

文章编号: 1004-4353(2018)01-0035-04

# 高压下 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 晶体结构相变的第一性原理研究

蔡晴, 刘欢欢, 王玉兰, 刘艳辉\*

( 延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002 )

**摘要:** 基于密度泛函理论第一性原理的赝势平面波方法,研究了高压下  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  的相变行为. 研究结果表明,当压强点为 3.72 GPa 时,高压相  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  的空间群为  $P\bar{4}$  结构,相变时伴随 4.4% 的体积坍塌. 电子态密度分析表明,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  是具有 5.0 eV 带隙的绝缘体. 根据电荷转移和密立根布局分析表明,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  在相变时电荷主要由 Ca 原子向  $\text{BH}_4$  单元转移,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $[\text{BH}_4]^-$  单元之间存在离子相互作用,单元内部 B 与 H 原子间形成共价键.

**关键词:** 第一性原理; 结构相变; 压强; 共价键

**中图分类号:** O521+.21

**文献标识码:** A

## High-pressure phase transitions in Calcium Borohydride from first-principles calculations

CAI Qing, LIU Huanhuan, WANG Yulan, LIU Yanhui\*

( College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China )

**Abstract:** The phase transformation behavior of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  under high pressure is investigated, using the first principle of the plane wave pseudo-potential technology based on the density function theory (DFT). The results indicates that high-pressure  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  phase become space group  $P\bar{4}$  with the volume contraction of 4.4% when pressure-induced structural phase transition happened at 3.72 GPa. The analysis of electronic density of states showed that  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  possess nonmetallic character with finite energy gaps of 5.0 eV. Moreover, according to the analysis of the charge transfer and Mulliken population analysis, electrons are transferred from the calcium atom to the  $[\text{BH}_4]^-$  unit when  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  phase transformation takes place. In addition, there exists ionic interaction between  $\text{Ca}^{2+}$  and  $[\text{BH}_4]^-$  unit, covalent bond formed between B and H atoms within the unit.

**Keywords:** first-principles; structural phase transition; pressure; covalent bond

氢气是一种清洁能源,但由于氢气在常温常压下以气体形式存在,且易燃、易爆、易扩散,因此这在一定程度上限制了氢气的使用范围. 近年来,研究者们对固体储氢材料进行了大量研究,这些材料在一定温度和氢气压强下能迅速吸氢,适当加温或减小氢气压强时又能放氢,其中碱土金属氢化物

因具有良好的储氢性能得到了学者们的关注<sup>[1-4]</sup>. 研究显示,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  储氢容量达 11.6 wt%<sup>[5]</sup>, 并且具备所需的热力学稳定性<sup>[6]</sup>. 为了进一步探究储氢性能,学者们对  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  晶体结构进行了研究,并取得了一些成果,如:在常压下  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  具有空间群为  $Fddd$ <sup>[7]</sup> 的正交结构. 在压强 3.7~

6.6 GPa 时,利用 X 射线衍射实验和拉曼光谱发现  $\beta$  相的空间群可能存在两种结构,其空间群分别是  $P4_2/m$ <sup>[8]</sup> 和  $P4$ <sup>[9]</sup>,  $\gamma$  相的空间群是  $Pbca$ <sup>[10]</sup>. 目前为止,有关高压下  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  的晶体结构和相变行为的研究较少,基于此本文利用密度泛函理论中第一性原理的平面波赝势方法,研究高压下  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  的相变行为,并对  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  晶体结构相变前后的电子态密度和密里根布局进行分析.

1 计算方法

计算软件使用 Material Studio 软件包中的 CASTEP 程序<sup>[11]</sup>. 采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 方案<sup>[12]</sup> 计算交换关联能,采用模守恒赝势方法计算声子谱. 计算系统的总能量和电荷密

度时,布里渊区的积分  $k$  点取样依照 Monkhorst-Pack 规则进行, $K$  点网格选为  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ . 由于平面波截止能的选取会影响晶胞总能的计算,因此通过测试,截止能采取对晶胞总能影响最小的 310 eV. 用 CASTEP 对  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  的晶体结构进行优化,晶体内应力收敛精度为 0.05 GPa,原子间相互作用的收敛精度为  $0.03 \text{ eV/\AA}$ ,能量自洽精度为  $10^{-6} \text{ eV/atom}$ .

2 结果与讨论

对  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  的晶体结构进行理论模拟计算,  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相与  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相的晶格常数如表 1 所示,从表中可以看出计算所得的晶格常数与实验所得的数据相吻合<sup>[9,13]</sup>.

表 1 0 GPa 时  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  和 3.72 GPa 时  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  结构的晶格常数和原子位置

晶体结构	空间群	晶格常数/ $\text{\AA}$	原子位置					
				Ca	B	H	H	H
$\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$	$Fddd$	$a=8.747(8.791)^a$	$x$	0.000 0	0.000 0	-0.113 1	-0.001 1	
		$b=13.227(13.137)^a$	$y$	0.000 0	0.220 5	0.274 5	0.167 8	
		$c=7.546(7.500)^a$	$z$	0.000 0	-0.000 0	0.009 7	0.134 5	
$\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$	$P4$	$a=6.990(6.96)^b$	$x$	0.000 0	0.684 2	-0.001 1	0.761 7	0.510 8
		$b=6.990(6.96)^b$	$y$	0.500 0	0.799 1	0.167 8	0.861 8	0.828 5
		$c=4.361(4.34)^b$	$z$	0.755 2	0.760 7	0.134 5	0.517 0	0.746 0

注:表中上标 a 和 b 分别为文献[9]和[13]中的实验数据值

$\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相与  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相的体积随压强的变化关系如图 1 所示. 由图 1 可知,在相变压强点处发生了 4.4% 的体积坍塌现象,即一级相变. 图 1 中的插图为  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相与  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相的焓差随压力的变化关系图,由图可知  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  的结构相变压强点是 3.72 GPa.

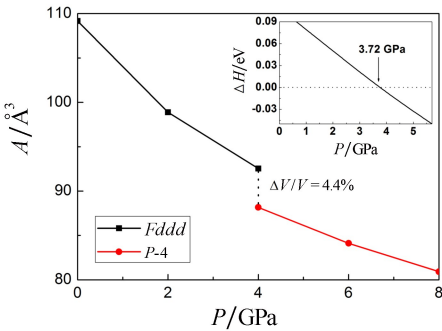


图 1  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  与  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  体积随压强的变化关系(插图为焓差随压强的变化关系)

对空间群为  $P4_2/m$  的  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相进行计

算,结果显示在研究的压力范围内,空间群为  $P4$  结构的能量低于空间群为  $P4_2/m$  的结构. 该结果说明  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相的空间群为  $P4$  而不是  $P4_2/m$ .

为研究  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  晶体结构的稳定性,计算  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  结构的声子色散曲线和声子投影态密度. 图 2 所示,在压强为 0 GPa 时,  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相没有出现虚频,说明其在常压下动力学稳定. 图 3 所示,在相变压强点为 3.72 GPa 时,  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  出现了声子软化行为,说明其压制相变是由声子软化引起的. 图 4 所示,在 3.72 GPa 时,  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相( $P4$ )的声子谱在整个布里渊区中没有出现声子软化行为,表明  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  相动力学稳定<sup>[14]</sup>.

为探究  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  晶体结构相变的物理机制,分析其密立根布局 and 键的重叠分布(BOP), 所得结果如表 2 所示. 随着 B 和 H 原子的电子增加, Ca 原子的电子减少,说明电荷主要是由 Ca 原子向  $\text{BH}_4$  转移,即  $\text{Ca}^{2+}$  与  $[\text{BH}_4]^-$  单元之间存在

离子相互作用。 $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  的 B 和 H 原子间的键长为 1.129 Å,  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  的 B 和 H 原子间的键长为 1.227 Å, 说明键长随压力的变化不大。另外, 从表中还可以看出, B-H 的 BOP 高于 Ca-H 的重叠布局, 高压相  $\text{BOP}_{\text{B-H}}^s$  大于常压相的  $\text{BOP}_{\text{B-H}}^s$ , 这是因为结构的变化使得 B 原子的  $s$  和  $p$  电子态与 H 原子的  $s$  电子态的杂化增强, 由此可以判定  $[\text{BH}_4]^-$  单元中的 B 和 H 原子之间存在共价键作用。

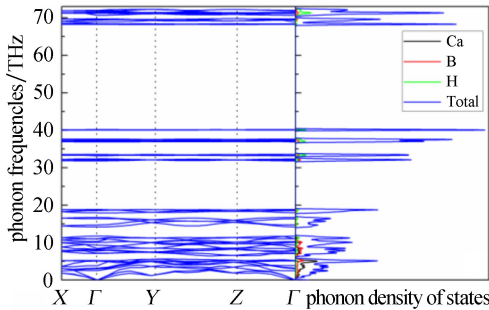


图 2 0 GPa 时  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  的声子色散关系和声子态密度

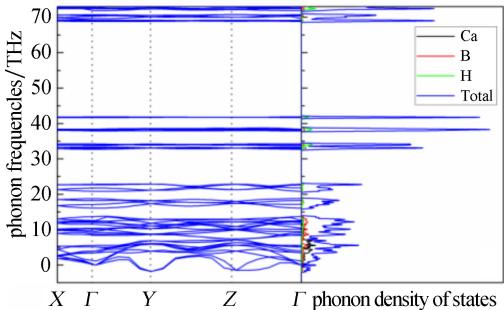


图 3 3.72 GPa 时  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  的声子色散关系和声子态密度

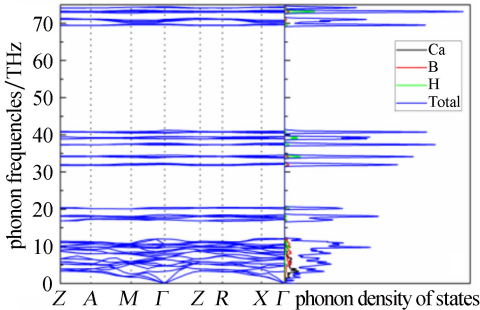


图 4 3.78 GPa 时  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  的声子色散关系和声子态密度

表 2  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  与  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  中 Ca、B、H 原子的电荷转移、键长和键的重叠分布 (BOP)

晶体结构	电荷转移			B-H		Ca-H	
	H	B	Ca	BL/Å	$\text{BOP}^s$	BL/Å	$\text{BOP}^s$
$\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$	-0.185	-0.76	3.02	1.127	0.839	2.454	-0.055
$\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$	-0.18	-0.85	3.15	1.129	0.877	2.483	-0.070

注: BOP 和 BL 分别为键的重叠分布和键长, 其中 BOP 的正值代表成键态, 负值代表反键态

图 5 为常压下  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  (图 5a) 和 3.72 GPa 时  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  (图 5b) 的总电子态密度和分类电子态密度, 体系的费米能为电子态密度的势能零点。由图可以看出, 所有的电子结构在价带与导带之间均出现 5.0 eV 的禁带宽度, 这与文献 [15] 给出的 5.0~5.1 eV 的带隙宽度相吻合, 说明  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  具有非金属性。图 5 中总的电子态密度主要由两个价带和一个导带组成, 这种态密度的特点类似于  $\text{LiBH}_4$  [16] 和  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  [17]。在  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  的总电子态密度中, 价带的高能区间主要被 B 原子的  $p$  和 H 原子的  $s$  轨道电子占据, 价带的低能区被 H 原子的  $s$  轨道电子和 B 原子的  $s$  轨道电子占据, 这说明 B 与 H 原子之间以共价的相互作用形式存在。H 和 B 原子的电子轨道在费米面以下存在较大的重叠, H 和 B 原子的电子轨

道发生了杂化现象, 说明  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  中 B 与 H 原子的轨道电子之间的相互作用较强。Ca 原子的  $d$  电子轨道主要贡献于费米面以上的总电子态密度, 对价带占据较少。H 和 B 原子的  $s$  和  $p$  电子虽然主要贡献于价带, 但是在导带中也占据了部分电子轨道, 这可能是由于有电荷向 H 和 B 原子转移的缘故。进一步观察  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  的总电子态密度发现, 其存在更宽的导带; 在分类电子态密度中发现, Ca 和 B 原子的轨道电子对导带的占据要比  $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  的导带宽, 这是由于 Ca 原子与最近的 B 原子之间的  $\beta$  相键长 (Ca-B: 2.667 Å) 比  $\alpha$  相键长 (Ca-B: 2.914 Å) 短。另外,  $\beta$  相键长比  $\alpha$  相键长短还可以解释在相变点处发生的体积坍塌现象。

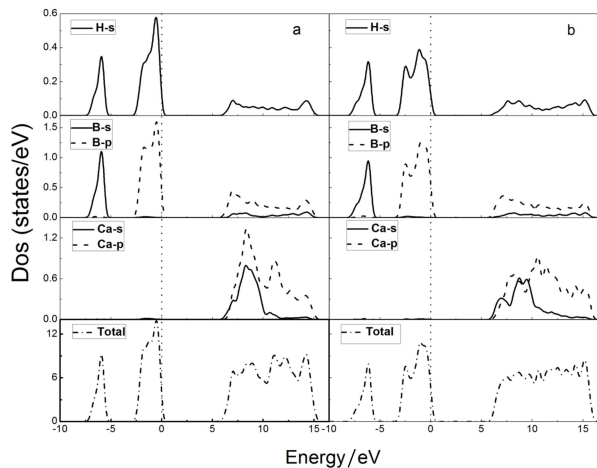


图 5 常压下  $\alpha$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  和 3.72 GPa 时  $\beta$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  的总电子态密度和分类电子态密度

### 3 结论

本文基于密度泛函理论中第一性原理的赝势平面波方法,研究了高压下  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  的相变行为,确定了高压相  $\beta$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  是空间群为  $P\bar{4}$  的结构.结合电子态密度计算和密立根布局分析表明,B 和 H 原子之间以共价键相互作用的形式存在,随着压力增大 H 和 B 原子的电子轨道杂化变强,即 B 与 H 原子的轨道之间的相互作用随压力的增大变得更强.由此说明,高压相  $\beta$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  更难释放出氢气,而常压相  $\alpha$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  更适合做储氢材料.

### 参考文献:

- [1] Schlappbach L, Züttel A. Entwicklung optimierter speichermaterialien[J]. Nature, 2001, 414: 353-358.
- [2] Zhu C Y, Liu Y H, Tian F B, et al. High-pressure phase transitions in  $\text{NaBH}_4$  from first-principles calculations[J]. Physica Status Solidi, 2011, 248 (5): 1139-1142.
- [3] Zhu C Y, Liu Y H, Duan D F, et al. Structural transitions of  $\text{NaAlH}_4$  under high pressure by first-principles calculations[J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(8): 1612-1614.
- [4] Noritake T, Aoki M, Matsumoto M, et al. Crystal structure change in the dehydrogenation process of the Li-Mg-N-H system[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(28): 7553-7558.
- [5] 许炜,陶占良,陈军. 储氢研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(2/3): 200-210.
- [6] Wolverton C, Siegel D J, Akbarzadeh A R, et al. Discover of novel hydrogen storage materials: a-tomic scale computational approach[J]. J Phys: Condens Matter, 2008, 20: 064228.
- [7] Miwa K, Aoki M, Noritake T, et al. Thermodynamical stability of calcium borohydride  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  [J]. Phys Rev B, 2006, 74(15): 2952-2961.
- [8] Filinchuk Y, Rönnebro E, Chandra D. Crystal structures and phase transformations in  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  [J]. Acta Mat, 2009, 57(3): 732-738.
- [9] Majzoub E H, Rönnebro E J. Crystal structure and stability of magnesium borohydride from first principles[J]. Phys Chem C, 2009, 57: 732-738.
- [10] Buchter F, Lodziana Z, Remhof A, et al. Structure of the orthorhombic gamma-phase and phase transitions of  $\text{Ca}(\text{BD}_4)_2$  [J]. Phys Chem C, 2009, 113(29): 17223-17230.
- [11] Scgall M, Lindan P, Probert M, et al. First-principles simulation, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 2717-2744.
- [12] Perdow J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892-7895.
- [13] Lee Y S, Kim Y, Cho Y W, et al. Crystal structure and phonon instability of high-temperaure  $\beta$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  [J]. Phys Rev B, 2009, 79: 104107.
- [14] Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y. Ab initio calculations of phonons in  $\text{LiNbO}_3$  [J]. Phys Rev B, 2000, 61(1): 1-6.
- [15] 陈晓伟,陈捷狮,熊凯,等.  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  络合物电子结构及热力学稳定性的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2010, 27(4): 733-740.
- [16] Miwa K, Ohba N, Towata S-i, et al. First-principles study on lithium borohydride  $\text{LiBH}_4$  [J]. Phys Rev B, 2004, 69: 245120.
- [17] Nakamori Y, Miwa K, Ninomiya A, et al. Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: first principles calculations and experiments[J]. Phys Rev B, 2006, 74: 045126.