

# Ti 原子在 Al(110) 表面吸氢过程中催化作用的第一性原理研究\*

陈玉红<sup>1)2)†</sup> 曹一杰<sup>2)</sup> 任宝兴<sup>2)</sup>

1) (兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

2) (兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

(2009 年 11 月 5 日收到; 2010 年 3 月 9 日收到修改稿)

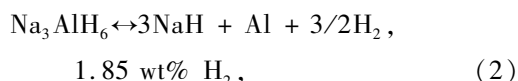
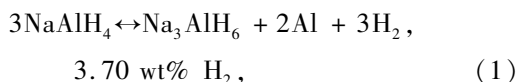
运用第一性原理方法对 H<sub>2</sub> 分子在 Ti 掺杂和纯的 Al(110) 表面的吸附情况进行了研究, 发现有 Ti 原子掺杂时, 存在一个 H<sub>2</sub> 分子的吸附路径, 即位于 Al(110) 面顶位 Ti 原子上方的 H<sub>2</sub> 分子会发生解离, 并与 Ti 原子形成 TiH<sub>2</sub> 分子, 然后 TiH<sub>2</sub> 分子向能量更低的空位移动并接近 Al(110) 表面. 态密度与电荷布居分析显示, 吸附完成后 H 原子与表面 Al 原子存在较强的共价键作用, 这为 Al-H 类物质及 Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> 和 NaAlH<sub>4</sub> 的形成奠定了基础. 纯的 Al(110) 面 H<sub>2</sub> 分子没有分解. 该研究结果有望促进对 Ti 在 NaAlH<sub>4</sub> 储氢体系中所起催化作用的理解与认识.

**关键词:** 钛, 吸附, 解离能, 第一性原理

**PACC:** 6845B, 7115A

## 1. 引 言

过渡族金属 Ti 及其化合物常作为许多化学反应的催化剂. 1997 年 Bogdanovic 和 Schwickardi 发现, 在复合氢化物 NaAlH<sub>4</sub> 体系中掺入含 Ti 类化合物后, 该体系的吸放氢反应成为可逆反应<sup>[1]</sup>



NaAlH<sub>4</sub> 可逆反应所需温度相对较低 (低于 100 °C), 且材料与催化剂价格相对低廉, 成为未来车载储氢材料的热门候选材料<sup>[2]</sup>. 各项研究工作表明, 在 NaAlH<sub>4</sub> 的吸放氢过程中, Ti 起到了重要的作用. 弄清 Ti 在吸放氢反应中的催化机理, 对进一步提高吸放氢速率, 降低反应温度, 提高储氢容量都有着极其重要的意义.

由于受传统实验条件与实验方法的限制, Ti 在 NaAlH<sub>4</sub> 体系中所起的催化机理仍不清楚, Ti 以何种相参与催化作用仍不明确, 各种研究结论常常相互

矛盾<sup>[3-5]</sup>. 而运用计算机模拟方法, 有望克服实验条件的制约, 更进一步的探究 Ti 的催化机理<sup>[6]</sup>. 文献 [7, 8] 分别从晶格及团簇的角度探讨了 Ti 在 NaAlH<sub>4</sub> 体系中的掺杂情况, 文献 [7] 模拟了 Ti 原子取代 Al 原子或 Na 原子的掺杂过程, 发现 Ti 在取代 Na 或 Al 的位置后, NaAlH<sub>4</sub> 晶格常数将变大, 这与实验结论不符. 文献 [8] 认为 Ti 原子更可能吸附于 NaAlH<sub>4</sub> 表面, 而不是取代一个 Na 原子. 文献 [9] 研究了 Ti 掺杂时 NaAlH<sub>4</sub> 中 Al—H 键的分解情况, 发现 Ti 的掺入能够促进 Al—H 键的解离, 使得放氢速率加快. 该发现有助于解释实验观察到 Ti 加入后放氢速率提高的现象, 但却无法解释 NaAlH<sub>4</sub> 体系的吸氢过程. 对于吸氢过程, 目前较普遍的看法是 Ti 的加入降低了 Al 表面附近 H<sub>2</sub> 分子的解离能, 使得 H<sub>2</sub> 分子能在较低温度下分解为 H 原子, 继而扩散到 Al 晶体内部, 为 Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> 及 NaAlH<sub>4</sub> 的形成创造条件. 文献 [10] 对 H<sub>2</sub> 分子在纯 Al 晶体 (100) 面的吸附情况作了研究, 发现 H<sub>2</sub> 分子吸附于纯 Al (100) 表面时, 其键长增大键能明显减小. 文献 [11] 则对 Ti 原子取代 Al 晶体 (100) 面一个 Al 原子后, 表面对 H<sub>2</sub> 分子的吸附状况作了研究, 发现 H<sub>2</sub> 分子位于 Ti 原子附近时解离能变得很小, 解离能比纯 Al

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10547007), 兰州理工大学博士基金 (批准号: BS10200901) 资助的课题.

† E-mail: chenyh@lut.cn

(100)面降低了近80%,这使得H<sub>2</sub>分子能在较低温度下发生分解.受上述研究的启发,本文从Al晶体(110)表面入手,运用计算机模拟确定了Ti原子在该表面最有可能的吸附位置,计算了有Ti掺杂时H<sub>2</sub>分子解离能的变化情况,发现了H<sub>2</sub>分子在Al(110)面的吸附路径,同时发现H<sub>2</sub>分子在分解后与Ti原子生成了TiH<sub>2</sub>.

## 2. 结构和计算方法

### 2.1. 结构

Al晶体为面心立方结构,空间群为 $Fm\bar{3}m$ . Al(110)面有五个特殊位置<sup>[12]</sup>:空位(hollow),顶位(top),取代位(substitute),长桥位(long-bridge)和短桥位(short-bridge),分别如图1所示.在表面取三层Al原子,真空总厚度选为20.00 Å.将一个Ti原子分别置于上述五个位置并进行几何优化,优化过程固定了所有Al原子而只对Ti原子进行弛豫.

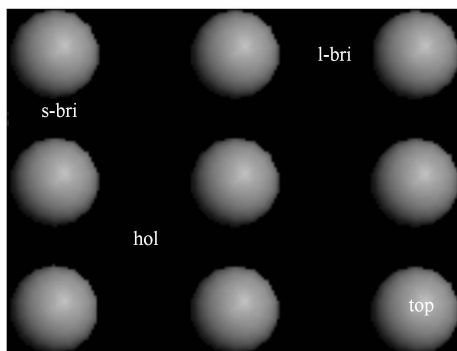


图1 Al(110)表面俯视图

上述优化工作结束后,对H<sub>2</sub>分子的吸附情况进行模拟.初态是将一个H<sub>2</sub>分子分别放置在上述五个特殊位置的Ti原子的上方,H<sub>2</sub>分子与Ti原子间距分别为1.0 Å,1.5 Å,2.0 Å,2.5 Å.优化时仍然固定Al原子而只对Ti原子和H<sub>2</sub>分子进行弛豫.除了对Ti掺杂的体系进行H<sub>2</sub>分子吸附的优化外,还对纯Al(110)表面H<sub>2</sub>分子的吸附状况进行了优化.

### 2.2. 计算方法

上述计算工作都是在Material Studio 4.0软件包中的Castep(Cambridge serial total energy package)总能计算程序下完成的.计算中电子波函数采用平面波函数代替,截断能取为250 eV.交换

关联能采用局域密度近似(LDA)下的CA-PZ泛函,价电子组态分别选取为H-1s<sup>1</sup>,Al-3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup>,Ti-3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>.系统总能量和电荷密度在Brillouin区的积分计算使用Monkhorst-Pack方案选择k网格点为1×2×1.自洽场设为1.0×10<sup>-5</sup> eV/atom.在对模型的结构优化中,采用BFGS算法,原子间相互作用力的收敛标准设为0.1 eV/Å,单原子能量的收敛标准设为5.0×10<sup>-5</sup> eV/atom,晶体内应力的收敛标准设为0.2 GP,原子最大位移收敛标准设为0.005 Å.

H<sub>2</sub>分子解离能通过DMol3软件包计算得到.自洽场最大允许收敛标准为1.0×10<sup>-5</sup>,交换关联能选用广义梯度近似(GGA)下的PW91泛函.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Ti吸附于Al(110)面

首先计算了Ti原子吸附于Al(110)面各位置时的体系总能和吸附能.Ti原子在Al表面的吸附能定义为<sup>[12,13]</sup>

$$E_{\text{ad}} = \frac{E_{\text{Ti/Al}} - E_{\text{Al-slab}} - nE_{\text{Ti-atom}}}{n}, \quad (3)$$

其中 $E_{\text{Ti/Al}}$ 代表Ti原子与Al表面的总能量, $E_{\text{Al-slab}}$ 代表Al表面的能量, $E_{\text{Ti-atom}}$ 代表单个Ti原子的能量. $n$ 为表面吸附Ti原子的个数.对于Ti取代一个Al原子的情况,由于空位的形成需要一定能量,Ti取代Al原子后的表面吸附能应按下式计算<sup>[11]</sup>:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{Ti/Al}} + E_{\text{Al-atom}} - E_{\text{Ti-atom}} - E_{\text{Al-slab}}. \quad (4)$$

$E_{\text{Ti/Al}}$ 代表Ti与Al表面结合后的总能量, $E_{\text{Al-atom}}$ , $E_{\text{Ti-atom}}$ , $E_{\text{Al-slab}}$ 分别代表体Al原子的能量、单个Ti原子的能量和Al(110)表面的能量.表1给出了吸附能的计算结果,可以看出,Ti原子位于Al(110)面空位时,表面对Ti原子的吸附能的绝对值最大,这说明从热力学角度分析,空位是单个Ti原子在Al(110)表面最有可能的吸附位置,负的吸附能说明该结构在热力学上是稳定的<sup>[13,14]</sup>.

表1 Ti原子在Al(110)面各位置的吸附能

Ti原子位置	吸附能/eV
长桥位	-4.5396
空位	-5.5986
短桥位	-2.9920
取代位	-3.3401
顶位	-1.8680

### 3.2. 纯 Al(110) 表面 H<sub>2</sub> 分子的吸附状况

为了与 Ti 掺杂时表面对 H<sub>2</sub> 分子的吸附状况进行对比,首先优化了纯 Al(110) 面对 H<sub>2</sub> 分子的吸附过程(H<sub>2</sub> 分子分别位于表层 Al 原子上方 1.0 Å, 1.5 Å, 2.0 Å, 2.5 Å). 与标准状态下的 H<sub>2</sub> 分子解离能(4.518 eV<sup>[15]</sup>) 比较可知,在纯 Al(110) 表面, H<sub>2</sub> 分子解离能下降很小(见表 2),没有发现文献[10]中所得出的 H<sub>2</sub> 分子在纯 Al(100) 面时键长增大到 2.81 Å 且解离能下降明显的现象(标准状态下的 H<sub>2</sub> 分子键长实验值为 0.74 Å<sup>[15]</sup>). 这印证了纯 Al 与 H<sub>2</sub> 只有在高温下(1100 °C) 才能发生反应的实验结论<sup>[16]</sup>.

表 2 纯 Al(110) 面 H<sub>2</sub> 分子的键长,解离能以及表面吸附能

H <sub>2</sub> 分子与 表面间距/Å	H—H 间距/ Å	解离能/ eV	吸附能/ eV
1.0	0.7738	4.4821	0.7676
1.5	0.7742	4.4817	0.7797
2.0	0.7760	4.4801	0.8063
2.5	0.7724	4.4833	0.7815

### 3.3. Ti 掺杂时 Al(110) 表面 H<sub>2</sub> 分子的吸附状况

表 3 为 Ti 掺杂的 Al(110) 表面对 H<sub>2</sub> 分子的吸附模拟结果. 分析发现,初态时位于顶位 Ti 原子上方的 H<sub>2</sub> 分子,优化结束后其键长最长,解离能下降最为明显,与纯 Al(110) 表面相比,距 Ti 原子 1.5 Å, 2.0 Å 和 2.5 Å 的 H<sub>2</sub> 分子,其解离能分别下降了 84.3%, 86.6%, 80.6%. 该结果与 Ti 掺杂的 Al(100) 表面 H<sub>2</sub> 分子解离能下降近 80% 的结论相符<sup>[11]</sup>. 由优化后的几何构型还能看出,初态时位于顶位的 Ti 原子,在终态时已经移动到了空位. 值得注意的是,初态时位于空位 Ti 原子上方的 H<sub>2</sub> 分子,优化后其解离能下降并不明显,键长变化不大.

Ti 原子发生移位的吸附过程也出现在短桥位和长桥位. 在短桥位, H<sub>2</sub> 分子距 Ti 原子 1.0 Å, 1.5 Å, 2.0 Å 和 2.5 Å 时, Ti 原子移动到空位;而在长桥位, H<sub>2</sub> 分子距 Ti 原子 1.5 Å 和 2.5 Å 时, Ti 原子移动到空位,但其键长变化不大.

上述吸附机理可从吸附能的计算结果中得到验证. 由表 3 可以看出,初态时位于顶位 Ti 原子上

表 3 Ti 掺杂后的 Al(110) 面对 H<sub>2</sub> 分子的吸附能及 H<sub>2</sub> 分子的解离能

H <sub>2</sub> 分子位置	Ti—H 间距/Å	H—H 间距/Å	解离能/eV	吸附能/eV	与纯 Al 表面相比解 离能下降幅度/%
长桥位	1.0	0.8390	4.3707	0.0827	2.48
	1.5	0.9443	4.0273	-0.4793	10.1
	2.0	0.8251	4.4027	0.1623	1.72
	2.5	0.9037	4.1772	-0.2977	6.82
空位	1.0	0.8481	4.3477	0.0656	2.99
	1.5	0.8634	4.3056	0.1393	3.92
	2.0	0.8092	4.4344	0.3410	1.02
	2.5	0.8109	4.4313	0.3283	1.15
短桥位	1.0	0.8680	4.2921	-0.0297	4.23
	1.5	0.8676	4.2934	-0.0223	4.13
	2.0	0.8665	4.2964	-0.0167	4.10
	2.5	0.8656	4.2991	-0.0209	4.10
取代位	1.0	0.8295	4.3929	0.0176	1.98
	1.5	0.8492	4.3446	-0.1354	3.05
	2.0	0.8507	4.3408	-0.1736	3.11
	2.5	0.8468	4.3511	-0.1665	2.94
顶位	1.0	0.9473	4.0155	-0.4861	10.4
	1.5	2.2030	0.7046	-5.5653	84.2
	2.0	2.1586	0.6013	-5.4666	86.5
	2.5	2.2838	0.8677	-5.7272	80.6

方的  $H_2$  分子,在优化结束后,表面对其吸附能均为负值.而初态位于空位 Ti 原子上方的  $H_2$  分子,表面对其吸附能均为正值,即是不稳定的.在长桥位与短桥位,发生 Ti 原子移位的吸附过程,表面对  $H_2$  分子的吸附能都是负值,说明这些位置对  $H_2$  分子的吸附是稳定的<sup>[17]</sup>.

### 3.4. 吸附过程分析

图2分别显示了顶位 Ti 原子上方  $H_2$  分子在优化初期与优化结束后的几何构型.可以看出,优化初期  $H_2$  分子在 Ti 原子的作用下发生分解,两个 H 原子与 Ti 原子形成 Ti—H 类物质(图2(a)).该 Ti—H 类物质的结构(Ti—H 键长 1.756 Å,键角 119.6°)与 DMol3 优化出的  $TiH_2$  分子结构(Ti—H 键长 1.763 Å,键角 120.2°)非常接近,这印证了实验上观察到在吸放氢过程中有  $TiH_2$  存在的结论<sup>[18,19]</sup>.即  $H_2$  分子首先在顶位发生解离,并与 Ti 原子形成  $TiH_2$ ,然后  $TiH_2$  分子整体向能量更低的空位移动.最终的优化结果显示,Ti 除了与两个 H 原子成键外,还与多个 Al 原子有成键作用(图2(b)),同时两个 H 原子接近 Al 表面,与 Al 原子发生相互作用,这为 Al—H 类物质及  $Na_3AlH_6$  和  $NaAlH_4$  的

形成奠定了基础,吸氢过程得以完成.

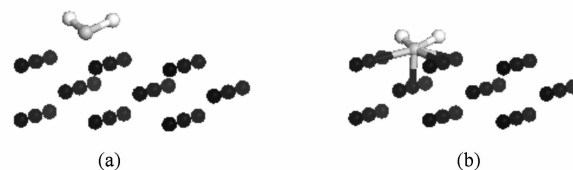


图2 顶位 Ti 原子上方  $H_2$  分子的优化过程(黑色小球为 Al 原子,灰色小球为 Ti 原子,白色小球为 H 原子) (a) 优化初期;(b) 优化结束

### 3.5. 态密度及电荷集居分析

$H_2$  分子在 Ti 原子的作用下较易发生分解,原因在于  $H_2$  分子的  $\sigma$  轨道与 Ti 的 d 轨道之间强烈的相互作用<sup>[20,21]</sup>.图3分别给出了 Ti 掺杂于 Al(110) 面空位与顶位时的分态密度图,其中 s, p 轨道来自 Al(110) 面的贡献, Ti 的 s, p 轨道主峰位于低能区(低于 -30 eV), Ti 的 d 轨道局域在费米能级附近,并与 Al 的 3s, 3p 轨道发生杂化,产生了共价键作用.可以看出,顶位 Ti 原子的 d 轨道与 Al 的 3s, 3p 轨道共振更为明显, d 轨道峰值几乎是空位 Ti 原子三倍,这使得顶位上方的  $H_2$  分子易于分解.

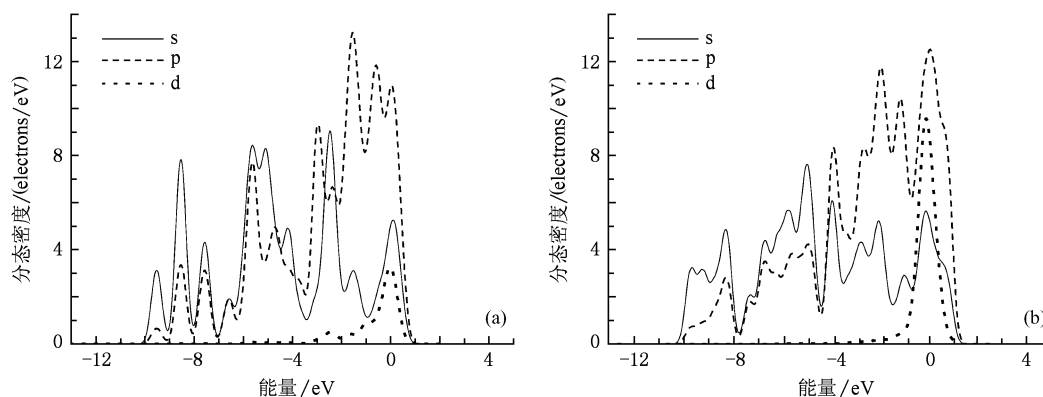


图3 Ti 掺杂的 Al(110) 面分态密度图 (a) 空位, (b) 顶位

图4分别给出了 Ti 掺杂于空位与顶位的 Al(110) 面吸氢结束后的 Ti—H 分态密度图.可以看出吸氢结束后,初态位于空位 Ti 原子上方 H 的 s 轨道态密度呈现两个峰值,并与 Ti 的 d 轨道杂化,这表明  $H_2$  分子并未解离, Ti—H 间存在较强的共价作用;初态位于顶位 Ti 原子上方 H 的 s 轨道态密度局域性较强,与 Ti 的 d 轨道部分重叠,说明  $H_2$  分子已经分解为 H 原子, Ti—H 间有较弱的共价作用,这有

利于 H 原子脱离 Ti 原子向 Al 晶体内部扩散.位于顶位的 Ti 原子,吸氢结束后移至空位,密立根电荷重叠密度分析显示(表4),此时 Ti 与三个 Al 原子间存在共价键作用,与两个 Al 原子间有弱离子键作用. Ti—H 间的相互作用为较弱的共价键作用, H 原子与 Al 原子之间有了较强的共价键作用<sup>[22]</sup>.两个 H 原子由于距离较远,相互作用很弱.这些都有利于 H 与 Ti 的分离以及与 Al 的成键,进而促进了

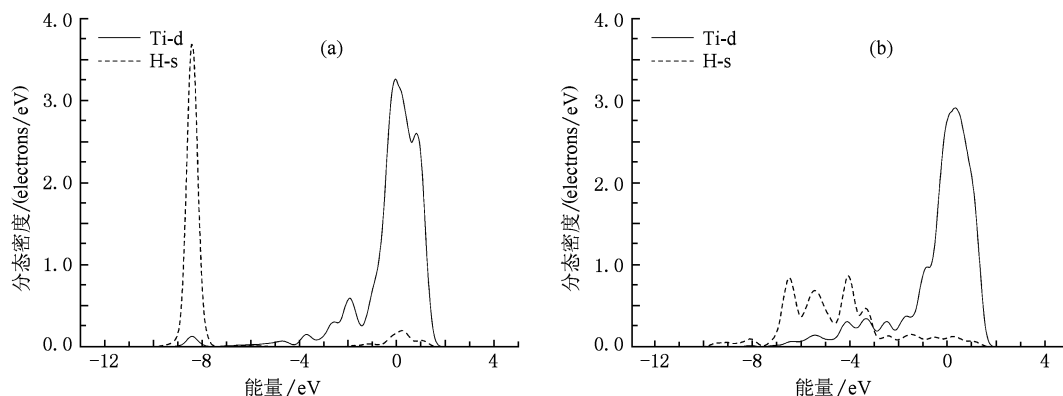


图4 Ti 掺杂的 Al(110) 面吸氢结束后的分态密度图 (a) 空位; (b) 顶位

表4 Ti 掺杂于顶位的 Al(110) 面吸附 H<sub>2</sub> 分子后的密立根电荷布居分布

键	布居数
H 1—H 2	0.03
H 1—Al 5	0.51
H 2—Al 2	0.51
H 1—Ti	0.16
H 2—Ti	0.18
Al 10—Ti	0.45
Al 4—Ti	0.32
Al 1—Ti	0.32
Al 5—Ti	-0.08
Al 2—Ti	-0.07

NaAlH<sub>4</sub> 的形成。

## 4. 结 论

本文对 H<sub>2</sub> 分子在 Ti 原子掺杂及纯的 Al(110) 面的吸附状况进行了研究,发现在纯的 Al(110) 面 H<sub>2</sub> 分子不能发生解离,而在 Ti 原子掺杂的情况下,存在一个 H<sub>2</sub> 分子的吸附路径,即 H<sub>2</sub> 分子在 Al(110) 面顶位 Ti 原子上方发生解离,与 Ti 原子形成 TiH<sub>2</sub>,然后 TiH<sub>2</sub> 分子整体向能量更低的空位移动并逐渐接近表面.这表明 Ti 的掺入的确有力的促进了 H<sub>2</sub> 分子的解离,在宏观上的效果就是使得 NaAlH<sub>4</sub> 体系的吸氢过程得以进行,最终使该体系吸放氢过程可逆.态密度分析显示,顶位 Ti 原子与 H<sub>2</sub> 分子之间较强的相互作用是该位置 H<sub>2</sub> 分子解离能下降明显的主要原因,而电荷布居数分析表明解离的 H<sub>2</sub> 分子吸附于 Al(110) 面后,Al—H 间存在共价键作用,这为 Al—H 类物质及 Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> 和 NaAlH<sub>4</sub> 的形成奠定了基础。

- [1] Bogdanovic B, Schwickardi M 1997 *J. Alloys Compd.* **253** 1
- [2] Luo Y, Zhou K G 2005 *J. Mater Metall.* **4** 21 (in Chinese) [罗艳、周康根 2005 材料与冶金学报 **4** 21]
- [3] Wang Q, Chen Y G 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1784
- [4] Majzoub E H, Gross K J 2003 *J. Alloys Compd.* **356-357** 363
- [5] Wang P, Kang X D 2006 *J. Alloys Compd.* **421** 217
- [6] Zhou J J, Chen Y G, Wu Z L, Zheng X, Fang Y C, Gao T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4853 (in Chinese) [周晶晶、陈云贵、吴朝玲、郑欣、房玉超、高涛 2009 物理学报 **58** 4853]
- [7] Lee E K, Cho Y W, Yoon J K 2006 *J. Alloys Compd.* **416** 245
- [8] Roar A M, Olsen A 2006 *Chem. Phys. Lett.* **426** 180
- [9] Liu J, Ge Q 2006 *J. Phys. Chem B* **110** 25863
- [10] Zaitsev A L, Pleskachevskii Y M, Chizhik S A 2008 *J. Eng. Phys. Thermophys.* **81** 167
- [11] Du A J, Smith S C, Lu G Q 2007 *Chem. Phys. Lett.* **450** 80
- [12] Zhao W, Wang J D, Liu F B, Chen D R 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3353 (in Chinese) [赵巍、汪家道、刘峰斌、陈大融 2009 物理学报 **58** 3353]
- [13] Li D F, Xiao H Y, Zu X T, Dong H N 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **460-461** 50
- [14] Zhan H, Liu S Y, Zhan G Y 2004 *The quantum mechanics of Chemical adsorption description* (Beijing: Science press) p132 (in Chinese) [张辉、刘士阳、张国英 2004 化学吸附的量子力学绘景 (北京:科学出版社)第 132 页]

- [15] Zhou G D, Duan L Y 2002 *Structural Chemistry foundation* (Beijing: Peking University Press) p178—179 (in Chinese) [周公度、段连运 2002 结构化学基础(北京:北京大学出版社)第 178—179 页]
- [16] Chaudhuri S, Graetz J, Ignatov A, Reilly J J, Muckerman J T 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 11404
- [17] Yu D L, Chen Y H, Cao Y J, Zhang C R 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1985 (in Chinese) [于大龙、陈玉红、曹一杰、张材荣 2010 物理学报 **59** 1985]
- [18] Haiduc A G, Stil H A 2005 *J. Alloys Compd.* **393** 252
- [19] Kang X D, Wang P, Cheng H M 2007 *Int. J. Hydrogen Energy.* **32** 2943
- [20] Leon A, Kircher O, Rothe J, Fichtner M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 16372
- [21] Balde C P, Stil H A, Van der Eerden A M J, Jong de K P, Bitter J H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 2797
- [22] Shang J X, Yu X Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2380 (in Chinese) [尚家香、喻显扬 2008 物理学报 **57** 2380]

## First-principles study on the catalytic role of Ti in the hydrogenation of Al(110) surfaces\*

Chen Yu-Hong<sup>1)2)†</sup> Cao Yi-Jie<sup>2)</sup> Ren Bao-Xing<sup>2)</sup>

1) (State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

2) (School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(Received 5 November 2009; revised manuscript received 9 March 2010)

### Abstract

First-principles calculation is used to study the hydrogen molecule adsorbed on Ti-doped Al(110) surface and pure Al(110) surface separately. We find an adsorption path of hydrogen molecule for decomposing hydrogen atoms and forming  $\text{TiH}_2$  with Ti atoms on top site. Afterwards, the  $\text{TiH}_2$  molecule moves to hollow site and approaches to the Al(110) surface. The analyses of density of state and Milliken overlap population show that there is covalence interaction between hydrogen atoms and Al atoms of surface, which gives rise to the formation of Al-H,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  and  $\text{NaAlH}_4$ . Hydrogen molecule is unable to decompose hydrogen atoms on pure Al(110) surface. These results contribute further towards the understanding of the improved observation in recycling of hydrogen with Ti-doped  $\text{NaAlH}_4$ .

**Keywords:** titanium, adsorption, dissociate energy, first-principle

**PACC:** 6845B, 7115A

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10547007).

† E-mail: chenyh@lut.cn