

Li-Al-N-H 系络合物贮氢反应的第一性原理研究

刘奕新, 梁 初, 蒋 龙, 黎光旭, 韦文楼, 郭 进

(广西大学 物理科学与工程技术学院, 教育部有色金属材料及其加工新技术重点实验室, 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 Li-Al-N-H 系络合物贮氢反应中各个化合物的晶胞参数、电子结构、生成焓和贮氢反应的反应焓。结果表明: Li_3AlN_2 的 Li—N、Al—N 键主要为离子键, LiNH_2 的 N—H 键主要为共价键, Li—N 键主要为离子键; 298 K 时贮氢反应的反应焓计算值分别为 -23.7 和 -55.3 kJ/mol, 与实验值均符合得较好; 反应中各固态、气态物质的晶胞的结构优化后的晶格常数、键长与键角等与相应的实验值均符合较好。

关键词: Li-Al-N-H 络合物; 电子结构; 反应焓; 第一性原理

中图分类号: O 641

文献标识码: A

Investigations on Li-Al-N-H complex for hydrogen storage by first principle

LIU Yi-xin, LIANG Chu, JIANG Long, LI Guang-xu, WEI Wen-lou, GUO Jin

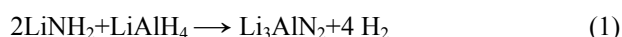
(Key Laboratory of National Education Ministry for Nonferrous Metals and Materials Processing Technology, College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The cell parameters, electronic structures, formation enthalpies and reaction enthalpies of LiNH_2 and Li_3AlN_2 were investigated using plane-wave pseudo-potential method based on density function theory. The results show that the calculated cell parameters are in agreement with the experimental ones. The interactions between Li—N and Al—N are strong ionic bonds in Li_3AlN_2 . The interaction between N and H is strong covalent bond and the interaction between Li and N is strong ionic bond in LiNH_2 . The calculated reaction enthalpies are -23.7 and -55.3 kJ/mol, respectively, which are in agreement with the experimental ones.

Key words: Li-Al-N-H complex; electronic structure; reaction enthalpy; first principle

目前贮氢材料的研究热点是开发贮氢量高且动力学性能较优的材料^[1]。固态贮氢方式已被认为是最有应用前景的贮氢方式之一。近年来, 轻质金属-铝氢化物和轻质金属-氮化物等络合物贮氢材料已引起人们的普遍关注和研究。最近, XIONG 等^[2]报道了 LiNH_2 与 LiAlH_4 按 2:1 混合在室温下球磨 12 h 可以释放 4.76%(质量分数)氢气(4 个 H), 混合物有效降低 LiAlH_4 (约 140 °C)和 LiNH_2 (约 200 °C)各自单独放氢的

温度, 逐渐加热球磨 12 h 后的样品至 500 °C 可以再放出其余 4.76%的氢气, 同时生成新的化合物 Li_3AlN_2 。整个放氢反应可以表示为:



在 8 MPa 氢压下, Li_3AlN_2 从 60 °C 左右开始缓慢吸氢, 温度升至 250 °C 吸氢量达 1.97%, 温度升至 280 °C 就快速吸收 3.2% 氢气, Li_3AlN_2 的整个氢化过程

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50561002; 50861003); 广西科学基金资助项目(桂科自 0728028); 广西大学科研重点资助项目(2004ZD04); 广西教育厅科研资助项目(桂教科研[2006]26-8)

收稿日期: 2008-05-14; 修订日期: 2008-10-14

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

的吸氢量为 5.17%。完全氢化 Li_3AlN_2 的产物为 $\text{LiNH}_2+2\text{LiH}+\text{AlN}$, 产物能在 50~500 °C 温度范围内释放出 5.17% 的氢气。AlN 的加入提高 $\text{LiNH}_2+2\text{LiH}$ 放氢反应的动力学性能。 Li_3AlN_2 可逆贮氢反应可描述为 $\text{LiNH}_2+2\text{LiH}+\text{AlN}\leftrightarrow\text{Li}_3\text{AlN}_2+2\text{H}_2$ (2)

吸放氢反应的焓变是决定材料是否适合作为贮氢材料的一个关键的热力学指标。贮氢材料放氢反应的焓变值范围要求为 20~50 kJ/mol^[3]。为了更好地了解各个反应的能量变化和材料的微观结构对贮氢性能的影响, 本文作者采用基于密度泛函理论且已被广泛应用于材料模拟研究的平面波赝势方法, 研究 Li_3AlN_2 和 LiNH_2 等的晶体结构、电子结构和贮氢反应的焓变。

1 计算方法

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法^[4], 从第一性原理出发, 将晶体多电子方程转化为单电子方程, 即 Kohn-Sham 方程, 选择广义梯度近似(GGA)下的 PW 91 泛函^[5]来描述交换关联能, 选择模守恒赝势(Norm-conserving pseudopotentials)描述电子与离子的相互作用^[6], 计算在倒格子空间中进行。结构优化和电子总能计算是在 CASTEP 量子模块上进行, 平面波截止能取 780 eV, 布里渊区的 K 点分别取 $5\times 5\times 2(\text{LiNH}_2)$ 、 $4\times 4\times 4(\text{Li}_3\text{AlN}_2)$ 、 $6\times 6\times 6(\text{LiH})$ 、 $9\times 9\times 6(\text{AlN})$ 、 $6\times 3\times 3(\text{LiAlH}_4)$ 、 $8\times 8\times 8(\text{Li})$ 、 $12\times 12\times 12(\text{Al})$ 、 $3\times 3\times 3(\text{H}_2)$ 和 $3\times 3\times 3(\text{N}_2)$ 。在处理电子弛豫时采用了结合了 BFGS(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)共轭梯度方法的密度混合 Monkhorst-Pack 方案^[7]。

结构优化的收敛指标: 总能量 1.0×10^{-5} eV/atom, 每个原子上的力均小于 0.03 eV/Å, 公差偏移为 1.0×10^{-3} Å, 应力偏差为 0.05 GPa。设置自洽精度为 1.0×10^{-6} eV/atom。 H_2 和 N_2 气体分子的能量计算采用了 $a=10$ Å 的简单立方模型, 同时对氢与氮分子内坐标进行了优化。总能的计算结果是 0 K 时的基态能量, 采用谐波近似^[8-9]处理有限温度对 0 K 的热力学能量的修正, 考虑了振动能、平移能、转动能和 PV 等对能量的修正。能量修正所需的振动频率 ν_i 利用有限差分方法(Finite difference method)^[10]计算 Hessian 函数得到。振动频率 ν_i 的计算在 Materials Studio 计算程序包中 Dmol³ 量子模块上进行。

2 结果与讨论

2.1 结构优化

X 射线衍射和中子衍射实验^[11-17]表明: 金属 Li 为立方结构($\text{Im}\bar{3}\text{m}$)、金属 Al 为立方结构($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$)、LiH 为立方结构($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$)、AlN 为六方结构($\text{P6}_3/\text{mc}$)、 LiAlH_4 为三斜结构($\text{P2}_1/\text{c}$)、 LiNH_2 为六方结构($\text{I}\bar{4}$)、 Li_3AlN_2 为立方结构($\text{Ia}\bar{3}$)。表 1 所列反应中所有的固态和气态物质结构优化后的结构参数及相应的实验值。由表 1 可知, 气态 H_2 与 N_2 键长的计算值分别为 0.749 和 1.100 Å, 与相应的实验值 0.741 和 1.098 Å 符合得较好; 固态物质的晶胞常数的计算值与实验值也符合得较好, LiNH_2 晶胞常数计算值的误差为 1.9%、 Li_3AlN_2 晶胞常数计算值的误差为 1.3%、LiH 晶胞常数计算值的误差为 3.7%, 其余固态物质晶胞常数计算值的误差都不超过 1.0%。

表 1 结构参数的计算值与实验值

Table 1 Calculated and experimental structural parameters

Structure	Parameter	Calculated value	Experimental value
H_2	$d(\text{H-H})/\text{Å}$	0.749	0.741 ^[18]
N_2	$d(\text{N-N})/\text{Å}$	1.100	1.098 ^[18]
Li	$a/\text{Å}$	3.30	3.29 ^[11]
Al	$a/\text{Å}$	4.02	4.05 ^[13]
LiH	$a/\text{Å}$	3.91	4.06 ^[13]
AlN	$a/\text{Å}$	3.07	3.08 ^[14]
	$c/\text{Å}$	4.94	4.95 ^[14]
LiAlH_4	$a/\text{Å}$	4.79	4.82 ^[15]
	$b/\text{Å}$	7.76	7.80 ^[15]
	$c/\text{Å}$	7.74	7.82 ^[15]
LiNH_2	$\beta/(\text{°})$	112.0	112.2 ^[15]
	$a/\text{Å}$	5.09	5.04 ^[16]
LiNH_2	$c/\text{Å}$	10.48	10.28 ^[16]
	$a/\text{Å}$	9.34	9.46 ^[17]

Li_3AlN_2 为体心立方结构, 其晶胞模型示意图如图 1 所示。各原子在晶胞中的位置为 N 原子占据 8a 和 24d 位、Al 原子占据 16c 位、Li 原子占据 48e 位。表 2 所列为 Li_3AlN_2 原子内坐标的计算值和实验值, 从表中可知, 计算值与实验值比较接近, 最大偏差为 0.012(N2)。Al 原子位于 4 个 N 原子组成的间隙,

Al—N1 键长为 1.869 Å, Al—N2 键长为 1.907 Å, 与相应键长的实验值^[18]1.882 和 1.885 Å 接近。LiNH₂ 为体心立方结构, 晶胞模型示意图如图 2 所示。由图可知, 各原子在晶胞中的位置为 N 原子占据 8g 位, H 原子占据 8g₁ 和 8g₂ 位, Li 原子占据 2a、2g 和 4f 位。在 Li 周围有 4 个等价的 NH₂, NH₂ 中的 2 个 N—H 键不等价, 其键长计算值分别为 1.026(1) 和 1.025(8) Å, 与相应的实验值 0.978 和 0.967 Å 相近, 键角计算值 $\theta_{\text{HNH}}=104.0^\circ$ 与实验值 104.1° 接近^[19-20]。

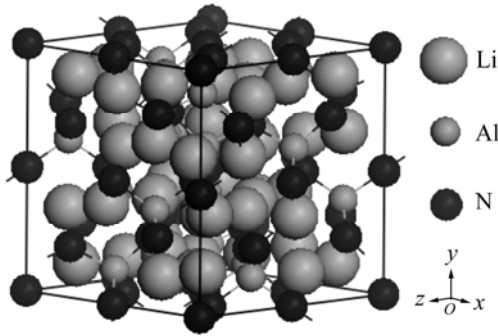


图 1 Li₃AlN₂ 晶胞模型示意图

Fig.1 Schematic diagram of cell model of Li₃AlN₂

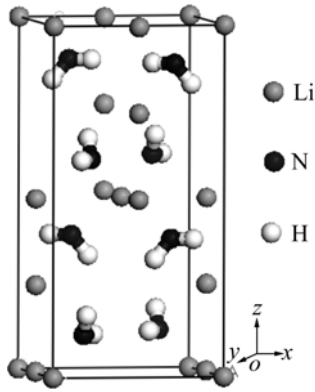


图 2 LiNH₂ 晶胞模型示意图

Fig.2 Schematic diagram of cell model of LiNH₂

表 2 Li₃AlN₂ 原子内坐标的计算值和实验值

Table 2 Calculated and experimental atomic internal coordinate for Li₃AlN₂

Atom	Calculated			Experimental		
	x/Å	y/Å	z/Å	x/Å	y/Å	z/Å
N1	0	0	0	0	0	0
N2	0.217	0	0.250	0.205	0	0.250
Al	0.116	0.116	0.116	0.115	0.115	0.115
Li	0.153	0.377	0.111	0.160	0.380	0.110

2.2 Li₃AlN₂、LiNH₂ 和 LiAlH₄ 的电子结构

图 3 所示为 Li₃AlN₂ 的总态密度(TDOS)与分波态密度(PDOS)图, 图中能量以费米能级为参考点。从图 3 可知, 导带与价带间的禁带宽度为 2.95 eV, 表明 Li₃AlN₂ 具有非金属性。Li₃AlN₂ 价带的总态密度(TDOS)位于-5.8~0.4 eV 的能量范围, 态密度峰主要为 N-2p 轨道态密度组成。Al-3s、Al-3p 轨道的态密度在价带存在部分重叠, Al-3s、Al-3p 轨道发生 sp 轨道杂化。N-2p 轨道与 Al-3s、Al-3p 轨道的态密度在价带有较大部分重叠, Li-2p 轨道与 N-2p 轨道的态密度在价带存在的重叠区域大于 Li-2p 轨道与 Al-3s、Al-3p 轨道的重叠区域。

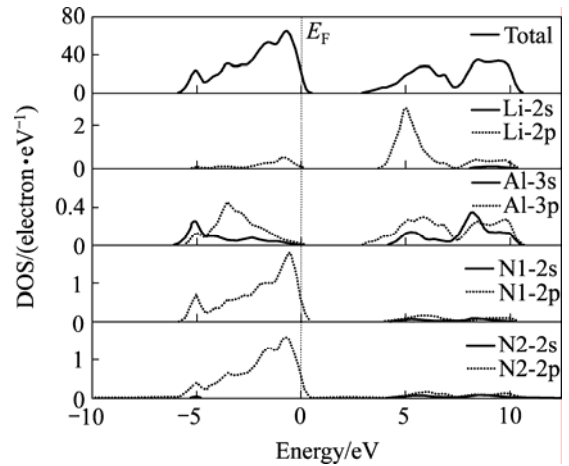


图 3 Li₃AlN₂ 的总态密度与分波态密度图

Fig.3 Diagrams of total and partial densities of state for Li₃AlN₂

表 3 Li₃AlN₂ 的电荷布居

Table 3 Charge populations of Li₃AlN₂

Bond	Bond order	Bond length/Å	Bond order per unit bond length/Å ⁻¹
Al—N	0.60	1.89	0.32
Li—N	0.20	2.09	0.10
Li—Al	-0.24	2.49	-0.10

为了进一步分析原子间相互作用的性质, 对各原子进行了电荷布居计算。表 3 所列 Li₃AlN₂ 的电荷重叠布居分析结果。表中单位键长的键序(Scale bond order) $BO^s = BO / BL$, 式中 BO 、 BL 分别是两个原子间的平均键序和平均键长。从表 3 可知 Al—N、Li—N 与 Li—Al 键的重叠电荷分别为 0.60、0.20 和 -0.24, 单位键长布居分别为 0.32、0.10 和 -0.10。结合 Li₃AlN₂ 的等电荷密度图(见图 4)及以上分析可知, Li—N 和 Al—N 键主要为离子键。

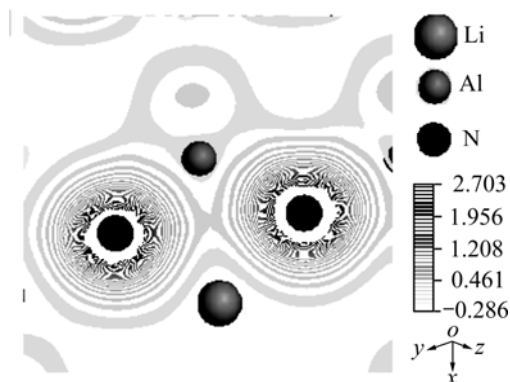


图 4 Li₃AlN₂ 的等电荷密度图

Fig.4 Contour map of electron density for Li₃AlN₂

图 5 所示为 LiNH₂ 的总态密度(TDOS)与分波态密度(PDOS)图, 图中能量以费米能级为参考点。从图 4 可知, 导带与价带间的禁带宽度为 3.16 eV, 与 MIWA 等^[21]的计算值 3.2 eV^[21]接近, 但小于 YANG 等^[22]的计算值 3.48 eV^[22], 表明 LiNH₂ 具有非金属性。LiNH₂ 的位于-7.0~-4.9 eV 能量范围的总态密度(TDOS)峰主要为 N-2p 与 H-1s 轨道贡献。位于 8g₁ 位与 8g₂ 位的 H 原子的态密度基本相似, 在-7.0~-4.9 eV 能量范围位于的 H 原子的态密度 8g₂ 位的小于 8g₁ 位是造成两个原子不等价的原因。N 原子 2s、2p 轨道的态密度主要位于价带, H 原子的 1s 轨道的态密度在价带中逐渐退化。Li-2p 与 N-2p 轨道的态密度在价带重叠较大, N-2p 与 H-1s 轨道的态密度在价带重叠较少。

为了进一步分析原子间相互作用的性质, 对各原

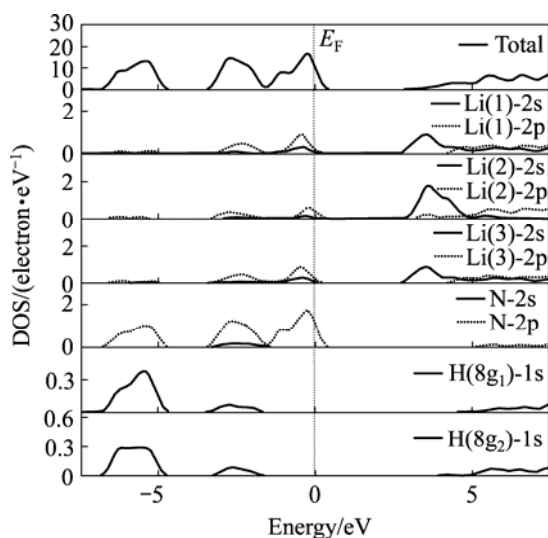


图 5 LiNH₂ 的总态密度与分波态密度图

Fig.5 Total and partial electron densities of states of LiNH₂

子进行了电荷布居分析。原子电荷布居分析表明: Li 原子平均失去 0.8 个电子、N 原子得到 1.06 个电子、H 原子失去 0.13 个电子。Li 原子有 80% 的价电子转移至 N 原子, H 原子只有 13% 的价电子转移至 N 原子, 表明 Li 原子发生了明显的电荷转移, H 原子的电荷转移较少。表 4 所列为 LiNH₂ 的电荷重叠布居分析结果, N—H 键的重叠电荷为 0.87、单位键长布居为 0.85, Li—N 键的重叠电荷为 0.12、单位键长布居为 0.06。结合图 6 的 LiNH₂ 的电荷等密度图与以上分析可知: N—H 键主要为共价键, Li—N 键主要为离子键。

表 4 LiNH₂ 的电荷布居

Table 4 Charge populations of LiNH₂

Bond	Bond order	Bond length/Å	Bond order per unit bond length/Å ⁻¹
N—H	0.87	1.03	0.85
Li—N	0.12	2.07	0.06
Li—H	-0.04	2.32	-0.02

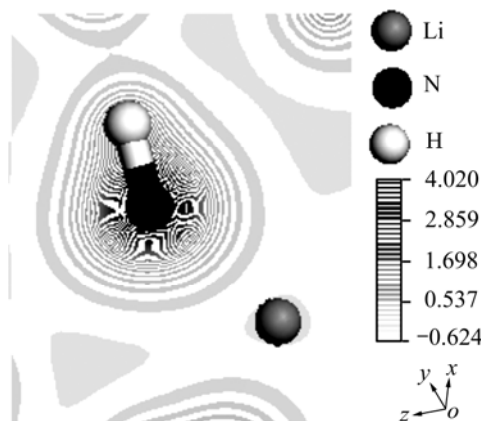


图 6 LiNH₂ 的等电荷密度图

Fig.6 Contour map of electron density for LiNH₂

图 7 所示为 LiAlH₄ 的态密度(DOS)图, 图中能量以费米能级(E_F)为参考点。从总态密度(TDOS)图可知, LiAlH₄ 的导带与价带间的禁带宽度为 5.1 eV, 表明 LiAlH₄ 具有非金属性。从 LiAlH₄ 的态密度图可知, 位于-6.3~-3.5 eV 能量范围的总态密度峰主要由 Al 3s 与 H 1s 轨道的态密度共同组成, 位于-3.5~0.2 eV 能量范围的总态密度峰主要由 Al 3p 与 H 1s 轨道的态密度共同组成。H 1s 轨道与 Al 3s、Al 3p 轨道的态密度在价带有较大部分重叠, Li 2p 轨道与 Al 3s 轨道的态密度在价带的重叠区域远小于 H 1s 轨道与 Al 3p 轨道态密度在价带的重叠区域。H 主要的态密度都位于价带, 在导带只有很少一部分。为了进一步分析 LiAlH₄ 的原子间相互作用的性质, 对各原子进行了电荷布居

分析。Li 原子失去 1.27 个电子, Al 原子失去 0.74 个电子, H 原子得到 0.50 个电子。Al—H、Li—H 与 Li—Al 原子间的重叠电荷布居分别为 0.80、-0.04 和 -0.09, 其中正值表示成键态, 负值表示反键态。LiAlH₄ 的电荷布居分析结果表明, Al—H 键为共价键、Li—H 键为离子键。

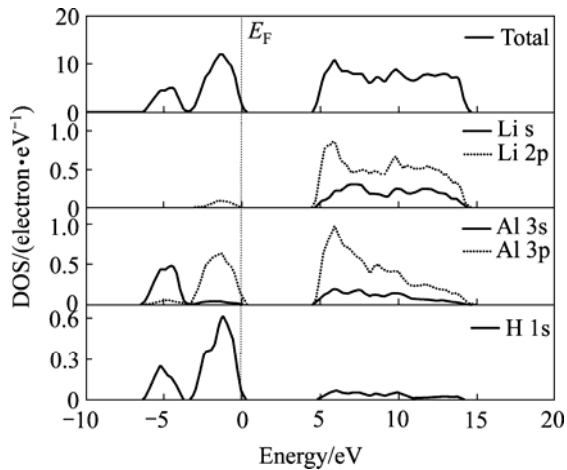


图7 LiAlH₄的总态密度与分波态密度图

Fig.7 Total and partial electron densities of states of LiAlH₄

2.3 反应焓

生成焓是研究贮氢材料的重要热力学参数。本文作者研究了贮氢反应及相关化合物的生成焓与反应焓。0 K 时焓的表达式为^[23]

$$H = E_{\text{ele}} + E_{\text{ZPE}} \quad (3)$$

式中 E_{ele} 是电子的总能量; $E_{\text{ZPE}} = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i$ 是零点能。

考虑有限温度对焓的影响后, 在温度为 T 时焓 $H(T)$ 的表达式为^[31]

$$H(T) = E_{\text{ele}}(T) + E_{\text{vib}}(T) \quad (4)$$

由于温度对电子总能量 $E_{\text{ele}}(T)$ 的影响很小, 可采用 0 K 的电子总能量; 考虑气体(视为理想气体)分子平动能、转动能和 pV 的影响, 对线性气体分子加 $E_{\text{transl}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + pV = \frac{7}{2} k_B T$ 项至式(4), 非对线性气体分子加 $E_{\text{transl}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + pV = 4k_B T$ 项至式(4)。振动能可表示为^[3]

$$E_{\text{vib}}(T) = E_{\text{ZPE}} + \sum_i^m h\nu_i \left[\exp\left(\frac{h\nu_i}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (5)$$

对于固体和非线性分子: $m = 3N - 3$; 对线性分子: $m = 3N - 5$, N 为原子数。以 LiNH₂ 为例, 生成焓 ΔH 的

计算采用下列表达式:

$$\Delta H(\text{LiNH}_2) = H(\text{LiNH}_2) - H(\text{Li}) - \frac{1}{2}H(\text{N}_2) - H(\text{H}_2) \quad (6)$$

表 5 所列贮氢反应(1)与(2)中各化合物未考虑零点能与温度修正的生成焓 ΔH_{ele} 、考虑了零点能修正的生成焓 $\Delta H(0 \text{ K})$ 及 298 K 的生成焓 $\Delta H(298 \text{ K})$ 的计算值。从表 5 可知考虑了温度与零点能修正的生成焓计算值与 298 K 温度的生成焓实验值符合得较好。0 K 时 LiNH₂ 和 Li₃AlN₂ 的生成焓值比 298 K 的计算值更接近于实验值, 但 298 K 时 LiAlH₄ 与 LiH 的生成焓值比 0 K 的计算值更接近于实验值。

表 5 反应中各化合物生成焓的计算值与相应的实验值

Table 5 Calculated and experimental formation enthalpies

Compound	$\Delta H_{\text{ele}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_{0 \text{ K}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_{298 \text{ K}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H^{101}/$ (kJ·mol ⁻¹)
LiAlH ₄	-108.3	-85.4	-109.6	-113
LiNH ₂	-220.4	-188.6	-202.9	-176
Li ₃ AlN ₂	-616.5	-597.8	-610.2	-568
AlN	-345.6	-342.1	-342.3	-311
LiH	-85.8	-81.0	-87.8	-91

温度为 T 时反应焓 $\Delta H_r(T)$ 为生成物与反应物的生成焓之差, 表达式为^[23]:

$$\Delta H_r(T) = \sum_p \Delta H_p(T) - \sum_r \Delta H_r(T) \quad (7)$$

式中 $\Delta H_p(T)$ 为各生成物的生成焓、 $\Delta H_r(T)$ 为各反应物的生成焓, 下标 p 、 r 分别表示各生成物和反应物。根据式(7)计算得到, 贮氢反应(1)在 298 K 温度的反应焓计算值为 -23.7 kJ/mol, 与实验值 -25.8 kJ/mol^[2] 接近。贮氢反应(2)在 298 K 温度的反应焓计算值为 -55.3 kJ/mol, 与实验值 -50.1 kJ/mol^[2] 接近。不考虑零点振动和有限温度的修正, 贮氢反应(1)和(2)的反应焓分别为 -16.8 和 60.6 kJ/mol, 与实验值相差较大, 表明零点振动和有限温度修正对轻质元素或化合物的影响较大。反应焓的计算值表明, 考虑零点振动和有限温度修正后的反应焓与实验值更接近且误差较小。

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, 计算了 Li-Al-N-H 系络合物贮氢反应中

各个化合物的晶胞参数、电子结构、生成焓和贮氢反应的反应焓。反应中各固态、气态物质的晶胞的结构优化后的晶格常数、键长与键角等与相应的实验值均符合得较好。 Li_3AlN_2 禁带宽度为 2.95 eV, 具有非金属性。

2) Li—N 和 Al—N 键主要是离子键。 LiNH_2 禁带宽度为 3.16 eV, 具有非金属性。 LiNH_2 态密度与电荷布居分析表明 N—H 键主要为共价键, Li—N 键主要为离子键。

3) 贮氢反应(1)和(2)在 298 K 温度的反应焓计算值分别为-23.7 和-55.3 kJ/mol, 与相应的反应焓的实验值-25.8 和-50.1 kJ/mol 较接近。

REFERENCES

- [1] SCHUTH F, BOGDANOVIC B, FELDERHOFF M. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage[J]. Chem Commun, 2004, 20: 2249–2258.
- [2] XIONG Z T, WU G T, HU J J, LIU Y F, CHEN P. Reversible hydrogen storage by a Li-Al-N-H complex[J]. Adv Funct Mater, 2007, 17: 1137–1142.
- [3] SIEGEL DONALD J, WOLVERTON C. Reaction energetics and crystal structure of $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ from first principles[J]. Phys Rev B, 2007, 75: 014101–11.
- [4] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2717–2744.
- [5] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Phys Rev B, 1992, 46: 6671–6687.
- [6] TROULLIER N, MARTINS J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations[J]. Phys Rev B, 1991, 43: 1993–2006.
- [7] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13: 5188–5192.
- [8] RICKMAN J M, LESAR R. Free-energy calculations in materials research[J]. Annu Rev Mater Res, 2002, 32: 195–217
- [9] WALLACE D C. Thermodynamics of crystal[M]. New York: John Wiley & Sons, 1972: 484.
- [10] KRESSE G, FURTHMULLER J, HAFNER J. Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite[J]. Europhys Lett, 1995, 32: 729–734.
- [11] OLINGER B, SHANER J W. Lithium compression and high-pressure structure[J]. Science, 1983, 219: 1071–1072.
- [12] OTTE H M, MONTAGUE W G, WELCH D O. X-ray diffractometer determination of the thermal expansion coefficient of aluminum near room temperature[J]. J Appl Phys, 1963, 34: 3149–3150.
- [13] VIDAL J P, VIDAL-VALAT G. Accurate Debye-Waller factors of ^7LiH and ^7LiD by neutron diffraction at three temperatures[J]. Acta Crystallogr B, 1986, 42: 131–137.
- [14] WRIGHT A F, NELSON J S. Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN[J]. Phys Rev B, 1995, 51: 7866–7869.
- [15] HAUBACK B C, BRINKS H W, FJELLVAG H. Accurate structure of LiAlD_4 studied by combined powder neutron and X-ray diffraction[J]. J Alloys Compd, 2002, 346: 184–189.
- [16] JACOBS H, JUZA R. Neubestimmung der Kristallstruktur des Lithiumamids[J]. Z Anorg Allg Chem, 1972, 391: 271–279.
- [17] JUZA R, HUND F. Die ternären Nitride Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2 Mitteilung über Metallamide und Metallnitride[J]. Z Anorg Allg Chem, 1948, 257: 13–25.
- [18] LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 84th ed. New York: CRC Press, 2003: 9–44.
- [19] SORBY M H, NAKAMURA Y, BRICKS H W, HINO S, FUJII H. The crystal structure of LiND_2 and $\text{Mg}(\text{ND}_2)_2$ [J]. J Alloys Compd, 2007, 428: 297–301.
- [20] BALOGH M P, JONES C Y, HERBST J F. Crystal structures and phase transformation of deuterated lithiumimide Li_2ND [J]. J Alloys Compd, 2006, 420: 326–336.
- [21] MIWA K, OHBA N, TOWATA S. First-principles study on lithium amide for hydrogen storage[J]. Phys Rev B, 2005, 71: 1951091–6.
- [22] YANG J B, ZHOU X D. Crystal and electronic structures of LiNH_2 [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 41914 1–3.
- [23] HERBST J F, HECTOR L G. Energetics of the Li amide/Li imide hydrogen storage reaction[J]. Phys Rev B, 2005, 72: 1251201–8.

(编辑 龙怀中)