

金属原子 (Li/K) 掺杂对 NaMgH₃ 体系 放氢性能影响的理论研究

陈玉红^{1,2}, 何开宙^{1,2}, 张梅玲¹, 元丽华¹, 张材荣^{1,2}

(1. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

(2. 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 通过密度泛函理论研究了 NaMgH₃ 和 M(Li/K) 替代部分 Na 体系的电子结构和放氢热力学性质。计算了掺杂体系沿着 4 条可能的反应路径的反应焓, 表明掺杂体系以反应 $M_x\text{Na}_{1-x}\text{MgH}_3 \rightarrow x\text{MH} + (1-x)\text{NaH} + \text{Mg} + \text{H}_2$ 放氢的可能性最大。Li 替代部分 Na 后降低了体系的反应焓, 改善了体系的放氢热力学性能; 而 K 掺杂体系的反应焓变化不明显。通过对电子态密度和键布局的分析表明: Li 的掺入降低了离子对价带的贡献, 同时减弱了 Li 与 H 之间的相互作用, 这有利于体系放氢。计算 Li 在不同掺杂浓度下的反应焓, 表明随着 Li 掺杂量的增加, 掺杂体系放氢热力学性能逐步改善, 但 Li 的掺杂量不能超过 50.00%。

关键词: NaMgH₃; 第一性原理; 掺杂; 形成焓; 反应焓

中图分类号: TK91; O641

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0157-05

氢能具有资源丰富、发热值高、无污染等优点, 在过去的几十年里引起了人们极大的兴趣。氢能的大规模商业化需要氢气的制取、储运和应用 3 个方面的技术研究, 而其中储氢技术成为实现氢能经济最大的瓶颈。高容量、安全经济的储氢技术是氢能走向实用化、规模化的关键问题^[1,2]。MgH₂ 作为一种高容量 (7.6%, 质量分数) 的储氢材料, 兼具储量丰富、低成本和环境友好的特性, 因此一直受到研究人员的特别关注, 但一直未能完全解决其吸/放氢温度偏高和放氢动力学性能差的问题^[3]。镁的合金化主要是将镁与稀土或过渡金属元素化合, 而将镁氢化物与碱金属氢化物如 NaH、KH 化合形成新结构的三元氢化物 (通式为 ABH₃) 是一个可行的途径。ABH₃ 中^[4], A 是碱金属 Li, Na, K, Rb 等, B 是 Mg, Ca, Sr, Ba 等。令人感兴趣的是, ABH₃ 具有钙钛矿结构, 与 ABO₃ 型氧化物的钙钛矿结构类似, B²⁺ 具有 [BH₆] 八面体配位, 而离子半径较大的 A⁺ 具有 [AH₁₂] 立方体配位。例如理论计算 LiMgH₃^[5] 具有三方晶系的 LiTaO₃ (空间群 R3c) 结构, 但是目前在实验上^[6] 仍没有合成 LiMgH₃ 结构; NaMgH₃^[7] 具有变形的钙钛矿型结构, 类似于 GdFeO₃ (空间群 Pnma) 结构; KMgH₃^[8] 具有理想的钙钛矿型结构 (空间群 Pm3m); RbMgH₃^[9] 是第一种被发现的具有 BaTiO₃ 型结构的金属氢化物

(空间群 P63/mmc); 而 CsMgH₃^[10] 具有三角形的 BaRuO₃ 型结构 (空间群 R3m)。

NaMgH₃^[11] 有较高的质量储氢密度 (6.0%) 和体积储氢密度 (88.0 kg/m³), 而且具有可逆的吸/放氢特性, 是一种潜在的高容量储氢材料。Li 等^[12] 研究了 NaMgH₃ 的电子结构, 认为体系属于金属型; 而 Fornari 等^[13], Vajeeston 等^[6] 和 Bouhadda 等^[14] 理论研究表明体系为绝缘体。NaMgH₃ 体系的初始分解温度为 673 K^[15], 放氢温度仍然较高, 不能满足实际的需要^[16]。通过元素的替代掺杂改善体系储氢性能是一种可取的方法, Yukawa 等^[17] 的实验研究表明用第 3 种元素替换 Mg₂Ni 中的 Ni 元素, 不仅影响金属之间的相互作用, 而且还影响氢化物中 Ni-H 之间相互作用, 表明第 3 种元素的引入对降低 Mg-Ni 氢化物的稳定性起到重要的作用。Zhang 等^[18] 的研究表明 Mg 或 Al 对 LiBH₄·NH₃ 体系的掺杂, 减弱了 B 和 N 与 H 之间的相互作用, 提高了放氢热力学性能, 同时增强了金属原子与 N 之间的相互作用, 放氢过程中抑制了 NH₃ 的生成。Chaudhary 等^[19] 的研究表明通过机械球磨法在 NaMgH₃ 体系中掺杂 Si 元素, 有效的降低了体系的分解温度。另外, 实验^[4,20] 证实 Li 可以部分替代 NaMgH₃ 中的 Na 元素, 增加体系 H 的质量比, 并且元素的替

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51562022); 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放基金 (SKLAB02014004); 甘肃省高校基本科研业务费项目 (05-0342); NSFC-广东联合基金 (第 2 期) 超级计算科学应用研究专项资助

作者简介: 陈玉红, 男, 1972 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学理学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: chenyh@lut.cn

代降低了结构的稳定性，提高了放氢热力学性能。为此，本实验基于密度泛函理论（DFT），计算 NaMgH₃ 及其 M(Li/K)掺杂体系的电子结构，预测放氢的热力学反应过程，研究储氢性能改善的机理，期望能为进一步的实验研究提供微观机理和理论依据。

1 计算模型和测试

NaMgH₃ 为正交的 GdFeO₃ 型钙钛矿结构，空间群为 Pnma^[7,21]，其晶胞结构中包含 20 个原子，即 Na₄Mg₄H₁₂。Na 原子占据 4c(x, 0.25, z)位，Mg 原子占据 4b(0, 0, 0.5)位，H 原子占据 4c(x, 0.25, z)和 8d(x, y, z)位，其中 4b, 4c 和 8d 是 Wyckoff 符号。为了研究 Li 和 K 掺杂对体系放氢热力学的影响，构建 (2×1×2) 超胞，即 Na₁₆Mg₁₆H₄₈，掺杂体系为 M(Li/K)分别替代超胞中的 1 (6.25%)，2 (12.50%)，3 (18.75%)，4 (25.00%) 和 8 (50.00%) 个 Na 原子。

采用基于密度泛函理论近似下的赝势平面波方法，通过 Materials Studio7.0 计算程序包中的 CASTEP 模块对晶体进行几何结构优化和电子结构计算。在倒空间中采用超软赝势，用来处理原子核及内层电子与价电子间的相互作用势。交换关联泛函采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE。经计算测试，选取平面波截断能为 660 eV，K-points 为 4×5×4。结构优化的收敛标准：总能变化 2.0×10⁻⁵ eV/atom，自洽迭代收敛能量 2.0×10⁻⁶ eV/atom，每个原子的受力 0.5 eV/nm，压力 0.1 GPa，公差偏移 0.0002 nm。依据实验数据构造晶体初始结构模型，结构优化时，对于所有体系，晶格常数和原子坐标完全弛豫。几何优化后，NaMgH₃ 仍保持 Pnma 的空间群。表 1 列出了 NaMgH₃ 及其 M(Li/K) 原子掺杂量为 6.25% 体系的晶格常数。通过实验值与理论值比较，a, b, c 的计算数据误差小于 1.0%，表明计算采用参数的可靠性。Li 掺杂后晶胞体积收缩，而 K 掺杂后晶胞体积膨胀。

表 1 NaMgH₃ 及其 M(Li/K)原子掺杂量为 6.25% 体系晶格常数

Table 1 Lattice constants of NaMgH₃ and 6.25% of M (Li/K) substitution

	Lattice constants/nm		
	a	b	c
NaMgH ₃	0.5458	0.7700	0.5384
NaMgH ₃ Exp ^[7]	0.5463	0.7703	0.5411
NaMgH ₃ Cal ^[22]	0.5410	0.7628	0.5358
Li _{0.0625} Na _{0.9375} MgH ₃	0.5469	0.7684	0.5362
K _{0.0625} Na _{0.9375} MgH ₃	0.5493	0.7733	0.5416

2 结果和讨论

2.1 形成焓

晶体结构的稳定性与形成焓 (ΔH_{form}) 密切相关。一般来说，负的形成焓表明过程是放热的；所以，形成焓越低结构越稳定^[23]。为了评价 NaMgH₃ 和 M(Li/K) 原子替代 Na 原子对体系稳定性的影响，定义形成焓的计算公式^[24]：

$$\Delta H_{\text{form}}(M_x\text{Na}_{1-x}\text{MgH}_3) = 1/5[E(M_x\text{Na}_{1-x}\text{MgH}_3) - xE(M) - (1-x)E(\text{Na}) - E(\text{Mg}) - 3/2E(\text{H}_2)] \quad (1)$$

其中 E(M_xNa_{1-x}MgH₃) 为晶体结构中化学式单位的能量，E(M)，E(Na) 和 E(Mg) 为晶体结构中单个原子的能量，E(H₂) 为自由 H₂ 分子的能量。

计算结果表明，NaMgH₃ 体系形成焓为 -0.2529 eV/atom，而 Li 和 K 原子 (x=0.0625) 掺杂体系的形成焓分别为 -0.2514 和 -0.2525 eV/atom。可以看出，掺杂体系的形成焓均为负值，至少从热力学角度证明了 M(Li/K) 取代 Na 是可行的。

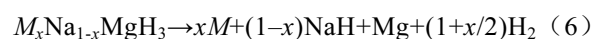
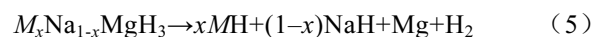
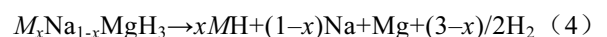
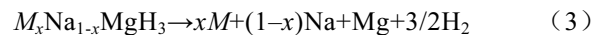
2.2 反应焓

反应焓是储氢材料鉴别和分类最重要的热力学量，对于吸、放氢反应，反应焓决定了整个反应的热力学特性。定义生成 1 mol H₂ 的反应焓为 ΔH_{des}^[25]。

对于 NaMgH₃ 体系，放氢伴随的反应过程^[26]：



掺杂体系的可能分解过程^[27]：



为了进一步评价 NaMgH₃ 及其掺杂体系的放氢能力，定义了 NaMgH₃ 的反应焓^[28]：

$$\Delta H_{\text{des}}(\text{NaMgH}_3) = E(\text{NaMgH}_3) - E(\text{NaH}) - E(\text{Mg}) - E(\text{H}_2) \quad (7)$$

类似的定义了掺杂体系的反应焓，反应(3)~(6)分别对应的反应焓为 ΔH_{des}(1)，ΔH_{des}(2)，ΔH_{des}(3) 和 ΔH_{des}(4)。

表 2 列出了 NaMgH₃ 及 M(Li/K) 原子掺杂体系的反应焓，其数值用绝对值表示，但过程为吸热反应。数据表明，NaMgH₃ 体系反应焓比相关文献[22,29] 的计算结果更接近实验结果^[15,16,26]。分析发现，Li 替代部分 Na 降低了体系的反应焓，与文献[4,20] 给出 Li 替代 Na 降低了反应焓的实验结论一致。这主要是由于 Li 的掺入使晶体结构局部发生更严重的扭曲，降低了体系的结构稳定性，在升温过程中氢更容易释放，这与文献[5] 给出 LiMgH₃ 结构有较低稳定性一致。进一步分析 Li 取代部分 Na 后 4 种可能放氢过程的反

表 2 NaMgH₃ 和 $M(\text{Li/K})$ 原子掺杂量为 6.25% 的体系反应焓
Table 2 Reaction enthalpies of NaMgH₃ and 6.25% of $M(\text{Li/K})$ substitution

$\Delta H_{\text{des}}/$ $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{H}_2)^{-1}$	NaMgH ₃			Li-doping	K-doping
	This work	Calculated	Experiment		
$\Delta H_{\text{des}}(1)$				80.870	81.207
$\Delta H_{\text{des}}(2)$				79.050	80.955
$\Delta H_{\text{des}}(3)$	80.001	71.000 ^[22]	86.600 ^[26]	76.710	79.497
		74.800 ^[29]	88.000 ^[16]		93.900 ^[15]
$\Delta H_{\text{des}}(4)$				79.442	79.924

应焓, 发现 $\Delta H_{\text{des}}(3)$ 的数值最低, 所以掺杂体系以反应式(5)放氢的可能性最大。对于 K 部分替代 Na 的体系, 反应焓变化非常小, 对体系热力学性能改善不显著, 这与文献[6]给出的 KMgH₃ 比 NaMgH₃ 体系结构更稳定的结论一致。可见, Li 掺杂对 NaMgH₃ 体系热力学性能改善更好。

2.3 电子结构

2.3.1 态密度

为了揭示原子间的相互作用、理解体系的稳定性, 计算了 NaMgH₃ 和 $M(\text{Li/K})$ 掺杂量为 6.25% 的体系总态密度和原子的分态密度 (如图 1)。通过计算 3 种体系的能带结构, 发现 NaMgH₃ 结构的带隙为 3.311 eV, 与文献[11]给出的带隙值 3.220 eV(PBE-GGA) 非常接近, 体系为绝缘体; Li 掺杂后带隙值减小为 3.284 eV; K 掺杂后带隙减小为 3.220 eV。图 1 可以看出, 3 种体系价带均位于 -6.0~0 eV, 在 -4.2~0 eV, 主要是 H(1s) 和 Mg(2p) 和 Na(2p) 轨道的贡献, 同时有少量的 Mg(3s) 和 Na(3s) 轨道贡献; 对于 K 掺杂体系 K(3p) 是在此区间的主要贡献, Li 掺杂体系 Li(2s) 贡献较小。在 -6.0~-4.2 eV, 主要是 Mg(3s) 和 H(1s), 以及少量的 Na(3s) 轨道贡献; Li 对该区间无贡献, K(3p) 在该区间

贡献较小。导带位于 3.2~7.3 eV, 主要是 Mg(3s, 2p)、Na(3s, 2p) 轨道和少量的 H(s) 轨道的贡献; 掺杂体系中, Li(2s) 轨道和 K(4s, 3p) 轨道是各自体系的主要贡献。

进一步分析掺杂的原子 Li 和 K 与同位置的 Na 的分态密度发现, Li 对体系价带的贡献降低, 减弱了 Li 与周围 H 的相互作用, 使得在温度升高时, H 原子更容易释放出来。而 K 掺杂之后, 并没有降低 K 对价带的贡献, K 与 H 之间的相互作用没有减弱。这解释了反应焓的计算结果, Li 掺杂对体系热力学性能有较好的改善, 而 K 掺杂改善较低。

2.3.2 键布局分析

为了进一步说明晶体中各原子间的成键情况, 键布局数分析是可取的方法。键布局数反映了两个成键原子间的电子交迭程度, 可用来判断键的离子型或共价性。表 3 给出了 NaMgH₃ 和 $M(\text{Li/K})$ 原子掺杂量为 6.25% 的体系掺杂位原子与氢原子间的键布局数和键长。分析发现, 与 NaMgH₃ 体系相比较, 在 Li 掺杂体系中, 对应的键布局数减小, 表明掺杂位的原子与氢原子之间的相互作用减弱, 使得氢更容易释放。在 K 掺杂体系中, 对应的布局数增加, 表明掺杂位的原子与氢之间的相互作用增强, 使得 H 不容易释放。这与计算的反应焓和态密度的结论一致: Li 比 K 的掺杂对体系热力学性能有较好改善。

2.4 Li 原子掺杂浓度

Li 掺杂 NaMgH₃ 体系减弱了 Li-H 之间的相互作用, 可预测随 Li 含量的增加, 体系热学性能将有较好改善。

表 4 给出了 Li_xNa_{1-x}MgH₃ 体系能量、形成焓和反应焓随 Li 掺杂浓度的变化情况。随 Li 掺杂浓度的增加, 形成焓的绝对值有减小的趋势, 表明结构的稳定性降低。由反应焓的计算结果发现, 随着 Li 掺杂浓度的增加, 反应焓的绝对值逐渐减小, 说明体系的热力

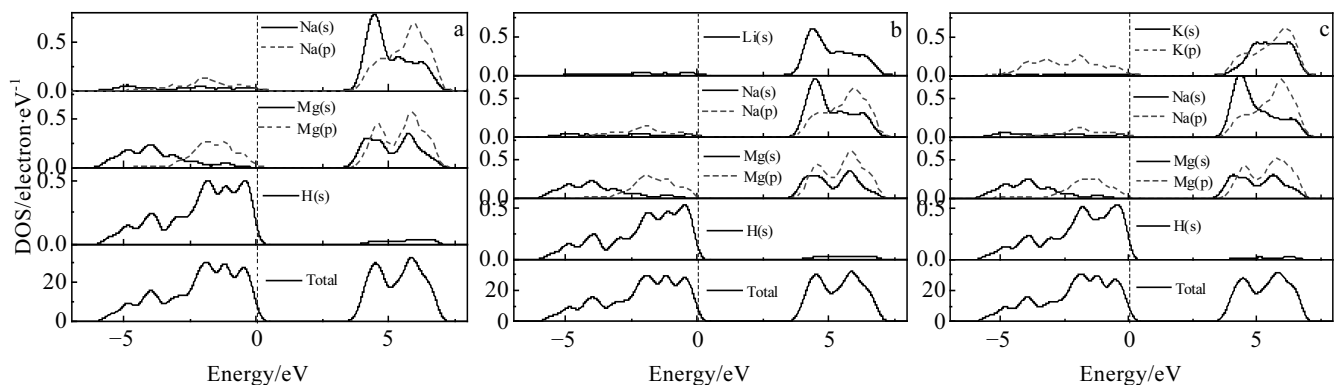


图 1 体系总态密度和分态密度

Fig.1 Total and partial densities of states of NaMgH₃(a), Li_{0.0625}Na_{0.9375}MgH₃ (b), and K_{0.0625}Na_{0.9375}MgH₃ (c)

表 3 NaMgH₃ 和 M(Li/K)原子掺杂量为 6.25%的体系掺杂位原子与氢原子间的键布局数和键长

Table 3 Bond population and bond length between doping site and hydrogen in NaMgH₃ and 6.25% of M(Li/K) substitution

Bond	NaMgH ₃		Li-doping		K-doping	
	Popul- ation (e)	Length/ nm	Popul- ation (e)	Length/ nm	Popul- ation (e)	Length/ nm
M-H ₄	0.09	0.2707	-0.01	0.2701	0.21	0.2765
M-H ₆	0.09	0.2707	-0.01	0.2006	0.21	0.2765
M-H ₁₁	0.18	0.2467	0.03	0.2353	0.27	0.2665
M-H ₂₂	0.24	0.2299	0.10	0.2039	0.28	0.2491
M-H ₂₇	0.13	0.2645	0.00	0.2707	0.23	0.2740
M-H ₂₉	0.13	0.2645	0.00	0.2707	0.23	0.2740
M-H ₃₈	0.24	0.2319	0.08	0.2133	0.30	0.2508
M-H ₄₄	0.24	0.2319	0.08	0.2133	0.30	0.2508

表 4 Li_xNa_{1-x}MgH₃ 体系的能量、形成焓和反应焓

Table 4 Energy, formation enthalpy and reaction enthalpy of Li_xNa_{1-x}MgH₃ as functions of Li content

Li-doping content/%	$E/eV \cdot (f.u.)^{-1}$	$\Delta H_{form}/eV \cdot atom^{-1}$	$\Delta H_{des}/kJ \cdot (mol \cdot H_2)^{-1}$
6.25	-2257.2623	-0.2514	76.7094
12.50	-2187.6121	-0.2501	73.4616
18.75	-2117.9650	-0.2494	70.5805
25.00	-2048.3180	-0.2487	68.0949
50.00	-1769.7613	-0.2522	59.0304

学性能逐步改善。态密度和键布局分析表明 Li 的掺入减弱了与周围 H 的相互作用。Li 掺杂量的增加，更多的 H 不再受 Li 的束缚，这使得体系在解氢的过程中，H 更容易释放出来。同时，计算了 Li 掺杂体系 (x=0, 0.25, 0.50) 的声子谱，发现在 x=0.50 时，出现虚频 -30.91 cm⁻¹，表明此时的掺杂体系已经不稳定，这与文献[4]给出体系掺杂量不会超过 50.00%的结论一致。

3 结 论

1) 计算了 NaMgH₃ 掺杂体系沿 4 条可能反应路径的反应焓，发现掺杂体系以反应式(5)放氢的可能性最大。Li 替代部分 Na 后体系的反应焓减小，降低了体系的结构稳定性，改善了体系的放氢热力学性能；而 K 掺杂体系的反应焓变化不明显。

2) 态密度和键布局分析表明，Li 的掺杂降低了掺杂位与周围 H 的相互作用，而 K 的掺杂并没有降低与周围 H 的相互作用，这可能是 Li 比 K 的掺杂对体系热力学性能有较好改善的原因。

3) 随着 Li 掺杂浓度的增加，反应焓的绝对值逐渐减小，表明 NaMgH₃ 掺杂体系的放氢热力学性能逐步改善；但是声子谱的计算表明，Li 的掺杂量不会超过 50.00%。

参考文献 References

[1] Wu Z, Zhu L Y, Yang F S *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41: 18550

[2] Liu C, Wang N, Huang S P. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41: 16966

[3] Zhang J, Qu H, Wu G *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41: 17433

[4] Ikeda K, Nakamori Y, Orimo S. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 3453

[5] Li D X, Zhang T R, Yang S Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 8228

[6] Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 450: 327

[7] Bouamrane A, Laval J P, Soulie J P *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2000, 35: 545

[8] Schumacher R, Weiss A. *Journal of the Less-Common Metals* [J], 1990, 163: 179

[9] Gingl F, Vogt T, Akiba E *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 282: 125

[10] Bertheville B, Fischer P, Yvon K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330-332: 152

[11] Reshak A H. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40: 16383

[12] Li Y, Rao B K, McMullen T *et al.* *Physical Review B*[J], 1991, 44: 6030

[13] Fornari M, Subedi A, Singh D J. *Physical Review B*[J], 2007, 76: 214 118

[14] Bouhadda Y, Boudouma Y, Fenineche N *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2010, 71: 1264

[15] Komiya K, Morisaku N, Rong R *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 453: 157

[16] Ikeda K, Kogure Y, Nakamori Y *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2005, 53: 319

[17] Yukawa H, Matsumura T, Morinaga M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 293-295: 227

[18] Zhang P S, Xu B E, Li X Y *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39: 17 144

[19] Chaudhary A L, Paskevicius M, Sheppard D A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 623: 109

[20] Martínez-Coronado R, Sánchez-Benítez J, Retuerto M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 522: 101

[21] Rönnebro E, Noréus D, Kadir K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 299: 101

[22] Bouhadda Y, Boudouma Y, Fenineche N E *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2010, 71: 1264

- [23] Zhang Z Y, Zhang H Z, Zhao H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 280: 147
- [24] Tang B Y, Wang N, Yu W Y *et al.* *Acta Materialia*[J], 2008, 56: 3353
- [25] Häussermann U, Blomqvist H, Noréus D. *Inorganic Chemistry* [J], 2002, 41: 3684
- [26] Sheppard D A, Paskevicius M, Buckley C E. *Chemistry of Materials*[J], 2011, 23: 4298
- [27] Pottmaier D, Pinatel E R, Vitillo J G *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2011, 23: 2317
- [28] Setten M J, Wijs G A. *Physical Review B*[J], 2007, 76: 075 125
- [29] Ikeda K, Kato S, Shinzato Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 446-447: 162

Theoretical Study on the Dehydrogenation from NaMgH₃ by Metal(Li/K) Doping

Chen Yuhong^{1,2}, He Kaizhou^{1,2}, Zhang Meiling¹, Yuan Lihua¹, Zhang Cairong^{1,2}

(1. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The electronic structure and dehydrogenation properties of NaMgH₃ and metal(Li/K) substitution for parts of Na have been investigated using the density functional theory. Further calculations of reaction enthalpies along four possible dehydrogenation reaction pathways indicate that reaction pathway $M_xNa_{1-x}MgH_3 \rightarrow xMH + (1-x)NaH + Mg + H_2$ is the most realistic. The Li doping in NaMgH₃ decreases the value of reaction enthalpy and improves thermodynamic properties, but the K substitution has little impact on them. The electronic densities of states and the mulliken population analysis show that Li doping is of benefit to releasing H because of decreasing the contribution of H to the valence band and weakening the interaction between Li and H. The different Li doping contents of reaction enthalpies indicate that with the increase of Li content the structure presents excellent thermodynamic properties. But the Li substitution content should be less than 50.00%.

Key words: NaMgH₃; first principle; dopant; formation enthalpy; reaction enthalpy

Corresponding author: Chen Yuhong, Ph. D., Professor, School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: chenyh@lut.cn