

替代元素影响 Mg_2Ni 合金吸放氢动力学性能研究*

Effects of Substitute Elements on Hydrogen Storage Properties of Mg_2Ni Alloy

许灵艳, 韦银燕, 陈晓伟, 蒋 龙, 蒋卫卿, 黎光旭, 郭 进**

XU Ling-yan, WEI Yin-yan, CHEN Xiao-wei, JIANG Long, JIANG Wei-qing, LI Guang-xu, GUO Jin

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

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

摘要: 采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波赝势(PW-PP)方法, 计算 $Mg_2Ni_xM_{(1-x)}$ ($0 < x \leq 1$)合金及氢化物 $Mg_2Ni_{0.75}M_{0.25}H_4$ ($M = Ni, Cu, Mn$)的晶体结构, 生成焓和电子结构, 研究替代元素(Cu, Mn)对 Mg_2Ni 氢化物稳定性的影响。Cu, Mn取代使合金晶胞体积变大, 合金晶胞体积的大小跟取代原子半径大小成正比, 随着合金晶胞体积的增大, 氢化物有不稳定的倾向。元素替代可以有效降低氢化物生成焓绝对值的大小, 使得氢化物的稳定性降低, 其中Cu元素的效果是最明显的。氢化物中H-Ni的相互作用强度是决定氢化物稳定性的主要因素, 替代元素正是通过减弱H-Ni键强来改善合金的吸放氢动力学性能。

关键词: 合金 Mg_2Ni 合金 贮氢性能 电子结构

中图分类号: TG139.7 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)01-0055-05

Abstract The electronic structures and formation enthalpies of $Mg_2Ni_xM_{(1-x)}$ ($0 < x \leq 1$) alloys and $Mg_2Ni_{0.75}M_{0.25}H_4$ ($M = Ni, Cu, Mn$) hydrides are investigated by using Plane-wave pseudo-potential method based on density function theory. The effects of substitute elements (Cu and Mn) on the stabilities of hydrides are studied. The substitutions of Cu and Mn increase the cell volumes of alloys, which vary directly proportional to the atomic radius of the substitute elements. With the increase of the cell volumes of alloys, the hydrides tend to be instability. Elements substitutions can effectively reduce the absolute values of formation enthalpies of the hydrides, which reduces the stabilities of hydrides, the substitution of Cu has produced an obvious result. The interactions of H-Ni in hydrides play a dominant role in the stabilities of hydrides, while the substitute elements just try to improve the hydrogen-adsorption and desorption properties by reducing the intensities of H-Ni interactions.

Key words alloy, Mg_2Ni alloy, hydrogen-storage property, electronic structure

贮氢合金作为一种新型的功能材料和能源材料, 是氢气存储与运输的重要载体, 已经呈现出广阔的发展前景。 A_2B 型 Mg_2Ni 贮氢合金以其贮氢量(3.6%, 质量分数)高, 理论放电容量(999mAh/g)高, 价格低廉, 资源丰富等优点, 被认为是最具有潜力的贮氢合金之一^[1]。但是 Mg_2Ni 贮氢合金吸放氢条件高, 速度慢, 耐腐蚀能力差, 充放氢过程中有粉

化, 影响了储氢容量和动力学性能等, 这些缺点使该合金在实际中不能得到广泛应用。

元素取代法是改善 Mg_2Ni 贮氢合金贮氢性能的主要方法, 目前已经有较多关于部分取代Mg或Ni来提高合金贮氢性能使其能在实际中应用的研究。例如: A. Gasiorowski等^[2]通过机械合金化合成纳米结构 $Mg_{2-x}M_xNi$ ($M = Mn, Al$)合金, 发现该合金在室温下很容易放电, 而且放电容量跟 Mg_2Ni 相比有很大提高。理论上, 已经有不少学者研究 Mg_2Ni 合金及氢化物的电子结构和成键特征, 例如: 马树元等^[3]应用第一原理研究 Mg_2Ni 合金及其氢化物的电子结构及成键特性; Takahashi等^[4]利用DV-X α

收稿日期: 2008-07-09

作者简介: 许灵艳(1983-), 女, 硕士, 主要从事贮氢合金研究。

* 国家自然科学基金项目(50861003), 广西科学基金项目(桂科自0728028), 广西大学科研重点项目(2004ZD04), 广西教育厅科研项目(桂教科研[2006]26-8), 广西研究生教育创新计划资助项目资助。

** 通讯作者: guojin@gxu.edu.cn

法研究 V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 部分取代 Ni 对 Mg_2Ni 氢化物电子结构的影响,从微观上分析取代以后合金贮氢性能得到提高的原因 本文基于密度泛函理论,利用平面波赝势方法研究不同替代元素对 Mg_2Ni 合金放氢动力学性能的影响

1 计算方法与模型

1.1 计算方法

计算采用 CASTEP (cambridge serial total energy package) 总能计算软件包。CASTEP 是基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法^[5],采用周期性边界条件,晶体波函数由平面波基组展开。计算时,将晶体多电子方程转化为单电子 Kohn-Sham 方程,选择广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE (Perdew Burke Ernzerhof) 泛函^[6]来描述交换能。计算中,平面波截止能取 340eV, Mg_2Ni 及其替代合金 Brillouin 区的 K 点取为 $6 \times 6 \times 2$, Mg_2NiH_6 及其替代氢化物 Brillouin 区的 K 点取为 $4 \times 4 \times 2$ 各原子的原子轨道分别取为 $Mg-2p^6 3s^2$, $Ni-3d^8 4s^2$, $Cu-3d^{10} 4s^1$, $Mn-3d^5 4s^2$, $Ti-3d^2 4s^2$, $H-1s$ 结构优化结束时,总体能量收敛到 $2 \times 10^{-4} eV \cdot atom^{-1}$, 每个原子上的力低于 $0.5 eV \cdot nm^{-1}$, 公差偏移为 $6.5 \times 10^{-3} nm$, 应力偏差为 0.1GPa, 自洽精度为 $6.4 \times 10^{-6} eV \cdot atom^{-1}$ 。

氢化物 $Mg_8Ni_3M_3H_6$ ($M = Ni, Cu, Mn$) 的生成焓 ΔH 计算采用下列表达式^[7-9]:

$$\Delta H(Mg_2NiH_4) = \frac{1}{2} E(Mg_2NiH_4) -$$

$$\frac{1}{2} E(Mg_2Ni) - E(H_2),$$

$$\Delta H(Mg_2Ni_{0.75}M_{0.25}H_4) =$$

$$\frac{1}{8} [E(Mg_8Ni_3M_3H_6) - E(Mg_8Ni_3M) - 8E(H_2)],$$

式中, $M = Cu, Mn$; E 是单位晶胞平衡状态的总能, 氢分子的能量计算采用了 $a = 10 \text{ \AA}$ 的简单立方模型, 能量计算结果 $E = -31.5784 eV$, 与文献 [10] 计算值 $22.320 Ry (-31.565 eV)$ 很接近。式中 $E(Mg_8Ni_3M)$ 由 $E(Mg_{12}Ni_5M)$ 及 $2E(Mg_2Ni)$ 得到。

1.2 晶体结构与模型

Mg_2Ni 晶体为六方结构, 其空间群为 $P6222$ 吸氢后, 首先形成 $Mg_2NiH_{0.3}$, $Mg_2NiH_{0.3}$ 在结构上与 Mg_2Ni 一致。在较高的温度和压强下, Mg_2Ni 与氢反应生成 Mg_2NiH_4 , 其结构发生变化。低温相 Mg_2NiH_4 (LT- Mg_2NiH_4) 为单斜晶体, 空间群为 $C12/C1$

建立模型时所采用的 Mg_2Ni 的数据, 空间群是 $P6222$; 晶格常数是 $a = 5.205 \text{ \AA}$, $b = 5.205 \text{ \AA}$, $c = 13.236 \text{ \AA}$; 原子坐标是 $Mg_1(6f) = (0.5, 0, 0.1187)$, $Mg_2(6i) = (0.162, 0.324, 0)$, $Ni_1(3b) = (0, 0, 0.5)$, $Ni_2(3d) = (0.5, 0, 0.5)$ 。晶胞单位为 $Mg_{12}Ni_6$, 先对晶胞 $Mg_{12}Ni_6$ 进行结构优化, 选取优化以后的晶胞 $Mg_{12}Ni_6$, 分别用 Cu, Mn 取代其中的一个 $Ni(3b)$ (取代 $Ni_1(3b)$, $Ni_2(3d)$ 两个位置, 计算结果差别不明显), 建立 $Mg_{12}Ni_5Cu$, $Mg_{12}Ni_5Mn$, Mg_2Ni 晶胞结构如图 1 所示。

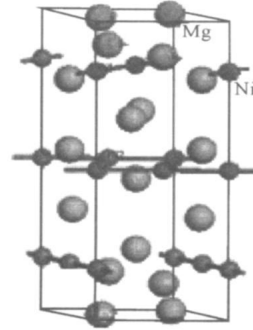


图 1 Mg_2Ni 的晶胞模型

Fig. 1 Cell model of Mg_2Ni

LT- Mg_2NiH_4 晶格常数 a , b 和 c 分别取为

14.343 \AA , 6.4038 \AA 和 6.4830 \AA ^[7]。LT- Mg_2NiH_4 计算所用晶胞单位为 $Mg_{16}Ni_8H_{24}$, $Mg_{16}Ni_8H_{24}$ 晶胞中含有 16 个 Mg 原子, 8 个 Ni 原子和 32 个 H 原子, 晶体中 Mg 有 3 个不等效的位置坐标, 8 个 Ni 的位置是等效的。先对晶胞进行结构优化, 优化时化为原胞 $Mg_8Ni_4H_6$, 对称性取 $P1$, 选取优化以后的原胞 $Mg_8Ni_4H_6$ 为单位晶胞, 分别用 1 个 Cu 原子, Mn 原子取代晶胞间的 1 个 Ni 原子, 建立 $Mg_8Ni_3CuH_6$, $Mg_8Ni_3MnH_6$ 晶胞结构。 Mg_2NiH_4 晶胞及原胞结构如图 2 所示。

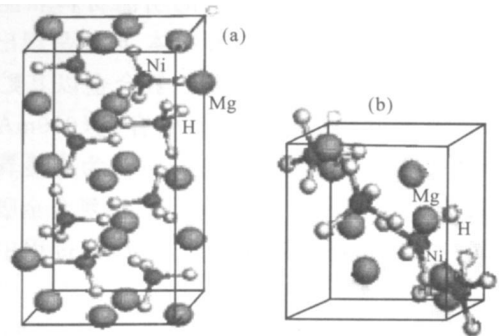


图 2 Mg_2NiH_4 的晶胞模型 (a) 和原胞模型 (b)

Fig. 2 Cell model (a) and primitive cell model (b) of Mg_2NiH_4

2 计算结果与分析

2.1 结构优化计算结果

对晶胞 $Mg_{12}Ni_6$, $Mg_{12}Ni_5Cu$, $Mg_{12}Ni_5Mn$ 进行结构优化的结果如表 1 所示。

表 1 $Mg_{12}Ni_6$ 及 $Mg_{12}Ni_5Cu$, $Mg_{12}Ni_5Mn$ 的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of $Mg_{12}Ni_6$, $Mg_{12}Ni_5Cu$ and $Mg_{12}Ni_5Mn$

晶格常数 Lattice constant	$Mg_{12}Ni_6$		$Mg_{12}Ni_5Cu$	$Mg_{12}Ni_5Mn$
	优化前 No-optimized	优化后 Optimized		
a	5.205Å	5.228Å	5.166Å	5.114Å
b	5.205Å	5.228Å	5.242Å	5.268Å
c	13.236Å	13.243Å	13.394Å	13.375Å
体积 Volume	310.548Å ³	313.405Å ³	315.617Å ³	314.547Å ³

表 1 结果显示,对 $Mg_{12}Ni_6$ 优化后 a 轴, b 轴和 c 轴均有所伸长,晶胞体积略有增大;对于 $Mg_{12}Ni_5M$, 优化以后 a 轴变短, b 轴, c 轴都有所伸长,晶胞体积都变大。晶胞体积是随着取代原子半径大小的变化而变化的,替代原子半径大小排列如下: $Cu > Mn > Ni$, 而计算得到的所对应的原胞体积大小排列如下: $Mg_{12}Ni_5Cu > Mg_{12}Ni_5Mn > Mg_{12}Ni_6$, 大原子取代小原子引起晶胞体积增大,这跟 Yang 等^[11]对 Cu , Mn 和 Ni 实验的结果相符合,也进一步验证了该实验预测(测量)的正确性,即:实验中不同的取代元素在晶胞中占据的位置是相同的。

对于 $Mg_8Ni_{1-x}M_x$, 表 2 结果显示, $Mg_8Ni_4H_6$ 结构优化以后晶格常数和晶胞体积都增大了,元素取代以后, $Mg_8Ni_3CuH_6$ 优化得到的晶胞体积变得更大,由于 Cu 原子大于 Ni 原子半径,大原子取代小原子引起晶胞体积变大,但是对于 $Mg_8Ni_3MnH_6$, Mn 原子大于 Ni 原子, $Mg_8Ni_3MnH_6$ 晶胞体积却变小了,这可能是由于优化以后 $Mg_8Ni_3MnH_6$ 相对于其他合金的 T , U , V 均有较大的偏转,可见 $Mg_8Ni_3MnH_6$ 晶胞发生较大的形变,这可能是使得晶胞体积变小的主要原因。

表 2 $Mg_8Ni_3MH_6$ ($M= Ni, Cu, Mn$) 的晶胞常数

Table 2 Cell parameters of $Mg_8Ni_3MH_6$ ($M= Ni, Cu, Mn$)

晶格常数 Lattice constant	$Mg_8Ni_4H_6$		$Mg_8Ni_3CuH_6$	$Mg_8Ni_3MnH_6$
	优化前 No-optimized	优化后 Optimized		
a	7.854Å	7.884Å	7.757Å	8.096Å
b	7.854Å	7.884Å	7.827Å	7.895Å
c	6.483Å	6.527Å	6.641Å	6.404Å
α	111.37°	111.15°	108.67°	108.45°
β	111.37°	111.15°	108.92°	113.66°
γ	48.12°	48.04°	48.24°	46.55°
体积 Volume	272.996Å ³	277.159Å ³	281.395Å ³	271.648Å ³

2.2 合金及其氢化物的生成焓

表 3 结果显示, $Mg_2Ni_{0.75}M_{0.25}$ ($M= Ni, Cu, Mn$) 氢化物的生成焓计算值和实验值接近,并且从计算结果可以看出, Cu , Mn 分别替代 Mg_2NiH_4 中的 1 个 Ni 原子,氢化物生成焓的绝对值分别减小 21.23kJ/mol 和 2.94kJ/mol,这与实验测量的变化趋势相一致。Takahashi 等^[14]利用 DV- $\chi\alpha$ 方法计算 V , Cr , Fe , Co , Ni , Cu , Zn 取代 Ni 后生成焓的改变量,也得到 $Mg_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}$ 生成焓的绝对值在所有的合金中是最小的。因此,元素替代可以有效降低生成焓绝对值的大小,即降低合金氢化物的稳定性,提高合金可逆吸放氢的动力学性能。在所研究的元素当中, Cu 元素所产生的效果是最明显的。

生成焓对氢化物的平台氢压有重要影响。由 Van t Hoff 关系式^[12]可知,在一定温度下氢化物的平台氢压随其生成焓绝对值(生成焓为负值)减小而升高。根据已经分析得出的,在减小氢化物生成焓绝对值的效果上, Cu 的作用要明显大于 Mn 的作用,可以推测出 Cu 的取代会明显增大 Mg_2Ni 合金的平台氢压, Mn 的取代对 Mg_2Ni 合金平台氢压的影响较小,这与实验测定的结果相一致^[11, 13]。

表 3 $Mg_2Ni_3MH_6$ ($M= Ni, Cu, Mn$) 生成焓的计算值和实验值
Table 3 Calculated and experimental formation enthalpies of $Mg_2Ni_3MH_6$ ($M= Ni, Cu, Mn$)

合金 Alloy	理论值 Calculated (kJ/mol)	实验值 Experimental (kJ/mol)
Mg_2NiH_4	-68.54	-64.5
$Mg_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}H_4$	-47.31	-53.1 ^[14] (-58.3 ^[15])
$Mg_2Ni_{0.75}Mn_{0.25}H_4$	-65.60	-58 ^[11]

2.3 电子结构及氢化物稳定性的关系

图 3 (a) 结果显示, $Mg_8Ni_4H_6$ 的 Fermi 能级已转换至 0 位置(下同); $Mg_8Ni_4H_6$ 总态密度的费米能以下有几个主峰,主要是 Ni 的 p , d 电子, $Mg1$, $Mg2$, $Mg3$ 的 s , p 电子,以及 $H1$, $H2$, $H3$, $H4$ 的 s 电子的贡献。比较各分波态密度, Ni 的 p , d 电子和 $H1$, $H2$, $H3$, $H4$ 的 s 电子有较大的重叠, Ni 的 p , d 电子和 $H1$, $H2$, $H3$, $H4$ 的 s 电子成键较强(之间存在较强的 sp 杂化作用), Ni 的 s 轨道与 H 的 s 轨道主要在费米能级以下的 $-9eV \sim -5eV$ 区域成键,而 Ni 的 p , d 轨道与 H 的 s 轨道主要在费米能级以下的 $-5eV \sim -3eV$ 及 $-2eV \sim 0eV$ 区域成键, Ni 各个轨道原子与 H 原子在费米能附近有较强的作用。从电子布居分布也可以看出 $H-Ni$ 键有较强的作用, Ni 原子轨道和 H 原子轨道在成键区存在较强的 $s-p-d$ 杂化作用^[3]。这是造成 $Mg_8Ni_4H_6$ 比较稳定,放

氢困难的主要原因。

图 3 (b) 结果显示, $Mg_8Ni_3CuH_6$ 的总态密度明显向负方向移动了, 这主要是由于 Cu 原子的取代, 使得 Ni, Mg 和 H 原子的分波态密度都向负方向移动, 而且各分波态密度值都有所减小, 同时 Mg 原子费米能级以上分波态密度变窄, 使得费米能级以上总态密度也变窄。 $Mg_8Ni_3CuH_6$ 总态密度低于费米能级处的态密度峰值变小, 这主要是因为 Ni 原子的成键峰减小减弱, 导致 Ni-H 成键作用变弱。另外, $Mg_8Ni_3CuH_6$ 总态密度 - 3eV 左右处有了态密度分布, 这主要是 Cu 原子 s, d 轨道的贡献。

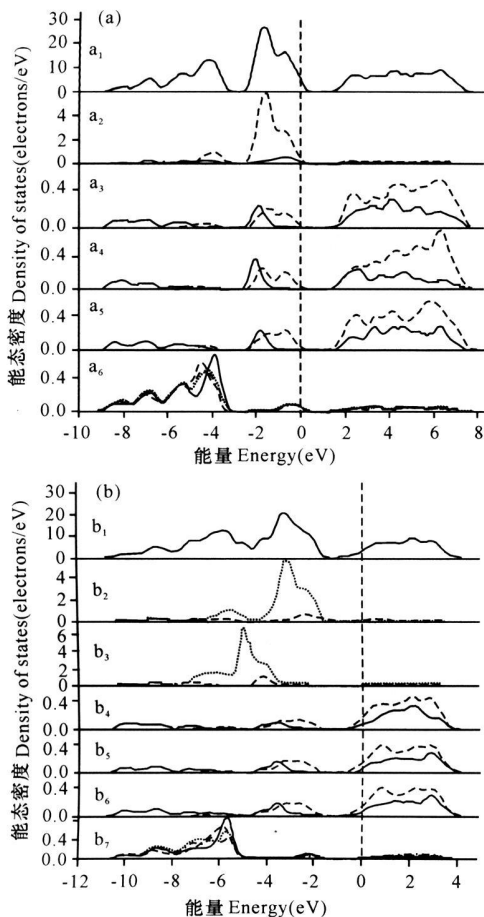


图 3 总态密度与分波态密度

Fig. 3 Diagrams of total and partial density of state

(a) $Mg_8Ni_4H_6$; (b) $Mg_8Ni_3CuH_6$. a_1, b_1 : — Total; a_2, b_2 : — Ni p, — Ni s, ····· Ni d; a_3, b_3 : — Mg1 s, — Mg1 p; b_4 : — Cu s, — Cu p, ····· Cu d; a_4, b_4 : — Mg2 s, — Mg2 p; a_5, b_5 : — Mg3 s, — Mg3 p; a_6, b_6 : — H1 s, — H2 s, ····· H3 s, - - - H4 s.

$Mg_8Ni_3MnH_6$ 总态密度相对 $Mg_8Ni_4H_6$ 总态密度图变化不大, 主要是总态密度稍低于费米能级处的态密度值变小了, 这是因为 Ni 和 H 原子在该处成键作用变弱了。

从表 4 的 $Mg_8Ni_4H_6$ 原子间电荷布居可以看出, H-Ni 电荷布居较大, 键长较短, Ni 原子和 H 原子之间存在较强的相互作用。H-Ni 键长小于 Mg-H, Mg-Ni, 可以把 Ni 与周围的 4 个 H 原子视为 NiH₄ 单元。Myers 等^[16]用 LDA minimum energy 方法计算得到的键长: H1-Ni 为 1.579 Å, H2-Ni 为 1.553 Å, H3-Ni 为 1.565 Å, H4-Ni 为 1.537 Å; Soubeyrou 等^[16]测得的实验值: H1-Ni 为 1.572 Å, H2-Ni 为 1.524 Å, H3-Ni 为 1.538 Å, H4-Ni 为 1.519 Å。本文的计算结果与 LDA minimum energy 方法得到结果的偏差小于 1.63%, 与文献 Soubeyrou 实验值的偏差小于 2.84%。 $Mg_8Ni_4H_6$ 中 H-Mg, Mg-Ni, H-H 电荷布局小, 键长较长, 相互作用较弱。 Mg_2NiH_8 中, H-Ni 键较强, 因而造成 Mg_2NiH_8 放氢动力学性能较差。

表 4 $Mg_8Ni_4H_6$ 原子间电荷布居数 (BO) 及键长 (BL)

键型	Bond type	BO	BL (Å)
H1-Ni		0.85	1.5872
H2-Ni		1.06	1.5670
H3-Ni		0.98	1.5734
H4-Ni		1.10	1.5621
H2-Mg1		-0.21	2.0803
H1-Mg1		-0.09	2.2338
H1-Mg2		-0.13	2.1484
H4-Mg2		-0.19	2.1803
Mg1-Ni		-0.07	2.6476
Mg2-Ni		-0.01	2.6712
Mg3-Ni		-0.17	2.6933
H1-H2		-0.05	2.5664
H1-H3		-0.02	2.6785

从表 5 结果可以看出, $Mg_8Ni_3MH_6$ (M = Ni, Cu, Mn) 由于 Cu 的取代, 导致 H-Ni 键长变长, 这可能是 Cu 替代以后晶胞体积变大的一个原因; Mn 的取代, H1-Ni, H3-Ni 键长变短, 这可能是使得 Mn 取代以后晶胞发生较大形变, 导致体积变小的一个原因; Cu 和 Mn 的替代都导致 H-Ni 键序 (BO^{*}) 变小, 可能是替代以后 H-Ni 相互作用变弱, 断开 H-Ni 键所需要的能量减小, 氢化物稳定性减弱, 因此容易放氢。

截取 $Mg_8Ni_4H_6$ 取代前后由 H2 原子, Ni 原子, H4 原子组成的平面的电荷等密度截面 (见图 4), 对比该截面 H2-Ni, H4-Ni 电荷密度分布和表 6 的键序 (BO^{*}) 的变化可知, 元素取代造成 H2-Ni, H4-Ni 相互作用强度减弱。随着 Ni-H 作用的变弱, 断开 Ni-H 键所需要的能量减小, 氢化物稳定性减弱, 可逆吸放氢动力学性能得到改善。

表 5 $Mg_8Ni_3MH_6$ (M= Ni, Cu, Mn) H- Ni的电荷布居 (BO) 键长 (BL)及键序 (BO^s)

Table 5 BO BL and BO^s between H- Ni in $Mg_8Ni_3MH_6$ (M= Ni, Cu, Mn)

M	H1- Ni			H2- Ni			H3- Ni			H4- Ni		
	BO	BL(Å)	$BO^s(\text{Å}^{-1})$	BO	BL(Å)	$BO^s(\text{Å}^{-1})$	BO	BL(Å)	$BO^s(\text{Å}^{-1})$	BO	BL(Å)	$BO^s(\text{Å}^{-1})$
Ni	0.85	1.5872	0.536	1.06	1.5670	0.677	0.98	1.5734	0.623	1.10	1.5621	0.704
Cu	0.82	1.6150	0.508	0.99	1.5738	0.629	0.97	1.5805	0.614	1.02	1.5705	0.650
Mn	0.82	1.5785	0.520	0.56	1.8254	0.307	0.95	1.5719	0.604	0.93	1.5663	0.594

$BO^s = BO/BL^{1.71}$.

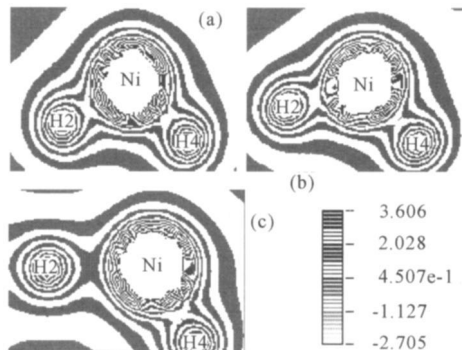


图 4 $Mg_8Ni_3MH_6$ (M= Ni, Cu, Mn)电荷等密度

Fig. 4 Contour maps of the electron density for

$Mg_8Ni_3MH_6$ (M= Ni, Cu, Mn)

(a) $Mg_8Ni_4H_6$; (b) $Mg_8Ni_3CuH_6$; (c) $Mg_8Ni_3MnH_6$.

3 结论

采用基于密度泛函理论 (DFT)的平面波赝势方法,计算 $Mg_2Ni_xM_{1-x}H$ ($0 < x \leq 1$)合金及氢化物 $Mg_2Ni_{0.75}M_{0.25}H$ (M= Ni, Cu, Mn)的晶体结构,生成焓和电子结构,研究替代元素 (Cu, Mn)对 Mg_2Ni 氢化物稳定性的影响。Cu, Mn取代使合金晶胞体积变大,合金晶胞体积的大小跟取代原子半径大小是成正比的,随着合金晶胞体积的增大,氢化物有不稳定的倾向。

氢化物 $Mg_8Ni_3MH_6$ (M= Ni, Cu, Mn)生成焓的计算值和实验值接近,元素替代可以有效降低氢化物生成焓绝对值的大小,使得氢化物的稳定性降低,达到优化金属氢化物可逆吸放氢的目的,其中Cu元素的效果是最明显的。氢化物的平台氢压随其生成焓绝对值减小升高,由生成焓推算得到氢压随元素取代的变化趋势与实验测定的相一致。通过态密度图,电荷布局分析及电荷等密度图分析氢化物稳定性与电子结构的关系发现:氢化物的稳定性随氢化物中 H- Ni相互作用强度的降低而减弱,这表明 H- Ni相互作用强度对氢化物稳定性起着主导作用,而元素取代正是通过减弱 Mg_2NiH 中的 H- Ni键能来降低合金氢化物的稳定性,从而改善合金的吸放氢动力学性能。

参考文献:

- [1] Reilly J J, Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH [J]. Inorg Chem, 1968, 7: 2254-2256
- [2] Gasiorowski A, Iwasieczko W, Skoryna D, et al. Hydriding properties of nanocrystalline $Mg_{2-x}M_xNi$ alloys synthesized by mechanical alloying (M= Mn, Al) [J]. J Alloys and Comp, 2004, 364: 283-288
- [3] 马树元, 黄丹, 郑定山, 等. 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
- [4] Takahashi Y, Yukawa H, Morinaga M. Alloying effects on the electronic structure of Mg_2Ni intermetallic hydride [J]. J Alloys Comp, 1996, 242: 9-107
- [5] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 2717-2744.
- [6] Marlo M, Milman V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functional [J]. Phys Rev B, 2000, 62: 2899-2907.
- [7] Michiel J Van Setten, Gilles A De Wijs. Ab initio study of the effects of transition metal doping of Mg_2NiH [J]. Phys Rev B, 2007, 76: 075125-1-075125-8.
- [8] Gao R G, Tu J P, Wang X L, et al. The absorption and desorption properties of nanocrystalline $Mg_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}$ alloy containing TiO_2 nanoparticles [J]. J Alloys Comp, 2003, 356-357: 649-653.
- [9] Broedersz C P, Gremaud, Dam B, et al. Highly destabilized Mg-TiNi-H system investigated by density functional theory and hydrogenography [J]. Phys Rev B, 2008, 77: 024204-1-024204-10
- [10] Nambu T, Ezaki H, Yukawa H, et al. Electronic structure and hydriding property of titanium compounds with CsCl-type structure [J]. J Alloys Compd, 1999, 213: 293-295.
- [11] Yang H B, Yuan H T, Ji J T, et al. Characteristics of $Mg_2Ni_{0.75}M_{0.25}H$ (M= Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) alloys after surface treatment [J]. J Alloys Comp, 2002, 330-332: 640-644.
- [12] 胡子龙. 贮氢材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 51.

(下转第 63页 Continue on page 63)

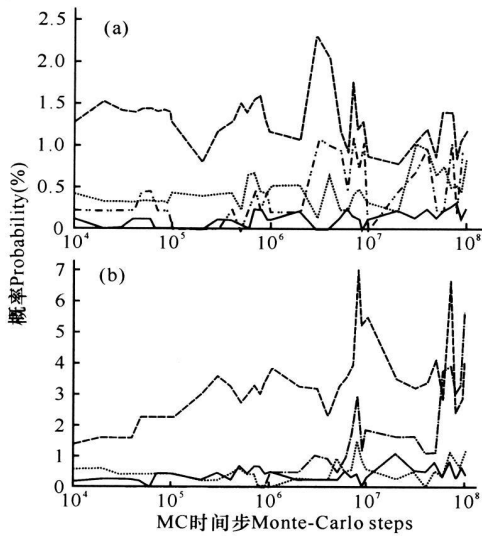


图 9 Sc、Si原子最近邻位置出现其它溶质原子的概率
Fig. 9 Probability of solute atoms positioned adjacent to Sc and Si atoms

(a) Sc; (b) Si.
— : Zn; ·····: Cu; - - - : Si; - · - · - : Sc; ———: 空位 Vacancy.

3 结论

Sc与空位的结合要强于Si与空位的结合,但是Sc空位团簇中出现少量Si,表明Sc-Si有较强的相互作用。Sc原子与空位之间存在较强的相互吸引作用,使得合金中空位的可动性降低,Cu原子赖以扩散的空位急剧减少,从而导致Cu原子簇丛聚程度大幅度降低。微量的Si使Al-Cu-(Si)合金中的空位明显减少,而且Sc与空位的强烈相互作用也使得空位团簇化加剧。

参考文献:

[1] Hirosawa S, Sato T A. Classification of the role of

microalloying elements in phase decomposition of Al based alloys [J]. Acta Mater, 2000, 48: 1797-1806.
[2] Buha J, Lunley R N. Secondary precipitation in an Al-Cu-Si alloy [J]. Acta Mater, 2007, 55: 3015-3024.
[3] Cayron C, Buffat P A. TEM study of Q C phase Al-Cu-Mg-Si alloy [J]. Acta Mater, 2000, 48: 2639-2653.
[4] 陈志国,李世晨,刘祖耀,等. 微合金化 Al-4.0Cu-0.3Mg合金时效初期微结构演变的计算机模拟 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1274-1280.
[5] Glauber R J. Time dependent statistics of the Ising model [J]. J Math Phys, 1963, 4: 294-307.
[6] Kittel C. Introduction to solid state physics [M]. 5th ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1976.
[7] Landolt B. Numerical data and functional relationship in science and technology [M]. Berlin: SpringerVerlag, 1991.
[8] Doyama Masao, Koehler J S. The relation between the formation energy of a vacancy and the nearest neighbor interactions in pure metals and liquid metals [J]. Acta Metallurgica, 1976, 24(9): 871.
[9] Sanchez JM, Barefoot J R, Jarrett R N, et al. Modelling of phase equilibrium in the nickel-aluminum system [J]. Acta Metall Mater, 1984, 32: 1519-1525.
[10] Hirosawa S, Sato T, Yokota J, et al. Comparison between resistivity changes and Monte Carlo simulation for GP zone formation in Al-Cu base ternary alloys [J]. Material Transactions JIM, 1998, 39: 139-146.
[11] Kimura H, Hasiguti R R. Interaction of vacancies with Sn atoms and the rate of G-P zone formation in an Al-Cu-Sn alloy [J]. Acta Metall, 1961, 9: 1076.
[12] Porter D A, Easterling K E. Phase transformation in metals and alloys [M]. New York: Vannoststrand Reinhold Company, 1998: 302-303.

(责任编辑: 韦廷宗 邓大玉)

(上接第 59页 Continue from page 59)

[13] 陈玉安,唐体春,傅洁,等. Cu的添加对Mg₂Ni合金储氢性能的影响 [J]. 功能材料, 2007, 6(38): 952-954.
[14] Damaudery J P, Pezat M, Darriet B. Influence de la substitution du cuivre au nickel dans Mg₂Ni sur le stockage de l'hydrogène [J]. J Less-Common Met, 1983, 92: 199-205.
[15] Selvam P, Viswanathan B, Swamy C S, et al. Studies on the thermal characteristics of hydrides of Mg, Mg₂Ni, Mg₂Cu and Mg₂Ni_{1-x}M_x (M = Fe, Co, Cu or Zn; 0 < x < 1) alloys [J]. International Journal of

Hydrogen Energy, 1988, 13(2): 87-94.
[16] Myers W R, Wang L W, Richardson T J, et al. Calculation of thermodynamic electronic and optical properties of monoclinic Mg₂NiH₄ [J]. J Appl Phys, 2002, 91: 4879-4885.
[17] Zhang R J, Wang Y M, Chen D M, et al. First-principles calculations of LaNi₄Al-H solid solution and hydrides [J]. Acta Mater, 2006, 54: 465-472.

(责任编辑: 邓大玉)