

文章编号: 1004-0609(2004)10-1711-06

ZrMn₂ 和 TiMn₂ 的电子结构与成键特征^①

苏 强, 李榜全, 张 睿, 菅晓玲, 郭 进

(广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘 要: 利用电荷离散变分 X_α(SCC-DV-X_α) 方法计算了 ZrMn₂ 和 TiMn₂ 及其氢化物的电子结构, 分析了电子结构对吸氢性能的影响。结果表明: 在 ZrMn₂ 氢化物中, H 原子与 Mn 原子的成键作用强于 H 原子与 Zr 原子之间的相互作用; 在 TiMn₂H 中, H 原子也是主要与 Mn 的 3p 轨道成键, 但与 Ti 的 3p 轨道也有一定的相互作用; H 与 Ti 的 3p 轨道的弱键作用减弱了 H 与 Mn 的 3p 轨道的相互作用; 吸氢使 ZrMn₂ 的 *c* 轴比 *a* 轴更容易产生变化。

关键词: 电子结构; 成键特征; ZrMn₂; TiMn₂

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Correlation between electronic structures and bond character for ZrMn₂ and TiMn₂

SU Qiang, LI Bang-quan, ZHANG Rui, JIAN Xiao-ling, GUO Jin

(College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The electronic structures of ZrMn₂ and TiMn₂, which were applied to analyze the bonding styles between hydrogen and alloying elements in both of ZrMn₂ and TiMn₂ alloys, were investigated by self-consistent charge discrete variational X_α method. The results show that hydrogen atom make a strong chemical bond with Mn atom rather than Zr atom and Ti atom in ZrMn₂ and TiMn₂ hydrides. The *c* axis of ZrMn₂ unit cell can be changed easier than the *a* axis when hydrogen atom is absorbed.

Key words: electronic structure; bond character; ZrMn₂; TiMn₂

Ni-MH 电池以其高能量密度、寿命长、可快速充放电、无记忆效应、无环境污染等优点备受人们的关注。Ni-MH 电池的性能取决于电池负极材料。可作为 Ni-MH 电池负极材料的有 AB₅、AB₂、AB 和 A₂B 型四类合金。在目前生产的 Ni-MH 电池产品中广泛采用的是 AB₅ 型稀土系贮氢合金, Philips 和 Sanyo 等公司报道了非化学计量的 AB_{5±x} 的贮氢电极具有比标准化学计量合金高 10% 左右的电化学容量, 但也不过是 310 mA·h/g 左右。为了进一步提高电池的单位体积电化学容量, 越来越多的学者把研究工作的重心从稀土系 AB₅ 或 Ti-Ni 系 AB 型贮

氢合金材料转向 AB₂ 型 Laves 相合金^[1~4]。

AB₂ 型 Laves 相贮氢合金有锆基和钛基两大类。在实验和理论上, AB₂ 型贮氢合金得到了较为全面的研究, 如不少学者研究了合金性能与微观结构的关系^[5~7]; 一些学者研究了替代元素对合金贮氢性能的影响^[8~10]; Matsumura 等^[11]研究了合金元素对 ZrMn₂ 基合金电子结构的影响。然而, 对 AB₂ 型 Laves 相贮氢合金氢化物中氢原子与合金元素的成键方式, 合金中氢化物形成元素与非形成元素的作用机理的研究尚较为少见。本文作者利用电荷自洽离散变分法 (SCC-DV-X_α) 研究 AB₂ 合金中最具有

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171023); 教育部科研重点资助项目(03104); 广西科学基金资助项目(桂科基 0144033, 桂科自 0249004); 广西“十百千人才工程”资助项目(2000220)

收稿日期: 2004-02-10; 修订日期: 2004-06-10

作者简介: 苏 强(1978-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 郭 进, 教授, 博士; 电话: 0771-3232666; E-mail: jguo58@sina.com

代表性的 ZrMn_2 和 TiMn_2 及其氢化物的电子结构与成键特征。

1 计算模型

AB_2 型贮氢合金有 2 种晶体结构类型：一是面心立方点阵 C15 结构，空间群为 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ；二是六方晶体点阵 C14 结构，空间群为 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ，2 种晶体都属于 Friauf-Laves 相。 ZrMn_2 和 TiMn_2 都属于 C14 结构。在 C14 结构中，所有的间隙都属于四面体结构： AB_3 、 A_2B_2 、 B_4 ，其中 A 和 B 分别代表间隙位置周围的原子。据文献介绍^[2, 12]，C14 晶胞内含有 17 个四面体间隙位置，其中 4 个 AB_3 ，12 个 A_2B_2 和 1 个 B_4 。根据理论计算和中子衍射实验测定发现，氢原子优先占据 A_2B_2 四面体间隙，其次是 AB_3 四面体间隙，而 B_4 四面体间隙不吸氢或很少被氢原子占据^[12]。图 1 所示为根据 C14 晶胞中 A_2B_2 四面体结构所构筑的原子簇模型。其中 H 原子占据了 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 空间群晶体中的 12f 位置^[11]。这正好位于 A_2B_2 四面体结构的中心。

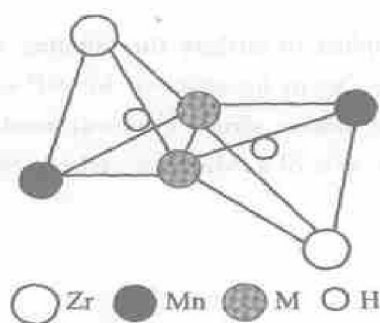


图 1 计算所用的原子簇模型

Fig. 1 Atom cluster model used in calculation

为了计算 LaNi_5 及其氢化物的电子结构，本研究采用了 SCC-DV- X_α 方法。SCC-DV- X_α 方法是基于非相对论单电子 Hamiltonian 方程：

$$\begin{aligned} \hat{h} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \end{aligned}$$

式中 库仑势 $V_{\text{coul}}(r)$ 为分子中各原子核对电子的吸引和电子之间的排斥势； $V_{\text{xc}}(r)$ 为电子间的近似交换势。

$$\begin{aligned} V_{\text{coul}}(r) &= - \sum_v \frac{Z_v}{|r - R_v|} + \int \frac{dr' \rho(r')}{|r - r'|} \\ V_{\text{xc}}(r) &= -3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{3/2} \end{aligned}$$

式中 $\rho(r)$ 为电荷密度； R_v 为第 2 个核的坐标； α 为交换常数，取值范围通常为 $2/3 \leq \alpha \leq 1$ ，本文计算中取 $\alpha = 0.7$ 。

用 LCAO-MO 方法，将分子波函数 $\Psi(r)$ 向原子轨道 $\varphi(r)$ 展开为 $\Psi_i(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \varphi_k(r)$ ，系数 C_{ki} 可通过久期方程获得。

计算中，采用冻壳层结构，各原子的外层电子组态分别为： $\text{Zr} - 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2 5p^0$ ； $\text{Ti} - 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2 4p^2$ ； $\text{Mn} - 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 4p^0$ ； $\text{H} - 1s^1$ ，原子簇晶胞参数取自文献[2, 11]。

2 结果与讨论

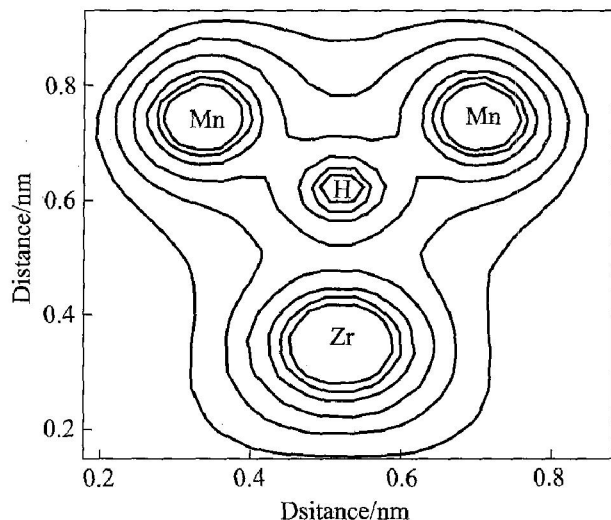
贮氢合金主要由可与氢形成稳定氢化物的放热型金属 A 和难与氢形成氢化物但具氢催化活性的金属 B 按一定比例组成。一般认为，H 主要与容易与氢形成稳定氢化物的金属 A 成键，而难与氢形成稳定氢化物的金属 B 则主要起调节平台氢压的作用。

元素 Zr 对氢具有较高的亲和力，其值为 -188 kJ/mol ，表面能为 1950 mJ/m^2 ，容易与氢形成稳定的氢化物；元素 Mn 对氢的亲和力为 -25 kJ/mol ，表面能为 1600 mJ/m^2 ，难与氢形成稳定氢化物^[13]。按照上面的观点，H 主要与 Zr 成键。但从计算得到 ZrMn_2H 的电荷密度(图 2)可以看出，H 与 Mn 之间的相互作用要强于 H 与 Zr 之间的相互作用。

吸氢前， ZrMn_2 的晶格常数为 $a = 0.5035 \text{ nm}$ ， $c = 0.8276 \text{ nm}$ ；吸氢后， ZrMn_2 的晶格常数变为 $a = 0.5391 \text{ nm}$ ， $c = 0.8748 \text{ nm}$ ^[2]。可以看出，吸氢后，晶胞在 c 轴方向的膨胀要大于其在 a 轴方向的膨胀。可以认为是因为 H 与 Mn 的成键作用强于 H 与 Zr 的成键作用，Zr 原子在 c 轴方向的键合力较弱，因而 H 进入吸氢四面体后所引起的晶格体积膨胀，Zr 原子更易于向外移动，使 c 轴的膨胀大于 a 轴的膨胀。

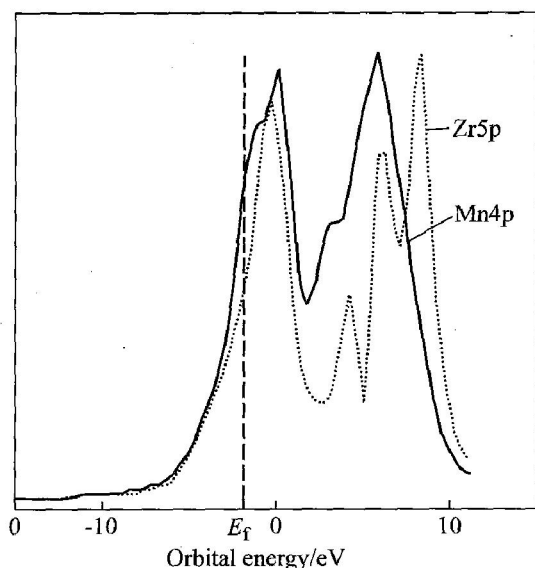
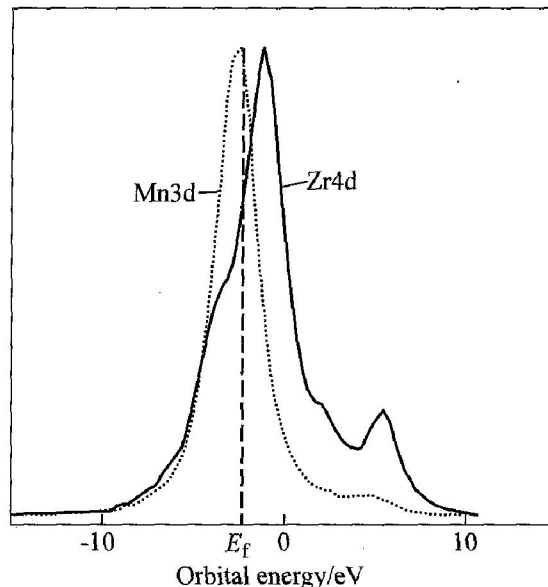
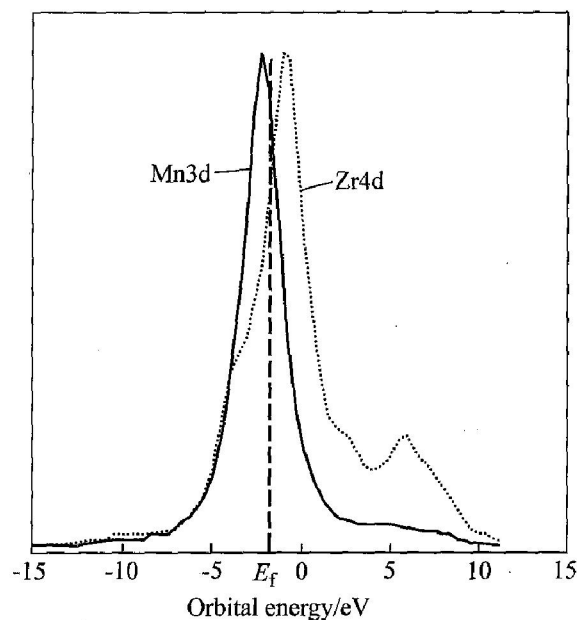
另外，H 和 Mn 之间的电负性差值为 0.65，比 LaNi_5 中主要成键的 H 与 Ni 的电负性差值 0.29 大^[14]。可见 H 和 Mn 之间所成的键是比较强的。这也是 ZrMn_2H 的比较稳定的原因之一。

图 3 所示为 ZrMn_2 和 ZrMn_2H 的分波态密度(DOS)。由于吸氢前后多数轨道的分波态密度变化不大，本文只列了吸氢前 ZrMn_2 中 Mn 的 3d 轨道和 Zr 的 4d 轨道的分波态密度。从这些图可以看出：Mn

图2 ZrMn_2H 中的电荷等密度分布**Fig. 2** Charge density distribution in ZrMn_2H cluster

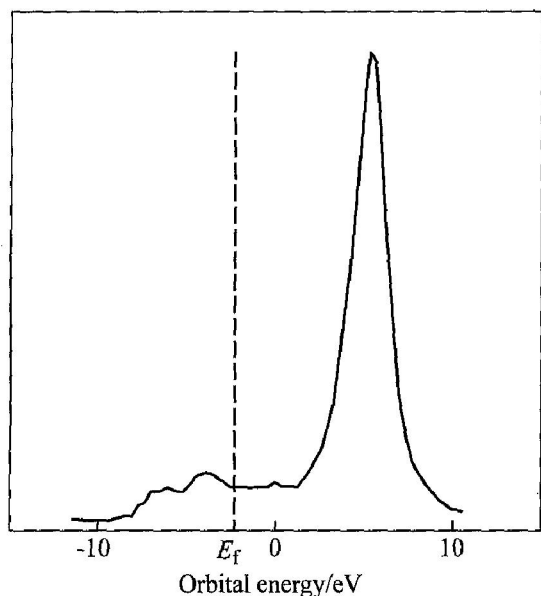
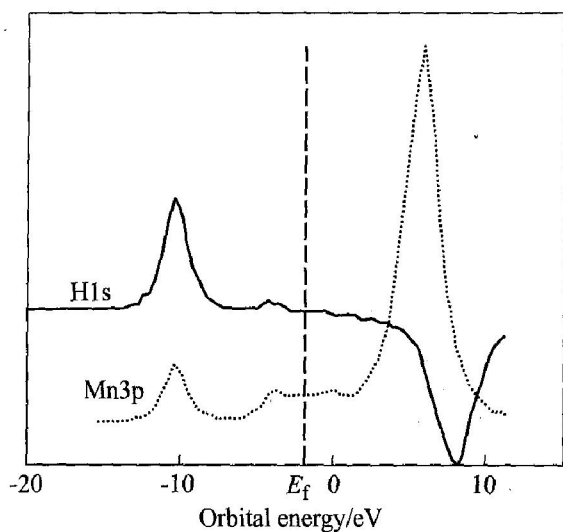
的4p与Zr的5p分波态密度基本位于非键区(图3), 且吸氢前后没有什么变化, 说明Mn的4p轨道和Zr的5p轨道都不参与H1s轨道作用; Mn的3d轨道和Zr的4d轨道之间有一定的作用, 但在吸氢前后的变化也不大(图4、5); Mn的3p轨道在吸氢前基本位于非键区(图6), 不参与成键。而在吸氢后, Mn3p分波态密度在成键区出现成键峰, 且与H1s分波态密度有较明显的重叠(图7)。表明在 ZrMn_2H 中主要与H成键的是Mn的3p轨道。

和 ZrMn_2H 一样, 在 TiMn_2H 中, H与Mn的

图3 ZrMn_2H 中Mn4p和Zr5p分波态密度**Fig. 3** 4p-type DOS of Mn atom and 5p-type DOS of Zr in ZrMn_2H 图4 ZrMn_2 中Mn3d和Zr4d分波态密度**Fig. 4** 3d-type DOS of Mn atom and 4d-type DOS of Zr atom in ZrMn_2 图5 ZrMn_2H 中Mn3d和Zr4d分波态密度**Fig. 5** 3d-type DOS of Mn atom and 4d-type DOS of Zr atom in ZrMn_2H

相互作用要比H和Ti之间的相互作用要大(图8)。同时, 在成键特征上, TiMn_2H 和 ZrMn_2H 有很多相似之处: Ti的4p轨道和Mn的4p轨道都不参与成键; Ti的3d轨道和Mn的3d轨道之间都有较强的相互作用, 但都不参与与H的成键作用。

TiMn_2 中Ti的3p轨道和Mn的3p轨道在吸氢前都位于非键区, 不参与成键。但在吸氢后, Ti的3p轨道和Mn的3p轨道在成键区都出现成键峰, 且与H的1s分波态密度有较明显的重叠(图

图 6 ZrMn₂ 中 Mn3p 分波态密度Fig. 6 3p-type DOS of Mn atom in ZrMn₂图 7 ZrMn₂H 中 H1s 和 Mn3p 分波态密度Fig. 7 3p-type DOS of Mn atom and 1s-type DOS of H atom in ZrMn₂H

9、10), 这说明在 TiMn₂H 中, 主要与 H 成键的是 Ti 的 3p 轨道和 Mn 的 3p 轨道。氢原子的分波态密度明显分为成键区和非键区, 结合 ZrMn₂H 和 TiMn₂H 原子轨道电荷分布分析(表 1), 可以认为 TiMn₂H 中 H 的 1s 轨道电荷占据数增大是由于 Ti 的 3p 轨道电荷转移进入 H 的非键区造成的。H 原子非键区电荷增加, 使得 TiMn₂H 的稳定比 ZrMn₂H 差。

实验表明^[15], 在 Ti_{1-x}Zr_xMn_a (1.6 ≤ a ≤ 1.9) 中, 随着 Zr 含量的增加, 吸氢量增加, 但放氢量减少。由于 Zr 的原子半径较大, Zr 的加入使晶格体积增大, 增大了吸氢量。但 Zr 同时也减少了 H 的

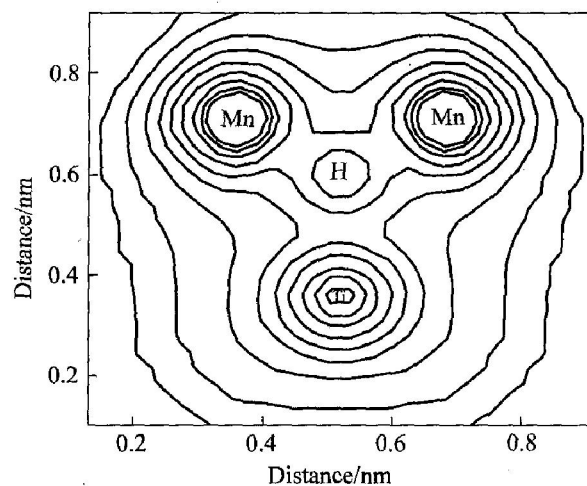
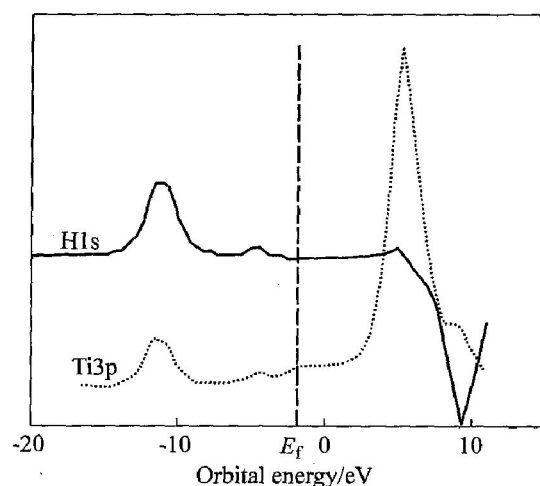
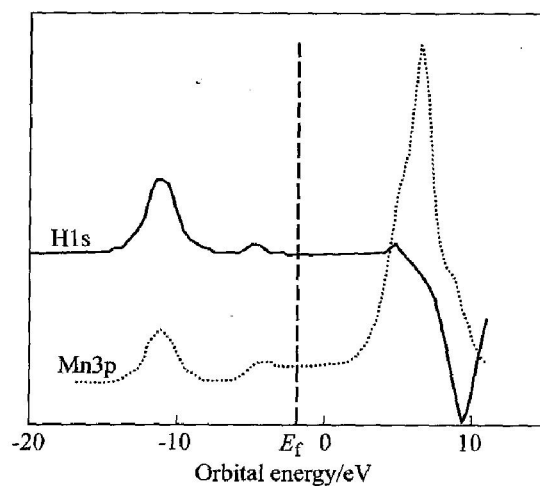
图 8 TiMn₂H 中的电荷等密度分布Fig. 8 Charge density distribution in TiMn₂H cluster图 9 TiMn₂H 中 H1s 和 Ti3p 分波态密度Fig. 9 1s-type DOS of H atom and 3p-type DOS of Ti atom in TiMn₂H图 10 TiMn₂H 中 H1s 和 Mn3p 分波态密度Fig. 10 1s-type DOS of H atom and 3p-type DOS of Mn atom in TiMn₂H

表 1 原子轨道电荷分布

Table 1 Charge populations in atomic orbital of ZrMn_2 , TiMn_2 and their hydrides

Atomic orbit	ZrMn_2	ZrMn_2H	TiMn_2	TiMn_2H
1s		1.348 98(H)		1.415 67(H)
4s(3s)	2.002 75(Zr)	2.003 80(Zr)	2.004 53(Ti)	2.003 26(Ti)
4p(3p)	6.001 68(Zr)	6.003 69(Zr)	6.007 89(Ti)	6.007 15(Ti)
4d(3d)	2.348 91(Zr)	2.666 80(Zr)	2.317 52(Ti)	2.249 69(Ti)
5s(4s)	1.419 24(Zr)	1.161 37(Zr)	1.280 63(Ti)	1.141 23(Ti)
5p(4p)	0.242 58(Zr)	0.230 24(Zr)	0.491 73(Ti)	0.361 08(Ti)
3s	2.002 60(Mn)	2.003 17(Mn)	2.008 78(Mn)	2.008 06(Mn)
3p	6.000 45(Mn)	6.002 83(Mn)	6.000 33(Mn)	6.003 98(Mn)
3d	5.405 47(Mn)	5.393 84(Mn)	5.419 50(Mn)	5.378 18(Mn)
4s	1.490 02(Mn)	1.390 456(Mn)	1.321 98(Mn)	1.266 51(Mn)
4p	0.093 87(Mn)	0.088 160(Mn)	0.198 26(Mn)	0.254 23(Mn)

非键区的电荷数,使合金的稳定性增加,放氢量减少。

比较 H 原子在 ZrMn_2H (图 7)及 TiMn_2H 中的态密度(图 9、10)可以发现, H 原子在这两种合金中的态密度图非常相似。但在 ZrMn_2H 中, H 原子主要与 Mn 的 3p 轨道成键;而在 TiMn_2H 中, H 原子与 Ti 的 3p 轨道和 Mn 的 3p 轨道都有较强的相互作用。这表明 H 原子在 TiMn_2H 中所受的作用力要大于其在 ZrMn_2H 中与 Mn 的 3p 轨道间的相互作用。因此,与 ZrMn_2H 相比, TiMn_2H 中的 H 原子在合金的放氢过程中脱离储氢的四面体间隙显然要受到更大的作用力。这可能就是 TiMn_2H 吸放氢滞后效应比 ZrMn_2H 大的原因。

3 结论

在 ZrMn_2 氢化物中, H 原子与 Mn 原子的成键作用强于 H 原子与 Zr 原子之间的相互作用可能是 ZrMn_2H 的稳定性较好的原因之一;由于 H 原子与 Zr 原子成键作用较弱, H 原子进入 ZrMn_2 的晶格位置后, Zr 原子更易于向外移动,使得 c 轴的膨胀大于 a 轴的膨胀;在 TiMn_2H 中, $\text{Mn}3\text{p}$ 、 $\text{Ti}3\text{p}$ 均与 H1s 有成键作用; TiMn_2H 中 H 的非键区电荷的增加是 TiMn_2H 稳定性比 ZrMn_2H 差的原因之一。

REFERENCES

[1] 李全安, 陈云贵, 王丽华, 等. 贮氢合金的开发与应用[J]. 材料开发与应用, 1999, 14(3): 33-36.

LI Quannan, CHENG Yurongui, WANG Lihua, et al. Development and application of hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Development and Applications of Materials, 1999, 14(3): 33-36.

[2] 杨晓光, 雷永泉, 于进云, 等. AB_2 型锆基贮氢合金[J]. 上海有色金属, 1994, 15(1): 8-14.

YANG Xiaoguang, LEI Yongquan, YU Jinyun, et al. AB_2 type Zr-base Laves phase alloys and hydrogen absorbing electrodes[J]. The Chinese Journal of Shanghai Nonferrous Metals, 1994, 15(1): 8-14.

[3] 雷永泉, 万群, 石永康. 新能源材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000. 79-93.

LEI Yongquan, WANG Qun, SHI Yongkang. New Energy Materials[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000. 79-93.

[4] 李平, 王新林, 吴建民, 等. AB_2 型 Laves 相贮氢电极材料的研究现状[J]. 金属功能材料, 2000, 7(2): 8-12.

LI Ping, WANG Xingling, WU Jianmin, et al. Present status on research of AB_2 -type Laves phase hydrogen storage electrode materials[J]. The Chinese Journal of Metallic Functional Materials, 2000, 7(2): 8-12.

[5] 杨晓光, 雷永泉, 张文魁, 等. Zr 系贮氢合金晶体结构与电极特性间关系[J]. 金属学报, 1996, 32(11): 1194-1198.

YANG Xiaoguang, LEI Yongquan, ZHANG Wenkui, et al. Relationship between characteristics and electrochemical properties of Zr based hydrogen storage alloy[J]. The Chinese Journal of Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(11): 1194-1198.

[6] 张文魁, 马淳安, 黄辉, 等. 合金化对 ZrMn_2 基 Laves 相贮氢合金相组成的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 897-901.

- ZHANG Wen-kui, MA Chun-an, HUANG Hui, et al. Effect of alloying elements on phase compositions of $ZrMn_2$ based Laves phase hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 897-901.
- [7] 徐艳辉, 王国元, 陈长聘, 等. Ti 基 AB_2 Laves 相合金的结构与电化学性能[J]. 电源技术, 2002, 26(增刊 1): 250-254.
- XU Yan-hui, WANG Guo-yuan, CHEN Chang-pin, et al. Structure and electrochemical properties of Ti-based Laves phase hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Power Source, 2002, 26(S1): 250-254.
- [8] 徐艳辉, 陈长聘, 耿海龙, 等. 元素 Ti, Zr, Ni 对 AB_2 贮氢合金电极动力学的影响[J]. 电源技术, 2001, 25(2): 75-77.
- XU Yan-hui, CHEN Chang-pin, GENG Hai-long, et al. Effect of Ti, Zr, Ni element on the dynamics of AB_2 type hydrogen storage alloys electrode[J]. The Chinese Journal of Power Source, 2001, 25(2): 75-77.
- [9] 吴 铸, 黄太仲, 黄铁生, 等. $TiMn_2$ 储氢合金中部分 Mn 被取代后储氢性能的改善[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 116-118.
- WU Zhu, HUANG Tai-zhong, HUANG Tie-sheng, et al. Improvement of hydrogen storage performance by partial substitution of Mn in $TiMn_2$ alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(1): 116-118.
- [10] 黄太仲, 吴 铸, 黄铁生, 等. V、Fe 对 $TiMn_2$ 储氢合金性能的影响[J]. 功能材料与器件学报, 2003, 9(1): 83-86.
- HUANG Tai-zhong, WU Zhu, HUANG Tie-sheng, et al. Influence of V and Fe on the performance of $TiMn_2$ hydrogen storage alloy[J]. Chinese Journal of Functional Materials and Devices, 2003, 9(1): 83-86.
- [11] Matsumura T, Yukawa H, Morinaga M. Alloying effect on electronic structure of $ZrMn_2$ intermetallic hydride[J]. Alloys and Compounds, 1998, 279(2): 192-200.
- [12] Morinaga M, Yukawa H. Nature of chemical bond and phase stability of hydrogen storage compounds[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 329-331(1): 268-275.
- [13] Viswanathan B, Swamy C S, Srinivasan V. Surface properties and their consequences on the hydrogen sorption characteristics of certain materials[J]. Less Common Met, 1990, 163(1): 89-108.
- [14] 郭 进, 韦文楼, 马树元, 等. $LaNi_5$ 电子结构与成键特征[J]. 金属学报, 2003, 39(1): 10-12.
- GUO Jin, WEI Wen-lou, MA Shu-yuan, et al. Electronic structures and bond character for $LaNi_5$ [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(1): 10-12.
- [15] 陈 异, 蒋利军, 黄 倬, 等. Ti/Mn 基 Laves 相贮氢合金贮氢性能的影响因素[J]. 稀有金属, 2001, 25(2): 126-133.
- CHEN Yi, JIANG Li-jun, HUANG Zhuo, et al. Factors affecting hydrogen storage properties of Ti-Mn based Laves phase hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Rare Metals, 2001, 25(2): 126-133.
- (编辑 陈爱华)