

Ni 掺杂 MgH_2 体系解氢性能的机理

周惦武¹, 张 健^{1,2}, 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: 采用基于密度泛函理论的 Dmol 4.1 程序包, 通过计算移走 H 原子所需能量及几何、电子结构的改变, 对 Ni 掺杂 MgH_2 体系解氢性能的机理进行探讨。结果表明: Ni 替代 Mg 和创造 Mg 空位对 MgH_2 体系解氢而言, 均发挥有益作用, 而形成 Mg 空位所需能量(6.51 eV)高于 Ni 替代 Mg 所需能量(2.12 eV), 表明低温下 Ni 替代 Mg 对 MgH_2 体系解氢而言更有利, 至此 NiF_2 中的 Ni 替代 MgH_2 中的 Mg, 有利于加速化学反应 $\text{NiF}_2 + 3\text{MgH}_2 = \text{MgF}_2 + \text{Mg}_2\text{NiH}_4$ 向右进行, 使结构稳定的 MgH_2 发生转变, 生成结构不稳定的 Mg_2NiH_4 , 这样体系解氢过程不是通过 MgH_2 , 而是转变为通过 Mg_2NiH_4 进行, 因此, Ni 掺杂提高了 MgH_2 体系的解氢性能。

关键词: MgH_2 ; Ni 掺杂; 密度泛函理论; 解氢性能

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Mechanism of dehydrogenating properties of Ni doped MgH_2 systems

ZHOU Dian-wu¹, ZHANG Jian^{1,2}, 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: According to experimental results in which the dehydrogenating properties of MgH_2 systems were improved by addition of NiF_2 as catalyst, the energy to remove H atoms, the geometry and electronic structure of MgH_2 systems were calculated by using Dmol 4.1 program based on the density functional theory, and the mechanism of improved properties on Ni doped MgH_2 systems were also analyzed. The results show that although both Ni substitution and Mg vacancies are effective in desorbing hydrogen at lower temperatures, the substitution of Ni at the Mg site is energetically more favorable than the formation of Mg vacancies. The Ni atoms of NiF_2 can replace some Mg atoms of MgH_2 systems, the reaction of $\text{NiF}_2 + 3\text{MgH}_2 = \text{MgF}_2 + \text{Mg}_2\text{NiH}_4$ during mill process is accelerated, thus, MgH_2 with the higher stability can be changed into Mg_2NiH_4 . Because of a ternary hydride Mg_2NiH_4 with lower stability forming, the dehydrogenating properties on Ni doped MgH_2 systems are improved.

Key words: MgH_2 ; Ni doping; density functional theory; dehydrogenating properties

镁氢化合物(MgH_2)理论储氢量(质量分数为 7.6%)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

而体系吸放氢性能差, 限制了其实际应用。为提高其吸氢性能, 人们采用球磨技术替代传统的高温熔炼技术; 由于球磨改变了镁颗粒的表面结构, 使表面产生

基金项目: 教育部博士点专项科研基金资助项目(200805321032); 湖南省科技计划资助项目(2008GK3083); 教育部长江学者与创新团队发展计划项目(531105050037)

收稿日期: 2008-06-20; **修订日期:** 2008-09-26

通讯作者: 周惦武, 副教授, 博士; 电话: 13017297124; E-mail: ZDWe_mail@yahoo.com.cn

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]。为改善其解氢性能,目前大多数工作集中在向 MgH_2 体系内加入少量催化剂,其中添加 3d 过渡金属(如 Ni、Co、Mn、Cu、Ti、Fe、V 等)^[3-4]、非 3d 过渡金属(如 Ge、Nb 等)^[3,5]、金属间化合物(如 LaNi_5 、 FeTi 、 $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 等)^[6-8]、金属氧化物(如 Nb_2O_5 、 Fe_3O_4 等)^[9]的实验研究较多。这些催化剂在较高温度下可使 MgH_2 的解氢动力学性能得到一定程度改善。最近 JIN 等^[10]开展了一个较有创造性的研究工作,即在 MgH_2 中加入 FeF_2 、 NiF_2 、 TiF_3 、 NbF_5 、 CuF_2 、 VF_4 、 ZrF_4 、 CrF_2 等金属氟化物作催化剂,结果发现体系显示出优异的解氢性能,催化效果由强到弱的顺序依次为: NiF_2 、 TiF_3 、 VF_4 、 NbF_5 、 FeF_2 、 ZrF_4 、 CrF_2 、 CuF_2 。

关于 MgH_2 体系解氢性能的理论机制研究,各国学者开展了一些工作。PELLETIER 等^[9]运用 XRD 谱,基于对 MgH_2 -5%(摩尔分数)Nb 体系吸放氢过程中相结构的转变,对 MgH_2 -Nb 体系的解氢机制进行了研究,猜测 MgH_2 -Nb 体系优异的解氢性能是由于 NbH_x 、Mg 的形核生长在 $\beta\text{-NbH}/\beta\text{-MgH}_2$ 相界上开始进行造成的;SONG 等^[11]、SHANG 等^[3]和 LI 等^[12]则采用第一原理计算的方法,通过构建 MgH_2 固溶模型,分别研究了金属元素(如 Al、Ti、Fe、Ni、Cu、Nb)和金属氧化物(如 Nb_2O_5)改善 MgH_2 体系解氢性能的催化机理;本文作者所在课题组近期通过构建清洁、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,探讨了球磨及 Fe 合金化改善 MgH_2 体系吸放氢性能的微观机理^[13],此外为揭示 MgH_2 -V 体系的解氢动力学行为,基于对 $\text{VH}_{0.81}$ 相结构的计算,构造 VH/MgH_2 相界模型,研究了该体系解氢能力的电子机制^[14]以及体系 H 原子的吸附与扩散性能^[15]。

在 JIN 等^[10]研究的众多金属氟化物中, NiF_2 催化效果最好,研究意义最大,然而其解氢性能提高的理论机制却不清晰,目前国内外也未见有相关的文献报道。关于 NiF_2 能有效改善 MgH_2 体系的解氢性能,由于 JIN 等^[10]实验发现,高能球磨过程中有 MgF_2 和 Mg_2NiH_4 两种产物存在,由此可推测 NiF_2 的加入使体系发生了 $\text{NiF}_2+3\text{MgH}_2=\text{MgF}_2+\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ 的化学反应,产物 MgF_2 可能是 MgH_2 中的一部分 Mg 与 NiF_3 中的 F 化合形成的,这样 MgH_2 中相应地留下 Mg 空位, Mg 空位有可能影响体系的解氢;而产物 Mg_2NiH_4 则可能是 NiF_3 中 Ni 替代了 MgH_2 中的一部分 Mg 形成 $(\text{Mg}, \text{Ni})\text{H}_x$ 固溶体,再由固溶体接着转变而形成的。Ni 替代 MgH_2 中的 Mg,可能改变了 MgH_2 局部的几何与电

子结构。由此看来, Ni 替代 MgH_2 中的 Mg、 MgH_2 中形成 Mg 空位等都有可能对 MgH_2 体系的解氢性能产生较大的影响。基于上述分析和推测,本文作者采用基于密度泛函理论的 Dmol 4.1 程序包,考察 Ni 替代 MgH_2 中的 Mg 和创造 Mg 空位对 MgH_2 体系中 $\text{Mg}-\text{H}$ 、 $\text{Ni}-\text{H}$ 键长的变化,计算移走 H 原子所需能量与体系几何、电子结构的改变,期望对 Ni 掺杂提高 MgH_2 体系解氢性能的机理有所了解,从而为新型镁基储氢材料的设计提供理论指导。

1 计算模型与方法

为研究 MgH_2 体系几何、电子结构与能量的改变,本研究中构造了由 48 个原子组成的 $\text{MgH}_2(2\times 2\times 2)$ 超胞($\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$)模型^[12],如图 1(a)所示,其中 MgH_2 晶体的晶格常数 $a=0.450\text{ nm}$, $c=0.301\text{ nm}$ 。空间群为 $\text{P4}_2/\text{mmn}$ (NO.136)。晶胞中各原子坐标为: $+2\text{Mg}:(0, 0, 0)$; $+4\text{H}:(0.304, 0.304, 0)$ ^[11]。为考察 Ni 替代 MgH_2 中的 Mg 和创造 Mg 空位对 MgH_2 体系解氢性能的影响,本研究中分别将 Ni 原子替代 $\text{MgH}_2(2\times 2\times 2)$ 超胞($\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$)模型中心的 Mg 原子和将 MgH_2 超胞中心的 Mg 原子取走形成 Mg 空位,构造出相应的 $\text{Mg}_{15}\text{NiH}_{32}$ 和 $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$ 超胞模型,分别如图 1(b)和 1(c)所示。

本研究中计算 MgH_2 体系几何优化、电子结构与能量时,采用的是基于密度泛函理论的 Dmol 4.1 程序包,电子交换关联能函数采用 LDA 近似的 PWC 形式^[16],势函数取全电子位势,电子波函数采用 DND 基函数^[17],布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法^[18]。能量计算前先进行几何优化(注:超胞晶格常数固定不变,只优化内部原子,以获得其最为稳定的位置),优化时精度设置为:能量 $\leq 1.0\times 10^{-5}\text{ Ha}$,应力 $\leq 0.004\text{ Ha}$,位移 $\leq 0.0005\text{ nm}$ 。在 MgH_2 中创造 Mg 空位,计算体系在高温下的稳定结构时,采用程序中的 Dynamics 模块。选取 NVT,电子交换关联能函数采用 GGA 近似的 BLYP 形式,势函数取全电子位势,电子波函数采用带 d 轨道的双数值基(DNP)函数,时间步长取 1.0 fs ,总模拟时间取 0.01 ps ,采用 Fine 网格散点和 Smearing energy 进行能量快速收敛。

2 计算结果与分析

2.1 Ni 替代 Mg 对体系解氢的影响

MgH_2 超胞($\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$)模型几何优化后的结构示意图如图 2 所示,分析超胞中心 Mg(即 $\text{Mg}(0)$,如图 2(b)

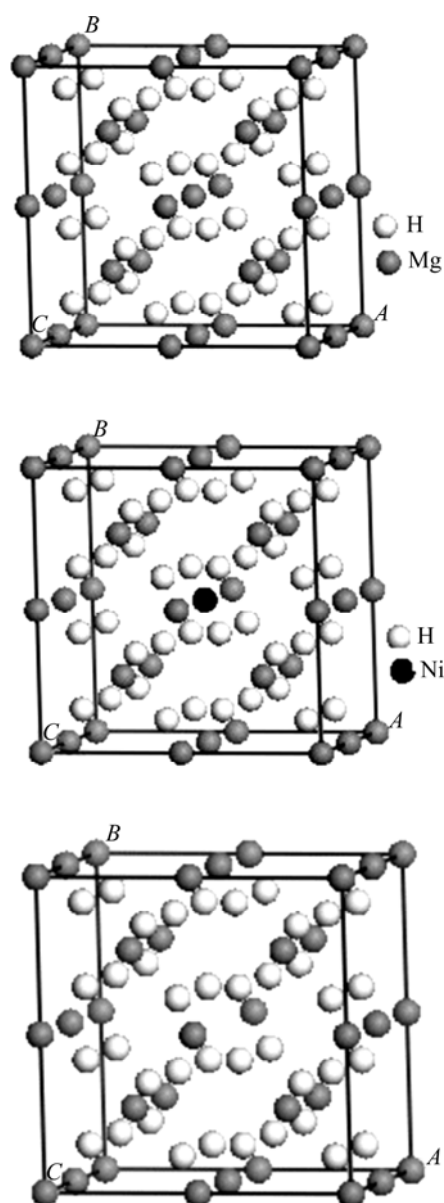


图 1 3 种超胞模型

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

所示)原子与其第一近邻 H (即 $\text{H}(A)$) 原子、第二近邻 H (即 $\text{H}(B)$) 原子之间的键长变化情况, 结果如图 3 所示。由图可知, 中心 $\text{Mg}(0)\text{—H}(A)$ 之间的键长为 0.193 5 nm, $\text{Mg}(0)\text{—H}(B)$ 之间的键长为 0.1955 nm。Ni 替代中心 $\text{Mg}(0)$ 形成 $(\text{Mg}_{15}\text{Ni})\text{H}_{32}$ 超胞模型后, 与替代前相比, $\text{Ni—H}(A)$ 与 $\text{Ni—H}(B)$ 的键长分别为 0.165 8 nm 和 0.171 0 nm, 与替代前 Mg—H 之间的键长相比, Ni—H 之间的键长变短, 分别减少 0.029 7 和 0.024 5 nm, H 原子更靠近 Ni 原子, 在一定程度上, 显示 Ni 原子对 H 原子有更强的亲和力, Ni—H 之间的成键作用强于 Mg—H 之间的。

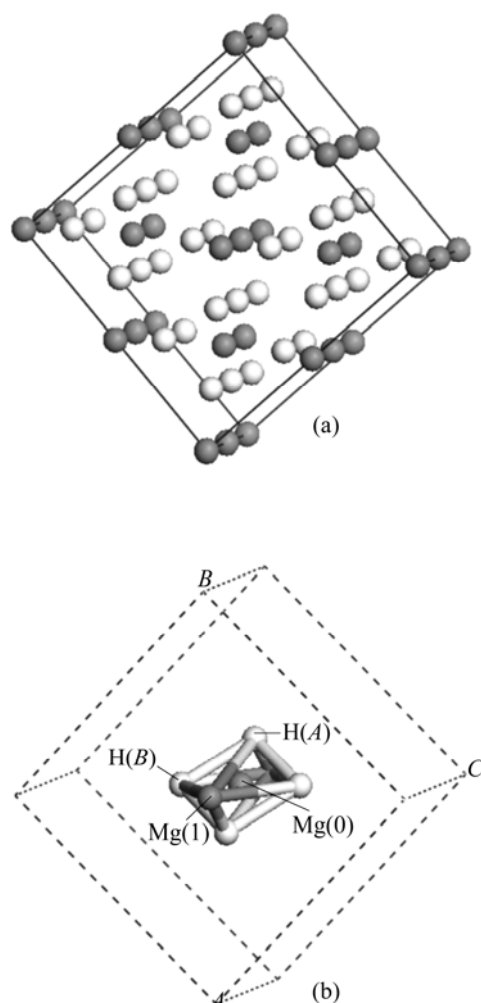
图 2 MgH_2 超胞模型

Fig.2 MgH_2 supercell model: (a) MgH_2 supercell; (b) Octahedral

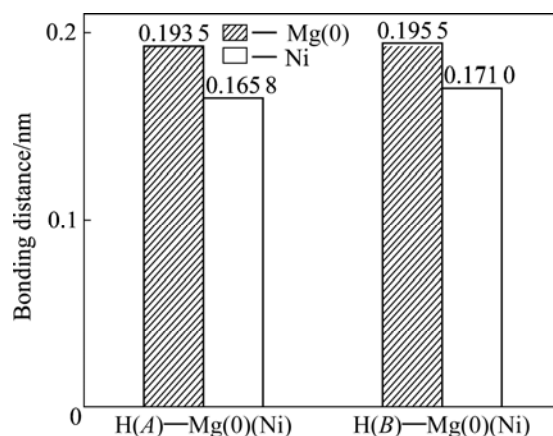


图 3 H—Mg(Ni)原子之间的键长变化

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

MgH_2 超胞的态密度如图 4(a)所示。由图可见, MgH_2 在费米能级右边附近存在一个能量间隙, 为

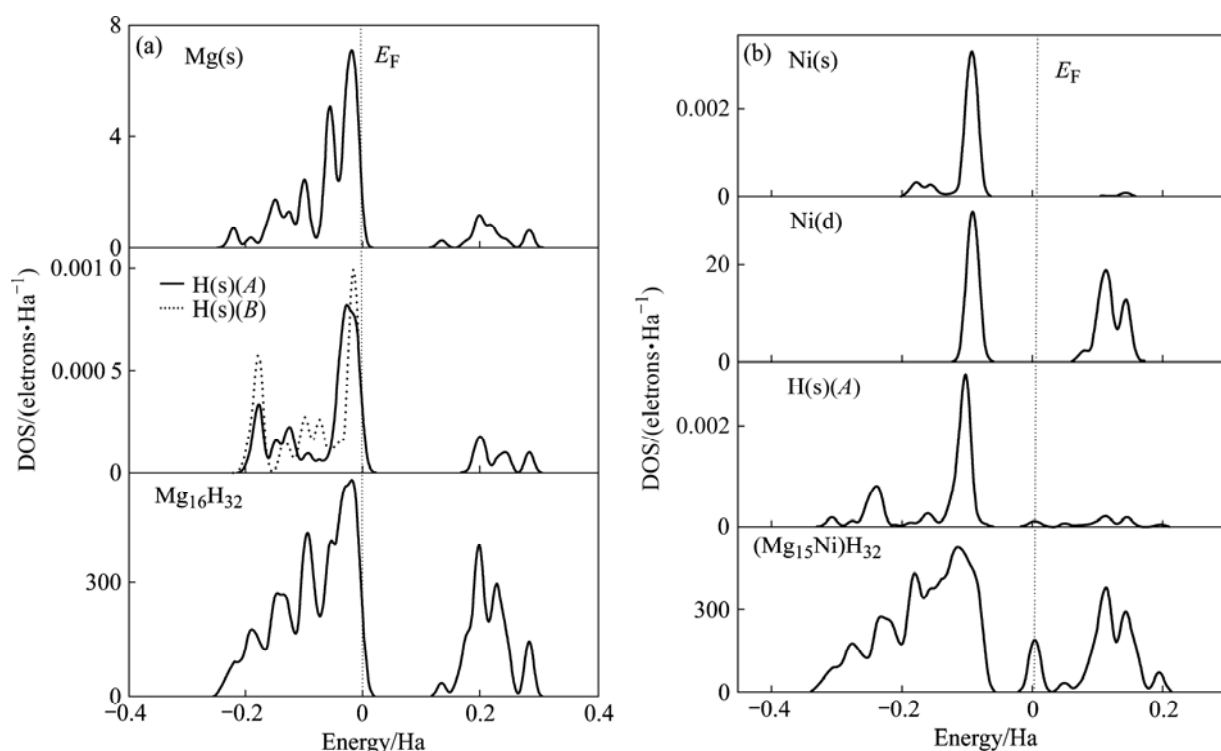


图4 Ni替代Mg前后MgH₂的态密度

Fig.4 DOS of MgH₂ systems: (a) Before Ni atom substituting Mg atom; (b) After Ni atom substituting Mg atom

0.10~0.15 Ha(约 0.3~0.4 eV)。费米能级以下的价带部分主要来自 Mg(s)与 H(s)成键电子的贡献,而以上部分主要是 Mg(s)的贡献, H(s)的贡献较少。进一步分析发现,价带部分的 Mg(s)与 H(s)之间存在一定程度的杂化作用;Ni替代Mg后,态密度如图4(b)所示,能量间隙向低能级移动并且变窄;而在费米能级附近,出现了一个新的能量区间,其主要来自 Ni(d)成键电子的贡献(按图4(b)中的比例未显示出来),而在价带部分, Ni(s)、Ni(d)与 H(s)之间存在强烈的杂化作用。

为研究Ni替代Mg对体系解氢的影响,将MgH₂超胞(Mg₁₆H₃₂)中心Mg(0)第一近邻的H(H(A))原子移走,结果发现第二近邻H(H(B))原子与Mg(0)之间的键长与未移走H(A)原子前的相比,变化不大(如图5所示),均为0.1955 nm;而Ni替代MgH₂中的Mg后, H(B)—Ni之间的键长为0.1670 nm,与未移走H(A)原子(0.1710 nm)相比,却明显变短,这也一定程度上表明, Ni与H之间的成键作用较强, Ni类似“磁铁石”,移走第一近邻H原子,还能将周围第二近邻、甚至更远的H原子源源不断地强烈吸引到自身周围,并有望形成NiH_x集团。

进一步采用下式计算从MgH₂体系移走H原子所需要的能量^[19]:

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

式中 x 和 n 分别表示体系中Ni和H原子的个数。计算所需要的能量如图6所示。发现Ni替代Mg后, MgH₂体系中移走1个H(即第一近邻H(A))原子所需要的能量为0.75 eV,明显低于未替代前的1.77 eV,而移走2个H原子(即第一近邻H(A)和第二近邻H(B)),发现Ni替代Mg,所需能量(1.61 eV)仍低于未替代前

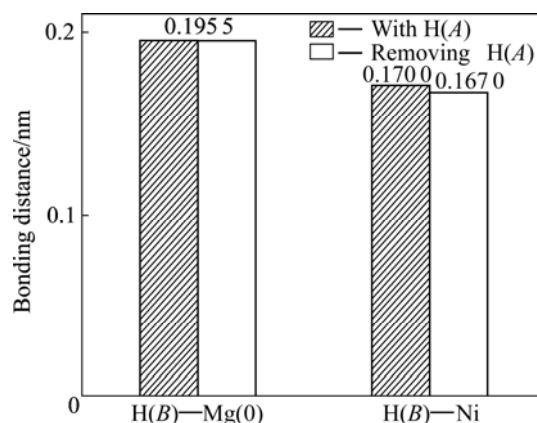
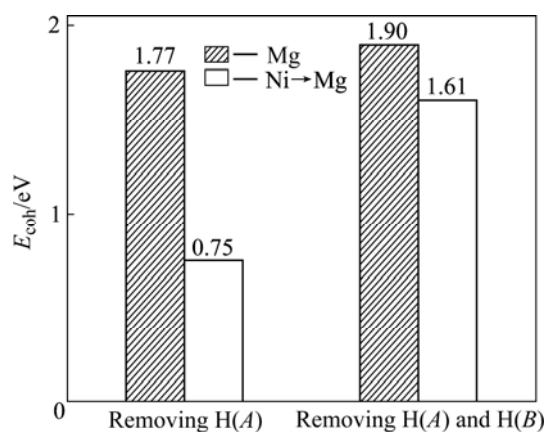


图5 H(B)—Mg(0)(Ni)原子之间的键长变化

Fig.5 Bonding distance changes between H(B)—Mg(0)(Ni) atoms

图 6 MgH_2 移走 H 原子所需要的能量Fig.6 Energy for removing H atoms from MgH_2 systems

(1.90 eV)的情形。由此可看出: Ni 替代 Mg 对 MgH_2 体系解氢是有利的。

2.2 Mg 空位对体系解氢的影响

JIN 等^[10]指出, NiF_2 能有效改善 MgH_2 体系的解氢性能, 这与实验中高能球磨产生的高密度缺陷有关, 但其对这些缺陷的作用本质却没有深入研究。此外, 高能球磨 MgH_2 与 NiF_2 的过程中形成了副产物 MgF_2 , 而 MgF_2 的形成也可能与 MgH_2 中形成的 Mg 空位密切相关。为此, 探讨 Mg 空位对体系解氢的影响很有必要。在 MgH_2 体系中创造 1 个 Mg 空位, H—H 之间的键长的变化情况如表 1 所示。

表 1 创造 1 个 Mg 空位前后 MgH_2 体系中 H—H 键长的变化情况

Table 1 Bonding distance changes of H—H atoms in MgH_2 systems with and without Mg vacancy

Supercell model	T/K	Bonding distance/nm		
		H(B)—H(B)	H(A)—H(B)	H(A)—H(A)
$\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$	0	0.413 4	0.279 6	0.376 6
$\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$	0	0.308 7	0.292 4	—
$\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$	325	0.299 2	0.278 9	—
$\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$	473	0.296 0	0.278 0	—
$\text{Mg}_{15}\text{H}_{30}$	673	0.292 6	0.277 3	—

从表 1 可看出: 0 K 时, Mg 空位的存在, MgH_2 体系中 H—H 之间的键长最短为 0.279 6 nm, 与 H_2 分子中 H—H 之间的键长(0.074 1 nm)相比, 表明体系

H_2 分子未形成, 移走 2 个 H 原子(即第一近邻 H(A)和第二近邻 H(B)), H—H 之间的最短键长为 0.292 4 nm, H_2 分子仍未形成; 升高体系温度到 325 K 时, 发现与 0K 时比较, H—H 之间的最短键长为 0.278 9 nm, 虽然仍大于 H_2 分子中 H—H 之间的键长, 但形成 H_2 分子的倾向却在增强。由于通常 MgH_2 体系真实的实验温度为 473~673 K, 为此比较了 H—H 之间的键长在真实实验温度范围内的变化情况, 如图 7 所示。从图 7 可见, 体系在 473 和 673 K 时, H—H 之间的最短键长分别为 0.278 0 nm 和 0.277 3 nm, 仍大于 H_2 分子中 H—H 之间的键长(0.0741 nm), 但温度进一步升高却导致 H—H 键长继续缩短, 表明创造 Mg 空位后, 移走 2 个 H 原子, MgH_2 体系形成 H_2 分子的倾向在增强, Mg 空位的存在利于提高 MgH_2 体系的热力学行为。

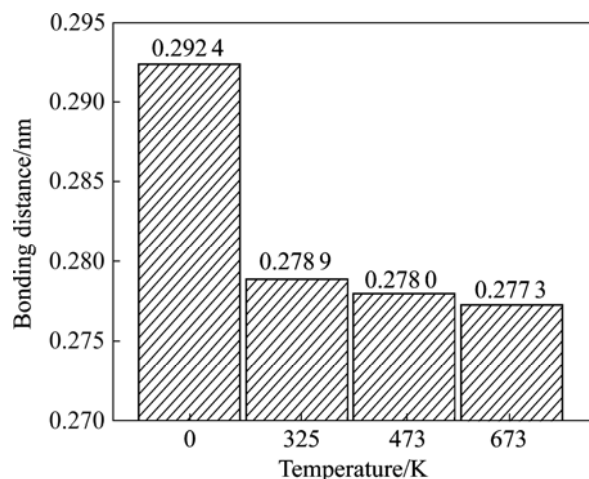


图 7 不同温度下 H—H 原子之间的键长的变化情况

Fig.7 Bonding distance changes of H—H atoms at different temperatures

为进一步证实创造 Mg 空位后对 MgH_2 体系解氢产生有益的作用, 采用式(1)计算了 MgH_2 体系移走 2 个 H 原子所需要的能量, 发现计算结果为负, 其值为 2.76 eV, 而未形成 Mg 空位前所需能量为正, 由此可看出, Mg 空位的存在, 对 MgH_2 体系解氢也是十分有利的^[19]。

2.3 Ni 掺杂体系解氢性能提高的机理

由 2.1 和 2.2 节部分可看出, Ni 替代 Mg 和创造 Mg 空位, 均对 MgH_2 体系解氢发挥十分有益的作用, 但低温下两者之中到底哪种作用占优则不明确, 为进一步研究这个问题, 本研究中分别采用如下公式计算了 Ni 替代 Mg 和形成 Mg 空位所需要的能量^[20]:

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

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

计算结果发现,形成 Mg 空位需要的能量为 6.51 eV,明显高于 Ni 替代 Mg 所需要的能量 2.12 eV,因此,低温下 Ni 替代 Mg 与形成 Mg 空位相比,对 MgH₂ 体系解氢而言发挥更大作用。这样对 NiF₂ 催化 MgH₂ 体系解氢而言,低温下,主要是 NiF₂ 中的 Ni 替代 MgH₂ 中的 Mg,加速了化学反应 NiF₂+3MgH₂=MgF₂+Mg₂NiH₄ 向右进行,使 MgH₂ 转变生成了 Mg₂NiH₄。对 2.1 节中 Ni 替代 Mg 后分析发现, Ni(s)、Ni(d)与 H(s)之间存在强烈的杂化作用,移走第一近邻 H 原子后, Ni 与第二近邻、甚至更远的 H 原子成键作用更强, Ni 将 H 强烈吸引到周围,有形成 NiH_x 集团的趋势,这样 Ni 替代 Mg 使 MgH₂ 容易转变为 (Mg, Ni)H_x 固溶体,而 (Mg, Ni)H_x 固溶体是解氢的通道^[10],因此,有望形成 Mg₂NiH₄; JIN 等^[10]实验观察 NiF₂ 催化 MgH₂ 体系中,存在 MgF₂ 和 Mg₂NiH₄ 两种产物,证实了 Ni 替代 Mg 对 MgH₂ 体系解氢有利的分析结果。

进一步分析可知, MgH₂ 的合金形成热的实验值为 $(-76.15 \pm 9.2) \text{ kJ/mol}^{[21]}$, 相结构稳定,体系不容易解氢,而 Mg₂NiH₄ 合金形成热的实验值为 $-62.7 \text{ kJ/mol}^{[21]}$, 与 MgH₂ 相比较而言, Mg₂NiH₄ 相结构不稳定,体系解氢容易。这样体系解氢过程不是通过 MgH₂, 而是转化为通过 Mg₂NiH₄ 来进行,因此, Ni 掺杂提高了 MgH₂ 体系的解氢性能。

3 结论

1) Ni 替代 Mg 和创造 Mg 空位,均对 MgH₂ 体系解氢发挥十分有益的作用,其中低温下, Ni 替代 Mg 发挥的作用更大。

2) NiF₂ 中的 Ni 替代 MgH₂ 中的 Mg,有利于加速化学反应 NiF₂+3MgH₂=MgF₂+Mg₂NiH₄ 向右进行,使结构稳定的 MgH₂ 发生转变生成了结构不稳定的 Mg₂NiH₄,体系解氢过程不是通过 MgH₂,而是通过 Mg₂NiH₄ 进行,因此, Ni 掺杂提高了 MgH₂ 体系的解氢性能。

REFERENCES

[1] ZALUSKA A, ZALUSKI L, STRÖM-OLSEN J O.

Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage[J]. *J Alloys Compd*, 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 (MgH₂+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, 29(1): 73–80.
- [4] HUOT J, HAYAKAWA H, AKIBA E. Preparation of the hydrides Mg₂FeH₆ and Mg₂CoH₅ by mechanical alloying followed by sintering[J]. *J Alloys Compd*, 1997, 248(1/2): 164–167.
- [5] GENNARI F C, CASTRO F J, URRETAVIZCAYA G, MEYER G. Catalytic effect of Ge on hydrogen desorption from MgH₂[J]. *J Alloys Compd*, 2002, 334(1/2): 277–284.
- [6] LIANG G, HUOT J, BOILY S, VAN NESTE A, SCHULZ R. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ and MgH₂-LaNi₅ composites[J]. *J Alloys Compd*, 2000, 297(1/2): 261–265.
- [7] MANDAL P, DUTTA K, RAMAKRISHNA K, SAPRU K, SRIVASTAVA O N. Synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of Mg-xwt.%FeTi (Mn) and La₂Mg₁₇-xwt.%LaNi₅ new hydrogen storage composite alloys[J]. *J Alloys Compd*, 1992, 184(1): 1–9.
- [8] WANG P, WANG A M, DING B Z, HU Z Q. Mg-FeTi_{1.2}(amorphous) composite for hydrogen storage[J]. *J Alloys Compd*, 2002, 334(1/2): 243–248.
- [9] PELLETIER J F, HUOT J, SUTTON M, SCHULZ R, SANDY A R, LURIO L B, MOCHRIE S G J. Hydrogen desorption mechanism in MgH₂-Nb nanocomposites[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63: 052103–052106.
- [10] JIN S A, SHIM J H, CHO Y W, YI K W. Dehydrogenation and hydrogenation characteristics of MgH₂ with transition metal fluorides[J]. *J Power Sources*, 2007, 172(1/2): 859–862.
- [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: 094205–094215.
- [12] LI S, JENA P, AHUJA R. Dehydrogenation mechanism in catalyst-activated MgH₂[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74: 132106–132109.
- [13] 周惦武, 张健, 刘金水, 彭平. 球磨条件下 Fe 合金化改善 MgH₂ 体系性能的机理[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(12): 2233–2244.

ZHOU Dian-wu, ZHENG Jian, LIU Jin-shui, PENG Ping.

- Mechanism of improved properties of MgH_2 systems with ball milling and iron addition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(12): 2233–2244.
- [14] ZHOU Dian-wu, PENG Ping, LIU Jin-shui. First-principles calculation of dehydrogenating properties of MgH_2 -V systems[J]. Science in China: Series E, 2006, 49(2): 129–136.
- [15] ZHOU Dian-wu, LIU Jin-shui, PENG Ping. Study on H atoms diffusion and adsorption properties of MgH_2 -V systems[J]. Science in China: Series E, 2008, 51(7): 979–988.
- [16] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18/28): 3865–3868.
- [17] PACK J D, MONKHORST H J. Special points for Brillouin-zone integrations—A reply[J]. Phys Rev B, 1977, 16(4/15): 1748–1749.
- [18] DELLEY B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach[J]. J Chem Phys, 1991, 94(11): 7245–7250.
- [19] 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(1/2): 3433–3442.
- [20] SAHU B R. Electronic structure and bonding of ultralight LiMg[J]. Mater Sci Eng B, 1997, 49(1/2): 74–78.
- [21] BOGDANOVIĆ B, BOHMHAMMEL K, CHRIST B, REISER A, SCHLICHTE K. Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system[J]. J Alloys Compd, 1999, 282(1/2): 84–92.

(编辑 何学锋)