

替代元素对 $ZrMn_2$ 合金及其氢化物电子结构的影响*

Influence of Substitute Elements on $ZrMn_2$ Alloy and Electronic Structures of Its Hydrides

马树元, 管晓玲, 梁 初, 韦文楼, 郭 进

MA Shu-yuan, JIAN Xiao-ling, LIANG Chu, WEI Wen-lou, GUO Jin

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

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

摘要:采用基于密度泛函的赝势平面波方法,计算 $Zr_nMn_6M_2$ ($M=Al, Co, Fe, Mn, V$)及其氢化物的电子结构,并分析了成键特性。结果表明, $Zr_nMn_6M_2$ ($M=Al, Co, Fe, Mn, V$)中晶胞参数值(a, c 值),及其相应氢化物的稳定性都随替代元素 M 的 3d 轨道电荷占据数的增加而减小。加 Co 后 $Zr_4Mn_6Co_2H_{12}$ 中 H 分别与 Co, Mn 的相互作用增强,成键更加稳定,可延长合金的循环寿命,并使平台氢压更趋平坦。加 V 可使合金氢化物中 Mn(2)-H 间相互作用减弱,因而加 V 可以减小吸放氢滞后效应,并有效降低平台氢压。

关键词:合金 电子结构 替代元素

中图分类号: TG239.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2007)01-0047-05

Abstract: Electron structures of $Zr_nMn_6M_2$ ($M=V, Co, Fe, Al, Mn$) and their hydrides are calculated by the plane wave pseudo-potential method which is based on density functional theory. It is found that both the lattice parameters of the alloys and their stability decrease with the increase of 3d electrons of the element M . After Co is added, the chemical bonds of the atom H in $Zr_4Mn_6Co_2H_3$ to Mn(2) and Co become stronger and stable. So, $Zr_4Mn_6Co_2H_{12}$ has good hydrogen storage, such as longer cycle life and smoother equilibrium plateau pressure. The substitution of the atom V makes the interaction between Mn(2) and H weak and the peak of V 3d band decreased obviously in the electron density of states. As a result, the equilibrium plateau pressure and hysteresis of $Zr_4Mn_6V_2H_{12}$ is less than that of $ZrMn_2H_3$.

Key words: alloy, electronic structure, substitute elements

近年来, Ni-MH 电池作为大容量环保电池越来越受到人们的重视,被称为新世纪的“绿色电池”。而 AB_2 型 Laves 相贮氢合金比 AB_5 型合金具有更高的贮氢密度,可进一步提高 Ni-MH 电池的能量密度,因此被看作是继目前已商品化的 AB_5 型稀土系贮氢合金之后的第二代 Ni-MH 电池负极材料^[1]。

AB_2 型锆基合金,具有电化学容量高和循环寿命长的显著优点。然而这类合金也表现出初始活化困难和高倍率放电性能差等缺点。为了改善其综合性能,

人们在合金的组成和相结构的优化^[2]以及表面改性处理^[3]等方面进行了广泛研究。其中,通过添加元素进行多元合金化是进一步提高 AB_2 型 Laves 相贮氢合金性能的一条有效途径^[4]。为了从理论上进一步揭示各种添加元素在 AB_2 型 Laves 相合金中的相互作用和对电化学性能的影响,本文以典型的 $ZrMn_2$ 合金为基础,应用第一原理计算研究在合金 B 侧分别添加 V, Co 和 Fe, Al 等元素对 $ZrMn_2$ 及其氢化物电子结构的影响。

1 计算模型

AB_2 型贮氢合金 $ZrMn_2$ 及其氢化物均具有六方晶体点阵的 C14 结构,空间群为 $P6_3/mmc$ ^[5]。其中主要的吸氢四面体由 2 个 Zr 原子和 2 个 Mn 原子所组

收稿日期:2006-09-21

作者简介:马树元(1971-),男,讲师,主要从事储氢合金研究。

* 国家自然科学基金项目(50561002)、教育部科研重点项目(03104)和广西大学科研重点项目(2004ZD04)资助。

成。在B侧添加元素合金化后, $Zr(Mn_{1-x}M_x)_2$ ($M=Al, Co, Fe, Mn, V$) 及其氢化物的空间构型并不改变, 而替代元素M更易占据四面体中Mn的位置。其氢化物中H原子更易占据12K位置, 对应于吸氢四面体的中心位置^[5,6]。根据中子衍射数据^[5], 我们建立如图1所示的晶胞结构模型。

为讨论方便, 在图1中把四面体中2个Zr原子的位置分别标记为Zr(1)和Zr(2), 并且把ZrMn₂中位于M位置的Mn原子也看作是一种替代元素。为了计算 $Zr_4Mn_6M_2$ ($M=Al, Co, Fe, Mn, V$) 及其氢化物的电子结构, 我们采用密度泛函理论的平面波赝势方法, 选择广义梯度近似(GGA)下的PBE泛函来描述交换能。其中各原子的外层电子组态分别为: $Zr-4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, $Mn-3d^5 4s^2$, $Al-3s^2 3p^1$, $Co-3d^7 4s^2$, $Fe-3d^6 4s^2$, $V-3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, $H-1s^1$ 。平面波截止能取值为250~280eV, 对应的布里渊区K点分别取为 $5 \times 5 \times 2$ ($Zr_4Mn_6M_2$), $4 \times 4 \times 2$ ($Zr_4Mn_6M_2H_{12}$)。

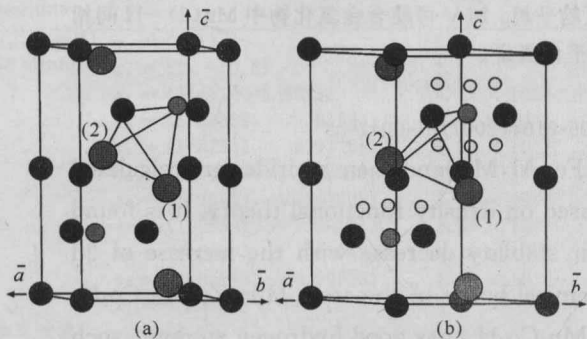


图1 晶胞结构模型($M=Al, Co, Fe, Mn, V$)

Fig. 1 Cluster model of the crystal structure

(a) $Zr_4Mn_6M_2$; (b) $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$.

● Mn(1); ● Mn(2); ● Zr; ● M; ○ H.

2 结果与分析

2.1 $Zr_4Mn_6M_2$ 及其氢化物的电荷等密度

因各替代元素M在合金及其氢化物中形成的电荷等密度分布图相似, 所以只选取 $Zr_4Mn_6V_2$ 及其氢化物的电荷等密度分布图(图2)作为代表。

根据化学键的成键本质, 可知在由Zr, Mn和V构成的四面体中, V—Mn(2)间的相互作用强于V—Zr(2)和Mn(2)—Zr(2)间的相互作用。对其它替代元素也可得出类似结果, 即M—Mn(2)间的相互作用强于M—Zr(2)和Mn(2)—Zr(2)间的相互作用。

由于替代元素Al在合金中形成的电荷等密度图与其它元素的不同, 在图3中单独列出。

由图3(a)可见, 吸氢四面体中V—H间相互作用强于Mn(2)—H间的相互作用, 即M—H间的相互作用强于Mn(2)—H间的相互作用。由图3(b)可

得, $Zr_4Mn_6Al_2H_{12}$ 的吸氢四面体中Mn(2)—H相互作用比Al—H间的强。

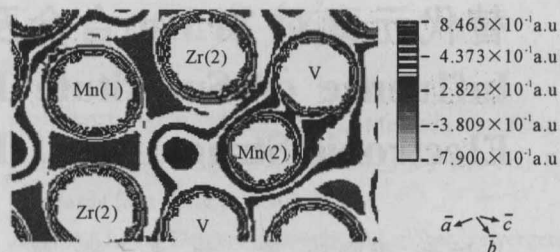


图2 $Zr_4Mn_6V_2$ 的四面体中含Zr, Mn(2), V原子平面的电荷等密度

Fig. 2 Contour map of the electron density on the atomic plane containing Zr, Mn(2), V atoms in the tetrahedron for $Zr_4Mn_6V_2$

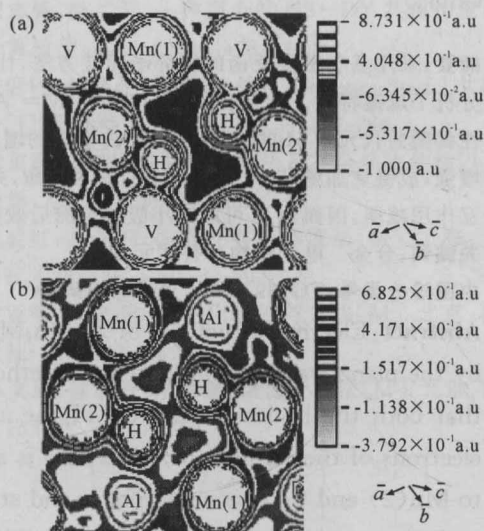


图3 $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$ 的四面体中含Zr, Mn, M和H原子平面的电荷等密度

Fig. 3 Contour map of the electron density on the atomic plane containing Zr, Mn, M and H atoms in the tetrahedron for $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$

(a) $Zr_4Mn_6V_2H_{12}$; (b) $Zr_4Mn_6Al_2H_{12}$.

2.2 $Zr_4Mn_6M_2$ 及其氢化物的电荷分布

由表1和表2可见, 在 $Zr_4Mn_6M_2$ 及其氢化物中, M的3d轨道的电荷占据数顺序均为 $Al < V < Mn < Fe < Co$ 。

由替代后 $Zr_4Mn_6M_2$ 的晶胞参数a, c值大小顺序为 $Co < Fe < Mn < V < Al$ ^[5], 可见合金的晶胞参数随替代元素M的3d轨道电荷占据数的增加而减小。 $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$ 中Zr原子的c轴晶胞参数值大小随元素变化顺序为 $Al > V > Mn > Fe > Co$ ^[5], 表明掺杂合金氢化物中替代元素M的3d轨道电荷占据数越大, 对应的Zr原子的c轴晶胞参数值越小。与其它替代元素不同, Al元素3p轨道以上没有电荷分布, 其原子半径 r ($r=0.182nm$) 相对较大 ($Co, r=0.167$; Fe, r

$=0.172$; $Mn, r=0.179$; $V, r=0.192$), 且外层轨道上分布的电荷数明显小于其它元素, 这是 Al-H 间相互作用比 Mn(2)-H 间相互作用弱的原因。

表 1 $Zr_4Mn_6M_2$ 中各替代元素的原子轨道电荷分布

Table 1 Charge population on atomic orbital of $Zr_4Mn_6M_2$

原子 Atom	各轨道上电荷占据数 Charge population				
	3s	3p	3d	4s	4p
Al	1.01	2.21			
Co			7.69	0.63	0.88
Fe			6.73	0.59	0.88
Mn			5.85	0.47	0.68
V			3.73	0.54	0.82

表 2 $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$ 中各替代元素的原子轨道电荷分布

Table 2 Charge population on atomic orbital of $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$

原子 Atom	各轨道上电荷占据数 Charge population				
	3s	3p	3d	4s	4p
Al	0.94	1.92			
Co			7.79	0.41	0.72
Fe			6.81	0.37	0.74
Mn			5.93	0.29	0.51
V			3.74	0.39	0.76

替代元素 M(M=Co, Fe, Mn, V) 对 $ZrMn_2$ 合金分解氢压的大小顺序为 $V < Mn < Fe < Co$ ^[7~9], 这意味着替代元素 M 对提高合金氢化物稳定性的顺序为 $V > Mn > Fe > Co$ 。由表 1 和表 2 得 M 的 3d 轨道电荷占据数顺序为 $V < Mn < Fe < Co$, 说明替代后合金氢化物的稳定性随 M 的 3d 轨道电荷占据数的增加而减小。

由图 4 可见, M-Mn(2) 的 P 值高于其它的键, 结合图 2 讨论可知 M-Mn(2) 间的相互作用强于其它键间的相互作用。M-Zr(2) 和 M-Zr(1) 的 P 值大小随替代元素变化的顺序均为 $V < Mn < Fe < Co$ (其中 Al-Zr(2) 不存在), 表明其相互作用强弱的顺序为 $V < Mn < Fe < Co$, 这是文献[5]研究测得替代后 $Zr_4Mn_6M_2$ 的晶胞参数 a, c 值大小顺序为 $Co < Fe < Mn < V < Al$ 的原因。

图 5 中 M-H 键上的 P 值高于其它键, 结合图 3 讨论得 M-H 间相互作用最强(除 Al 外), 同时 M-Mn(2) 间相互作用与吸氢前相比明显减弱。Zr(1)-H 的 P 值随替代元素变化的顺序为 $Al > V > Mn > Fe > Co$, 即 Zr(1)-H 间相互作用强度随替代元素变化的顺序为 $Al > V > Mn > Fe > Co$ 。文献[5]测得掺杂合金氢化物中 Zr 原子的 c 轴坐标值随元素变化顺序为 $Al > V > Mn > Fe > Co$, 这意味着 Zr(1)-H 间相互作用随吸氢后晶格沿 c 轴方向的膨胀而增强, 吸氢

后晶格沿 c 轴方向的膨胀越大, 相应的 Zr(1)-H 间相互作用越强。这种相互作用 Zr(1)-H 间相互作用越强, 合金吸氢越稳定, 这是掺杂合金中分解压的大小顺序为 $V < Mn < Fe < Co$ ^[7~9] 的原因(除 Al 外)。

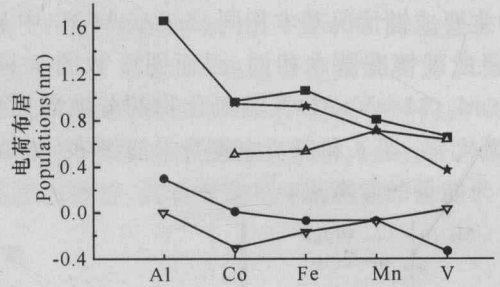


图 4 $Zr_4Mn_6M_2$ 晶体中四面体单元原子间单位键长的平均电荷布居

Fig. 4 Average charge populations per unit bond length between two atoms in the tetrahedron for $Zr_4Mn_6M_2$

■: M-Mn(2); ●: M-Zr(1); ★: Z-Zr(2);
△: Mn(2)-Zr(2); ▽: Mn(2)-Zr(1).

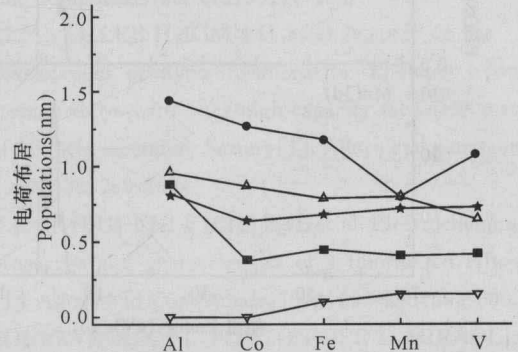


图 5 $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$ 晶体中四面体单元原子间单位键长的平均电荷布居

Fig. 5 Average charge populations per unit bond length between two atoms in the tetrahedron for $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$

■: M-Mn(2); ●: M-H; ★: Zr(1)-H;
△: Mn(2)-H; ▽: Zr(2)-H.

Co-H 的 P 值明显高于 $ZrMn_2H_3$ 中 Mn-H 的值, 且加入 Co 后使 Mn(2)-H 的 P 值有所上升, 表明加入 Co 后合金的整体吸氢能力增强, Co, Mn 分别与 H 的相互作用增强, 成键更加稳定难于破坏。这是加 Co 后可延长合金的循环寿命, 并使平台氢压更趋平坦的一个原因^[8]。

$Zr_4Mn_6V_2H_{12}$ 中 Mn(2)-H 的 P 值明显小于 $ZrMn_2H_3$ 中 Mn(2)-H 的 P 值, 即加 V 可使合金中的 Mn(2)-H 间相互作用减弱, 成键易于断开。V-H 和 Mn(2)-H 的 P 值之和, 与 $ZrMn_2H_3$ 中 Mn-H 和 Mn(2)-H 的 P 值之和很接近, 整体吸氢能力近似。这是加入 V 可减小吸放氢滞后效应, 并有效降低平台氢压的原因之一^[8]。

图 4 中 Mn(2)-Zr(1), M-Zr(1) 和图 5 中 Zr

(2)-H 的 P 值多为负数或在零附近,是因为其间距较远相互作用很弱。

2.3 $Zr_4Mn_6M_2$ 及其氢化物的电子态密度

各替代元素 M(除 Al 外)在 $Zr_4Mn_6M_2$ 中与 Mn(2) 的主要成键情况基本相同, $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$ 中 M-H 的主要成键情况基本相同,因而图 6 和图 7 只给出 $Zr_4Mn_6M_2$ (M=V, Al) 及其氢化物的分波态密度,而且作为代表。图 6 和图 7 中将费米能级 E_f 处取为零点,作为能量的参考点。

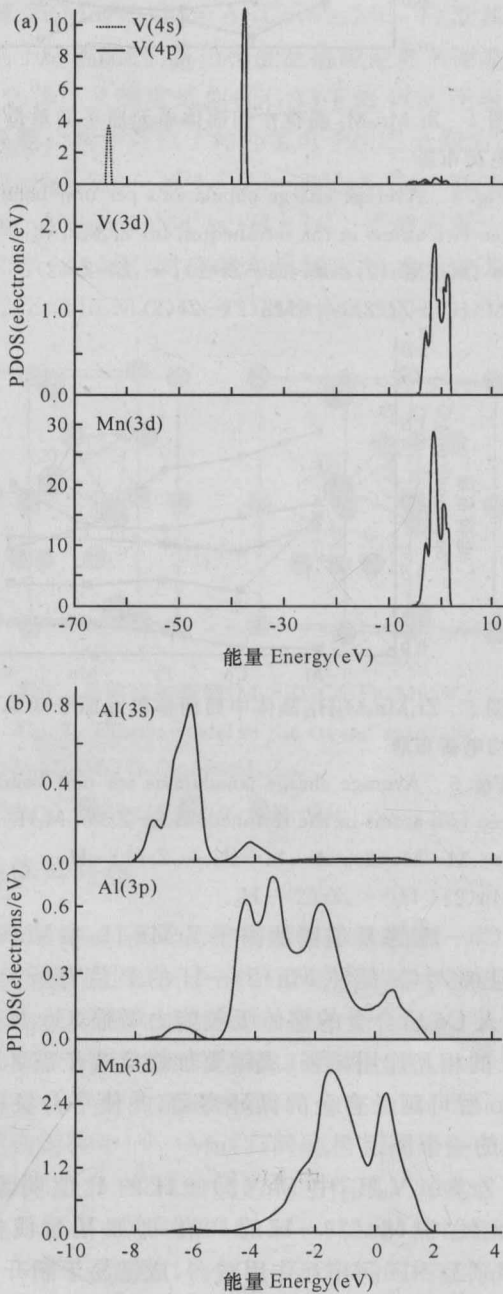


图 6 $Zr_4Mn_6M_2$ 的部分成键原子分波态密度
Fig. 6 The partial electron densities of states of $Zr_4Mn_6M_2$

(a)V, Mn(2); (b)Al, Mn(2).

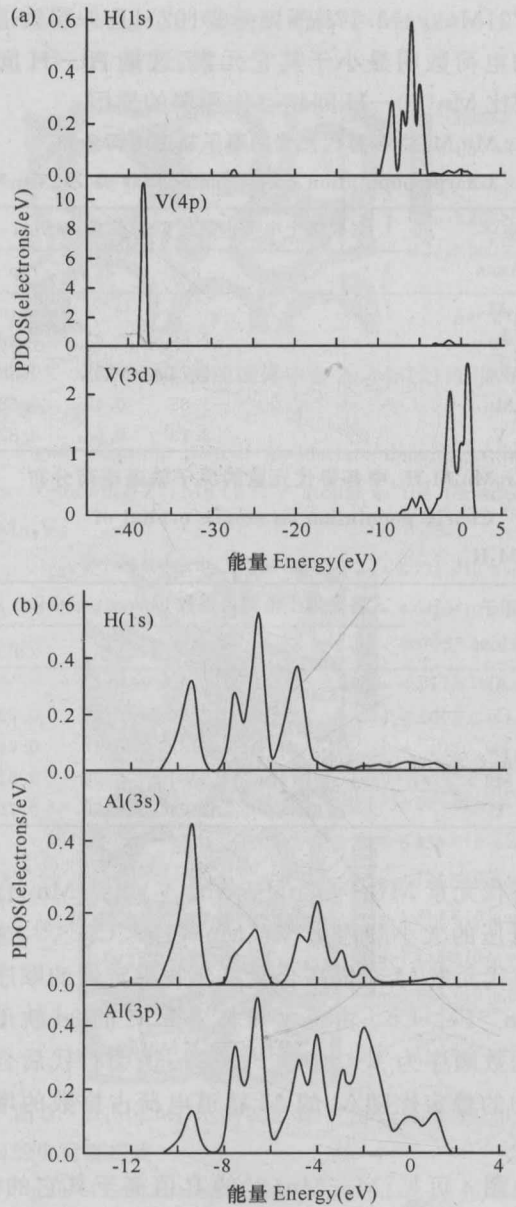


图 7 $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$ 的部分成键原子分波态密度
Fig. 7 The partial electron densities of states of $Zr_4Mn_6M_2H_{12}$

(a)V, H; (b)Al, H.

由图 6(a)可看出,在 E_f 下的成键区域内, Mn(2) 的 3d 轨道与 V 原子 3d 轨道电子态密度的重叠程度最好,表明 V 和 Mn(2) 之间的相互作用以其 3d 电子之间的相互作用为主,即 M-Mn(2) 间的相互作用主要是各自 3d 电子之间的相互作用。由图 6(b) 可得 Al-Mn(2) 间的相互作用主要是 Mn(2) 的 3d 电子与 Al 的 3p 电子之间的相互作用。

由图 7(a)可见,成键区内 V 的 3d 轨道和 H 的 1s 轨道的电子态密度的重叠程度最好,表明 V-H 间的相互作用主要是 V 的 3d 电子和 H 的 1s 电子之间的相互作用。其它替代元素情况也相同,即 M-H 的相互作用主要是 M 的 3d 电子和 H 的 1s 电子之间

的相互作用。由图 7(b)可看出在成键区内,Al 的 3p 轨道的电子态密度的峰值及其与 H 的 1s 轨道电子态密度重叠程度,都比 Al 的 3s 轨道的大。因此 Al-H 间的相互作用主要是 Al 的 3p 电子和 H 的 1s 电子之间的相互作用。

由图 8(a)可看出吸氢后 Co 原子 3d 轨道分波态密度的 a, b 峰向 E_f 下的成键区移动且峰值明显增高,并在 $-8\text{eV} \sim -4\text{eV}$ 区域内形成了新峰。这是 Co-H 间相互作用比 ZrMn_2H_3 中 Mn-H 间相互作用强的主要原因。

由图 8(b)可看出,吸氢后 V 原子 3d 轨道分波态密度位于 E_f 之上非键区内的峰值明显增加,位于 E_f 附近成键区内的 a 峰明显减小,减弱了其 H 的相互作用。这是 V-H 间相互作用比 Fe-H 和 Co-H 间相互作用弱的重要原因。

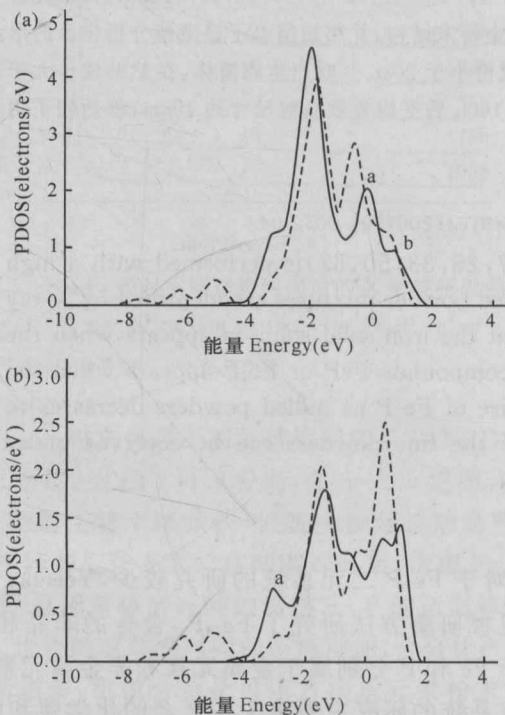


图 8 吸氢前后 $M(M=\text{V}, \text{Co})$ 原子 3d 轨道分波态密度
Fig. 8 $M(M=\text{V}, \text{Co})$ atom 3d electron densities of states in $\text{Zr}_4\text{Mn}_6\text{M}_2$ and $\text{Zr}_4\text{Mn}_6\text{M}_2\text{H}_{12}$

(a) —: $\text{Zr}_4\text{Mn}_6\text{Co}_2$, ----: $\text{Zr}_4\text{Mn}_6\text{Co}_2\text{H}_3$; (b) —: $\text{Zr}_4\text{Mn}_6\text{V}_2$, ----: $\text{Zr}_4\text{Mn}_6\text{V}_2\text{H}_3$.

3 结论

在合金 $\text{Zr}_4\text{Mn}_6\text{M}_2$ ($M=\text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$) 中,晶胞参数值(a, c 值)随着替代元素 M 的 3d 轨道电荷占据数的增加而减小。替代后合金氢化物的稳定性随 M 的 3d 轨道电荷占据数的增加而减小。

加 Co 后 $\text{Zr}_4\text{Mn}_6\text{Co}_2\text{H}_{12}$ 中 Mn(2)-H 相互作用

增强,Co 原子 3d 轨道分波态密度的波峰向 E_f 下的成键区移动,峰值明显增高,加强了其与 H 的相互作用。因而在 ZrMn_2 中加 Co 可延长合金的循环寿命,并使平台氢压更趋平坦。

加 V 可使合金中的 Mn(2)-H 间相互作用减弱,氢化物中 V 原子 3d 轨道分波态密度位于非键区内的峰值明显增加,位于 E_f 附近成键区内的峰值明显减小,减弱了其 H 的相互作用。因而加 V 可减小吸放氢滞后效应,并有效降低平台氢压。

参考文献:

- [1] KUOCHIH HONG. The development of hydrogen storage alloys and the progress of nickel hydride batteries [J]. Alloys and Compounds, 2001, 321: 307-313.
- [2] CHEN WEIXIANG. Effects of addition of rare-earth element on electrochemical characteristics of $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.3}\text{Cr}_{0.1}$ hydrogen storage alloy electrodes [J]. Alloys and Compounds, 2001, 319: 119-123.
- [3] LEE S M, LEE H, KIM J H, et al. A study on the development of hypo-stoichiometric Zr-based hydrogen storage alloys with ultra-high capacity for anode material of Ni/MH secondary battery [J]. Alloys and Compounds, 2000, 308: 259-269.
- [4] Z P LI, HIGUCHI E, LIU B H, et al. Electrochemical properties and characteristics of a fluorinated AB_2 -alloy [J]. Alloys and Compounds, 1999, 293-295: 593-600.
- [5] SOUBEYROUX J L, PONTONNIER L, MIRAGLIA S, et al. Crystal Structure and microstructure analysis of Alloys $\text{Zr}(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{H}_y$ with $M=\text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$ and their Hydrides [J]. Z Phys Chem Bd, 1993, 179: 187-198.
- [6] MATSUMURA T, YUKAWA H, MORINAGA M. Alloying effects on the electronic structure of ZrMn_2 intermetallic hydride [J]. Alloys and Compounds, 1998, 279: 192-200.
- [7] FUJITANNI S, YONEZU I, SAITO T, et al. Relation between equilibrium hydrogen pressure and lattice parameters in pseudobinary Zr-Mn alloy systems [J]. Less-Common Metals, 1991, 172~174: 220-230.
- [8] YONEZU I, FUJITANI S, FURUKAWA A. Characteristic of hydrogen-absorbing Zr-Mn alloys for heat utilization [J]. Less-Common Metals, 1991, 168: 201-209.
- [9] SINHA V K, WALLACE W E. The hyperstoichiometric $\text{ZrMn}_{1-x}\text{Fe}_{1+y}\text{H}_2$ system II: hysteresis effect [J]. Less-Common Metals, 1983, 91: 239-249.

(责任编辑:邓大玉)