBH₆ 的三方金属相(空间群为 R3m)。通过对电子结构的计算得知, Pnma-NaBH₄ 保持绝缘性, 其带隙约为 5 eV, 为宽带隙材料, 而 R3m-NaBH₆ 在费米能级处的电子能带穿过费米面, 呈现金属特征。通过对 Pnma-NaBH₄ 和 R3m-NaBH₆ 的声子结构计算, 我们看到两者均动力学稳定, 中高频区的声子振动主要由 H 原子振动做贡献, 而低频区的声子振动由 Na、B、H 原子共同作用, 而且两者的声子谱均存在着约 1000 cm⁻¹ (30 THz) 的声子带隙, 该材料作为潜在的声子晶体材料可用于调制太赫兹频段弹性波的传播, 在新型声学器件、减振降噪领域具有广阔的应用前景。

致 谢

感谢南京大学固体微结构物理国家重点实验室 e-Science 中心的计算支持。

基金项目

国家自然科学基金面上项目(批准号: 11674054)、南京邮电大学国自基金孵化项目(项目编号: NY219087, NY220038)、和南京大学固体微结构物理国家重点实验室开放项目资助的课题(项目编号: M32025)。

参考文献

[1] 毛宗强. 氢能——21 世纪的绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-17.

- [2] Johnston, B., Mayo, M.C. and Khare, A. (2005) Hydrogen: The Energy Source for the 21st Century. *Technovation*, **25**, 569-585. <https://doi.org/10.1016/j.technovation.2003.11.005>
- [3] [日]氢能协会. 宋永臣, 宁亚东, 金东旭则. 氢能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 10-13.
- [4] 张健. 镁及其合金氢化物吸放氢性能及电子机制的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学材料科学与工程学院, 2009.
- [5] 朱相丽. 国外储氢材料的研究现状[J]. 新材料产业, 2007(3): 54-60.
- [6] Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M. (2007) Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 1121-1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
- [7] Irani, R.S. (2002) Hydrogen Storage: High-Pressure Gas Containment. *MRS Bulletin*, **27**, 680-682. <https://doi.org/10.1557/mrs2002.221>
- [8] Biniwale, R.B., Rayalu, S., Devotta, S. and Ichikawa, M. (2008) Chemical Hydrides: A Solution to High Capacity Hydrogen Storage and Supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 360-365. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.028>
- [9] Hood, D.M., Pitzer, R.M. and Schaefer III, H.F. (1979) Electronic Structure of Homoleptic Transition Metal Hydrides: TiH_4 , VH_4 , CrH_4 , MnH_4 , FeH_4 , CoH_4 , and NiH_4 . *The Journal of Chemical Physics*, **71**, 705-712. <https://doi.org/10.1063/1.438357>
- [10] Adzic, G.D., Johnson, J.R., Reilly, J.J., McBreen, J., Mukerjee, S., Kumar, M.S., Srinivasan, S., *et al.* (1995) Cerium Content and Cycle Life of Multicomponent AB_5 Hydride Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 3429. <https://doi.org/10.1149/1.2049999>
- [11] Shaijumon, M.M., Bejoy, N. and Ramaprabhu, S. (2005) Catalytic Growth of Carbon Nanotubes over Ni/Cr Hydrotalcite-Type Anionic Clay and Their Hydrogen Storage Properties. *Applied Surface Science*, **242**, 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.08.014>
- [12] Poirier, E., Chahine, R., Benard, P., Cossement, D., Lafi, L., Melancon, E., Desilets, S., *et al.* (2004) Storage of Hydrogen on Single-Walled Carbon Nanotubes and Other Carbon Structures. *Applied Physics A*, **78**, 961-967. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2415-y>
- [13] Bogdanović, B. and Schwickardi, M. (1997) Ti-Doped Alkali Metal Aluminium Hydrides as Potential Novel Reversible Hydrogen Storage Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **253**, 1-9. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03049-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03049-6)
- [14] Yao, Y. and Klug, D.D. (2012) High-Pressure Phases of Lithium Borohydride $LiBH_4$: A First-Principles Study. *Physical Review B*, **86**, Article ID: 064107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064107>
- [15] Lindemann, I., Borgschulte, A., Callini, E., Züttel, A., Schultz, L. and Gutfleisch, O. (2013) Insight into the Decomposition Pathway of the Complex Hydride $Al_3Li_4(BH_4)_{13}$. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 2790-2795. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.012>
- [16] Duan, D., Huang, X., Tian, F., Li, D., Yu, H., Liu, Y., Cui, T., *et al.* (2015) Pressure-Induced Decomposition of Solid Hydrogen Sulfide. *Physical Review B*, **91**, Article ID: 180502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.180502>
- [17] Bridgman, P.W. (1952) *Physics of High Pressure*.
- [18] Born, M. and Huang, K. (1954) *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford.
- [19] Hartree, D.R. (1928) The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24**, 89-110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- [20] Chandrasekar, N. (2012) Quantum Mechanics of Photons. *Advanced Studies in Theoretical Physics*, **6**, 391-397.
- [21] Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964) Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, **136**, B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [22] Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, **140**, A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [23] Oganov, A.R. and Glass, C.W. (2006) Crystal Structure Prediction Using *ab Initio* Evolutionary Techniques: Principles and Applications. *The Journal of Chemical Physics*, **124**, Article ID: 244704. <https://doi.org/10.1063/1.2210932>
- [24] Lyakhov, A.O., Oganov, A.R., Stokes, H.T. and Zhu, Q. (2013) New Developments in Evolutionary Structure Prediction Algorithm USPEX. *Computer Physics Communications*, **184**, 1172-1182. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.12.009>
- [25] Bushlanov, P.V., Blatov, V.A. and Oganov, A.R. (2019) Topology-Based Crystal Structure Generator. *Computer Physics Communications*, **236**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.09.016>
- [26] Schwarz, K., Blaha, P. and Madsen, G.K. (2002) Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Pack-

age for Material Sciences. *Computer Physics Communications*, **147**, 71-76.
[https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0)

- [27] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [28] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Dal Corso, A., *et al.* (2009) Quantum Espresso: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, Article ID: 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>