

# 过渡金属元素 X (X=Ni, Ti, V) 掺杂对 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 合金结构的影响 \*

## Effects of Transition Metal X (X=Ni, Ti, V) Doping on Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Alloy

张子艳, 孙珍珍, 罗红整, 郭进, 宁华 \*\*

ZHANG Ziyang, SUN Zhenzhen, LUO Hongzheng, GUO Jin, NING Hua

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西高校新能源材料及相关技术重点实验室, 广西南宁 530004)

(Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Novel Energy Materials and Related Technology, School of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:**【目的】提高镁铝(Mg-Al)合金材料的储氢性能。【方法】基于密度泛函理论的平面波赝势方法,对过渡金属元素 X(X=Ni, Ti, V)掺杂 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>合金体系的生成焓、电子结构、态密度、电荷密度等进行理论计算研究。【结果】过渡金属元素 X 替代合金中 Mg 元素的能量较低,其中 Ni 的掺杂性能较好;Ni 的加入改善了 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 的储氢性能。且随着 Ni 浓度的升高, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 合金的体积逐渐减小,总态密度峰值依次增大。【结论】过渡金属元素 X(X=Ni, Ti, V)的掺杂可使镁铝合金的稳定性得到提升,与实验结果相符。

**关键词:**密度泛函理论 几何结构 态密度 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>

**中图分类号:**O485 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2017)04-0356-05

**Abstract:**【Objective】To improve the hydrogen storage property of Mg-Al alloy material.【Methods】Based on the density functional theory method of plane wave potential, the formation enthalpy, electron structure, density of states, and charge density of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> doping with transition metal X(X=Ni, Ti, V) systems were investigated.【Results】The results show that the energy of Mg element in the substitution metal of the transition metal element X is lower, and the doping property of Ni is better. The addition of Ni improves the hydrogen storage performance of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. With the increase of Ni concentration, the volume of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> alloy decreases and the peak value of total density increases in turn.【Conclusion】The doping of transition metal element X(X=Ni, Ti, V) enhances the stability of Mg-Al alloy, which is consistent with the experimental results.

**Key words:** density functional theory, geometry structure, density of states, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>

收稿日期:2017-06-02

作者简介:张子艳(1991—),女,研究生,主要从事储氢材料理论计算研究。

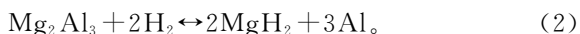
\* 国家自然科学基金项目(51401055)资助。

\*\* 通信作者:宁华(1982—),女,博士,副教授,主要从事金属表面催化氧化和储氢材料理论研究, E-mail: ninghua@gxu.edu.cn.

## 0 引言

【研究意义】镁铝(Mg-Al)合金是一种典型的 Mg 基储氢材料,由于其原材料丰富、质量轻、成本低而被人们广泛关注。Mg-Al 二元合金主要有两种:γ-

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  与  $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ , 两者均可以与  $\text{H}_2$  发生可逆反应, 其反应方程式如下<sup>[1-3]</sup>:



**【前人研究进展】**Bouaricha 等<sup>[4]</sup> 研究发现, 与  $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$  合金相比,  $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  的吸放氢条件更容易达到。但是, 目前镁铝合金材料吸放氢的热力学和动力学性能尚未达到实际应用的需要。为了提高合金材料的储氢性能, 人们采用添加催化剂、机械合金化、构建复合体系、纳米化等方法改性 Mg-Al 合金。在实验方面, Crivello 等<sup>[5]</sup> 发现氧化物  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的添加改善了  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  合金的吸放氢热力学与动力学性能。随后, Lee 等<sup>[6]</sup> 研究 Ni 的加入对  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  合金储氢性能的影响。他们发现不同含量的 Ni 的添加对  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  的吸氢具有促进作用, 提升了  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  合金的储氢量和吸氢速率。最近, 本课题组 Wang 等<sup>[7]</sup> 采用机械合金化制备一系列 Mg-Al 合金和 Mg-Al-TM (TM = Ti, Ni, V) 合金材料, 探索了添加过渡金属对 Mg-Al 合金储氢性能的影响。实验结果显示 Ni 和 V 元素的添加有利于提高材料的可逆吸放氢性能。在合金吸放氢过程中,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  和  $\text{VH}_2$  扮演着氢泵的作用。此外, Mg-Al-TM (TM = Ni, V) 合金在 275°C 温度下就可实现可逆吸放氢, 而 Mg-Al 和 Mg-Al-Ti 合金在 325°C 才可以实现。在放氢过程中, Mg-Al-V 初始脱氢温度仅为 244°C, 比 Mg-Al 合金的初始脱氢温度降低了 66°C。同时 Mg-Al-V 脱氢活化能约 80.1 kJ · mol<sup>-1</sup>, 比 Mg-Al 的脱氢活化能降低了 34.6 kJ · mol<sup>-1</sup>。

理论方面, Huang 等<sup>[8]</sup> 运用第一性原理方法计算了  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  合金的电子结构、热力学稳定性和弹性性能, 获得了与实验相符的一般结论。其次, Zhou 等<sup>[9]</sup> 采用密度泛函理论计算了 Sb、Bi 的掺杂对  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  合金的电子结构和热力学性能的影响。**【本研究切入点】**到目前为止探究 Mg-Al 合金储氢材料吸放氢性能、反应过程、形成焓等问题非常少。**【拟解决的关键问题】**本研究将采用密度泛函理论的平面波赝势(PW-PP)方法, 探讨过渡金属掺杂对  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  合金几何结构和电子结构的影响, 为进一步探究镁铝合金储氢性能提供理论模型。

## 1 计算方法与模型

### 1.1 计算方法

本研究基于密度泛函理论, 使用 Materials Studio 软件 CASTEP 模块<sup>[10]</sup> 对晶体结构进行几何优化和结构性质的计算。计算过程采用周期性边界条件

和平面波赝势方法<sup>[11]</sup>, 通过超软赝势<sup>[12]</sup> 描述电子与离子间的相互作用, 并用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 关系式描述电子的交换关联能<sup>[13]</sup>。采用 Monkhorst-Pack 方法<sup>[14]</sup> 选取适量的 K 点, 考虑到计算量和计算效率的问题, 金属单质均采用 10 Å × 10 Å × 10 Å 的晶胞, X (X = Ni, Ti, V) 替代前后的  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  晶胞 K 点取值设定为 6 × 6 × 6, Mg 的 K 点取 9 × 9 × 6, Al 的 K 点为 6 × 6 × 6, 过渡金属元素 X 的 K 点取 8 × 8 × 8。几何优化的收敛参数分别为截止能 330 eV, 总能量的收敛精度小于 1.0 × 10<sup>-5</sup> eV/atom, 每个原子上的受力收敛精度小于 0.03 eV/Å, 公差偏移小于 0.001 Å, 最大应力收敛偏差小于 0.05 GPa。在结构优化过程中允许原子弛豫。计算中各原子的电子排布为 Mg-2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>, Al-3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>, Ni-3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>, Ti-3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>, V-3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup>。

同时, 本研究计算了过渡金属替代后体系的生成焓。生成焓越小, 越利于元素的替代。生成焓的计算公式为

$$\Delta H (\text{Mg}_{33}\text{XAl}_{24}) = E_{\text{tot}} (\text{Mg}_{33}\text{XAl}_{24}) - 33E (\text{Mg}) - 24E (\text{Al}) - E (\text{X}), \quad (1)$$

$$\Delta H (\text{Mg}_{34}\text{Al}_{23}\text{X}) = E_{\text{tot}} (\text{Mg}_{34}\text{Al}_{23}\text{X}) - 34E (\text{Mg}) - 23E (\text{Al}) - E (\text{X}). \quad (2)$$

### 1.2 晶体结构及模型

本研究采用 58 个原子构建  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  块体结构, 其中包括 34 个 Mg 原子和 24 个 Al 原子。 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  的晶体结构如图 1 所示, 晶胞属于 BCC 结构, 空间群为  $I43m$ , 晶格常数 a=b=c=10.549 2 Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。根据 XRD 结果表明<sup>[8]</sup>, Mg 原子有 3 种不同的占位, 坐标分别为 2a 位(0,0,0)、8c 位(0.324 4, 0.324 4, 0.324 4)、24g 位(0.356 22, 0.356 22, 0.039 25), 依次标记为 Mg1、Mg2、Mg3, 图 1b 中不同颜色标记 3 种不同 Mg 占位。Al 原子仅 Al-24g 一种占位, 坐标为(0.089 96, 0.089 96, 0.276 81)。

## 2 不同过渡金属元素掺杂对 Mg-Al 合金的影响

如表 1 所示,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  合金晶胞参数的实验值和计算值基本一致。计算结果表明晶胞体积略有增大,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  晶体的晶胞 a, b, c 轴略有伸长, 与实验值相差 0.2%, 与 Huang 等<sup>[8]</sup> 的计算值基本相同。本研究计算的  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  生成焓为 -0.05 eV/atom, 与 Ref<sup>[8]</sup> 和 Ref<sup>[15]</sup> 的计算值相差 ±0.002 eV。

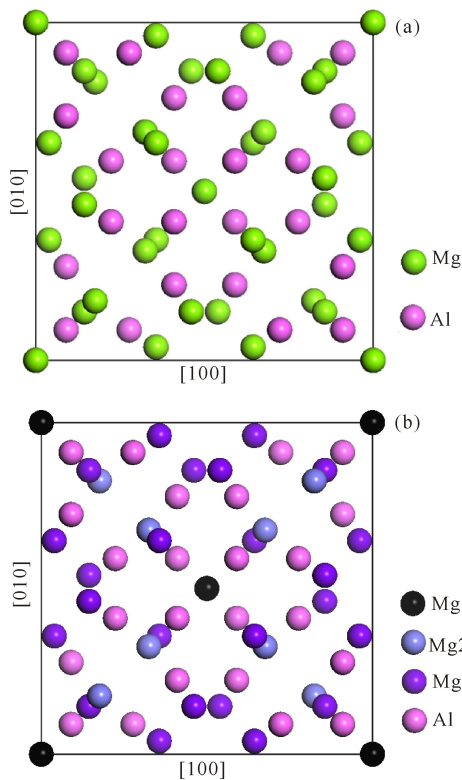


图1 (a)  $Mg_{17}Al_{12}$  (001) 俯视图, (b) 原子的不同占位

Fig. 1 (a) Top views of  $Mg_{17}Al_{12}$  (001) surface, and

(b) shows different occupations of the atoms

表1  $Mg_{17}Al_{12}$  晶胞参数的计算值和实验值

Table 1 The calculated and experimental values of the lattice parameters of  $Mg_{17}Al_{12}$  alloy

Phase	Lattice parameter(Å)			Heat of formation(eV/atom)		
	Present	Exp <sup>[8]</sup>	Ref <sup>[16]</sup>	Present	Ref <sup>[8]</sup>	Ref <sup>[15]</sup>
$Mg_{17}Al_{12}$	10.57	10.55	10.37	-0.050	-0.048	-0.052

由于  $Mg_{17}Al_{12}$  中 Mg 原子有 3 种不同的占位, Al 有一种占位, 我们分别采用 Ni、Ti、V 依次替代  $Mg_{17}Al_{12}$  合金中 Mg1、Mg2、Mg3 和 Al 原子, 获得结构如图 1b 所示的过渡金属元素掺杂 Mg-Al 合金模型。在  $Mg_{17}Al_{12}$  体系中, 对所得结构进行初步优化, 发现过渡金属元素替代 Mg 原子均比替换 Al 原子更为容易且稳定。表 2 给出了不同元素掺杂  $Mg_{17}Al_{12}$  合金 3 种 Mg 占位的生成焓。其中过渡金属元素 X 替代合金中 Mg3 位的生成焓最大, 表明过渡金属元素 X 易于占据在  $Mg_{17}Al_{12}$  合金中的 Mg3 位, 其相应的复合体系具有更强的结合能力和结构稳定性。由此可得 Mg3 位置是过渡金属元素的最佳替代位。因此在后续研究中我们采取上述模型讨论过渡金属元素掺杂对 Mg-Al 合金结构性能的影响。

表 3 给出了过渡金属元素替代 Mg3 位前后不同合金体系的晶格参数以及体积的变化情况。结果显示, V 的替代使得  $Mg_{33}XAl_{24}$  晶胞的晶格常数 a, b, c

变化最明显。计算所得对应的晶胞体积大小排列如下:  $Mg_{34}Al_{24} > Mg_{33}TiAl_{24} > Mg_{33}NiAl_{24} > Mg_{33}VAl_{24}$ 。即 Ti 的替换对结构的影响最小, 而 V 的替换使得  $Mg_{33}VAl_{24}$  体系结构变化最大, 这与 Wang 等<sup>[7]</sup> 在实验上研究过渡金属元素 (Ti, Ni, V) 对  $Mg_{17}Al_{12}$  合金储氢性能影响中的数据一致。

表 2  $Mg_{33}XAl_{24}$  (X = Ni, Ti, V) 合金的总能 (eV) 和生成焓 ( $\Delta H$ )

Table 2 Total energy (eV) and formation enthalpy ( $\Delta H$ ) of  $Mg_{33}XAl_{24}$  systems (X = Ni, Ti, V)

Super-cell	$E_{tot}$ (eV)	$\Delta H$ (eV/atom)
$Mg_{33}NiAl_{24}$ (Mg1)	-34 851.53	-3.01
$Mg_{33}NiAl_{24}$ (Mg2)	-34 852.51	-3.99
<b><math>Mg_{33}NiAl_{24}</math> (Mg3)</b>	<b>-34 852.94</b>	<b>-4.42</b>
$Mg_{33}TiAl_{24}$ (Mg1)	-35 101.30	-4.04
$Mg_{33}TiAl_{24}$ (Mg2)	-35 101.16	-3.91
<b><math>Mg_{33}TiAl_{24}</math> (Mg3)</b>	<b>-35 101.35</b>	<b>-4.10</b>
$Mg_{33}VAl_{24}$ (Mg1)	-35 473.29	-2.69
$Mg_{33}VAl_{24}$ (Mg2)	-35 473.50	-2.91
<b><math>Mg_{33}VAl_{24}</math> (Mg3)</b>	<b>-35 473.85</b>	<b>-3.26</b>

Note: The bold fonts represent the most stable structures

表 3  $Mg_{33}XAl_{24}$  (X = Ni, Ti, V) 的晶胞参数与体积

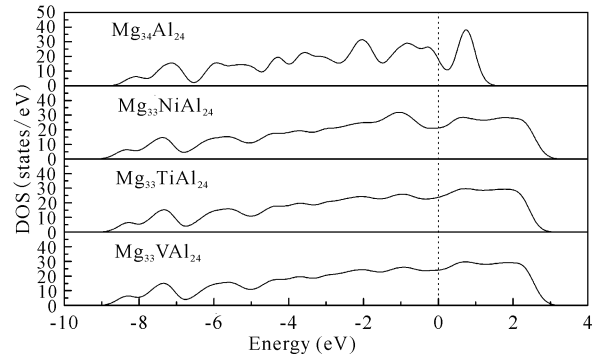
Table 3 The lattice parameters and volume of the  $Mg_{33}XAl_{24}$  (X = Ni, Ti, V) systems

Phase	晶胞参数 Lattice parameters(Å)			晶胞体积 Lattice volume(Å <sup>3</sup> )	
	a	b	c	V	Ref <sup>[7]</sup>
$Mg_{34}Al_{24}$	10.55	10.55	10.55	1 173.97	1 173.80
$Mg_{33}NiAl_{24}$	10.53	10.52	10.52	1 166.49	1 160.00
$Mg_{33}TiAl_{24}$	10.54	10.54	10.54	1 171.07	1 161.70
$Mg_{33}VAl_{24}$	10.52	10.51	10.52	1 164.55	1 156.70

为了进一步了解过渡金属元素掺杂对  $Mg_{17}Al_{12}$  合金体系电子结构的影响, 分别计算了  $Mg_{17}Al_{12}$  和  $Mg_{33}XAl_{24}$  体系的总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS)。图 2 给出了掺杂前后体系的 TDOS, 由图 2 可知, Ni, Ti, V 的最优替代使得 TDOS 整体峰值变得平缓。Zhang 等<sup>[17]</sup> 进行了过渡金属元素掺杂对吸放氢性能影响的理论和实验研究, 他们在实验中明确指出 Ni 的加入会导致费米面附近能量值变小, 促进合金的放氢性能。

分波态密度图显示  $Mg_{33}XAl_{12}$  体系均呈金属性 (图 3)。  $Mg_{17}Al_{12}$  合金总态密度主要分布在 -8.8 ~ 1.5 eV, 分析图 3a 可知, Mg 的 3s 和 2p 轨道与 Al 的 3p 轨道在此能量区间有较大范围的重叠: 费米面以下 -4.8 ~ -4 eV、-2.5 ~ -1.5 eV、-1.5 ~ 0 eV 附近以及费米面以上 0.5 ~ 1.5 eV 附近均出现杂化峰, 由此说明 Mg 与 Al 之间有强烈的相互作用。相较于  $Mg_{17}Al_{12}$  合金, 图 3b~d 中  $Mg_{33}XAl_{24}$  体系有少

量 Ni、Ti、V 的 3d 轨道贡献,观察 3 个图中过渡金属元素 3d 轨道附近的电子排布,Ni 的主峰在费米面以下,Ti 和 V 均在费米面处,说明 Ni 的 d 轨道与 Mg、Al 之间的相互作用较 Ti 和 V 的要强。



虚线为费米能级为 0 eV,作为能量参考点

The dotted line can be set to 0 eV for Fermi as an energy reference point

图 2  $Mg_{33}XAl_{24}$  ( $X=Ni, Ti, V$ ) 晶胞的总态密度

Fig. 2 The total density of states of the  $Mg_{33}XAl_{24}$  ( $X=Ni, Ti, V$ ) system

Ni 的替代要优于其他元素的替代,因此详细分析  $Mg_{33}NiAl_{24}$  的态密度分布情况,结果如图 3b 所示,Ni 替代 Mg 原子使  $Mg_{17}Al_{12}$  体系的 TDOS 以及 Mg 和 Al 的 PDOS 均朝高能级方向偏移,TDOS 的主要分布范围由掺杂前的  $-8.8 \sim 1.5$  eV 变为  $-9 \sim 3.1$  eV。另一方面,Ni 替代使得在  $0 \sim 3.1$  eV 内的 Mg 的 2p、2s 轨道的贡献减小,参与成键的电子数减少,导致 Ni 的替代使  $Mg_{33}NiAl_{24}$  合金体系 TDOS 峰值降低,且变平滑。Ni 的 3d 轨道贡献主要分布在费米能级以下  $-2.8 \sim 0$  eV 内,合金中金属价电子间的相互作用增强。因此,进一步解释了 Ni 替代提高  $Mg_{17}Al_{12}$  体系的相结构稳定性的原因。

Ni 的加入可以很好地提高合金的稳定性,等电荷密度图可以更直观地表现原子与原子间的相互作用。由图 4 可知, $Mg_{33}NiAl_{24}$  体系中,Ni 替换  $Mg_{17}Al_{12}$  中的 Mg3 位,结构优化后 Al-Ni 的键长由原本的  $3.238 \text{ \AA}$  缩短为  $3.187 \text{ \AA}$ ,掺杂的 Ni 原子与近邻的 Al 原子有较强烈的相互作用。在实验上 Lee 等<sup>[6]</sup>采用机械球磨的方法研究了在  $Mg_{17}Al_{12}$  中添加不同含量 Ni ( $Mg_{17}Al_{12}-X \text{ wt}\% \text{ Ni}$  ( $X=0, 10, 20$ )) 对合金储氢性能的影响,结果显示,Ni 的加入使得吸氢过程出现了稳定的  $Al_3Ni$  和  $Al_3Ni_2$ ,导致脱氢后出现过剩的 Mg,从而提升了合金的储氢能力和吸氢率。Al 与 Ni 的相互作用有利于提升该合金的吸放氢性能。因此 Ni 的加入改善了  $Mg_{17}Al_{12}$  的储氢性能。

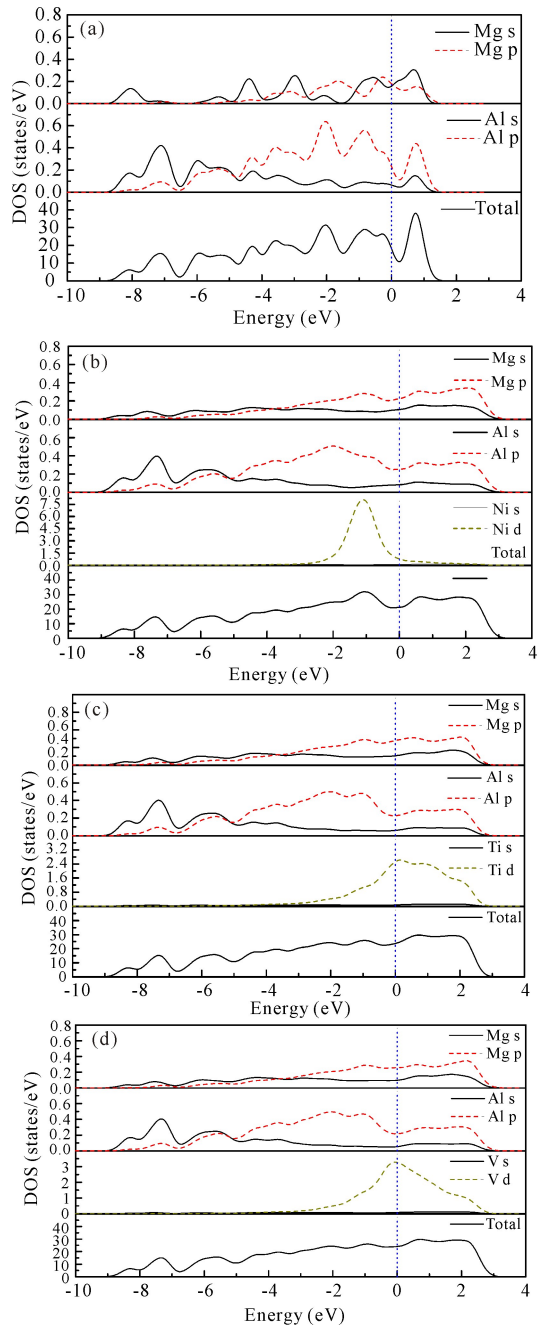


图 3  $Mg_{17}Al_{12}$  和  $Mg_{33}XAl_{24}$  的总态密度和分波态密度

Fig. 3 The total and partial density of states of  $Mg_{17}Al_{12}$  and  $Mg_{33}XAl_{24}$  systems

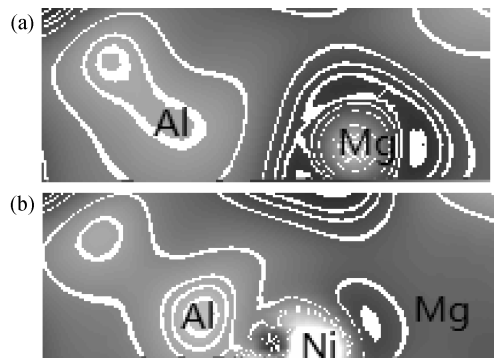


图 4 (a)  $Mg_{17}Al_{12}$  合金与 (b)  $Mg_{33}NiAl_{24}$  体系的电荷等密度  
Fig. 4 The charge density maps of (a)  $Mg_{17}Al_{12}$  alloy and (b)  $Mg_{33}NiAl_{24}$  system

### 3 Ni 不同浓度掺杂对 Mg-Al 合金的影响

Lee 等<sup>[6]</sup>研究发现,不同浓度的 Ni 掺杂对 Mg-Al 合金的储氢性能有不同的影响,因此我们构建了相应结构模型,分别采用 1 个,2 个,4 个,6 个,8 个 Ni 替代合金中的 Mg<sub>3</sub> 位来构建 Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> (y = 1, 2, 4, 6, 8) 体系,并对其几何优化和结构性质的讨论。

由表 4 可知,随着 Ni 含量的增加, Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> 合金的体积逐渐减小,晶胞出现收缩,这是由于被替代的 Mg 原子与替代的 Ni 原子的半径之间的差异和 Ni 原子的电负性远大于 Mg 原子的电负性共同所致。另一方面, Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> (y = 0, 1, 2, 4, 6, 8) 体系的生成焓均为负值,说明 Ni 掺杂在 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 合金里具有较高的稳定性,且随着掺杂浓度的增加生成焓数值越来越大,即在研究的范围内, Ni 的掺杂有利于增强 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 体系的结构稳定性。

表 4 不同掺杂浓度的 Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> (y = 0, 1, 2, 4, 6, 8) 体系的总能、生成焓与体积

Table 4 The total energy, heat of formation and volume of Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> (y = 0, 1, 2, 4, 6, 8) systems

Mg <sub>34-y</sub> Ni <sub>y</sub> Al <sub>24</sub>	$E_{tot}$ (eV)	$\Delta H$ (eV/atom)	$V(\text{\AA}^3)$
y = 0	-34 470.95	-2.81	1 173.97
y = 1	-34 852.94	-4.42	1 166.49
y = 2	-35 233.70	-4.80	1 149.19
y = 4	-35 994.79	-5.13	1 122.55
y = 6	-36 756.28	-5.86	1 114.40
y = 8	-37 518.55	-7.37	1 097.11

由前文分析可知, Ni 的掺杂使 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 体系的总态密度朝高能级方向移动, 掺杂后的合金的总态密度的分布范围变宽。由图 5 可知, 随着 Ni 含量的提升, Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> 体系的总态密度的分布并未随之增大, 而总态密度的峰值呈增高趋势, 主峰的位置由 -2 eV 向 -2.5 eV 偏移。由于 Ni 原子的 d 轨道贡献在费米能级下的 -2.8~0 eV 能量范围内, 随着 Ni 元素替代浓度的增加, 费米能级下的成键峰增大, 从而使得 Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> 体系的总态密度峰值增大。而费米能级下的成键电子数随着掺杂浓度的增加而增多, 更多的价电子位于低能级区, 因此 Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> (y = 0, 1, 2, 4, 6, 8) 体系的结构稳定性随 y 的增大而提升。

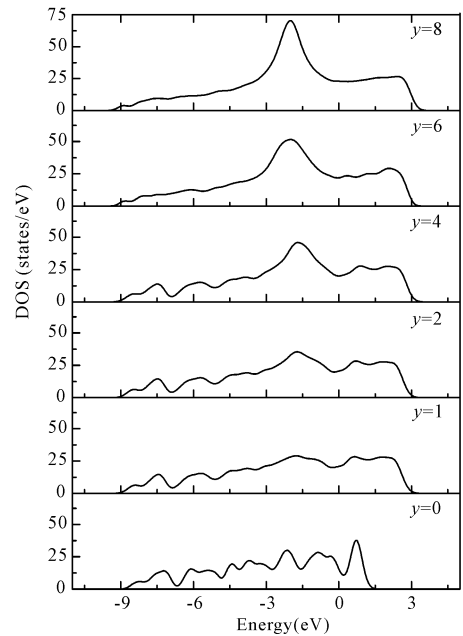


图 5 Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> (y = 0, 1, 2, 4, 6, 8) 体系的总态密度  
Fig. 5 The total density of states of Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> (y = 0, 1, 2, 4, 6, 8) systems

### 4 结论

本研究采用密度泛函理论计算研究了过渡金属元素 X (X = Ni, Ti, V) 掺杂对 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 合金的几何结构和电子结构的影响。计算结果表明, 过渡金属元素掺杂提高了合金的结构稳定性, 其中 Ni 的掺杂效果最好。掺杂原子 Ni 与近邻的 Al 原子的相互作用增强, 结构的稳定性提高。对不同掺杂浓度的 Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> (y = 0, 1, 2, 4, 6, 8) 体系进行计算的结果表明, 随着 Ni 含量的增加, Mg<sub>34-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>24</sub> 合金的体积逐渐减小, 总态密度的峰值依次增大, 合金的稳定性得到提高。

#### 参考文献:

- [1] CRIVELLO J C, NOBUKI T, KATO S, et al. Hydrogen absorption properties of the  $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase and its Al-rich domain[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 446/447:157-161.
- [2] ZHANG Q A, WU H Y. Hydriding behavior of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> compound[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94(1):69-72.
- [3] FERNANDEZ J F, LEARDINI F, BODEGA J, et al. Interaction of hydrogen with the  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> complex metallic alloy: Experimental reliability of theoretical predictions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1/2):565-570.

(下转第 365 页 Continue on page 365)

- [6] MANASIJEVIĆ D, VREŠTAL J, MINIĆ D, et al. Experimental investigation and thermodynamic description of the In-Sb-Sn ternary system[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 450(1/2): 193-199.
- [7] LE BOUTEILLER M, MARTRE A M, FARHI R, et al. Thermodynamic measurements in liquid tin-tellurium alloys[J]. *Metall Trans B*, 1977, 8(1): 339-344.
- [8] FU L. Topological crystalline insulators[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(10): 106802.
- [9] KANISHKA B, JIAQING H, BLUM I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. *Nature*, 2012, 489(7416): 414-418.
- [10] HINSCHKE N F, ZASTROW S, GOOTH J, et al. Impact of the topological surface state on the thermoelectric transport in  $Sb_2Te_3$  thin films [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4406-4411.
- [11] WUTTIG M, YAMADA N. Phase-change materials for rewritable data storage[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(11): 824-832.
- [12] ESAKI L, STILES P J. New type of negative resistance in barrier tunneling[J]. *Physical Review Letters*, 1966, 16(24): 1108-1111.
- [13] NAN C W, BIRINGER R. Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model[J]. *Physical Review B*, 1998, 57(14): 8264-8268.
- [14] GONCHARUK L V, SIDORKO V R. Thermodynamic properties of  $SnSb_2Te_4$  ternary compounds[J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1998, 37(11/12): 638-640.
- [15] NIESNER D, OTTO S, HERMANN V, et al. Bulk and surface electron dynamics in a p-type topological insulator  $SnSb_2Te_4$  [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(8): 081404(R).
- [16] ZHUKOVA T B, ZASLAVSKII A I. Crystal structures of  $PbBi_4Te_6$ ,  $PbBi_2Te_4$ ,  $SnBi_4Te_7$ ,  $SnBi_2Te_4$ ,  $SnSb_2Te_4$ , and  $GeBi_4Te_7$  [J]. *Kristallografiya*, 1971, 16(5): 918-922.

(责任编辑:陆雁)

(上接第 360 页 Continue from page 360)

- [4] BOUARICHA S, DODELET J P, GUAY D, et al. Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297(1/2): 282-293.
- [5] CRIVELLO J C, NOBUKI T, KUJI T. Improvement of Mg-Al alloys for hydrogen storage applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(4): 1937-1943.
- [6] LEE S L, HSU C W, HSU F K, et al. Effects of Ni addition on hydrogen storage properties of  $Mg_{17}Al_{12}$  alloy [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(1/2): 319-324.
- [7] WANG Y Q, LÜ S X, ZHOU Z Y, et al. Effect of transition metal on the hydrogen storage properties of Mg-Al alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(5): 2392-2399.
- [8] HUANG Z W, ZHAO Y H, HOU H, et al. Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Si$  and  $Al_2Y$  phases from first-principles calculations[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, 407(7): 1075-1081.
- [9] ZHOU D W, LIU J S, LU Y Z, et al. Mechanism of Sb, Bi alloying on improving heat resistance properties of Mg-Al alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1): 118-125.
- [10] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [11] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953.
- [12] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [13] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [14] CHADI D J. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1977, 16(4): 1746-1747.
- [15] ZHOU D W, LIU J S, LOU Y S. Mechanism of Sb, Bi alloying on improving heat resistance properties of Mg-Al alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1): 118-125.
- [16] CRIVELLO J C, NOBUKI T, KUJI T. Limits of the Mg-Al  $\gamma$ -phase range by ball-milling[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(11): 1432-1437.
- [17] ZHANG J, SUN L Q, ZHOU Y C, et al. Dehydrogenation thermodynamics of magnesium hydride doped with transition metals: Experimental and theoretical studies [J]. *Computational Materials Science*, 2015, 98: 211-219.

(责任编辑:陆雁)