

掺杂 Fe 对 VH_2 解氢性能影响的第一性原理研究*

李 荣† 罗小玲 梁国明 付文升

(重庆师范大学功能材料实验室, 重庆 400047)

(2011 年 1 月 3 日收到; 2011 年 3 月 4 日收到修改稿)

采用密度泛函理论(DFT)的第一性原理的平面波超软赝势方法,研究了 Fe 掺杂对 VH_2 的电子结构和解氢性能的影响. 通过计算 Fe 掺杂 VH_2 前后体系的合金形成热、V-H 之间的重叠布居数、电子态密度、电子密度,发现 Fe 掺杂 VH_2 后,随着 Fe 含量增加,合金体系的晶胞参数和晶胞体积逐渐减少;体系的负合金形成热逐渐减少,且掺杂后体系的负合金形成热都比 VH_2 的负合金形成热小,体系的稳定性降低;电子态密度计算也显示 Fe 掺杂后费米能级处的电子浓度增加,体系稳定性降低;重叠布居数和电子密度计算表明掺杂后 V-H 之间的重叠布居数由 0.1 减小为 0.08 或 0.09, V-H 之间的电子密度减少,说明 V 和 H 原子之间的相互作用减弱,提高了 VH_2 的解氢性能. 计算结果解释了实验现象.

关键词: Fe 掺杂, 电子结构, 解氢性能, 第一性原理计算

PACS: 71. 20. Ps, 71. 15. Mb

1. 引言

金属钒是一种重要的储氢材料,金属钒氢化后生成 VH_2 ,最大储氢量高达 3.8%,并且具有室温吸放氢动力学良好,不需高温活化和催化剂辅助,氢在合金中的扩散速度快等优点,受到世界各国学者的广泛关注^[1-6]. 但单质钒作为储氢合金存在有效放氢量偏低、吸放氢压力滞后等缺点. 有学者通过添加其他元素,如 Ti, Ni, Cr, Mn, Fe, Zr, Co, Al 等^[7-11],与金属钒形成二元、三元以及多元固溶体合金,能够明显改善金属钒的吸放氢性能,取得了突破性进展. 特别是在钒基固溶体合金中添加适量的 Fe,可以获得吸放氢性能较好的合金. 如郑坊平等^[12]系统研究了 $(\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9})_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) 合金. 结果表明:随着 Fe 含量的增加,合金的点阵常数呈线性递减,即晶胞体积减小,合金的放氢平台压升高,有利于合金的放氢;Fe 含量从 $x = 0$ 到 $x = 0.06$,合金 10 °C 时最大吸氢量从 509.5 ml/g 逐渐降至 424.8 ml/g,但合金的活化性能得到明显改善,活化次数由 4 次逐渐减为 2 次,且 50 °C 有效放氢量在 $x = 0.04$ 时达系列合金的最高

值 255.6 ml/g. Yu 等^[13]通过调整合金中 V 和 Fe 的含量,研究了 $\text{Ti}_{10}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{(32-x)}\text{V}_x\text{Fe}$ 的储氢特性,发现所有含 Fe 合金均出现 BCC 和 C14 两相结构, BCC 相的点阵常数降低,合金平台则出现相应的上升, $\text{Ti}_{10}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{27}\text{V}_5\text{Fe}$ 合金具有最佳的平台特性,其最大储氢量和有效储氢量可分别达到 3.32% 和 2.26%. Cho 等^[14]通过研究合金 $(\text{Ti}_{0.16}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.22}\text{V}_{0.57})_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.10$) 也得到了相同的结论. 另外, Yan 等^[15-17]在研究 Fe 含量对钒基固溶体合金的影响时发现, $\text{V}_{30}\text{TiCrFe}$ 四元合金的吸氢性能和有效放氢能力在很大程度上与 $\text{Ti}/(\text{Cr} + \text{Fe})$ 比相关, $\text{Ti}/(\text{Cr} + \text{Fe})$ 比值从 0.9 逐渐增加到 1.05 时,合金的晶格参数变大,放氢平台压降低. 最近,陈云贵等^[18]研究了二元合金 VFe 的储氢特性,发现 Fe 的添加,提高了金属钒的活化性能和放氢平台压力,降低吸放氢容量. Fe 含量 $< 1\%$,对二氢化物并无明显影响, Fe 含量 $> 1\%$,二氢化物平台压明显升高,容量明显下降,氢化物的生成焓明显降低;随着 Fe 含量的增加,合金的晶格常数和晶胞体积呈线性趋势降低. 为了揭示 VH_2 解氢能力合金化效应的电子机制,本课题组也曾用 DV-X α 方法研究了 Ti, Mn, Cr 合金化对钒基固溶体贮氢材料电子结构

* 国家自然科学基金(批准号:20971132)、重庆市自然科学基金(批准号:CSTC2009BB4243)和重庆市教委科技项目(批准号:KJ090810, KJ070809)资助的课题.

† E-mail: rongli258@163.com

与性能的影响,得到材料放氢的平衡压力与其费米能有很好的线性关系的结论^[19-21].但从理论上研究 Fe 掺杂对 VH_2 电子结构的影响机理和解氢性能的文献还未见报道.因此本文用第一性原理的材料计算软件(Material Studio),优化了 $\text{V}_{8-x}\text{Fe}_x\text{H}_{16}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 的结构,计算了 $\text{V}_{8-x}\text{Fe}_x\text{H}_{16}$ 体系的合金形成热、净电荷、重叠布居数、电子态密度、原子密度,希望从理论上解释二元合金 VFe 的解氢性能,从而进一步对钒基固溶体合金材料的设计提供参考.

2. 模型和方法

在 VH_2 中掺入 Fe 前后的晶体结构相似,因此

我们基于 VH_2 晶胞构造了 Fe 合金化后的晶体结构模型.理想 VH_2 是立方 CaF_2 结构,属于 $Fm\bar{3}m$ 空间群,晶格常数 $a = b = c = 0.4271 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[22].本文计算中采用的 VH_2 ($1 \times 1 \times 2$) 超原胞模型,如图 1 所示.超原胞模型由 2 个 VH_2 单胞组成,每个 VH_2 单胞包含 4 个 V 原子和 8 个 H 原子,一共 24 个原子.当其中 V 原子被 Fe 原子取代时,形成 Fe 掺杂模型.在超原胞中,考虑到对称性及原子均匀分布,改变取代 V 原子的 Fe 原子数目,即可得到不同量 Fe 掺杂的 $\text{V}_{8-x}\text{Fe}_x\text{H}_{16}$ 合金模型,即: V_8H_{16} , $\text{V}_7\text{FeH}_{16}$, $\text{V}_6\text{Fe}_2\text{H}_{16}$, $\text{V}_5\text{Fe}_3\text{H}_{16}$, $\text{V}_4\text{Fe}_4\text{H}_{16}$ (见图 1).

本文采用基于第一性原理计算的密度泛函理论(density functional theory)结合平面波赝势方法的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 程

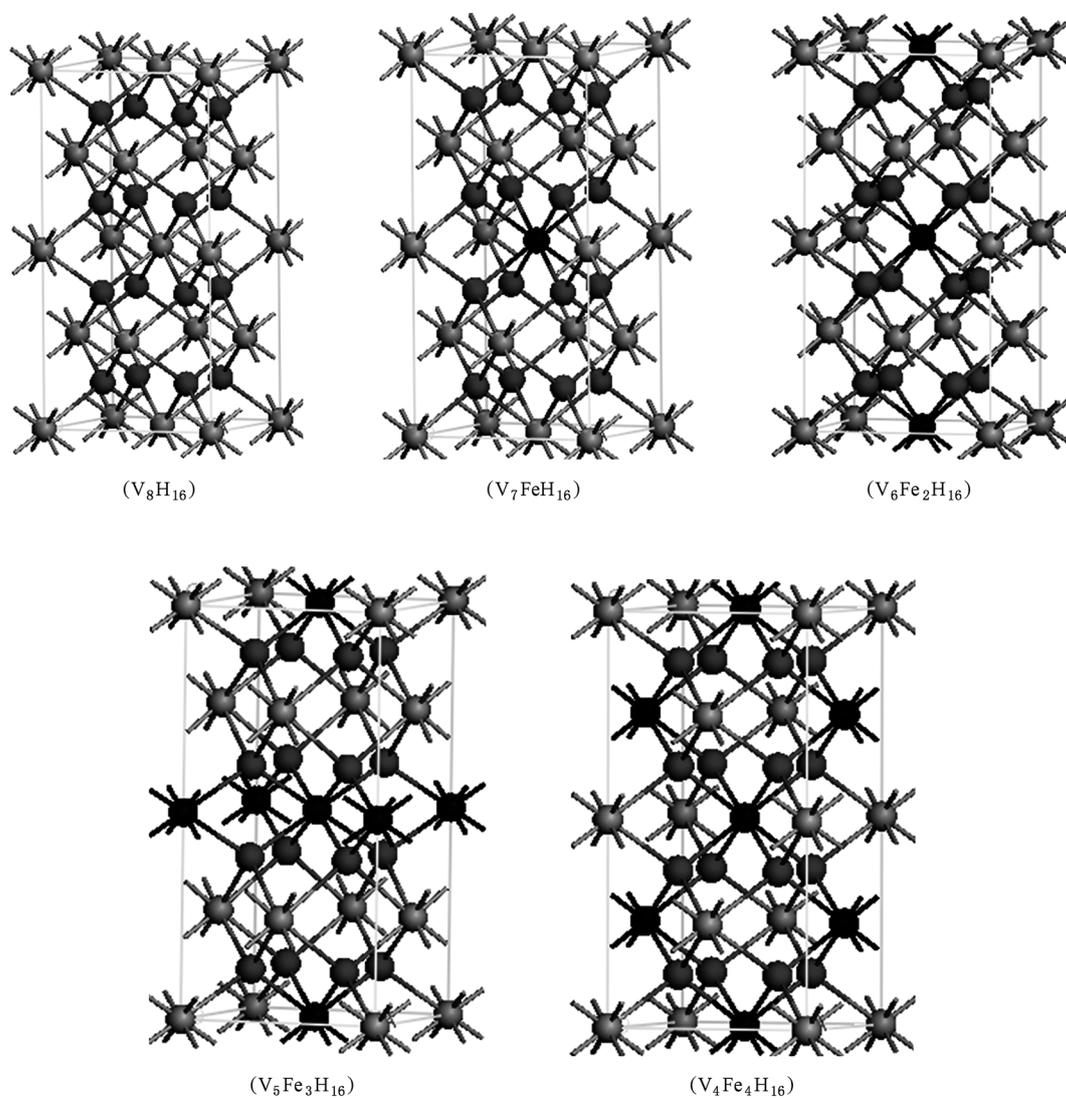


图 1 Fe 掺杂 VH_2 的超晶胞模型(黑色:Fe 原子;灰色:V 原子;深色:H 原子)

序进行^[23]. 采用周期性边界条件, 晶体波函数由平面波基组展开. 计算时, 交换关联能采用广义梯度近似 (GGA), 赝势为倒易空间表述的超软 (ultrasoft) 赝势, 动能截断点取 300.0 eV, K 点网格数取 $6 \times 6 \times 3$, 总能计算采用自洽迭代 (SCF) 方法, 自洽计算应用 Pulay 密度混合法, 并应用基集修正. 各项计算之前, 先用 BFGS 方法进行几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构. 自洽计算时, 体系总能量的收敛值取 1.0×10^{-5} eV/atom, 作用于每个原子上的力低于 0.03 eV/nm, 公差偏移小于 1.0×10^{-3} , 应力偏差小于 0.05 GPa. 计算中各原子外层电子的电子组态分别为 H 1s, V $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, Fe $3d^6 4s^2$.

3. 计算结果与讨论

3.1. 合金形成热

一定温度下, 氢化物吸放氢动力学采用 P - C - T 曲线表示, 储氢分 3 个阶段: 1) 吸收少量氢, 形成含氢固溶体 (α 相), 此时合金结构保持不变; 2) 随着氢气压和 H 在 V 中固溶度的增加, H 原子间相互作用强, 氢化物 (β 相) 成核生长, α 相和 β 相共存时, P - C - T 曲线呈一个平台, 平台宽度表示材料储氢量的多少. 平台高低 (即平衡压 P 的大小) 则与温度、焓变与熵变有关; 3) 进一步提高氢气压, 体系氢含量少量增加. 解氢过程与之相反, 但与储氢相比, 存在一定的滞后. 相变的第二阶段通常可采用 Vant Hoff 关系式表示为^[24]

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (1)$$

式中 P 为解氢平台压, P^0 为标准大气压; ΔH 为合金形成热; ΔS 为熵变; T 为温度; R 为摩尔气体常数. 由于 VH_2 中, 吸放氢平台内 ΔS 几乎一样, 因此可得

$$\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} = \frac{\Delta H}{R}. \quad (2)$$

由(2)式可知, 在一定的温度下, 合金形成热 (ΔH) 的高低决定着解氢平台压的大小. ΔH 越小, 解氢平台压越低, 则氢化物放氢越容易, 这样通过合金形成热的计算, 就可对氢化物的解氢能力进行估计和预测, 即氢化物的负合金形成热越低, 则其相结构稳定性越差, 体系解氢能力越强. 并采用如下公式计算 VH_2 的合金形成热:

$$\Delta H_{VH_2} = E_{\text{tot}}(VH_2) - E_{\text{tot}}(V) - E_{\text{tot}}(H_2). \quad (3)$$

式中, $E_{\text{tot}}(VH_2)$ 为 VH_2 原胞能量; $E_{\text{tot}}(V)$ 和

$E_{\text{tot}}(H_2)$ 分别为晶态 V 原子、气体 H_2 分子的能量. VH_2 原胞能量计算值为 -2011.00 eV. 计算晶态单原子的能量时, 采用与计算原胞总能量相同的赝势, V 取体心立方 (bcc) 结构, V 原子的能量计算值为 1978.88 eV; 氢分子采用 Von Barth-Hedin 交换关联势, 计算的总能量值为 $2.320Ry(-31.5652196848 \text{ eV})$ ^[25]. 由(3)式可得 VH_2 的合金形成热的计算值为 $(0.5577 \text{ eV}) - 53.81 \text{ kJ/mol}$, 与 Reilly 等^[26] 人测得的实验值约 -41.47 kJ/mol 比较, 本文计算的 VH_2 负合金形成热比实验值略大. 与赵铭等^[27] 的热力学计算值 -54.84 kJ/mol 非常接近.

基于上述分析, 为研究 Fe 掺杂对 VH_2 放氢性能的影响, 本研究采用如下公式对 $V_{8-x}Fe_xH_{16}$ 模型的合金形成热 (ΔH) 进行了计算:

$$\Delta H = 1/8 [E_{\text{tot}}(V_{8-x}Fe_xH_{16}) - xE_{\text{tot}}(Fe) - (8-x)E_{\text{tot}}(V) - 8E_{\text{tot}}(H_2)]. \quad (4)$$

计算中, Fe 取面心立方 (fcc) 结构, Fe 原子的能量计算值为 865.39 eV, 计算 V_8H_{16} 和 $V_{8-x}Fe_xH_{16}$ 超胞的晶胞参数、晶胞体积、总能量以及 ΔH 的计算结果均列于表 1. 从表 1 可以发现: V_7FeH_{16} 中负合金形成热不但没有减少, 反而略有增加. 说明在 VH_2 中加入少量 Fe, 体系相结构稳定性稍微增强, 体系的解氢能力降低; 随着 Fe 含量增加, 体系的负合金形成热逐渐减少, 且合金化以后体系的负合金形成热都比 VH_2 的负合金形成热小. 表明对 VH_2 进行 Fe 合金化, 体系相结构稳定性变差, 因此体系解氢能力增强.

从表 1 中还可以看出, 随着 Fe 含量的增加, 合金模型的晶胞参数减小, 晶胞体积直线下降. 这与文献[18]报道的实验数据一致. 这是因为 Fe 的原子半径 (0.156 nm) 比 V 的原子半径 (0.171 nm) 小. 从 $V_4Fe_4H_{16}$ 模型中可以明显看出, 在 a 方向有 Fe 原子取代, b 方向没有 Fe 原子取代, 晶胞由立方体结构变成了四面体结构, 晶体对称性降低. 陈云贵等^[18] 发现, 随着 Fe 含量的增加, 合金的有效吸放氢量降低. 晶胞体积的减小可能是导致 Fe 合金化以后吸放氢容量降低的原因之一.

3.2. 原子轨道 Mulliken 布居数、净电荷和重叠布居数

通过对原子轨道布居数的分析, 能够了解原子轨道间 (价轨道) 的电荷转移情况, 有助于分析原子

表1 晶体模型的平衡晶格常数、晶胞体积、总能量及合金形成热

模型	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	$E_{\text{tot}}(\text{V}_{8-x}\text{Fe}_x\text{H}_{16})/\text{eV}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
V_8H_{16}	0.4266	0.4266	0.8627	0.1569	-16088.01	-53.81
$\text{V}_7\text{FeH}_{16}$	0.4206	0.4206	0.8377	0.1482	-14956.63	-54.98
$\text{V}_6\text{Fe}_2\text{H}_{16}$	0.4182	0.4182	0.8371	0.1464	-13860.47	-46.90
$\text{V}_5\text{Fe}_3\text{H}_{16}$	0.4152	0.4152	0.8398	0.1451	-12746.35	-39.29
$\text{V}_4\text{Fe}_4\text{H}_{16}$	0.4105	0.4271	0.8164	0.1431	-11632.17	-30.98

间的相互作用. 表2所示为计算的各模型中V原子、Fe原子、H原子的净电荷及价轨道Mulliken布居数和V-H之间的重叠布居数. 从表中可以看出, VH_2 中V原子的净电荷为+0.56, 而不是+2; H原子的净电荷为-0.28, 而不是-1. 说明V-H之间既有离子性相互作用, 又有共价性相互作用. 金属Fe合金化以后, V原子的净电荷发生了变化, 先增加到+0.57, 后降到+0.55, 即V原子失电子数减少; Fe原子的净电荷逐渐增加; 而H原子的净电荷没有改变. 从V的价轨道Mulliken布居数可以看出, V原子的净电荷发生变化是由于V的s, p, d轨道电荷分布发生变化引起的: 随着Fe含量增加, s, p, d轨道电子数都发生了变化; 总体趋势是s轨道电子逐渐增加, d轨道的电子逐渐减少. 表明Fe合金化后, 材料中原子之间的相互作用发生了变化.

重叠布居数反映原子之间电子的重叠程度, 体现键的强度, 即其值越小, 该化学键就越弱, 越易断裂. 因此, VH_2 的解氢性能可用V-H键之间的强弱作为判断标准, 从表2中可以看出, 在 VH_2 中, V-H之间的重叠布居数为0.1, Fe合金化后, V-H之间的重叠布居数减小(0.08或0.09). 表明Fe合金化以后, V-H键容易断裂, V和H原子之间的相互作用减弱, 体系解氢能力增强. 这与合金形成热计算结果一致.

表2 晶体模型中的各原子的净电荷、V的价轨道Mulliken布居数及V-H之间的重叠布居数

晶体模型	净电荷			Mulliken布居数			重叠布居数 V-H
	V	Fe	H	V(s)	V(p)	V(d)	
V_8H_{16}	0.56	—	-0.28	2.15	6.39	3.90	0.1
$\text{V}_7\text{FeH}_{16}$	0.57	0.52	-0.28	2.15	6.37	3.91	0.09
$\text{V}_6\text{Fe}_2\text{H}_{16}$	0.55	0.52	-0.28	2.19	6.38	3.88	0.08
$\text{V}_5\text{Fe}_3\text{H}_{16}$	0.55	0.55	-0.28	2.19	6.38	3.88	0.09
$\text{V}_4\text{Fe}_4\text{H}_{16}$	0.55	0.56	-0.28	2.20	6.38	3.87	0.08

3.3. 态密度

态密度反映了单位能量间隔内电子可能的状

态数, 对于分析材料中原子间成键和材料特性有重要的意义. 为了分析合金化元素Fe对 VH_2 电子结构的影响, 计算了 $\text{V}_{8-x}\text{Fe}_x\text{H}_{16}$ 各模型的总态密度(DOS)及相应原子的分波态密度(PDOS). 图2是 $\text{V}_{8-x}\text{Fe}_x\text{H}_{16}$ 的总态密度和各元素的分波态密度(绘图时以费米能级能量为能量零点). 从 V_8H_{16} 的总态密度和分态密度可以看出, V_8H_{16} 的成键峰主要集中在-11.5 eV到2 eV的能量范围内, 费米能级周围的态密度较大, 没有能隙, 表明 V_8H_{16} 具有金属性. 在费米能级以下, 成键峰主要来自V-s, V-p, V-d轨道和H-s轨道的贡献; 而费米能级以上则主要来自V-d轨道的贡献. 从 $\text{V}_7\text{FeH}_{16}$, $\text{V}_6\text{Fe}_2\text{H}_{16}$, $\text{V}_5\text{Fe}_3\text{H}_{16}$, $\text{V}_4\text{Fe}_4\text{H}_{16}$ 的总态密度可以看出, Fe合金化以后, 总态密度发生了明显的改变. 主要表现在: 1) 成键峰的区域逐渐变宽; 2) 费米能级 E_F 处的电子数 $N(E_F)$ 有所增加; 3) 在各晶体模型费米能级以下, 成键峰主要来自V的s, p, d轨道和Fe的s, p, d轨道及H-s轨道的贡献; 而费米能级以上主要是V-d, Fe-d和H-s轨道以及少量的V-p, Fe-p轨道贡献. 因为在费米面附近的态密度主要是由Fe原子上未成对d轨道电子贡献的, 这些未成对的d态电子与H原子的s轨道电子很容易形成局域化d-s杂化轨道能级, 从而使体系能量降低.

由于费米能级 E_F 处的价电子数 $N(E_F)$ 与电子最高占有能级HOMO与最低空轨道能级LUMO的差值(即HOMO-LUMO能隙 $\Delta E_{\text{H-L}}$)的大小可被用来表征晶体或团簇结构稳定性的高低, $N(E_F)$ 越大或HOMO-LUMO能隙 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 越小, 则晶体或团簇结构稳定性越低^[28]. 因此Fe合金化 VH_2 以后 E_F 处电子浓度 $N(E_F)$ 的增加, 导致 $\text{V}_{8-x}\text{Fe}_x\text{H}_{16}$ 晶体结构稳定性相对于 VH_2 体系大幅降低, 说明Fe原子合金化可以提高 VH_2 的解氢能力.

3.4. 电子密度

电子的密度分布能够表征原子间键合的情况, 为了更清楚地观察Fe掺杂以后对合金中原子间的

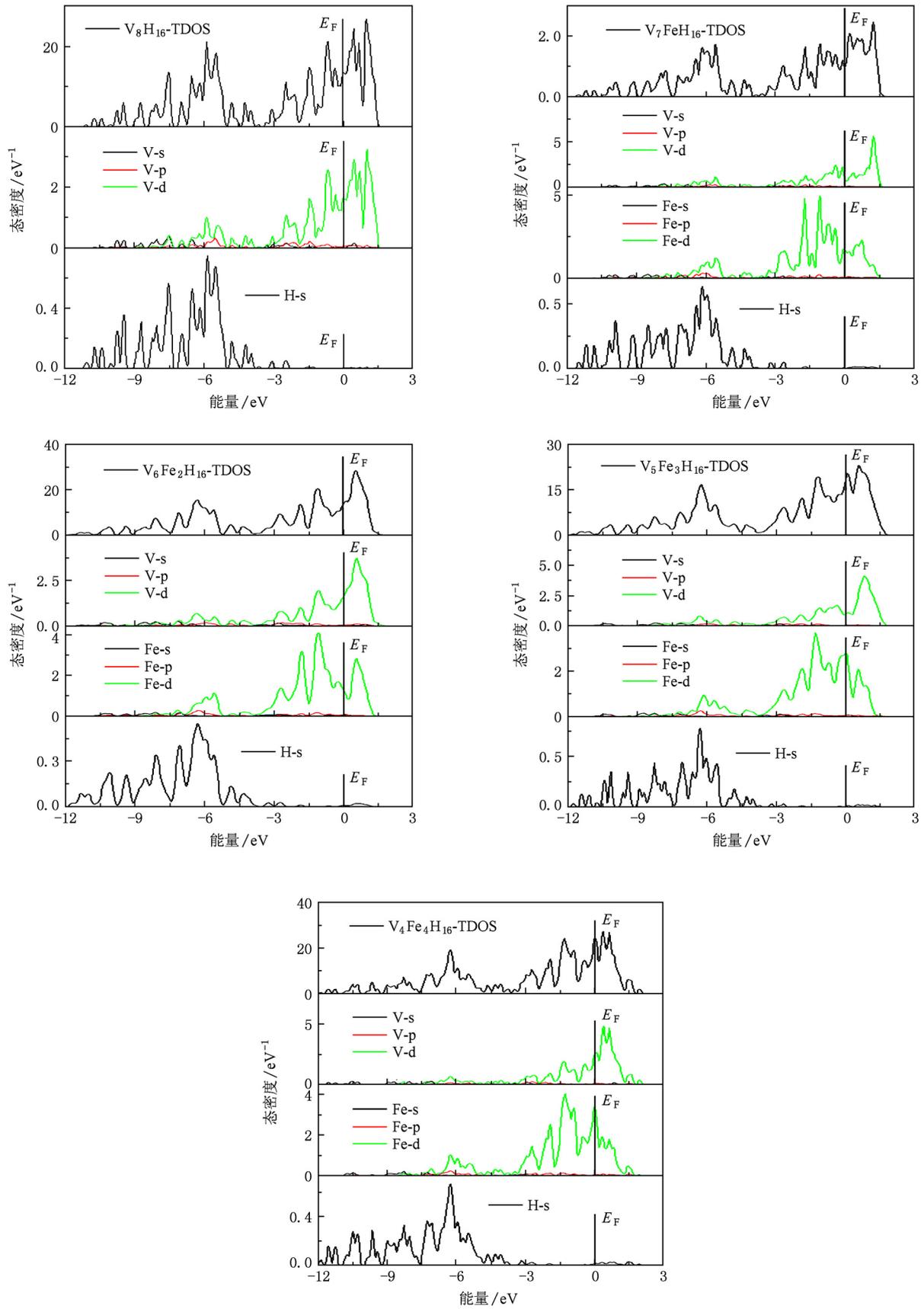


图2 各晶体模型的总态密度和原子的分态密度

相互作用,分别计算几种体系不同 Fe 含量掺杂以后超晶胞模型的电子密度,为了便于观察,特地截取了(010)面的电子密度(见图 3). 从图中可以看到,电子主要集中在 V,Fe 原子周围,H 原子周围的电子密度很小; $V_{8-x}Fe_xH_{16}$ 中 V,Fe 和 H 原子周围的电子分布呈球形对称. 另外, V_7FeH_{16} , $V_6Fe_2H_{16}$, $V_5Fe_3H_{16}$, $V_4Fe_4H_{16}$ 体系中 V-H 之间的电子密度比 V_8H_{16} 中 V-H 之间的电子密度小,说明 Fe 合金化以后,V-H 之间的相互作用减弱,解氢能力增强,氢容

易释放出来. 赵宗彦等^[29]认为当成键的两个原子间最低电子密度与背景电子密度相等时,原子间主要是离子键作用,而当两个原子间最低电子密度高于背景电子密度时,则主要是共价键作用. 从图 3 还可以看出,在 VH_2 中成键的 V 原子与 H 原子间最低电子密度略高于背景电子密度,表明在 VH_2 中 V-H 之间主要是共价键作用;而 Fe 合金化以后,成键的 V 原子与 H 原子间的电子密度最小值与背景电子密度基本相等,V-H 之间主要是离子性相互作用.

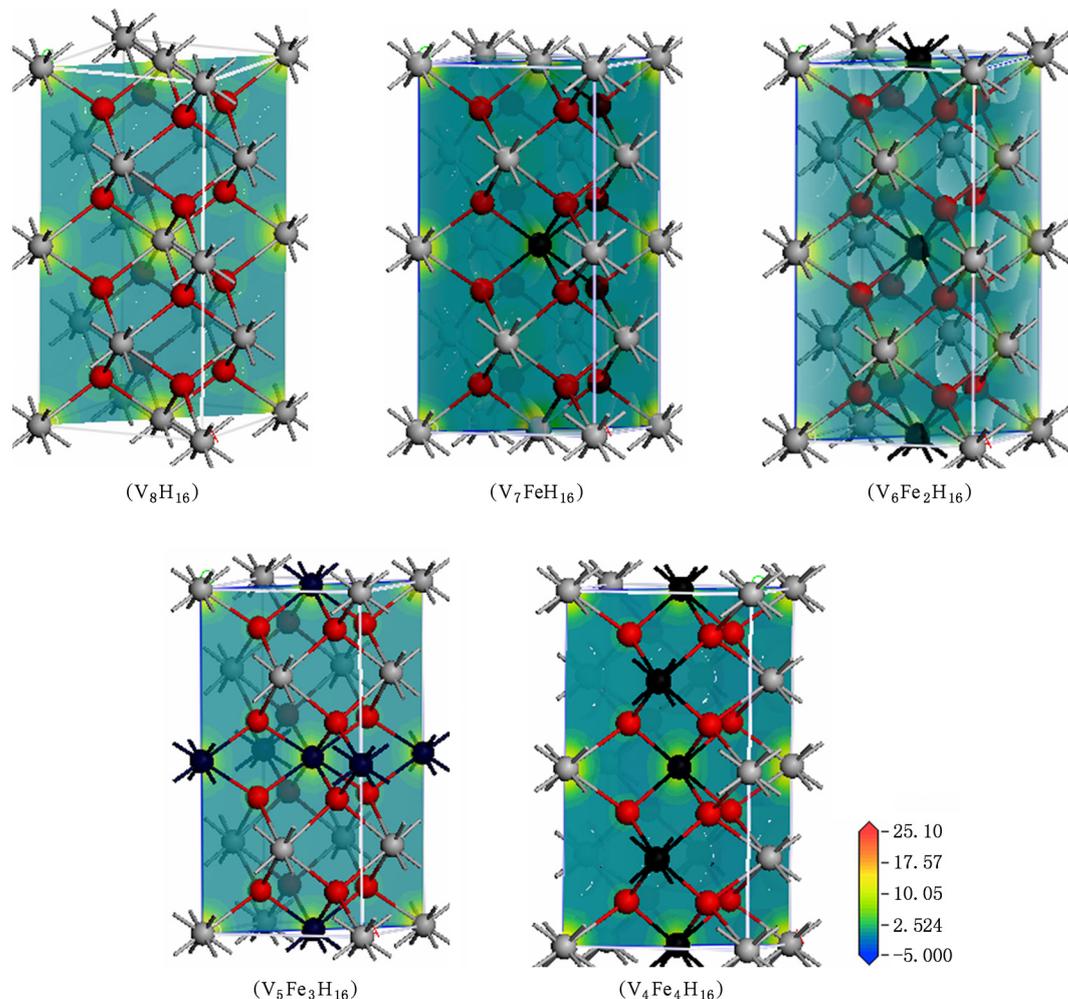


图 3 各晶体模型(010)截面电子密度分布图

4. 结 论

采用第一性原理方法,计算了 Fe 掺杂对 VH_2 电子结构的影响,得出以下主要结论:1) 在 VH_2 中随着 Fe 含量增加,体系的负合金形成热逐渐减少,且合金化以后体系的负合金形成热都比 VH_2

的负合金形成热小. 表明对 VH_2 进行 Fe 合金化,体系相结构稳定性变差,因此体系解氢能力增强. 2) 随着 Fe 含量的增加,合金模型的晶胞参数减小,晶胞体积直线下降. 晶胞体积的减小可能是导致 Fe 合金化以后吸放氢容量降低的原因之一. 3) Fe 合金化以后,V 原子的净电荷发生了变化,而 H 原子的净电荷没有改变. V-H 之间的重叠布居数

减小, V-H 键容易断裂, V 和 H 原子之间的相互作用减弱, 体系解氢能力增强. 4) Fe 合金化 VH_2 以后 E_F 处电子浓度 $N(E_F)$ 的增加, 导致 $\text{V}_{8-x}\text{Fe}_x\text{H}_{16}$ 晶体结构稳定性相对于 VH_2 体系大幅降低, 说明 Fe 原子合金化可以提高 VH_2 的放氢能力. 5) 在

VH_2 中 V-H 之间主要是共价键作用; Fe 掺杂以后, V-H 之间主要是离子性相互作用. 且 Fe 掺杂以后 V-H 之间的电子密度比 V_8H_{16} 中 V-H 之间的电子密度小, V-H 之间的相互作用减弱, 提高了 VH_2 的放氢能力.

- [1] Itoh H, Arashima H, Kubo K 2005 *J. Alloys Comp.* **404** 417
- [2] Young K, Fetcenko M A, Li F 2009 *J. Alloys Comp.* **468** 482
- [3] Singh B K, Cho S W, Yoon H S 2008 *Mate. Chem. Phys.* **112** 686
- [4] Pan H G, Li R, Liu Y F 2008 *J. Alloys Comp.* **463** 189
- [5] Zhu Y F, Liu Y F, Hua F 2008 *J. Alloys Comp.* **463** 528
- [6] Zhou J J, Chen Y G, Wu C L, Pang L J, Zhen X, Gao T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7044 (in Chinese) [周晶晶, 陈云贵, 吴朝玲, 庞立娟, 郑欣, 高涛 2009 物理学报 **58** 7044]
- [7] Elanski D, Lim J W, Mimura K 2006 *J. Alloys Comp.* **421** 203
- [8] Li S C, Zhao M S, Wang L M 2008 *Mate. Sci. Eng. B* **150** 168
- [9] Basak S, Shashikala K, Sengupta P 2007 *Int. J. Hydr. Ener.* **32** 4973
- [10] Sung W C, Jeong H Y, Gun S 2008 *Int. J. Hydr. Ener.* **33** 1700
- [11] Jeong H Y, Gun S, Sung W C 2007 *Int. J. Hydr. Ener.* **32** 2977
- [12] Zheng F P, Chen L X, Wang Y R 2006 *J. Func. Mate.* **37** 1438 (in Chinese) [郑坊平, 陈立新, 王亚茹 2006 功能材料 **37** 1438]
- [13] Yu X B, Feng S L, Wu Z 2005 *J. Alloys Comp.* **393** 129
- [14] Cho S W, Enoki H, Akiba K 2000 *J. Alloys Comp.* **307** 304
- [15] Yan Y G, Chen Y G, Liang H 2007 *J. Alloys Comp.* **427** 110
- [16] Yan Y G, Chen Y G, Zhou X X 2006 *J. Alloys Comp.* **11** 122
- [17] Yan Y G, Chen Y G, Wu C L 2007 *J. Power Sources* **164** 799
- [18] Zhou X X, Chen Y G, Yan Y G 2008 *Rare Metal Mat. Eng.* **37** 374 (in Chinese) [周潇潇, 陈云贵, 严义刚 2008 稀有金属材料与工程 **38** 1061]
- [19] Li R, Zhou S Q, Liang G M, Liu S P 2007 *Chin. J. Inorg. Chem.* **23** 584 (in Chinese) [李荣, 周上祺, 梁国明, 刘守平 2007 无机化学学报 **23** 584]
- [20] Li R, Zhou S Q, Liang G M, Liu S P 2007 *Rare Metal Mat. Eng.* **36** 1592
- [21] Li R, Zhou S Q, Chen C G, Liu S P 2005 *Acta Phys. Chim. Sin.* **21** 716
- [22] Matumura T, Yukawa H, Morinaga M 1999 *J. Alloys Comp.* **284** 82
- [23] Segall M D, Lindan P L, Probert M J 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 2717
- [24] Nakamura H, Nguyen M D, Pettifor D G 1998 *J. Alloys Comp.* **281** 81
- [25] Zhou D W, Liu J S, Peng P 2008 *Sci. Chin. E* **38** 1061 (in Chinese) [周惦武, 刘金水, 彭平 2008 中国科学 E 辑 **38** 1061]
- [26] Reilly J J, Wiswall R H 1970 *Inorg. Chem.* **9** 1678
- [27] Zhao M, Song X P, Pei P, Zhang P L 2009 *Rare Metal Mat. En.* **38** 651 (in Chinese) [赵铭, 宋西平, 裴沛, 张沛龙 2009 稀有金属材料与工程 **38** 651]
- [28] Zhang H, Qi K Z, Zahng G Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8077 (in Chinese) [张辉, 戚克振, 张国英 2009 物理学报 **58** 8077]
- [29] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6592 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 张瑾 2007 物理学报 **56** 6592]

First-principles study of influence of dopants Fe on the dehydrogenation properties of VH_2 *

Li Rong[†] Luo Xiao-Ling Liang Guo-Ming Fu Wen-Sheng

(Laboratory of Functional Materials, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

(Received 3 January 2011; revised manuscript received 4 March 2011)

Abstract

In this paper, the influence of doping Fe on the electronic structure and the dehydrogenation property of VH_2 is investigated by using the plane wave ultrasoft pseudopotential method which is based on the first principles of density functional theory (DFT). The calculated results are as follows: (1) the unit cell volume, the cell parameter, and the alloy formation heat of VH_2 gradually decrease with the increase of Fe; (2) the Fermi level electron density increases by doping Fe; (3) the population and electron density of V-H bond both decrease with doped Fe. These results indicate that the stability is declined and the interaction between V and H atom is weakened by adding Fe into the VH_2 system. So it comes to the conclusion that the hydrogen desorption property of VH_2 can be improved by adding Fe.

Keywords: Fe-doped, electronic structure, dehydrogenation properties, first-principle calculation

PACS: 71.20.Ps, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20971132), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. CSTC2009BB4243) and the Science and Technology Research Program of the Education Committee of Chongqing, China (Grant Nos. KJ090810, KJ070809).

[†] E-mail: rongli258@163.com.