

H 原子在 Mg(0001)表面的吸附与扩散性能研究

张健^{①②}, 周惦武^{①*}, 刘金水^②

① 湖南大学汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082;

② 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082

* E-mail: ZDWe_mail@yahoo.com.cn

收稿日期: 2008-03-28; 接受日期: 2008-11-05

教育部长江学者与创新团队发展计划项目(批准号: 531105050037), 湖南省自然科学基金(批准号: 09JJ6079)和湖南省研究生创新基金(批准号: 521298294)资助项目

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对 H 原子在清洁与空位缺陷 Mg(0001)表面的吸附与扩散性能进行了研究. 吸附能与扩散能垒的计算结果显示: H 原子倾向吸附于清洁 Mg(0001)表面的 fcc 与 hcp 位, 其中 fcc 位的吸附更为有利; H 原子在 Mg(0001)表面扩散时, 所需克服的最高扩散能垒为 0.6784 eV; 表面结构影响 H 原子从 Mg 表面向体内扩散, 表面到次表面扩散较慢, 次表面至体内扩散却较快, 表面结构的影响仅局限在 Mg 表面的顶两层; 空位缺陷的存在, 一方面增强了 Mg(0001)表面对 H 原子的化学吸附能力, 另一方面提供更多通道使 H 原子更容易实现向 Mg 体内进行扩散, 且扩散至体内的 H 原子主要占据四面体的间隙位. 电子态密度(DOS)的分析结果发现: 相对于 hcp 位而言, H 原子吸附于 Mg(0001)表面 fcc 位体系, 在费米能级处具有较低电子密度 $N(E_F)$ 值, 且在费米能级以下具有更多的成键电子数; 而空位缺陷 Mg(0001)表面 H 原子吸附能力的增强归因于空位的存在改变了 Mg 表面的电子结构, 使表层 Mg 原子在低能级区的成键电子向费米能级处发生转移, 从而提高了 Mg 表面的活性.

关键词

Mg(0001)表面
吸附
扩散
吸附能
能垒

近年来, 人们采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 从合金体系的微观结构、物理性质与宏观性能的因果关系出发, 通过不同尺度的理论计算结果与实验结果的对接, 对已有实验结果进行了大量的解释性应用, 如开展金属单质与合金表面的电子结构及其氢化、氧化或氮化等方面电子机制的研究^[1~3], 并进一步开展了一些预测性应用和工程应用. 金属单质 Mg 与 H_2 反应形成镁氢化合物(MgH_2), 作为 Ni/MH 电池候选材料进行应用, 具有非常广阔的应用前景^[4,5], 但 Mg 吸氢动力学缓慢. 为改善较差的吸

氢动力学性能, 实验方面人们开展了大量的改性研究, 结果表明, Mg 吸氢动力学与其表面结构密切相关, 由于球磨技术改变了 Mg 颗粒的表面结构, 使其表面体系产生了较多缺陷, 从而有利于 H 原子向 Mg 体内进行扩散, 因此机械合金化法制备晶粒细小的 Mg 纳米晶, 可明显改善体系较差的吸氢动力学性能^[6~8]. 但上述实验结果, 迄今为止却缺乏一定的理论依据. 虽然人们对 MgH_2 的合成、催化改性以及体系解氢能力等方面开展了较为广泛的理论与实验研究^[9~11], 但由于测定表面原子结构的实验方法有限, 并且测量结

引用格式: 张健, 周惦武, 刘金水, 等. H 原子在 Mg(0001)表面的吸附与扩散性能研究. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2009, 39(8): 1440—1447
Zhang J, Zhou D W, Liu J S, et al. Study on hydrogen atom adsorption and diffusion properties on Mg(0001) surface. Sci China Ser E-Tech Sci, 2009, 52(7): 1897—1905, doi: 10.1007/s11431-009-0129-x

果因测试试样与测试条件的不一致而产生一定的差异, 因而表面实验分析技术对Mg表层原子结构、表面弛豫、表面电荷、以及表面势能等方面的研究有待开展, 至此人们对Mg表面的微观结构及其氢化过程的电子机制缺乏深刻的理论认识. 有鉴于此, 为深入理解Mg吸氢动力学缓慢及Mg表面缺陷有利于体系吸氢的内在物理本质, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对H原子在清洁与空位缺陷Mg(0001)表面的吸附与扩散性能进行了研究, 并分析了不同Mg表面吸附H前后微观电子结构的改变.

1 计算模型与方法

hcp型Mg晶体的原胞模型如图1(a)所示, 晶格常数 $a=3.21 \text{ \AA}$, $c=5.21 \text{ \AA}$, 空间群为 $P6_3/mmc$ (NO.194)^[12]. 原胞中含 2 个Mg原子, 其原子坐标为 $+2\text{Mg}$: (2/3, 1/3, 3/4). 考虑边界效应与计算费用, 构建了5层清洁Mg(0001)(2×3)表面超胞模型, 真空层厚度取 $20 \text{ \AA}$, 如图1(b)所示. 在清洁表面模型的最上层制造一个Mg原子空位, 空位缺陷Mg(0001)表面模型如图1(c)所示. 体系结构优化时, 表面模型上2层Mg原子及吸附的H原子允许自由弛豫, 而底3层Mg原子被固定. 计算采用基于密度泛函理论的Dmol 4.1 程序包, 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PW91 形式^[13], 势函数取全电子位势, 电子波函数采用DND 基组^[14], 布里渊区积分采用

Monkhorst-Pack形式的特殊K点方法^[15]. 能量计算前先进行几何优化, 以取得模型的局域稳定结构, 优化时其精度设置为: 能量 $\leq 2.0 \times 10^{-5} \text{ Ha}$, 应力 $\leq 0.004 \text{ Ha}$, 位移 $\leq 0.005 \text{ \AA}$. 吸附于Mg(0001)表面的H原子通常存在 4 种不同的吸附位置, 即top位, bridge位, hcp位及fcc位, 如图1(d)所示. 由于位于表面模型top与bridge位的H原子, 在H/Mg(0001)吸附体系弛豫结束时, H原子均落入fcc位, 表明top与bridge位是H原子吸附时动力学不稳定的位置, 因此本文研究H原子在清洁与空位缺陷Mg(0001)表面的吸附与扩散性能时, 仅考虑fcc位与hcp位两种情形. 对H原子由清洁与空位缺陷Mg(0001)表面向体内扩散的不同过渡态进行计算时, 为确定H原子的扩散能垒, 采用程序中的TS Search模块, 并选取Complete LST/QST方法对其过渡态进行搜索^[16], 同时设定smearing energy为 0.005 Ha 进行能量快速收敛.

2 体与表面测试

本文计算了hcp-Mg的平衡晶格常数 a , c , c/a , 自由 H_2 键长及两者的结合能, 结果如表1 所示.

由表1 可见, 本文计算hcp-Mg的平衡晶格常数 $a = 3.1751 \text{ \AA}$, $c = 5.1504 \text{ \AA}$, 与实验值^[12]及他人计算结果^[18]符合很好, c/a 与实验误差仅为 0.06% ; H_2 键长优化值为 $0.7490 \text{ \AA}$, 与实验值^[17]误差仅为 1.08% ; 同时两者的结合能计算值与实验^[12]及他人计算结果^[18]亦

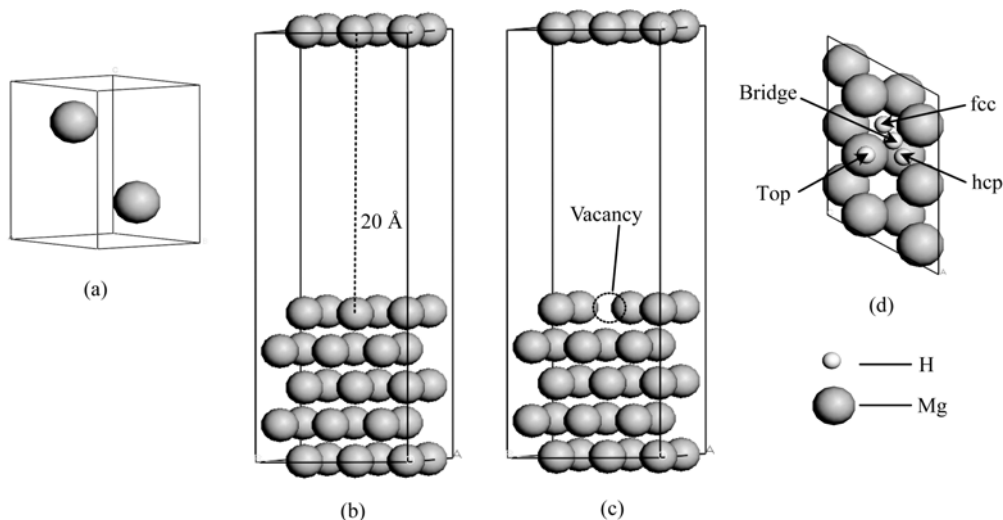


图1 计算模型

(a) Mg 原胞模型; (b) 清洁 Mg(0001)表面模型; (c) 空位缺陷 Mg(0001)表面模型; (d) H 原子在 Mg(0001)表面模型的不同吸附位置

表 1 hcp-Mg 的平衡晶格常数 $a, c, c/a$, 结合能以及自由 H_2 的键长与结合能

	hcp-Mg				H ₂	
	平衡晶格常数			结合能(eV·atom ⁻¹)	键长(Å)	结合能(eV)
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>			
本文计算值	3.1751	5.1504	1.6240	1.4942	0.7490	4.5502
实验值 ^[12,17]	3.21	5.21	1.62	1.51	0.741	4.74
他人计算值 ^[18]	3.18	5.24	1.65	1.48	0.75	4.56

接近.

测试Mg(0001)表面模型的可靠厚度, 以清洁Mg(0001)表面为研究对象, 分别考察了原子层数 N 对表面模型总能的变化量 δE 及表面能 σ 的影响. δE 计算采用^[19]:

$$\delta E = (E_{\text{slab}}^N - E_{\text{slab}}^{N-2}), \quad (1)$$

(1)式中: E_{slab}^N (E_{slab}^{N-2}) 为完全弛豫后 N ($N-2$)层表面模型的总能量. 对于非极性Mg(0001)表面, 根据热力学定义, 其表面能 σ 计算采用^[20]:

$$\sigma = \frac{1}{2S} (E_{\text{slab}}^N - n_{\text{Mg}} \mu_{\text{Mg}} + PV - TS), \quad (2)$$

(2)式中: S 为 Mg(0001)表面模型的表面积, μ_{Mg} 为 hcp-Mg 晶体的化学势, n_{Mg} 为表面模型中的 Mg 原子数. 在 $T=0$ K 和常压($\Delta P=0$)的条件下, 忽略 PV 和 TS 的影响, 相应的计算结果列于表 2.

由表 2 可见, 3, 5, 7, 9 层各表面模型的总能变化量 δE 分别为 2401.2594 Ha, 2401.2845 Ha, 2401.2822 Ha, 即当表面模型原子层数 $N \geq 5$ 时, 能量差值变化不大, 仅为 0.0023 Ha(≈ 0.0626 eV), 同时, 表面能 σ 的计算结果发现, 当 $N \geq 5$ 时, 表面能亦趋于稳定(≈ 0.042 eV/Å²). 上述计算结果表明: 本文所选计算条

件、方法与计算模型均合适.

3 结果分析与讨论

3.1 H 原子在清洁与空位缺陷 Mg(0001)表面的吸附

通常吸附能是研究表面吸附问题中的一个重要物理量, 其值为正, 表示吸附过程释放能量, 释放能量越多, 则表示吸附越容易进行^[21]. 基于此, 本研究将H原子分别放置于距离清洁与空位缺陷Mg(0001)表面不同吸附位置的正上方, 且距表面的初始吸附高度均设为 4.5 Å, 对体系进行弛豫以实现H原子的吸附, 进而通过比较吸附能(E_{ads})的大小, 以确定H原子在清洁与空位缺陷Mg(0001)表面吸附的优先占位, 同时, 为考查空位缺陷对 Mg(0001)表面 H 原子吸附能力的影响, 在计算吸附能(E_{ads})的基础上, 进一步比较了两种表面模型最表层单个Mg原子对H的平均吸附能($\bar{E}_{\text{ads}}$), 计算分别采用^[11]:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surf}} + E_{\text{single}} - E_{\text{a,surf}}, \quad (3)$$

$$\bar{E}_{\text{ads}} = \frac{1}{N} (E_{\text{surf}} + E_{\text{single}} - E_{\text{a,surf}}), \quad (4)$$

(3)和(4)式中: E_{surf} 为未吸附 H 原子表面的总能量, E_{single} 为 H 原子的总能量, $E_{\text{a,surf}}$ 为吸附 H 原子表面的总能量, N 为表面最上层 Mg 原子的个数. 计算结果列于表 3.

表 2 清洁表面模型总能变化量、表面能与原子层数之间的关系

原子层数	总能量(Ha)	总能变化量(Ha)	表面能(eV·Å ⁻²)
3	3601.7661	—	0.038
5	6003.0255	2401.2594	0.043
7	8404.3100	2401.2845	0.042
9	10805.5922	2401.2822	0.041

表 3 H 原子吸附于清洁与空位缺陷 Mg(0001)表面的吸附能及表层单个 Mg 原子对 H 的平均吸附能

表面模型	吸附能(eV)		平均吸附能(eV)	
	hcp 位	fcc 位	hcp 位	fcc 位
清洁	0.610	0.706	0.102	0.118
空位缺陷	0.641	0.663	0.128	0.133

由表3可见, H原子稳定吸附于清洁或空位缺陷Mg(0001)表面时, 占据fcc位时体系的吸附能(E_{ads})比占据hcp位时大, 表明H原子更倾向吸附于两种表面模型的fcc位, 这与Sprunger等人^[22]的实验结果一致.

为进一步比较清洁与空位缺陷Mg(0001)表面对H原子的平均吸附能力, 计算了两种表面模型对H原子的平均吸附能($\bar{E}_{\text{ads}}$), 结果也列入表3. 与清洁表面相比, 发现空位缺陷表面最上层单个Mg原子对H吸附于fcc与hcp位的平均吸附能均高于清洁表面对应值, 因此空位缺陷的存在, 增强了Mg表面对H原子的平均吸附能力, 使H₂解离形成的H原子, 更加容易在Mg(0001)表面吸附^[23].

图2为清洁Mg(0001)表面H原子吸附fcc位前后体系的等电荷密度图. 发现吸附开始时, H原子与Mg表面并无电子云重叠, H原子与Mg表面间的吸附主要为物理吸附(见图2(a)); 随着吸附过程的进行, H原子不断向Mg表面靠近, 并与Mg表面开始产生电子云重叠(见图2(b)), 此时H原子与Mg表面的吸附可能从物理吸附转变为化学吸附; 随着吸附的进行, H原子会继续向Mg表面靠近且与Mg表面电子云重叠程度不断加大(见图2(c)), 并最终稳定吸附于清洁

Mg(0001)表面fcc位(见图2(d)), 此时, Mg1-H间的键长为2.0156 Å, 与MgH₂中的Mg-H键长(1.935 Å, 1.951 Å)^[24]较为接近, 表明H原子与Mg(0001)表层Mg1原子产生了化学成键. 对吸附前后体系H原子和与其直接产生成键的Mg1原子进行Mulliken布居分析(见表4), 结果发现H原子在吸附过程中始终带负电, 且所带电荷由吸附前的-0.277变为吸附后的-0.364, 而Mg1则始终带正电, 且所带电荷由吸附前的0.078变为吸附后的0.146, 表明整个吸附过程, 不断存在电荷由Mg表面向H原子产生转移的现象. 上述研究结果表明: H原子在Mg表面的吸附过程, 首先是物理吸附, 接着经历由物理至化学吸附的转变, 最终是化学吸附.

3.2 H原子在清洁及空位缺陷Mg(0001)表面的扩散

对H原子在清洁Mg(0001)表面模型的扩散而言, 由于H原子倾向吸附于清洁Mg(0001)表面的fcc与hcp位(如3.1节所述), 两种吸附位均可能成为H原子向Mg体内扩散的起点(见图3(a)). 不难发现, 表面fcc位的正下方为八面体间隙沿垂直于表面方向叠加形成的“fcc位通道”, 而表面hcp位的正下方则为四面体间隙

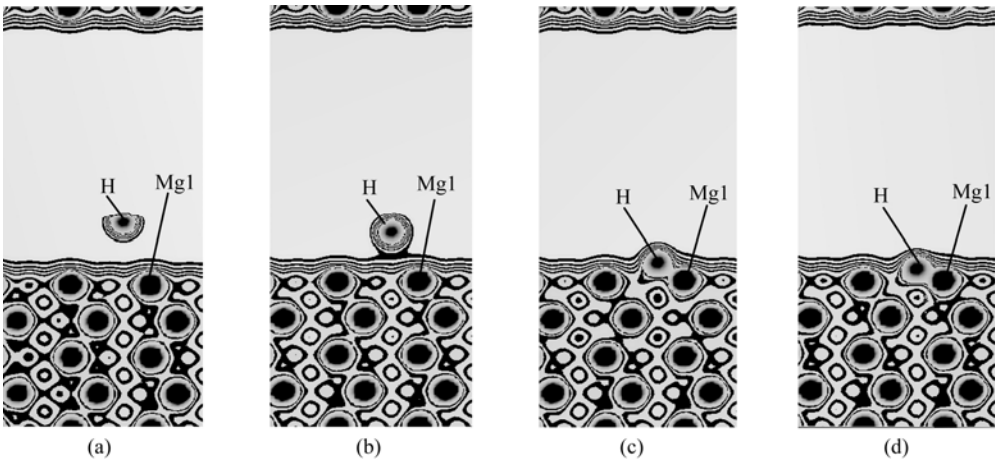


图2 清洁Mg(0001)表面H原子吸附过程的等电荷密度

表4 H原子清洁Mg(0001)表面整个吸附过程中H与Mg1的Mulliken电荷布居

状态	电荷数	
	H	Mg1
(a)	-0.277	0.078
(b)	-0.346	0.097
(c)	-0.362	0.126
(d)	-0.364	0.146

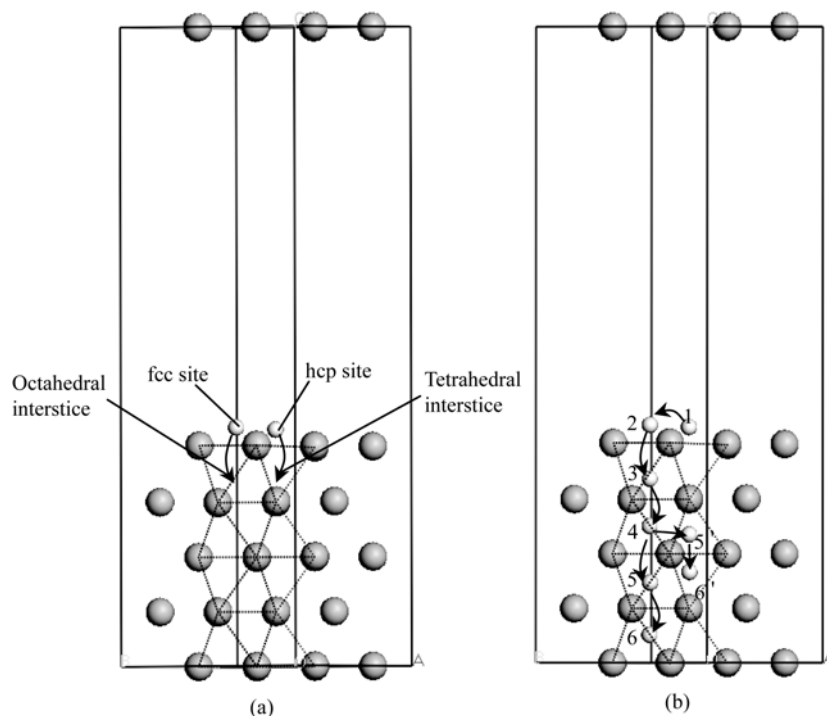


图3 H 原子在清洁 Mg(0001)表面扩散的示意图

两两组成的“非连续间隙位通道”。由于弛豫发现 H 原子在 hcp 位正下方的第一个四面体间隙位不稳定, H 原子从表面 hcp 位直接向 Mg 体内的扩散进行可能困难。基于上述分析, 本文仅研究了 H 原子的两条扩散路径, 即扩散路径 1: $1(\text{hcp}) \rightarrow 2(\text{fcc}) \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$; 扩散路径 2: $1(\text{hcp}) \rightarrow 2(\text{fcc}) \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5' \rightarrow 6'$ (如图 3(b) 所示)。在 H 原子的两条扩散路径中, 每一步扩散的起始结构及终态结构均进行了完全弛豫, 以得到体系的最为稳定结构。

图 4 给出了 H 原子沿以上两条路径逐步向 Mg 体内扩散的能垒曲线。可见, H 原子每扩散一步均须克服一定的能垒。对于扩散路径 1 而言, 其能垒值依次为: $E_{12} = 0.0850$ eV, $E_{23} = 0.6784$ eV, $E_{34} = 0.3793$ eV, $E_{45} = 0.1551$ eV, $E_{56} = 0.2876$ eV, 即 $E_{12} < E_{23} > E_{34} > E_{56} > E_{45}$, H 原子由 Mg 表面向体内扩散所需克服能垒的最高值为 0.6784 eV (即: E_{23})。由于一定温度下, H 原子扩散的难易程度主要取决于其所需克服的能垒值, 即扩散所需克服的能垒 (ΔE_{bar}) 越低, 扩散越易进行^[25], 因此吸氢过程中, Mg 表面结构影响 H 原子从表面向体内扩散, $E_{34} = 0.3793$ eV $<$ $E_{23} = 0.6784$ eV 则表明表面

到次表面扩散较慢, 次表面至体内扩散却较快, 表面结构的影响仅局限在 Mg 表面的顶两层, 而对实验发现 Mg 缓慢的吸氢动力学而言, 主要是结构致密的 Mg 表层严重阻碍了 H 原子由镁表面向镁体内进行扩散^[8]。

对扩散路径 2 而言, 由于前三步与扩散路径 1 相同, 这里只考察第四步与第五步的扩散能垒, 其值分别是 $E_{45'} = 0.08626$ eV, $E_{5'6'} = 0.1565$ eV, 与对应的扩散路径 1 中的 E_{45} (0.1551 eV) 及 E_{56} (0.2876 eV) 相比, 数值均减少, 此外由图 4 还发现, H 原子在四面体间

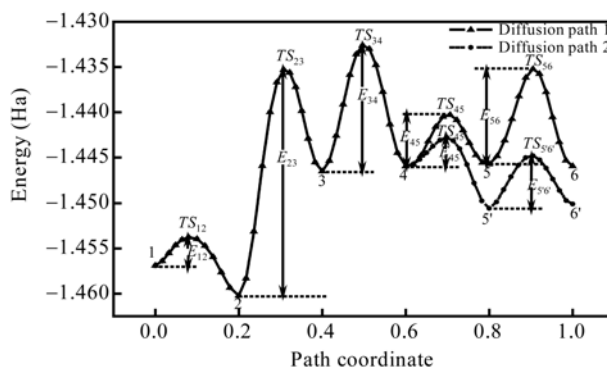


图4 两条不同扩散路径的能垒曲线

隙(5', 6'), 体系总能量明显小于在八面体间隙(5, 6)的能量值, 由此表明, H原子在Mg体内扩散时, 更易于向四面体间隙位扩散, 且占据四面体间隙位时, 体系更为稳定. 这与 Schimmel 等人^[26]利用分子动力学模拟H原子在Mg体中的占位计算结果一致.

上述研究结果发现: 对H原子在Mg体内扩散而言, 其制约作用的主要为Mg表面原子层, 而体内的Mg原子结构对H原子扩散的影响较小, 因此, 为研究Mg(0001)表面空位缺陷对H原子扩散性能的影响, 本文仅对H原子在空位缺陷表面沿如图5(a)所示的扩散路径进行考查, 即扩散路径 1: $2' \rightarrow 3' \rightarrow 4'$. 由于通过模型结构驰豫发现, H原子在2''对应的四面体间隙能稳定存在, 因此本文仅考察了扩散路径 2: $1' \rightarrow 2'' \rightarrow 3'$, 而H原子在Mg体内中的深层扩散研究, 见本课题组后续文献报道.

同样, 在两条扩散路径中, H原子每一步扩散的起始结构及终态结构均进行了完全驰豫. 图5(b)给出了H原子沿以上两条路径扩散的能垒曲线. 对扩散路径1而言, 其能垒值依次为: $E_{2'3'} = 0.5595$ eV, $E_{3'4'} = 0.2405$ eV, 与清洁表面对应的 E_{23} (0.6784 eV),

E_{34} (0.3793 eV)均有所降低; 而对扩散路径2而言, 其能垒值依次为: $E_{1'2''} = 0.1197$ eV, $E_{2''3'} = 0.4487$ eV. 不难发现, H原子在空位缺陷Mg(0001)表面由hcp位向体内的扩散能垒($E_{1'2''}$), 明显小于清洁表面H原子由fcc位向体内扩散的能垒值 E_{23} (0.6784 eV)), 由此表明, 空位缺陷表面不仅为H原子向镁体内提供了更易扩散的通道, 同时还降低了H原子在镁体内扩散的能垒. 实验上机械合金化法制备晶粒细小的Mg纳米晶, 由于球磨技术改变了Mg颗粒的表面结构, 使表面产生了较多缺陷, 有利于H原子向Mg体内扩散, 从而明显改善了体系较差的吸氢动力学性能^[8].

3.3 空位缺陷利于H原子在Mg(0001)表面吸附的微观机理

从3.1和3.2节发现, 空位缺陷的存在增强了Mg(0001)表面对H原子的化学吸附能力, 同时也极大降低了H原子由Mg表面向体内扩散的能垒. 为分析空位缺陷利于H原子在Mg(0001)表面吸附的微观机理, 本文进一步计算了清洁与空位缺陷Mg(0001)表面吸H前后体系的总态密度(DOS)及相应原子的分波

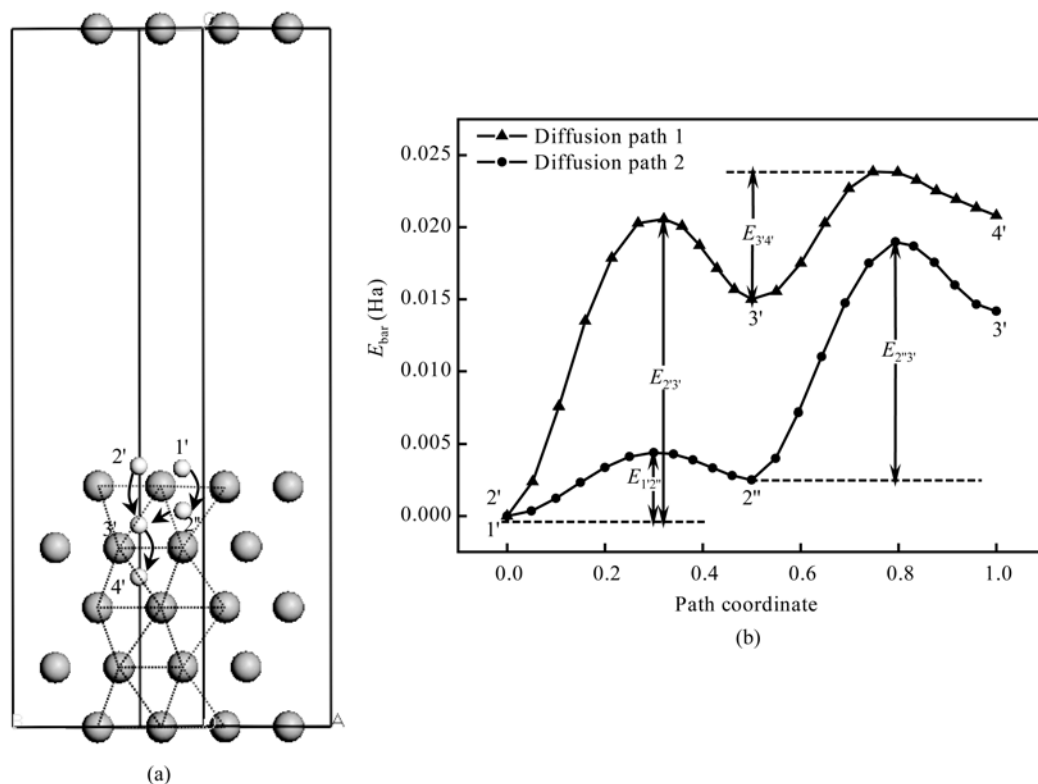


图5 H原子在缺陷Mg(0001)表面扩散的示意图及能垒曲线

态密度(PDOS)(如图6所示). 由图6(a)可见, 清洁 Mg(0001)表面的总态密度及分波态密度主要分布在 $-7 \sim 2.5$ eV 能量区间, 其中 $-6 \sim 0$ eV 区间, 成键电子主要来自各层 Mg(s)及 Mg(p)的贡献, 而在 $-7 \sim -6$ eV 区间, 成键电子则主要来自各层 Mg(s)的贡献. 吸 H 后 (见图6(b)和(c)), 由于 Mg 和 H 间的相互作用, 体系总态密度及最表层 Mg 原子的分波态密度, 在 $-7 \sim -5$ eV

能量区间的峰值高度均有所增加, 尤其最表层来自 Mg(s)贡献的分波态密度增加最为明显, 而表层以下各层 Mg 原子的分波态密度并无明显变化, 表明 H 原子吸附后, 主要是 H 与表层 Mg(s)电子产生成键. 进一步比较 H 原子分别吸附于清洁表面 fcc(图 6(b))与 hcp 位(图 6(c))时体系的态密度, 发现前者在费米能级 E_F 处的态密度值 $N(E_F)$ (14.7718 电子数/eV)低于后者

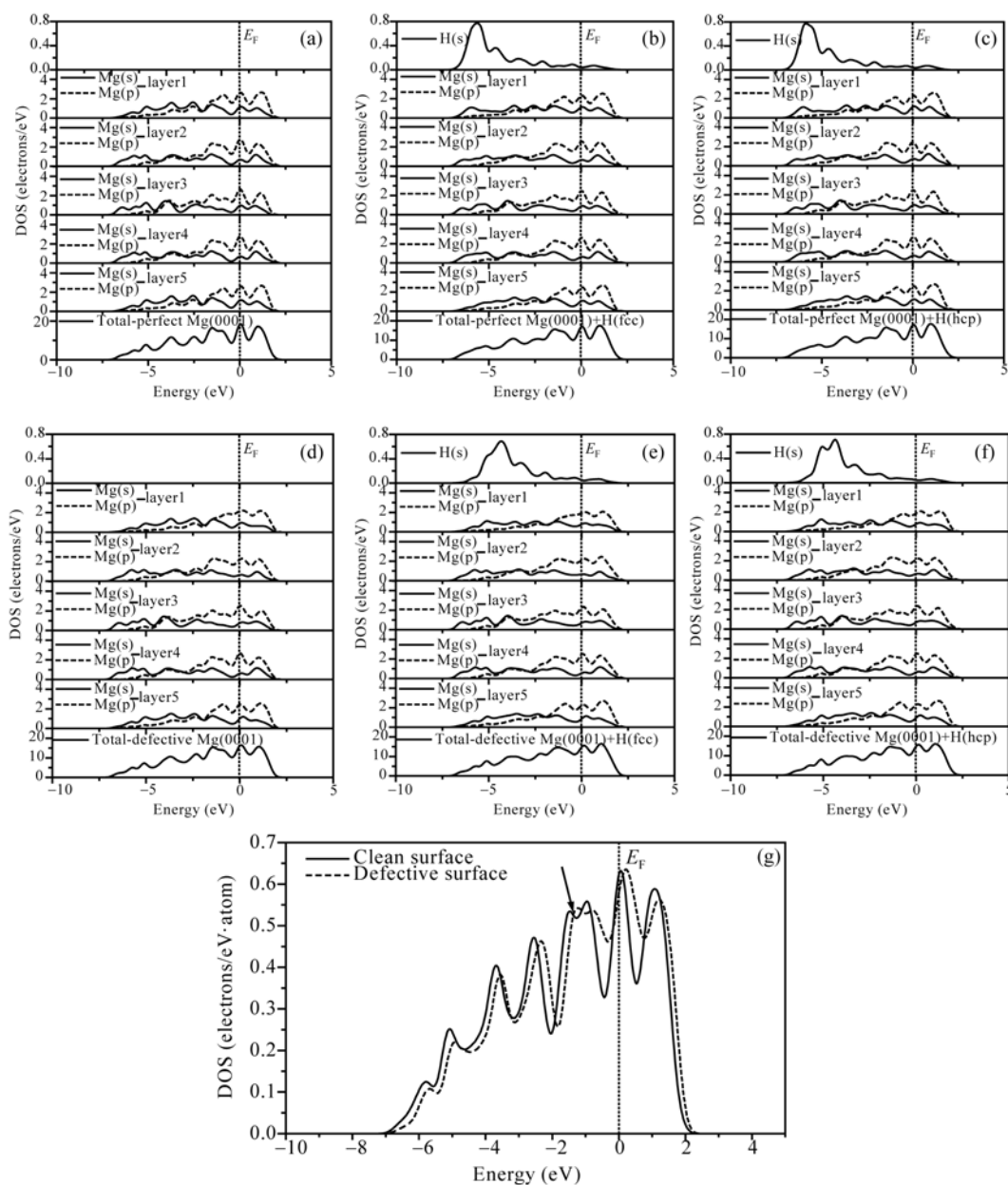


图6 清洁及空位缺陷 Mg(0001)表面及 H 原子吸附于其表面 fcc, hcp 位时体系的总态密度及分波态密度

(a) 清洁 Mg(0001)表面; (b) H 吸附于清洁表面 fcc 位; (c) H 吸附于清洁表面 hcp 位; (d) 缺陷 Mg(0001)表面; (e) H 吸附于缺陷表面 fcc 位; (f) H 吸附于缺陷表面 hcp 位; (g) 清洁与缺陷表面表层单个 Mg 原子的态密度

(14.8723 电子数/eV), 此外还发现两体系在费米能级 E_F 以下的总成键电子数分别为 232.8203 电子数(图 6(b))及 232.8190 电子数(图 6(c)), 前者多于后者, 这与空位缺陷 Mg(0001)表面 H 原子优先占位的分析结果一致。

上述分析 H 原子吸附于 Mg(0001)表面时, 主要是与最表层 Mg 原子发生成键。进一步比较两种不同表面最表层平均每个 Mg 原子的态密度, 如图 6(g)所示, 发现在 $-7 \sim -1.5$ eV 能量区间, 清洁表面平均每个 Mg 原子的态密度明显高于空位缺陷 Mg(0001)表面, 而在 $-1.5 \sim 0$ eV 区间, 情形却截然相反, 表明对于空位缺陷 Mg(0001)表面而言, 低能级区较多的成键电子向费米能级 E_F 处转移, 使费米能级处参与成键的电子数明显增多, 进而提高 Mg 的表面活性^[23], 这可能就是空位缺陷存在增强了 Mg(0001)表面对 H 吸附能力的主要原因。

4 结论

基于对 H 原子在清洁与空位缺陷 Mg(0001)表面

的吸附与扩散性能的计算与分析, 本文得到如下几个结论: 1) H 原子倾向吸附于清洁 Mg(0001)表面的 fcc 与 hcp 位, 其中 fcc 位的吸附更为有利; 2) H 原子由清洁 Mg(0001)表面向体内扩散时, 所需克服的最高扩散能垒为 0.6784 eV; 3) 表面结构影响 H 原子从 Mg 表面向体内扩散, 表面到次表面扩散较慢, 次表面至体内扩散却较快, 表面结构的影响仅局限在 Mg 表面的顶两层; 4) 空位缺陷的存在, 增强了 Mg 表面对 H 原子的化学吸附能力, 提供较多通道使 H 原子更容易实现向 Mg 体内进行扩散, 且扩散至体内的 H 原子主要占据四面体的间隙位; 5) 相对于 hcp 位而言, H 原子吸附于 Mg(0001)表面 fcc 位体系, 在费米能级处具有较低电子密度 $N(E_F)$ 值, 且在费米能级以下具有更多的成键电子数; 而空位缺陷 Mg(0001)表面 H 原子吸附能力的增强归因于空位的存在改变了 Mg 表面的电子结构, 使表层 Mg 原子在低能级区的成键电子向费米能级处发生转移, 从而提高了 Mg 表面的活性。

参考文献

- 1 陈文斌, 陶向明, 赵新新, 等. 氢原子在 Ti(0001)表面吸附的密度泛函理论研究. 物理化学学报, 2006, 22(4): 445—450
- 2 李虹, 刘利民, 王绍青, 等. 氧原子在 γ -TiAl(111) 表面吸附的第一性原理研究. 金属学报, 2006, 42(9): 897—902
- 3 赵新新, 陶向明, 陈文斌, 等. Cu(100)表面 $c(2 \times 2)$ -N 原子结构与吸附行为研究. 物理学报, 2006, 55(11): 6001—6007
- 4 叶素云, 朱敏. 纳米添加物对镁基合金储氢性能的影响. 自然科学进展, 2007, 17(8): 1105—1113.
- 5 Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. Int J Hydr Energ, 2007, 32(9): 1121—1140[doi]
- 6 Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni. J Alloy Compd, 1999, 289(1-2): 197—206[doi]
- 7 Jurczyk M, Smardz L, Okonska I, et al. Nanoscale Mg-based materials for hydrogen storage. Int J Hydr Energ, 2008, 33(1): 374—380[doi]
- 8 Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. J Alloy Compd, 1999, 288(1-2): 217—225[doi]
- 9 Huot J, Pelletier J F, Lurio L B, et al. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH₂-Nb nanocomposites. J Alloy Compd, 2003, 348(1-2): 319—324[doi]
- 10 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. Phys Rev B, 2004, 69(9): 094205—094215[doi]
- 11 Li S, Jena P, Ahuja R. Dehydrogenation mechanism in catalyst-activated MgH₂. Phys Rev B, 2006, 74(13): 132106—132109[doi]
- 12 Kittel C. Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley & Sons Inc., 1986
- 13 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correction energy. Phys Rev B, 1992, 45(23): 13244—13249
- 14 Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach. J Chem Phys, 1991, 94(11): 7245—7250[doi]
- 15 Pack J D, Monkhorst H J. “Special points for brillouin-zone integrations” ——a reply. Phys Rev B, 1977, 16(4): 1748—1749
- 16 Halgren T A, Lipscomb W N. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states. Chem Phys Lett, 1977, 49(2): 225—232[doi]
- 17 Fukai Y. The Metal-Hydrogen System. Berlin: Springer-Verlag, 1993
- 18 Hou Z F. First-principles investigation of Mg(AlH₄)₂ complex hydride. J Power Source, 2006, 159(1): 111—115[doi]
- 19 Boettger J C. Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculation. Phys Rev B, 1994, 49(23): 16798—16800[doi]
- 20 Hu Q M, Yang R, Xu D S, et al. Energetics and electronic structure of grain boundaries and surfaces of B- and H-doped Ni₃Al. Phys Rev B, 2003, 67(22): 224203—224211[doi]
- 21 Jensen P, Blásé X, Ordejón P. First principles study of gold adsorption and diffusion on graphite. Surf Sci, 2004, 564(1): 173—178[doi]
- 22 Sprunger P T, Plummer E W. The interaction of hydrogen with simple metal surfaces. Surf Sci, 1994, 307-309(1): 118—123
- 23 Ealet B, Goniakowski J, Finocchi F. Water dissociation on a defective Mg (100) surface: Role of divacancies. Phys Rev B, 2004, 69(19): 195413—195421[doi]
- 24 Bortz M, Bertheville B, Böttger G, et al. Structure of the high pressure phase γ -MgH₂ by neutron powder diffraction. J Alloy Compd, 1999, 287(1-2): L4—L6
- 25 Jacobson N, Tegner B, Schröder E, et al. Hydrogen dynamics in magnesium and graphite. Comp Mater Sci, 2002, 24(1-2): 273—277[doi]
- 26 Schimmel H G, Kearley G J, Huot J, et al. Hydrogen diffusion in magnesium metal (α -phase) studied by ab-initio computer simulations. J Alloy Compd, 2005, 404-406(1-2): 235—237