

# 稀土元素掺杂对 $\text{VH}_2$ 解氢性能的影响\*

李荣<sup>†</sup> 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8月14日收到; 2011年9月28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 La, Ce 和 Pr 掺杂对  $\text{VH}_2$  的电子结构和解氢性能的影响. 计算结果显示 La, Ce 和 Pr 掺杂  $\text{VH}_2$  后晶体模型的费米能级  $E_f$  处电子浓度  $N(E_f)$  的增加, 表明体系结构稳定性减弱, 解氢能力增强; 电子密度计算也显示 V-H 之间相互作用减弱, 解氢能力增强; 同时 Mulliken 布居数计算结果还显示掺杂以后解氢能力增强与 V-d 轨道 Mulliken 布居数减少, V-s 轨道 Mulliken 布居数增加有关.

**关键词:** 稀土掺杂, 电子结构, 解氢性能, 第一原理计算

**PACS:** 36.20.Kd

## 1 引言

钒及钒基固溶体合金可与氢生成 VH,  $\text{VH}_2$  两种氢化物, 其中  $\text{VH}_2$  的理论贮氢量高达 3.8% (充放电容量为 1018 mAh/g), 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<sup>[1-5]</sup>. 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, Co, Al 等与金属钒形成二元、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<sup>[6-10]</sup>. 用作镍氢电池负极材料的  $\text{AB}_5$  型等稀土系贮氢合金虽已产业化, 但为满足作为动力电池应用的要求, 开发低成本、大容量、高倍率放电的贮氢合金仍受到科技界和产业界的重视. 因此, 有学者将钒基固溶体合金和稀土元素结合起来研究. 刘妍等<sup>[11]</sup> 在钒基固溶体合金  $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$  中掺杂稀土元素以后发现, 合金的钒基固溶体相的晶胞体积增大, 其中添加铈和镨可以提高合金电极的最大放电容量, 而添加铈和钆能改善合金电极的循环稳定性. 李佳等<sup>[12]</sup> 也发现稀土元素加入后, 合金 bcc 相的晶格参数略有增加; 镧在合金中发生偏

析, 形成新相. 添加稀土元素能够加速合金的活化, 稀土对合金电极的荷电保持率产生不利影响, 但混合稀土的添加能够改善合金的倍率放电性能. 但罗永春等<sup>[13]</sup> 以钒基合金为基体, 添加稀土系为电催化活性材料, 采用机械球磨改性制备了钒基储氢合金复合电极材料, 当球磨时间  $t \geq 5$  h 时, 复合材料形成明显的复合纳米晶组织并伴有部分非晶化倾向, 同时钒基合金 bcc 相结构的晶胞参数  $a$  和晶胞体积  $V$  均明显减小, 球磨复合材料的贮氢量随球磨时间增加而减小, 电极的容量保持率良好. 由此得到相反的结论.

掺杂稀土元素对钒基储氢合金的晶体结构和性能究竟有什么影响, 从实验上得到结论不一致, 理论上研究稀土元素掺杂对钒基储氢合金的结构和性能的影响未见报道. 为了揭示  $\text{VH}_2$  解氢能力掺杂效应的电子机理, 从理论上进一步说明稀土元素掺杂与  $\text{VH}_2$  中 V-H 之间的相互作用机理, 在本课题组曾研究了 Fe, Cu, Zr 等元素掺杂对  $\text{VH}_2$  解氢性能影响基础上<sup>[14-16]</sup>, 本文用第一性原理的材料计算软件 (Material Studio), 优化了  $\text{V}_7\text{MH}_{16}$  ( $M = \text{La, Ce, Pr}$ ) 体系的结构, 计算了体系的净电荷、原子轨道 Mulliken 布居数、电子态密度、电子密度, 希望从理论上解释稀土元素 La, Ce, Pr 掺杂对  $\text{VH}_2$

\* 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.

<sup>†</sup> E-mail: rongli258@163.com

中解氢性能影响规律. 从而进一步对钒基固体储氢材料的设计提供理论参考.

## 2 模型和方法

在  $\text{VH}_2$  中掺杂  $M$  ( $M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) 前后的晶体结构相似, 因此我们基于  $\text{VH}_2$  晶胞构造了元素掺杂后的晶体结构模型. 理想  $\text{VH}_2$  是立方  $\text{CaF}_2$  结构, 属于  $Fm\bar{3}m$  空间群, 晶格常数  $a = b = c = 0.4271 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ <sup>[17]</sup>. 本文计算中采用的  $\text{VH}_2$  ( $1 \times 1 \times 2$ ) 超原胞模型. 超原胞模型由 2 个  $\text{VH}_2$  单胞组成, 每个  $\text{VH}_2$  单胞包含 4 个 V 原子和 8 个 H 原子, 一共 24 个原子. 为了研究元素掺杂对  $\text{VH}_2$  解氢性能的影响, 我们考虑用掺杂元素  $M$  取代其中一个 V 原子, 即可得到不同元素掺杂的  $\text{V}_7M\text{H}_{16}$  合金模型, 即  $\text{V}_8\text{H}_{16}$ ,  $\text{V}_7\text{LaH}_{16}$ ,  $\text{V}_7\text{CeH}_{16}$ ,  $\text{V}_7\text{PrH}_{16}$ (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) 程序进行<sup>[18]</sup>. 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  $300.0 \text{ eV}$ ,  $K$  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 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法<sup>[19]</sup> 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  $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$ , 作用于每个原子上的力低于  $0.3 \text{ eV/nm}$ , 公差偏移小于  $1.0 \times 10^4 \text{ nm}$ , 应力偏差小于  $0.05 \text{ GPa}$ . 计算中各原子外层电子的电子组态分别为  $\text{H } 1s^1$ ,  $\text{V } 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ ,  $\text{La } 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ,  $\text{Ce } 4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ,  $\text{Pr } 4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$ .

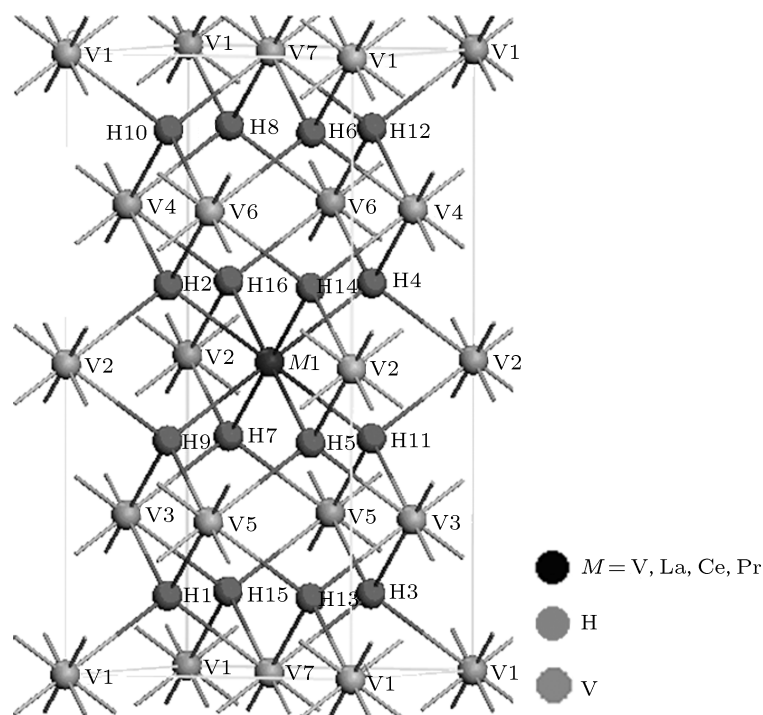


图 1  $M$  掺杂  $\text{VH}_2$  的超晶胞模型

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 合金化体系的晶体结构

首先对合金化体系的晶体结构进行了优化. 图 2 为结构优化过程中各体系晶胞体积与体系总

能量间的关系曲线. 晶体结构与体系总能量大小有着密切的关系, 体系能量极小值对应着晶体的稳定构型. 从而确定体系的晶胞参数. 计算得到未掺杂的  $\text{VH}_2$  体系的晶胞参数  $a = b = c = 0.4266 \text{ nm}$ , 与实验值<sup>[16]</sup> 误差只有  $0.1\%$ , 表明本文选择的计算条件和计算参数合理.

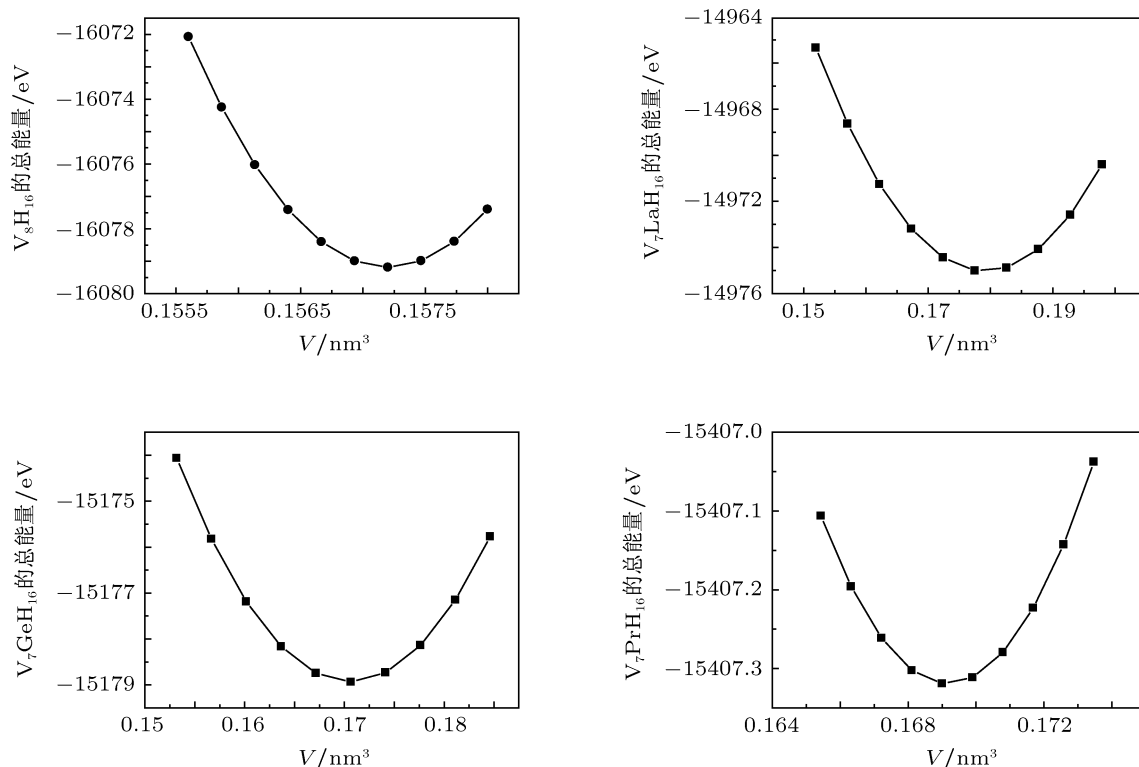


图2  $V_7MH_{16}$  ( $M = V, La, Ce, Pr$ ) 晶胞体积与总能量间的关系曲线

稳定构型的晶胞参数和晶胞体积见表 1. 从表 1 中可以看出, 掺杂稀土元素以后,  $V_7MH_{16}$  ( $M = La, Ce, Pr$ ) 合金模型的晶胞参数和晶胞体积都增大. 这是因为 V 的原子半径是 0.135 nm, 而 La, Ce 和 Pr 的原子半径分别为 0.188 nm, 0.182 nm 和 0.183 nm, 都比 V 的原子半径大的原因.

表 1 晶体模型的平衡晶格常数、晶胞体积

Model	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$
$V_8H_{16}$	0.4266	0.4266	0.8627	0.1569
$V_7LaH_{16}$	0.4388	0.4388	0.9065	0.1797
$V_7CeH_{16}$	0.4327	0.4327	0.8979	0.1681
$V_7PrH_{16}$	0.4346	0.4347	0.8942	0.1689

### 3.2 原子轨道 Mulliken 布居数及净电荷

Mulliken 布居是表示电荷在各组原子之间分布情况的方法. 由于它依赖于基组的选择, 且数值的大小与实验值有一定偏差, 因此用该方法得到的具体数值意义并不大. 但它可以间接地讨论分子内相互作用力的强弱, 尤其是对同一系列的分子依然十分奏效. 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, 有助于分析原子间的相互作用. 表 2, 3 分别为计算的  $V_7MH_{16}$  ( $M = V, La, Ce, Pr$ ) 晶体模型中 H 原子的净电荷以及 V 原子、M 原子的净电荷及价

表 2 晶体模型  $V_7MH_{16}$  中的 H 原子的净电荷

	$V_8H_{16}$	$V_7LaH_{16}$	$V_7CeH_{16}$	$V_7PrH_{16}$
H1	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28
H2	-0.28	-0.27	-0.27	-0.27
H3	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28
H4	-0.28	-0.27	-0.27	-0.27
H5	-0.28	-0.27	-0.27	-0.27
H6	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28
H7	-0.28	-0.27	-0.27	-0.27
H8	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28
H9	-0.28	-0.27	-0.27	-0.27
H10	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28
H11	-0.28	-0.27	-0.27	-0.27
H12	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28
H13	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28
H14	-0.28	-0.27	-0.27	-0.27
H15	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28
H16	-0.28	-0.27	-0.27	-0.27

轨道 Mulliken 布居数. 对比图 1、表 2、表 3 可以发现, 在  $\text{VH}_2$  中 H 原子的净电荷都是  $-0.28$ . 掺杂稀土元素 La, Ce 或 Pr 以后, H 原子的净电荷变化规律都一样: 与掺杂稀土元素直接作用的 8 个 H 原子净电荷减少到了  $-0.27$ , 即 H 原子得到电子数减少, 其余 H 原子的净电荷则不变; 同时, 掺杂稀土元素以后, V 原子的净电荷都减少, 即 V 原子的失去的电子数也减少. V-H 之间得失电子数减少表明它们之间离子性相互作用减弱, 共价性相互作用增强. 从 V 的价轨道 Mulliken 布居数还可以发现一个规律: 掺杂 La, Ce 或 Pr 以后, V-s 轨道的 Mulliken 布居数都增加 (除 V1 外), V-p 轨道的 Mulliken 布居数都增加 (除 V1 外), V-d 轨道的 Mulliken 布居数都减少 (除 V1 外).

掺杂 La, Ce 或 Pr 后 V 和 H 原子的净电荷发生这种变化的原因可能是: 稀土元素的电负性 (La: 1.10; Ce: 1.12; Pr: 1.13) 均比 V 的电负性 (1.54) 小, 因此稀土元素取代 V 以后, 与稀土元素相邻的 H 原子 (如 H2, H4 等) 得到的电子数减少, 从而导致与这些 H 原子相互作用的 V 原子 (如 V3, V4, V5, V6) 失去的电子数也减少.

### 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. 为了分析稀土元素 La, Ce 和 Pr 掺杂对  $\text{VH}_2$  电子结构的影响, 计算了  $\text{V}_7\text{MH}_{16}$  ( $M = \text{La, Ce, Pr}$ ) 各模型的总态密度 (DOS) 及相应原子的分波态密度 (PDOS)(图 3). 图 3 是  $\text{V}_7\text{MH}_{16}$  在  $-12 \text{ eV}$  到  $3 \text{ eV}$  成键区间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  $\text{V}_8\text{H}_{16}$  的总态密度和分态密度可以看出,  $\text{V}_8\text{H}_{16}$  的成键峰主要集中在  $-11.5 \text{ eV}$  到  $2 \text{ eV}$  的能量范围内, 费米能级周围的态密度较大, 没有能隙, 表明  $\text{V}_8\text{H}_{16}$  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  $\text{V}_7\text{LaH}_{16}$  的总态密度和分波态密度可以看出, 掺杂 La 以后, 费米能级以上的总态密度主要来自 V-d 和 La-d 轨道的贡献; 而在费米能级以下, Vs, V-p, V-d 和 Las, Lap, Lad 轨道与 H-s 轨道集中在  $5 \text{ eV}$  左右有共振峰, 说明 Vs, V-p, V-d 和 Las, Lap, Lad 轨道与 H-s 轨道有明显的成键.  $\text{V}_7\text{LaH}_{16}$  晶体费米能级  $E_f$  处的态密度由  $\text{V}_8\text{H}_{16}$  的  $12.3\text{eV}^{-1}$

变为  $152 \text{ eV}^{-1}$ . 从  $\text{V}_7\text{CeH}_{16}$  和  $\text{V}_7\text{PrH}_{16}$  的总态密度和分波态密度可以看出, 掺杂 Ce 或 Pr 以后与掺 La 情况相似.  $\text{V}_7\text{CeH}_{16}$  和  $\text{V}_7\text{PrH}_{16}$  晶体费米能级  $E_f$  处的态密度分别为  $15.1 \text{ eV}^{-1}$ ,  $14.8 \text{ eV}^{-1}$ .

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 [20]. 因此掺杂 La, Ce 或 Pr 以后  $\text{VH}_2$  晶体模型  $E_f$  处电子浓度  $N(E_f)$  的增加,  $\text{V}_7\text{MH}_{16}$  ( $M = \text{La, Ce, Pr}$ ) 晶体结构稳定性都比  $\text{VH}_2$  体系降低, 说明掺杂 La, Ce 或 Pr 以后可以提高  $\text{VH}_2$  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 La, Ce, Pr 掺杂以后对合金中原子间的相互作用, 分别计算几种体系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 (图 4). 从图中可以看到, 电

表 3 晶体模型  $\text{V}_7\text{MH}_{16}$  中的 V 的价轨道 Mulliken 布居数及 V, M

		原子净电荷							
		V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	M1
$\text{V}_8\text{H}_{16}$	s	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
	p	6.39	6.39	6.39	6.39	6.39	6.39	6.39	6.39
	d	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90
	Net Charge	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
$\text{V}_7\text{LaH}_{16}$	s	2.19	2.35	2.26	2.26	2.26	2.26	2.18	1.37
	p	6.37	6.55	6.45	6.45	6.45	6.45	6.45	5.87
	d	3.91	3.87	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	2.09
	Net Charge	0.53	0.23	0.39	0.39	0.39	0.39	0.46	1.67
$\text{V}_7\text{CeH}_{16}$	s	2.15	2.23	2.20	2.20	2.20	2.20	2.15	2.07
	p	6.36	6.42	6.42	6.42	6.42	6.42	6.42	5.78
	d	3.92	3.89	3.89	3.89	3.89	3.89	3.91	2.19
	f	—	—	—	—	—	—	—	1.00
	Net Charge	0.57	0.46	0.49	0.49	0.49	0.49	0.53	0.95
$\text{V}_7\text{PrH}_{16}$	s	2.16	2.21	2.20	2.20	2.20	2.20	2.15	2.02
	p	6.36	6.46	6.43	6.43	6.42	6.42	6.42	5.55
	d	3.91	3.86	3.88	3.88	3.88	3.88	3.90	2.27
	f	—	—	—	—	—	—	—	2.28
	Net Charge	0.57	0.48	0.48	0.48	0.50	0.50	0.53	0.89

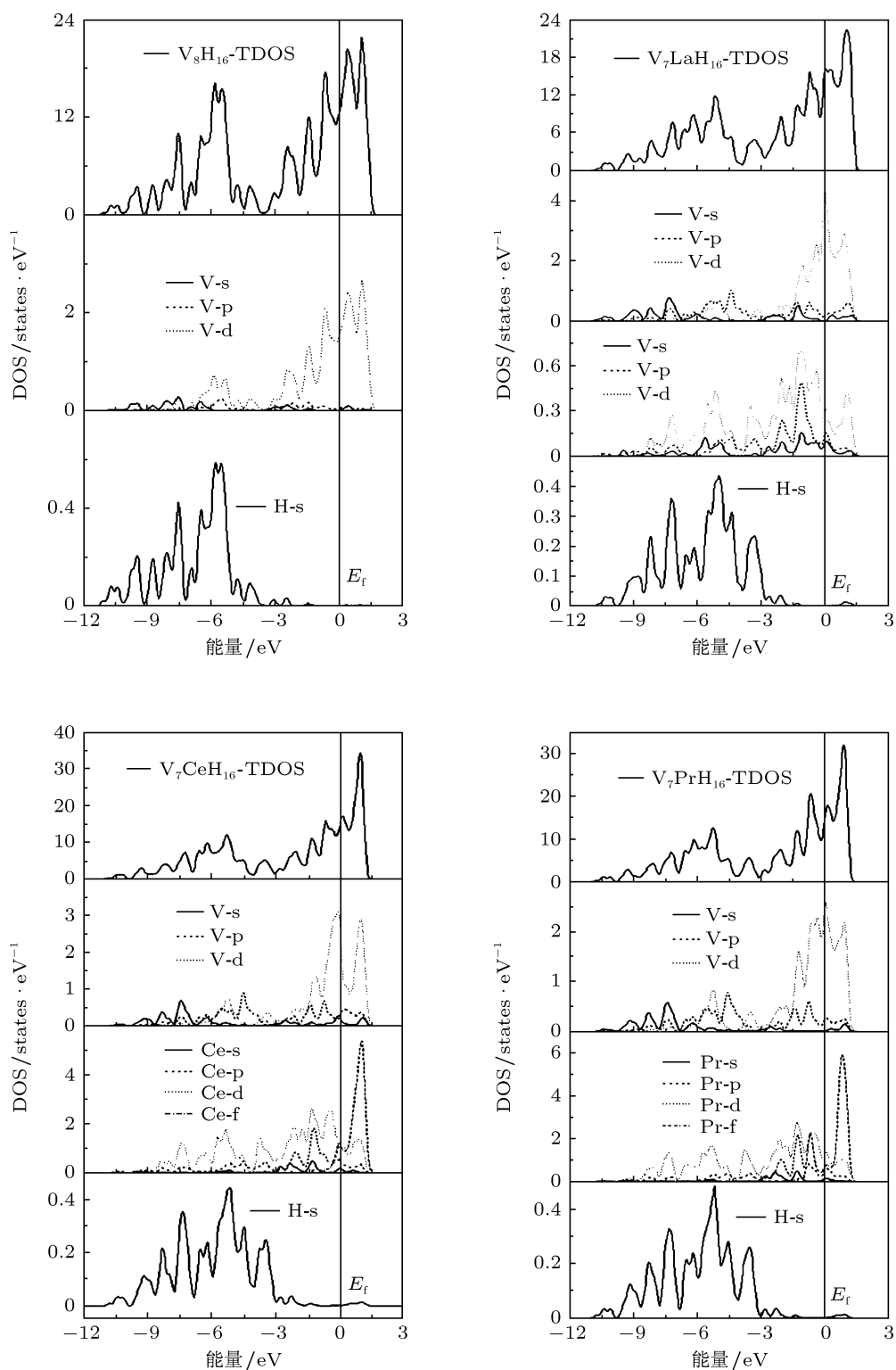


图3 各晶体模型的总态密度和各原子的分态密度

子主要集中在 V, M 原子周围, H 原子周围的电子密度很小, V-H 之间有电子云重叠;  $V_7MH_{16}$  中 V, M 和 H 原子周围的电子分布呈球形对称. 掺杂 La, Ce 或 Pr 以后,  $V_7MH_{16}$  ( $M = \text{La, Ce, Pr}$ ) 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, 说明掺杂 La, Ce 或 Pr 可使 V-H 之间的相互作用减弱, 吸放氢最大容量减少, 解氢能力增强, 氢容易释放出来. 赵宗彦等<sup>[21]</sup> 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 4 还可以看出, 在  $\text{VH}_2$  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  $\text{VH}_2$

中 V-H 之间主要是共价键作用; 说明掺杂 La, Ce 或 Pr 以后,  $\text{V}_7\text{MH}_{16}$  ( $M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) 体系中成键的 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. 这与前面净电荷计算结果一致.

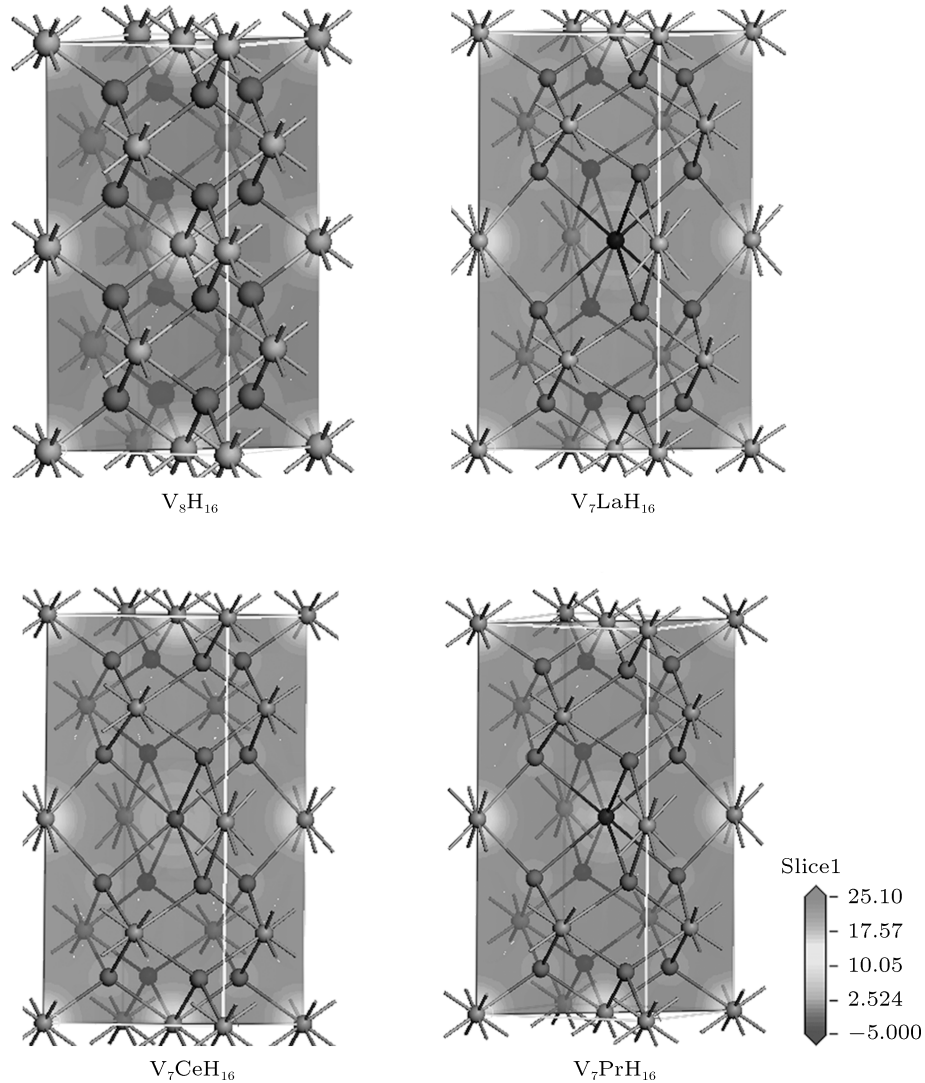


图 4 各各晶体模型 (010) 截面电子密度分布图

## 4 结论

采用第一原理方法, 计算了稀土元素 La, Ce, Pr 掺杂对  $\text{VH}_2$  解氢性能的影响, 得出以下主要结论: 在  $\text{VH}_2$  中掺杂稀土元素 La, Ce 或 Pr 以后,  $\text{V}_7\text{MH}_{16}$  ( $M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) 合金体系的晶胞参数和

晶胞体积都增大; V-H 之间得失电子数减少, 即它们之间离子性相互作用减弱, 共价性相互作用增强;  $\text{V}_7\text{MH}_{16}$  ( $M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) 合金体系的  $E_f$  处电子浓度  $N(E_f)$  增大, 结构稳定性减弱, 解氢能力增强; V-H 之间的电子密度减小, V-H 键容易断裂, VH 原子之间的相互作用减弱, 体系解氢能力增强.

- [1] Young K, Fetcenko M A, Li F 2009 *J. Alloys Comp.* **468** 482
- [2] Singh B K, Cho S W, Yoon H S 2008 *Mate. Chem. Phys.* **112** 686
- [3] Pan H G, Li R, Liu Y F 2008 *J. Alloys Comp.* **463** 189
- [4] Zhu Y F, Liu Y F, Hua F 2008 *J. Alloys Comp.* **463** 528
- [5] 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]
- [6] Elanski D, Lim J W, Mimura K 2006 *J. Alloys Comp.* **421** 203
- [7] Li S C, Zhao M S, Wang L M 2008 *Mate. Sci. Eng. B* **150** 168
- [8] Basak S, Shashikala K, Sengupta P 2007 *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 4973
- [9] Sung W C, Jeong H Y, Gun S 2008 *Int. J. Hydrogen Energy* **33** 1700
- [10] Jeong H Y, Gun S, Sung W C 2007 *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 2977
- [11] Liu Y, Zhao M S, Li S C, Wang Y Z, Ma L, Song J 2008 *J. Chinese Rare Earth Soc.* **26** 188 (in Chinese) [刘妍, 赵敏寿, 李书存, 王艳芝, 马琳, 宋杰 2008 中国稀土学报 **26** 188]
- [12] Li J, Zhao M S, Hou C P, Huang L, Zhu X J, Cao G Y 2007 *Rare Metals* **31** 772 (in Chinese) [李佳, 赵敏寿, 侯春平, 黄亮, 朱新坚, 曹广益 2007 稀有金属 **31** 772]
- [13] Luo Y C, Zhang T J, Wang D, Kang L 2010 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **26** 2397 (in Chinese) [罗永春, 张铁军, 王铎, 康龙 2010 物理化学学报 **26** 2397]
- [14] Li R, Luo X L, Liang G M, Fu W S 2011 *Science China B* **41** 1506 (in Chinese) [李荣, 罗小玲, 梁国明, 付文升 2011 中国科学 B 辑 **41** 1506]
- [15] Li R, Luo X L, Liang G M, Fu W S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117105 (in Chinese) [李荣, 罗小玲, 梁国明, 付文升 2011 物理学报 **60** 117105]
- [16] Li R, Zhou S Q, Chen C G, Liu S P 2005 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **21** 716
- [17] Matumura T, Yukawa H, Morinaga M 1999 *J. Alloys Comp.* **284** 82
- [18] Segall M D, Lindan P L, Probert M J 2002 *J. Phys-Condens Mat.* **14** 2717
- [19] Marlo M, Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [20] 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]
- [21] 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]

# Influence of doped rare earth elements on the dehydrogenation properties of $\text{VH}_2$ \*

Li Rong<sup>†</sup> Luo Xiao-Ling Liang Guo-Ming Fu Wen-Sheng

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

(Received 14 August 2011; revised manuscript received 28 September 2011)

## Abstract

In this paper, using the plane waves ultrasoft pseudopotential method which is base on the first principles of DFT, we study the effects of C, Si, Ge, Sn and Pb alloying on the electronic structure and dehydrogenation properties of  $\text{VH}_2$ . The calculated results show that the electron density of  $E_f$  fermi level is higher than that of pure  $\text{VH}_2$  alloy, exhibiting that the structural stability becomes weakened thus the hydrogen desorption property of  $\text{VH}_2$  can be improved. Moreover, the computed results of electron density of V-H bond also demonstrate that the interaction between V and H atoms decreases, also showing that the hydrogen desorption property of  $\text{VH}_2$  is improved. At the same time, it is found from the calculated results that the Mulliken population of V-s orbital increases whereas that of V-d orbital decreases, which is related to the enhanced dehydrogenation property alloyed by La, Ce and Pr.

**Keywords:** rare earth doping, electronic structure, dehydrogenation properties, first-principle calculation

**PACS:** 36.20.Kd

---

\* 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 No. KJ090810).

<sup>†</sup> E-mail: rongli258@163.com