

TiFe合金电子结构与储氢性能的相关性研究*

Correlation Between Electronic Structure and Hydrogenation Properties of TiFe Hydrogen Storage Compound

李榜全^{1,2}, 菅晓玲¹, 张睿¹, 黄丹¹, 黄存可¹, 郭进^{1*}

Li Bangquan^{1,2}, Jian Xiaoling¹, Zhang Rui¹, Huang Dan¹, Huang Cunke¹, Guo Jin¹

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004; 2. 雁北师范学院物理系, 山西大同 037009)

(1. College of Physics Science and Technology, Guangxi Univ., Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Dept. of Physics, Yanbei Teachers College, Datong, Shanxi, 037009, China)

摘要: 利用电荷自洽离散变分 (SCC-DV- X_α) 电子结构计算方法, 计算 TiFe 储氢合金及其氢化物的电子结构, 分析电子结构与储氢性能的相关性。结果表明, 在 TiFe 合金氢化物中, H 原子进入八面体晶胞中, H 原子与 Fe 原子间成键作用明显比 H 原子与 Ti 原子间的成键作用强, 使晶胞体积主要沿晶格的 [110] 方向发生膨胀; TiFe 合金八面体晶胞中 Ti 原子与 Fe 原子间形成离域键, 在吸氢后成键作用有所增强, 使合金吸氢后的体积膨胀率较小, 这是其反复吸放氢过程不容易粉化的原因之一。

关键词: TiFe 合金 电子结构 氢化物

中图分类号: TG139.7 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)02-0123-04

Abstract The electronic structures of TiFe hydrogen storage alloy and its hydride were calculated by SCC-DV- X_α (Self-Consistent-Charge discrete variation) method, and the correlation between the electronic structures and hydrogen storage properties was discussed in view of the nature of chemical bond. The results show that hydrogen atom makes a strong bond with Fe atoms rather than with Ti atoms, which causes lattice expansion mostly along [110] direction while hydrogen occupies a central site of octahedron. In addition, the delocalized chemical bond formed among Fe atoms and Ti atoms in the unit cell is strengthened after absorbing hydrogen, it is the reason to cause a resistance to pulverization during absorbing and desorbing hydrogen repeatedly.

Key words TiFe alloy, electronic structure, hydride

TiFe 合金是 AB 型储氢合金的典型代表, 具有活化后在室温下能可逆吸放大量的氢, 吸放氢速度比较快, 平衡氢压在室温下只有几个大气压, 价格便宜, 资源丰富等优点; 但存在活化困难、抗杂质和抗中毒能

力差, 吸放氢过程有比较严重的滞后效应, 反复吸放氢后性能下降等缺点^[1,2]。为了改善 TiFe 合金储氢性能, 在实验上^[3,4]主要通过三元甚至多元合金化方法研究其储氢性能, 合金化使吸放氢平台压降低, 滞后效应减小, 活化性能得到了改善; 在理论上, H. Yukawa 等^[5]通过原子簇中原子间的键级研究合金化元素对 TiFe 基合金电子结构的影响, 发现合金中各组成元素间化学键性质决定了 TiFe 基合金氢化物的稳定性, T. Nambu 等^[6]根据原子间化学键性质研究了 CsCl 型结构的 TiX (X= Fe, Co, Ni) 的吸氢机

收稿日期: 2004-11-17

修回日期: 2004-12-07

作者简介: 李榜全 (1976-), 男, 山西人, 助教, 主要从事储氢合金研究。

* 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) 和广西大学科研重点资助项目 (2004ZD04)。

** 通讯联系人: 郭进, 教授, 博士。

理,发现 Ti和 X之间键级和其吸氢量之间存在一定的关系。通过对合金电子结构的研究能够全面考察储氢合金中各元素的作用机制,对储氢合金的研究设计有一定的指导作用。

Guo Jin等^[7,8]研究了稀土系储氢合金及其氢化物的电子结构与其吸氢性能的相关性,通过储氢合金中各原子间成键特征较好地解释了储氢合金性能优劣的原因。本文应用 SCC-DV-X_c方法研究 TiFe合金及其氢化物的电子结构与成键特征,并对 TiFe储氢合金性能和电子结构的相关性进行分析。

1 模型和方法

TiFe储氢合金是一种具有 CsCl型结构的储氢合金,空间群为 Pm3m,点阵常数 $a = 0.2976\text{nm}$ ^[9],每个晶胞含有 3个压扁的八面体空隙,每个八面体空隙又可划分为 4个变形的四面体空隙,而每个四面体空隙都由 2个 A原子和 2个 B原子组成,虽然 AB型储氢合金中四面体空隙较多,但氢只能部分占据四面体空隙。这主要是因为它受到 Shoemaker填充不相容规则限制,即 2个共面的四面体空隙不能同时被氢原子占据^[10]。进入 TiFe储氢合金晶体中的氢原子占据在体心立方晶格正八面体的中心,氢仅位于被 2个铁原子和 4个钛原子包围的正八面体中和正四面体中^[11]。

根据文献 [5],构造图 1的八面体结构,氢原子占据由 2个铁原子和 4个钛原子构成的八面体中心。计算中,采用冻壳层模型,各原子外壳层电子组态分别为, Ti $3s^2 3p^6 3d^4 4s^2 4p^0$; Fe $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^0$,原子簇模型晶胞参数参考文献 [9],取 $a = 0.2976\text{nm}$,并忽略 TiFe合金吸氢后体积膨胀和变形。电荷自洽离散变分法的具体方法参考文献 [12]

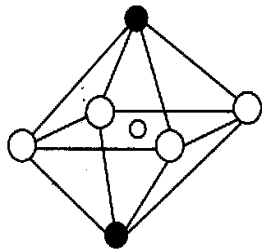


图 1 计算所用原子簇模型

Fig. 1 Cluster model used in the calculation

○: Ti ●: Fe ○: H

2 结果与分析

目前开发的储氢合金基本上是将放热型金属与吸热型金属组合在一起,使合金具有在一定条件下能可逆地吸放氢的能力。放热型金属容易与氢发生反

应,能大量吸氢形成稳定的氢化物,同时放出大量的热;而吸热型金属,不容易与氢发生反应,难于形成稳定的氢化物。单质元素 Ti属于放热型金属,它能和 H之间能形成很强的化学键,容易生成稳定的氢化物,而 Fe则为吸热型金属,为难于生成氢化物的元素。在 TiFe合金吸氢后,Ti、Fe与 H原子的作用明显与单质元素不同。图 2和图 3分别为吸氢后 TiFe合金八面体晶胞中包含 Ti、Fe、H的原子平面的电荷等密度分布。

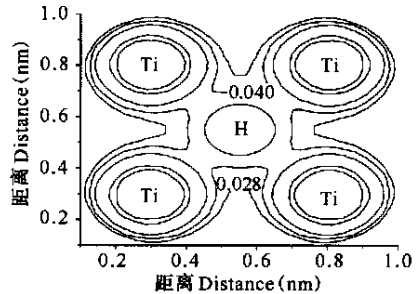


图 2 TiFe氢化物晶胞八面体中含 Ti原子的电荷等密度分布

Fig. 2 Contour map of the electron density distributions in TiFe hydride

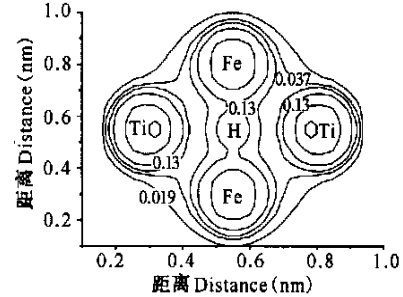


图 3 TiFe氢化物晶胞八面体中含 Fe原子的电荷等密度分布

Fig. 3 Contour map of the electron density distributions in TiFe hydride

从图 2和图 3可知: H原子的电荷密度分布与 Fe原子的电荷密度分布有明显重叠,与 Ti原子的电荷密度分布没有重叠趋向,表明在 TiFe合金的氢化物中, H原子与 Fe原子有较强成键作用,而与 Ti原子成键作用则相对较弱。TiFe合金吸氢后生成热约为 $-23.0\text{kJ/mol} \cdot \text{H}_2$,而单质元素 Ti原子形成氢化物的生成热约为 $-125\text{kJ/mol} \cdot \text{H}_2$ ^[13],这说明 TiFe氢化物中 H原子与 Fe原子成键作用比单质元素 Ti原子和 H原子的成键作用弱很多,正是这种相对较弱的成键作用,储氢合金在一定条件下能可逆吸放氢。可见在 TiFe合金中,过渡族金属 Fe原子对氢化物的分解起到了催化作用,调节了氢化物的分解压和生成热。对于 LaNi₅储氢合金,也有类似的结果^[14]。

从表 1中 TiFe合金及其氢化物各原子轨道电荷

表 1 TiFe和 TiFeH各原子轨道的电荷分布

Table 1 The charge population in atomic orbits of TiFe and TiFeH

原子轨道 Atomic orbits	Ti Fe(电子数 Electron number)		Ti FeH(电子数 Electron number)		
	Fe	Ti	H	Fe	Ti
1s	1. 30237				
3s	2. 00341	2. 02293		2. 00289	2. 01027
3p	6. 00725	6. 01957		6. 00793	5. 99779
3d	6. 50026	2. 33101		6. 39071	2. 31620
4s	1. 28843	1. 25188		1. 32422	1. 33762
4p	0. 47791	0. 23599		0. 44626	0. 17653

分布发现: Fe 3d 4s 4p轨道, Ti 3d 4s 4p轨道吸氢前后有较大的电荷转移,说明在 TiFe氢化物中, Fe原子参与成键的主要轨道为 3d 4s和 4p轨道,根据态密度分布(图 4和图 5)可知:在费米能级以下的成键区, Fe 3d轨道分波态密度与 H 1s轨道分波态密度有重叠,表明 Fe 3d和 H 1s轨道之间有成键作用;同样在费米能级以下成键区, Fe原子的 4s 4p轨道与 H原子的 1s轨道也有成键作用.由此可知,在图 2中, H原子的电荷密度分布与 Fe原子的电荷密度分布的重叠,主要是 H 1s轨道和 Fe原子的 3d 4s和 4p轨道离域杂化形成的,从图 4和图 5分波态密度分析知道 H-Fe原子间的成键作用比较弱,有利于把氢释放出来,实现在一定条件下可逆吸放氢.

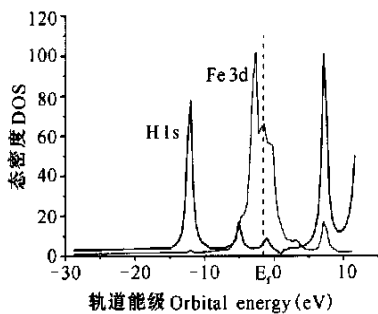


图 4 TiFe合金氢化物的 H 1s和 Fe 3d轨道分波态密度
Fig. 4 1s-type of H and 3d-type of Fe DOS in TiFe

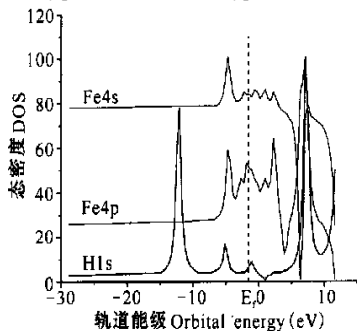


图 5 TiFe合金氢化物的 H 1s Fe 4s Fe 4p轨道分波态密度
密度

Fig. 5 1s-type of H and 4s-type, 4p-type of Fe DOS in TiFe hydride

实验上 TiFe储氢合金吸氢后,沿晶格的 [110]方向发生膨胀^[15],并且在氢化过程中, Ti-Ti原子之间膨胀较大, Ti-Fe原子之间膨胀不明显^[16]。图 2和图 3电荷等密度分布中,由于 Fe原子和 H原子有成键作用, Ti原子和 H原子成键作用不明显,晶胞膨胀主要发生在 Ti原子与 Ti原子之间,而沿晶格的 [110]方向 Ti-Ti原子之间作用力最弱,使 TiFe吸氢后合金体积主要沿晶格的 [110]方向发生膨胀,并且 Ti-Ti原子之间膨胀大于 Ti-Fe原子之间膨胀.

LaNi₅合金吸氢时,金属晶格体积发生急剧膨胀而产生无数微细裂纹,脱氢时,体积收缩,反复吸氢-脱氢,合金便会粉末化.在吸放氢过程中, TiFe合金体积膨胀率 β 相最大为 13.7%, γ 相最大为 17.4%^[17],文献 [13]中 LaNi₅合金体积膨胀率为 23.5%,文献 [11]中, TiFe合金和 LaNi₅合金体积膨胀率分别为 14%和 25%,可见 TiFe合金吸氢后体积膨胀率相对较小. LaNi₅储氢合金八面体晶胞中 La与 Ni成键作用在吸氢后被减弱是造成储氢合金多次吸放氢后出现粉化的原因之一^[7].对于 TiFe合金,分析各原子分波态密度图可知: Ti 3d和 Fe 3d轨道的分波态密度吸氢前后分布变化不大,在文中图 6图 7图 8图 9分别列出 Ti 4s Fe 4s Ti 4p和 Fe 4p轨道吸氢前后分波态密度, Ti 4s和 Fe 4s以及 Ti 4p和 Fe 4p轨道分波态密度费米能级以下成键区成键峰在吸氢后有所增强,因此,相对 LaNi₅合金, TiFe合金八面体晶胞中 Ti原子和 Fe原子间形成的离域键,在合金吸氢后成键作用略微增强,并没有出现 LaNi₅合金吸氢后八面体晶胞中 La原子与 Ni原子成键作用被明显减弱的情况,使 TiFe合金吸氢过程体积膨胀率较小,是反复吸放氢过程不容易粉化的原因之一.

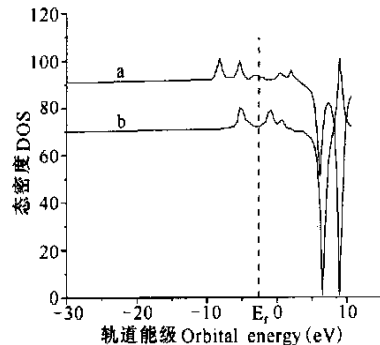


图 6 TiFe合金的 Ti 4s(a)和 Fe 4s(b)轨道分波态密度
Fig. 6 4s-type DOS of Ti(a), 4s-type DOS of Fe(b) in TiFe

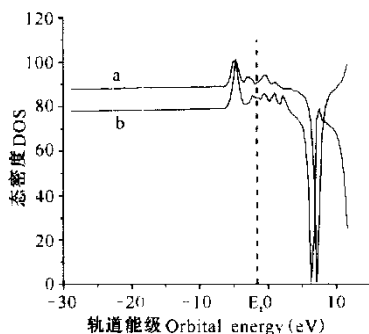


图 7 TiFe合金氢化物的 Ti 4s(a)和 Fe 4s(b)轨道分波态密度

Fig. 7 4s-type DOS of Ti(a), 4s-type DOS of Fe (b) in TiFe hydride

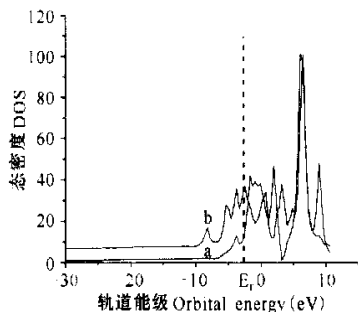


图 8 TiFe合金的 Ti 4p(a)和 Fe 4p(b)轨道分波态密度

Fig. 8 4p-type DOS of Ti(a), 4p-type DOS of Fe (b) in TiFe

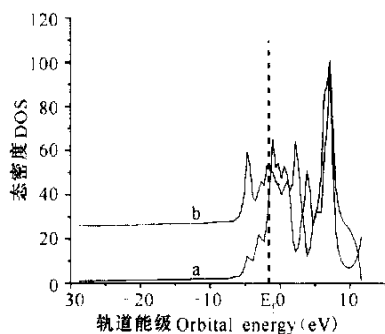


图 9 TiFe合金氢化物的 Ti 4p(a)和 Fe 4p(b)轨道分波态密度

Fig. 9 4p-type DOS of Ti(a), 4p-type DOS of Fe (b) in TiFe hydride

3 结论

(1)在 TiFe氢化物中, H 1s轨道与 Fe 3d 4s 4p轨道有成键作用,使 H原子与 Fe原子间成键作用比 H原子与 Ti原子间的成键作用强,但这一成键作用比较弱,使储氢合金在一定条件能可逆吸放氢。

(2)由于 H原子与 Fe原子之间有成键作用, H原子进入 TiFe合金八面体晶胞中,主要是在 Ti原子和 Ti原子之间发生膨胀,晶胞体积主要沿晶格的 [110]方向发生膨胀。

(3) TiFe合金八面体晶胞中, Ti原子与 Fe原子作用形成离域键,在吸氢后成键作用加强,使 TiFe合金吸氢后体积膨胀率较小,是其反复吸放氢过程不容易粉化的原因之一。

参考文献:

- [1] 郑庆元,余守志,彭亦如,等.储氢合金的开发与研究进展 [J].河南科学, 1998, 16(4): 422-428.
- [2] 马建新,王新华,葛红卫,等. FeTi系储氢合金的研究进展 [J].材料科学与工程, 1999, 17(1): 65-69.
- [3] Mintz M H, Vaknin S, Biderman S, et al. Hydrides of ternary $TiFe_xM_{1-x}$ ($M = Cr, Mn, Co, Ni$) intermetallics [J]. J Apply phys, 1981, 52(1): 463-467.
- [4] Oguro K, Osumi Y, Suzuki H, et al. Hydrogen storage properties of $TiFe_{1-x}Ni_xM_2$ alloys [J]. Journal of the Less-Common Metals, 1983, 89: 275-279.
- [5] Yukawa H, Takahashi Y, Morinaga M. Electronic structures of hydrogen storage compound TiFe [J]. Computational Materials Science, 1999, 14: 291-294.
- [6] Nambu T, Ezaki H, Yukawa H, et al. Electronic structure and hydriding property of titanium compounds with CsCl-type structure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293-295: 213-216.
- [7] Guo Jin, Huang Li. A study on the correlation between electronic structures of $RENi_5$ and their hydrides and hydrogen absorption properties [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001, 62: 2055-2058.
- [8] 韦文楼,郭进,邓文,等. $LaNi_5$ 合金电极性能与其电子结构的相关性 [J].中国有色金属学报, 2002, 12(3): 501-504.
- [9] Franz Reindinger, James F Lynch, James J Reilly. An X-ray diffraction examination of the FeTi-H₂ system [J]. J Phys F Met Phys, 1982, 12: 49-55.
- [10] 郑元庆,余守志,侯玉杰,等.储氢合金的晶体结构和性能研究 [J].河南科学, 1997, 15(2): 149-153.
- [11] 大角泰章著.金属氢化物的性质与应用 [M].吴永宽,苗艳秋译.北京:化学工业出版社, 1990. 72, 302.
- [12] 肖慎修,孙泽民,刘洪霖,等.量子化学中的离散变分 X方法及其计算程序 [M].成都:四川大学出版社, 1986. 121-127.
- [13] 胡子龙.储氢材料 [M].北京:化学工业出版社, 2002. 52, 63.
- [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.
- [15] Gupta M. Electronic properties of intermetallic transition metal hydrides [J]. Journal of Less-Common Metals, 1982, 88: 221-230.
- [16] Fischer P, Schefer J, Yvon K, et al. Orthorhombic structure of γ -TiFeD₂ [J]. Journal of the Less-Common Metals, 1987, 129: 39-45.
- [17] Schober T, Schafer W. Transmission electron microscopy and neutron diffraction studies of FeTi-H(D) [J]. Journal of the Less-Common Metals, 1980, 74: 23-31.

(责任编辑: 邓大玉)