

替代元素对储氢合金 $ZrMn_2$ 电子结构的影响*

Effects of Substitute Elements on the Electronic Structure of $ZrMn_2$ Hydrogen Storage Alloys

苏 强, 黄存可, 黄 丹, 菅晓玲, 张 睿, 郭 进**

Su Qiang, Huang Cunke, Huang Dan, Jian Xiaoling, Zhang Rui, Guo Jin

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(Coll. of Phy. Sci. and Tech., Guangxi Univ., Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要: 利用电荷离散变分 X_c (SCC-DV- X_c) 方法计算 $ZrMnM$ ($M= Mn, Co, V, Fe$) 及其氢化物的电子结构, 分析替代元素 M 电子结构变化对吸氢性能的影响。结果表明, 替代元素 M 的 $3d$ 电子变化是影响 $ZrMnM$ 合金储氢性能的主要原因之一, 替代元素 $3p$ 轨道的电荷占据数可作为比较 $ZrMnM$ 氢化物稳定性的依据。

关键词: 电子结构 $ZrMn_2$ 储氢性能

中图分类号: TG139.7 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)01-0039-04

Abstract The electronic structures of $ZrMnM$ ($M= Mn, Co, Fe, V$) and their hydrides, which were applied to analyze the effects on hydrogen storage properties, were investigated by SCC-DV- X_c (Self-Consistent-Charge Discrete Variational X_c method). The results show that the change of $3d$ electron of substitute element is an important factor which affects the hydrogen storage properties of $ZrMnM$ alloys, and the charge population of $3p$ orbit in substitute element can be taken as a criterion for comparing stabilization among $ZrMnM$ hydrides.

Key words electronic structure, $ZrMn_2$, hydrogen storage property

自 1964 年美国 Reilly 和 Wiswall 开发出人类历史上最早被应用的储氢合金 $Mg_2Ni^{[1]}$ 以来, 各种类型的储氢合金在世界各地被陆续开发出来。目前被广泛研究的有稀土系 (AB_5 型), $Ti-Fe$ 系 (AB 型), Laves 相系 (AB_2 型), 镁系 (A_2B 型) 等。当前生产的 $Ni-MH$ 电池产品中广泛采用的是 AB_5 型稀土系储氢合金。但由于 AB_5 型合金具有比 AB_2 型合金更高的储氢密度, 可使 Ni/MH 电池的能量密度进一步提高。因此, 在高容量储氢电极合金的研究开发中, AB_2 型合金的研究受到广泛关注, 被看做是继 AB_5 型合金之后第二代储氢负极材料^[2]。

AB_2 型金属间化合物典型的代表有 $ZrMn_2$, $TiMn_2$ 等。由于 $ZrMn_2$ 或 $TiMn_2$ 等二元合金氢化物均过于稳定, 不能满足氢化物电极的工作要求。此外, AB_2 型合金还存在初期活化比较困难, 高倍率放电性

能较差及成本较高等不足之处。因此, 人们常常采用多元合金化方法和表面处理的方法来改善合金的性能^[3]。对 Zr 系 Laves 相储氢合金多元合金化的研究表明, 通过对 Zr 系 Laves 相储氢合金的 A 侧或 B 侧进行合金化改性, 可极大的提高合金的电化学性能。以 ZrV_2 , $ZrCr_2$ 和 $ZrMn_2$ 为基, 通过添加电催化活性元素 Ni , 并以 $V, Mn, Cr, Fe, Co, Cu, Al, Ti, Nd$ 和 Hf 等元素进行多元合金化, 开发出 $Zr-V-Ni$, $Zr-Cr-Ni$ 和 $Zr-Mn-Ni$ 三大系列的 Laves 相储氢电极材料, 具有很高的放电容量 (最高超过 $400m Ah/g$), 而且综合性能优越, 是替代稀土系合金的第二代镍氢电池电极材料, 具有良好的应用前景^[4-6]。

系统研究合金化元素对储氢合金性能的影响, 对开发高性能储氢电极合金具有重要的作用。本文以 $ZrMn_2$ 合金为基础, 用电荷离散变分 X_c (SCC-DV- X) 方法, 研究在合金的 B 侧分别添加 V, Co 和 Fe 等元素对 $ZrMn_2$ 电子结构的影响。

1 计算模型

AB_2 型储氢合金有两种晶体结构类型, 一是面心立方点阵 $C15$ 结构, 空间群为 $Fd\bar{3}m$; 二是六方晶体点阵 $C14$ 结构, 空间群为 $P6_3/mmc$, 两种晶体都属于

收稿日期: 2004-10-08

作者简介: 苏 强 (1978-), 男, 硕士研究生。

* 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。

Friauf-Laves相。ZrM_n属于C14结构。

在C14结构中,所有的间隙都属于四面体结构: A₁B, A₂B, B₁,其中A和B分别代表间隙位置周围的原子。据文献[1,7]介绍,C14晶胞内含有17个四面体间隙位置,其中4个A₁B,12个A₂B和1个B₁。根据理论计算和中子衍射实验测定发现,氢原子优先占据A₂B四面体间隙,其次是A₁B四面体间隙,而B₁四面体间隙不吸氢或很少被氢原子占据^[7]。图1为C14晶胞结构。

图2为根据C14晶胞中A₂B四面体结构所构筑的原子簇模型,其中H原子占据了P6/mmc空间群晶体中的12f位置^[8],这正好位于A₂B四面体结构的中心,替代元素一般取代位于位置M的M_n原子^[9]。

计算中,采用冻壳层结构,各原子的外层电子组态分别为,Zr 4s²4p⁶4d²5s²5p⁰; Mn 3s²3p⁶3d⁵4s²4p⁰; Co 3s²3p⁶3d⁷4s²; Fe 3s²3p⁶3d⁶4s²; V: 3s²3p³3d³4s²; H 1s¹,原子簇晶胞参数取自文献[8]

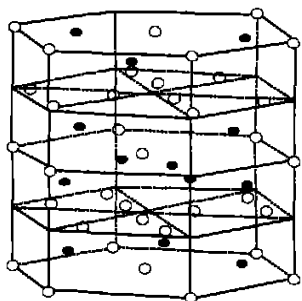


图1 C14晶胞结构

Fig. 1 C14 crystal structure

●: A原子;○: B原子;●: A atom,○: B atom

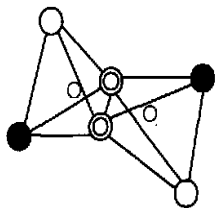


图2 计算所用的原子簇模型

Fig. 2 Cluster model used in the calculation

○: Zr;●: Mn;⊙: M;○: H.

2 结果与分析

表1为计算得到的ZrM_n合金吸氢前后及被替代元素取代后的电荷轨道占据数,为了便于分析替代元素对ZrM_n电子结构的影响,我们把ZrM_n合金看成是一种特殊的被M_n原子取代了的合金,这几种合金都可以用ZrM_nM(M=M_n Co Fe V)来表示。从表1中可看出M的3p轨道的电荷占据数的顺序

为: V> Mn> Fe> Co。实验^[9-11]研究了替代元素M(M=M_n Co Fe V)对ZrM_n系合金分解氢压的影响,其分解氢压的大小顺序为: Co> Fe> Mn> V,这意味着替代元素M对提高合金氢化物稳定性的顺序为: V> Mn> Fe> Co。表明ZrM_nM合金氢化物的稳定性与替代元素的3p轨道电荷占据数有关,替代元素3p轨道电荷占据数增加,有利于氢化物的稳定。

图3图4是ZrM_nH合金被替代元素取代M_n原子前后的电荷等密度分布图,由于替代元素形成的电荷等密度分布图基本相同,本文只选取了ZrMnFeH的电荷密度分布作为代表。从图3和图4中可看出,在ZrM_nH合金中,H原子主要与M_n原子成键,但被替代元素取代后,H原子与替代元素之间的相互作用强于其与M_n之间的相互作用。替代元素Fe的3p分波态密度(图5)显示,替代元素的3p分波态密度在成键区出现成键峰,且与H的1s分波态密度有较明显的重叠。表明在ZrM_nMH中替代元素的3p轨道主要是与H的1s轨道成键。

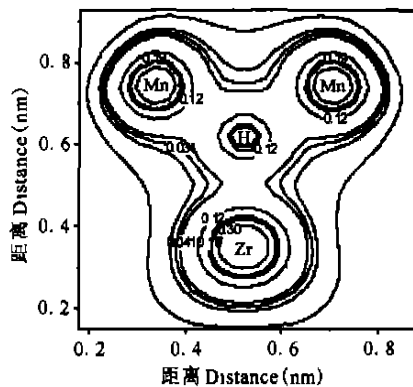


图3 ZrM_nH合金中的电荷等密度分布

Fig. 3 Charge density distribution in the ZrM_nH cluster

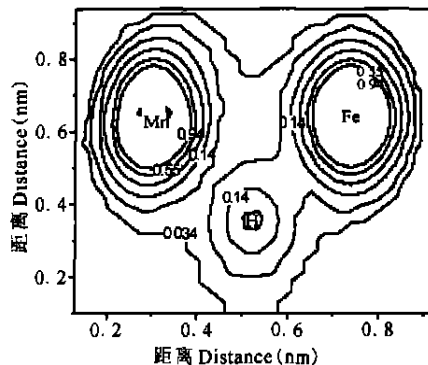


图4 ZrMnFe合金中的电荷等密度分布

Fig. 4 Charge density distribution in the ZrMnFeH cluster

表 1 原子轨道电荷分布

Table 1 The charge populations in atomic orbital of ZrMn₂, TiMn₂ and their hydrides

原子轨道 Atomic orbital	ZrMnCo	ZrMnCoH	ZrMnMn	ZrMnMnH	ZrMnFe	ZrMnFeH	ZrMnV	ZrMnVH
H								
1s		1.45040		1.34898		1.28359		1.30252
Zr								
4s	2.00973	2.00522	2.00275	2.00380	2.00937	2.00819	2.00737	2.00240
4p	6.00514	6.00463	6.00168	6.00369	6.00402	6.00250	6.00340	6.00239
4d	2.57285	2.72719	2.34891	2.66680	2.44259	2.38230	2.42894	2.42368
5s	1.04974	0.82116	1.41924	1.16137	1.14227	1.22112	1.36902	1.15904
5p	0.73247	0.20293	0.24258	0.23024	0.39707	0.20280	0.29557	0.27426
Mn								
3s	2.00895	2.00604	2.00260	2.00317	2.00565	2.00457	2.00464	2.00293
3p	5.99438	5.99847	6.00045	6.00283	6.00419	6.00383	6.00350	6.00399
3d	6.41062	7.24566	5.40547	5.39384	5.37152	5.39411	5.39057	5.40095
4s	1.16932	1.08591	1.49002	1.390456	1.33343	1.41407	1.47148	1.35059
4p	0.49191	0.14073	0.09387	0.08816	0.24787	0.12951	0.19280	0.27426
Co								
3s	1.98036	1.97875						
3p	5.87852	5.899370						
3d	7.56945	7.68193						
4s	1.16266	0.95793						
4p	0.68879	0.19765						
Mn								
3s			2.00260	2.00317				
3p			6.00045	6.00283				
3d			5.40547	5.39384				
4s			1.49002	1.390456				
4p			0.09387	0.08816				
Fe								
3s					1.98664	1.98466		
3p					5.91097	5.92451		
3d					6.50931	6.42546		
4s					1.22819	1.34035		
4p					0.40691	0.27843		
V								
3s							2.00150	2.00808
3p							5.96232	6.00711
3d							3.36169	3.34900
4s							1.28854	1.36472
4p							0.21875	0.18766

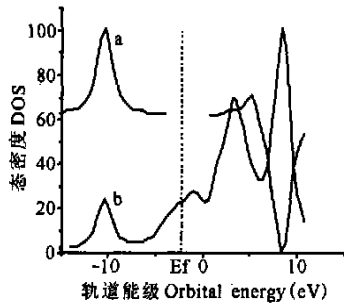


图 5 ZrMnFeH中 H1s(a)和 Fe3p(b)分波态密度

Fig. 5 The 1s-type DOS of H atom (a) and the 3p-type DOS of Fe atom in ZrMnFeH (b)

文献 [2]指出,在 AB₂型合金中加入 V 能够明显地提高吸氢量。这是因为与其他替代元素相比, V 原子的原子半径最大,从而合金的间隙半径也最大,因此,有更多的氢原子能够进入合金的间隙之中。根据 Wagner 关于电子浓度影响合金吸氢量的理论^[12]:合金中的电子浓度越高,合金的吸氢量就越低。对 V 原子,其外层电子结构为 3d³4s²,在合金中 V 原子仅供应了 5 个价电子,相对于 Mn, Fe, Co 来说加入 V 使合金的电子浓度降低,因此,在合金中加入 V 能够明显地提高吸氢量。

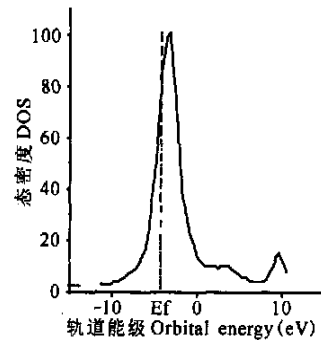


图 6 ZrMnCo 中 Co3d 分波态密度

Fig. 6 The 3d-type DOS of Co atom in ZrMnCo

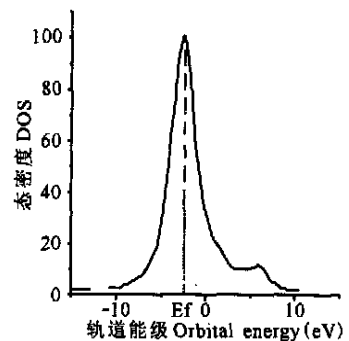


图 7 ZrMnV 中 V3d 分波态密度

Fig. 7 The 3d-type DOS of V atom in ZrMnV

分析 ZrM_nM 的分波态密度可知,吸氢前后,只有替代元素的 $3p$ 及 $3d$ 轨道的分波态密度发生较明显的变化,表明主要参与 H 的氢化作用的是替代元素的 $3p$ 轨道和 $3d$ 轨道。因为各替代元素的 $3p$ 轨道的分波态密度基本相同,所以 ZrM_nM 合金间储氢性能的差异主要取决于替代元素的 $3d$ 电子。以替代元素中 $3d$ 电子最大的 Co 和 $3d$ 电子最小的 V 为例。吸氢前, ZrM_nCo 和 ZrM_nV 的 $3d$ 分波态密度基本相同,只有 1 条穿越 Fermi 能级的峰(图 6,图 7)。吸氢后, Co 和 V 的 $3d$ 分波态密度明显发生偏离, Co 的 $3d$ 分波态密度移向成键区(图 8),而 V 的 $3d$ 分波态密度移向非键区(图 9)。 Co 的 $3d$ 分波态密度向成键区的偏移加强了其与 H 的相互作用,这可能就是在合金中加入 Co 能延长循环寿命的原因。 V 的 $3d$ 分波态密度移向非键区可能是 ZrM_nV 吸放氢滞后效应比较小的原因^[10]。

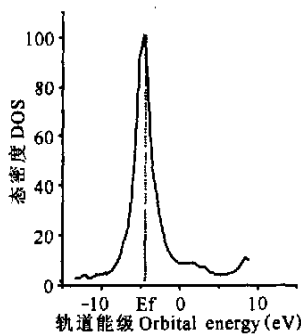


图 8 ZrM_nCoH 中 Co $3d$ 分波态密度

Fig. 8 The 3d-type DOS of Co atom in $ZrMnCoH$

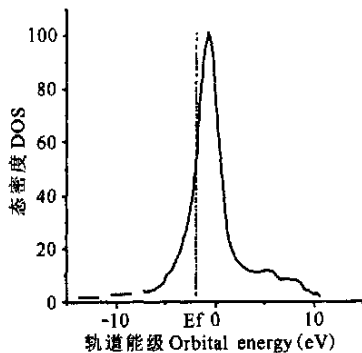


图 9 ZrM_nVH 中 V $3d$ 分波态密度

Fig. 9 The 3d-type DOS of V atom in $ZrMnVH$

在 ZrM_nM 中,各替代元素的 $3d$ 分波态密度与 Mn 的 $3d$ 分波态密度几乎完全重合(图 10),而在吸氢后却发生了偏移(图 11)。 Co 在替代元素中的偏移是最小的(图 12),结合 $3d$ 轨道的电荷占据数分析发现,在 ZrM_nM 合金中, Co 在 $3d$ 轨道的电荷占据数是与 Mn 最为接近的,因此可认为 ZrM_nMH 合金中 Co 和 Mn 是与 H 的成键特征最为相近的元素。在六方 Laves 相中,氢原子主要占据两类间隙 A_2B_2 与

AB_3 , M 替代 M_n 之后,将有两类 B 原子,合金将存在不同的间隙位置,如 Zr_2M_{n2} , ZrM_{n3} , Zr_2M_nM , Zr_2M_2 , $ZrM_{n2}M$, ZrM_nM_2 , ZrM_3 等,因此,也就有了不同的间隙环境。由于 M 与 M_n 同氢的亲合力不一样,各种不同类型间隙位置对氢的亲合力也就不一样,所以替代元素 M 取代 M_n 之后,其与 M_n 的亲合力越接近,合金的间隙位置对氢的亲合力差异就越小,越有利于改善其氢压平台曲线。这可能就是加入 Co 能改善 ZrM_{n2} 合金平台曲线的原因^[10]。

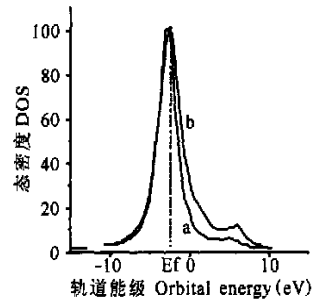


图 10 ZrM_nV 中 $Mn3d$ (a)和 $V3d$ (b)分波态密度

Fig. 10 The 3d-type DOS of Mn atom and the 3d-type DOS of V atom in $ZrMnV$

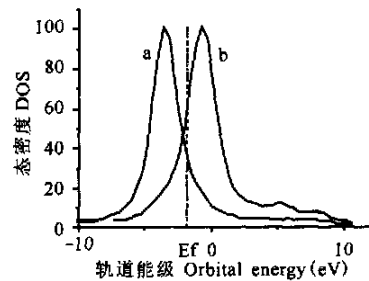


图 11 ZrM_nVH 中 $Mn3d$ (a)和 $V3d$ (b)分波态密度

Fig. 11 The 3d-type DOS of Mn atom and the 3d-type DOS of V atom in $ZrMnVH$

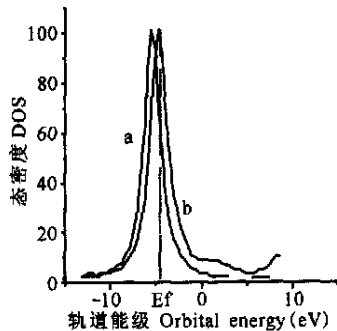


图 12 ZrM_nCoH 中 $Mn3d$ (a)和 $Co3d$ (b)分波态密度

Fig. 12 The 3d-type DOS of Mn atom and the 3d-type DOS of Co atom in $ZrMnCoH$

3 结论

- (1) ZrM_nM 合金氢化物稳定性与替代元素的 $3p$ (下转第 45 页 Continue on page 45)

沿用银杏提取物总黄酮甙含量计算方法来计算罗汉果叶总黄酮含量不是十分准确的,因为各种黄酮甙中糖基不尽相同,换算系数可能不一样。精确的罗汉果叶总黄酮含量计算方法以及罗汉果黄酮的药理作用有待于进一步研究。

参考文献:

[1] 李典鹏,张厚瑞.广西特产植物罗汉果的研究与应用[J].广西植物,2002,20(3):270-276.
[2] Tsurtematsu T, Shigenobu A. Study on the constituents from fruits of momordicae grosvenori [J]. J Pharm (Japan), 1983, 103: 1151-1173.
[3] Eichiro Takeo, Hiroshi Yoshida, Norio Tada, et al. Sweet element of siraitia grosvenori inhibit oxidative modification of low-density Lipoprotein [J]. Journal of Atherosclerosis and Thrombosis, 2001, 9(2): 114-120.
[4] 刘钟栋.罗汉果甙(V)的精制研究[J].离子交换与吸

附,1999,15(4):364-368.

[5] 陈全斌,陈海燕,李俊,等. PHLC法测定罗汉果多糖的相对分子质量 [J]. 中草药, 2003, 34(12): 1075-1076
[6] 斯建勇,陈迪华,常琪,等.鲜罗汉果中黄酮甙的分离及结构测定 [J]. 药学学报, 1994, 29(2): 114-120.
[7] 陈全斌,杨瑞云,义祥辉,等. RP-HPLC法测定罗汉果鲜果及甜甙中总黄酮含量 [J]. 食品科学, 2003, 24(5): 133-135.
[8] 陈全斌,汤桂梅,义祥辉.罗汉果块根淀粉的提取及其性质研究 [J]. 食品科学, 2002, 23(4): 37-41.
[9] 陈全斌,汤桂梅,徐庆,等.罗汉果块根中药用成份提取及其药理初探 [J]. 化学世界, 2003, 44(1): 21-23.
[10] 中国国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 2000年版一部. 北京: 化学工业出版社, 2000

(责任编辑: 邓大玉)

(下转第 42页 Continue on page 42)

轨道的电荷占据数有关, 3p轨道的电荷占据数增加, 有利于其氢化物的稳定。

(2)吸氢前后,取代元素 M 的 3d电子的变化是影响 ZrMnM 合金储氢性能的主要原因之一。吸氢后, Co的 3d分波态密度向成键区偏移,加强了与氢原子的成键作用,使得 Co的加入能延长合金的循环寿命。

(3)在 ZrMnM 合金中, Co和 Mn与 H的成键特征很相近, Co的加入利于改善 ZrMn 合金的氢压平台曲线。

参考文献:

[1] 李全安,陈云贵,王丽华,等.储氢合金的开发与应用 [J].材料开发与应用,1999,14(3):33-36.
[2] 杨晓光,雷永泉,于进云,等. AB₂型锆基储氢合金 [J]. 上海有色金属,1994,1(15):8-14.
[3] 李平,王新林,吴建民,等. AB₂型 Laves相储氢电极材料的研究现状 [J]. 金属功能材料,2000,7(2):8-12.
[4] Sawa H, Wakao S. Electrochemical properties of Zr-V-Ni system hydrogen absorbing alloys of face-centered cubic structure [J]. Materials Translations, 1990, 31(6): 487-492.
[5] Yang X G, Lei Y Q, Zhang W K. Effect of alloying with Ti, V, Mn on the electrochemical properties of Zr-Cr-Ni base Laves phase metal hydride electrodes [J]. Alloys

and Compounds, 1996, 243: 151-155.

[6] Nakano H, Wakao S. Substitution effect of elements in Zr based alloys with Laves phase for nickel hydride battery [J]. Alloys and Compounds, 1995, 231: 587-593.
[7] 高学平,宋德英,张允什,等. Laves相储氢合金及其在 Ni/MH 电池中的研究进展 [J]. 化学通报, 1994, 6: 10-16.
[8] Matsumura T, Yukawa H, Morinaga M. Alloying effect on electronic structure of ZrMn₂ intermetallic hydride [J]. Alloys and Compounds, 1998, 279: 192-200.
[9] Fujitani S, Yonezu I, Saito T, Furukawa N. Relations between equilibrium hydrogen pressure and lattice parameters in pseudobinary Zr-Mn alloys [J]. Less-Common Metals, 1991, 172-174: 220-231.
[10] Yonezu I, Fujitani S, Furukawa A, et al. Characteristics of hydrogen-absorbing Zr-Mn alloys for heat utilization [J]. Less-Common Metals, 1991, 168: 201-209.
[11] Sinha V K, Ewallace W. The hyperstoichiometric ZrMn_{1+x}Fe_{1-y}-H system: hysteresis effect [J]. Less-Common Metals, 1983, 91: 239-249.
[12] Wagner C. Thermodynamics of Alloys [M]. London: Addison-Wesley, 1952. 65.

(责任编辑: 邓大玉)