

球磨条件下 Fe 合金化改善 MgH₂ 体系性能的机理

周惦武¹, 张 健^{1,2}, 彭 平², 刘金水²

(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. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 基于密度泛函理论的第一原理方法, 通过计算清洁、空位缺陷 Mg(0001)表面吸附氢分子(H₂)前后以及 Fe 合金化镁氢化合物(MgH₂)体系的能量与电子结构, 对球磨条件下 Fe 合金化改善 MgH₂ 体系性能的原因进行初步探讨。结果表明: 与清洁 Mg 表面相比, 由于球磨改变了 Mg 颗粒的表面结构, 使 Mg 表面产生较多缺陷, 而缺陷的存在增强了 H₂ 的物理吸附能力, 并且 Mg 表面向 H₂ 转移的电荷数增多, 因而体系球磨后具有较好的吸氢性能; 而在 Fe 合金化 MgH₂ 体系中, Fe 固溶于 MgH₂ 中形成(MgFe)H₂ 固溶体和合金化形成少量 Mg₂FeH₆ 相, MgH₂ 系结构稳定性均降低, 对应体系解氢性能增强。分析电子结构发现: 空位缺陷有助 H₂ 吸附于 Mg 表面, 与 Mg(0001) 表面最上层与 H₂ 直接产生吸附作用的金属原子在费米能级(E_F)附近 s 轨道的成键电子数密切相关; 在 Fe 合金化 MgH₂ 体系中, 与合金化元素 Fe 近邻的 H 原子形成空位的难度增加, H 原子较难释放; 与 Mg 近邻的 H 原子形成空位的难度减少, H 原子容易释放; Fe 合金化导致 Mg-H 之间存在较弱的成键作用, 因此, MgH₂ 体系的解氢性能得到提高。

关键词: MgH₂; Mg(0001)表面; 吸附; 形成热

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Mechanism of improved properties of MgH₂ systems with ball milling and iron addition

ZHOU Dian-wu¹, ZHANG Jian^{1,2}, PENG Ping², LIU Jin-shui²

(1.State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The energy and electronic structure of the adsorption of H₂ on the clean, vacancy defective Mg (0001) surfaces and iron alloying magnesium hydride were calculated by using a first-principles plane-wave pseudopotential method, the mechanism of improved properties on MgH₂ systems were analyzed with milling and iron addition. The results show that the vacancy defect system benefits enhancing the physical sorption between Mg surface and H₂ compared with the clean Mg (0001) surface, because the quantity of the charges transferring from Mg surface to H₂ adsorbed may be increased significantly, the H₂ adsorption properties are improved after ball milling. The structure stability of the alloying system is reduced when a little iron dissolves into the magnesium hydride, and is further reduced when the iron additions form Mg₂FeH₆ compound. The analyses of electronic structures shows that the catalytic reactivities for H₂ adsorption of the different surfaces are dependent on the numbers of s orbital bonding electrons around Fermi level for the uppermost layer metal atoms which interact directly with H₂. It is easy to form vacancy for hydrogen atoms next to iron atom, which indicates that hydrogen atom cannot be escaped, but it is difficult to form vacancy for hydrogen atoms next

to magnesium atom, which indicates that hydrogen atom can be escaped. Hence it is thought that the change of dehydrogenating properties of MgH_2 with or without a little iron addition attributes to the weakened bonding between magnesium and hydrogen.

Key words: magnesium hydride; $\text{Mg}(0001)$ surface; adsorption; formation heat

随着化石能源的逐渐枯竭和环境污染的日益严重,开发一种替代化石能源的清洁的新能源,是一个紧迫的课题。氢能作为洁净的能源载体成为被关注的焦点。储氢材料是氢能利用技术所需的关键材料之一,近年来国内外众多研究人员为发展高性能储氢材料开展了广泛的研究。衡量储氢材料性能的两个重要参数是储氢量和吸放氢动力学。镁氢化合物(MgH_2)理论储氢量(7.6%,质量分数)大于国际能源机关(IEA)确定未来新型储氢材料的标准 5.0%,其作为储氢材料进行应用最具诱惑力,然而该体系吸放氢性能差,限制了其实际应用。为提高其较差的吸氢动力学,人们采用球磨技术替代传统的高温熔炼技术,由于球磨改变了 Mg 颗粒的表面结构,使表面产生较多缺陷,因而球磨法制备的 Mg 纳米晶,比传统镁粉具有更快的吸氢动力学^[1-2]。为改善 MgH_2 较差的解氢动力学,目前大多数工作集中在向体系内加入少量添加物,其中过渡金属 Fe 合金化方法被证明是一种有效方法。实验发现:对 MgH_2 进行 Fe 合金化,当 Fe 与 MgH_2 摩尔比为 8:100^[3]或质量比为 1:10^[4]时,在一定温度和压力下,在氩气的气氛中球磨 20 h,吸氢后最终产物为 $\beta\text{-MgH}_2+\text{Fe}$;而球磨达到 6 h 后^[5],析出了新的分离相 Mg_2FeH_6 。HIGHTOWER 等^[6]在采用 Fe 合金化 MgH_2 制备 Mg_2FeH_6 的过程中发现, Fe 与 Mg 晶格互相固溶,而 HUOT 等^[5]发现 Mg_2FeH_6 生成的同时,合金化体系中保留了未反应的 Mg ,而 MgH_2 相却消失了。最近本文作者和李松林等^[7]采用第一原理计算与高能球磨相结合的方法,在采用实验 XRD 谱确定体系相组成的基础上建立计算模型,基于理论计算方法对纳米晶 Mg_2FeH_6 的形成过程进行初步研究,并在实验 DSC 测试的合金形成热与理论计算的合金形成热在变化趋势一致的前提下,通过实验初步制备出纳米 Mg_2FeH_6 储氢合金。本文作者在实验 DSC 分析时发现:所有取样粉末均显示仅有 1 个吸热峰,即使 Mg_2FeH_6 和 MgH_2 两相共存,也为 1 个吸热峰;此外球磨粉末均在不超过 300 °C 的条件下解氢,由此可见,对 MgH_2 进行 Fe 合金化可以改善体系解氢性能。

通常 Mg 吸氢动力学与其表面结构密切相关,为此人们对 H_2 吸附 Mg 表面开展了大量工作。如 SPLUMMER 等^[8]采用能量损失谱(EELS)和热力学脱

附光谱(TDS)研究了 H_2 分子、 H 原子与 Mg 之间的相互作用,发现 H_2 在 Mg 表面的吸附需要活化,并且 Mg 表面存在较强的化学吸附 H 原子的表面氢化物层;NØRSKOV 等^[9]采用从头算法研究了 H_2 在 $\text{Mg}(0001)$ 表面的吸附,发现 H_2 在 Mg 表面的吸附方式为化学吸附;VEGGE 等^[10]却发现 Mg 表面吸附 H_2 的过程仅为物理吸附。关于 Fe 合金化改善 MgH_2 解氢性能的理论研究,SONG 等^[11]采用全势线性平面波(FLAPW)方法,认为合金元素 Fe 改善 MgH_2 体系解氢性能的主要原因在于, Fe 的加入引起了体系费米能级附近 Mg 和 H 成键电子数的变化。

综上所述,为提高 MgH_2 体系较差的吸氢性能,人们虽然采用球磨替代传统的高温熔炼开展了一定的实验研究,对 H_2 在 Mg 表面的吸附也作了一些理论探讨,但吸附的方式观点却不一致,并且对 H_2 在改性(如空位缺陷) Mg 表面吸附的理论研究很少见到文献报道;本文作者球磨制备 Mg_2FeH_6 初期仅出现唯一氢化相 MgH_2 ^[7],其很可能是球磨 Mg 表面产生较多缺陷,有助 H_2 首先容易被 Mg 表面吸附,进而 Mg 和 H_2 反应形成 MgH_2 ,但缺乏理论依据。此外 Mg_2FeH_6 晶体结构目前缺乏完整的数据,SONG 等^[11]没有比较 MgH_2 、不同 Fe 含量(MgFe) H_2 固溶体的结构稳定性以及 Mg_2FeH_6 对 MgH_2 体系解氢性能的影响,为此,本文作者采用基于密度泛函理论的第一原理计算方法,通过计算清洁、空位缺陷 $\text{Mg}(0001)$ 表面吸附氢分子(H_2)前后以及 Fe 合金化 MgH_2 体系的能量与电子结构,探讨球磨条件下 Fe 合金化改善 MgH_2 体系吸放氢性能的微观机理,期望为设计新型镁基储氢材料提供理论指导。

1 计算方法

为研究球磨改变 Mg 颗粒表面结构,使 Mg 表面产生较多缺陷,有助 H_2 被 Mg 表面吸附,进而改善 MgH_2 吸氢性能的机理,本研究中计算体系的能量与电子结构时,采用基于密度泛函理论的 Dmol 4.1 程序,电子交换关联能函数采用 GGA 近似的 PW91 形式^[12],势函数取全电子位势,电子波函数采用 DND 基组^[13-14],经测试 K 点网格数取 $4 \times 2 \times 1$ 较合理。体系优化时,其精度设置为:能量 $\leq 2.0 \times 10^{-5}$ Ha,应力

$\leq 0.004 \text{ \AA}$, 位移 $\leq 0.005 \text{ \AA}$; 研究 Fe 合金化改善 MgH_2 体系解氢性能, 本研究中计算体系的能量与电子结构时, 使用的是 CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)总能计算软件包^[15-16]。交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式^[17-18], 交换关联能的计算在最小化的快速傅立叶变换(Fast-Fourier-Transform, FFT)网格上进行, 采用对正则条件进行弛豫的超软(Ultrasoft)赝势^[19]作为平面波基集^[20], 采用自洽迭代(SCF)方法进行计算, 计算时, 采用结合 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)共轭梯度方法^[21]的 Pulay 密度混合方案^[22]处理电子弛豫。先对模型的晶体结构进行完全的几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构; 再计算优化后模型的单点能。优化结束时, 体系总能量的收敛值取 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 每个原子上的力低于 $0.05 \text{ eV/\AA}$, 公差偏移小于 $2.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}$, 应力偏差小于 0.1 GPa 。平面波展开的截止能量 E_{cut} 为 310.0 eV , FFT 网格为 $24 \times 24 \times 80$, 采用的 K 空间为 0.50 nm^{-1} 。根据 Monkhorst-Pack 算法, 得到 K 点网格为 $(4, 4, 1)$, 计算在倒易空间进行。通过收敛性的检验, 发现这些设定参数足以保持计算所需要的精度。

2 计算结果与分析

2.1 $\text{Mg}(0001)$ 表面模型

为从理论上探讨球磨改善 MgH_2 体系吸氢性能的微观机理, 经过较好测试, 本研究中构建了 5 层 $\text{Mg}(0001)$ 清洁表面模型, 其结构示意图如图 1(a) 所示。考虑边界效应及计算费用, 其超胞大小设为 $p(2 \times 3)$, 为避免层晶之间的相互干扰, 真空层厚度取 $20 \text{ \AA}$; 空位缺陷 $\text{Mg}(0001)$ 表面模型示意图如图 1(b) 所示。计算模型体系优化时, 表面的上两层 Mg 原子、 H_2 分子或 H 原子允许自由弛豫, 而底 3 层 Mg 原子被固定。

2.2 MgH_2 的晶体结构

MgH_2 的晶体结构示意图如图 2(a) 所示, 它由晶格常数 a 和 c 决定, 空间群为 $P4_2/mnm(\text{NO.136})$ 。晶胞中各原子坐标为: $+2\text{Mg}(0, 0, 0)$; $+4\text{H}(0.304, 0.304, 0)$ ^[23]。由于实际测量的 a 和 c 一般不能用于密度泛函计算, 用于密度泛函理论计算的 a 和 c 必须经过相应的计算方法进行优化。而交换关联能和赝势数据的品质对于优化 a 和 c 有决定的作用, 因此, 本计算就从优化 a 和 c 开始。在 MgH_2 晶体结构的计算中, 对交换关联能广义梯度近似(GGA)的 3 种形式(PBE、PRB、EPW91)和局部密度近似(LDA)的 CA-PZ 形式都采用了两种不同的赝势:

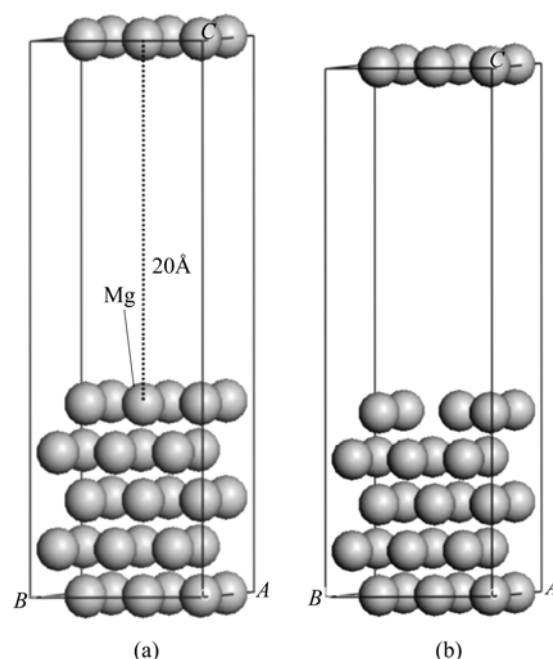


图1 5层 $\text{Mg}(0001)$ 表面模型示意图

Fig.1 Schematic diagram of models of $\text{Mg}(0001)$ surfaces: (a) Clean; (b) vacancy defective surfaces

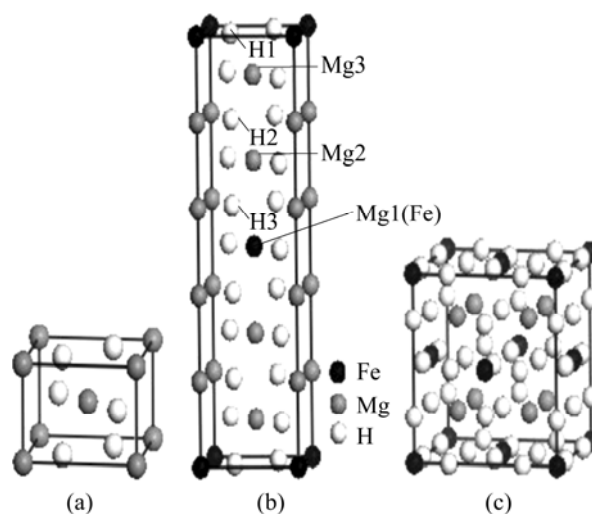


图2 空位缺陷 $\text{Mg}(0001)$ 表面模型 MgH_2 和 Mg_2FeH_6 的晶体结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of crystal structures for MgH_2 and Mg_2FeH_6 : (a) MgH_2 ; (b) Five-times unit of MgH_2 ; (c) Mg_2FeH_6

Ultrasoft 和 Norm-conserving, 分别计算了晶格常数 a 、 c 和 a/c 的值, 并与实验值以及他人的计算结果进行了比较, 结果列于表 1。

从表 1 可见, 与其他交换关联能和赝势的计算结果比较, 交换关联能采用广义梯度近似(GGA)的 PBE 形式, 赝势取倒易空间表述的超软(Ultrasoft)赝势, MgH_2 的平衡晶格常数 a 和 c 分别为 4.533 和 $3.022 \text{ \AA}$,

表 1 MgH_2 晶格常数($a, c, a/c$)的比较Table 1 Lattice parameters($a, c, a/c$) of MgH_2 by GGA, LDA, experiment and calculation

Method	Pseudopotential	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	a/c	$V_0/\text{\AA}^3$	E_{tot}/eV	
GGA	PBE	Ultrasoft	4.533	3.022	1.500	62.096	−2 020.157 2
		Norm-conserving	4.538	3.002	1.512	61.840	−112.472 7
	PRBE	Ultrasoft	4.593	3.038	1.512	64.108	−2 020.800 7
		Norm-conserving	4.557	2.994	1.522	62.188	−112.804 4
	PW91	Ultrasoft	4.534	3.022	1.500	62.128	−2 021.867 9
		Norm-conserving	4.526	3.003	1.507	61.523	−112.895 4
LDA	CA-PZ	Ultrasoft	4.462	2.995	1.490	59.637	−2 010.551 1
		Norm-conserving	4.518	3.026	1.493	61.764	−111.576 0
Experiment ^[23]		4.501	3.010	1.495	60.980		
Calculation ^[11]		4.535	3.033	1.495	62.377		

与实验值^[23] ($a=4.501 \text{ \AA}$ 和 $c=3.010 \text{ \AA}$)最接近, 并与 SONG 等^[11]的计算结果($a=4.535 \text{ \AA}$ 和 $c=3.033 \text{ \AA}$)符合得很好, 这进一步验证了计算方法中选择交换关联能和赝势的准确性。

2.3 Fe 合金化 MgH_2 体系超胞模型和 Mg_2FeH_6 晶体结构

为研究 Fe 合金化改善 MgH_2 体系解氢性能的微观机理, 假定 Fe 固溶于 MgH_2 中形成 $(\text{MgFe})\text{H}_2$ 固溶体, 其超胞模型结构如图 2(b)所示。考虑到与 H 原子相比, Fe 原子与 Mg 原子大小更接近, 用 1 个 Fe 原子替代图 2(b)模型中心的 1 个 Mg1 原子, 得到 $(\text{Mg}_9\text{Fe})\text{H}_{20}$ 超胞, 此时对应 Fe 在 MgH_2 中的固溶浓度(摩尔分数)为 5.0%; 用 2 个 Fe 原子替代中心和 8 个顶点各 1 个 Mg1 原子, 得到 $(\text{Mg}_8\text{Fe}_2)\text{H}_{20}$ 超胞, 此时对应 Fe 的固溶摩尔分数为 10.0%。计算 MgH_2 超胞模型的平衡晶格常数如表 2 所列。由表 2 可知, Fe 合金化后, 平衡晶格常数 a 和 c 均减少。

Mg_2FeH_6 的晶胞结构($\text{Mg}_8\text{Fe}_4\text{H}_{24}$)如图 2(c)所示, 为反 CaF_2 结构, 仅由晶格常数 a 决定, 空间群为 $\text{Fm}3\text{m}$ (NO.225), 晶胞中各原子坐标为: $+8\text{Mg}(0.25, 0.25, 0.25)$; $+4\text{Fe}(0, 0, 0)$; $+24\text{H}(x, 0, 0)$, x 为 $(0\sim 0.240)$ ^[24]。由于实验未检测出 Mg_2FeH_6 晶胞结构($\text{Mg}_8\text{Fe}_4\text{H}_{24}$)中 H 原子的位置, 为此, 选择实验值附近不同的晶格常数和不同的 x 值进行了一系列的计算, 发现 Mg_2FeH_6 晶体的平衡晶格常数 ($6.401 \text{ \AA}$)与实验值 ($6.443 \text{ \AA}$ ^[24], $6.444 \text{ \AA}$ ^[5], $6.442 \text{ \AA}$ ^[25], $6.429 \text{ \AA}$ ^[26])符合得较好, 同时对应 $x=0.240$ 时, Mg_2FeH_6 晶胞的总能量 ($-11\ 679.253\ 5 \text{ eV}$)为最低值。由于总能量越低, 对应晶胞结构越稳定, 为此确定 Mg_2FeH_6 晶胞结构中 H 原子的坐标为 $(0.240, 0, 0)$ 。

2.4 H_2 在 $\text{Mg}(0001)$ 表面的吸附

为探讨球磨 Mg 是否有助 H_2 被 Mg 表面吸附, 从

而改善 MgH_2 体系的吸氢性能, 本研究中计算了 H_2 在清洁、空位缺陷 $\text{Mg}(0001)$ 表面的吸附能。计算时将 H_2 的初始吸附位均定于 $\text{Mg}(0001)$ 表面最利于 H_2 解离桥位的正上方^[27], 并且距 Mg 表面的吸附高度均为 $3 \text{ \AA}$, 如图 3 所示。为便于比较, 也计算了表面对 H_2 的平均吸附能。吸附能 $E_{\text{ads}}(\text{H}_2)$ 及平均吸附能 $\bar{E}_{\text{ads}}(\text{H}_2)$ 的计算公式如下^[28]:

$$E_{\text{ads}}(\text{H}_2) = E_{\text{tot}}(\text{surf}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{surf} + \text{H}_2) \quad (1)$$

$$\bar{E}_{\text{ads}}(\text{H}_2) =$$

$$\frac{1}{N} [E_{\text{tot}}(\text{surf}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{surf} + \text{H}_2)] \quad (2)$$

式中 $E_{\text{tot}}(\text{surf})$ 为未吸附 H_2 表面的总能量, $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$ 为单个气体 H_2 分子的总能量, $E_{\text{tot}}(\text{surf} + \text{H}_2)$ 为吸附 H_2 后表面的总能量, N 为与 H_2 直接产生吸附作用的原子数目。计算结果列于表 3。

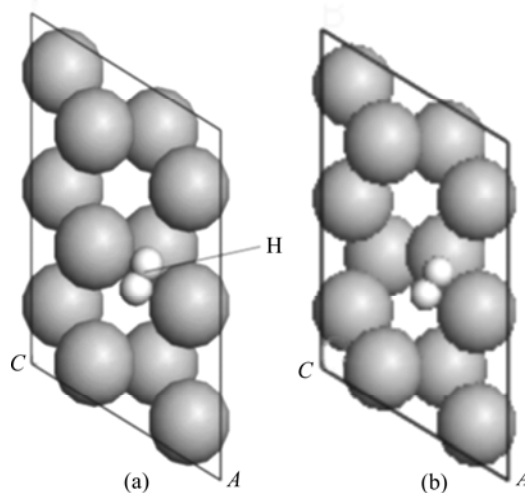
图 3 H_2 在 $\text{Mg}(0001)$ 表面的初始吸附位

Fig.3 Initial positions of H_2 on $\text{Mg}(0001)$ surfaces during process of H_2 adsorption: (a) Clean surface; (b) Vacancy defective surface

表 2 晶体和超胞模型的平衡晶格常数(*a*)、(*c*)以及总能量

Table 2 Equilibrium lattice constant (*a*), (*c*) and total energies of crystal and supercell model

Crystal and supercell model	Lattice parameter/Å		Total energy of crystal cell/eV	Total energy of primitive cell/eV
	<i>a</i>	<i>c</i>		
Mg	3.152	5.435	−977.867 7	−
Fe	2.395	−	−865.499 8	−
MgH ₂	4.533	3.022	−2 020.157 2	−1 010.078 6
	4.534	15.104	−10 100.785 6	−
(Mg ₉ Fe)H ₂₀	4.446	14.773	−9 987.923 7	−
(Mg ₈ Fe ₂)H ₂₀	4.368	14.338	−9 875.240 1	−
Mg ₈ Fe ₄ H ₂₄	6.401	−	−11 679.253 5	−2 919.813 4

表 3 H₂在清洁、空位缺陷 Mg(0001)表面稳定吸附的吸附能(*E*_{ads}(H₂))及平均吸附能 $\bar{E}_{\text{ads}}$ (H₂)

Table 3 Adsorption energy (*E*_{ads}(H₂)) and average adsorption energy ($\bar{E}_{\text{ads}}$ (H₂)) of clean and vacancy defective Mg (0001) surface during H₂ adsorption process

Surface	<i>E</i> _{tot} (surf)/Ha	<i>E</i> _{tot} (H ₂)/Ha	<i>E</i> _{tot} (surf+H ₂)/Ha	<i>E</i> _{ads} (H ₂)/Ha	<i>N</i>	$\bar{E}_{\text{ads}}$ (H ₂)/(Ha·atom ^{−1})
Clean	−6 003.025 5	−1.164 1	−6 004.214 6	0.025 0	6	0.004 2
Vacancy defective	−5 802.898 0	−1.164 1	−5 804.085 2	0.023 1	5	0.004 6

由表3可见, 吸附能均为正值, 表明吸附过程释放能量, H₂在Mg(0001)表面的吸附可以进行。由于受表层原子种类及数目的影响, 发现清洁Mg(0001)表面对H₂的吸附能*E*_{ads}(H₂) (0.025 0 Ha)明显高于空位缺陷的对应值(0.023 1 Ha)。然而, 若仅考虑与H₂直接产生吸附作用的金属原子时, 则发现空位缺陷Mg(0001)表面对H₂的平均吸附能(0.004 6 Ha/atom)大于清洁Mg(0001)表面(0.004 2 Ha/atom), 这表明: 空位缺陷的存在有利增强Mg表面对H₂的吸附能力, 因而球磨有助H₂被Mg表面吸附, 进而促进Mg和H₂反应形成MgH₂, 因而球磨制备Mg₂FeH₆初期仅出现唯一氢化相MgH₂^[7]; 此外球磨改变了镁颗粒的表面结构, 使表面产生较多缺陷, 因而球磨法制备的镁纳米晶, 比传统镁粉具有更快的吸氢动力学^[1-2]。

图4所示为H₂稳定吸附于Mg(0001)表面的电子密度图。由图4(a)可见, H₂稳定吸附于清洁Mg(0001)表面时, H₂轴线仍与表面保持平行, 整个吸附过程中, H₂只是在垂直于表面方向上下平移, 此时, H₂与Mg表面间几乎无电子云重叠, 且体系中H原子与表面最近邻Mg原子间距为3.937 8 Å, 远大于H[−](1.54 Å)与Mg²⁺(0.66 Å)的离子半径之和2.20 Å, 表明H₂在清洁Mg(0001)表面呈物理吸附, 吸附后的H₂键长为0.748 9 Å, 与自由H₂键长(0.747 6 Å)相比, 变化很小。H₂稳定吸附于空位缺陷Mg(0001)表面时, 由于Mg原子空位的存在, H₂发生扭转并逐渐向空位处靠近, 其轴线与表面呈一定夹角(见图4(b)), 此时, H₂与Mg表面间相对

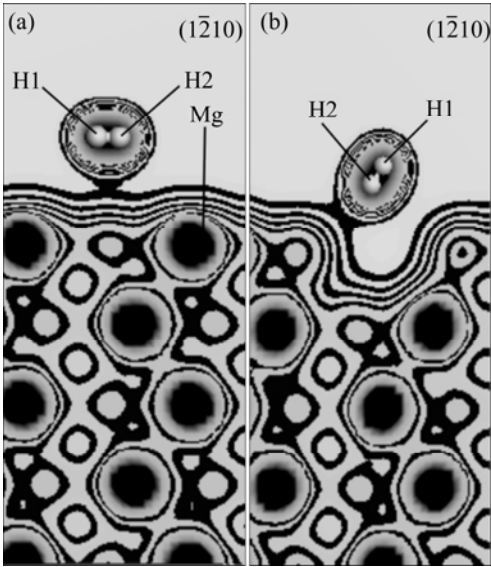


图 4 H₂在清洁、缺陷 Mg(0001)表面稳定吸附构型的电子密度

Fig.4 Electron density contours of Mg (0001) surfaces during process of H₂ adsorption: (a) Clean surface; (b) Vacancy defective surface

清洁表面情形而言, 具有较大程度的电子云重叠, H原子与表面最近邻Mg原子间距为3.601 5 Å, 虽仍大于H⁺ (1.54 Å)与Mg²⁺(0.66 Å)的离子半径之和2.2 Å, 但与清洁Mg(0001)表面相比, 其间距减小近0.346 3 Å; 与此同时, 吸附后的H₂键长也伸长为0.755 6 Å, 表明H

—H键得到一定程度的削弱,这似乎预示着:Mg表面空位缺陷的存在,增强了H₂在镁表面的物理吸附能力。

表4进一步给出了Mg(0001)表面稳定吸附构型的Mulliken原子布居。发现H₂稳定吸附于清洁Mg(0001)表面时,电子由Mg表面向H₂上产生极少量转移,吸附后的H₂带有极少量的负电荷(-0.015),而表面Mg原子则带有少量的正电荷(0.035);当H₂稳定吸附于空位缺陷Mg(0001)表面时,与清洁表面相比,H₂从Mg表面得到的电子数却有所增多(-0.042)。

表4 H₂在清洁及缺陷Mg(0001)表面稳定吸附构型的Mulliken布居分析

Table 4 Mulliken population of clean and vacancy defective Mg (0001) surfaces during H₂ adsorption process

Surface	<i>e</i> (H1)	<i>e</i> (H2)	<i>e</i> (H1+H2)	<i>e</i> (Mg/atom)
Clean	-0.007	-0.008	-0.015	0.035
Vacancy defective	-0.003	-0.039	-0.042	0.049

2.5 Fe合金化MgH₂体系的解氢性能

通常MgH₂体系吸放氢动力学采用 p - c - T 曲线表示,一定温度(T)和压力(p)下,合金形成热 ΔH 的高低决定着解氢平台压的大小。一般而言, ΔH 为负值,其值越负,解氢平台压越低,MgH₂体系解氢越难,而 ΔH 的绝对值越小,越容易解氢^[29-30]。基于此,本研究采用MgH₂体系的总能量与镁以及氢分子总能量的差值来表示氢在镁中固溶或形成氢化物的合金形成热,计算公式如下:

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (3)$$

式中 $E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2)$ 为 MgH₂ 晶胞平均每个原子的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{Mg})$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$ 分别为固态 hcp-Mg 和气体 H₂ 分子的总能量。

Fe 在 MgH₂ 中固溶形成(MgFe)H₂固溶体的合金形成热^[31-32]由下式计算:

$$\Delta H_2 = \frac{1}{10} [E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{10-x}\text{Fe}_x\text{H}_{20}) - (10-x)E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - xE_{\text{tot}}(\text{Fe}) - 10E_{\text{tot}}(\text{H}_2)] \quad (4)$$

式中 $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{10-x}\text{Fe}_x\text{H}_{20})$ 为 MgH₂ 超胞模型 Fe 固溶前后的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{Fe})$ 为固态 bcc-Fe 单原子的总能量; x 表示被置换 Mg 原子或 Fe 合金化原子的个数。晶态单原子能量计算采用与计算晶胞总能量相同的赝势, Mg 和 Fe 晶体单原子能量的计算值列于表 2。由式(3)和(4)计算得到 MgH₂、Mg₁₀H₂₀、(Mg₉Fe)H₂₀、(Mg₄Fe₂)H₁₂、

(Mg₈Fe₂)H₂₀ 晶胞的总能量列于表 2 中,合金形成热的计算结果见图 5。从图 5 可看出, MgH₂ 的合金形成热的计算值(-62.30 kJ/mol)稍大于实验值((-76.15±9.2) kJ/mol)^[33]。其差异的主要原因在于本研究中的计算值为 0 K 时的值,而实验值则为温区 670.7~707.9 K 的测定值。而 Fe 合金化后,即 Fe 固溶于 MgH₂ 中, MgH₂ 体系的负合金形成热却降低。

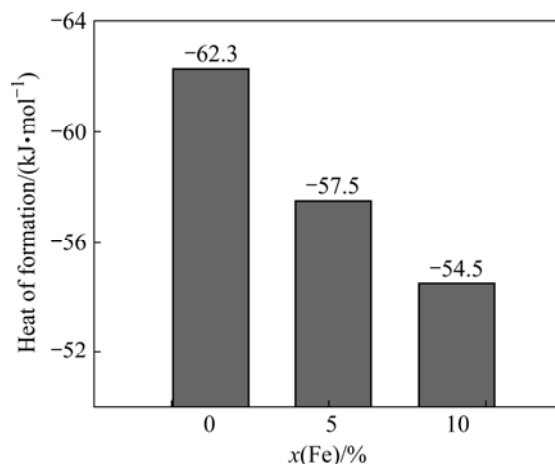


图5 MgH₂与(MgFe)H₂的合金形成热

Fig.5 Formation heat of MgH₂ and (MgFe)H₂ systems

关于计算多元合金氢化物 AB_nH_{2m} 的合金形成热, MIEDEMA 等^[34]给出了下述的近似关系式:

$$\Delta H_3(\text{AB}_n\text{H}_{2m}) = \Delta H(\text{AH}_m) + \Delta H(\text{B}_n\text{H}_m) - \Delta H(\text{AB}_m) \quad (5)$$

式中 $\Delta H(\text{AH}_m)$ 通常为负值,其绝对值较大;而 $\Delta H(\text{B}_n\text{H}_m)$ 为正值,其绝对值较小,其两项之和则几乎为常数,因此如果 $\Delta H(\text{AB}_n)$ 越负, AB_nH_{2m} 的稳定性越低。但对 Mg₂FeH₆ 而言,实验中并未发现 Mg₂Fe^[5-7],因此,采用式(5)不宜计算其合金形成热,本研究中采用下式进行计算^[31-32]:

$$\Delta H_4 = \frac{1}{12} [E_{\text{tot}}(\text{Mg}_8\text{Fe}_4\text{H}_{24}) - 8E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - 4E_{\text{tot}}(\text{Fe}) - 12E_{\text{tot}}(\text{H}_2)] \quad (6)$$

式中 $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_8\text{Fe}_4\text{H}_{24})$ 为 Mg₂FeH₆ 晶胞的总能量,其计算值见表 2。计算发现 Mg₂FeH₆ 合金形成热的计算值(-124.87 kJ/mol)与实验值^[24] (-79.2 kJ/mol)相比略偏大,但与 SONG 等^[11]的计算值(-124.15 kJ/mol)十分接近。

为考查少量 Mg₂FeH₆ 相对 MgH₂ 体系结构稳定性的影响,本研究中引入稳定性参量 $\Delta E_r'$,用它来表示 Fe 合金化 MgH₂ 与未合金化 MgH₂ 的合金形成热的变化值,其计算公式为

$$\Delta E'_r(\text{Mg}_2\text{FeH}_6) = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_8\text{Fe}_2\text{H}_{20}) - 4E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2) - 2E_{\text{tot}}(\text{Mg}_2\text{FeH}_6) \quad (7)$$

根据式(7), $\Delta E'_r(\text{Mg}_2\text{FeH}_6)$ 的计算结果为 45.358 7 kJ/mol。

分析上述计算的合金形成热, 发现不同含量 Fe 固溶于 MgH₂ 中形成 (MgFe)H₂ 固溶体, 与未进行 Fe 合金化 MgH₂ 体系相比, 体系 ΔH 的绝对值减小, 其结构稳定性变差^[29-30], 表明 Fe 合金化 MgH₂ 体系解氢性能提高, 与 Fe 合金化球磨粉末均不超过 300 °C (573 K) 的条件下解氢的实验结果相符^[7]; 而 Mg₂FeH₆ 相的负合金形成热(-124.87 kJ/mol)大于 MgH₂(-62.30 kJ/mol), 其结构更稳定, 这与新的分离相 Mg₂FeH₆^[5, 7]相符; 式(7)的计算值(45.3587 kJ/mol)为正, 表明少量、结构更稳定的 Mg₂FeH₆ 相的存在, 造成 MgH₂ 体系的结构稳定性进一步降低。由于 Mg₂FeH₆ 和 MgH₂ 两相共存体系中, MgH₂ 仍为主体相(即使 Fe 固溶于 MgH₂ 中)^[7], Mg₂FeH₆ 的量相对较少, 因此少量、稳定存在的 Mg₂FeH₆ 相起催化剂作用, 使 MgH₂ 体系解氢性能进一步增强, 这较好解释了本文作者最近报道的实验结果, 即 Mg₂FeH₆ 和 MgH₂ 两相共存粉末在所有粉末中有最窄的温度范围, 解氢量较大, 并显示最快的解氢速率约为 0.0384%/°C^[7]。

2.6 球磨条件下 Fe 合金化改善 MgH₂ 体系性能的微观机理

球磨 Mg 表面产生较多缺陷, 有助于 H₂ 被 Mg 表面吸附, 进而改善 MgH₂ 吸氢性能。探讨其微观机理, 本研究中计算了清洁、空位缺陷表面的表层 Mg 原子在吸附 H₂ 前后的总态(DOS)及分波态密度(PDOS), 如图 6 所示。由图 6(a)可见, H₂ 吸附前, 清洁 Mg(0001)表面表层平均每个 Mg 原子的成键峰主要集中在费米能级 E_F 到 -7 eV 能量区间, 其中, 在 -6~0 eV 区间, 成键电子主要来自各层 Mg(s)及 Mg(p)的贡献, 而在 -7~-6 eV 区间, 成键电子则主要来自各层 Mg(s)的贡献; 与清洁表面相比, 空位缺陷表面表层平均每个 Mg 原子的成键峰高度及能量分布区间并明显变化(见图 6(b))。H₂ 吸附后, 与 H₂ 直接产生相互作用的 Mg 原子态密度相对于吸附前的发生了显著变化(见图 6(c)和(d))。对于清洁与空位缺陷表面而言, 其总态密度在 -7.5~-6.3 eV 的低能级区均出现一新成键峰(见 6(c)和(d)), 其主要来自 H(s)与少量 Mg(s)的贡献, 预示着 H₂ 与表层 Mg 原子间具有较弱程度的吸附作用。同时, 由于受吸附 H₂ 分子的影响, 清洁与空位缺陷表面表层 Mg(s)的分波态密度与未吸附 H₂ 的情形相比, 均略向低能级区方向移动, 而 Mg(p)的分波态密

度变化则不太明显。进一步比较与 H₂ 直接产生相互作用的 Mg 原子在 H₂ 吸附后的总态密度时发现(见图 6(e)), 体系态密度按清洁、空位缺陷表面的顺序逐渐向低能级方向移动, 且费米能级以下的成键峰高度也按该顺序依次增大, 这或许就是 Mg(0001)表面对 H₂ 吸附能力逐渐增强的主要原因^[35-36]。

由上述分析发现, H₂ 吸附于 Mg(0001)表面前后, 与 H₂ 直接产生相互作用的 Mg 原子的态密度变化主要是由其 s 轨道的分波态密度变化所引起, 预示着金属 Mg 原子的 s 轨道电子对 H₂ 吸附性能影响较大。为此, 进一步比较了 Mg(0001)表面未吸附 H₂ 时的最表层 Mg 原子 s 轨道的分波态密度, 如图 6(f)所示。在 -7~-4 eV 能量区间, 清洁表面 Mg(s)的分波态密度明显高于空位缺陷表面的, 而在 -4~0 eV 区间, 情形却截然相反。对空位缺陷 Mg 表面而言, 低能级区较多的成键电子向费米能级 E_F 处转移, 使费米能级处参与成键的电子数明显增多, 进而能够提高 Mg 的表面活性^[37], 这很可能就是空位缺陷的存在增强了 Mg 表面对 H₂ 吸附能力的主要原因。

为研究 Fe 合金化改善 MgH₂ 体系解氢性能的原因, 本研究中计算了 Fe 固溶于 MgH₂ 五倍单胞模型的总态密度及相应原子的分波态密度。在计算模型中, Mg、H 和 Fe 分别占据不同的不等价原子位置, 其标记如图 2(b)所示。Fe 未固溶时, MgH₂ 在费米能级(E_F)至 -7.0 eV 的能量范围内, 成键电子存在几个主要的成键峰(见图 7(a))。在 0~-3.0 eV 区间, 其成键峰主要为 H(s)、Mg(p)以及少量 Mg(s) 的贡献; 在 -3.0 eV~-4.0 eV 区间, 成键峰主要来自 H(s)、Mg(s)以及少量 Mg(p) 的贡献; 而在 -4.0 eV~-7.0 eV 区间, 成键峰则主要是 H(s)和 Mg(s)贡献的结果。在 0~3.0 eV 的能量范围内, 有 1 个很宽的能隙, 其左右两边分别为成键峰和反成键峰。Fe 固溶于 MgH₂ 中, 其态密度发生了明显的改变(如图 7(b)和 7(c)所示), 其变化有: 1) 能隙出现在费米能级(E_F)以下 -2.0~-1.0 eV 区间, 宽度明显变窄; 2) 在 -1.0~0.5 eV 范围, 主要表现为 Fe(d)的电子特性, 对 Fe 固含量 5.0%而言, Mg₂(p)、H₃(s)有少量的贡献; 而固含量 10.0%时, 除 Mg₂(p)、H₃(s)少量贡献外, Mg₃(p)、H₁(s)与 H₂(s)也有少量贡献; 3) Fe 固含量为 5.0%时, 在 -4.0~-6.0 eV 区间, H₃ 的成键峰高度增加, Fe 固含量为 10.0%时, 在同一区间, H₁、H₃ 的成键峰高度均增加; 4) E_F 附近, Mg(s)、Mg(p)与 H(s)的分波态密度的高度有所降低。以上态密度的分析结果表明: Fe 固溶于 MgH₂ 中, Fe 原子与其第一近邻的 H 原子之间存在着强烈的成键作用, 而 Mg 原子与其近邻的 H 原子之间的成键作用则有所减弱。

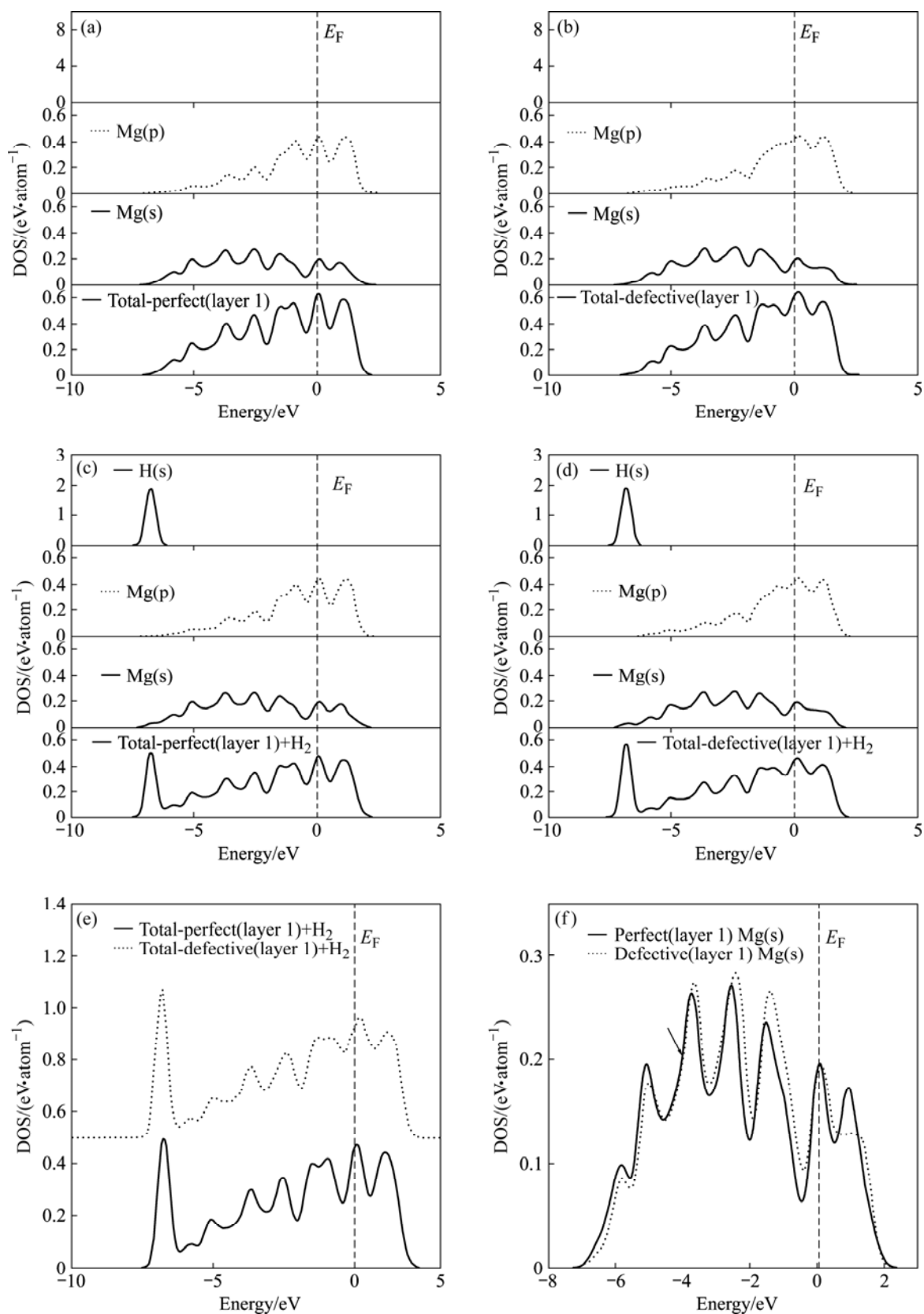


图 6 H₂ 吸附于清洁、缺陷 Mg(0001) 表面前后与 H₂ 直接产生相互作用 Mg 原子平均每个原子的总态密度及分波态密度

Fig.6 Total and partial densities of states of clean and vacancy defective Mg (0001) surfaces during process of H₂ adsorption: (a), (b) Densities of states between metal atom and Mg (0001) surface before H₂ adsorption; (c), (d) Densities of states between metal atom and Mg (0001) surface after H₂ adsorption; (e) Total density of states between metal atom and Mg (0001) surface after H₂ adsorption; (f) Partial density of states between metal atom and Mg (0001) surface before H₂ adsorption

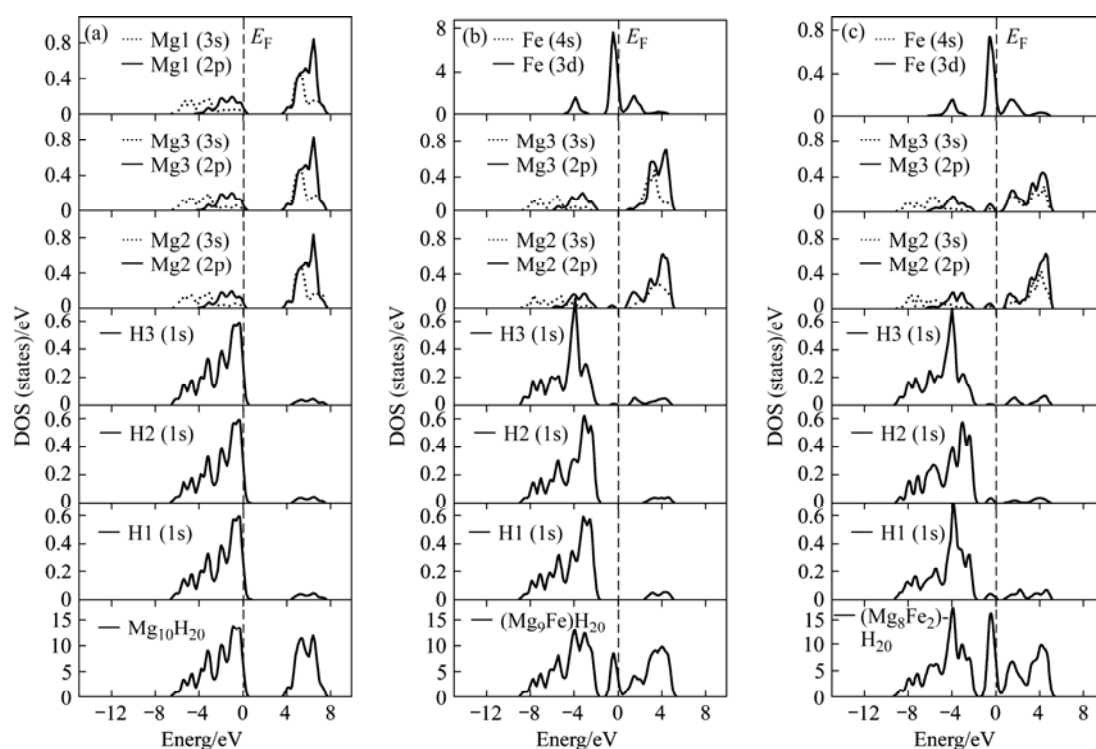


图 7 Mg₁₀H₂₀ (a)、(Mg₉Fe)H₂₀ (b)和(Mg₈Fe₂)H₂₀ (c)的总态密度与分波态密度

Fig.7 Total and partial densities of states of Mg₁₀H₂₀ (a), (Mg₉Fe)H₂₀ (b) and (Mg₈Fe₂)H₂₀ (c)

为进一步研究 Fe 原子与其近邻的 H 原子的相互作用, 计算了与 Fe 邻近的 H1、H3 原子以及与 Mg 邻近的 H2 原子(如图 2(b))的双氢空位的平均空位形成能。Fe 在 MgH₂ 中固溶量为 0.0%、5.0%、10.0%时, H1、H2、H3 原子双氢空位的平均空位形成能 $\delta E(2H)$ 分别由下式计算^[38]:

$$\delta E(2H) = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{10-n}\text{Fe}_n\text{H}_{18}) - E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{10-n}\text{Fe}_n\text{H}_{20}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (8)$$

式中 n 为 Fe 的合金化的原子个数, 如: Fe 在 MgH₂ 中固溶量为 0.0%时, $n=0$; 固溶量为 5.0%时, $n=1$; 固溶量为 10.0%时, $n=2$; $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{10-n}\text{Fe}_n\text{H}_{18})$ 为形成双氢空位后 Mg_{10-n}Fe_nH₁₈ 晶胞的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{10-n}\text{Fe}_n\text{H}_{20})$ 为未形成双氢空位后 Mg_{10-n}Fe_nH₂₀ 晶胞的总能量, 计算结果如图 8 所示。从图 8 可见, Fe 合金化后, MgH₂ 体系中与 Fe 邻近的 H1、H3 原子的双氢空位的平均空位形成能比对应的未合金化时 H1、H3 的空位形成能大, 这表明形成 H1、H3 空位的难度增加, H 原子较难释放; 而 H2 原子的双氢空位的平均空位形成能在进行 Fe 合金化后, 却小于合金化前的, 这表明形成 H2 空位的难度减小, Fe 合金化后, H 原子容易释放。但随着 Fe 合金化浓度的增加, 与 Fe 邻近的 H1、H3 原子, H 原子释放的难易程度有所改变, H3 原子较易

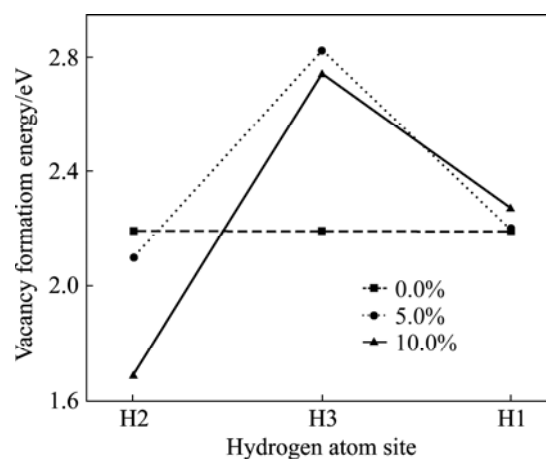


图 8 不同位置 H 原子的空位形成能

Fig.8 Vacancy formation energy of hydrogen atom in different kinds of sites

释放, 而 H1 原子更难释放; 但与 Mg 邻近的 H2 原子, 却更易释放。

图 9 所示为 Fe 固溶于 MgH₂ 前后超胞模型(110)面的电子密度分布。比较图 9(a)、(b)和(c)可见, Fe 固溶于 MgH₂ 中, 固溶 1 个 Fe 原子时, MgH₂ 中 Fe-H3 之间存在较强的相互作用, Mg3-H2, Mg3-H1 之间的相互作用没有明显变化, 而 Mg2-H2, Mg2-H3 之间的

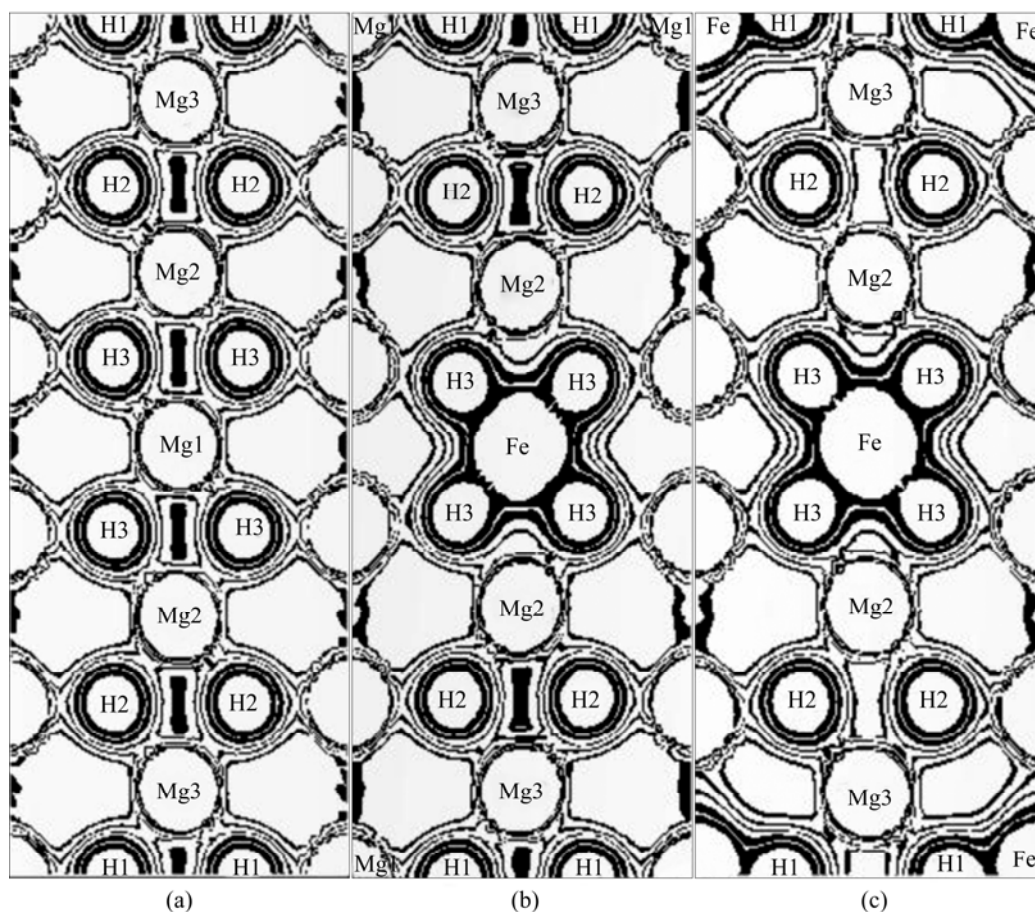


图 9 $\text{Mg}_{10}\text{H}_{20}$ 、 $(\text{Mg}_9\text{Fe})\text{H}_{20}$ 和 $(\text{Mg}_8\text{Fe}_2)\text{H}_{20}$ 在(110)面的电子密度分布

Fig.9 Charge distributions on (110) plane of $\text{Mg}_{10}\text{H}_{20}$ (a), $(\text{Mg}_9\text{Fe})\text{H}_{20}$ (b) and $(\text{Mg}_8\text{Fe}_2)\text{H}_{20}$ (c)

相互作用减弱；固溶 2 个 Fe 原子时， MgH_2 中 Fe-H3，Fe-H1 之间均存在较强的相互作用，Mg3-H2 之间的相互作用变化不明显，但 Mg2-H2，Mg2-H3，Mg3-H1 之间的相互作用减弱。

3 结论

1) H_2 在清洁 $\text{Mg}(0001)$ 表面呈现较微弱的物理吸附，电荷由 Mg 表面向 H_2 产生了少量转移， $\text{Mg}(0001)$ 表面存在空位缺陷，对 H_2 的物理吸附能力增强，并且 Mg 表面向 H_2 转移的电荷数增多；Fe 固溶于 MgH_2 中形成 $(\text{MgFe})\text{H}_2$ 固溶体和合金化时形成少量 Mg_2FeH_6 相， MgH_2 体系的结构稳定性均降低，体系解氢性能对应增强。

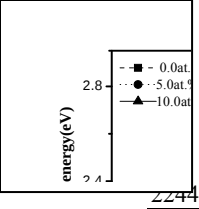
2) 空位缺陷有助 H_2 吸附于 Mg 表面，与 $\text{Mg}(0001)$ 表面最上层与 H_2 直接产生吸附作用的金属原子在费米能级(E_F)附近 s 轨道的成键电子数密切相关。

3) MgH_2 体系中，与合金化元素 Fe 近邻的 H 原子形成空位的难度增加，H 原子较难释放；而与 Mg 近邻的 H 原子形成空位的难度减小，H 原子容易释放；Fe 合金化 MgH_2 体系解氢性能增强的主要原因在于 Mg—H 之间存在较弱的成键作用。

REFERENCES

- [1] ZALUSKA A, ZALUSKI L, STRÖM-OLSEN J O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage[J]. J Alloys Comp, 1999, 288(1/2): 217–225.
- [2] JURCZYK M, SMARDZ L, OKONSKA I, JANKOWSKA E, NOWAK M, SMARDZ K. Nanoscale Mg-based materials for hydrogen storage[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(1): 374–380.
- [3] SHANG C X, BOUOUDINA M, SONG Y, GUO Z X. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH_2+M) systems ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ and Nb) for hydrogen storage[J]. In J Hydrogenenergy, 2004, 29(1): 73–80.

- [4] LIANG G, HUOT J, BOILY S, VAN NESTE A, SCHULZ R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 -Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems[J]. *J Alloys Comp*, 1999, 292(1/2): 247–252.
- [5] HUOT J, BOILY S, AKIBA E, SCHULZ R. Direct synthesis of Mg_2FeH_6 by mechanical alloying[J]. *J Alloys Comp*, 1998, 280(1/2): 306–309.
- [6] HIGHTOWER A, FULTZ B, BOWMANN R C. Mechanical alloying of Fe and Mg[J]. *J Alloys Comp*, 1997, 252(1/2): 238–244.
- [7] ZHOU D W, LI S L, VARIN R A, PENG P, LIU J S, YANG F. Mechanical alloying and electronic simulations of 2Mg-Fe mixture powders for hydrogen storage[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 427(1/2): 306–315.
- [8] SPRUNGER P T, PLUMMER E W. The interaction of hydrogen with simple metal surfaces[J]. *Surf Sci*, 1994, 307/309(1): 118–123.
- [9] NØRSKOV J K, HOUMØLLER A, JOHANSSON P K, LUNDQUIST B I. Adsorption and dissociation of H_2 on Mg surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 1981, 46(4): 257–260.
- [10] VEGGE T. Locating the rate-limiting step for the interaction of hydrogen with Mg(0001) using density-functional theory calculations and rate theory[J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(3): 035412–035418.
- [11] SONG Y, GUO Z X, YANG R. Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications: A first-principles investigation[J]. *Phys Rev B*, 2004, 69(1): 094205–094215.
- [12] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correction energy[J]. *Phys Rev B*, 45(23): 13244–13249.
- [13] DELLEY B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach[J]. *J Chem Phys*, 1991, 94 (11): 7245–7250.
- [14] PACK J D, MONKHORST H J. Special points for brillouin-zone integrations—A reply[J]. *Phys Rev B*, 16(4): 1748–1749.
- [15] PAYNE M C, TETER M P, ALLAN D C. Iterative minimization techniques for Ab initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients[J]. *Rev Mod Phys*, 1992, 64(1/2): 1045–1097.
- [16] SEGALL M D, LINDAN P L D, PROBERT M J, PICKARD C J, HASNIP P J, CLARK S J, PAYNE M C. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(11): 2717–2743.
- [17] MARLO M, MILMAN V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals[J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(4): 2899–2907.
- [18] WHITE J A, BIRD D M. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in car-parrinello total-energy calculations[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(1): 4954–4957.
- [19] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [20] FRANCIS G P, PAYNE M C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations[J]. *J Phys: Condens Matter*, 1990, 19(2): 4395–4404.
- [21] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(1): 5188–5192.
- [22] HAMMER B, HANSEN L B, NORKOV J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdue-burke-ernzerhof functionals[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(11): 7413–7421.
- [23] BORTZ M, BERTHEVILLE B, BOTTQER G, YVON K. Structure of the high pressure phase γ - MgH_2 by neutron powder diffraction[J]. *J Alloys Comp*, 1999, 287(1/2): L4–6.
- [24] DIDISHEIM J J, ZOLLIKER P, YVON K, FISCHER P, SCHEFER J, GUBELMANN M, WILLIAMS A F. Dimagnesium iron(II) hydride, Mg_2FeH_6 , containing octahedral FeH_6^{4-} anions[J]. *Inorg Chem*, 1984, 23(1/2): 1953.
- [25] HUOT J, HAYAKAWA H, AKIBA E. Preparation of the hydrides Mg_2FeH_6 and Mg_2CoH_5 by mechanical alloying followed by sintering[J]. *J Alloys Comp*, 1997, 248(1/2): 164–167.
- [26] SELVAM P, YVON K. Synthesis of Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 and Mg_2NiH_4 by high-pressure sintering of the elements[J]. In *J Hydrogenenergy*, 1991, 16(1): 615–631.
- [27] BIRD D M, CLARCKE L J, PAYNE M C, STICH I. Dissociation of H_2 on Mg(0001)[J]. *Chem Phys Lett*, 1993, 212(5): 518–524.
- [28] JENSEN P, BLASÉ X, ORDEJÓN P. First principles study of gold adsorption and diffusion on graphite[J]. *Surf Sci*, 2004, 564(1): 173–178.
- [29] ZHOU D W, PENG P, LIU J S. First-principles calculations of dehydrogenating properties of MgH_2 -V systems[J]. *Science in China: Series E*, 2006, 49(2): 129–136.
- [30] 周帖武, 彭平, 刘金水. MgH_2 -Ti 体系的第一原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(9): 1403–1410.
ZHOU Dian-wu, PENG Ping, LIU Jin-shui. First-principles calculation of dehydrogenating properties of MgH_2 -Ti systems[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(9): 1403–1410.
- [31] MEDVEDEVA M I, GORNOSTYREV Y N, NOVIKOV D L, MRYASOV O N, FREEMAN A J. Ternary site preference energies, size misfits and solid solution hardening in NiAl and



- FeAl[J]. Acta Mater, 1998, 46(10): 3433–3442.
- [32] SAHU B R. Electronic structure and bonding of ultralight LiMg[J]. Mater Sci Eng B, 1997, 49(1/2): 74–78.
- [33] BOGDANOVIĆ B, BOHMHAMMEL K, CHRIST B, REISER A, SCHLICHTE K. Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system[J]. J Alloys Comp, 1999, 282(1/2): 84–92.
- [34] MIEDEMA A R. The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in alloys[J]. J Less-Common Met, 1973, 32(1/2): 117–152.
- [35] IMAI Y, MUKAIDA M, TSUNODA T. Comparison of density of states of transition metal disilicides and their related compounds systematically calculated by a first-principle pseudopotential method using plane-wave basis[J]. Intermetallics, 2000, 8(4): 381–390.
- [36] VAKHNEY A G, YARESKO A N, ANTONOV V N, NEMOSHKALENKO V V. The effect hydrogen on the electronic structure and cohesive properties of iron-based alloys doped by chromium and nickel[J]. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26(5): 453–456.
- [37] EALET B, GONIAKOWSKI J, FINOCCHI F. Water dissociation on a defective Mg(100) surface: Role of divacancies. Phys Rev B, 2004, 69(19): 195413–195421.
- [38] KELLOU A, FERAOUN H I, GROSDIDIER T, CODDET C, AOURAG H. Energetics and electronic properties of vacancies, anti-sites, and atomic defects(B, C, and N) in B2-FeAl alloys[J]. Acta Mater, 2004, 52(11): 3263–3271.
- (编辑 何学锋)