

Mg-TM-H (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 晶体形成能力和电子性能*

邓永和^{1)†} 刘京铄²⁾

1) (湖南工程学院理学院, 湘潭 411104)

2) (湖南工程学院应用技术学院, 湘潭 411104)

(2010年12月14日收到; 2011年2月18日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理的 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) 软件系统研究了 Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 的晶体结构和电子性能. 分析了结合能和形成焓, 计算得到的结合能显示 Mg_7TiH_{16} 和 Mg_7NbH_{16} 的稳定性最强, 形成焓的变化表明 Mg_7TMH_{16} 具有比 MgH_2 更低的分解温度, 电子态密度显示 Mg_7TMH_{16} 表现出明显的金属特性.

关键词: 第一原理, Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb), 结合能, 形成焓

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.-b

1. 引言

随着氢能技术的不断发展, 氢能已经得到了广泛的应用. 但是目前, 还没有发现一种储氢技术是理想的. 轻金属氢化物储氢是当前最理想最可靠的储氢方法, 但是由于储氢容量有限、吸放氢温度及动力学性能差等因素制约了金属氢化物储氢材料的应用^[1-3]. 这类氢化物具有很高的体积储氢能力和质量储氢能力. 二氢化镁 (MgH_2) 特别令人感兴趣, 由于它理论上具有高达 7.6% 的质量储氢量. 然而, MgH_2 的形成焓 (ΔH) 为 -76 kJ/mol, 在常压下温度需要高达 570 K 时才能发生放氢反应, 很大程度上限制了 MgH_2 的实际应用. 人们为了改善储氢性能, 尝试在 MgH_2 中掺入少量的过渡金属^[4-11]. 这对改善吸放氢动力学性能非常有效, 储氢能力没有明显的降低, 放氢温度得到了一定的降低^[5].

最近, 使用超高压技术合成了一系列二元镁基氢化物, 在压强 8 GPa 和温度 873 K 下, Kyojima 等人制备了 Mg-Ti 氢化物 (Mg_7TiH_x), 在高压箱中混合 MgH_2 和 $TiH_{1.9}$, 比二元镁氢化物或钛氢化物具有更好的放氢属性. Mg_7TiH_x 具有面心立方结构 (fcc),

空间群 $Fm\bar{3}m$ (no. 225), 放氢温度比 MgH_2 低了 130 K^[12]. 使用高能 X 射线同步加速器辐射数据分析得到 Mg_7TiH_x 的详细晶体结构, 氢原子占据全部的四面体位置 (32f), 分子式为 Mg_7TiH_{16} (储氢能力达到 6.9 wt%)^[13]. 实验发现面心立方的 Mg_7NbH_x 具有较高的放氢量 (达到 4.5 wt%), 放氢温度比 MgH_2 低了大约 140 K^[14].

本文采用面心立方晶体结构, 主要研究了 Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 的晶体结构和电子结构, 揭示其储氢能力和稳定性.

2. 计算模型与参数

计算采用基于密度泛函理论的 VASP 软件包. 选择了 PW-91 交换关联泛函的 Generalized Gradient Approximation (GGA) 近似来描述价电子和核的相互作用. 经过收敛精度测试, 截断能为 375 eV. 对氢化物 Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb), k 空间网格采用 $8 \times 8 \times 8$. 对萤石结构的过渡金属氢化物 TMH_2 , k 空间网格采用 $12 \times 12 \times 12$. 对金红石结构的 MgH_2 , k 空间网格采用 $12 \times 12 \times 16$, 六角密排结构的金属 Mg, Sc, Ti, Y 和 Zr, k 空间网格采用 18

* 国家自然科学基金 (批准号: 50971058) 和湖南省教育厅优秀青年基金 (批准号: 09B021, 10B022) 资助的课题.

† E-mail: dengyonghel@163.com

$\times 18 \times 12$; 体心立方结构金属 V 和 Nb, k 空间采用网格 $18 \times 18 \times 18$. Mg, Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb 和 H 的价电子分别为 $2p^6 3s^2$, $3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$, $3p^6 3d^2 4s^2$, $3p^6 3d^3 4s^2$, $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$, $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, $4p^6 4d^4 5s^1$ 和 $1s^1$. 为了得到体系精确的晶格参数和电子总能, 所有的结构自由度包括单胞体积、单胞形状及单胞中原子位置都允许同时弛豫. 在计算整个体系总能时, 总的误差小于 5 meV, 对体系中每个原子而言, 误差小于 1 meV/atom (≈ 0.1 kJ/mol) [15,16].

在计算原子弛豫时, 采取的是共轭梯度 (Conjugate-Gradient) 算法, 当作用在所有未束缚原子上的 Hellman-Feynman 力小于 0.03 eV/Å 时认为体系的优化已经完成, 这时得到最终优化的基态结构. 自洽计算时当两相邻总能差小于 10^{-6} eV 认为体系已自洽. 总能和态密度计算采用了布洛赫修正的四面体方法, 这种方法能得到精确的体材料的总能 [17].

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

轻氢化物 Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 具有面心立方结构, 属于 Ca_7Ge 空间群, 有 96 个原子. Mg_7TMH_{16} 的原胞有 24 个原子, 其中 Mg 原子占据 $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) 和 $24d$ ($0, 1/4, 1/4$), 过渡金属原子占据 $4a$ ($0, 0, 0$), H 原子位于 Mg 原子层和过渡金属层之间的四面体位置 ($32f$). 图 1 所示为 Mg_7TMH_{16} 的单胞和原胞模型, 每个单胞包含 4 个原胞. 为了简化计算采用 Mg_7TMH_{16} 的原胞作为计算模型. 通过用 Murnaghan 态方程 (EOS) [18] 拟合作为体积函数的总能, 得到 Mg_7TMH_{16} 平衡态晶格常数和体模量 (B). Murnaghan 态方程:

$$E_{\text{Murn}}(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}, \quad (1)$$

式中 $B_0 = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V}$ 是等温体模量, $B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P}$ 为体模量 (B_0) 对压力的一阶导数.

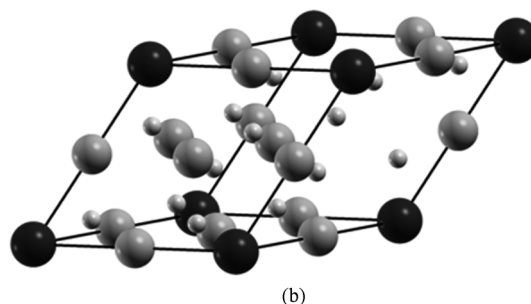
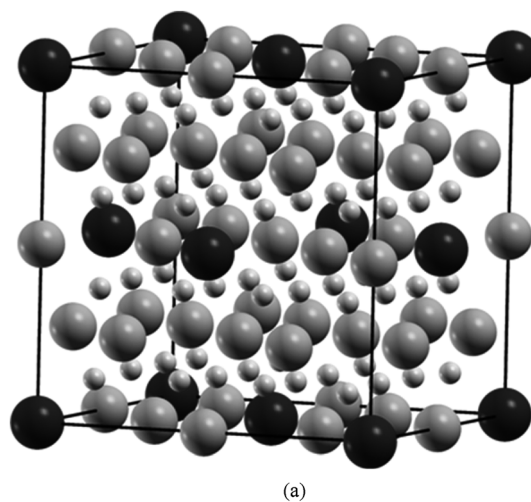


图 1 (a) Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 的单胞模型; (b) Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 的原胞模型 (黑色圆球、灰色大圆球和灰色小圆球分别表示镁原子、过渡金属原子和氢原子)

表 1 给出了 Mg_7TiH_{16} 理论计算和实验测量得到的原子坐标, 计算值较好地符合实验结果. 而其他氢化物 Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, V, Y, Zr, Nb) 的计算原子位置 (优化时氢原子没有任何对称性限制) 与试验给出的原子位置相对大约有 10^{-3} 到 10^{-2} 差异. 这些氢化物晶体结构具有很强的相似性.

表 1 Mg_7TiH_{16} 的各原子位置 (优化的晶格参数为 $a = b = c = 0.93956$ nm, 所有的原子位置以 Wyckoff 符号表示, 每个单胞中包含 4 个原胞)

原子	Wyckoff 符号	计算值			实验值 [12]		
		x	y	z	x	y	z
Mg ₁	4b	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Mg ₂	24d	0	0.25	0.25	0	0.25	0.25
Ti	4a	0	0	0	0	0	0
H ₁	32f	0.120	0.120	0.120	0.094	0.094	0.094
H ₂	32f	0.373	0.373	0.373	0.365	0.365	0.365

表2给出了VASP模拟计算的氢化物平衡态晶格常数 a 、每个原胞 (f. u.) 的电子总能 E_{tot} (eV/f. u.)、体模量 B_0 和体模量对压力的一阶导数 B'_0 。从表2可以看出, $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ (TM = Sc, Ti, V) 的晶格常数从 0.95188 nm 减小到 0.92938 nm;

$\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ (TM = Y, Zr, Nb) 的晶格常数也从 0.96677 nm 减小到 0.93958 nm. 体模量 B_0 分别随着 3d 和 4d 过渡金属原子序数的增加变得越来越大。

表2 模拟计算 $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 平衡态晶格常数、每个原胞的电子总能、体模量 B_0 及 B'_0

氢化物	晶格常数 a/nm		电子总能 $E_{\text{tot}}/(\text{eV}/\text{f. u.})$	体模量 B_0/GPa	B'_0
	计算值	实验值			
$\text{Mg}_7\text{ScH}_{16}$	0.95188		-75.29	424.8	3.345
$\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$	0.93956	0.9564 ^[12]	-76.34	445.5	3.467
$\text{Mg}_7\text{VH}_{16}$	0.92938		-76.74	460.8	3.716
$\text{Mg}_7\text{YH}_{16}$	0.96677		-75.35	419.4	3.214
$\text{Mg}_7\text{ZrH}_{16}$	0.95188		-77.33	459.0	3.293
$\text{Mg}_7\text{NbH}_{16}$	0.93958	0.9543 ^[13]	-78.55	488.8	3.603

3.2. 结合能和形成焓

结合能 (E_{coh}) 常用来衡量材料化学键强弱的基本物理量, 反应了材料的稳定性. 结合能越低意味着结构越稳定, 通过比较 $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ 的结合能大小来讨论它们的稳定性. 结合能定义为化合物总能减去组成化合物的元素孤立原子总能之和, 结合能表示如下:

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}}(\text{solid}) - \sum_i E_i(\text{isolated}). \quad (2)$$

其中 $E_{\text{tot}}(\text{solid})$ 是所研究化合物在平衡态时的总能, $E_i(\text{isolated})$ 是无限分离的孤立原子的总能. 本文研究体系的结合能的表达式如下:

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}) - [7E_{\text{Mg}}(\text{isolated}) + E_{\text{TM}}(\text{isolated}) + 16E_{\text{H}}(\text{isolated})]. \quad (3)$$

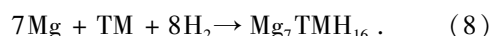
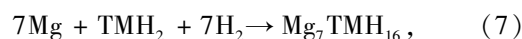
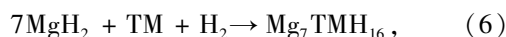
计算时, 为了得到精确的结合能, 孤立原子和化合物能量的计算采用同样的精度. 计算孤立原子能量时使用大的立方超胞, 确保原子间相互作用可以忽略, 晶格参数选取为实际固态晶格常数的 10 倍. 经过计算, Mg, Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb 和 H 原子孤立态能量分别为 -0.000286 eV, -1.956722 eV, -2.254542 eV, -3.423102 eV, -2.053720 eV, -2.072321 eV, -2.977665 eV 和 -1.117916 eV. 根据(2)式氢化物 $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 每个原胞的结合能分别为 -55.45, -56.20, -55.42, -55.41, -57.37 和 -57.69 eV. 可以得出, $\text{Mg}_7\text{NbH}_{16}$ 是最稳定的氢化物.

形成焓反映储氢材料吸放氢反应最重要的热

力学参量, 形成焓决定于整个氢化反应放出和吸收的热量. 0 K 时的形成焓 (ΔH) 为反应产物的总能和减去反应物的总能和:

$$\Delta H = \sum E_{\text{tot}}(\text{products}) - \sum E_{\text{tot}}(\text{reactants}). \quad (4)$$

其中 E_{tot} 为计算得到的材料块体的总能. 不考虑零点能修正和温度对体系总能的影响, 能可靠地计算得到反应焓. 由于 $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 放氢后没有发现稳定二元化合物 $\text{Mg}_7\text{TM}^{[13]}$, 因此通过如下反应计算氢化物的形成焓:



在计算 TMH_2 , MgH_2 , TM 和 Mg 基态结构总能时进行了全部的几何优化. 氢气由于含有重要的熵因子, 总难以准确确定^[19]. 近似地认为氢气的总能等于真空中 0 K 时计算所得氢分子的能量. 采取这种对实际氢气能量所做的粗略估计不影响计算工作的准确性.

表3列出了VASP计算得到的Mg, TM, H_2 , MgH_2 , TMH_2 中的晶格常数、电子总能和结合能, 并与相应的相关实验数据比较发现计算结果与实验数据具有一定的一致性. 很明显, 计算结果与实验数据非常一致. 基于表2和表3中的电子总能, 氢化物 $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 沿反应(5)一

(8)式的形成焓 ΔH (kJ/mol) 如图 2 所示. 形成焓可以预言化合物是否稳定, 为化合物可能的合成路径提供指导^[20]. 图 2 显示 Mg_7TMH_{16} 沿反应路径(5)和(6)的形成焓大于零, 合成氢化物 Mg_7TMH_{16} 的反应路径(5)和(6)是吸热的, 这些氢化物处于热力学亚

稳态, 和实验结果^[13, 14]是一致的. Mg_7TMH_{16} 沿反应路径(7)和(8)的形成焓小于零, 揭示(7)和(8)这两反应在热力学上是可行的. 图 2 显示反应路径(8)合成氢化物 Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 具有最低的能量, 是最可行的.

表 3 MgH_2 , TMH_2 (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb), Mg, Sc, Ti, Y, Zr, V, Nb 和 H_2 的空间群、晶格常数, 每个原胞(f. u.) 的总能和每个原子的平均结合能

化合物	空间群	晶格常数/nm		$E_{tot}/(eV/f. u.)$	$E_{coh}/(eV/atom)$
		计算值	实验值		
MgH_2	$P4_2/mnm$	$a = b = 0.44856$ $c = 0.29972$	0.44853 ^[21] 0.29993 ^[21]	-8.9129	-2.2256
ScH_2	$Fm\bar{3}m$	$a = 0.47569$	0.478 ^[22]	-15.1009	-3.6361
TiH_2	$Fm\bar{3}m$	$a = 0.44170$	0.444 ^[22]	-16.0871	-3.8656
VH_2	$Fm\bar{3}m$	$a = 0.42071$	0.427 ^[23]	-16.3910	-3.5774
YH_2	$Fm\bar{3}m$	$a = 0.51833$	0.520 ^[24]	-15.3517	-3.6874
ZrH_2	$Fm\bar{3}m$	$a = 0.48076$	0.457 ^[24]	-16.9255	-4.2058
NbH_2	$Fm\bar{3}m$	$a = 0.45722$	0.479 ^[25]	-17.5705	-4.1190
Mg	$P6_3/mmc$	$a = b = 0.31845$ $c = 0.51736$	0.32094 ^[26] 0.52108 ^[26]	-1.4773	-1.4770
Sc	$P6_3/mmc$	$a = b = 0.33050$ $c = 5.1426$	0.3309 ^[26] 0.52733 ^[26]	-6.2250	-4.2682
Ti	$P6_3/mmc$	$a = b = 0.29295$ $c = 0.46409$	0.29508 ^[26] 0.46855 ^[26]	-7.7742	-5.5196
V	$\bar{1}mm$	$a = 0.29887$	0.303 ^[26]	-8.9253	-5.5022
Y	$P6_3/mmc$	$a = b = 0.36397$ $c = 0.56504$	0.36474 ^[26] 0.57306 ^[26]	-6.3841	-4.3303
Zr	$P6_3/mmc$	$a = b = 0.32304$ $c = 0.51757$	0.3232 ^[26] 0.5147 ^[26]	-8.4343	-6.3620
Nb	$Im\bar{3}m$	$a = 0.33186$	0.33004 ^[26]	-10.0482	-7.0706
H_2	gas	$d = 0.075$	0.0756 ^[27]	-6.7756	-2.2699

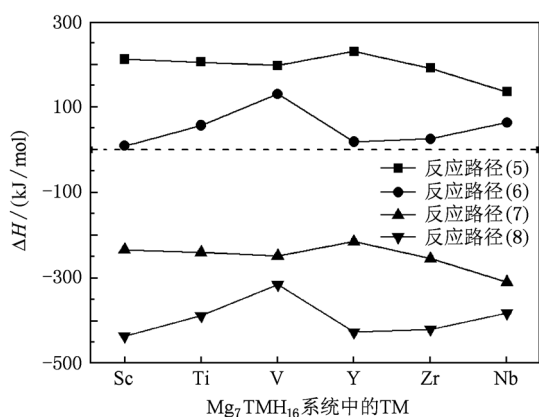


图 2 Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 沿可能的形成反应路径(5)–(8)的形成焓

研究沿反应路径(8)相反方向放氢时焓的变

化, 放氢时焓的变化计算和定义一样, 采用反应前反应物的形成焓减去反应后产物的形成焓得到. 经过计算, Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 放氢反应时焓的变化分别为 54.54, 48.54, 39.38, 53.33, 52.50 和 47.72 kJ/mol· H_2 . 计算结果显示氢化物 Mg_7TMH_{16} 具有比 MgH_2 更低的分解温度.

3.3. 电子态密度

图 3 所示为 6 种氢化物的电子总态密度和分态密度, 包括过渡金属(TM)的 3d 和 4d 态, 镁(Mg)的 2p 和 3s 态及氢(H)1s 态. 从图 3 明显可以分析发现这些氢化物电子总态密度都具有明显金属性, Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 电子总态密度的形状基本类似, 但是在费米能级附近峰位置有所不同. 价带主要来自于 H 的 1s 贡献, 导带则主要

被过渡金属的 3d 或 4d 电子所占据. 对比 3d 过渡金属氢化物 Mg_7ScH_{16} , Mg_7TiH_{16} 和 Mg_7VH_{16} 的电子态密度, 发现在费米能级附近 Mg_7TiH_{16} 的 DOS 强度最小; 而对 4d 过渡金属氢化物 Mg_7YH_{16} , Mg_7ZrH_{16} 和 Mg_7NbH_{16} 而言, Mg_7NbH_{16} 在费米能级附近具有最小的 DOS 强度. 再次揭示了 Mg_7NbH_{16} 是最稳定的

氢化物, 和结合能计算结果是一致的.

已有研究显示过渡金属原子和镁原子之间存在较明显的共价特性^[17], 削弱了 Mg—H 之间的离子键, 因此添加了过渡金属元素的氢化物 Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 放氢能力得到了加强^[16].

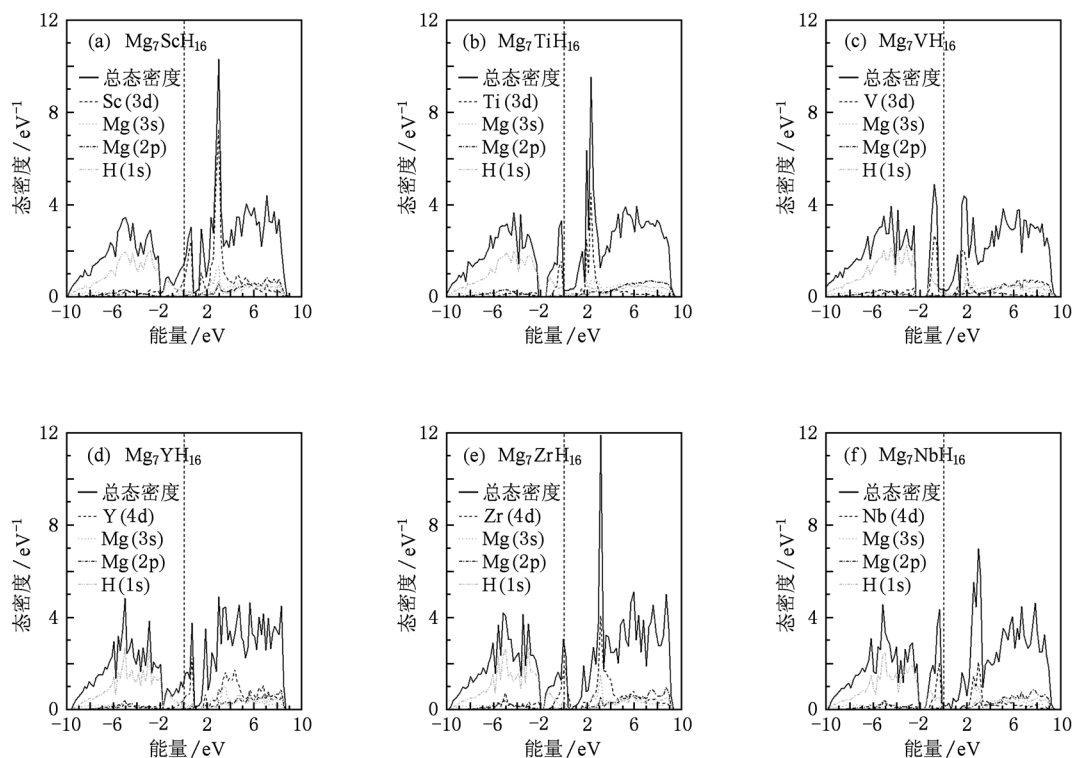


图 3 Mg_7TMH_{16} 的总态密度和分态密度 (费米能级设为 0 eV, 用垂直的虚线表示)

4. 结 论

基于泛函理论的第一性原理研究了 Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) 的结合能、形成焓, 分析了氢化物的形成能力, 得到以下有意义的结果.

1. 形成焓计算显示组成元素单质为反应物的形成路径具有最低的能量, 形成的氢化物 Mg_7TMH_{16}

相对于组成元素是非常稳定的, Mg_7NbH_{16} 是最稳定的氢化物.

2. Mg_7TMH_{16} 放氢时的焓变化说明其具有比 MgH_2 更低的分解温度.

3. 电子态密度显示 Mg_7TMH_{16} 表现出金属性. 过渡金属和氢原子之间强的共价相互作用削弱了镁和氢原子之间的相互作用, 因此释放镁原子周围氢原子所需能量减小.

[1] Orimo S, Fujii H, Ikeda K 1997 *Acta Mater.* **45** 331
 [2] Gaoto Y, Kakuta H, Kamegawa A, Takamura H, Okada M 2005 *J. Alloys. Comp.* **404—406** 448
 [3] Higuchi K, Yamamoto K, Kajioka H, Toiyama K, Honda M, Orimo S, Fujii H 2002 *J. Alloys. Comp.* **330—332** 526
 [4] Dehouche Z, Goyette J, Bose T K, Huot J, Schulz R 2001 *Nano Lett.* **1** 175

[5] Shang C X, Bououdina M, Song Y, Guo Z X 2004 *Int. J. Hydrogen Energy* **29** 73
 [6] Charbonnier J, Rango P de, Fruchart D, Miraglia S, Pontonnier L, Rivoirard S, Skryabina N, Vulliet P 2004 *J. Alloys Compd.* **383** 205
 [7] Barkhordarian G, Klassen T, Bormann R 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 11020

- [8] Yao X D, Wu C Z, Du A J, Lu G Q, Cheng H M, Smith S C, Zou J, He Y H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 11697
- [9] Hanada N, Ichikawa T, Fujii H 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 7188
- [10] Liang G, Huot J, Boily S, Neste A V, Schulz R 1999 *J. Alloys Compd.* **292** 247
- [11] Liang G, Huot J, Boily S, Neste A V, Schulz R 1999 *J. Alloys Compd.* **291** 295
- [12] Kyoï D, Sato T, Roennebro E, Kitamura N, Ueda A, Ito M, Katsuyama S, Hara S, Noréus D, Sakai T 2004 *J. Alloys Compd.* **372** 213
- [13] Roennebro E, Kyoï D, Kitano A, Kitano Y, Sakai T 2005 *J. Alloys Compd.* **404**—**406** 68
- [14] Kyoï D, Kitamura N, Tanaka H, Ueda A, Tanase S, Sakai T 2007 *J. Alloys Compd.* **428** 268
- [15] Deng Y H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017301
- [16] Zhang H, Xiao M Z, Zhang G Y, Lu G X, Zhu S L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 026103 (in Chinese) [张辉、肖明珠、张国英、路广霞、朱圣龙 2011 物理学报 **60** 026103]
- [17] Deng Y H, Yin F E, Rong Q Y 2010 *Scientia Sinica Physics, Mechanica & Astronomica* **40** 213 (in Chinese) [邓永和、尹凤娥、容青艳 2010 中国科学、物理学、力学、天文学 **40** 213]
- [18] Mumaghan F D 1944 *Proceedings of the National Academy of Sciences* **30** 244
- [19] Smithson H, Marianetti C A, Morgan D, Ven A V, Predith A, Ceder G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144107
- [20] Vajeeston P, Ravindran P, Fjellvåg H 2008 *Inorg. Chem.* **47** 508
- [21] Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 071906
- [22] Sahu B R 1997 *Mater. Sci. Eng. B* **49** 74
- [23] Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H 2008 *J. Alloys Compd.* **450** 327
- [24] Velikokhatnyi O I, Kumta P N 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **140** 114
- [25] Alapati S V, Johnson J K, Sholl D S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8769
- [26] Bowman Jr R C 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 1251
- [27] Khowash P K, Rao B K, McMullen T, Jena P 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1454

Formation abilities and electronic properties of Mg-TM-H (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) crystal*

Deng Yong-He^{1)†} Liu Jing-Shuo²⁾

1) (College of Science, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

2) (College of Application Technical, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

(Received 14 December 2010; revised manuscript received 18 February 2011)

Abstract

Theoretical studies of structures, cohesive energies, reaction enthalpies and densities of states (DOSs) of Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) compounds are performed using the first-principles method based on the density functional theory in the generalized gradient approximation. The cohesive energies are calculated to analyze the stability, and the formation abilities of Mg_7TiH_{16} and Mg_7NbH_{16} are stronger than others. The obtained formation enthalpy for hydride Mg_7TMH_{16} is used to investigate the possible pathways of formation reaction. The calculated formation enthalpy changes show that the decomposition temperature of Mg_7TMH_{16} is lower than that of MgH_2 . The electronic DOSs reveal that all the hydrides studied here exhibit metallic characteristics.

Keywords: first-principle, Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb), cohesive energy, formation enthalpy

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50971058) and the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department, China (Grant No. 09B021, 10B022).

† E-mail: dengyonghe1@163.com