

Al 掺杂对合金  $Mg_{1-x}Ti_x$  及其氢化物稳定性的影响\*

薛丽 易林†

(华中科技大学物理学院, 武汉 430074)

(2013年1月8日收到; 2013年3月11日收到修改稿)

用密度泛函理论, 研究了 Al 对合金  $Mg_{1-x}Ti_x$  及其氢化物稳定性和电子结构的影响. 通过计算不同掺杂浓度的 Mg-Ti-Al 合金的形成焓, 发现当 Al 和 Ti 的浓度之比为 1:1 时, 合金结构最稳定, 有利于氢的可逆吸收; 而掺杂体系的氢化物稳定性降低, 可提高放氢性能. 通过对态密度, 电子密度和键长的分析, 表明 Al 改善 Mg-Ti 系统的放氢性能的原因是掺杂后减少了低能级区成键态的电子以及减弱了 Mg-H, Ti-H 原子间的相互作用.

**关键词:**  $Mg_{1-x}Ti_xH_2$  储氢材料, 赝势平面波, 电子结构, 稳定性

**PACS:** 88.30.rd, 61.72.uj, 71.20.Be

**DOI:** 10.7498/aps.62.138801

## 1 引言

在未来, 氢是最有可能代替碳基燃料的能源<sup>[1]</sup>. 氢能体系主要包括氢的生产, 存储, 运输和应用, 其中氢能的存储是关键. 固体氢存储是目前的主要储氢方式. 自 20 世纪 70 年代, 储氢合金就备受关注, 研究发现某些金属合金具有很强的吸氢性能, 如氟化钙结构的金属氢化物  $MH_2$  ( $M = La, Nd, Gd, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Lu, Sc, Ti, Zr, Hf$ )<sup>[2,3]</sup>. 但镁系合金是最具代表性的储氢合金, 它具有成本低, 质量轻, 储氢量高等优点, 被认为是最具潜力的合金材料. 特别是  $MgH_2$ , 它的储氢质量比高达 7.6%<sup>[4]</sup>, 然而  $MgH_2$  应用的最大障碍是它过于稳定和放氢动力学性能较差, 需要高达 700 K 的温度来释放氢. 实验研究发现向  $MgH_2$  里加入少量的过渡金属 (TM) 能有效地改善体系的动力学特性<sup>[5-7]</sup>; 随后, 理论方面也借助第一性原理, 讨论了过渡金属元素掺杂对  $MgH_2$  体系放氢性能的影响<sup>[8,9]</sup>, 构建了  $Mg_{1-x}TM_xH_2$  的晶体模型<sup>[10,11]</sup>. 然而  $Mg_{1-x}TM_xH_2$  体系作为储氢材料, 其脱氢温度仍相对较高,  $Mg_{0.5}Ti_{0.5}H_2$  的形成焓约为  $-89.62 \text{ kJ} \cdot (\text{molH}_2)^{-1}$ , 和  $MgH_2$  的形成焓相近<sup>[10,11]</sup>; 再者由于 Mg 和过渡金属不能形成稳定的化合物, 以致在释放氢的过程中, 合金完全分解, 不

适合多次循环使用. 为了进一步改善  $Mg_{1-x}TM_xH_2$  体系的储氢性能, 降低放氢温度, Vermeulen 等人<sup>[12]</sup> 把 Al 或者 Si 加到 Mg-Ti 薄膜上, 提高了体系的储氢能力, 而最重要地是并没有减少储氢量. 接着, Shelyapina 等人<sup>[13]</sup> 用 Al 或者 Zn 替代合金  $Mg_7Ti$  中 4b 处 Mg 原子, 研究了合金  $Mg_6MTi$  ( $M = Al, Zn$ ) 及其氢化物的电子结构和稳定性, 发现掺杂后, 储氢量减少, 合金的稳定性增强, 而氢化物的稳定性减弱, 导致放氢温度降低, 但是合金  $Mg_6MTi$  依然不能形成稳定的化合物.

基于以上研究, 本文将采用密度泛函理论, 从掺杂体系的几何构型, 能量以及电子结构等方面, 研究 Al 替代合金  $Mg_{1-x}TM_x$  中的 Ti 原子对合金体系及其氢化物的稳定性和电子结构的影响.

## 2 计算模型

本文的计算工作是采用 Castep 软件完成的<sup>[14]</sup>, 该软件是基于密度泛函理论, 用平面波基组描述波函数的<sup>[15,16]</sup>. 先用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shenno (BFGS) 方法<sup>[17]</sup> 进行几何优化, 得到稳定的基态结构. 其中, 交换关联势采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似 (PBE-GGA)<sup>[18]</sup>, 赝势为倒易空间的超软赝势<sup>[19]</sup>. 经过收

\* 国家科技部博士后基金 (批准号: 2012M511603) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yilin@mail.hust.edu.cn

敛测试, 动能截断能取为 380 eV, 此时各原子外层电子的电子组态分别为 H 1s, Al 3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>, Mg 2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>, Ti 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>. 对于 Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub> 和 Mg<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub> 及其氢化物采用 1×1×2 的超胞模型, *k* 点取样分别为 6×6×3 和 5×5×3; 而对于 Mg<sub>0.875</sub>Ti<sub>0.125</sub> 及其氢化物采用晶胞模型, *k* 点取样为 3×3×3. 整个计算都采用 Pulay 密度混合法<sup>[20]</sup> 的自洽迭代 (SCF) 方法, 且考虑了基集修正<sup>[21]</sup>. 自洽计算时, 体系总能量收敛于 5×10<sup>-6</sup> eV/atom, 每个原子上的最大作用力, 最大应力和最大位移分别为 0.01 eV, 0.02 GPa 和 5×10<sup>-4</sup> Å.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶体结构

对于 Mg<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>H<sub>2</sub> 的晶体结构, 目前实验上只得到了 *x* = 0.125 的结构. 氢化物 Mg<sub>0.875</sub>Ti<sub>0.125</sub>H<sub>2</sub> 的金属原子占据 fcc 位置, 具有类似 Ca<sub>7</sub>Ge 晶体的结构; 当 *x* 取 0.5, 0.25 时, 合金 Mg<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub> 结构分别采用类似于 CuAu 和 Cu<sub>3</sub>Au 的晶体结构; 所有 Mg<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>H<sub>2</sub> 结构中氢原子均放置在四面体位置. 对每个结构进行完全弛豫, 优化的晶格常数和原子位置如表 1 所示. 从表中可以看到优化后氢原子偏离了四面体的中心位置. Mg<sub>0.875</sub>Ti<sub>0.125</sub>H<sub>2</sub> 中 H 原子

位置的计算值和实验值相差约为 0.0073—0.0246, 晶格常数 *a* 的计算值比实验值小 1.34%<sup>[22]</sup>, 这是因为第一性原理计算的晶格常数是 *T* = 0 K 下的. Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>H<sub>2</sub> 和 Mg<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>H<sub>2</sub> 的晶格参数与其他理论计算结果<sup>[11]</sup> 基本一致, 由此可以说明计算中赝势的选择以及其他参数的设置是合理的.

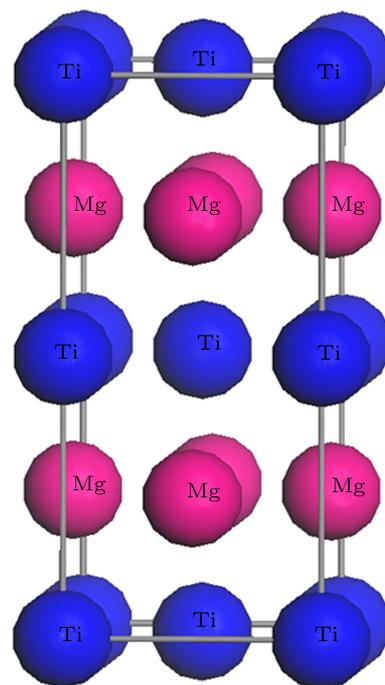


图 1 Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub> 的 1×1×2 的超胞模型

表 1 优化后的 Mg<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>H<sub>2</sub> (*x* = 0.5, *x* = 0.25, *x* = 0.125) 的晶格常数和原子坐标, 括号里是其他理论值或实验值

化合物	晶格常数/Å	原子坐标
Mg <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> H <sub>2</sub>	<i>a</i> = <i>b</i> = 4.4877 (4.4720 <sup>[9]</sup> )	Mg 0 0.5 0.5
	<i>c</i> = 4.6917 (4.6544 <sup>[9]</sup> )	Ti1 0 0 0
		Ti2 0.5 0.5 0
		H 0.25 0.25 0.2329 (0.25 0.25 0.2352 <sup>[9]</sup> )
Mg <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> H <sub>2</sub>	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> = 4.6545 (4.6208 <sup>[9]</sup> )	Mg 0 0.5 0.5
		Ti 0 0 0
		H 0.2423 0.2423 0.2423 (0.2432 0.2432 0.2432 <sup>[9]</sup> )
Mg <sub>0.875</sub> Ti <sub>0.125</sub> H <sub>2</sub>	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> = 9.4358 (9.5642 <sup>[20]</sup> )	Mg1 0.5 0.5 0.5
		Mg2 0 0.25 0.25
		Ti 0 0 0
		H1 0.1188 0.1188 0.1188 (0.0942 0.0942 0.0942 <sup>[20]</sup> )
		H2 0.3725 0.3725 0.3725 (0.3652 0.3652 0.3652 <sup>[20]</sup> )

### 3.2 结构的稳定性分析

为了解决 Al 原子掺杂  $Mg_{1-x}Ti_x$  和  $Mg_{1-x}Ti_xH_2$  的原子占据问题, 对  $x = 0.5, 0.25$  这两种情况建立了  $1 \times 1 \times 2$  的超胞模型; 对  $x = 0.125$ , 采用了晶胞模型. Al 原子取代不同位置、不同个数的 Ti 原子, 体系的形成焓不同. 形成焓绝对值最小的结构最有可能是体系结构, 由此需确定 Al 原子的掺杂位置和掺杂量. 下面以 Al 原子掺杂

$$\Delta H = \frac{E_{\text{tot}}(Mg_m Ti_n Al_l) - mE_{\text{tot}}(Mg) - nE_{\text{tot}}(Ti) - lE_{\text{tot}}(Al)}{m + n + l},$$

$$\Delta H = \frac{E_{\text{tot}}(Mg_m Ti_n Al_l H_{2(m+n+l)}) - mE_{\text{tot}}(Mg) - nE_{\text{tot}}(Ti) - lE_{\text{tot}}(Al)}{m + n + l} - E_{\text{tot}}(H_2), \quad (1)$$

其中  $E_{\text{tot}}(Mg_m Ti_n Al_l)$ ,  $E_{\text{tot}}(Mg_m Ti_n Al_l H_{2(m+n+l)})$  分别为三元合金及其氢化物的总能量;  $E_{\text{tot}}(Mg)$ ,  $E_{\text{tot}}(Ti)$ ,  $E_{\text{tot}}(Al)$  分别为金属 Mg, Ti, Al 的总能量, 对其基态优化后, 得到它们的能量分别为  $-973.96$  eV,  $-1603.13$  eV,  $-56.47$  eV; 至于  $H_2$  的总能量借用了文献 [24] 给出的值  $-2.30$  Ry (约为  $-31.57$  eV).

表 2 Al 原子取代  $1 \times 1 \times 2$  的  $Mg_{0.5}Ti_{0.5}$  超胞中不同位置及不同个数的 Ti 原子的能量和形成焓

表达式	掺杂位置	能量/eV·atom <sup>-1</sup>	形成焓/kJ·atom <sup>-1</sup>
$Mg_{0.5}Ti_{0.5}$		-1287.94	22.47
$Mg_{0.5}Ti_{0.375}Al_{0.125}$	1 (2; 3; 4)	-708.57	11.97
	1, 2 (3, 4)	-901.94	-5.81
$Mg_{0.5}Ti_{0.25}Al_{0.25}$	1, 3 (2, 4)	-901.79	8.43
	1, 4 (2, 3)	-901.81	6.95
$Mg_{0.5}Ti_{0.125}Al_{0.375}$	1 (2; 3; 4)	-708.57	-1.74

表 2 给出了 Al 原子取代  $1 \times 1 \times 2$  的  $Mg_{0.5}Ti_{0.5}$  超胞中不同位置、不同个数的 Ti 原子的能量和形成焓. 从表 2 中可以看出, Al 原子取代 1, 2 或者 3, 4 处的 Ti 原子时, 形成焓为负值. 这意味着当 Al 原子和 Ti 原子之比为 1 : 1 时, 能形成稳定的三元合金  $Mg_{0.5}Ti_{0.25}Al_{0.25}$ . 这是由于在三元合金里形成了较强的 Ti-Al 键, 阻止了不稳定键 Mg-Ti 键的形成 [23]. 因此, 接下来将集中研究 Al 原子和 Ti 原子之比为 1 : 1 的情况. 图 2 给出了  $Mg_{0.5}Ti_{0.25}Al_{0.25}H_2$ ,  $Mg_{0.75}Ti_{0.125}Al_{0.125}H_2$ ,  $Mg_{0.875}Ti_{0.0625}Al_{0.0625}H_2$  三个掺杂体系的球棍模型, 从模型中可以清晰地看到掺杂原子的最佳位置以及 H 原子与金属原子的成键情况. H 原子同样位于金属原子层 (Mg, Ti, Al) 间的四面体的位置上, 但由于 Al 原子和 Ti 原子的半径大小不同, 相对于掺杂

$Mg_{0.5}Ti_{0.5}$  体系为例, 讨论 Al 原子的掺杂位置和掺杂量. 图 1 为  $Mg_{0.5}Ti_{0.5}$  的  $1 \times 1 \times 2$  的超胞模型, 超胞中含有四个 Mg 原子和四个 Ti 原子. 四个不等价的 Ti 原子分别占据 8 个顶点 (记为 Ti1), 四条棱上 (记为 Ti2), 两个面心 (记为 Ti3), 和体心 (记为 Ti4). Al 原子取代不同位置、不同个数的 Ti 原子后, 体系的形成焓如表 2 所示. 合金及其氢化物的形成焓采用文献 [23] 中的方法来计算:

前, 掺杂后 H 原子的位置以及晶格常数都稍有些许变化.

金属合金及其氢化物掺杂前后的总能量和形成焓在表 3 中已全部给出. 从表 3 中可以看出, 用 Al 原子部分替代 Ti 原子后金属合金的稳定性增强, 而金属氢化物的稳定性减弱, 这有利于氢的存储和释放. 这一现象与 Mal 和 Miedema 的逆稳定性定律 [26] 一致, 即金属合金越稳定, 金属合金的氢化物越不稳定. 除此之外, 还可以观察到所考虑的金属合金中只有  $Mg_{0.5}Ti_{0.25}Al_{0.25}$  能形成稳定的化合物, 且氢化物的形成焓由  $Mg_{0.5}Ti_{0.5}H_2$  的  $-89.62$  kJ (molH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> 变化到  $Mg_{0.5}Ti_{0.25}Al_{0.25}H_2$  的  $-26.23$  kJ (molH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>, Al 的掺杂使氢化物的放氢能量大大降低, 而此时放氢能量正好降低到实际应用的要求范围  $-0.15$ — $-0.4$  eV/H<sub>2</sub> [27] 内. 同时, 金属合金  $Mg_{0.5}Ti_{0.25}Al_{0.25}$  的稳定性也意味着在吸氢/放氢过程中, 合金基底能循环使用.

表 3 金属合金 Mg-Ti 及其氢化物掺杂前后的总能量和形成焓

表达式	能量/eV	形成焓/kJ (molH <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup>
$Mg_{0.5}Ti_{0.5}$	-1287.94	22.47
$Mg_{0.5}Ti_{0.25}Al_{0.25}$	-901.94	-5.81
$Mg_{0.5}Ti_{0.5}H_2$	-1321.04	-89.62
$Mg_{0.5}Ti_{0.25}Al_{0.25}H_2$	-933.72	-26.23
$Mg_{0.75}Ti_{0.25}$	-1131.10	15.16
$Mg_{0.75}Ti_{0.125}Al_{0.125}$	-937.81	10.56
$Mg_{0.75}Ti_{0.25}H_2$	-1163.41	-57.60
$Mg_{0.75}Ti_{0.125}Al_{0.125}H_2$	-969.80	-30.50
$Mg_{0.875}Ti_{0.125}$	-1052.50	9.84
$Mg_{0.875}Ti_{0.0625}Al_{0.0625}$	-955.87	6.77
$Mg_{0.875}Ti_{0.125}H_2$	-1084.65	-45.65
$Mg_{0.875}Ti_{0.0625}Al_{0.0625}H_2$	-987.83	-30.83

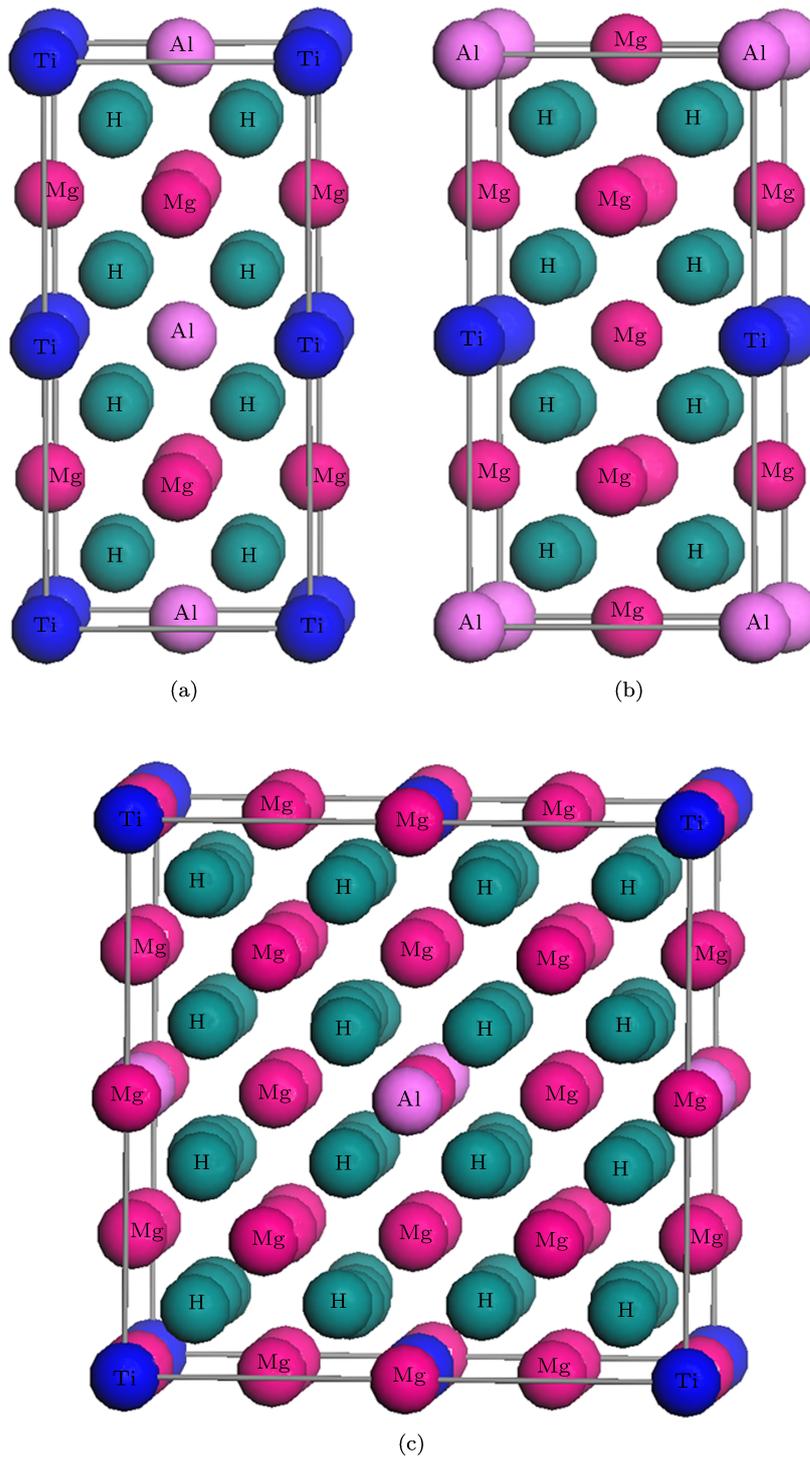


图2 掺杂体系的计算模型 (a)  $Mg_{0.5}Ti_{0.25}Al_{0.25}H_2$  的球棍模型; (b)  $Mg_{0.75}Ti_{0.125}Al_{0.125}H_2$  的球棍模型; (c)  $Mg_{0.875}Ti_{0.0625}Al_{0.0625}H_2$  的球棍模型

### 3.3 态密度和电荷密度

为了更好的理解 Al 原子对 Mg-Ti-H 体系稳定性和电子结构的影响, 计算了



的总态密度 (DOS). 图 3 是  $Mg_{0.5}Ti_{0.5}H_2$ ,  $Mg_{0.75}Ti_{0.25}H_2$ ,  $Mg_{0.875}Ti_{0.125}H_2$  掺杂前后的总态密度图, 其中零点能量表示费米能级的能量.

从图中可以看出所有体系的态密度主要分布在  $-10\sim 4$  eV 范围内, 在费米能级处有一定的态密度, 表明这些体系都呈现金属特性, 而该特性主要源于 Ti 原子 3d 轨道上电子的贡献, 这点在图 4 描述的氢化物  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_2$  和  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{H}_2$  中各原子的分立态密度可以清楚地看出. 掺杂前后, 体系总的态密度图的形状基本相似, 但是对比发现总的态密度图有一

些变化主要表现在: 1) 掺杂后总态密度的各峰值有所减小, 低能级区的成键电子也逐渐减少, 这可能是导致体系放氢性能逐渐提高的原因之一. 2) 掺杂后费米能级以下的态密度向低能级方向移动, 费米能级以上的态密度向高能级方向移动. 其中,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{H}_2$  体系的态密度图变化最大;  $\text{Mg}_{0.75}\text{Ti}_{0.125}\text{Al}_{0.125}\text{H}_2$  次之; 而  $\text{Mg}_{0.875}\text{Ti}_{0.0625}\text{Al}_{0.0625}\text{H}_2$  的变化最小.

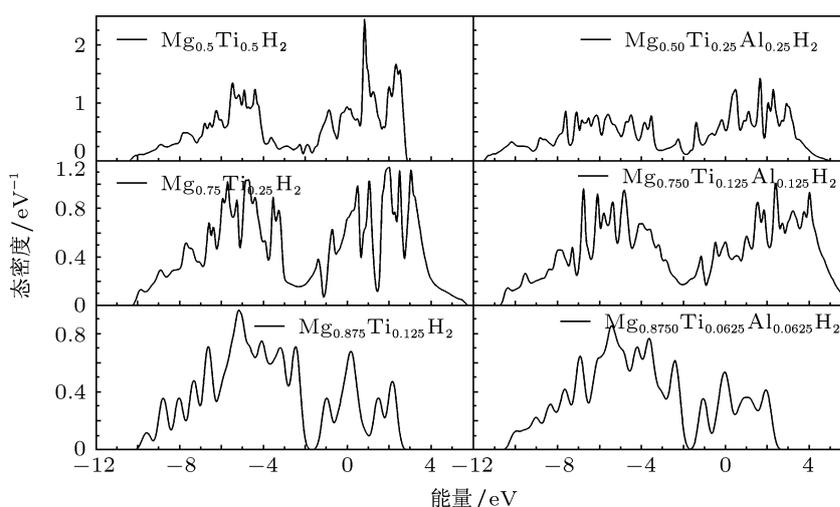


图 3  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_2$ ,  $\text{Mg}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{H}_2$ ,  $\text{Mg}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{H}_2$  掺杂前后的总态密度图

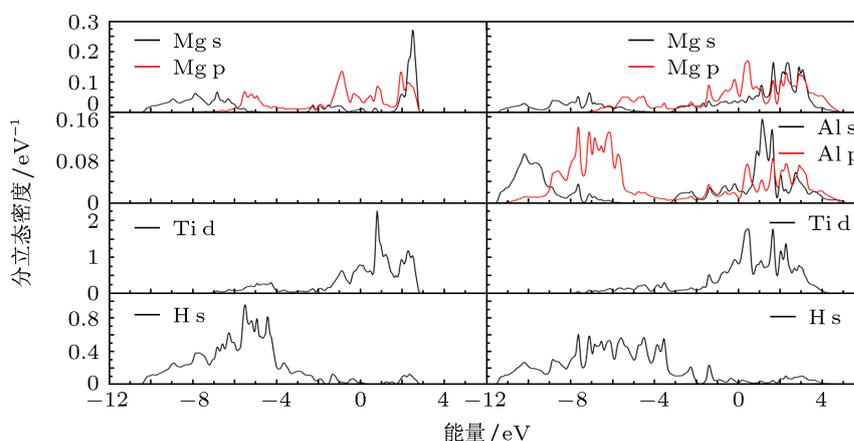


图 4  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_2$  掺杂前后的各原子的分立态密度图

为更深入的了解 Al 影响合金  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x$  及其氢化物稳定性和电子结构的机理, 下面将以  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_2$  和  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{H}_2$  为例, 研究其分立态密度和电荷密度. 图 4 给出了  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_2$  和  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{H}_2$  的各原子的分立态密度. 掺杂前, 导带主要被 Mg s, p 和 Ti d 的电子占据, 而价带区电子 Mg s 与 H s; Mg p, Ti d 与 H s 发生杂化使

得 Mg-H, Ti-H 间形成强的共价键和离子键, 正是由于强的共价键和离子键的作用, 导致  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_2$  的放氢能量很高. 当 Al 原子部分替代 Ti 原子后, 在费米能级以下, 成键态的电子除了来自 Mg s, p, Ti d, H s 的电子外还来自 Al s, p 的电子, 但是 Mg s, p, Ti d, H s 的分立态密度相对掺杂前有所减小, 这导致低能级区的电子减少, 体系变得不稳定. 为

了更加清楚地解释这点,图 5 给出了 Al 掺杂前后 Ti-H 和 Mg-H 的电荷密度分布图. 图 5(a) 和 (b) 分别是掺杂前的 Ti-H 和 Mg-H 的电荷密度图; 图 5(c) 和 (d) 是掺杂后的 Ti-H 和 Mg-H 的电荷密度图. 从图中可以看到, Mg 原子和 H 原子间以离子键为主, 而 Ti 原子和 H 原子间以共价键为主; 再者比较发现 Al 原子的加入减小了 Ti-H 和 Mg-H 间的电子分布. 这是由于掺杂原子 Al (1.61) 的电负性比 Mg (1.31) 和 Ti (1.54) 的大, 具有相对强的吸引电子能

力, 从而使 Mg-H, Ti-H 间的相互作用减弱. 这表明若向储氢材料中掺杂电负性较大的元素, 也许能减弱基底金属与 H 间的相互作用, 提高储氢材料的放氢性能. 同样, 从键长变化方面也很容易解释这点,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_2$  中的 Ti-H, Mg-H 的键长分别为 1.926 Å 和 2.022 Å, 而  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{H}_2$  中的 Ti-H, Mg-H 键长为 1.946 Å 和 2.034 Å. 掺杂后, H 原子与金属原子间的键长变长, 相互作用减弱.

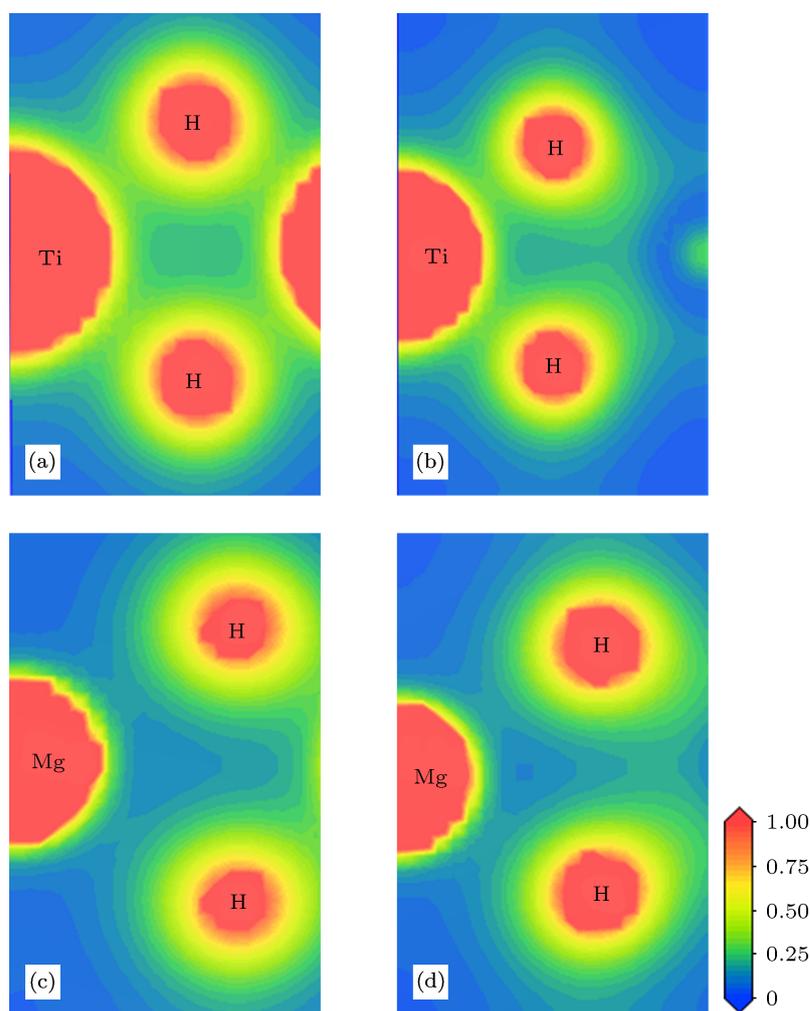


图 5  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_2$  掺杂前后的电荷密度图 (a) Al 掺杂前的 Ti-H 电子密度图; (b) 掺杂前的 Mg-H 电子密度图; (c) 掺杂后的 Ti-H 电子密度图; (d) 掺杂后的 Mg-H 电子密度图 (彩虹棒表示等值数值)

## 4 结论

采用基于密度泛函理论的赝势平面波的方法, 研究了 Al 原子掺杂  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{H}_2$  及其氢化物体系的晶体结构和结构稳定性, 得到如下主要结果:

1. 研究了不同浓度, 不同位置的 Al 掺杂到  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$  体系, 发现当 Al 原子和 Ti 原子之比为 1:1 时, 三元合金  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.25}$  最稳定, 且能形成稳定的化合物.
2. 通过金属合金及其氢化物的形成焓的计算,

表明 Al 原子掺杂后, 金属合金的稳定性增强, 氢化物可逆储氢量的逐渐提高; 而氢化物的稳定性减弱, 改善了体系的放氢性能。

3. 通过电子的态密度, 电荷密度以及键长的分析, 表明 Mg-Ti-Al-H 体系放氢性能的改善主要源

于体系低能级区的成键态的电子减少以及 Mg-H, Ti-H 间的相互作用的减弱。

感谢大连理工大学赵纪军教授提供的计算平台。

- [1] Coontz R, Hanson B 2004 *Science* **305** 957
- [2] Chen R C, Yang L, D Y Y, Zhu Z Q, Peng S M, Long X G, Gao F, Zu X T 2012 *Chin. Phys. B* **21** 056601
- [3] D Y Y, Yang L, Peng S M, Long X G, Zhou X S, Zu X T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 108801 (in Chinese) [代云雅, 杨莉, 彭述明, 龙兴贵, 周晓松, 祖小涛 2012 物理学报 **61** 108801]
- [4] Stampfer Jr J F, Holley Jr C E, Suttle J F 1960 *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3504
- [5] Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R 1999 *J. Alloys. Compd.* **292** 247
- [6] Pelletier J F, Huot J, Sutton M, Schulz R, Sandy A R, Lurio L B, Mochrie S G J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 052103
- [7] Shang C X, Bououdina M, Song Y, Guo Z X 2004 *Int. J. Hydrogen Energy.* **29** 73
- [8] Song Y, Guo Z X, Yang R 2004 *Phys. Rev. B* **69** 094205
- [9] Deng Y H, Liu J S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 11 (in Chinese) [邓永和, 刘金烁 2011 物理学报 **60** 11]
- [10] Er S, Tiwari D, de Wijs G A, Brocks G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024105
- [11] Er S, van Setten M J, de Wijs G A, Brocks G 2010 *J. Phys.: Condens. Matter.* **22** 074208
- [12] Vermeulen P, van Thiel E F M J, Notten P H L 2007 *Chem. Eur. J.* **13** 9892
- [13] Shelyapina M G, Fruchart D, Miraglia S, Girard G 2011 *Phys. Solid State* **53** 6
- [14] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens Matter.* **14** 2717
- [15] Liu Z M, Cui T, Ma Y M, Liu B B, Zou G T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 8 (in Chinese) [刘志明, 崔田, 马琰铭, 刘冰冰, 邹广田 2007 物理学报 **56** 8]
- [16] Zhang H, Qi K Z, Zhang G Y, Wu D, Zhu S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 11 (in Chinese) [张辉, 戚克振, 张国英, 吴迪, 朱圣龙 2009 物理学报 **58** 11]
- [17] Mokhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [18] Marlo M, Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [19] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [20] Hammer B, Hansen L B, Norkov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [21] Francis G P, Payne M C 1990 *J. Phys.: Condens Matter.* **2** 4395
- [22] Ronnebro E, Kyoi D, Kitano Y, Sakai T 2005 *Proceedings of the 9th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications* Cracow, POLAND, September 05-10, 2004 p68
- [23] Shelyapina M G, Fruchart D, Wolfers P 2010 *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 2025
- [24] Nakamura H, Nguyen-Manh D, Pettifor D G 1998 *J. Alloy. Compd.* **281** 81
- [25] Kerimov K M, Dunaev S F, Sljusarenko E M 1987 *J. Less-Common Met.* **133** 297
- [26] van Mal H H, Buschow K H C, Miedema A R 1974 *J. Less-Common Met.* **35** 65
- [27] Er S, De Wijs G A, Brocks G 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 8997

# Influence of Al doping on stability of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x$ and their hydrides\*

Xue Li Yi Lin<sup>†</sup>

(Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 8 January 2013; revised manuscript received 11 March 2013)

## Abstract

Based on the density functional theory, influences of Al doping on stability and electronic structure of  $\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}$  alloys and their hydrides were investigated. By calculating the formation energies of Mg-Ti-Al system, it is found that the best effect was obtained when the Ti-Al ratio was fixed at 1 : 1, where the metal alloy was most stable, and was helpful to reversibly hydrogenate. Moreover, the partial substitution of Al for Ti atoms decreased the stability of the hydrides and improved the hydrogen storage properties. The analyses of the density of states, electron density and bond length showed that the improved properties of  $\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}$  alloys and their hydrides with Al doping are due to the decrease in the number of bonding electrons and the weakening of Mg-H and Ti-H interactions in doped systems.

**Keywords:**  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{H}_2$ , pseudopotential plane-wave, electronic structure, stabilization

**PACS:** 88.30.rd, 61.72.uj, 71.20.Be

**DOI:** 10.7498/aps.62.138801

---

\* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2012M511603).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yilin@mail.hust.edu.cn