

# Al、Ti 掺杂对 Mg<sub>2</sub>Ni 合金相结构稳定性的影响及其微观机理

张 健<sup>1</sup>, 黄雅妮<sup>2</sup>, 华漫煜<sup>1</sup>, 邵毅敏<sup>1</sup>, 周惦武<sup>3</sup>, 彭 平<sup>2</sup>

(1. 长沙理工大学 汽车与机械工程学院, 长沙 410114;

2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;

3. 湖南大学 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082)

**摘要:** 采用第一性原理赝势平面波方法, 研究元素 Al 和 Ti 掺杂对 Mg<sub>2</sub>Ni 储氢合金相结构稳定性的影响及其微观机理。结果显示: 在掺杂浓度  $x=0\sim0.5$  范围内, 所形成的 Mg<sub>2</sub>Ni 型 Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni(M=Al, Ti) 固溶体合金的相结构稳定性随 Al 掺杂浓度的增大而增强, 随 Ti 掺杂浓度的增大而减弱, 且 Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni(M=Al, Ti) 固溶体合金相对于立方结构的 Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) 化合物呈现热力学不稳定性, 极易分解成由立方结构 Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) 和六方结构 Mg<sub>2</sub>Ni 组成的复合相, 计算结果与实验结果吻合。电子结构分析表明, Al、Ti 掺杂 Mg<sub>2</sub>Ni 储氢合金的相结构稳定性与体系在低能级区的成键电子数密切相关。

**关键词:** Mg<sub>2</sub>Ni; 储氢合金; 相结构稳定性; 蕴势平面波; 电子结构

中图分类号: TG139.7 文献标志码: A

## Influence and micromechanism of Al or Ti doping on phase structural stability of Mg<sub>2</sub>Ni alloy

ZHANG Jian<sup>1</sup>, HUANG Ya-ni<sup>2</sup>, HUA Man-yu<sup>1</sup>, SHAO Yi-min<sup>1</sup>, ZHOU Dian-wu<sup>3</sup>, PENG Ping<sup>2</sup>

(1. Institute of Automobile and Mechanical Engineering,

Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

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

Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** The influence and micromechanism of Al or Ti doping on the phase structural stability of Mg<sub>2</sub>Ni hydrogen storage alloy were investigated by the first-principles pseudopotential plane-wave method. The results show that within the range of doping concentration  $x$  from 0 to 0.5, the phase structural stability of Mg<sub>2</sub>Ni-type Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni(M=Al, Ti) solid solution alloys is improved with increasing Al concentration. By contrast, the stability is weakened with increasing Ti concentration. These solid solution alloys all exhibit thermal instability with respect to the cubic Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) compounds. They are likely to decompose into the multi-phases as composed of cubic Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) and hexagonal Mg<sub>2</sub>Ni, which are in good agreement with the experimental results. The analysis of electronic structures shows that the phase structural stability of Mg<sub>2</sub>Ni hydrogen storage alloy with Al or Ti doping is closely associated with the bonding electron number of the doping systems, which originate mainly from lower energy ranges below Fermi energy level.

**Key words:** Mg<sub>2</sub>Ni; hydrogen storage alloy; phase structural stability; pseudopotential plane-wave; electronic structure

基金项目: 长沙理工大学人才引进基金资助项目(20091026); 长沙理工大学重点学科建设资助项目(08-007)

收稿日期: 2010-05-13; 修订日期: 2010-12-10

通信作者: 张 健, 讲师, 博士; 电话: 0731-85258630; E-mail: zj4343@126.com

Mg<sub>2</sub>Ni 合金因具有储氢容量高(3.6%, 质量分数)、材料来源丰富、易合成及较纯 Mg 具有良好的吸/放氢动力学性能等优点, 被认为是最具开发前途的金属储氢材料之一。然而, 该体系较高的脱氢反应焓(64 kJ/mol)使其放氢温度仍然偏高, 离实际应用尚存在一定距离<sup>[1-3]</sup>。为改善 Mg<sub>2</sub>Ni 合金的放氢性能, 组元部分替代被证明是最有效的途径之一, 如以 Al、Ti 和 Nd 等部分取代 Mg<sub>2</sub>Ni 中的 Mg<sup>[4-6]</sup>, 或以 Cu、Mn 和 Co 等部分取代 Mg<sub>2</sub>Ni 中的 Ni<sup>[7-9]</sup>, 均可明显提高体系的放氢能力。事实上, 采用组元部分替代能够改善 Mg<sub>2</sub>Ni 体系放氢性能的主要原因在于合金化元素的掺杂, 调整了 Mg<sub>2</sub>Ni 合金及其氢化物的相结构稳定性, 使其脱氢反应焓减小, 从而达到改善体系放氢性能的目的<sup>[10]</sup>。

近年来, 人们针对 Mg<sub>2</sub>Ni 体系的相关性能也开展了一定的理论研究。如 HÄUSSERMANN 等<sup>[10]</sup>采用赝势平面波方法考察了 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 氢化物的成键特性及其稳定性, 发现 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 中包含一种具有四面体结构且带有 18 个电子的 NiH<sub>4</sub><sup>4-</sup> 阴离子, 且认为 Al 部分取代 Mg 可明显削弱氢化物的结构稳定性。JASEN 等<sup>[11]</sup>采用密度泛函理论计算方法考察了 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 氢化物的电子结构, 发现 Ni—H 相互作用明显强于 Mg—H 的, 且其主要表现为 Ni sp 与 H s 轨道电子的成键作用。马树元等<sup>[12]</sup>采用第一原理方法考察了 Mg<sub>2</sub>Ni 及其氢化物的电子结构, 发现在 Mg<sub>2</sub>Ni 合金中, Ni—Ni 间相互作用明显强于 Mg—Ni 的, 且 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 氢化物的稳定性与 Mg<sup>2+</sup> 与 NiH<sub>4</sub><sup>4-</sup> 的离子相互作用密切相关。ZENG 等<sup>[13]</sup>采用从头算法考察了元素 Al、Ag 对 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 氢化物脱氢反应焓的影响, 发现元素 Al 或 Ag 部分取代氢化物中的 Mg 位, 均降低了氢化物的稳定性, 改善了体系的脱氢热力学行为。然而, 以往的研究主要局限于 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 氢化物相的成键特性及其放氢性能的合金化效应, 而关于 Mg<sub>2</sub>Ni 合金相结构及其稳定性方面的报道则较少。由上述分析得知, Mg<sub>2</sub>Ni 合金本身的相结构稳定性也与该体系的放氢性能密切相关, 为更好地理解合金化元素掺杂对 Mg<sub>2</sub>Ni 体系放氢性能的影响, 本文作者采用第一性原理赝势平面波方法, 选取 Al 或 Ti 作为掺杂元素, 并基于已有的实验结果<sup>[4]</sup>, 将其部分取代 Mg<sub>2</sub>Ni 中的 Mg, 考察合金化元素对 Mg<sub>2</sub>Ni 合金相结构稳定性的影响, 并从电子结构角度对其微观机理进行探讨, 为改善 Mg<sub>2</sub>Ni 合金的放氢性能提供理论指导。

## 1 计算模型与方法

Mg<sub>2</sub>Ni 的晶体结构呈密排六方 C<sub>a</sub> 型结构, 如图 1(a)所示, 其单胞的最高对称性为 D<sub>6</sub><sup>4</sup>, 空间群为 P6<sub>2</sub>22(No.180), 晶格常数  $a=5.219\text{0}\text{\AA}$ ,  $c=13.293\text{0}\text{\AA}$ <sup>[7]</sup>。Mg<sub>2</sub>Ni 单胞是一种含有 12 个 Mg 原子和 6 个 Ni 原子的层状结构(6 层), 每隔一层含有 2 个 Ni 原子, 分别占据晶格的 3b(Ni1) 和 3d(Ni2) 位; 而每 2 个 Ni 原子层间含有 4 个 Mg 原子, 分别占据晶格的 6f(Mg1) 和 6i(Mg2) 位。Mg<sub>2</sub>Ni 晶胞中 Mg 与 Ni 的原子坐标分别为

$$\begin{aligned} +6\text{Mg1: } & (0.5, 0, z), \quad z=1/9; \\ +6\text{Mg2: } & (x, 2x, 0), \quad x=1/6; \\ +3\text{Ni1: } & (0, 0, 1/6); \\ +3\text{Ni2: } & (0, 0.5, 1/6). \end{aligned}$$

将 2 个 Al 或 Ti 分别取代 Mg<sub>2</sub>Ni 单胞中的 2 个 Mg 原子, 得到 Mg<sub>1.67</sub>Al(Ti)<sub>0.33</sub>Ni 固溶体晶胞模型, 如图 1(b)所示; 将 3 个 Al 或 Ti 分别取代 Mg<sub>2</sub>Ni 单胞中的 3 个 Mg 原子, 得到 Mg<sub>1.5</sub>Al(Ti)<sub>0.5</sub>Ni 固溶体晶胞模型, 如图 1(c)所示; 吕光烈等<sup>[4]</sup>通过实验研究发现, 当 Al 或 Ti 掺杂于 Mg<sub>2</sub>Ni 中时, 所形成的 Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni(M=Al, Ti) 体系并非单一的六方晶型 Mg<sub>2</sub>Ni 结构, 而是一种多相共存的合金, 其中, 存在一种具有立方结构的 Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) 新型化合物, 为此, 本文作者也构建了该化合物的晶体结构<sup>[4]</sup>, 如图 1(d)所示, 其空间群为 Fd<sub>3</sub>m(No.227), 其中, Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub> 的晶格常数  $a=11.547\text{4}\text{\AA}$ , Mg<sub>3</sub>TiNi<sub>2</sub> 的晶格常数  $a=11.617\text{8}\text{\AA}$ , Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) 晶胞中含有 48 个 Mg 原子, 16 个 M(M=Al, Ti) 原子和 32 个 Ni 原子, 分别占据晶格的 48f(Mg), 16d(M) 与 32e(Ni) 位, Mg、M(M=Al, Ti) 及 Ni 在 Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub> 与 Mg<sub>3</sub>TiNi<sub>2</sub> 晶胞中的原子坐标分别为

$$\begin{aligned} \text{Mg}_3\text{AlNi}_2: & +48\text{Mg}(0.4298, 0.1250, 0.1250); \\ & +16\text{Al}(0, 0, 0); \\ & +32\text{Ni}(0.2058, 0.2058, 0.2058). \\ \text{Mg}_3\text{TiNi}_2: & +48\text{Mg}(0.4305, 0.1250, 0.1250); \\ & +16\text{Ti}(0, 0, 0); \\ & +32\text{Ni}(0.2067, 0.2067, 0.2067). \end{aligned}$$

在立方结构 Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) 晶胞中, M(M=Al, Ti) 原子所占比例正好与图 1(c) 所示的六方结构 Mg<sub>1.5</sub>Al(Ti)<sub>0.5</sub>Ni 固溶体晶胞中 M(M=Al, Ti) 原子掺杂浓度相同, M(M=Al, Ti) 与 Mg 的摩尔比均为 1:3。

为便于计算,本模拟选取 $Mg_3MNi_2$ (M=Al, Ti)原胞作为计算模型,如图1(e)所示,可见, $Mg_3MNi_2$ (M=Al, Ti)原胞中分别含有12个Mg原子,4个Al原子和8个Ni原子。

计算采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法<sup>[14]</sup>,晶体波函数由平面波基组展开,交换关联能采用广义梯度近似GGA中的PBE关系式<sup>[15]</sup>,赝势为倒易空间表述的超软赝势<sup>[16]</sup>,动能截断点选取310.0 eV。总能计算采用自洽迭代方法,自洽计算时应用Pulay密度混合法<sup>[17]</sup>,并应用基集修正<sup>[18]</sup>。计算Mg、Ni、Al和Ti的赝波函数分别为Mg 2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>、Ni 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>、Al 3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>和Ti 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>。计算模型中,仅对 $Mg_2Ni$ 单胞(见图1(a))和 $Mg_3MNi_2$ (M=Al, Ti)原胞(见图1(e))进行完全弛豫;对于 $Mg_{1.67}Al(Ti)_{0.33}Ni$ (见图1(b))与 $Mg_3Al(Ti)Ni_2$ (见图1(c))固溶体晶胞,则仅对其胞内原子坐标进行弛豫,不弛豫其晶胞,固溶体晶胞的晶格常数均与 $Mg_2Ni$ 实验值<sup>[7]</sup>保持一致。体系弛豫时,总

能量的收敛值取 $2.0 \times 10^{-5}$  eV/atom,每个原子上的力小于 $0.8 \times 10^{-10}$  N(0.05 eV/Å),公差偏移小于 $2.0 \times 10^{-3}$  Å,应力偏差小于0.1 GPa;计算单点能时,体系总能量的收敛值取 $2.0 \times 10^{-6}$  eV/atom。

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 平衡晶格常数

为验证计算方法与条件选取的合理性,首先测试研究体系所包含的固态金属(Mg, Ni, Al, Ti),六方结构 $Mg_2Ni$ 合金及立方结构 $Mg_3MNi_2$ (M=Al, Ti)化合物的平衡晶格常数,结果如表1所示。可见,计算所得固态金属的平衡晶格常数与各自的实验值<sup>[19]</sup>非常接近。同时, $Mg_2Ni$ 和 $Mg_3MNi_2$ (M=Al, Ti)的计算结果与实验值<sup>[4, 7]</sup>也基本吻合,如 $Mg_3AlNi_2$ 和 $Mg_3TiNi_2$ 原胞完全优化后,转换成晶胞的平衡晶格常数分别为

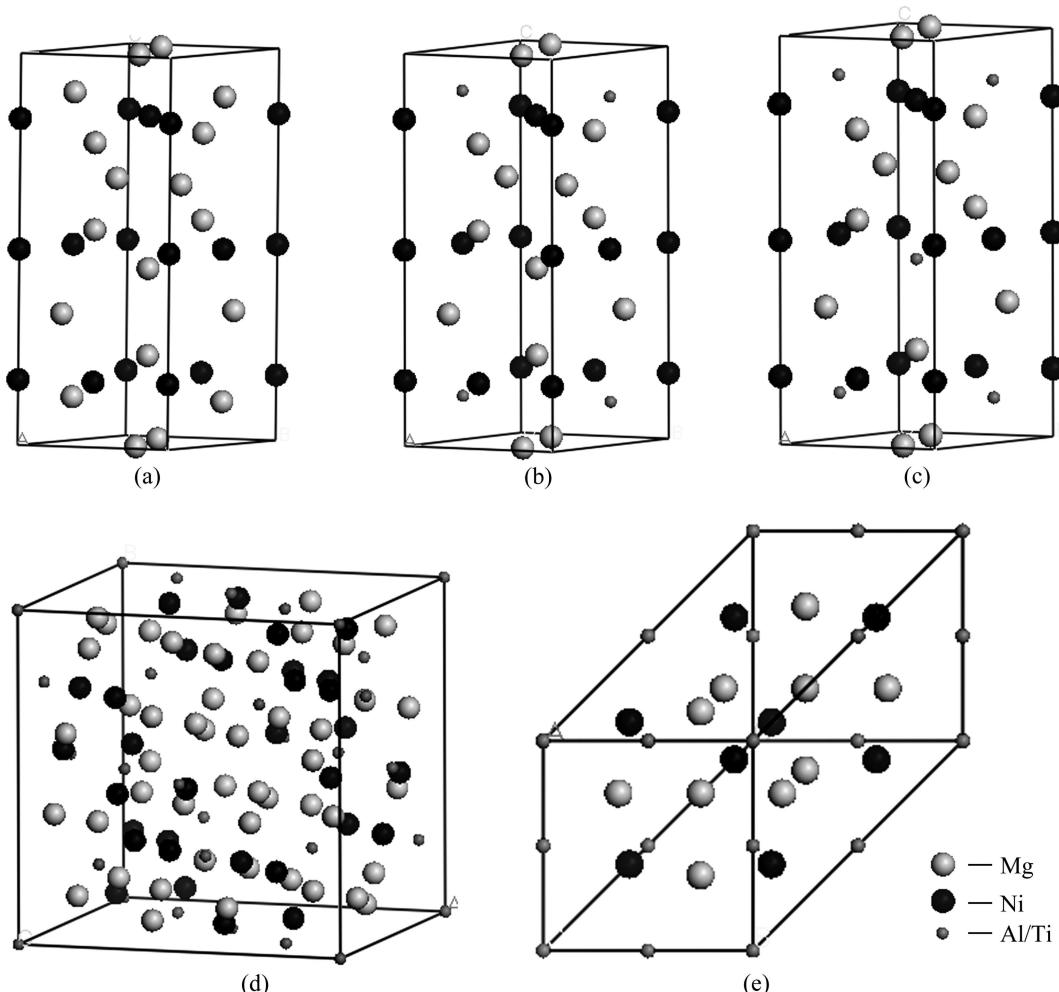


图1  $Mg_2Ni$ 单胞、 $Mg_{1.67}Al(Ti)_{0.33}Ni$ 晶胞、 $Mg_{1.5}Al(Ti)_{0.5}Ni$ 晶胞、 $Mg_3Al(Ti)Ni_2$ 晶胞和 $Mg_3Al(Ti)Ni_2$ 原胞结构示意图

Fig.1 Schematic diagrams of structures of  $Mg_2Ni$  unit cell (a),  $Mg_{1.67}Al(Ti)_{0.33}Ni$  crystal cell (b),  $Mg_{1.5}Al(Ti)_{0.5}Ni$  crystal cell (c),  $Mg_3Al(Ti)Ni_2$  crystal cell (d) and  $Mg_3Al(Ti)Ni_2$  primitive cell (e)

**表1** 固态金属Mg、Ni、Al、Ti和Mg<sub>2</sub>Ni合金及Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti)化合物的平衡晶格常数(a, b, c)**Table 1** Equilibrium lattice constants (*a*, *b*, *c*) of solid Mg, Ni, Al, Ti, Mg<sub>2</sub>Ni alloy and Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) compounds

Material	Calculated			Experimental <sup>[4, 7, 19]</sup>		
	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å
HCP-Mg	3.152 1	3.152 1	5.435 4	3.210 0	3.210 0	5.210 0
FCC-Ni	3.554 3	3.554 3	3.554 3	3.520 0	3.520 0	3.520 0
FCC-Al	4.004 0	4.004 0	4.004 0	4.050 0	4.050 0	4.050 0
HCP-Ti	2.960 5	2.960 5	4.719 3	2.950 0	2.950 0	4.680 0
HCP-Mg <sub>2</sub> Ni	5.223 8	5.223 8	13.247 1	5.2190 0	5.219 0	13.293 0
Cubic-Mg <sub>3</sub> AlNi <sub>2</sub>	11.519 3	11.519 3	11.519 3	11.547 4	11.547 4	11.547 4
Cubic-Mg <sub>3</sub> TiNi <sub>2</sub>	11.701 3	11.701 3	11.701 3	11.617 8	11.617 8	11.617 8

11.519 3 和 11.701 3 Å, 与其实验值(11.547 4 和 11.617 8 Å)<sup>[4]</sup>十分接近, 误差仅分别为 0.24% 与 0.72%。由此看来, 本文作者提出的计算方法与条件合理可靠。

## 2.2 Al 或 Ti 掺杂对 Mg<sub>2</sub>Ni 合金相结构稳定性的影响

合金形成热是衡量相结构稳定性的重要指标, 合金形成热越负, 对应合金的结构越稳定。为考察掺杂元素 Al 和 Ti 对 Mg<sub>2</sub>Ni 合金相结构稳定性的影响, 本文作者首先计算 Al 或 Ti 掺杂于六方结构 Mg<sub>2</sub>Ni 合金前后及其具有立方结构 Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti)化合物平均每个原子的合金形成热( $\Delta H$ ), 计算公式分别如式(1)和(2)所示<sup>[20]</sup>:

$$\Delta H(Mg_{2-x}M_xNi) = \frac{1}{3}[E_{\text{tot}}(Mg_{2-x}M_xNi) - (2-x)E_{\text{tot}}(Mg)_{\text{solid}} - xE_{\text{tot}}(M)_{\text{solid}} - E_{\text{tot}}(Ni)_{\text{solid}}] \quad (1)$$

(M=Al, Ti; x=0, 0.33, 0.5)

$$\Delta H(Mg_3MNi_2) = \frac{1}{6}[E_{\text{tot}}(Mg_3MNi_2) - 3E_{\text{tot}}(Mg) - E_{\text{tot}}(M) - 2E_{\text{tot}}(Ni)] \quad (2)$$

(M=Al, Ti; x=0, 0.33, 0.5)

式中:  $\Delta H(Mg_{2-x}M_xNi)$  代表具有六方结构 Mg<sub>2</sub>Ni(x=0) 合金及 Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni (M=Al, Ti; x=0.33, 0.5) 固溶体合金的形成热;  $\Delta H(Mg_3MNi_2)$  代表具有立方结构 Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) 化合物的形成热; 式(1)和(2)右边各项代表所对应的金属单质及合金每个化学式单元的总能量, 其值与所有体系形成热的计算结果均列于表 2。由表 2 可见, Mg<sub>2</sub>Ni 合金形成热的计算值为 -0.300 3 eV/atom, 而 Al 或 Ti 掺杂于 Mg<sub>2</sub>Ni 后, 所形成六方结构固溶体合金的形成热相对于掺杂前发生了不同程度的变化。

**表2** 固态金属Mg、Ni、Al、Ti、Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni(M=Al, Ti; x=0, 0.33, 0.5)固溶体合金及Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti)化合物的总能量(*E*<sub>tot</sub>)及合金形成热( $\Delta H$ )**Table 2** Total energies (*E*<sub>tot</sub>) and formation heat( $\Delta H$ ) of solid Mg, Ni, Al, Ti, Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni(M=Al, Ti; x=0, 0.33, 0.5) solid solution alloys and Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti) compounds

Material	<i>E</i> <sub>tot</sub> /(eV·f.u. <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ /(eV·atom <sup>-1</sup> )
HCP-Mg	-977.867 7	-
FCC-Ni	-1 356.194 2	-
FCC-Al	-57.003 5	-
HCP-Ti	-1 605.250 4	-
HCP-Mg <sub>2</sub> Ni	-3 312.830 6	-0.300 3
HCP-Mg <sub>1.67</sub> Al <sub>0.33</sub> Ni	-3 006.036 4	-0.353 7
HCP-Mg <sub>1.5</sub> Al <sub>0.5</sub> Ni	-2 852.656 6	-0.386 4
Cubic-Mg <sub>3</sub> AlNi <sub>2</sub>	-5 705.992 8	-0.499 6
HCP-Mg <sub>1.67</sub> Ti <sub>0.33</sub> Ni	-3 521.916 9	-0.286 5
HCP-Mg <sub>1.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Ni	-3 626.442 3	-0.273 8
Cubic-Mg <sub>3</sub> TiNi <sub>2</sub>	-7 253.748 8	-0.417 8

f.u. represents formula unit.

图 2 所示为 Al 或 Ti 掺杂 Mg<sub>2</sub>Ni 合金的合金形成热。由图 2 可见, 随着掺杂浓度的增加, 所形成六方结构 Mg<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>Ni(0 < x ≤ 0.5) 固溶体合金的形成热逐渐降低, 而 Mg<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>Ni(0 < x ≤ 0.5) 固溶体合金的形成热却逐渐升高, 表明在掺杂浓度 0 < x ≤ 0.5 范围内, Al 掺杂有利于增强 Mg<sub>2</sub>Ni 体系的相结构稳定性, 而 Ti 掺杂则相反, 且随着掺杂浓度的增加, 两者对 Mg<sub>2</sub>Ni 体系相结构稳定性增强或削弱的趋势逐渐明显。当 Al 或 Ti 的掺杂浓度 x=0.5 时, 所形成六方结构 Mg<sub>1.5</sub>Al(Ti)<sub>0.5</sub>Ni 固溶体合金的形成热仍明显高于具有相同 Al 和 Ti 浓度立方结构 Mg<sub>3</sub>Al(Ti)Ni<sub>2</sub> 化合物的形

成热。由于对于成分与浓度相同而结构不同的合金，合金形成热越负，对应的相结构越稳定<sup>[20]</sup>，因此，当 Al 或 Ti 摷杂浓度  $x=0.5$  时，所形成的六方结构  $Mg_{1.5}Al(Ti)_{0.5}Ni$  固溶体合金更倾向于转变成立方结构的  $Mg_3Al(Ti)Ni_2$  合金而存在于自然界中。

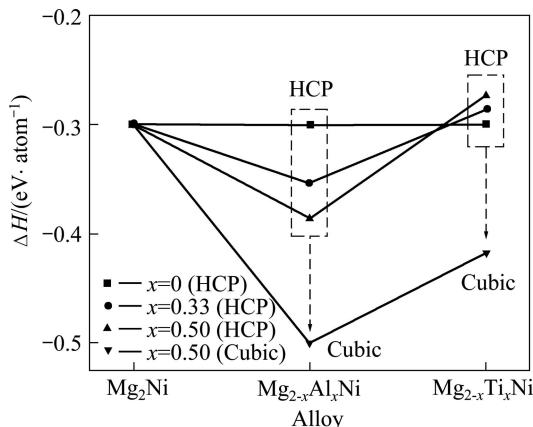
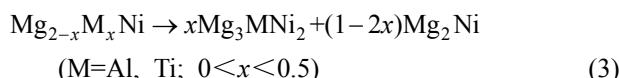


图 2 Al 或 Ti 摷杂  $Mg_2Ni$  合金的合金形成热

Fig.2 Formation heat of  $Mg_2Ni$  alloy doped with Al or Ti

### 2.3 Al 或 Ti 摷杂 $Mg_2Ni$ 合金体系相对于 $Mg_3MNi_2$ (M=Al, Ti)化合物的稳定性

由上述计算得知，当 Al 或 Ti 摷杂浓度  $x=0.5$  时，所形成的六方结构  $Mg_{1.5}Al(Ti)_{0.5}Ni$  固溶体合金的稳定性低于具有立方结构  $Mg_3Al(Ti)Ni_2$  化合物的，在该浓度条件下合金相结构极易发生由六方结构向立方结构转变。那么，当 Al 或 Ti 摷杂浓度  $0 < x < 0.5$  时，所形成  $Mg_{2-x}Al(Ti)_xNi$ ( $0 < x < 0.5$ ) 固溶体合金相对于立方结构  $Mg_3Al(Ti)Ni_2$  化合物是否也呈现不稳定性，这是一个值得探讨的问题。为此，本文作者进一步研究了  $Mg_{2-x}Al(Ti)_xNi$ ( $0 < x < 0.5$ ) 固溶体合金相对于立方结构  $Mg_3Al(Ti)Ni_2$  化合物的热力学稳定性，可用如式(3)所示的化学反应来描述：



由式(3)可知，若  $Mg_{2-x}Al(Ti)_xNi$ ( $0 < x < 0.5$ ) 固溶体合金相对于  $Mg_3Al(Ti)Ni_2$  化合物呈现热力学不稳定性，则式(3)化学反应为放热反应。为此，采用稳定性参量  $\Delta E$  作为评估指标，公式如式(4)所示：

$$\Delta E(Mg_{2-x}M_xNi) = E_{\text{tot}}(Mg_{2-x}M_xNi) - xE_{\text{tot}}(Mg_3MNi_2) - (1-2x)E_{\text{tot}}(Mg_2Ni) \quad (M=Al, Ti; 0 < x < 0.5) \quad (4)$$

$\Delta E$  的计算结果见图 3。由图 3 可见，当掺杂浓度  $0 < x < 0.5$  时，稳定性参量  $\Delta E$  均大于 0，表明所形成六方结构  $Mg_{2-x}Al(Ti)_xNi$  固溶体合金相对于立方结构

$Mg_3Al(Ti)Ni_2$  化合物均呈现热力学不稳定性，极易分解成由立方结构  $Mg_3Al(Ti)Ni_2$  与六方结构  $Mg_2Ni$  组成的复合相。吕光烈等<sup>[4]</sup>研究表明，当 Al 或 Ti 部分取代  $Mg_2Ni$  中的 Mg 后，所形成的  $Mg_{2-x}Al(Ti)_xNi$  合金已不是单一的六方晶型  $Mg_2Ni$  结构，而是一种由立方结构  $Mg_3Al(Ti)Ni_2$  及六方结构  $Mg_2Ni$  合金组成的多相结构，以上计算结果很好地解释了该实验现象。

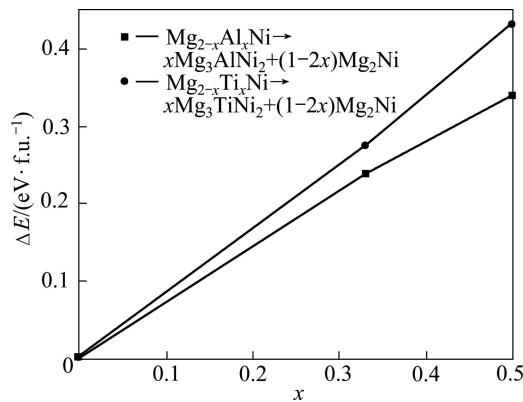


图 3 Al 或 Ti 摷杂  $Mg_2Ni$  合金的热力学稳定性指标

Fig.3 Index of thermal stability of  $Mg_2Ni$  alloy doped with Al or Ti

### 2.4 Al 或 Ti 摷杂对 $Mg_2Ni$ 合金相结构稳定性的影响机理

为分析 Al 或 Ti 摷杂对  $Mg_2Ni$  合金相结构稳定性的影响机理，以掺杂元素 Al 为代表，计算 Al 摷杂于  $Mg_2Ni$  前、后及具有立方结构  $Mg_3AlNi_2$  化合物的总态密度及相应原子的分波态密度，图 4(a)、(b)、(c) 和(d) 分别为具有六方结构的  $Mg_2Ni$ 、 $Mg_{1.67}Al_{0.33}Ni$ 、 $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$  以及具有立方结构的  $Mg_3AlNi_2$  化合物平均每个原子的总态和分波态密度。可见，纯  $Mg_2Ni$  体系的总态密度主要分布在  $-7.5 \sim 4$  eV 能量范围内(见图 4(a))，其中，在  $-2.5 \sim 0$  eV 区间，成键电子主要来自  $Mg$  3s， $Mg$  2p 及  $Ni$  3d 的贡献；在  $-6 \sim -2.5$  eV 区间，成键电子主要来自  $Mg$  3s 与  $Mg$  2p 的贡献；而在  $-7.5 \sim -6$  eV 区间，成键电子则主要来自  $Mg$  3s 和少量  $Ni$  4s 的贡献。Al 摷杂于  $Mg_2Ni$  合金后，其态密度发生了明显变化(见图 4(b)与(c))，主要表现如下：

1) Al 摷杂使  $Mg_2Ni$  体系的总态密度以及  $Mg$  和  $Ni$  原子的分波态密度均朝低能级方向偏移，如总态密度的分布范围已由掺杂前的  $-7.5 \sim 4$  eV 变为掺杂后的  $-8 \sim 4$  eV，且随着 Al 元素掺杂浓度的增加，这种变化趋势则愈加明显；

2) 在费米能级以下的不同能量区间，成键电子除了来自  $Mg$  3s、 $Mg$  2p、 $Ni$  4s 和  $Ni$  4d 的贡献外，还

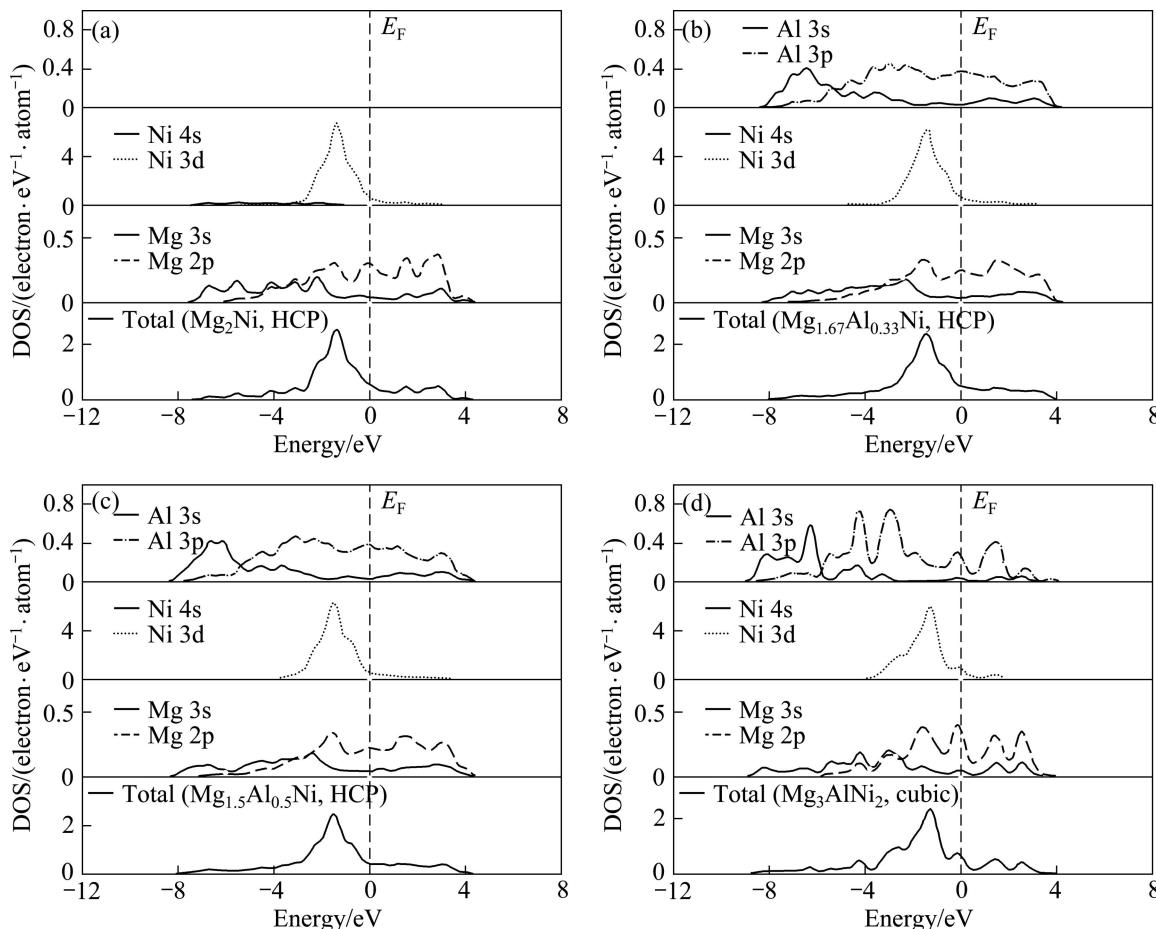


图4 Al掺杂前、后Mg<sub>2</sub>Ni体系及立方Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub>化合物的总态及分波态密度

**Fig.4** Total and partial densities of states of Mg<sub>2</sub>Ni systems without (a) and with Al doping (b), (c) as well as cubic Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub> compound (d)

有来自Al 3s与Al 3p电子的贡献。这样,一方面,成键电子数增多表明其价电子间相互作用增强,另一方面,更多的电子位于低能级区则使其体系结构变得更加稳定<sup>[21]</sup>,因此,Al掺杂于Mg<sub>2</sub>Ni有利于提高体系的相结构稳定性。

进一步比较具有相同Al浓度的六方结构Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ni固溶体合金与立方结构Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub>化合物的态密度(见图4(c)和(d))后发现,后者的总态密度以及Mg、Ni和Al原子的分波态密度进一步朝低能级区方向偏移,其总态密度的分布范围已拓宽为-9~4 eV,此外,在-2.5~0 eV, -3~2.5 eV以及-5~4 eV能量区间的成键峰高度相对于六方结构Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ni固溶体合金的均有增加,这可能是立方结构Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub>化合物相对于六方结构Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ni固溶体合金以及其他低掺杂浓度Mg<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>Ni(0<x<0.5)固溶体合金具有更高相结构稳定性根本原因<sup>[21]</sup>。

### 3 结论

1) 在掺杂浓度x=0~0.5范围内,所形成的Mg<sub>2</sub>Ni型Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni(M=Al, Ti)固溶体合金的相结构稳定性随Al掺杂浓度增大而增强,随Ti掺杂浓度增大而减弱。

2) Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni(M=Al, Ti; x=0~0.5)固溶体合金相对于立方结构的Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti)化合物均呈现热力学不稳定性,极易分解成由立方结构Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti)和六方结构Mg<sub>2</sub>Ni组成的复合相。

3) 立方结构Mg<sub>3</sub>MNi<sub>2</sub>(M=Al, Ti)化合物稳定性高于六方结构Mg<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ni(M=Al, Ti; 0<x≤0.5)固溶体合金的,其微观机理在于该化合物在低能级区具有更多的成键电子数。

## REFERENCES

- [1] BOUOUDINA M. Nanomaterials for hydrogen storage: Renewable and clean energy[J]. Int J Nanoelectronics and Materials, 2010, 3(2): 155–167.
- [2] ZHAO X Y, MA L Q. Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries[J]. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34(11): 4788–4796.
- [3] 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): 374–38.
- [4] 吕光烈, 陈林深, 胡秀荣, 王连邦, 袁华堂.  $Mg_2Mn_{12}(M=Ti, Al)$ 的晶体结构[J]. 金属学报, 2001, 37(5): 459–462.  
LÜ Guang-lie, CHEN Lin-shen, HU Xiu-rong, WANG Lian-bang, YUAN Hua-tang. The crystal structure of new hydrogen storage  $Mg_2Mn_{12}(M=Ti, Al)$  alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(5): 459–462.
- [5] ANIK M. Improvement of the electrochemical hydrogen storage performance of  $Mg_2Ni$  by the partial replacements of Mg by Al, Ti and Zr[J]. J Alloys Compd, 2009, 486(1/2): 109–114.
- [6] XIE D H, LI P, ZENG C X, SUN J W, QU X H. Effect of substitution of Nd for Mg on the hydrogen storage properties of  $Mg_2Ni$  alloy[J]. J Alloys Compd, 2009, 478(1/2): 96–102.
- [7] SIMIĆ M V, ZDUJIĆ M, DIMITRIJEVIĆ R, NIKOLIĆ-BUJANOVIĆ L, POPOVIĆ N H. Hydrogen absorption and electrochemical properties of  $Mg_2Ni$ -type alloys synthesized by mechanical alloying[J]. J Power sources, 2006, 158(1): 730–734.
- [8] ZHANG Y H, LI B W, REN H P, GUO S H, WU Z W, WANG X L. Hydring and dehydring characteristics of nanocrystalline and amorphous  $Mg_{20}Ni_{10-x}Co_x(x=0–4)$  alloys prepared by melt spinning[J]. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34(6): 2684–2691.
- [9] ZHANG Y H, LI B W, REN H P, GUO S H, ZHAO D L, WANG X L. Hydrogenation and dehydrogenation behaviours of nanocrystalline  $Mg_{20}Ni_{10-x}Cu_x(x=0–4)$  alloys prepared by melt spinning [J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(5): 2040–2047.
- [10] HÄUSSERMANN U, BLOMQVIST H, NORÉUS D. Bonding and stability of the hydrogen storage material  $Mg_2NiH_4$ [J]. Inorg Chem, 2002, 41(14): 3684–3692.
- [11] JASEN P V, GONZALEZ E A, BRIZUELA G, NAGEL O A, GONZALEZ G A, JUAN A. A theoretical study of the electronic structure and bonding of the monoclinic phase of  $Mg_2NiH_4$ [J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(18): 4943–4948.
- [12] 马树元, 黄丹, 郑定山, 肖荣军, 郭进.  $Mg_2Ni$ 合金及其氢化物的电子结构及成键特性的第一原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 118–123.  
MA Shu-yuan, HUANG Dan, ZHENG Ding-shan, XIAO Rong-jun, GUO Jin. First principles calculation on  $Mg_2Ni$  alloy and its hydride electronic structure and bonding characteristics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 118–123.
- [13] ZENG Y L, FAN K, LI X Y, XU B E, GAO X Z, MENG L P. First-principles studies of the structure and properties of Al- and Ag-substituted  $Mg_2Ni$  alloys and their hydrides[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(19): 10349–10358.
- [14] LINDAN P L D, SEGALL M 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: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [15] 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.
- [16] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [17] HAMMER B, HANSEN L B, NORKOV J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerh of functionals[J]. Phys Rev B, 1999, 59(11): 7413–7421.
- [18] FRANCIS G P, PAYNE M C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations[J]. J Phys: Condensed Matter, 1990, 2(19): 4395–4404.
- [19] KITTEL C. Introduction to solid state physics[M]. New York: Wiley, 1986: 30–80.
- [20] ZHOU S H, NAPOLITANO R E. Phase stability for the Cu-Zr system: First-principle, experiments and solution-based modeling[J]. Acta Mater, 2010, 58(6): 2186–2196.
- [21] ZHANG J, ZHOU D W, LIU J S. Study on hydrogen atom adsorption and diffusion properties on  $Mg(0001)$  surface[J]. Science in China (Series E): Technological Sciences, 2009, 52(7): 1897–1905.

(编辑 陈卫萍)