

# Mg 空位缺陷对 MgH<sub>2</sub> 解氢性能影响的赝势平面波法研究

Pseudopotential Plane-wave Investigation on Influences of Mg Atom Vacancy Defect on Dehydrogenation Properties of MgH<sub>2</sub>

张 健<sup>1</sup>, 黄雅妮<sup>2</sup>, 龙春光<sup>1</sup>, 邵毅敏<sup>1</sup>, 彭 平<sup>2</sup>, 周惦武<sup>3</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)

ZHANG Jian<sup>1</sup>, HUANG Ya ni<sup>2</sup>, LONG Chun guang<sup>1</sup>,

SHAO Yi min<sup>1</sup>, PENG Ping<sup>2</sup>, ZHOU Dian wu<sup>3</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)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法, 考察了 Mg 空位缺陷对 MgH<sub>2</sub> 体系解氢性能的影响及微观机理。结果表明: Mg 空位缺陷的出现使 MgH<sub>2</sub> 晶胞发生收缩, 晶格产生畸变, 且极大地降低了体系的结构稳定性, 显著提高了体系的解氢动力学; 电子结构分析表明: Mg 空位缺陷改善 MgH<sub>2</sub> 体系解氢性能的微观机理在于体系在费米能级以下成键电子数的减少以及费米能级附近能隙的变窄。

关键词: MgH<sub>2</sub>; 空位缺陷; 赝势平面波; 解氢性能; 电子结构

中图分类号: TG139.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)05-0007-06

**Abstract:** Using the first-principles pseudopotential plane-wave method based on density functional theory, the influences and micro-mechanisms of Mg atom vacancy defect on the dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> system were investigated. The results show that the appearance of Mg atom vacancy results in the shrinkage of crystal cell and distortion of MgH<sub>2</sub> lattice, which significantly decreases the structural stability and remarkably improves the dehydrogenation kinetics of this system. Further analysis on electronic structures shows that the micro-mechanisms for Mg atom vacancy improving the dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> attribute to the decreasing bonding electrons number below Fermi energy level and the narrowing energy gap near Fermi energy level of MgH<sub>2</sub> system with Mg atom vacancy.

**Key words:** MgH<sub>2</sub>; vacancy defect; pseudopotential plane-wave; dehydrogenation property; electronic structure

近年来, 氢燃料电池、氢燃料电池汽车及其相关领域的快速发展, 有效推动了氢能技术的进步。提供安全、高效、轻质、高密度、低成本的储氢材料是将氢能推向实用化和规模化的关键。国际能源署与美国能源部对储氢材料走向实用分别提出了各自的目标, 即质量储氢密度分别高于 5% 和 6.5%, 体积储氢密度分别高

于 50kg/m<sup>3</sup> 和 62kg/m<sup>3</sup>[1,2]。在众多金属氢化物中, MgH<sub>2</sub> 质量(≈7.6%) 和体积储氢密度(≈110kg/m<sup>3</sup>) 均满足实用的要求, 被认为是最具开发前景的金属储氢材料之一, 但其缓慢的解氢动力学使其实际应用受到限制[3]。

为改善 MgH<sub>2</sub> 体系的解氢性能, 人们开展了大量

的实验研究并取得显著进展,如采用新的制备方法、添加催化剂、制备复合材料、表面处理等均有利于改善  $\text{MgH}_2$  体系的解氢动力学,其中,基于机械合金化法的催化剂掺杂被证明是最为有效的改性途径<sup>[4-6]</sup>。理论上,人们针对  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能改善的催化机理也开展了一定的研究,主要采用第一性原理计算方法,通过构建  $\text{MgH}_2$  体系的块体<sup>[7]</sup>、团簇<sup>[8]</sup>、纳米线<sup>[9]</sup>或表面<sup>[10]</sup>等不同结构,从不同角度考察了  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能的尺寸效应和催化离子的掺杂效应。

众所周知,采用机械合金化法制备的  $\text{MgH}_2$  氢化物具有纳米尺度的超微细结构以及大量的晶格缺陷,这些结构晶格缺陷会赋予合金较高的催化活性,对改善体系解氢动力学性能非常有利<sup>[11]</sup>。然而,以往的理论报道鲜有涉及研究微观结构缺陷对  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能的影响及机理。为此,要获得微观结构缺陷对提高  $\text{MgH}_2$  氢化物解氢性能的本质认识,从理论上研究它们的晶体结构、电子结构、成键特性及解氢反应时的相关热力学性质尤为必要。基于上述,本工作采用第一性原理赝势平面波方法,考察了  $\text{Mg}$  空位缺陷对  $\text{MgH}_2$  体系几何构型、能量、电子结构及成键特性的影

响,并从电子结构角度揭示了空位缺陷对体系解氢性能的影响机制,有望为设计高性能镁基储氢材料提供理论指导。

## 1 计算模型与方法

图 1(a) 给出了  $\text{MgH}_2$  的晶胞模型,晶格常数  $a = 0.4501\text{nm}$ ,  $c = 0.3010\text{nm}$ ,空间群为  $P4_2/mnm$  (No. 136)<sup>[12]</sup>。晶胞中  $\text{Mg}$  和  $\text{H}$  原子坐标分别为  $+2\text{Mg}$ :  $(0, 0, 0)$ ;  $+4\text{H}$ :  $(0.304, 0.304, 0)$ 。每个  $\text{Mg}$  原子位于由第一近邻的 6 个  $\text{H}$  原子所组成的八面体结构的中心,其中,2 个  $\text{H}_\text{A}$  原子来自晶胞的  $(001)$  面,剩余 4 个  $\text{H}_\text{B}$  原子则来自晶胞的  $(110)$  面,  $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{B}$  两类原子与位于八面体中心位  $\text{Mg}$  原子的间距分别为  $0.1935$ ,  $0.1955\text{nm}$ 。为考察微观结构缺陷对  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能的影响,在完整  $\text{MgH}_2$  晶胞基础上首先构建了  $\text{MgH}_2$   $(2 \times 2 \times 2)$  超胞模型  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$ ,如图 1(b) 所示,然后移去中心位的单个  $\text{Mg}$  原子,便得到含  $\text{Mg}$  空位缺陷的  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$  晶胞模型,如图 1(c) 所示,用该模型来代表机械合金化所引起的含有微观结构缺陷的  $\text{MgH}_2$  合金体系。

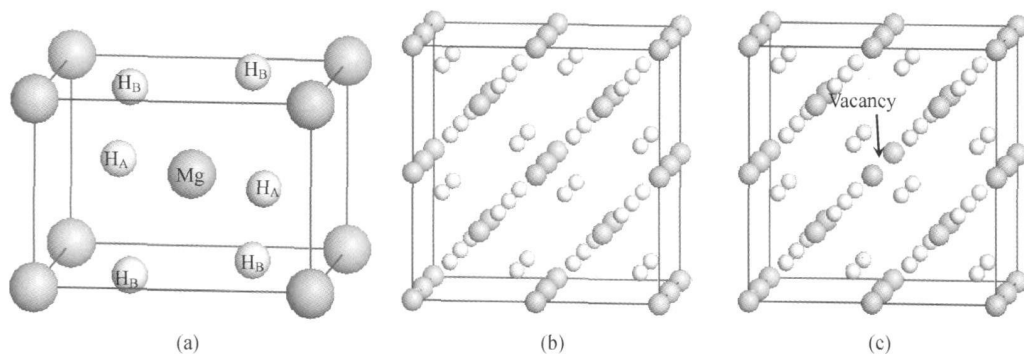


图 1  $\text{MgH}_2$  晶胞(a),  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$ 超胞(b)及含  $\text{Mg}$  空位缺陷  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$ 晶胞模型(c)

Fig. 1 The models of  $\text{MgH}_2$  crystal cell(a),  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  supercell(b) and  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$  crystal cell with  $\text{Mg}$  atom vacancy(c)

计算采用基于密度泛函理论的 CASTEP 总能软件包<sup>[13]</sup>,基于第一性原理赝势平面波方法和周期性边界条件,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>[14]</sup>,赝势为倒易空间表述的超软(ultrasoft)赝势<sup>[15]</sup>,动能截断点取  $310.0\text{eV}$ 。总能计算采用自洽迭代(Self-Consistent-Field, SCF)方法,自洽计算时应用 Pulay 密度混合法<sup>[16]</sup>,并应用基集修正<sup>[17]</sup>。首先对所有模型的晶体结构进行完全弛豫,以求得它们的局域最稳定结构,再计算弛豫后模型的单点能。体系弛豫时,总能量的收敛值取  $2.0 \times 10^{-5}\text{eV/atom}$ ,每个原子上的力低于  $0.5\text{eV/nm}$ ,公差偏移小于  $2.0 \times 10^{-4}\text{nm}$ ,应力偏差

小于  $0.1\text{GPa}$ ,计算单点能时,体系总能量的收敛值取  $2.0 \times 10^{-6}\text{eV/atom}$ 。

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 几何构型

作为测试,首先计算了 hcp  $\text{Mg}$  与  $\text{MgH}_2$  的平衡晶格常数( $a$ ,  $c$ )、体模量( $B$ )以及自由  $\text{H}_2$  分子的键长( $d_{\text{H-H}}$ ),发现计算结果与实验值<sup>[18-20]</sup>基本吻合(见表 1),表明所选计算方法与条件合理可靠。

进而采用相同计算条件对所构建  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  超胞与含  $\text{Mg}$  空位缺陷  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$  晶胞模型进行完全弛豫,两

表 1 hcp Mg 与 MgH<sub>2</sub> 平衡晶格常数(*a*, *c*), 体模量(*B*) 以及自由 H<sub>2</sub> 分子键长(*d<sub>H-H</sub>*)

Table 1 Results for hcp Mg and MgH<sub>2</sub> including the equilibrium lattice constants (*a*, *c*), bulk module (*B*) as well as the bond length (*d<sub>H-H</sub>*) of free H<sub>2</sub> molecule

Material	Parameter	Calculated	Experimental [18–20]
hcp Mg	<i>a</i> /nm	0.3152	0.321 [18]
	<i>c</i> /nm	0.5435	0.521 [18]
	<i>B</i> /GPa	32.4579	35.4 [18]
MgH <sub>2</sub>	<i>a</i> /nm	0.4532	0.4501 [19]
	<i>c</i> /nm	0.3021	0.301 [19]
	<i>B</i> /GPa	47.7486	51 [19]
H <sub>2</sub>	<i>d<sub>H-H</sub></i> /nm	0.0746	0.0741 [20]

者的平衡晶格常数(*a*, *c*), 晶胞体积(*V*) 及原子间距离(*d*) 列于表 2。可见, Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> 超胞的平衡晶格常数*a*=0.9063nm, *c*=0.6043nm, 晶胞体积为 0.4964nm<sup>3</sup>。

表 2 Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub>超胞与 Mg<sub>15</sub>H<sub>32</sub>晶胞的平衡晶格常数(*a*, *c*), 晶胞体积(*V*) 及原子间距(*d*)

Table 2 Results for Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> supercell and Mg<sub>15</sub>H<sub>32</sub> crystal cell including the equilibrium lattice constants (*a*, *c*), cell volume (*V*) and inter atomic distance (*d*)

Model	Lattice parameter		<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	<i>d<sub>Mg0-H<sub>A</sub></sub></i> /nm	<i>d<sub>Mg0-H<sub>B</sub></sub></i> /nm	<i>d<sub>Mg1-H<sub>A</sub></sub></i> /nm	<i>d<sub>Mg2-H<sub>B</sub></sub></i> /nm
	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm					
Mg <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0.9063	0.6043	0.4964	0.1953	0.1962	0.1962	0.1953
Mg <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0.8994	0.6097	0.4931	–	–	0.2002	0.1893

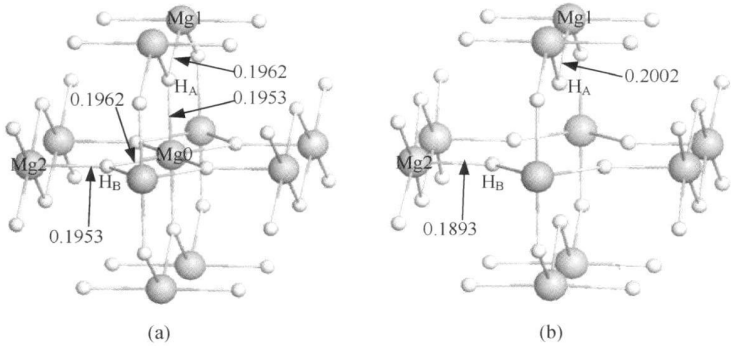


图 2 Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> 超胞(a) 与含 Mg 空位缺陷 Mg<sub>15</sub>H<sub>32</sub>(b) 晶胞完全弛豫后的局部结构

Fig. 2 The local configurations of fully relaxed Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> supercell (a) and Mg<sub>15</sub>H<sub>32</sub> crystal cell (b) with Mg atom vacancy

2.2 空位形成能

为考察含 Mg 空位缺陷 Mg<sub>15</sub>H<sub>32</sub> 晶胞模型构建的合理性, 首先计算了完整 Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> 超胞中形成单个 Mg 原子空位的形成能  $\Delta E_{vac}$ , 如式(1) 所示<sup>[21]</sup>:

$$\Delta E_{vac} = E_{tot}(\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}) + E_{tot}(\text{Mg})_{\text{solid}} - E_{tot}(\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}) \tag{1}$$

式中:  $E_{tot}(\text{Mg}_{16}\text{H}_{32})$ ,  $E_{tot}(\text{Mg}_{15}\text{H}_{32})$  分别为完整 Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> 超胞及含 Mg 空位缺陷 Mg<sub>15</sub>H<sub>32</sub> 晶胞的总能量;

此时, 位于超胞中心位的 Mg<sub>0</sub> 原子与周围第一近邻的 H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub> 原子间距离分别为 0.1953nm 和 0.1962nm, 而该 H<sub>A</sub> 与 H<sub>B</sub> 原子又与周围其他第一近邻 Mg<sub>1</sub>, Mg<sub>2</sub> 原子间距离分别为 0.1962nm 和 0.1953nm (见图 2(a))。当移去 Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> 超胞中心位单个 Mg 原子并完全弛豫后, 所得含 Mg 空位缺陷 Mg<sub>15</sub>H<sub>32</sub> 晶胞模型的晶胞参数发生了较为明显的变化, 其平衡晶格常数*a* 减小, *c* 增大, 晶胞因 Mg 空位的出现而产生收缩, 收缩率约为 0.67%。与此同时, 晶胞中 H<sub>A</sub> 与 H<sub>B</sub> 原子因 Mg 空位的出现与周围其他近邻 Mg 原子间距离也发生了变化, 如 H<sub>A</sub> 与第一近邻 Mg<sub>1</sub> 原子间距离因中心位 Mg<sub>0</sub> 原子的失去而增大, 而 H<sub>B</sub> 与第一近邻 Mg<sub>2</sub> 原子间距离却因中心位 Mg<sub>0</sub> 原子的失去而减小 (见图 2(b))。由此可见, Mg 空位的出现对 MgH<sub>2</sub> 晶胞具有一定的影响, 使其晶格产生一定程度的畸变。

$E_{tot}(\text{Mg})_{\text{solid}}$  为固态 Mg 原子的总能量。空位形成能  $\Delta E_{vac}$  的计算结果为 6.4616eV, 其值为正, 表明 Mg 空位的形成需要消耗能量, 空位一旦形成后便可稳定存在于 MgH<sub>2</sub> 体系中。尽管体系形成空位所需消耗的能量偏高, 但在实际实验的高能球磨条件下, MgH<sub>2</sub> 体系中形成 Mg 空位是完全有可能的。

2.3 合金形成焓与 H 原子解离能

一般而言, 合金形成焓是衡量金属氢化物吸放氢

性能的一个重要指标。通过合金形成焓的计算,即可对金属氢化物的解氢能力进行评估和预测,即氢化物的负合金形成焓越小,则其相结构稳定性越差,体系解氢能力就越强<sup>[6]</sup>。为研究空位缺陷对  $MgH_2$  体系解氢性能的影响,分别采用式(2),(3)对完整  $Mg_{16}H_{32}$  超胞及含  $Mg$  空位缺陷  $Mg_{15}H_{32}$  晶胞的合金形成焓  $\Delta H$ <sup>[22]</sup> 进行计算:

$$\Delta H(Mg_{16}H_{32}) = \frac{1}{16}[E_{tot}(Mg_{16}H_{32}) - 16E_{tot}(Mg)_{solid} - 16E_{tot}(H_2)] \quad (2)$$

表 3  $Mg_{16}H_{32}$  与  $Mg_{15}H_{32}$  体系的合金形成焓( $\Delta H$ ), H 原子解离能( $\Delta E$ )及两体系分子动力学模拟前后  $H_A$  与  $H_B$  的原子间距( $d_{H_A-H_B}$ )

Table 3 The formation enthalpy ( $\Delta H$ ), H atom dissociation energy ( $\Delta E$ ) and inter atomic distance ( $d_{H_A-H_B}$ ) between  $H_A$  and  $H_B$  of  $Mg_{16}H_{32}$  and  $Mg_{15}H_{32}$  systems

Model	$\Delta H / (kJ \cdot (mol \cdot H_2)^{-1})$	$\Delta E / eV$			$d_{H_A-H_B} / nm$	
		$H_A$	$H_B$	$H_A + H_B$	0K	573K
$Mg_{16}H_{32}$	- 62. 2971	1. 5563	1. 5573	2. 0637	0. 2768	0. 2513
$Mg_{15}H_{32}$	- 23. 3337	- 1. 8638	- 2. 1132	- 3. 9073	0. 2695	0. 0743

算结果<sup>[24]</sup> 非常接近。而对于  $Mg_{15}H_{32}$  体系而言,由于中心  $Mg$  空位的出现,体系合金形成焓大幅度提高(- 23. 3337kJ·(mol·H<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>)。基于上述分析,合金形成焓越负,体系稳定性越高,解氢能力越差,反之亦然。由此可知, $Mg$  空位缺陷的出现极大地降低了  $MgH_2$  体系的结构稳定性,提高了体系的解氢能力。

由于  $Mg$  空位的出现,使得  $MgH_2$  晶格产生一定程度的畸变,晶格畸变必然会引起体系局域原子间键强的变化。因此,为进一步评估空位缺陷对  $MgH_2$  体系解氢性能的影响,分别计算了完整  $Mg_{16}H_{32}$  超胞及含  $Mg$  空位缺陷  $Mg_{15}H_{32}$  晶胞中心位附近移去 H 原子所需消耗的能量,即 H 原子移去能<sup>[22]</sup>。由于在  $Mg_{16}H_{32}$  超胞及  $Mg_{15}H_{32}$  晶胞中,位于中心位的  $Mg_0$  原子或  $Mg$  空位周围第一近邻存在两类不等价的  $H_A$  与  $H_B$  原子,且其分别位于晶胞的(001)和(110)面,考虑位置差异对 H 原子解离能的影响,在计算时分别考察了两种体系单独解离出一个  $H_A$  或  $H_B$  原子以及同时解离出一个  $H_A$  与一个  $H_B$  原子( $H_A + H_B$ )所需要消耗的能量  $\Delta E$ ,计算公式如式(4),(5)<sup>[22]</sup> 所示:

$$\Delta E(Mg_{16}H_{32}) = E_{tot}(Mg_{16}H_{32-n}) + \frac{n}{2}E_{tot}(H_2) - E_{tot}(Mg_{16}H_{32}) \quad (4)$$

$$\Delta E(Mg_{15}H_{32}) = E_{tot}(Mg_{15}H_{32-n}) + \frac{n}{2}E_{tot}(H_2) - E_{tot}(Mg_{15}H_{32}) \quad (5)$$

式中: $E_{tot}(Mg_{16}H_{32-n})$ , $E_{tot}(Mg_{15}H_{32-n})$  分别代表完整  $Mg_{16}H_{32}$  超胞及含  $Mg$  空位缺陷  $Mg_{15}H_{32}$  晶胞解离出

$$\Delta H(Mg_{15}H_{32}) = \frac{1}{16}[E_{tot}(Mg_{15}H_{32}) - 15E_{tot}(Mg)_{solid} - 16E_{tot}(H_2)] \quad (3)$$

式中: $E_{tot}(H_2)$  为自由  $H_2$  分子的总能量,计算方法如下:将单个  $H_2$  分子放在一个空间群为 P1、晶胞大小为 1nm×1nm×1nm 的晶格中进行完全弛豫,能量计算结果为- 31. 5652eV。两种体系合金形成焓  $\Delta H$  的计算结果列于表 3。

由表 3 可见, $Mg_{16}H_{32}$  体系合金形成焓的计算值为- 62. 2971kJ·(mol·H<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>,与实验<sup>[23]</sup> 及他人计

$n$  个 H 原子后体系的总能量。H 原子移去能  $\Delta E$  的计算结果亦列于表 3。

由表 3 可见,对于  $Mg_{16}H_{32}$  体系而言,分别解离出单个  $H_A$  与  $H_B$  原子所需消耗的能量分别为 1. 5563eV 与 1. 5573eV,两者差别不大,仅为 0. 001eV;而同时解离出  $H_A$  与  $H_B$  原子所需消耗的能量则为 2. 0637eV。对于含  $Mg$  空位缺陷  $Mg_{15}H_{32}$  体系而言,分别解离出单个  $H_A$  与  $H_B$  原子以及同时解离出  $H_A$  与  $H_B$  原子所需消耗的能量均为负值,表明  $Mg$  空位缺陷的存在使体系解氢呈现为放热反应过程。由于在基态条件(0K)下,两种体系均未发现自由  $H_2$  分子形成,为检测在 0K 温度下体系解氢是否存在不可克服的能垒,进一步对完整  $Mg_{16}H_{32}$  及含  $Mg$  空位缺陷  $Mg_{15}H_{32}$  体系在更接近于实际工作温度(573K)条件下选取 NVT 正则系综进行了分子动力学模拟,发现在该温度下,两种不同体系中的  $d_{H_A-H_B}$  键长相对基态而言均有所缩短(见表 3)。对于完整  $Mg_{16}H_{32}$  超胞而言,体系中  $d_{H_A-H_B}$  键长变化不明显,仅缩短了 0. 0255nm;而对于含  $Mg$  空位缺陷  $Mg_{15}H_{32}$  晶胞而言,在分子动力学模拟结束后,可发现  $H_A$  与  $H_B$  原子间距离已缩短至 0. 0743nm,与自由  $H_2$  键长(0. 0741nm)<sup>[20]</sup> 已非常接近。对于储氢合金而言,一般情况下,体系吸氢时放热,解氢时吸热。而本工作含  $Mg$  空位缺陷  $Mg_{15}H_{32}$  体系解氢时却呈现放热,虽然其计算结果并非与实验现象相吻合,但其结果却能从一定程度上反映出空位缺陷对  $MgH_2$  体系的解氢能力具有非常显著的催化作用,使体系在

吸收较少、甚至不需吸收能量情况下也可实现解氢。

## 2.4 电子机制分析

为分析空位改善  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能的机理, 计算了完整  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  超胞与含 Mg 空位缺陷  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$  晶胞模型平均每个原子的总态及各原子的分波态密度, 如图 3 所示。对于完整  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  体系而言(见图 3(a)), 其总态密度主要分布在  $-42 \sim -40\text{eV}$ ,  $-7 \sim -1\text{eV}$  及  $3 \sim 7\text{eV}$  三个能量范围内, 其中, 在  $-7 \sim 0\text{eV}$  能量区间, 成键电子主要来自 H(s) 及少量 Mg(s) 与 Mg(p) 的贡献。当  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  超胞中心位产生 Mg 原子空位后, 体系总态密度的能量分布区间相对于完整  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  超胞并无明显改变, 仍主要分布在  $-42 \sim -40\text{eV}$ ,  $-7 \sim -1\text{eV}$  及  $3 \sim 7\text{eV}$  三个能量范围内(见图 3(b))。但进一步比较发现, 两种体系在不同能量区

间总态密度的峰值却发生了明显变化(见图 3(c), (d)), 即含 Mg 空位缺陷  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$  晶胞在相同能量区间的总态密度峰值均低于完整  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  超胞的对应值, 这意味着体系在费米能级以下的成键电子数因 Mg 空位的存在而随之减少; 此外, 还可发现, 相对于完整  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  体系而言, 含 Mg 空位缺陷  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$  体系在费米能级附近的能隙略微缩小(见图 3(c))。由于费米能级以下的成键电子数及费米能级附近能隙的宽窄均可用来表征晶体与团簇结构稳定性的高低, 即费米能级以下的成键电子数越多, 费米能级附近能隙越宽<sup>[25, 26]</sup>, 则晶体或团簇结构稳定性越高, 反之亦然。由此表明, Mg 空位缺陷得以改善  $\text{MgH}_2$  体系解氢性能的机理在于费米能级以下的成键电子数减少及费米能级附近能隙的变窄。

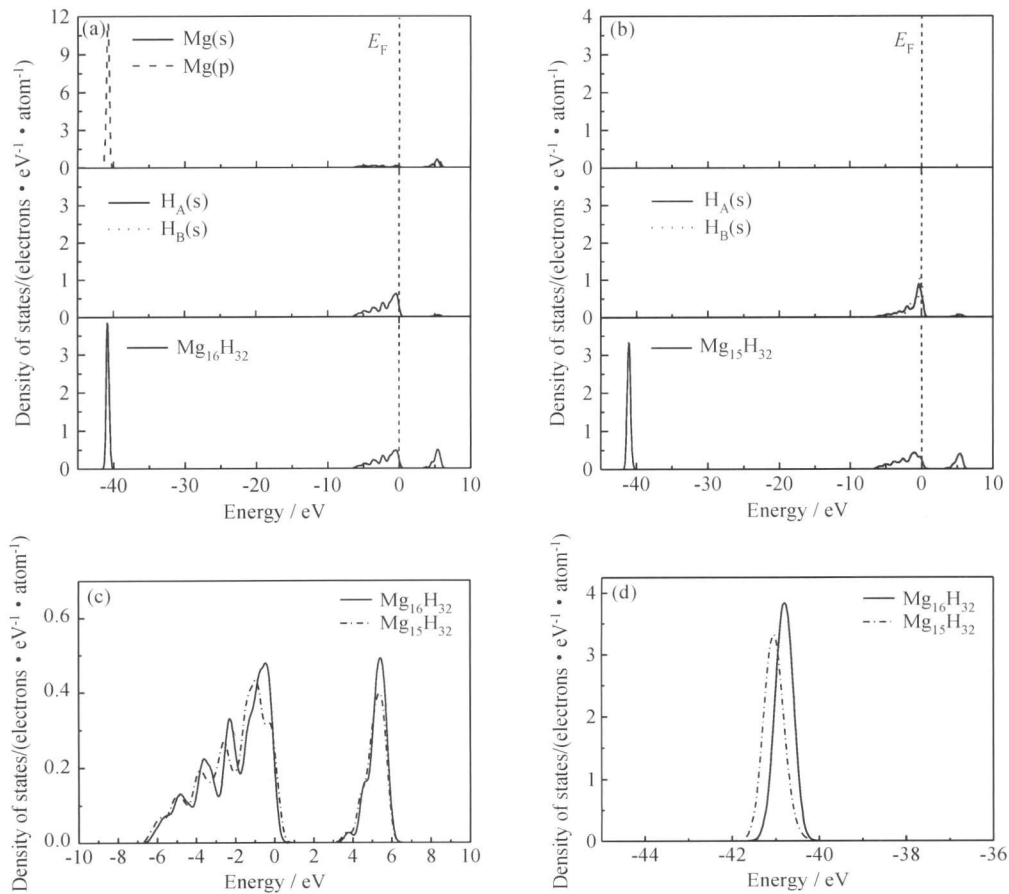


图 3  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  (a) 与  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$  (b) 体系的总态及分波态密度以及两者总态密度的比较(c), (d)

Fig. 3 The total and partial densities of states of  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  (a) and  $\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}$  (b) systems as well as the comparison of total densities of states of the two systems (c), (d)

## 3 结论

(1) 含 Mg 空位缺陷  $\text{MgH}_2$  几何构型计算结果表

明, Mg 空位的出现使得  $\text{MgH}_2$  晶胞发生收缩, 晶格产生一定程度的畸变。

(2) 空位形成能、合金形成焓、H 原子解离能及

分子动力学的计算与模拟结果表明,  $Mg$  空位缺陷可稳定存在于  $MgH_2$  体系, 且其出现极大地降低了  $MgH_2$  体系的结构稳定性, 显著提高了体系的解氢能力。

(3) 电子结构分析表明,  $Mg$  空位缺陷改善  $MgH_2$  体系解氢性能的机理在于含空位缺陷  $MgH_2$  体系相对于完整体系在费米能级以下成键电子数的减少以及费米能级附近能隙的变窄。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 陶占良, 彭博, 梁静, 等. 高密度储氢材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(7–8): 26–40.
- [3] DOMHEIM M, DOPPIU S, BARKHORDARIAN G, et al. Hydrogen storage in magnesium based hydrides and hydride composites[J]. Scripta Mater, 2007, 56(10): 841–846.
- [4] XIE L, LIU Y, ZHANG X Z, et al. Catalytic effect of Ni nanoparticles on the desorption kinetics of  $MgH_2$  nanoparticles[J]. J Alloys Comp, 2009, 482(1–2): 388–392.
- [5] HE Y P, FAN J G, ZHAO Y P. The role of differently distributed vanadium nanocatalyst in the hydrogen storage of magnesium nanostructures[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(9): 4162–4170.
- [6] MA L P, KANG X D, DAI H B, et al. Superior catalytic effect of  $TiF_3$  over  $TiCl_3$  in improving the hydrogen sorption kinetics of  $MgH_2$ : catalytic role of fluorine anion[J]. Acta Mater, 2009, 57(7): 2250–2258.
- [7] LI S, JENA P, AHUJA R. Dehydrogenation mechanism in catalyst activated  $MgH_2$ [J]. Phys Rev B, 2006, 74(13): 132106–132109.
- [8] WU Z G, ALLENDORF M D, GROSSMAN J C. Quantum monte carlo simulation of nanoscale  $MgH_2$  cluster thermodynamics[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(39): 13918–13919.
- [9] LI L L, PENG Bo, JI W Q, et al. Studies on the hydrogen storage of magnesium nanowires by density functional theory[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(7): 3007–3013.
- [10] DAI J H, SONG Y, YANG R. First principle study on hydrogen desorption from a metal ( $= Al, Ti, Mn, Ni$ ) doped  $MgH_2$  (110) surface[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(25): 11328–11334.
- [11] SAKINTUNA B, LAMARIE D F, HIRSCHER M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(9): 1121–1140.
- [12] BORTZ M, BERTHEVILLE B, BÖTTGER G, et al. Structure of the high pressure phase  $\gamma$ - $MgH_2$  by neutron powder diffraction[J]. J Alloys Comp, 1999, 287(1–2): 4–6.
- [13] LINDAN P L D, SEGALL M D, PROBERT M J, et al. First

principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14(11): 2717–2744.

- [14] 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.
- [15] VANDERBILT D. Soft self consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [16] 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(11): 7413–7421.
- [17] FRANCIS G P, PAYNE M C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations[J]. J Phys Condens Matter, 1990, 2(19): 4395–4404.
- [18] KITTEL C. Introduction to Solid State Physics[M]. New York: Wiley, 1986.
- [19] HOU Z F. First principles investigation of  $Mg(AlH_4)_2$  complex hydride[J]. J Power Sources, 2006, 159(1): 111–115.
- [20] FU KAI Y. The Metal Hydrogen System[M]. Berlin: Springer Verlag, 1993.
- [21] ZHANG J, ZHOU D W, HUANG Y N, et al. Study on  $H_2$  adsorption and dissociation properties on  $Mg(0001)$  surface[J]. Rare Metal Mater Eng, 2009, 38(9): 1518–1525.
- [22] ZHANG J, ZHOU D W, HE L P, et al. First principles investigation of  $Mg_2Ni$  phase and high/low temperature  $Mg_2NiH_4$  complex hydrides[J]. J Phys Chem Solids, 2009, 70(1): 32–39.
- [23] BOGDANOVÍČ B, BOHMHAMMEL K, CHRIST B, et al. Thermodynamic investigation of the magnesium hydrogen system[J]. J Alloys Comp, 1999, 282(1–2): 84–92.
- [24] 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(9): 094205–094215.
- [25] 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.
- [26] NYLEN J, GARCIA F J, MOSEL B D, et al. Structural relationships, phase stability and bonding of compounds  $PdSn_n$  ( $n=2, 3, 4$ ) [J]. Solid State Sci, 2004, 6(1): 147–155.

基金项目: 长沙理工大学人才引进基金(20091026); 长沙理工大学重点学科建设资助项目(08007)

收稿日期: 2010-09-25; 修订日期: 2011-03-22

作者简介: 张健(1980—), 男, 博士, 讲师, 主要从事汽车新能源材料方面研究工作, 联系地址: 湖南省长沙市雨花区万家丽南路2段960号, 长沙理工大学汽车与机械工程学院(410114), E-mail: zj4343@163.com