



# TiF<sub>3</sub> 对 MgH<sub>2</sub> 体系解氢热力学影响的第一性原理研究

袁江<sup>1,2</sup>, 周惦武<sup>1</sup>, 魏红伟<sup>2</sup>

(1. 湖南大学 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082;

2. 张家界航空工业职业技术学院 航空维修系, 张家界 427000)

**摘要:** 基于 TiF<sub>3</sub> 作为催化剂提高 MgH<sub>2</sub> 解氢性能的实验结果, 采用基于密度泛函理论的 Dmol<sup>3</sup> 程序包, 计算从 MgH<sub>2</sub> 体系中移走 H 原子所需能量及几何、电子结构的改变, 探讨 TiF<sub>3</sub> 对 MgH<sub>2</sub> 体系解氢热力学影响及提高其解氢性能的机理。结果表明: Ti 替代 Mg, 体系中 Ti—H 的成键作用比 Mg—H 强, Ti 将 MgH<sub>2</sub> 中的 H 吸附到其周围, 导致 MgH<sub>2</sub> 中 Mg 周围的 H 减少; 创造 Mg 空位, 随着温度的提高, 体系中 H—H 之间的键长变短, 两者情形均利于提高 MgH<sub>2</sub> 体系的热力学行为。创造 Mg 空位所需能量(6.65 eV)高于 Ti 替代 Mg 的能量(2.34 eV), 表明低温下, Ti 替代 Mg 对 MgH<sub>2</sub> 体系解氢更为有利, 至此 TiF<sub>3</sub> 中的 Ti 替代 MgH<sub>2</sub> 中的 Mg, 利于加快化学反应的进行, 使结构稳定的 MgH<sub>2</sub> 发生转变, 生成结构不稳定的 TiH<sub>2</sub>, 这样体系解氢过程不是通过 MgH<sub>2</sub>, 而是转化为 TiH<sub>2</sub> 进行, 因此 TiF<sub>3</sub> 可提高 MgH<sub>2</sub> 体系的解氢性能。

**关键词:** MgH<sub>2</sub>; TiF<sub>3</sub>; 密度泛函理论; 解氢性能

**中图分类号:** TG146.2

**文献标志码:** A

镁氢化合物(MgH<sub>2</sub>)理论储氢量高(质量分数 7.6%), 同时 Mg 资源丰富, 质量轻, 价格低廉, 在燃氢飞机<sup>[1]</sup>、燃氢汽车和二次碱性电池等方面有广泛的应用前景。然而, MgH<sub>2</sub> 较高的解氢温度与缓慢的解氢热力学等问题制约了其在工业上的实际应用<sup>[2]</sup>。为改善 MgH<sub>2</sub> 解氢热力学行为和降低其解氢温度, 国内外学者开展了大量工作<sup>[3-5]</sup>。NURUL 等<sup>[6]</sup>实验发现 10% Nb<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>(质量分数, 下同)添加可降低 MgH<sub>2</sub> 体系解氢温度 100~162 °C, 其中反应过程中 NbF<sub>5</sub> 具有高效的催化作用。GRZECH 等<sup>[7]</sup>通过对比 MgH<sub>2</sub> 和混合物 MgH<sub>2</sub>+5%TiF<sub>3</sub> 球磨实验结果, 发现掺杂 TiF<sub>3</sub> 可细化 MgH<sub>2</sub> 颗粒尺寸, 降低体系解氢温度。张慧等<sup>[8]</sup>研究了 TiF<sub>3</sub> 的掺杂均能够有效地改善 LiBH<sub>4</sub>+MgH<sub>2</sub> 复合体系的放氢性能, TiF<sub>3</sub> 起催化作用。SONG 等<sup>[9]</sup>计算了 Ti 合金化对 MgH<sub>2</sub> 体系稳定性变化的影响, 发现 Ti 降低体系结构的稳定性。ISMAIL 等<sup>[10]</sup>实验发现 10% LaCl<sub>3</sub> 添加可降低 MgH<sub>2</sub> 体系解氢温度和提高吸附动力学。JIN 等<sup>[11]</sup>将金属氟化物 FeF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>, TiF<sub>3</sub>, NbF<sub>5</sub>, CuF<sub>2</sub>, VF<sub>4</sub>, ZrF<sub>4</sub>, CrF<sub>2</sub> 等作为催化剂添加到 MgH<sub>2</sub>

中, 发现这些金属氟化物的添加, 使 MgH<sub>2</sub> 显示出优异的解氢性能。可见, 目前大多数工作集中在向 MgH<sub>2</sub> 体系内加入少量催化剂<sup>[3-14]</sup>(如: Ni、Ti、V 等 3d 过渡金属, Ge、Nb 等非 3d 过渡金属, LaNi<sub>5</sub>、FeTi 等金属间化合物, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等金属氧化物, NbF<sub>5</sub>、NiF<sub>2</sub> 等金属氟化物)的实验研究较多, 并发现这些催化剂在较高温度下, MgH<sub>2</sub> 的解氢动力学性能得到一定程度改善, 然而其解氢性能提高的理论机制却不清晰。本课题组前期初步探索了掺杂 NiF<sub>2</sub> 提高 MgH<sub>2</sub> 解氢性能<sup>[12]</sup>, 迄今为止, 国内外尚未见到这些氟化物(尤其 TiF<sub>3</sub>)改善 MgH<sub>2</sub> 解氢性能理论机制方面的文献报道。

在 JIN 等<sup>[11]</sup>进行球磨实验过程中, 发现存在两种产物即 TiH<sub>2</sub> 和 MgF<sub>2</sub>, 据此可推测, TiF<sub>3</sub> 可使 MgH<sub>2</sub> 体系发生 2TiF<sub>3</sub>+3MgH<sub>2</sub>→3MgF<sub>2</sub>+2TiH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 的化学反应, 反应产物 MgF<sub>2</sub> 可能是 MgH<sub>2</sub> 中的一部分 Mg 与 TiF<sub>3</sub> 中的 F 化合形成的, 这样 MgH<sub>2</sub> 中相应留下 Mg 空位, Mg 空位有可能对体系的解氢性能产生影响<sup>[12]</sup>; 而产物 TiH<sub>2</sub> 可能是 TiF<sub>3</sub> 中 Ti 替代 MgH<sub>2</sub> 中的一部分 Mg 形成(Mg, Ti)H<sub>x</sub> 固溶体, 再由固溶体接着转变而形

**基金项目:** 国家高技术研究发展计划重点资助项目(2012AA111802); 湖南大学汽车车身国家重点实验室自主课题(71075003); 张家界航空工业职业技术学院资助项目(ZJJKT2014-008)

**收稿日期:** 2015-03-13; **修订日期:** 2016-04-05

**通信作者:** 袁江, 副教授; 电话: 13789349423; E-mail: 57121076@qq.com

成的,  $\text{TiF}_3$  中 Ti 替代  $\text{MgH}_2$  中 Mg 可能改变  $\text{MgH}_2$  局部的几何参数和电子结构。由此看来, Ti 替代  $\text{MgH}_2$  中 Mg、形成 Mg 空位均可能对  $\text{MgH}_2$  体系的解氢热力学行为和解氢性能产生较大影响。基于上述分析与推测, 球磨实验形成缺陷(如空位)、添加含 Ti(如  $\text{TiF}_3$ ) 元素的催化剂可显著提高  $\text{MgH}_2$  解氢性能。为此, 本文作者从  $\text{TiF}_3$  作为催化剂提高  $\text{MgH}_2$  解氢性能的实验结果出发, 采用基于密度泛函理论的 Dmol<sup>3</sup> 程序包, 考察了 Ti 替代  $\text{MgH}_2$  中 Mg、创造 Mg 空位对  $\text{MgH}_2$  体系中 Mg—H、Ti—H、H—H 键长的变化, 计算了从  $\text{MgH}_2$  体系中移走 H 原子所需能量及几何、电子结构的改变, 期望基于  $\text{TiF}_3$  对  $\text{MgH}_2$  体系解氢热力学影响的探讨, 对  $\text{TiF}_3$  提高  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能的机理有所了解, 从而为设计高性能轻型镁基复合储氢合金提供理论指导。

## 1 计算模型与方法

为研究  $\text{MgH}_2$  体系的几何、电子结构与能量的改变, 本研究构造如图 1 的计算模型。该模型为 48 个原子组成的  $\text{MgH}_2(2 \times 2 \times 2)(\text{Mg}_{16}\text{H}_{32})$  超胞, 其中  $\text{MgH}_2$  晶体的空间群为  $\text{P4}_2/\text{mnm}(\text{NO.136})$ , 晶格常数  $a=0.4501 \text{ nm}$ ,  $c=0.3010 \text{ nm}$ , 晶胞中各原子坐标为:  $+2\text{Mg};(0,0,0)$ ,  $+4\text{H};(0.304,0.304,0)^{[12]}$ 。为考察 Ti 替代  $\text{MgH}_2$  中 Mg、创造 Mg 空位对提高  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能的影响, 本研究采取 Ti 替代超胞( $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$ )模型中心的 Mg 原子, 将  $\text{MgH}_2$  超胞中心 Mg 原子取走形成 Mg 空位, 构造出相应的  $\text{Mg}_{15}\text{TiH}_{32}$  和  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$  模型, 分别如图 1(b)和 1(c)所示。

本研究计算  $\text{MgH}_2$  体系几何结构优化、能量与电子结构时, 采用基于密度泛函理论的 Dmol<sup>3</sup> 程序包,

采用 LDA 近似的 PWC 形式的电子交换关联能函数<sup>[13]</sup>, 取全电子位势的势函数, 采用 DND 基函数的电子波函数<sup>[14]</sup>, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法<sup>[15]</sup>。其中在  $\text{MgH}_2$  中创造 Mg 空位, 计算在高温下体系的稳定结构时, 采用程序包中的 Dynamics 模块, 选取 NVT, 采用 GGA 近似的 BLYP 形式的电子交换关联能函数, 取全电子位势的势函数, 采用带 d 轨道的双数值基(DNP)函数的电子波函数, 取 1.0fs 时间步长, 取 0.01ps 总模拟时间, 采用 Fine 网格散点和 Smearing energy 进行能量快速收敛<sup>[13]</sup>。为获取体系最为稳定的位置, 先进行几何结构优化, 再进行能量计算。为保证  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  超胞晶格常数固定不变, 只优化晶胞和原子位置。结构优化时, 计算精度设置为: 应力 $\leq 0.004 \text{ Ha}$ , 能量 $\leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ Ha}$ , 位移 $\leq 0.0005 \text{ nm}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ti 替代对体系解氢的影响

为考察替代前后体系中 Mg—H、Ti—H 的键长变化, 在几何结构优化后  $\text{MgH}_2$  超胞( $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$ ) 图 2(a) 模型基础上, 分析八面体超胞中心 Mg(即 Mg(0), 如图 2(b)所示)原子与其第一近邻 H(即 H(A))原子与第二近邻 H(即 H(B))原子之间的键长变化, 结果如图 3 所示。可见, 中心 Mg(0)—H(A)的键长为 0.1964 nm, Mg(0)—H(B)的键长为 0.1982 nm, Ti—H(A)键长分别为 0.1835 nm, Ti—H(B)键长 0.1855 nm。发现替代后, Ti—H 的键长比替代前的 Mg—H 键长缩短, 分别减少 0.0129 和 0.0127 nm, 这一定程度上显示: Ti 原子与 H 原子之间有更强的亲和力, Ti—H 的成键作用强于 Mg—H 成键作用。

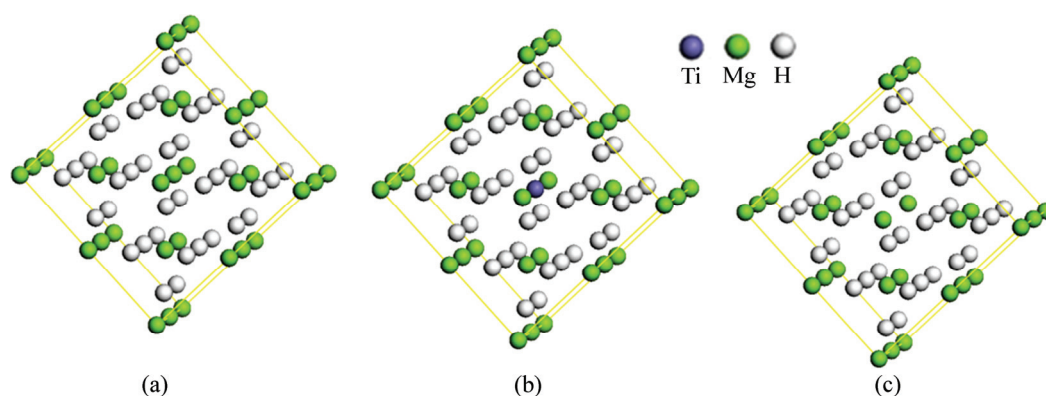


图 1 3 种计算模型

Fig. 1 Three kinds of supercell models: (a)  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$ ; (b)  $\text{Mg}_{15}\text{TiH}_{32}$ ; (c)  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$

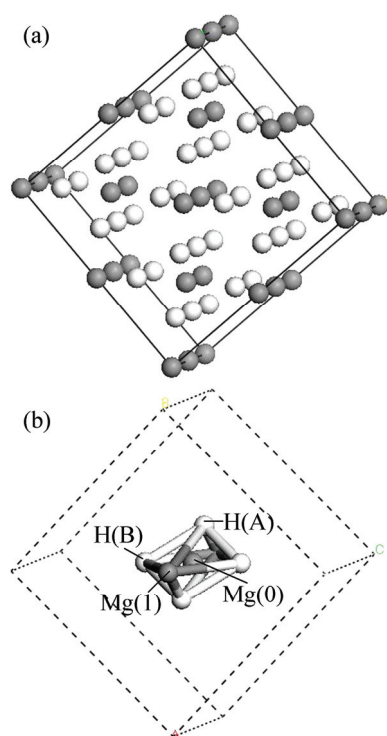


图2 超胞模型

Fig. 2 Supercell model: (a)  $\text{MgH}_2$  supercell; (b) Octahedral

为进一步考察 Ti 替代 Mg 对  $\text{MgH}_2$  解氢性能的影响, 将  $\text{MgH}_2$  八面体(见图 2(b))中心  $\text{Mg}(0)$  的第一近邻  $\text{H}(\text{H}(\text{A}))$  原子或第二近邻  $\text{H}(\text{H}(\text{B}))$  原子移走。进行结构优化后再分析  $\text{Mg}(0)-\text{H}(\text{B})$  键长变化。发现未移走  $\text{H}(\text{A})$  原子前,  $\text{Mg}(0)-\text{H}(\text{B})$  键长为 0.1964 nm, 移走  $\text{H}(\text{A})$  原子后,  $\text{Mg}(0)-\text{H}(\text{B})$  的键长为 0.1963 nm, 比较发现  $\text{Mg}(0)-\text{H}(\text{B})$  键长变化不大(见图 3)。而 Ti 替代  $\text{MgH}_2$  中的 Mg 后, Ti— $\text{H}(\text{B})$  之间的键长为 0.1760 nm, 与未移走  $\text{H}(\text{A})$  原子(0.1790 nm)相比, 明显变短。这

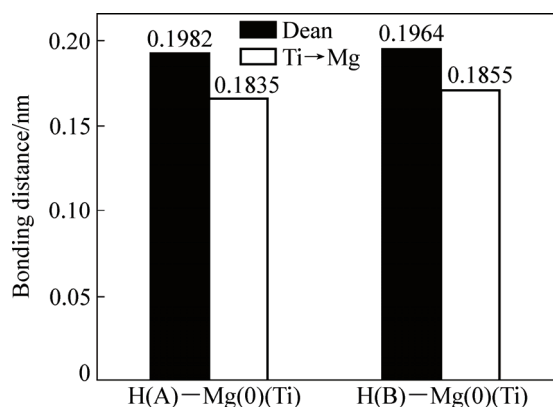


图3 H—Mg(Ti)原子之间的键长变化

Fig. 3 Bonding distance changes between H and Mg(Ti) atoms

表明 Ti 与 H 之间存在较强的成键作用, Ti 类似“氢泵”, 不断强烈吸引 H 原子到自身周围, 不仅仅局限第一近邻  $\text{H}(\text{A})$  原子, 还可以是第二近邻  $\text{H}(\text{B})$  原子, 从而使 Ti 原子与 H 原子之间有形成氢化物  $\text{TiH}_x$  团簇的趋势<sup>[12]</sup>。

从  $\text{MgH}_2$  体系移走 H 原子所需要的能量, 采用式 (1) 计算<sup>[16]</sup>:

$$E_{\text{coh}} = E(\text{Mg}_{16-x}\text{Ti}_x\text{H}_{32-y}) - E(\text{Mg}_{16-x}\text{Ti}_x\text{H}_{32}) + n/2E(\text{H}_2) \quad (1)$$

式中:  $x$  表示体系中 Ti 原子的个数;  $y$  和  $n$  表示体系中移走 H 原子的个数。计算移走 H 原子所需要能量: 未替代 Mg 前, 从  $\text{MgH}_2$  体系中移走 1 个 H 原子 ( $\text{H}(\text{A})$ )( $x=0, y=1$ ) 所需要能量为 1.54 eV, 移走 2 个 H 原子 ( $\text{H}(\text{A})+\text{H}(\text{B})$ )( $x=0, y=2$ ) 所需要能量为 1.78 eV。而 Ti 替代 Mg 后,  $\text{MgH}_2$  体系中移走 1 个 H 原子 ( $\text{H}(\text{A})$ )( $x=1, y=1$ ) 所需要能量为 0.54 eV; 而移走 2 个 H 原子 ( $\text{H}(\text{A})+\text{H}(\text{B})$ )( $x=1, y=2$ ) 所需能量 1.43 eV。计算结果表明: Ti 替代  $\text{MgH}_2$  体系中 Mg 后, 移走 H 原子 (1 个或者 2 个) 所需能量均小于替代前移走 H 原子所需能量。而移走 H 原子所需的能量越小, 表明体系解氢越容易。因此可见, Ti 替代 Mg 有利于提高  $\text{MgH}_2$  体系的解氢性能。

## 2.2 Ti 替代 Mg 前后的态密度

Ti 替代 Mg 前后的态密度如图 4 所示。替代前  $\text{MgH}_2$  的态密度如图 4(a) 所示, 可见, 在费米能级 ( $E_F$ ) 右边附近存在一个能量间隙区间: +0.5 eV~+3.5 eV, 费米能级 ( $E_F$ ) 以下的成键价带部分主要来自于  $\text{Mg}(\text{s})$  的贡献, 少量  $\text{H}(\text{s})$  的贡献, 在一定程度上, 价带部分的  $\text{Mg}(\text{s})$  与  $\text{H}(\text{s})$  之间存在一定的杂化作用。杂化作用的存在, 体系结构稳定, 阻碍了  $\text{MgH}_2$  体系的解氢动力学, 解氢困难。而 Ti 替代 Mg 后  $\text{MgH}_2$  的态密度如图 4(b) 所示, 与如图 4(a) 比较发现, 费米能级 ( $E_F$ ) 有明显的向低能级方向产生移动作用, 同时存在两个能量间隙区间: -2.3 eV~-0.5 eV 和 +0.7 eV 附近区间, 其中 +0.7 eV 附近能量间隙区间是 Ti 替代 Mg 后新出现的, 其主要原因是由于 Ti 替代作用而使在带隙中出现 Ti 的掺杂电子态。新的能量间隙区间 (+0.7 eV 附近) 主要来自 Ti(d) 成键电子的贡献, 同时在价带部分 Ti(s), Ti(d) 与  $\text{H}(\text{s})$  之间存在强烈的杂化作用。由此发现, Ti 替代 Mg 后, 虽然  $\text{Mg}(\text{s})$  与  $\text{H}(\text{s})$  之间依然存在一定的杂化作用, 但是新的能量间隙区间 (+0.7 eV 附近) 使  $\text{MgH}_2$  体系费米能级 ( $E_F$ ) 附近能隙变窄, 并且同

时向低能级方向产生移动。这样, 对应  $\text{MgH}_2$  体系的结构稳定性降低, 使其解氢热力学行为得到改善。

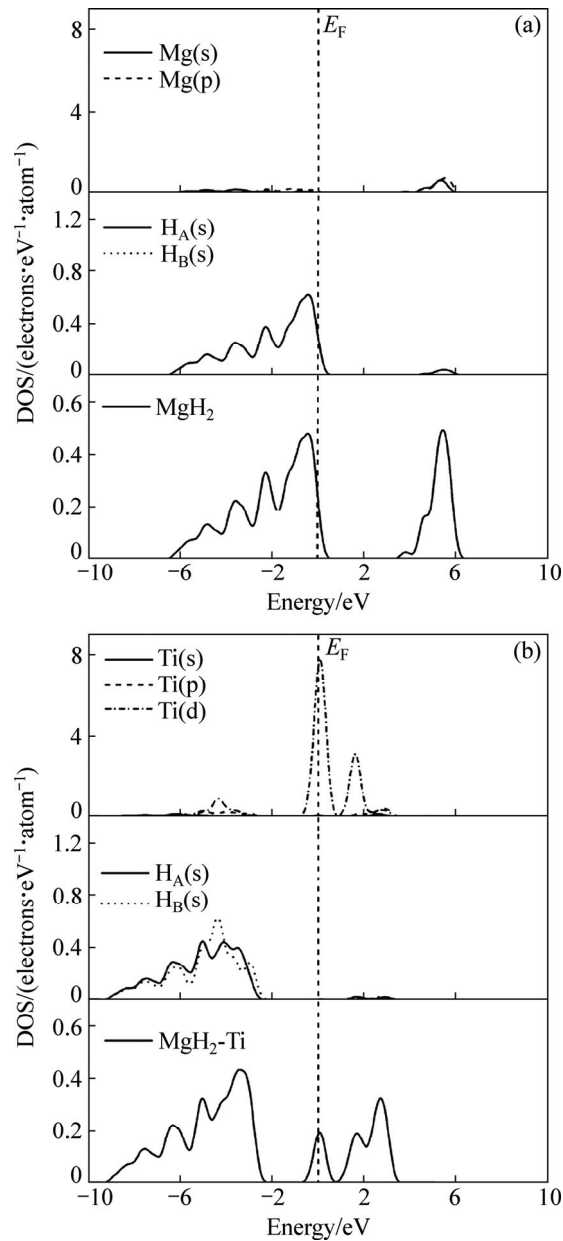


图 4 Ti 替代 Mg 前后  $\text{MgH}_2$  电子密度图  
Fig. 4 DOS of  $\text{MgH}_2$  systems: (a) Before Ti atom substituting Mg atom; (b) After Ti atom substituting Mg atom

2.3 Mg 空位对体系解氢的影响

JIN 等<sup>[11]</sup>在金属氟化物  $\text{TiF}_3$  添加  $\text{MgH}_2$  体系的高效球磨实验结果发现, 高效球磨过程中产生高密度缺陷, 这些缺陷对提高  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能是十分有利的, 同时实验过程中存在副产物  $\text{MgF}_2$ , 而  $\text{MgF}_2$  的形成也可能与高效球磨  $\text{MgH}_2$  过程中形成的 Mg 空位紧密相关。可见, 有必要对 Mg 空位影响体系解氢的机理进行分析<sup>[17]</sup>。

在  $\text{MgH}_2$  体系中, 创造 1 个 Mg 空位前后 H—H 键长前后变化的结果如表 1 所列。分析表 1 可知: 体系温度在 0 K 时, 在没有创造 Mg 空位的条件下,  $\text{MgH}_2$  体系中 H—H 的最短键长为 0.3050 nm; 在创造 Mg 空位的条件下,  $\text{MgH}_2$  体系中 H—H 的最短键长为 0.2841 nm, 与自由状态下  $\text{H}_2$  分子中 H—H 的键长(0.0741 nm)相比, 表明  $\text{MgH}_2$  体系没有形成  $\text{H}_2$  分子。但是, 创造 Mg 空位的条件下, 形成  $\text{H}_2$  分子的倾向增强。进一步分析, 创造 Mg 空位的条件下, 温度为 0 K 时, 体系移走 2 个 H 原子(H(A)和 H(B)), H—H 的最短键长为 0.2943 nm,  $\text{H}_2$  分子仍未形成; 当温度升高到 325 K 时, H—H 的最短键长为 0.2801 nm; 当温度为 473 K 时, H—H 的最短键长为 0.2792 nm; 当温度为 673 K 时, H—H 的最短键长为 0.2789 nm。随着温度的提高, 不管是否创造 Mg 空位, 虽然 H—H 键长仍大于  $\text{H}_2$  分子中 H—H 的键长, 但键长却变短, 形成  $\text{H}_2$  分子的倾向增强。其中, 创造 Mg 空位条件下, H—H 键长更短, 更加利于提高  $\text{MgH}_2$  解氢热力学行为。

表 1 创造 1 个 Mg 空位前后  $\text{MgH}_2$  体系中 H—H 键长的变化情况

| Table 1 Bonding distance changes of H—H atoms in $\text{MgH}_2$ systems with and without Mg vacancy |     |                     |           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------------------|-----------|-----------|
| Super cell model                                                                                    | T/K | Bonding distance/nm |           |           |
|                                                                                                     |     | H(B)—H(B)           | H(A)—H(B) | H(A)—H(A) |
| $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$                                                                       | 0   | 0.5223              | 0.3050    | 0.4251    |
| $\text{Mg}_{16}\text{H}_{30}$                                                                       | 0   | 0.3910              | 0.3010    | —         |
| $\text{Mg}_{16}\text{H}_{30}$                                                                       | 325 | 0.3296              | 0.2998    | —         |
| $\text{Mg}_{16}\text{H}_{30}$                                                                       | 473 | 0.3203              | 0.2984    | —         |
| $\text{Mg}_{16}\text{H}_{30}$                                                                       | 673 | 0.3142              | 0.2966    | —         |
| $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$                                                                       | 0   | 0.5145              | 0.2841    | 0.3868    |
| $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$                                                                       | 0   | 0.3135              | 0.2943    | —         |
| $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$                                                                       | 325 | 0.3104              | 0.2801    | —         |
| $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$                                                                       | 473 | 0.3098              | 0.2792    | —         |
| $\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$                                                                       | 673 | 0.2931              | 0.2789    | —         |

为进一步证实创造 Mg 空位对  $\text{MgH}_2$  体系解氢产生有益的作用, 采用式(1)计算了从  $\text{MgH}_2$  体系产生 1 个 Mg 空位并且同时移走 2 个 H 原子所需能量, 发现计算结果-2.78 eV, 为负值。而未形成 Mg 空位并且同时移走 2 个 H 原子所需能量为+1.78 eV, 为正值。由此可看出, Mg 空位的存在, 可提高  $\text{MgH}_2$  体系的解氢热力学行为。

## 2.4 TiF<sub>3</sub> 掺杂体系解氢性能影响的机理

工业实际应用时,要求 MgH<sub>2</sub> 解氢温度越低越好, MgH<sub>2</sub> 解氢所需的能量越小越好<sup>[18]</sup>。根据上述分析计算发现, Ti 替代 Mg 和创造 Mg 空位对提高 MgH<sub>2</sub> 解氢热力学都是有利的。采用式(2)和式(3)分别计算 Ti 替代 Mg 所需要的能量和形成 Mg 空位所需要的能量:

$$\Delta H_1 = [E(\text{Mg}_{15}\text{TiH}_{32}) + E(\text{Mg})] - [E(\text{Ti}) + E(\text{Mg}_{16}\text{H}_{32})] \quad (2)$$

$$\Delta H_2 = E(\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}) + E(\text{Mg}) - E(\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}) \quad (3)$$

计算公式(2): 计算 Ti 替代 Mg 所需要的能量  $\Delta H_1 = 2.34 \text{ eV}$ ; 计算式(3): 形成 Mg 空位需要的能量  $\Delta H_2 = 6.65 \text{ eV}$ 。比较  $\Delta H_1$  和  $\Delta H_2$  的能量大小,发现  $\Delta H_1$  明显小于  $\Delta H_2$ , 表明在低温下, TiF<sub>3</sub> 对 MgH<sub>2</sub> 体系解氢热力学而言, Ti 替代 Mg 相对于创造 Mg 空位占有更大优势。

根据 TiF<sub>3</sub> 加入对于 MgH<sub>2</sub> 解氢的实验结果<sup>[11, 19]</sup>显示存在反应产物 MgF<sub>2</sub>; 文献[20]的实验结果显示存在反应产物  $\delta\text{-TiH}_2$ ; Ti 强烈吸引 H 原子到自身周围, 形成氢化物团簇 TiH<sub>x</sub> 相一致。由此可见, 上述关于 TiF<sub>3</sub> 的加入, 推测 MgH<sub>2</sub> 体系发生的化学反应  $2\text{TiF}_3 + 3\text{MgH}_2 \rightarrow 3\text{MgF}_2 + 2\text{TiH}_2 + \text{H}_2$  是合理的。进一步分析可知, MgH<sub>2</sub> 的负合金形成热的实验值为  $(-76.15 \pm 9.2) \text{ kJ/mol}$ <sup>[15]</sup>, 结果为负值, 说明 MgH<sub>2</sub> 的相结构稳定, 体系不易解氢。而 Ti 替代 Mg 后, 形成的反应物 TiH<sub>2</sub>, TiH<sub>2</sub> 负合金形成热的实验值为  $-54.81 \text{ kJ/mol}$ <sup>[12]</sup>, 低于 MgH<sub>2</sub> 的负合金形成热, 表明 TiH<sub>2</sub> 的相结构不稳定, 体系比 MgH<sub>2</sub> 体系解氢容易。这样, TiF<sub>3</sub> 加入 MgH<sub>2</sub> 体系中, MgH<sub>2</sub> 体系解氢过程不是通过 MgH<sub>2</sub>, 而是转化为 TiH<sub>2</sub> 来进行, TiF<sub>3</sub> 起到催化作用。因此, TiF<sub>3</sub> 可提高 MgH<sub>2</sub> 体系的解氢热力学。

## 3 结论

1) Ti 替代 Mg 和创造 Mg 空位, 均利于提高 MgH<sub>2</sub> 体系的热力学行为, 其中低温下, Ti 替代 Mg 对 MgH<sub>2</sub> 体系解氢更为有利。

2) TiF<sub>3</sub> 中的 Ti 替代 MgH<sub>2</sub> 中 Mg, 利于加快化学反应  $2\text{TiF}_3 + 3\text{MgH}_2 \rightarrow 3\text{MgF}_2 + 2\text{TiH}_2 + \text{H}_2$  向右进行, 使结构稳定的 MgH<sub>2</sub> 发生转变, 生成结构不稳定的 TiH<sub>2</sub>, 这样体系解氢过程不是通过 MgH<sub>2</sub>, 而是转化为 TiH<sub>2</sub> 进行, TiF<sub>3</sub> 起到催化作用。因此, TiF<sub>3</sub> 提高了 MgH<sub>2</sub> 体系的解氢热力学。

## REFERENCES

- [1] KNOTEK V, VOJTECH D. Electrochemical hydriding performance of Mg-TM-Mm (TM=transition metals, Mm=mischmetal) alloys for hydrogen storage[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 27(7): 2047-2059.
- [2] 丁向前, 朱云峰, 卫灵君, 宦清清, 李李泉. 催化剂对 LiAlH<sub>4</sub>+MgH<sub>2</sub> 体系放氢性能的影响及催化机理[J]. 中国有色金属学报, 2013, 25(5): 1356-1361.  
DING Xiang-qian, ZHU Yun-feng, WEI Ling-jun, HUAN Qing-qing, LI Li-quan. Effect of catalysts on dehydrogenation of LiAlH<sub>4</sub>+MgH<sub>2</sub> composite and catalytic mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 25(5): 1356-1361.
- [3] 张健, 朱璞, 毛聪, 周皓武. 碳材料掺杂对镁基氢化物释氢性能的影响及其微观机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2464-2470.  
ZHANG Jian, ZHU Pu, MAO Cong, ZHOU Dian-wu. Influence and micro-mechanism of carbon materials doping on dehydrogenation properties of magnesium based hydride[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2464-2470.
- [4] 王家盛, 韩树民, 李媛, 沈娜, 张伟. MgH<sub>2</sub>+20%(wt) MgTiO<sub>3</sub> 复合材料的吸/放氢性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(12): 2323-2327.  
WANG Jia-sheng, HAN Shu-min, LI Yuan, SHEN Na, ZHANG Wei. Hydriding/dehydriding properties of an MgH<sub>2</sub>+20%(wt) MgTiO<sub>3</sub> composite[J]. Acta Phys Chim Sin, 2014, 30(12): 2323-2327.
- [5] 李志宝, 孙立贤, 张莹洁, 徐芬, 褚海亮, 邹勇进, 张焕芝, 周怀营, 张箭. MgH<sub>2</sub> 储氢热力学研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(6): 964-972.  
LI Zhi-bao, SUN Li-xian, ZHANG Ying-jie, XU Fen, CHU Hai-liang, ZOU Yong-jin, ZHANG Huan-zhi, ZHOU Huai-ying, ZHANG Jian. Progress on hydrogen storage thermodynamic of MgH<sub>2</sub>[J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(6): 964-972.
- [6] NURUL N, ITAM S, NURUL S M, MOHAMMAD I. The effect of Na<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub> catalyst on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>[J]. Dalton Transactions, 2016, 3(5): 1077-1082.
- [7] GRZECH A, LAFONT U, MAGUSIN P C M M. Microscopic Study of TiF<sub>3</sub> as hydrogen storage catalyst for MgH<sub>2</sub>[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(49): 26027-26035.
- [8] 张慧, 周奕汐, 孙立贤, 曹忠, 徐芬, 刘淑生, 张箭, 宋莉芳, 司晓亮, 焦成丽, 王爽, 李志宝, 刘双, 李芬. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TiF<sub>3</sub> 添加剂对 LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> 复合氢化物体系的协同催化作用[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(4): 781-785.  
ZHANG Hui, ZHOU Yi-xi, SUN Li-xian, CAO Zhong, XU Fen, LIU Shu-sheng, ZHANG Jian, SONG Li-fang, SI Xiao-liang,

- JIAO Cheng-li, WANG Shuang, LI Zhi-bao, LIU Shuang, LI Fen. Synergistic catalysis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiF}_3$  additives on the  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  composite[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(4): 781–785.
- [9] SONG Y, GUO Z X, YANG R. Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications  $\text{MgH}_2$ [J]. Physical Review Letters B, 2014, 12(3): 132106–132109.
- [10] ISMAIL M. Effect of  $\text{LaCl}_3$  addition on the hydrogen storage properties of  $\text{MgH}_2$ [J]. Energy, 2015, 79(1): 177–182.
- [11] JIN S A, SHIM J H, CHO Y W, YI K W. Dehydrogenation and hydrogenation characteristics of  $\text{MgH}_2$  with transition metal fluorides[J]. Journal of Power Sources, 2007, 172(1/2): 859–862.
- [12] 周惦武, 张健, 刘金水. Ni 掺杂  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能的机理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 315–321.
- ZHOU Dian-wu, ZHANG Jian, LIU Jin-shui. Mechanism of dehydrogenating properties of Ni doped  $\text{MgH}_2$  systems[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 315–321.
- [13] SUDHA P G, ASVINI M A T, RAJESWARA P R, IYAKUTTI K. First principles study of structural, electronic and mechanical properties of transition metal hydrides (TMH, TM=Mo, Tc, Ru)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9): 2700–2707.
- [14] ABDELLATIEF M, CAMPOSTRINI R, LEONI M, SCARDI P. Effects of  $\text{SnO}_2$  on hydrogen desorption of  $\text{MgH}_2$ [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(3): 4664–4669.
- [15] 袁江, 周惦武, 彭平, 侯德政.  $\text{LiNH}_2\text{-X}$  (X=Mg, Al, Ti, Nb) 体系解氢性能的第一原理计算[J]. 化学学报, 2011, 69(14): 1715–1720.
- YUAN Jiang, ZHOU Dian-wu, PENG Ping, HUO De-zheng. First-principles calculation of dehydrogenating properties of  $\text{LiNH}_2\text{-X}$  (X=Mg, Al, Ti, Nb) systems[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2011, 69(14): 1715–1720.
- [16] HAN L Y, XIAO X Z, FAN X L, LI Y. Enhanced dehydrogenation performances and mechanism of  $\text{LiBH}_4/\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -hydride composite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(1): 157–164.
- [17] DAI J H, SONG Y, YAN R. Effects of substituting La with M (M=Sm, Nd, Pr) on electrochemical hydrogen storage characteristics of  $\text{A}_2\text{B}_7$ -type electrode alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 12(24): 4012–4022.
- [18] 周广有, 郑时有, 方方. Ti 掺杂的  $\text{MgH}_2$  和  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  的放氢性能[J]. 化学学报, 2008, 66(9): 1037–1041.
- ZHOU Guang-you, ZHENG Shi-you, FANG Fang. Hydrogen desorption performance of Ti-Mediated  $\text{MgH}_2$  and  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2008, 66(9): 1037–1041.
- [19] BORA P L, AHMAD R, SINGH A. Remarkable enhancement in hydrogen storage on free-standing  $\text{Ti}_3\text{B}$  and  $\text{BC}_3$  supported  $\text{Ti}_3$  clusters[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 40(2): 1054–1061.
- [20] JIA Y, SUN C, CHENG L, WAHAB M A, CUI J, JIN Z, MIN Z, YAO X D. Destabilization of Mg-H bonding through nano-interfacial confinement by unsaturated carbon for hydrogen desorption from  $\text{MgH}_2$ [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(16): 5814–5820.

## First-principles investigation of $\text{TiF}_3$ solution hydrogen thermodynamic effects on $\text{MgH}_2$

YUAN Jiang<sup>1,2</sup>, ZHOU Dian-wu<sup>1</sup>, WEI Hong-wei<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body,

Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Zhangjiajie Aviation Industry Vocational Technical College of

Aviation Maintenance Department, Zhangjiajie 427000, China)

**Abstract:** Based on experimental results in which the dehydrogenating properties of  $\text{MgH}_2$  systems was improved by the addition of  $\text{TiF}_3$  as the catalyst, the energy to remove H atoms, geometry and electronic structure of  $\text{MgH}_2$  systems were calculated by using Dmol<sup>3</sup> program based on the density functional theory. Solutions for  $\text{MgH}_2$  hydrogen doping  $\text{TiF}_3$  thermodynamic effects were studied. The results show that the role of Ti—H bond is stronger than the effect of Mg—H bond, thus the H atoms around Mg atoms in  $\text{MgH}_2$  phase diffuse to the Ti atom around, resulting in reduction of the H atoms around Mg. The formation of Mg vacancy can improve the thermodynamic behavior of  $\text{MgH}_2$  system. At low temperatures, the Ti atoms of  $\text{TiF}_3$  can substitution some Mg atoms of  $\text{MgH}_2$  system, which occupy the larger advantage for the formation of Mg vacancies. The dehydrogenating properties of  $\text{MgH}_2$  systems is improved with  $\text{TiF}_3$  because of the Ti atoms of  $\text{TiF}_3$  substitution the Mg atoms of  $\text{MgH}_2$  system formed  $\text{TiH}_2$ , the reaction of  $2\text{TiF}_3 + 3\text{MgH}_2 \rightarrow 3\text{MgF}_2 + 2\text{TiH}_2 + \text{H}_2$  during mill process is accelerated, and a stable structure  $\text{MgH}_2$  shift, generating unstable structure  $\text{TiH}_2$ , this system is not the solution process by  $\text{MgH}_2$ , but converts to  $\text{TiH}_2$ , so  $\text{TiF}_3$  can improve the performance of hydrogen.

**Key words:**  $\text{MgH}_2$ ;  $\text{TiF}_3$ ; density functional theory; dehydrogenating property

**Foundation item:** Projects(2012AA111802) supported by National High Technology Research and Development Program 863; Project(71075003) supported by the State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha, China; Project(ZJJKT2014-008) supported by Zhangjiajie Aviation Industry Vocational Technical College, Zhangjiajie, China

**Received date:** 2015-03-13; **Accepted date:** 2016-04-05

**Corresponding author:** YUAN Jiang; Tel: +86-13789349423; E-mail: 57121076@qq.com

(编辑 王超)