

钒基固溶体储氢材料弹性性质第一性原理研究^{*}

周晶晶¹⁾ 陈云贵¹⁾ 吴朝玲¹⁾ 庞立娟¹⁾ 郑欣¹⁾ 高涛²⁾

1) 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2008 年 11 月 19 日收到, 2009 年 2 月 12 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法, 计算了 $(59\text{Cr}-41\text{Ti})_{100-x}\text{V}_x$ ($x = 5, 15, 30, 60, 80, 100$) 六种钒基储氢合金的晶格常数、弹性性质和电子态密度, 计算结果与实验值符合较好. 发现当 $x = 60$ 时的钒基合金具有较好弹性性质, 杨氏模量为 149.30 GPa, 切变模量为 54.42 GPa 及体弹模量为 193.96 GPa. 结合实验循环性能分析认为在吸放氢过程中合金已经发生塑性变形, 弹性性质不是最主要的影响因素. 最后通过电子态密度分析了掺杂合金弹性性质的微观机制.

关键词: 钒基固溶体, 储氢合金材料, 密度泛函理论, 弹性性质

PACC: 4630C, 6185, 7115M, 8640K

1. 引 言

随着化石燃料能源危机和生态环境恶化, 世界各国竞相开发新型清洁能源替代化石燃料. 氢能作为一种高燃烧值的清洁能源, 被认为是人类未来的理想燃料之一. 但在氢能的开发和利用之中存在几个技术挑战, 其中之一就是缺乏安全和有效的储氢技术, 它已经成为氢能利用走向实用化和规模化的瓶颈^[1, 2].

目前, 有高压气态、液态和固态三种氢气存储方式, 它们有各自的优点和缺点^[3, 4]. 而利用储氢材料与氢气发生物理或化学作用的固态储氢方式, 具有较高安全性和结构紧凑性等优点, 并且运输方便、操作容易, 特别适用于对体积要求较严格的车载燃料电池^[2, 5]. 固态储氢材料主要有金属氢化物、配位氢化物和多孔吸附材料等, 其中配位氢化物虽然储氢量大, 但是存在吸放氢动力学差和放氢温度高等缺陷, 严重阻碍了其适用性; 多孔吸附材料是对氢气物理吸附, 无法满足室温使用条件, 所以这两种储氢材料均距离实际使用还有相当长的阶段. 金属氢化物储氢的研究已有 30 多年历史, 金属氢化物储氢材料主要有稀土系^[6-8]、Laves 相系^[9, 10]、镁系^[11, 12]和钒基固溶系^[13, 14]等, 其中稀土系、Laves 相系均有产业化, 但是也存在储氢量不大的问题; 镁系具有较大储氢

量, 但是其放氢温度和吸氢动力学阻碍其发展, 钒基固溶系有较大储氢量和良好动力学, 但是循环性能还无法满足适用要求. 总而言之, 目前储氢材料都存在自身或大或小的缺陷, 有待研究者进一步完善.

钒基储氢材料, 最大储氢量高达 3.8%^[13], 有效放氢量也在 2.1%—2.7%^[14-16]以上, 并且室温吸放氢动力学良好, 不需高温活化和催化剂辅助^[17]. 另外, 本研究小组研发的工业 V80Fe 替代纯金属 V 后大大降低了合金材料成本^[18]. 但是, 唯一遗憾的是该体系循环性能还不甚理想, 经过 150 次循环衰减即已达到初始吸氢量的 84%^[19]. 各研究机构对钒基储氢材料循环性能研究发现, 其主要影响因素有四个: 一是氢气中所含杂质气体 (CO, CO₂, CH₄ 和 C₂H₂ 等) 对合金表面的毒化作用^[19, 20]; 二是合金成分的不均匀性^[21]; 三是合金元素的影响, 包括金属钒的含量^[21, 22]和掺杂元素^[23]; 四是吸放氢过程中引入的缺陷堆积^[24]. 近期, 本小组郑欣等^[24]对 V₄₀Ti₂₆Cr₂₅Fe₈Mo₁ 的研究发现吸放氢循环过程中合金中大量微观应力堆积是造成循环初期有效吸氢量大量衰减的主要原因之一. 另有 Shirasaki 等^[22]对 $(59\text{Cr}-41\text{Ti})_{100-x}\text{V}_x$ ($x = 5, 15, 30, 60, 100$) 的合金吸放氢循环性能研究发现合金中 V 含量越高循环性能越好, 同时合金硬度越小.

^{*} 国家高技术研究发展计划 批准号: 2007AA05Z114 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn

可见,钒基固溶体合金力学性能对其循环吸放氢性能有重要影响.其原因在于钒基储氢材料是利用间隙储氢,在氢原子进入间隙过程中会造成晶格膨胀,引起材料磨碎,即所谓的“氢脆”;另一方面,吸氢过程中将伴随释放大量的热来不及迅速散出,这也将造成晶格膨胀,对微细粉末而言甚至可能导致烧结而构成仪器损坏.在吸放氢过程中合金材料将发生弹性变形和塑性变形,造成大量残余应力、位错等微观缺陷,同时如果合金得不到足够塑性使其消除堆积应力,造成金属间化合物破碎和粉末化,必然因此而影响材料循环储氢性能.所以,钒基储氢材料的弹性性质研究显得很有必要,弹性模量与硬度两个参数在理论上不存在独立的关系,二者关系随材料的能量吸收能力不同而不同^[25].实验上仅仅给出了材料 V 含量和硬度的关系,但与弹性性质的关系未见报道.本文将采用第一性原理方法从理论上对钒基固溶体储氢合金中 V 含量和弹性性质的关系进行研究,同时联系合金循环规律分析二者关系.

2. 计算模型与方法

纯金属钒是体心立方(bcc)结构(如图 1 所示),空间群为 $Im\bar{3}m$,而钒基固溶体储氢合金中的掺杂元素是无序占据金属钒的格位,从而形成无序固溶体.所以,理论计算建模无法采用超晶胞取代掺杂的方式,其研究对象包括 $(59\text{Cr}-41\text{Ti})_{100-x}\text{V}_x$ ($x = 5, 15, 30, 60, 80, 100$) 六种合金.本文采用了虚晶近似(VCA),即将晶体中各格位的占据元素按照所研究合金元素比例分配,通过原子质量和原子力间参数线性组合成化合物混晶化学势,即

$$V_{\text{VCA}}^{\text{ps}}[x] = xV_{\text{V}}^{\text{ps}} + \frac{41(100-x)}{100}V_{\text{Ti}}^{\text{ps}} + \frac{59(100-x)}{100}V_{\text{Cr}}^{\text{ps}},$$

其中 V_{V}^{ps} , $V_{\text{Ti}}^{\text{ps}}$ 和 $V_{\text{Cr}}^{\text{ps}}$ 分别是 V, Ti 和 Cr 原子的赝势.已有许多成功的研究工作表明了 VCA 在合金性能研究方面的适用性^[26-28].

材料的弹性性质计算中施加了两类应力变形,即

1) 对体积 V 的各向同性变形,从而可以通过晶体的能 $E(V)$ 和压力 $P(V)$ 根据体弹模量公式 $B(V) = -\frac{dE}{dV} = -V \cdot \frac{dP}{dV}$ 求得.

2) 保持体积不变施加 c 轴轴向的应力,得到晶格的正方形变, $e_{zz} = \frac{c - a_0}{a_0}$ 和 $e_{xx} = e_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0}$, 从而

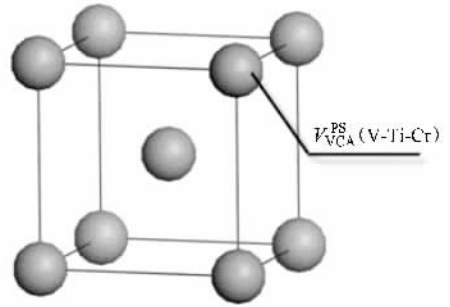


图 1 钒基固溶体储氢合金体心立方(bcc)结构示意图

$$\text{确定切变模量 } C^t = \frac{1}{3V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial e_{zz}^2}.$$

对立方体系,体弹模量 B 、切变模量 C^t 、杨氏模量 Y_{zz} 和泊松比 ν_{zz} 与弹性常数 C_{11} , C_{12} 的关系如下:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad (1)$$

$$C^t = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}), \quad (2)$$

$$Y_{zz} = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{(C_{11} + C_{12})}, \quad (3)$$

$$\nu_{zz} = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}. \quad (4)$$

本文模拟计算所采用的方法是基于密度泛函理论(DFT)^[29]的第一性原理赝势平面波势(PP-PW)方法,交换关联作用采用了 Perdew-Burke-Ernzerhof 广义梯度近似(PBE-GGA)^[30],所使用的赝势是由 OPIUM 程序^[31]产生的非局域^[32]模守恒赝势^[33],各元素价电子分别为 V $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$, Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, Cr $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$,平面波截断能取为 300 eV,布里渊区内以 Monkhorst-Pack^[34]方式 k 点取样 $8 \times 8 \times 8$.结构优化过程保持合金晶格常数比 c/a 不变,同时对原子内坐标和晶格常数采用 BFGS(Broyden Fletcher Goldfarb Shanno)方法^[35],根据能量梯度寻找最小能量结构,即稳定结构,能量收敛精度为 10^{-6} eV,原子间相互作用力收敛精度为 10^{-3} eV/Å.弹性性质计算所采用的方法是响应函数技术,或称为微扰密度泛函理论(DFPT)^[36].计算所使用的软件是 ABINIT 程序^[37].

3. 结果与讨论

3.1. 合金晶体结构

我们首先对合金的晶体结构进行了优化,得出

最优化晶体结构参数(见表 1),从表 1 中可明显看出随着 V 含量的增加,合金晶格常数和能量均呈减小趋势,这与实验 XRD 测试和 Andersson 等^[38,39]对纯钒的计算结果相符合.由此可见本文所采用模守恒赝势和 VCA 以及 DFPT 方法是切实可行的.掺杂元素 Ti 原子和 Cr 原子的半径均比 V 原子大,掺杂此两元素使得晶格常数随掺杂量增加而增大.

表 1 (59Cr-41Ti)_{100-x}V_x($x = 5, 15, 30, 60, 80, 100$)合金优化所得晶格常数理论计算值与实验值比较

| x | 计算/nm | 实验/nm |
|-----|----------------------|-----------------------|
| 5 | 3.0584 | 3.071 ^[22] |
| 15 | 3.0452 | 3.054 ^[22] |
| 30 | 3.0398 | 3.045 ^[22] |
| 60 | 3.0292 | 3.036 ^[22] |
| 80 | 3.0197 | — |
| 100 | 3.0180 | 2.930 ^[39] |
| 100 | 3.03 ^[38] | — |

3.2. 弹性性质

储氢材料吸放氢过程中造成晶格膨胀和回复,则材料的弹性性质必定对吸放氢过程有本征影响.根据微扰密度泛函理论,对晶体各晶向施加微小作用力,从而求得弹性常数.再根据以上弹性性质关系式,计算得到杨氏模量、切变模量和体弹模量,另有纯 V 的实验值和缀加球谐波方法(ASW)理论计算值,一并将结果列于表 2.对比发现,本工作所采用的 DFPT 结果与实验符合较好,在弹性常数 C_{11} 的计算上明显优于 ASW 结果.另外,为了确定基于 OPIUM 生成的模守恒赝势和 VCA 的 DFPT 在弹性性

质应用上的可靠性,我们还计算了 V_{40.3}Cr_{59.7}合金的体弹模量 $B = 179.8$ GPa,与文献[40]报道的结果(185.7 GPa)相一致.从而可推断,本文所采用的方法适合于 V-Ti-Cr 合金的弹性模量计算.

图 2 给出了各弹性性质和合金钒含量的关系,从中可明显发现,合金弹性常数 C_{ij} 、杨氏模量 Y_{zz} 和切变模量 C^t 随 x 的变化并没有呈现一定趋势的变化规律,在 $x < 60$ 时,随 x 增大合金各弹性性质表现为减小趋势, $x = 80$ 时,合金弹性性质有突然增加的拐点(除 80 V 的弹性常数 C_{12} 外),此规律类似于 V-Cr 合金的变化规律^[40].其中,体弹模量 B 随 x 的增大呈减小变化的规律,这个规律与 Chernov 等^[41]对 V-Ti-Cr 掺杂合金研究相一致,同时也与 Shirasaki 等^[22]得到的合金硬度变化规律相似(见图 3).在本文对此成分的弹性性质的研究发现,无论杨氏模量还是体弹模量对纯 V 而言均显示突然增大的奇特现象,但 Shirasaki 等的实验并没有对 (59Cr-41Ti)₂₀V₈₀合金的硬度进行研究,无法确定硬度上是否也同样会出现此现象.另外,60 V 合金的杨氏模量比 80 V 合金都要小甚至小于纯 V 合金,综合其他弹性性质可认为其弹性性能优于 80 V 合金.单从这一点讲,与实验所测合金循环寿命随 V 含量增加而增加的规律相悖.这可能是由于合金吸放氢过程中发生塑性形变,合金由 bcc 结构转变成 bct 结构,从而可以断定此情况下弹性性质的判断合金循环性能已失去基础前提,所以它并不是影响循环性能的最主要原因.综合考虑各弹性性质(见图 2)和钒基储氢合金掺杂改善动力学等方面,相对其他几种成分的合金而言 60 V 是较为合适的合金.

表 2 (59Cr-41Ti)_{100-x}V_x($x = 5, 15, 30, 60, 80, 100$)合金的弹性常数 C_{11}, C_{12}, C_{44} , 杨氏模量 Y_{zz} , 切变模量 C^t 和体弹模量 B 计算值与纯钒的实验及 ASW 理论值对比

| x | C_{11} | C_{12} | C_{44} | Y_{zz}^* | C^t | B |
|-------------------------|----------|----------|----------|------------|--------|--------|
| 5 | 414.08 | 175.73 | 89.46 | 309.36 | 119.18 | 255.18 |
| 15 | 367.87 | 168.82 | 63.51 | 261.66 | 99.52 | 235.17 |
| 30 | 313.42 | 161.66 | 38.27 | 203.40 | 75.88 | 212.25 |
| 60 | 266.52 | 157.68 | 21.92 | 149.30 | 54.42 | 193.96 |
| 80 | 322.06 | 129.04 | 82.74 | 248.25 | 96.51 | 193.38 |
| 100 | 258.57 | 109.40 | 48.36 | 193.52 | 74.59 | 159.12 |
| 纯钒的实验值 ^[42] | 232.40 | 119.36 | 45.95 | 151.40 | 56.52 | 157.04 |
| ASW 理论值 ^[43] | 383 | 97 | — | 344 | 132 | 194 |

注:杨氏模量 $Y_{zz} = Y_{xx} = Y_{yy}$

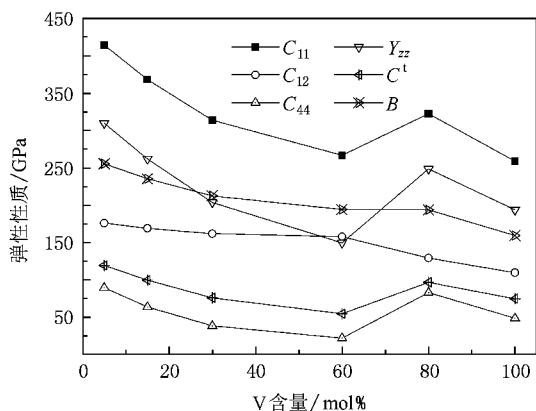


图2 $(59\text{Cr}-41\text{Ti})_{100-x}\text{V}_x$ ($x=5, 15, 30, 60, 80, 100$)合金弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{44} , 杨氏模量 Y_{zz} 、切变模量 C^t 和体弹模量 B 与 V 含量的关系

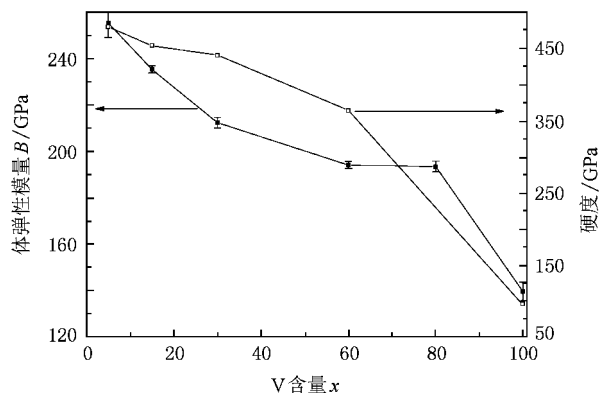


图3 $(59\text{Cr}-41\text{Ti})_{100-x}\text{V}_x$ ($x=5, 15, 30, 60, 80, 100$)合金体弹模量 B 和硬度与 V 含量 x 的关系

掺杂后的钒基合金体弹模量相对纯钒陡然增加,比 LaNi_5 体系大 50%^[8],使得储氢合金在循环吸放氢过程中易于发生塑性形变,这或许是其循环性能劣于 LaNi_5 的原因之一.所以可以预言,如果能找到某种掺杂元素可以达到改善合金弹性性质,从而可以实现循环性能优化的目的.

3.3. 态密度分析

弹性模量代表原子离开平衡位置的难易程度,与晶体中原子间结合力强弱有必然联系.可见,对合金进行成键分析,了解其电子成键机制对元素筛选有参考价值,以下将对其电子态密度(DOS)进行研究.图4给出了不同 V 含量合金的导带 $-8\sim 25$ eV 的总体态密度和分波态密度(以费米能级 E_F 为零点),费米能级能量随 V 含量由高到低的顺序依次对应为: 9.180, 10.106, 10.891, 12.080, 12.714 和

13.139 eV.很明显,费米能级随 V 含量减少而呈线性增加趋势,同时,各合金(不包括纯钒)费米能级对应的总 DOS 也逐渐减小,从而可知合金稳定性也随之减弱.通过分波态密度分析可知,各掺杂合金费米能级处的总态密度随 V 含量增加而增加的原因在于各原子的非局域 3d 电子的贡献,其中可能以 $\text{Cr}-3d^5$ 丰富的非局域电子贡献最为显著.另外原子各层电子在费米能级处的 spd 轨道杂化也是其原因所在,这种成键方式趋于向共价键转变,从而使得合金材料力学性质发生巨变,如体弹模量和硬度.研究还发现,随着 V 含量的增加,合金导带宽度也明显减小进而弥散减弱.就各合金 DOS 整体峰形而言,掺杂使得大于 E_F 能级的峰形增多,表明掺杂使得合金金属性增强,宏观性质表现为体弹模量急剧增大(见图3),这可能仍然归因于 $\text{Cr}-3d^5$ 的非局域电子.从分波态密度分析, $-5\sim 0$ eV 的导带区域主要由 3p 和 3d 电子贡献, $0\sim 5$ eV 区域由 3d 电子贡献,而 $5\sim 22$ eV 附近区域由各原子的 3p 电子贡献.

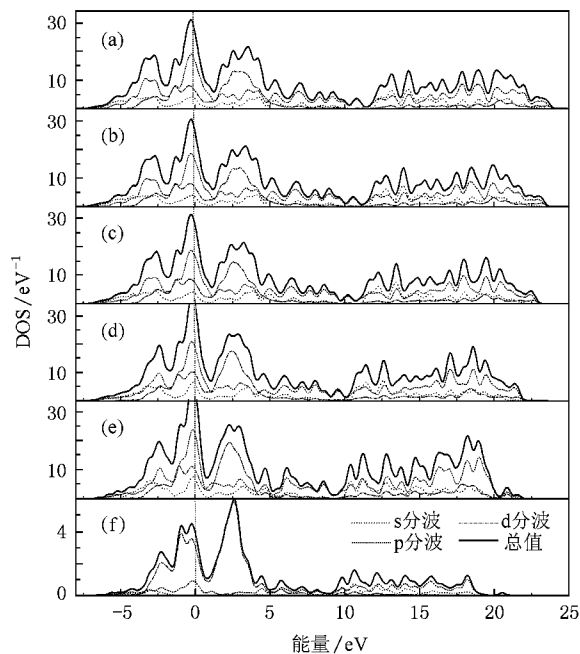


图4 $(59\text{Cr}-41\text{Ti})_{100-x}\text{V}_x$ 合金 DOS 图. 虚线是 s 分波态密度, 断线是 p 分波态密度, 断点线是 d 分波态密度, 实线是总态密度. (a) $x=5$ (b) $x=15$ (c) $x=30$ (d) $x=60$ (e) $x=80$ (f) $x=100$

4. 结 论

钒基储氢材料一方面需要依靠掺杂其他元素而改善吸放氢动力学,另一方面又要避免因此而导致

的循环寿命缩短. 本文从第一性原理出发, 采用密度泛函理论方法研究了 $(59\text{Cr}-41\text{Ti})_{100-x}\text{V}_x$ ($x = 5, 15, 30, 60, 80, 100$) 六种合金的弹性性质, 并从电子成键上分析相关特性的微观机制. 得出 60 V 合金具有相对较好杨氏模量 149.30 GPa、切变模量 54.42 GPa 和

体弹模量 193.96 GPa. 结合现有的循环实验测试结果分析后认为, 影响钒基储氢材料循环性能的最主要原因并不是弹性性质, 因为吸放氢过程中已经发生了塑性形变, 而其他影响因素, 如合金成分均匀性等显得更为主要.

- [1] Fichtner M 2005 *Adv. Eng. Mater.* **7** 443
- [2] Yan Y G, Chen Y G, Yan K P 2004 *Energy Conservation* **4** 3 (in Chinese) [严义刚、陈云贵、阎康平 2004 节能 **4** 3]
- [3] Ross D H 2006 *Vacuum* **80** 1084
- [4] Fujii H, Ichikawa T 2006 *Physica B* **383** 45
- [5] Zhang C X, Shi G X, Guan S K 2005 *Automobile Technology & Materials* **5** 10 (in Chinese) [张春香、石广新、关绍康 2005 汽车工艺与材料 **5** 10]
- [6] Fu C Y, Tao M D, Chen Y G, Wu C L, Tu M J 2005 *Rare Metal Mater. & Eng.* **34** 577 (in Chinese) [付春艳、陶明大、陈云贵、吴朝玲、涂铭旌 2005 稀有金属材料与工程 **34** 577]
- [7] Xing B K, Gong K, Zhou J J, Yu B H, Chen D, Shi D H 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2592
- [8] Zhou J J, Gao T, Zhang C Y, Zhang Y G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2311 (in Chinese) [周晶晶、高 涛、张传瑜、张云光 2007 物理学报 **56** 2311]
- [9] Mitrokhin S V, Verbitsky V N 1996 *Int. J. Hydrogen Energy* **21** 981
- [10] Akiba E, Ibab H 1998 *Intermetallics* **6** 461
- [11] Shang C X, Bououdina M, Guo Z X 2003 *J. Alloy. Compd.* **349** 217
- [12] Shang C X, Bououdina M, Song Y, Guo Z X 2004 *Int. J. Hydrogen Energy* **29** 73
- [13] Fuda T, Matsumoto K 2000 *Mater. Trans.* **41** 577
- [14] Iba H, Akiba E 1997 *J. Alloy. Compd.* **253—254** 21
- [15] Arashima H, Takahashi F, Ebisawa T, Itoh H, Kabutomori T 2003 *J. Alloy. Compd.* **356—357** 405
- [16] Arashima H, Tachibana K, Kubo K, Itoh H, Kabutomori T, Ohnishi K 2006 *J. Jpn. Institute of Metals* **70** 709
- [17] Yan Y G, Chen Y G, Liang H, Zhou X X, Wu C L, Tao M D 2007 *J. Alloy. Compd.* **429** 3015
- [18] Yan Y G, Chen Y G, Wu C L, Tao M D, Liang H 2007 *J. Alloy. Compd.* **164** 799
- [19] Liang H, Chen Y G, Yan Y G, Wu C L, Tao M D 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **448** 128
- [20] Tanaka H, Kuriyama N, Ichikawa S, Senoh H, Naka N, Aihara K, Itoh H, Tukahara M 2005 *Materials Science Forum* **475—479** 2481
- [21] Itoh H, Arashima H, Kubo K, Kabutomori T, Ohnishi K 2005 *J. Alloy. Compd.* **404—406** 417
- [22] Shirasaki K, Tamura T, Kuriwa T, Goto T 2002 *Mater. Trans.* **43** 1115
- [23] Kazumi T, Tamura T, Kamegawa A, Takamura H, Okada M 2003 *Mater. Trans.* **44** 1588
- [24] Zheng X, Chen Y G, Wu C L, Tong G R, Zhou J J 2009 *J. Funct. Mater.* **40** 632 (in Chinese) [郑 欣、陈云贵、吴朝玲、童桂荣、周晶晶 2009 功能材料 **40** 632]
- [25] Bao Y, Wang W, Zhou Y 2004 *Acta Materialia* **52** 5397
- [26] Ghosez P, Desquesnes D, Gonze X, Rabe K M 2000 *AIP Conf. Proc.* **535** 102
- [27] Geneste G, Kiat J M, Malibert C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 052106
- [28] Fu Y, Xu W L 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 162 (in Chinese) [傅英、徐文兰 1988 物理学报 **37** 162]
- [29] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [30] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [31] <http://opium.sourceforge.net>
- [32] Rappe A M, Rabe K M, Kaxiras E, Joannopoulos J D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1227
- [33] Ramer N J, Rappe A M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12471
- [34] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [35] Schlegel H B 1982 *J. Comp. Chem.* **3** 214
- [36] Hamann D R, Wu X F, Rabe K, Vanderbilt D 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035117
- [37] Gonze X, Beuken J M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [38] Andersson P H, Fast L, Nordstrom L, Johansson B, Eriksson O 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5230
- [39] Andersson G, Hjorvarsson B, Zabel H 1997 *Phys. Rev. B* **55** 15905
- [40] Lenkkeri J T, Lahteenkorva E E 1978 *J. Phys. F* **8** 1643
- [41] Chernov V M, Kardashev B K, Krjukova L M 1998 *J. Nuclear Mater.* **257** 263
- [42] Alers G A 1960 *Phys. Rev.* **119** 1532
- [43] Anton H, Schmidt P C 1997 *Intermetallics* **5** 449

The first-principles study on the elasticity of V-based solid solution hydrogen storage materials^{*}

Zhou Jing-Jing¹⁾ Chen Yun-Gui^{1)†} Wu Chao-Ling¹⁾ Pang Li-Juan¹⁾ Zheng Xin¹⁾ Gao Tao²⁾

¹⁾ *School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

²⁾ *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

(Received 19 November 2008; revised manuscript received 12 February 2009)

Abstract

The lattice parameters, elastic properties and electronic density of state of the $(59\text{Cr}-41\text{Ti})_{100-x}\text{V}_x$ ($x = 5, 15, 30, 60, 80, 100$) V-based solid solution hydrogen storage alloys were calculated using the first-principles plane-wave pseudo-potential method based on the density functional theory, and the calculated results were in agreement with the experimental results. It was found that the V-based alloy $x = 60$ showing better elastic properties, with the Young modulus $Y_z = 149.30$ GPa, shear modulus $C^t = 54.42$ GPa and bulk elastic modulus $B = 193.96$ GPa. By combining the experimental cyclic durability performance, we found plastic deformations occurred in the alloys. Thus, we concluded that the elastic properties were not the primary factor that determines the cyclic durability of the V-based hydrogen storage alloys. The micromechanism of the elastic properties of the impure alloys were also explained with the electronic density of state.

Keywords: V-based solid solution, hydrogen storage alloy, density functional theory, elastic properties

PACC: 4630C, 6185, 7115M, 8640K

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA05Z114).

[†] Corresponding author. E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn