

文章编号: 1004-0609(2005)09-1403-08

## MgH<sub>2</sub>-Ti 体系解氢能力的第一原理计算<sup>①</sup>

周怙武, 彭 平, 刘金水

(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第一原理赝势平面波方法, 计算了不同含量的 Ti 固溶于镁氢化合物(MgH<sub>2</sub>)中形成(MgTi)H<sub>2</sub>, 析出 TiH<sub>2</sub> 相形成 TiH<sub>2</sub>/MgH<sub>2</sub> 相界的能量与电子结构。负合金形成热的计算结果表明: 对 MgH<sub>2</sub> 进行 Ti 合金化, 体系相结构的稳定性变差, Ti 在 MgH<sub>2</sub> 中固溶以及 TiH<sub>2</sub>/MgH<sub>2</sub> 相界的存在均有利于 MgH<sub>2</sub> 解氢能力的增强。电子态密度(DOS)与电子密度的进一步分析发现: 合金化体系解氢能力增强的主要原因在于 Mg-H 之间的成键作用较弱, 以及 Ti 诱导费米能级  $E_F$  处电子密度  $N(E_F)$  的增加和  $E_F$  附近 HOMO-LUMO 能隙  $\Delta E_{H-L}$  的变窄甚至消失。

**关键词:** MgH<sub>2</sub>; 赝势平面波; 解氢能力; 电子结构

**中图分类号:** TG 146.2

**文献标识码:** A

## First principles calculation of dehydrogenating properties of MgH<sub>2</sub>-Ti systems

ZHOU Dianwu, PENG Ping, LIU Jinshui

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

**Abstract:** Using a first-principles plane-wave pseudopotential method, the energetics and electronic structure of (MgTi)H<sub>2</sub> formed by titanium dissolving into magnesium hydride and TiH<sub>2</sub>/MgH<sub>2</sub> interface model were investigated. The heats of formation of considered systems were estimated from the electronic structure calculations, a reduction of the absolute value of the negative heat of formation of titanium alloying systems was found as compared with that of MgH<sub>2</sub>. This indicates that titanium alloying befits the improvement of the dehydrogenating properties of MgH<sub>2</sub>. After compared the densities of states (DOS) and the charge distribution of MgH<sub>2</sub> with and without titanium addition, it is found that the improvement of dehydrogenating properties of MgH<sub>2</sub> caused by titanium alloying originates from the weakened bonding between magnesium and hydrogen, and the increasing of the valence electrons at Fermi level and decreasing of the HOMO-LUMO gap ( $\Delta E_{H-L}$ ) near Fermi level.

**Key words:** MgH<sub>2</sub>; plane-wave pseudopotential theory; dehydrogenating properties; electronic structure

氢能是人类未来的理想能源, 镁基储氢材料由于具有储氢量高、质量小和成本低的特点, 受到世界各国学者的广泛关注, 然而它的实际应用却受到其缓慢吸放氢动力学过程与高解氢温度的限制。为改善镁基储氢材料的解氢动力学行为, 与 3d 过渡金属(如 Ni、Co、Mn、Ti、Fe 等)等进行机械合金

化被证明是一种有效方法<sup>[1-3]</sup>。最近 Liang 等<sup>[4]</sup>通过 MgH<sub>2</sub>+5%(摩尔分数, 下同)Ti 机械合金化发现, MgH<sub>2</sub>-Ti 体系在机械球磨过程中形成了  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>+ $\beta$ -MgH<sub>2</sub>+TiH<sub>2</sub>+Mg 纳米晶组织, 体系吸氢后产物为  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>+TiH<sub>2</sub>, 在 573 K, 0.015 MPa 条件下解氢, MgH<sub>2</sub> 相发生分解, 但 TiH<sub>2</sub> 却稳定

① 基金项目: 教育部博士点基金资助项目(20020530012); 教育部科技重点资助项目(104139)

收稿日期: 2005-05-12; 修订日期: 2005-06-20

作者简介: 周怙武(1971-), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯作者: 周怙武, 讲师; 电话: 13017297124; E-mail: ZDW\_e\_mail@163.net

存在,体系解氢能力较未合金化前大大提高。为了揭示  $\text{MgH}_2$  解氢能力 Ti 合金化效应的电子机制, Song 等<sup>[5]</sup> 采用全势线性平面波(FLAPW)方法计算了 10.0% 的 Ti 固溶于  $\text{MgH}_2$  时其能态与电子结构的变化,发现合金化后体系的相结构稳定性变差,并由此预测 Ti 有改善  $\text{MgH}_2$  的解氢动力学行为的作用,但他们却没有系统研究不同含量的 Ti 固溶于  $\text{MgH}_2$  形成  $(\text{MgTi})\text{H}_2$  固溶体的相结构稳定性,也没有进一步构造  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  相界模型来考查稳定存在的  $\text{TiH}_2$  相对合金化体系解氢能力的影响。为此,本文作者采用基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法,构造不同含量 Ti 的固溶模型和  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  相界模型调查了 Ti 合金化对  $\text{MgH}_2$  体系解氢能力的影响及其电子作用机制。

## 1 计算方法与模型

### 1.1 计算方法

计算采用 CASTEP(cambridge serial total energy package) 总能计算软件包<sup>[6]</sup>。Castep 是基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法,采用周期性边界条件,晶体波函数由平面波基组展开。计算时,交换关联能采用广义梯度近似(GGA)<sup>[7]</sup>,赝势为倒易空间表述的超软(ultrasoft)赝势<sup>[8]</sup>,动能截断点取 310.0 eV,  $K$  点网格数取  $6 \times 6 \times 6$ , 总能计算采用自洽迭代(SCF)方法,自洽计算应用 Pulay 密度混合法<sup>[9]</sup>,并应用基集修正<sup>[10]</sup>。在进行各项计算之前,先用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法<sup>[11]</sup>进行几何优化,以求得它们的局域最稳定结构。自洽计算时,体系总能量的收敛值取  $2.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 每个原子上的力低于 0.5 eV/nm, 公差偏移小于  $2.0 \times 10^{-4}$  nm, 应力偏差小于 0.1 GPa。

### 1.2 计算模型

$\text{MgH}_2$  晶体结构如图 1(a) 所示, 晶格常数  $a = 0.4501$  nm,  $c = 0.3010$  nm。空间群为  $P42_1/mnm$  (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)<sup>[12]</sup>。 $\text{TiH}_2$  晶胞结构如图 1(b) 所示, 晶格常数  $a = 0.4431$  nm, 空间群为  $Fm3m$  (NO. 225), 晶胞中各原子坐标为:  $+4\text{Ti}$ : (0, 0, 0);  $+8\text{H}$ : (0.25, 0.25, 0.25)<sup>[13]</sup>。Ti 固溶于  $\text{MgH}_2$  中形成固溶体  $(\text{MgTi})\text{H}_2$ , 计算采用两个假想的超胞模型。图 1(c) 所示为 3 倍  $\text{MgH}_2$  单胞模型, 图 1(d) 所示为 5 倍  $\text{MgH}_2$  单胞模型。考虑到与

H 原子相比, Ti 原子与 Mg 原子大小更接近, 用 1 个 Ti 原子替代图 1(c)、1(d) 模型中心的 1 个 Mg 原子, 分别得到  $(\text{Mg}_5\text{Ti})\text{H}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_9\text{Ti})\text{H}_{20}$  超胞, 此时对应 Ti 在  $\text{MgH}_2$  中的固溶浓度为 8.33% 与 5.0%; 用 2 个 Ti 原子替代中心和 8 个顶点各 1 个 Mg 原子, 分别得到  $(\text{Mg}_4\text{Ti}_2)\text{H}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_8\text{Ti}_2)\text{H}_{20}$  超胞, 此时对应 Ti 的固溶浓度为 16.67% 与 10.0%。考察  $\text{TiH}_2$  对  $\text{MgH}_2$  体系解氢能力的影响, 计算采用如图 1(e) 所示的  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  相界模型。相界模型构造先对  $\text{MgH}_2$  和  $\text{TiH}_2$  进行几何优化, 建模时通过改变  $\text{TiH}_2$  的晶格常数  $a$  与  $\text{MgH}_2$  进行匹配, 保持  $\text{TiH}_2$  相的层间距与  $\text{MgH}_2$  相的晶体结构和晶格常数不变。相界模型含 20 个原子层(其中  $\text{TiH}_2$  相 11 层,  $\text{MgH}_2$  相 9 层), 上下共两个相界, 取向关系为  $\text{TiH}_2(001)//\text{MgH}_2(001)$ 。为便于比较, 本文还构建了如图 1(f) 所示的  $\text{MgH}_2$  超胞模型。

## 2 分析与讨论

### 2.1 平衡晶格常数

$\text{TiH}_2$  与  $\text{MgH}_2$  晶体的平衡晶格常数见表 1。结果显示,  $\text{TiH}_2$  晶胞的平衡晶格常数 (0.4481 nm) 与实验值<sup>[13]</sup> (0.4431 nm) 符合得较好;  $\text{MgH}_2$  的平衡晶格常数  $a$  和  $c$  分别为 0.4534 nm 和 0.3020 nm, 与实验值<sup>[12]</sup> ( $a = 0.4501$  nm 和  $c = 0.3010$  nm) 也十分接近, 并与计算值<sup>[5]</sup> ( $a = 0.4535$  nm 和  $c = 0.3033$  nm) 相当。上述计算结果表明本文所选计算条件和计算参数合理。

### 2.2 合金形成热

一定温度下, 氢化物吸放氢动力学采用  $p-c-T$  曲线表示, 储氢分 3 个阶段: 1) 吸收少量氢, 形成含氢固溶体 ( $\alpha$  相), 此时合金结构保持不变; 2) 随着氢气压和 H 在 Mg 中固溶度的增加, H 原子间相互作用强, 氢化物 ( $\beta$  相) 成核生长,  $\alpha$  相和  $\beta$  相共存时,  $p-c-T$  曲线呈一个平台, 平台宽度表示材料储氢量的多少。平台高低(即平衡压  $p$  的大小) 则与温度、焓变与熵变有关; 3) 进一步提高氢气压, 体系氢含量少量增加。解氢过程与之相反, 但与储氢相比, 存在一定的滞后。相变的第二阶段通常可采用 Van't Hoff 关系式表示为<sup>[14]</sup>

$$\ln \left[ \frac{p}{p_0} \right] = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

式中  $p$  为解氢平台压,  $p_0$  为标准大气压(0.1

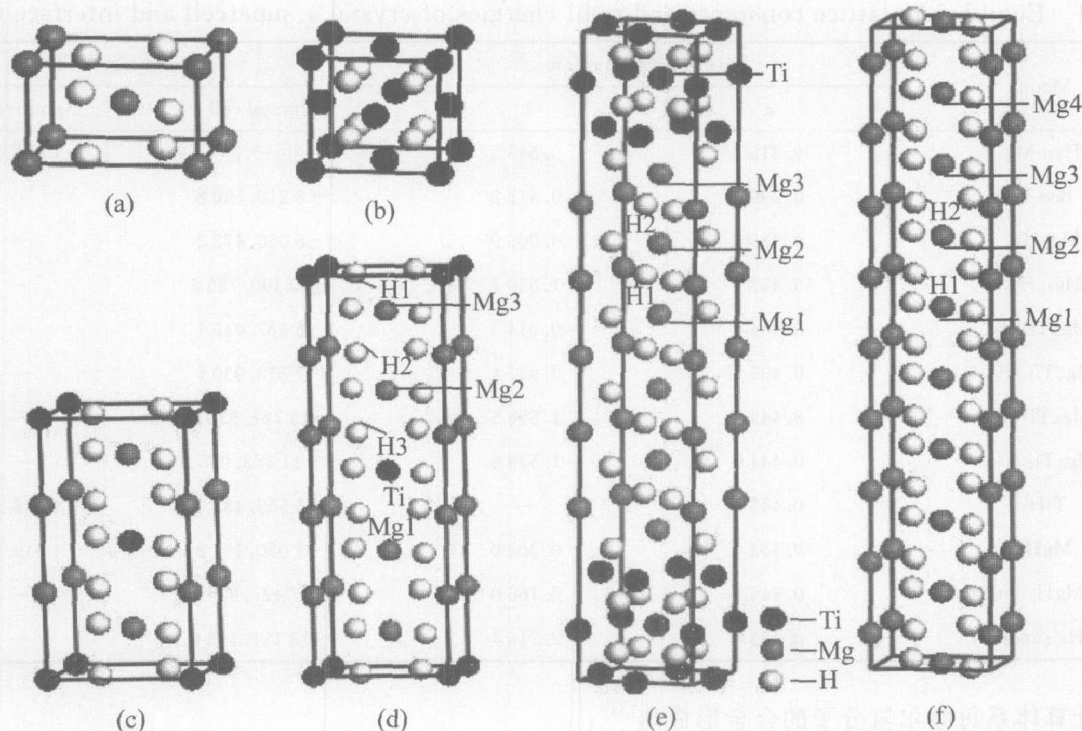


图 1 计算所用模型

Fig. 1 Model used in calculations

- (a) —Unit cell of  $\text{MgH}_2$  phase; (b) —Cell of  $\text{TiH}_2$ ; (c) —Three times of unit cell of  $\text{MgH}_2$  phase;  
(d) —Five times of unit cell of  $\text{MgH}_2$  phase; (e) — $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  interface; (f) — $\text{MgH}_2$  supercell

MPa);  $\Delta H$  为合金形成热;  $\Delta S$  为熵变;  $T$  为温度;  $R$  为摩尔气体常数。由于  $\text{MgH}_2$  中, 吸放氢平台内  $\Delta S$  几乎一样(即每摩尔氢分子的值大约为  $130.8 \text{ J/mol}^{[14]}$ ), 因此可得:

$$\frac{\partial(\ln p)}{\partial(1/T)} = \frac{\Delta H}{R} \quad (2)$$

由式(2)可知, 在一定的温度下, 合金形成热( $\Delta H$ )的高低决定着解氢平台压的大小。 $\Delta H$  越小, 解氢平台压越低, 则氢化物放氢越容易, 这样通过合金形成热的计算, 就可对氢化物的解氢能力进行估计和预测, 即氢化物的负合金形成热越低, 则其相结构稳定性越差<sup>[15]</sup>, 体系解氢能力越强。

基于上述分析, 采用下式计算了 Ti 在  $\text{MgH}_2$  中固溶前后体系每摩尔氢分子的合金形成热<sup>[16]</sup>:

$$\Delta H_1 = \frac{1}{6} [E_t(\text{Mg}_{6-x}\text{Ti}_x\text{H}_{12}) - (6-x)E_t(\text{Mg}) - xE_t(\text{Ti}) - 6E_t(\text{H}_2)] \quad (3)$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{10} [E_t(\text{Mg}_{10-x}\text{Ti}_x\text{H}_{20}) - (10-x)E_t(\text{Mg}) - xE_t(\text{Ti}) - 10E_t(\text{H}_2)] \quad (4)$$

式中  $E_t(\text{Mg}_{6-x}\text{Ti}_x\text{H}_{12})$  为  $\text{MgH}_2$  三倍单胞模型 Ti 固溶前后的总能量;  $E_t(\text{Mg})$ 、 $E_t(\text{Ti})$ 、 $E_t(\text{H}_2)$  分别为固态 hcp Mg 单原子、bcc Ti 单原子、气体  $\text{H}_2$  分子的能量;  $x$  为被置换 Mg 原子或 Ti 合金化原子的个数; 式(4)中,  $E_t(\text{Mg}_{10-x}\text{Ti}_x\text{H}_{20})$  为  $\text{MgH}_2$  五倍单胞模型 Ti 固溶前后的总能量。晶态单原子能量计算时, 采用与计算超胞总能量相同的赝势, Mg、Ti 晶体单原子能量分别由原胞和晶胞总能量换算得到, 计算结果见表 1。 $\text{H}_2$  分子能量取采用 VonBarth-Hedin 交换关联势的计算值为  $-2.320\text{Ry}$  (约  $-31.5652 \text{ eV}$ )<sup>[14]</sup>。 $\text{Mg}_6\text{H}_{12}$ 、 $\text{Mg}_{10}\text{H}_{20}$ 、 $(\text{Mg}_5\text{Ti})\text{H}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_9\text{Ti})\text{H}_{20}$ 、 $(\text{Mg}_4\text{Ti}_2)\text{H}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_8\text{Ti}_2)\text{H}_{20}$  的总能量也列于表 1。由式(3)或(4)可得:  $\text{MgH}_2$  的合金形成热约为每摩尔氢分子  $-62.30 \text{ kJ/mol}$ , 与 Bogdanović 等<sup>[17]</sup> 采用量热法在  $673 \text{ K}$  测得每摩尔氢分子的实验值(约  $-73.5 \text{ kJ/mol}$ )比较, 本文计算的  $\text{MgH}_2$  负合金形成热比实验值略小, Ti 合金化后, 合金形成热的计算结果见图 2。发现 Ti 在  $\text{MgH}_2$  中固溶, 合金形成热均为负, 但随着 Ti 固溶量的增大, 其绝对值逐渐减少。

考察  $\text{TiH}_2$  相对  $\text{MgH}_2$  体系解氢能力的影响,

表 1 晶体、超胞和相界模型的平衡晶格常数以及总能量

Table 1 Equilibrium lattice constants and total energies of crystal, supercell and interface model

| Model                                             | Lattice parameter/nm |          | Total energy/eV |                |
|---------------------------------------------------|----------------------|----------|-----------------|----------------|
|                                                   | <i>a</i>             | <i>c</i> | Crystal cell    | Primitive cell |
| Hcp-Mg                                            | 0.315 2              | 0.543 5  | —               | -1 955.735 4   |
| Bcc-Ti                                            | 0.296 0              | 0.472 2  | -3 210.500 8    | —              |
| Mg <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                   | 0.453 4              | 0.906 9  | -6 060.472 2    | —              |
| Mg <sub>10</sub> H <sub>20</sub>                  | 0.453 4              | 1.510 4  | -10 100.785 6   | —              |
| (Mg <sub>5</sub> Ti)H <sub>12</sub>               | 0.446 5              | 0.914 3  | -6 687.040 1    | —              |
| (Mg <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub> )H <sub>12</sub> | 0.435 7              | 0.927 4  | -7 313.930 6    | —              |
| (Mg <sub>9</sub> Ti)H <sub>20</sub>               | 0.449 7              | 1.516 5  | -10 727.338 6   | —              |
| (Mg <sub>8</sub> Ti <sub>2</sub> )H <sub>20</sub> | 0.444 0              | 1.528 6  | -11 353.955     | —              |
| TiH <sub>2</sub>                                  | 0.448 1              | —        | -6 553.482 3    | -1 638.370 6   |
| MgH <sub>2</sub>                                  | 0.453 4              | 0.302 0  | -2 020.157 2    | -1 010.078 6   |
| TiH <sub>2</sub> /MgH <sub>2</sub> interface      | 0.446 4              | 2.766 0  | -27 427.929 1   | —              |
| MgH <sub>2</sub> supercell                        | 0.453 4              | 2.718 4  | -18 181.413 9   | —              |

采用下式计算体系每摩尔氢分子的合金形成热<sup>[18]</sup>:

$$\Delta H_3 = \frac{1}{19} [E_t(\text{Mg}_{11}\text{Ti}_{10}\text{H}_{38}) - 10E_t(\text{TiH}_2) - 11E_t(\text{Mg}) - 19E_t(\text{H}_2)] \quad (5)$$

式中  $E_t(\text{Mg}_{11}\text{Ti}_{10}\text{H}_{38})$  为 TiH<sub>2</sub>/MgH<sub>2</sub> 相界模型的总能量,  $E_t(\text{TiH}_2)$  为 TiH<sub>2</sub> 原胞的总能量。式(5)计算得体系每摩尔氢分子的值为-13.12 kJ/mol。由于 TiH<sub>2</sub> 与 MgH<sub>2</sub> 相的晶格错配度较小, 约为 1.2%, 因此晶格错配引起的应变能对式(5)计算值影响较小。与未合金化比较, TiH<sub>2</sub> 相的存在, 使体系负合金形成热的绝对值更低。

上述计算表明: 不同含量 Ti 固溶于 MgH<sub>2</sub>, 体系相结构稳定性变差<sup>[15]</sup>; Ti 固溶量为 16.67% (摩尔分数, 下同) 时, 体系结构最不稳定; 对于 TiH<sub>2</sub> 相存在的体系, 由于  $\Delta H_3 < 0$ , 表明 TiH<sub>2</sub>/MgH<sub>2</sub> 相界在 MgH<sub>2</sub>-Ti 体系中稳定存在, 其值比 MgH<sub>2</sub> 的负合金形成热小, 表明 TiH<sub>2</sub>/MgH<sub>2</sub> 相界的结构稳定性比 MgH<sub>2</sub> 弱。可见, 无论 Ti 固溶于 MgH<sub>2</sub> 还是有稳定 TiH<sub>2</sub> 相析出, 体系结构稳定性均变差, 因此 Ti 对 MgH<sub>2</sub> 体系吸放氢动力学起催化作用, 即降低其分解温度与加速其解氢动力学过程<sup>[4]</sup>。

### 2.3 电子结构

为分析 Ti 合金化有利 MgH<sub>2</sub> 体系解氢的原因, 本文计算了不同 Ti 含量 MgH<sub>2</sub> 固溶模型、MgH<sub>2</sub> 超胞模型及 TiH<sub>2</sub>/MgH<sub>2</sub> 相界模型的总态密度及相应原子的分波态密度。Ti 固溶于 MgH<sub>2</sub>, 选

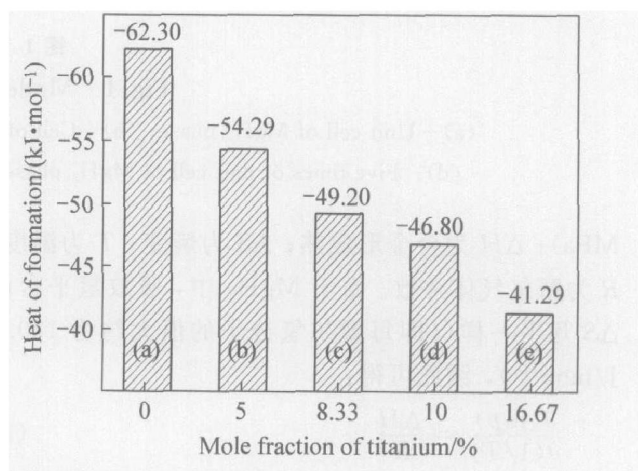


图 2 Mg<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(Mg<sub>10</sub>H<sub>20</sub>) (a)、(Mg<sub>5</sub>Ti)H<sub>12</sub> (b)、(Mg<sub>9</sub>Ti)H<sub>20</sub> (c)、(Mg<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>)H<sub>12</sub> (d)、(Mg<sub>8</sub>Ti<sub>2</sub>)H<sub>20</sub> (e) 的合金形成热

Fig. 2 Formation heat of Mg<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(Mg<sub>10</sub>H<sub>20</sub>) (a), (Mg<sub>5</sub>Ti)H<sub>12</sub> (b), (Mg<sub>9</sub>Ti)H<sub>20</sub> (c), (Mg<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>)H<sub>12</sub> (d), (Mg<sub>8</sub>Ti<sub>2</sub>)H<sub>20</sub> (e)

取固溶量 0、5.0% 与 10.0% 的超胞模型作为代表进行分析。Mg、H、Ti 原子序号参见图 1(d) 所示。由图 3(a) 可见, MgH<sub>2</sub> 体系的成键峰主要集中在费米能级( $E_F$ )至-7.0 eV 的能量范围内, 并且在 0~-4.0 eV 的能量范围内, 存在一个很宽的能隙。其中在 0~-3.0 eV 区间, 成键电子主要来自 H(1s)、Mg(2p) 以及少量 Mg(3s) 的贡献, -3.0~-4.0 eV 区间, 成键电子则主要是 H(1s)、Mg(3s) 以及少量 Mg(2p) 的贡献, -4.0~-7.0 eV 区间, 成键电子则主要是 H(1s) 和 Mg(3s) 贡献的结果。Ti

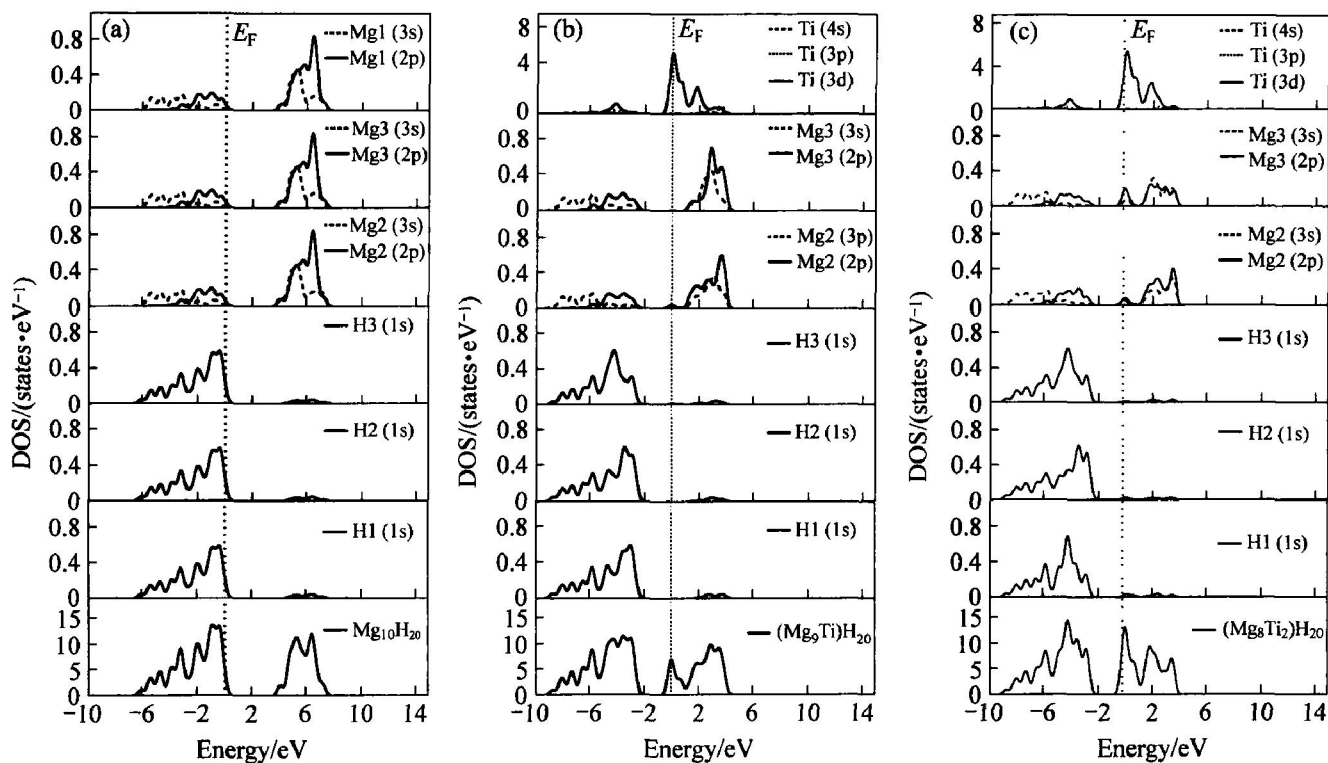


图 3  $\text{Mg}_{10}\text{H}_{20}$  (a)、 $(\text{Mg}_9\text{Ti})\text{H}_{20}$  (b) 和  $(\text{Mg}_8\text{Ti}_2)\text{H}_{20}$  (c) 的总态密度与分波态密度

Fig. 3 Total and partial density of states of  $\text{Mg}_{10}\text{H}_{20}$  (a),  $(\text{Mg}_9\text{Ti})\text{H}_{20}$  (b) and  $(\text{Mg}_8\text{Ti}_2)\text{H}_{20}$  (c)

固溶于  $\text{MgH}_2$ , 由图 3(b) 和图 3(c) 可见, 态密度发生了明显的改变, 其主要特征有: 1) 能隙出现在费米能级 ( $E_F$ ) 以下  $-2.0 \sim -1.0$  eV 区间, 宽度变窄; 2) 费米能级  $E_F$  处的电子数  $N(E_F)$  有所增加, 主要来源于 Ti(3d) 电子; 具体说来, 对 Ti 固溶量 5.0%, Mg(2p) 有少量的贡献; 而固溶量 10.0% 时, 除 Mg(2p) 少量贡献外, H(1s) 也有少量贡献; 3) H(1s) 与 Mg(2p) 分波态密度 (PDOS) 向低能级区移动, 在  $\text{MgH}_2$  晶体中  $0 \sim -7.0$  eV 区间的成键峰移到了  $-2.0 \sim -9.0$  eV 区间; 4) Ti 固溶量为 5.0%, 在  $-4.0 \sim -6.0$  eV 区间, H3 的成键峰高度增加; 而 Ti 固溶量为 10.0% 时, 在同一区间, H1、H3 的成键峰高度均增加。图 4(a)、4(b) 所示分别为  $\text{MgH}_2$  超胞模型和  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  相界模型的态密度及相应原子的分波态密度 (图 4 中 Mg、H、Ti 原子序号参见图 1(e) 和图 1(f) 所示)。比较图 4(a) 与 4(b) 发现, 对于  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  相界, 态密度发生了明显改变, 其总态密度 (DOS) 呈连续分布,  $\text{MgH}_2$  晶体中  $E_F \sim 4.0$  eV 区间能隙消失, 其它变化类似于 Ti 固溶模型。

由上可见, 在  $\text{MgH}_2\text{-Ti}$  体系中, Ti 合金化导致  $\text{MgH}_2$  晶体 DOS 曲线在  $E_F \sim 4.0$  eV 区间能隙

变窄甚至消失, 以及使  $E_F$  处电子浓度  $N(E_F)$  增加。由于  $E_F$  能级处的价电子数  $N(E_F)$  与电子最高占有能级 HOMO 与最低空轨道能级 LUMO 的差值 (即 HOMO-LUMO 能隙  $\Delta E_{\text{H-L}}$ ) 的大小可用来表征晶体与团簇结构稳定性的高低, 即  $N(E_F)$  越小<sup>[19]</sup> 或 HOMO-LUMO 能隙  $\Delta E_{\text{H-L}}$  越大<sup>[20]</sup>, 则晶体或团簇结构稳定性越高, 因此,  $E_F \sim 4.0$  eV 区间能隙变窄甚至消失和使  $E_F$  处电子浓度  $N(E_F)$  的增加, 应该就是  $\text{MgH}_2\text{-Ti}$  体系结构稳定性相对于  $\text{MgH}_2$  体系降低的原因。

图 5 所示为 Ti 固溶于  $\text{MgH}_2$  中  $\text{MgH}_2$  五倍单胞模型 (110) 的电子密度。比较图 5(a) 和 5(b) 可见, Ti 固溶于  $\text{MgH}_2$ , 固溶量 5% (如图 5(b)) 时,  $\text{MgH}_2$  中 Ti-H3 之间存在较强的相互作用,  $\text{Mg}2\text{-H}2$ ,  $\text{Mg}3\text{-H}2$ ,  $\text{Mg}3\text{-H}1$  之间的相互作用无明显变化, 但  $\text{Mg}2\text{-H}3$  之间的作用减弱。固溶量 10% (如图 5(c)) 时,  $\text{MgH}_2$  中 Ti-H3, Ti-H1 之间均存在较强的相互作用,  $\text{Mg}2\text{-H}2$ ,  $\text{Mg}3\text{-H}2$  之间的相互作用变化不明显, 但  $\text{Mg}2\text{-H}3$ ,  $\text{Mg}3\text{-H}1$  之间的作用却减弱。图 6 所示为  $\text{MgH}_2$  超胞与  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  相界模型 (110) 的电子密度分布图。比较图 6(a) 和

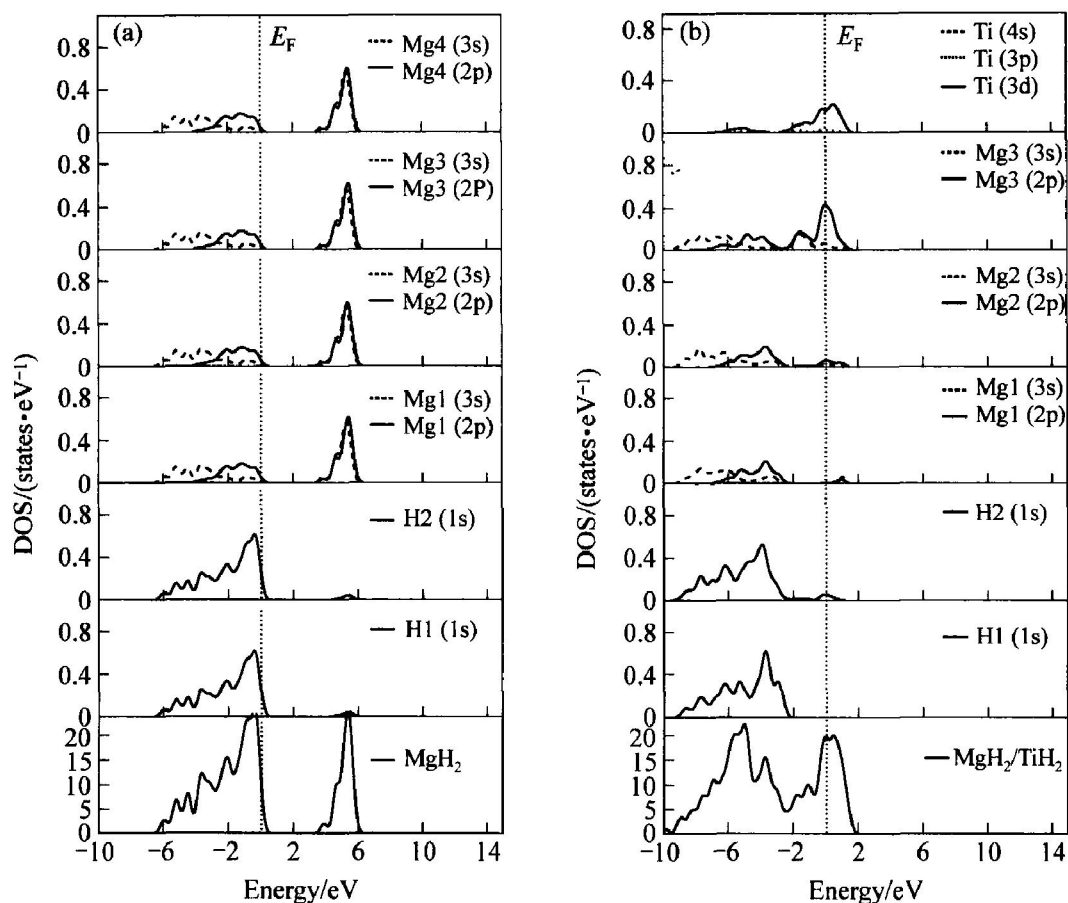


图 4  $MgH_2$  超胞模型(a) 与  $TiH_2/MgH_2$  相界模型(b) 的总态密度与分波态密度

Fig. 4 Total and partial density of states of  $MgH_2$  supercell model(a) and  $TiH_2/MgH_2$  interfaces model(b)

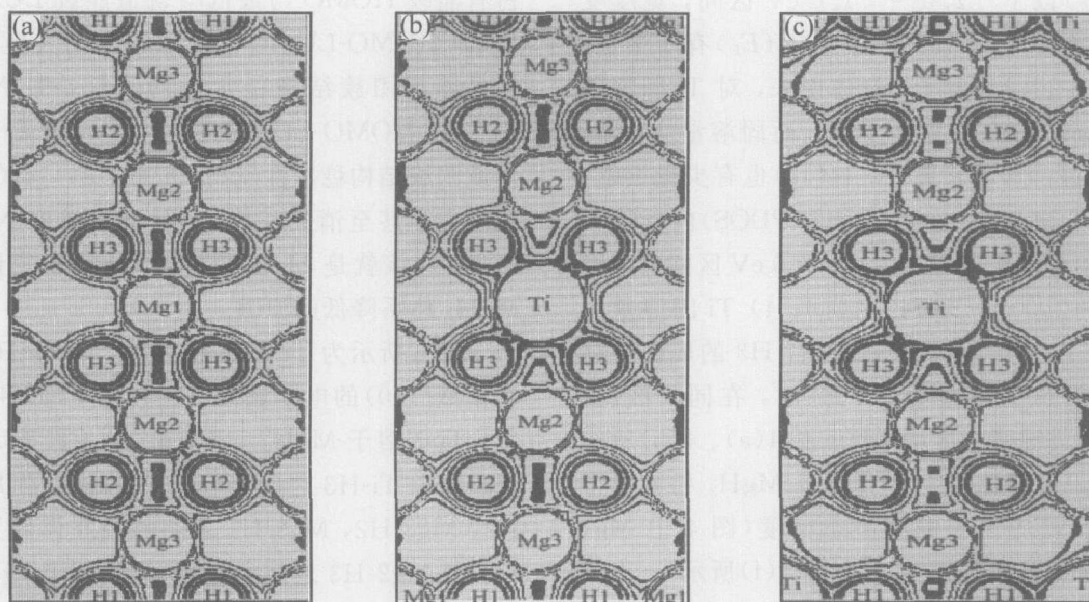


图 5  $Mg_{10}H_{20}$  (a) 、 $(Mg_9Ti)H_{20}$  (b) 和  $(Mg_8Ti_2)H_{20}$  (c) 在 (110) 面的电子密度

Fig. 5 Charge distribution on (110) plane of  $Mg_{10}H_{20}$  (a) ,  $(Mg_9Ti)H_{20}$  (b) and  $(Mg_8Ti_2)H_{20}$  (c)

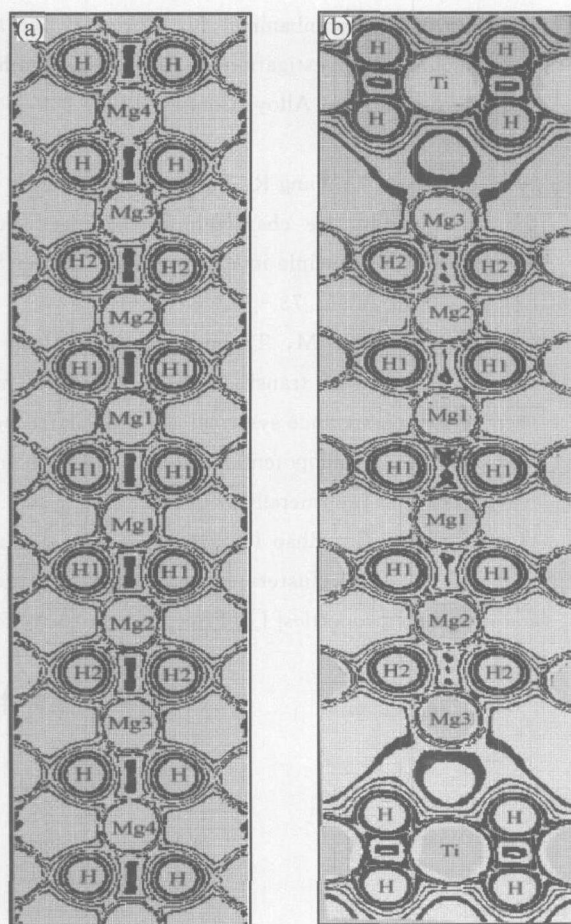


图 6  $\text{MgH}_2$  超胞(a)与  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  相界模型(b) (110) 的电子密度分布图

**Fig. 6** Charge distribution on (110) plane of  $\text{MgH}_2$  supercell (a) and  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  interfaces model(b)

6(b) 发现,  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  相界中  $\text{Ti-H}$  原子间存在强烈的成键作用, 但  $\text{Mg3-H2}$  原子间的电子相互作用相对于  $\text{MgH}_2$  中的情形减弱, 即  $\text{Mg}$  与其近邻  $\text{H}$  原子之间的成键作用由于  $\text{TiH}_2$  相的存在被弱化了。由于  $\text{Ti-H}$  原子间存在强烈的电子相互作用, 能将  $\text{MgH}_2$  相中的  $\text{H}$  原子吸附到其周围, 使  $\text{MgH}_2$  相中  $\text{Mg}$  原子周围的  $\text{H}$  原子发生向  $\text{TiH}_2$  相的扩散, 造成  $\text{MgH}_2$  相中  $\text{H}$  原子减少, 因此  $\text{Ti}$  合金化形成  $\text{TiH}_2$  相能提高  $\text{MgH}_2$  相的解氢能力。

### 3 结论

1) 负合金形成热的计算结果表明: 对  $\text{MgH}_2$  进行  $\text{Ti}$  合金化, 体系相结构稳定性变差,  $\text{Ti}$  在  $\text{MgH}_2$  中固溶以及  $\text{TiH}_2/\text{MgH}_2$  相界的存在均有利于  $\text{MgH}_2$  解氢能力的增强。

2) 电子态密度(DOS)与电子密度的进一步分析发现: 合金化体系解氢能力增强的主要原因在于  $\text{Mg-H}$  之间的成键作用较弱, 以及  $\text{Ti}$  诱导费米能级  $E_F$  处电子密度  $N(E_F)$  的增加和  $E_F$  附近  $\text{HOMO-LUMO}$  能隙  $\Delta E_{\text{H-L}}$  的变窄甚至消失。

### REFERENCES

- [1] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled  $\text{MgH}_2 + 5\text{at. \% V}$  nanocomposite[J]. J Alloys Compd, 2000, 305: 239 - 245.
- [2] Shang C X, Bououdina M, Song Y, et al. Mechanical alloying and electronic simulations of ( $\text{MgH}_2 + \text{M}$ ) systems ( $\text{M} = \text{Al, Ti, Fe, Ni, Cu}$  and  $\text{Nb}$ ) for hydrogen storage[J]. In J Hydrogenenergy, 2004, 29: 73 - 80.
- [3] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $\text{MgH}_2\text{-Tm}$  ( $\text{Tm} = \text{Ti, V, Mn, Fe}$  and  $\text{Ni}$ ) systems[J]. J Alloys Compd, 1999, 292: 247 - 252.
- [4] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $\text{MgH}_2\text{-Tm}$  ( $\text{Tm} = \text{Ti, V, Mn, Fe}$  and  $\text{Ni}$ ) systems[J]. J Alloys Compd, 1999, 292: 247 - 252.
- [5] 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.
- [6] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2717 - 2743.
- [7] 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: 2899 - 2907.
- [8] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigen value formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892 - 7895.
- [9] Hammer B, Hansen L B, Norkov J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J]. Phys Rev B, 1999, 59: 7413 - 7421.
- [10] Francis G P and Payne M C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations[J]. J Phys: Condens Matter, 1990, 2: 4395 - 4404.

- [11] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13: 5188 - 5192.
- [12] Bortz M, Bertheville B, Bottger G, et al. Structure of the high pressure phase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> by neutron powder diffraction[J]. J Alloys Compd, 1999, 287: L4 - 6.
- [13] Smithson H, Marianetti C A, Morgan D, et al. First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides[J]. Phys Rev B, 2002, 66: 144107 - 144116.
- [14] Nakamura H, Nguyen-Manh D, Pettifor D G. Electronic structure and energetics of LaNi<sub>5</sub>,  $\alpha$ -La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H and  $\beta$ -La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H<sub>14</sub>[J]. J Alloys Compd, 1998, 281: 81 - 91.
- [15] Nambu T, Ezaki H, Yukawa H, et al. Electronic structure and hydriding property of titanium compounds with CsCl-type structure [J]. J Alloys Compd, 1999, 293 - 295: 213 - 216.
- [16] Medvedeva M I, Gornostyrev Y N, Novikov D L, et al. Ternary site preference energies, size misfits and solid solution hardening in NiAl and FeAl[J]. Acta Mater, 1998, 46: 3433 - 3442.
- [17] Bogdanović B, Böhmhammel K, Christ B, et al. Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system[J]. J Alloys Compd, 1999, 282: 84 - 92.
- [18] Song Y, Guo Z X, Yang R. Influence of Titanium on the hydrogen storage characteristics of magnesium hydride: a first principle investigation[J]. Mater Sci Eng A, 2004, A365: 73 - 79.
- [19] 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: 381 - 390.
- [20] Wang J, Wang G, Zhao J. Density-functional study of Au<sub>n</sub> ( $n=2-20$ ) clusters: lowest-energy structures and electronic properties[J]. Phys Rev B, 2002, 66: 035418 - 035423.

(编辑 龙怀中)