

MgH₂ 的表面稳定性及其解氢热力学的第一性原理研究

张 健^{1,2}, 华漫煜¹, 毛 聪¹, 龙春光¹, 周惦武³

- (1. 长沙理工大学 汽车与机械工程学院 工程车辆轻量化与可靠性湖南省高校重点实验室, 长沙 410114;
2. 长沙理工大学 化学与生物工程学院 电力与交通材料保护湖南省重点实验室, 长沙 410004;
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: 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 通过计算 MgH₂ 两种不同表面((001)和(110))的几何、能态及电子结构, 考察其表面稳定性、解氢热力学及其与微观原子及电子结构间的内在关系。结果显示: MgH₂(001)和MgH₂(110) 表面均未发生结构重构现象, 两者均为 MgH₂ 晶体的稳定解理面, 相比而言, MgH₂ (110)表面具有更高的结构稳定性。平均解氢焓与单 H 原子解离焓的计算结果表明, MgH₂(001) 表面具有较佳的解氢热力学。原子及电子结构分析表明, MgH₂ 表面的结构稳定性和解氢热力学与表面 H、Mg 原子各自的配位数以及体系在费米能级附近的能隙密切相关, 即较少的配位数与较窄的能隙对应着表面较低的结构稳定性与较佳的解氢热力学性能。

关键词: MgH₂; 表面稳定性; 解氢热力学; 电子结构

中图分类号: TG139.7

文献标志码: A

First-principles study on structural stability and dehydrogenation thermodynamics of MgH₂ surface

ZHANG Jian^{1,2}, HUA Man-yu¹, MAO Cong¹, LONG Chun-guang¹, ZHOU Dian-wu³

- (1. Key Laboratory of Lightweight and Reliability Technology for Engineering Vehicle, Education Department of Hunan Province, Institute of Automobile and Mechanical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China;
2. Hunan Provincial Key Laboratory of Materials Protection for Electric Power and Transportation, School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China;
3. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Using first-principles method based on the density functional theory, the geometries, energetic and electronic structures of two different MgH₂ (001) and (110) surfaces were calculated to investigate the surface stabilities, dehydrogenation thermodynamics and their intrinsic relations with the micro-atomic and micro-electronic structures. The results show that no apparent reconstruction occurs either for MgH₂(001) surface or for MgH₂(110) counterpart, which suggests that both of them are stable cleavage planes of MgH₂ crystal. Comparatively, MgH₂(110) surface exhibits a higher structural stability. The calculations of average desorption enthalpy and single H atom dissociation enthalpy show that MgH₂(001) surface presents better dehydrogenation thermodynamics. The analysis of atomic and electronic structures implies that the structural stabilities and dehydrogenation thermodynamics of MgH₂ surface are closely associated with the respective coordination number of H and Mg atoms located at surface layer as well as the energy gap near Fermi energy level of the system. Namely, the fewer coordination number and the narrower energy gap mean the lower structural stability and the better dehydrogenation thermodynamics of the surface.

Key words: MgH₂; surface stability; dehydrogenation thermodynamics; electronic structure

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(12B001); 长沙理工大学电力与交通材料保护湖南省重点实验室开放基金资助项目(2012CL05); 长沙理工大学工程车辆与可靠性技术湖南省高校重点实验室开放基金资助项目(2012KFJ03)

收稿日期: 2011-04-02; 修订日期: 2012-08-13

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

提供安全、高效、高密度、轻质量、低成本的储氢技术是氢能规模应用的重要前提^[1]。镁基氢化物 MgH_2 以兼有较高质量和体积储氢密度(7.6%和 110 kg/m^3)^[2]而受到广大研究者的关注,其储氢容量满足国际能源署(IEA)对车用储氢系统提出的要求(高于 5% 和 50 kg/m^3)^[3],且 Mg 质轻价廉、资源丰富,在氢内燃机及氢燃料电池汽车领域具有潜在的应用前景。然而, MgH_2 的解氢温度偏高(约 300°C)、解氢速率偏慢是制约其实际应用的主要障碍。尽管实验上采用的纳米结构调制^[4-6]、合金化/催化掺杂^[7-9]等在改善 MgH_2 解氢性能方面取得了显著进展,但主要表现在动力学方面的明显提高,而改性后的热力学性能仍远低于实用要求。

为有效改善 MgH_2 体系的解氢热力学,从根本上深入理解 MgH_2 的结构特性与制约因素至关重要。近几年,人们已采用第一性原理计算方法对 MgH_2 体系开展了一定的理论研究^[10-12],探明了 MgH_2 中 Mg—H 间强烈的离子键作用是导致其热力学稳定的根本原因,而结构纳米化、化学合金化则可有效调节 Mg—H 键强,降低 MgH_2 体系的热力学稳定性。在本文作者近期的研究中^[13]也发现,过渡金属 Ti、V、Nb 掺杂均可削弱 MgH_2 晶体的稳定性,降低体系的解氢反应焓,且解氢过程中掺杂原子与周围 H 原子形成的氢化物团簇 TmH_x (Tm=Ti、V、Nb)对改善体系的解氢动力学表现明显的“氢泵效应”。然而,不难发现,以往的报道主要集中于 MgH_2 块体或团簇结构的理论研究。依据储氢合金的吸/解氢机制得知^[14],储氢合金的吸/解氢过程均起源于其表面,若仅从 MgH_2 体相或团簇结构角度分析,显然不能全面、客观地描述 MgH_2 体系的解氢机制,只有当体相与表面的综合性能达到最佳的材料才是最佳的储氢材料。为此,很有必要进一步深入探讨 MgH_2 表面的结构与性能。虽然近期也有一些有关 MgH_2 表面的文献报道,但主要是从能量角度考察了 MgH_2 表面的解氢热力学和动力学^[15-17],而对 MgH_2 表面解氢热力学与其微观原子及电子结构间的内在关系至今尚缺乏明确、清楚的认识。为此,本文作者在前期 MgH_2 块体结构研究的基础上^[13],选取 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 两种低指数表面,采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,从其原子构型、能量及电子结构角度全面、系统地考察 MgH_2 表面的结构稳定性与解氢热力学,重点考察表面结构稳定性、解氢热力学与其微观原子及电子结构间的内在关系,期望为 MgH_2 表面的结构与组分设计提供理论指导。

1 计算模型与方法

常温常压下 MgH_2 晶体呈四方金红石结构,其晶格常数 $a=0.450 \text{ nm}$, $c=0.301 \text{ nm}$ 。空间群为 $P4_2/mnm(\text{No.136})$ ^[18]。在完全弛豫 MgH_2 晶胞基础上分别切取(001)和(110)晶面,并添加真空层,分别构建出 3~11 层 $\text{MgH}_2(001)(2\times 2)$ (为使体系保持 MgH_2 的化学计量比,层数宜取 3、5、7、9、11)与 3~12 层 $\text{MgH}_2(110)(4\times 2)$ 表面超胞模型(为使体系保持 MgH_2 的化学计量比,层数宜取 3、6、9、12),为避免层晶间的相互干扰,所有模型的真空层厚度均取 2 nm 。图 1(a)和(b)所示分别为 7 层 $\text{MgH}_2(001)(2\times 2)$ (含 28 个 MgH_2 化学式单元)和 9 层 $\text{MgH}_2(110)(4\times 2)$ (含 48 MgH_2 化学式单元)表面模型。优化时,所有模型底两个原子层被固定,而其余各层则允许自由弛豫。本计算采用基于密度泛函理论的 DMol³ 程序^[19],几何优化与总能计算时,电子交换关联能函数采用 GGA 近似的 PBE 形式^[20],势函数取全电子位势,电子波函数采用 DND 基组,布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法^[21]。能量计算前,先进行几何优化,以获得模型的局域稳定结构。优化时其精度设置如下:能量低于 0.544 meV ,应力小于 0.108 GPa ,位移小于 0.005 nm 。

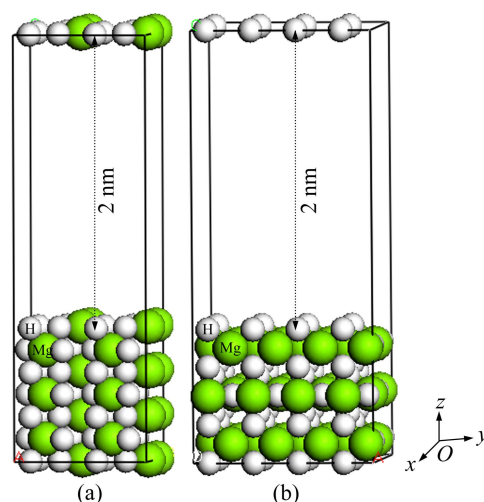


图1 $\text{MgH}_2(001)$ 和 $\text{MgH}_2(110)$ 表面模型

Fig. 1 Models of $\text{MgH}_2(001)$ (a) and $\text{MgH}_2(110)$ (b) surfaces

2 计算结果与讨论

2.1 MgH_2 块体与表面模型测试

为验证计算方法及条件选取的合理性,首先对块

体 MgH_2 与自由 H_2 分子的结构参数及结合能进行计算, 结果如表 1 所列。计算得到 MgH_2 的平衡晶格常数为 $a=0.451\ 2\ \text{nm}$, $c=0.302\ 4\ \text{nm}$, 与实验^[18]及他人计算结果^[23]吻合很好; 计算得到 MgH_2 的结合能为 $6.618\ 5\ \text{eV}$, 尽管该计算结果缺乏实验值作比较, 但与其与文献^[23]的计算值基本接近; 此外, 自由 H_2 分子的键长($0.074\ 8\ \text{nm}$)和结合能($4.572\ 0\ \text{eV}$)与实验^[22]及他人计算结果^[23]也基本吻合。

表 1 MgH_2 的平衡晶格常数(a , c)、自由 H_2 键长($d_{\text{H-H}}$)及其结合能(E_{coh})

Table 1 Equilibrium lattice constants (a , c) of MgH_2 , bond length ($d_{\text{H-H}}$) of free H_2 molecule and their cohesive energies (E_{coh})

Material	Parameter	Cal.	Exp. ^[18, 22]	Other cal. ^[23]
MgH_2	a/nm	0.451 2	0.450 1	0.449 5
	c/nm	0.302 4	0.301 0	0.300 6
	E_{coh}/eV	6.618 5	—	6.70
H_2	$d_{\text{H-H}}/\text{nm}$	0.074 8	0.074 1	0.075
	E_{coh}/eV	4.572 0	4.74	4.56

再者, 为测试表面模型的可靠厚度, 分别考察原子层数 N 对 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面模型总能变化量 ΔE 的影响。 ΔE 的计算采用式(1)^[24]:

$$\Delta E = (E_{\text{slab}}^N - E_{\text{slab}}^{N-m})$$

(1)

式中: E_{slab}^N 和 E_{slab}^{N-m} 分别为完全弛豫后 N 和 $N-m$ 层 $\text{MgH}_2(001)$ 和 (110) 表面模型的总能量(对于 $\text{MgH}_2(001)$ 表面, $m=2$; 对于 $\text{MgH}_2(110)$ 表面, $m=3$)。由图 2 可见, 当 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面模型的原子层数分别为 7 和 9 时, 所对应体系的总能变化量 ΔE 已趋于稳定, 表明其厚度可较为准确地描述 $\text{MgH}_2(001)$ 和 $\text{MgH}_2(110)$ 表面, 为此, 本文作者所构建 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面模型的可靠厚度分别取 7 层和 9 层(见图 1)。

2.2 MgH_2 表面弛豫结构及其稳定性

固定 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面模型的底两层 H、Mg 原子于体位置, 分别对这两种表面模型进行弛豫, 上面允许弛豫的各层 H、Mg 原子在 z 方向的偏移量 Δz 列于表 2。由表 2 可见, 对于 $\text{MgH}_2(001)$ 表面, 位于最上层(第 1 层)的 H、Mg 原子沿 z 轴方向分别上移(下沉) $0.013\ 2(0.019\ 4)\ \text{nm}$, 位于次上层的 H、Mg

原子则沿 z 轴方向分别下沉(上移) $0.005\ 4(0.015\ 8)\ \text{nm}$, 同时, 位于其他层(除固定的底两层外)的 H、Mg 原子沿 z 轴方向也发生一定的偏移; 而对于 $\text{MgH}_2(110)$ 表

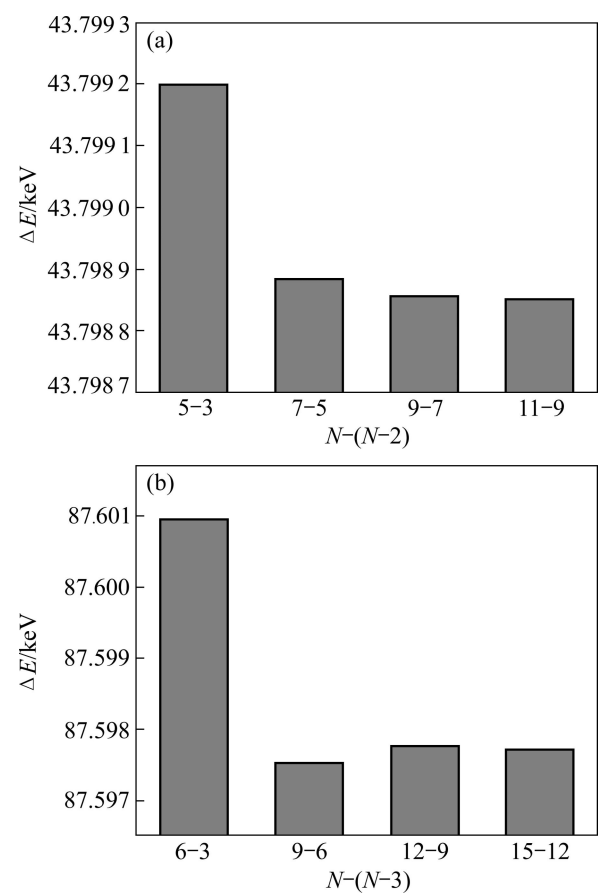


图 2 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面模型原子层数 N 与总能变化量 ΔE 的关系

Fig. 2 Relationship between atomic layer numbers N and variation value ΔE of total energies of $\text{MgH}_2(001)$ (a) and $\text{MgH}_2(110)$ (b) surface models

表 2 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面弛豫后各层 H、Mg 原子沿 z 轴方向的偏移量 Δz

Table 2 Displacements Δz of H and Mg atoms along axis z after relaxation for $\text{MgH}_2(001)$ and $\text{MgH}_2(110)$ surfaces

Layer No.	$\Delta z(\text{H})/\text{nm}$		$\Delta z(\text{Mg})/\text{nm}$	
	$\text{MgH}_2(001)$	$\text{MgH}_2(110)$	$\text{MgH}_2(001)$	$\text{MgH}_2(110)$
1	0.013 2	0.009 9	-0.019 4	—
2	-0.005 4	0.013 6	0.015 8	0.024 1
3	0.006 2	0.008 3	-0.005 5	—
4	-0.001 1	-0.004 0	0.004 9	—
5	0.001 9	0.008 1	-0.001 2	0.009 1
6	—	-0.003 0	—	—
7	—	0.007 8	—	—

面, 位于最上层与次上层的 H 原子沿 z 轴方向分别上移 0.009 9 nm 和 0.013 6 nm, 而位于次上层的 Mg 原子则沿 z 轴方向上移 0.024 1 nm, 同样, 位于其他层(除固定的底两层外)的 H、Mg 原子沿 z 轴方向也均发生了一定程度的偏移。尽管两种表面模型允许弛豫的 H、Mg 原子均沿 z 轴方向发生不同程度的偏移, 但两表面模型的最终弛豫结构均未发现表面重构现象, 这表明 (001) 和 (110) 晶面均为 MgH₂ 晶体的稳定解理面。

为进一步评估 MgH₂(001) 和 MgH₂(110) 表面弛豫结构的稳定性, 采用式(2)对 MgH₂(001) 和 MgH₂(110) 表面模型的表面能 σ 进行计算^[24]:

$$\sigma = \frac{1}{2S} [E(\text{MgH}_2(001)/(110)) - n(\text{MgH}_2)\mu(\text{MgH}_2) + pV - TS]$$

(2)

式中: $E(\text{MgH}_2(001)/(110))$ 为 MgH₂(001)/(110) 表面模型的总能量; S 为表面模型的表面积, $\mu(\text{MgH}_2)$ 为 MgH₂ 晶体的化学势; $n(\text{MgH}_2)$ 为表面超胞模型所含 MgH₂ 化学式单元的个数, 在 $T=0$ K 和常压($\Delta p=0$) 条件下, 忽略 pV 和 TS 的影响。相应的计算结果列于表 3。

一般而言, 表面能越低, 对应的表面结构就越稳

定^[24]。表 3 的计算结果显示, MgH₂(110) 的表面能 σ (3.69 eV/nm²) 明显低于 MgH₂(001) 表面的对应值(5.26 eV/nm²), 由此表明 MgH₂(110) 表面相对于 MgH₂(001) 表面更加稳定, 此结果与文献[25]的实验结果一致。

MgH₂(001) 与 MgH₂(110) 两种表面稳定性差异可从其表面模型的形成机理得到很好的解释。对于 MgH₂ 晶体, 晶体中每个 Mg 原子与 6 个 H 原子成键, 而每个 H 原子则与 3 个 Mg 原子成键, 即两者的配位数分别为 6 和 3^[13]; 由于 MgH₂(001) 和 MgH₂(110) 表面均解理于 MgH₂ 晶体, 从 (001) 晶面解理时, 该面上每个 Mg 原子需要断开与之成键的 2 个 Mg—H 键, 从而产生 4 重位的 Mg 原子, 即 Mg 的配位数减少为 4 (见图 3(a), 标记为 4f-Mg), 而每个 H 原子则需断开与之成键的 1 个 H—Mg 键, 从而产生 2 重位的 H 原子, 即 H 的配位数减少为 2 (见图 3(a), 标记为 2f-H); 而从 (110) 晶面解理时, 该面上每个 Mg 原子则仅需断开 1 个与之成键的 Mg—H 键, 从而产生 5 重位的 Mg 原子, 即 Mg 的配位数减少为 5 (见图 3(b), 标记为 5f-Mg), 而每个 H 原子无需断开或仅需断开与之成键的 1 个

表 3 MgH₂(001)/(110) 表面模型的总能量(E)、表面模型所包含 MgH₂ 化学式单元的个数(n_{MgH_2})、表面模型的表面积(S)、MgH₂ 晶体的化学势(μ_{MgH_2}) 以及计算的表面能(σ)

Table 3 Total energy (E), equivalent number (n_{MgH_2}) of MgH₂ formula units, surface areas (S) and chemical potential (μ_{MgH_2}) of MgH₂ crystal as well as surface energy (σ) of MgH₂(001)/(110) surface models

Surface	E/keV	$n(\text{MgH}_2)$	S/nm^2	$\mu(\text{MgH}_2)/\text{keV}$	$\sigma/(\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2})$
MgH ₂ (001)	-153.287 432 6	28	0.810 4	10.949 709 5	5.26
MgH ₂ (110)	-262.781 733 4	48	1.532 8	10.949 709 5	3.69

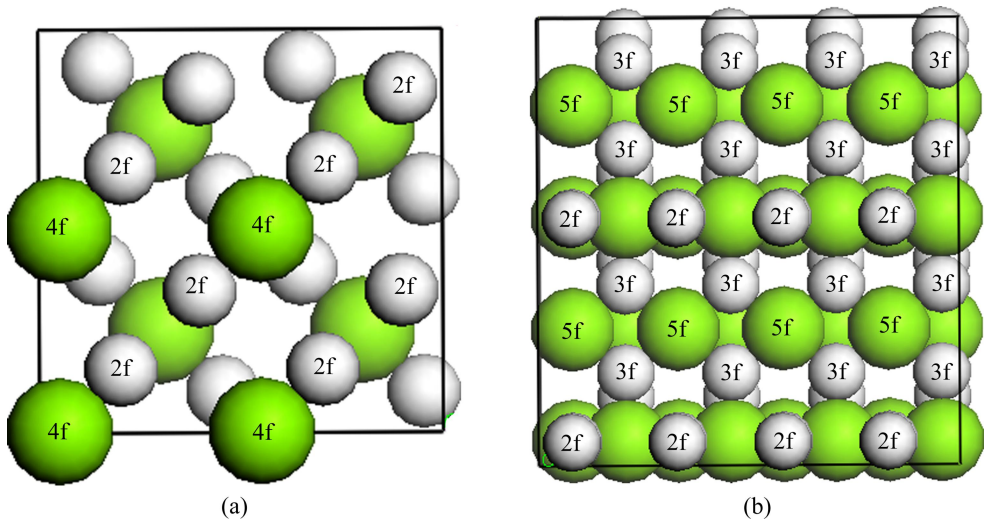


图 3 MgH₂(001) 和 MgH₂(110) 表面表层局域结构
Fig. 3 Local structures of topmost layer of MgH₂(001) (a) and MgH₂(110) (b) surfaces

H—Mg 键, 从而保持 3 重位或产生 2 重位的 H 原子, 即仅有少部分 H 的配位数减少为 2, 而绝大多数 H 的配位数仍为 3(见图 3(b), 分别标记为 3f-H 和 2f-H)。这样, 在形成 $\text{MgH}_2(001)$ 表面时, 较多的 Mg—H 键被打断, 从而使得该表面上 H、Mg 原子具有更低的配位数, 这应该是 $\text{Mg}(001)$ 表面相对于 $\text{Mg}(110)$ 表面具有较低稳定性的原子结构起源。

2.3 MgH_2 表面平均解氢焓与单 H 原子解离焓

对于金属氢化物, 其解氢热力学与其结构密切相关。为评估 MgH_2 不同表面结构对其解氢热力学性能的影响, 分别对 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 两种不同表面的平均解氢焓与单个 H 原子的解离焓进行计算。在计算平均解氢焓时, 假定 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面的 H 全部释放, 最终产物均为密排结构且稳定性高的 $\text{Mg}(0001)$ 表面^[26], 为使不同 MgH_2 表面模型所含 Mg 原子的层数及每层 Mg 原子的个数在解氢前后保持一致, 对于 $\text{MgH}_2(001)$ 表面, 选取 7 层 $\text{Mg}(0001)$ (2×2) 表面超胞模型作为其解氢产物, 真空层厚度同样取 2 nm, 而对于 $\text{MgH}_2(110)$ 表面, 则选取 3 层 $\text{Mg}(0001)$ (4×4) 表面超胞模型为其解氢产物, 真空层厚度也取 2 nm。在对这两种解氢产物进行优化时, 分别固定 $\text{Mg}(0001)$ (2×2) 表面超胞的最底层和次底层和 $\text{Mg}(0001)$ (4×4) 表面超胞的最底层, 而剩余层则允许自由弛豫。而在计算单个 H 原子的解离焓时, 只考虑 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面最上层单独解离出一个 H 原子所需消耗的能量。平均解氢焓及单 H 原子解离焓的计算公式分别如式(3)和(4)^[13]所示:

$$\Delta H_{\text{average}}(\text{MgH}_2(001)/(110)) = [E_{\text{tot}}(\text{Mg}(0001)) + nE_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2(001)/(110))]/n \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{single}}(\text{MgH}_2(001)/(110)) = E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2(001)/(110) - \text{H}) + \frac{1}{2}E_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2(001)/(110)) \quad (4)$$

式中: $E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2(001)/(110))$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2(001)/(110) - \text{H})$ 分别为 $\text{MgH}_2(001)/(110)$ 完整表面模型和解离出一个 H 原子表面模型的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{Mg}(0001))$ 为 7 层 $\text{Mg}(0001)$ (2×2) 表面模型或 3 层 $\text{Mg}(0001)$ (4×4) 表面模型的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$ 为自由 H_2 分子的总能量; n 为 $\text{MgH}_2(001)/(110)$ 表面所包含 H_2 分子的个数。计算结果列于表 4。

由表 4 可见, $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面的平均解氢焓分别为 32.432 5 kJ/mol 与 51.024 9 kJ/mol, 与文献[13]中块体 MgH_2 的平均解氢焓(62.297 1 kJ/mol)

相比均明显降低, 由此表明 MgH_2 表面比块体具有较佳的解氢热力学, 且 $\text{MgH}_2(001)$ 表面表现更为显著; 此外, $\text{MgH}_2(001)$ 表面顶层二重位的单 H(2f-H) 原子解离焓为 1.333 4 eV, 而 $\text{MgH}_2(110)$ 表面二重位(2f-H)与三重位(3f-H)的单 H 原子解离焓分别为 1.197 3 eV 和 1.497 2 eV, 三者均低于块体 MgH_2 的单 H 原子解离焓(1.556 3 eV 或 1.557 3 eV)^[13], 表明 H 原子从表面解离所消耗的能量明显低于从块体中解离消耗的能量, 此结果同样表明 MgH_2 表面比块体具有较佳的解氢热力学。尽管 $\text{MgH}_2(110)$ 表面二重位的单 H(2f-H) 原子解离焓(1.197 3 eV)稍低于 $\text{MgH}_2(001)$ 表面的对应值(1.333 4 eV), 但从图 3(b)中不难看出, 二重位的单 H(2f-H) 原子在 $\text{MgH}_2(110)$ 暴露表面的 H 原子中仅占 1/3, 而 2/3 的三重位 H 原子(3f-H)从 $\text{MgH}_2(110)$ 表面解离时仍需消耗较高的能量(1.497 2 eV)。上述结果及能量计算结果一致表明, $\text{Mg}(001)$ 表面比 $\text{MgH}_2(110)$ 表面具有更佳的解氢热力学性能。

表 4 $\text{MgH}_2(001)$ 和 $\text{MgH}_2(110)$ 表面的平均解氢焓($\Delta H_{\text{average}}$)和单 H 原子解离焓(ΔH_{single})以及与块体 MgH_2 的比较

Table 4 Average desorption enthalpy ($\Delta H_{\text{average}}$) and single H atom dissociation enthalpy (ΔH_{single}) as well as comparison with counterparts of bulk MgH_2

Model	$\Delta H_{\text{average}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{single}}/$ eV	
		2f-H	3f-H
$\text{MgH}_2(001)$	32.432 5	1.333 4	—
$\text{MgH}_2(110)$	51.024 9	1.197 3	1.491 2
Bulk- MgH_2 ^[13]	62.297 1	—	1.556 3, 1.557 3

2.4 MgH_2 表面电子结构

为揭示 MgH_2 表面结构稳定性、解氢热力学存在差异的根本原因, 本文作者计算了 $\text{MgH}_2(001)$ 和 $\text{MgH}_2(110)$ 表面模型的总态密度(DOS)及各层原子的分波态密度(PDOS), 结果如图 4 所示。由图 4 (a) 可见, $\text{MgH}_2(001)$ 表面的总态密度主要分布在 -7~5 eV 能量区间, 且在费米能级(E_F)至 2.5 eV 能量区间存在一较宽的能隙, 其中, 在 -4~0 eV 能量区间, 成键电子主要来自各层 H(s) 及少量 Mg(s) 与 Mg(p) 的贡献, 而在 -7~-4 eV 能量区间, 成键电子主要来自各层 H(s) 及少量 Mg(s) 的贡献。相对于 MgH_2 晶体的态密度(见图 4(a) 中的 MgH_2 晶体), 由于受表面效应的影响, 表面模型在 E_F 以下的总态密度以及各层原子的分波态密度均朝高能级方向(即朝 E_F 方向)移动, 致使表面模型的总态密度在 E_F 处出现了一定的表面态, 而在 -3.5 和 -5.5 eV 附近的态密度波峰却明显降低。正是这些在高能级

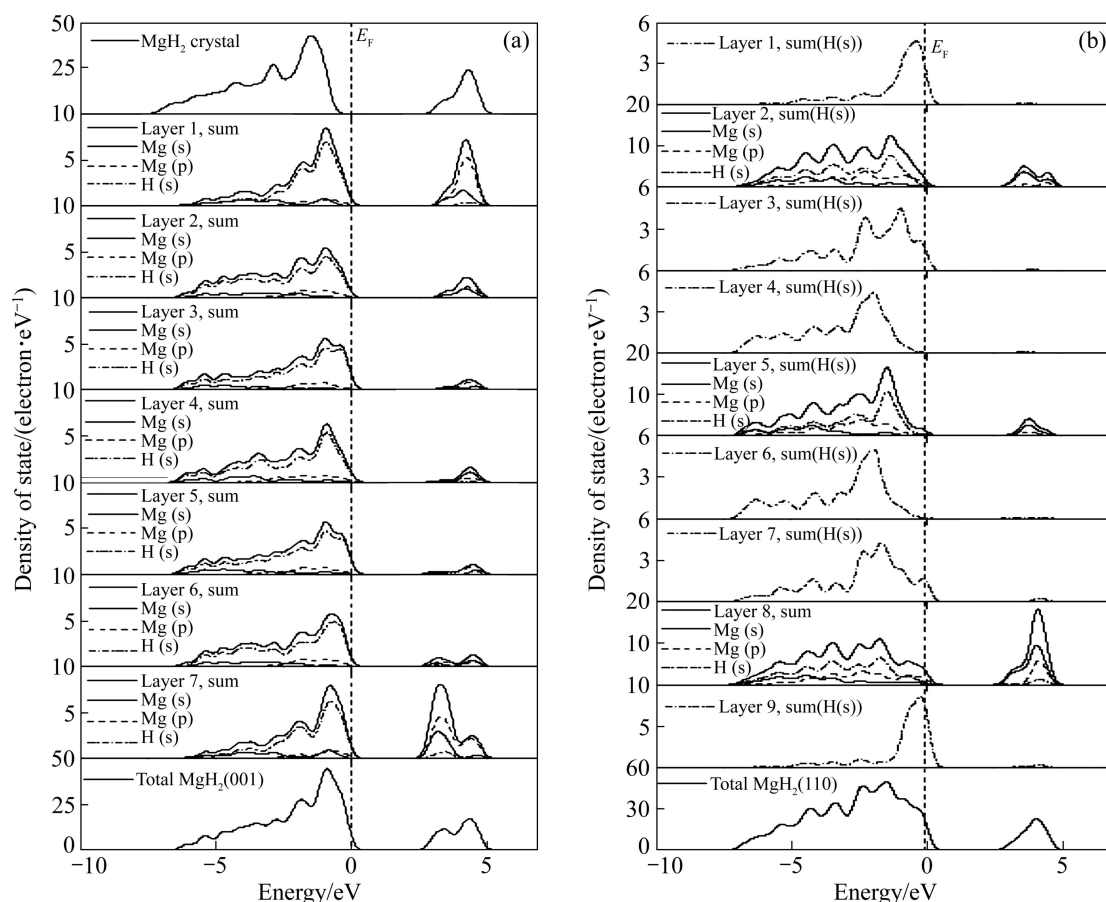


图4 $\text{MgH}_2(001)$ 与 $\text{MgH}_2(110)$ 表面模型的总态及各层原子的分波态密度

Fig. 4 Total and partial densities of states of $\text{MgH}_2(001)$ (a) and $\text{MgH}_2(110)$ (b) surfaces including each layer atoms

区新增的表面态与低能级区减少的电子态密度使表面结构处于比晶体结构能量相对较高的状态,因而产生了表面能。进一步比较 $\text{MgH}_2(001)$ 表面与 MgH_2 晶体在 E_F 附近的能隙大小可发现,前者的能隙明显小于后者的能隙, E_F 附近能隙的变窄意味着稳定性降低^[27],由此表明 MgH_2 表面的稳定性比其晶体本身的稳定性差。此外,表层原子(第1层)的态密度相对晶体态密度以及表面模型内层原子(第2~6层)的态密度均发生了显著变化,即在-2~0 eV 高能级区分别来自 H(s)与 Mg(s)轨道贡献的分波态密度峰以及该能量区间的总态密度峰均变高变窄,而在-7~-2 eV 较低能级区则恰好相反,由此表明,对表面模型电子结构造成较大影响的主要为表层 Mg、H 原子(即第1层),而来自内层 Mg、H 原子的影响则较小,第1层 E_F 附近具有相对较高的电子能态,从而使得 MgH_2 表面相对晶体具有一定的活性。 $\text{MgH}_2(110)$ 表面与此类似(见图4(b))。然而,通过比较 $\text{MgH}_2(110)$ 与 $\text{MgH}_2(001)$ 两种表面模型在 E_F 附近的能隙大小可发现,后者能隙大于前者能隙,但小于 MgH_2 晶体的能隙,由此表明 $\text{MgH}_2(001)$

表面、 $\text{MgH}_2(110)$ 表面以及 MgH_2 晶体的结构稳定性逐渐增强^[27],而该结果正好与前述结构及能量分析结果一致,由此可推断, MgH_2 不同体系结构稳定性和解氢热力学性能与其在费米能级 E_F 附近的能隙大小密切相关,即较窄的能隙对应体系较差的结构稳定性与较佳的解氢热力学性能,通过调节 MgH_2 体系微观原子及电子结构可有效地调控其宏观解氢热力学性能。

3 结论

1) $\text{MgH}_2(001)$ 和 $\text{MgH}_2(110)$ 表面均为 MgH_2 晶体的稳定解理面,且 $\text{MgH}_2(110)$ 较 $\text{MgH}_2(001)$ 表面具有更高的稳定性。

2) 平均解氢焓与单 H 原子解离焓的计算表明, $\text{MgH}_2(001)$ 较 $\text{MgH}_2(110)$ 表面具有较佳的解氢热力学性能。

3) 原子及电子结构分析表明, MgH_2 表面 H、Mg 原子较少的配位数与体系较窄的能隙对应着表面较低

的结构稳定性与较佳的解氢热力学性能。

REFERENCES

- [1] SCHLAPBACH L, ZÜTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. *Nature*, 2001, 414: 353–358.
- [2] JAIN I P, LAL C, JAIN A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(10): 5133–5144.
- [3] 陈 军, 朱 敏. 高容量储氢材料的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2009, 28(5): 2–10.
CHEN Jun, ZHU Min. Progress in research of hydrogen storage materials with high capacity[J]. *Materials China*, 2009, 28(5): 2–10.
- [4] NORBERG N S, ARTHUR T S, FREDRICK S J, PRIETO A L. Size-dependent hydrogen storage properties of Mg nanocrystals prepared from solution[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(28): 10679–10681.
- [5] PASKEVICIUS M, TIAN H Y, SHEPPARD D A, WEBB C J, PITT M P, GRAY E M, KIRBY N M, BUCKLEY C E. Magnesium hydride formation within carbon aerogel[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(5): 1757–1766.
- [6] LI W Y, LI C S, MA H, CHEN J. Magnesium nanowires: Enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(21): 6710–6711.
- [7] 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)[J]. *J Alloys Compd*, 1999, 292(1/2): 247–252.
- [8] CROSTON D L, GRANT D M, WALKER G S. The catalytic effect of titanium oxide based additives on the dehydrogenation and hydrogenation of milled MgH_2 [J]. *J Alloys Compd*, 2010, 492(1/2): 251–258.
- [9] MALKAI E, CZUJKO T, BYSTRZYCKI J. Catalytic effect of halide additives ball milled with magnesium hydride[J]. *Acta Mater*, 2010, 35(4): 1706–1712.
- [10] WAGEMANS R W P, van LENTHE J H, de JONGH P E, van DILLEN A J, de JONG K P. Hydrogen storage in magnesium clusters: Quantum chemical study[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(47): 16675–16680.
- [11] LI S, JENA P, AHUJA R. Dehydrogenation mechanism in catalyst-activated MgH_2 [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(13): 132106–132109.
- [12] TAO S X, NOTTEN P H L, SANTEN R A, JANSEN A P J. First-principles predictions of potential hydrogen storage materials: Nanosized Ti(core)/Mg(shell) hydrides[J]. *Phys Rev B*, 2011, 83(19): 195403–195410.
- [13] 张 健, 黄雅妮, 毛 聪, 龙春光, 邵毅敏, 付俊庆, 彭 平. Ti、V、Nb 掺杂 MgH_2 储氢体系的解氢性能及微观机理[J]. *化学学报*, 2010, 68(20): 2077–2085.
ZHANG Jian, HUANG Ya-ni, MAO Cong, LONG Chun-guang, SHAO Yi-min, FU Jun-qing, PENG Ping. Dehydrogenation properties and micromechanisms of MgH_2 hydrogen storage systems with Ti, V or Nb doping[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(20): 2077–2085.
- [14] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 60–61.
HU Zi-long. *Hydrogen storage materials*[M]. Beijing: Chemical Engineering Press, 2002: 60–61.
- [15] DU A J, SMITH S C, YAO X D, LU G Q. Ab initio studies of hydrogen desorption from low index magnesium hydride surface[J]. *Surf Sci*, 2006, 600(9): 1854–1859.
- [16] 吴广新, 张捷宇, 李 谦, 周国治. H 在 MgH_2 表面的吸附研究[J]. *中国稀土学报*, 2010, 28(1): 306–312.
WU Guang-xin, ZHANG Jie-yu, LI Qian, ZHOU Guo-zhi. Calculations for hydrogen adsorption on MgH_2 surface[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2010, 28(1): 306–312.
- [17] DAI J H, SONG Y, YANG R. Intrinsic mechanisms on enhancement of hydrogen desorption from MgH_2 by (001) surface doping[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(20): 12939–12949.
- [18] BORTZ M, BERTHEVILLE B, BOTTGER G, YVON K. Structure of the high pressure phase γ - MgH_2 by neutron powder diffraction[J]. *J Alloys Compd*, 1999: 287(1/2): L4–L6.
- [19] DELLEY B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach[J]. *J Chem Phys*, 1991, 94(11): 7245–7250.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [21] PACK J D, MONKHORST H J. Special points for brillouin-zone integrations—A reply[J]. *Phys Rev B*, 1977, 16(4): 1748–1749.
- [22] WU G X, ZHANG J Y, LI Q, WU Y Q, CHOU K C, BAO X H. Dehydrogenation kinetics of magnesium hydride investigated by DFT and experiment[J]. *Comput Mater Sci*, 2010, 49(1): 5144–5149.
- [23] HOU Z F. First-principles investigation of $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ complex hydride[J]. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 111–115.
- [24] ZHANG J, ZHOU D W, LIU J S. Study on hydrogen atom adsorption and diffusion properties on $\text{Mg}(0001)$ surface[J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2009, 52(7): 1897–1905.
- [25] ZHU C Y, SAKAGUCHI N, HOSOKAI S, WATANABE S, AKIYAMA T. In situ transmission electron microscopy observation of the decomposition of MgH_2 nanofiber[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(5): 3600–3605.
- [26] KIM K C, DAI B, JOHNSON J K, SHOLL D S. Assessing nanoparticle size effects on metal hydride thermodynamics using the Wulff construction[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(20): 204001–204007.
- [27] WANG J, WANG G, ZHAO J. Density-functional study of Au_n ($n=2-20$) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties[J]. *Phys Rev B*, 2002, 66(3): 035418–035423.

(编辑 陈卫萍)