

Li 掺杂对 MgH_2 (001) 表面 H_2 分子扩散释放影响的第一性原理研究

朱玥 李永成 王福合

First principles study on the H_2 diffusion and desorption at the Li-doped MgH_2 (001) surface

Zhu Yue Li Yong-Cheng Wang Fu-He

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 056801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.056801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

掺 Fe 高阻 GaN 缓冲层特性及其对 AlGaIn/GaN 高电子迁移率晶体管器件的影响研究

Growths of Fe-doped GaN high-resistivity buffer layers for AlGaIn/GaN high electron mobility transistor devices

物理学报.2016, 65(1): 016802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016802>

高剂量 As 离子注入对高阻 Si 电学特性的影响

Influence of high dose As ion implantation on electrical properties of high resistivity silicon

物理学报.2014, 63(13): 136803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.136803>

掺 He 钛膜中 He 泡的演化研究

Study of the evolution of helium bubbles in helium-containing titanium films

物理学报.2012, 61(22): 226802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.226802>

溅射制备 GeNb 共掺杂窄光学带隙和低电阻率的 TiO_2 薄膜

Ge and Nb co-doped TiO_2 films with narrow band gap and low resistivity prepared by sputtering

物理学报.2012, 61(20): 206803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206803>

Li掺杂对MgH₂ (001)表面H₂分子扩散释放影响的第一性原理研究

朱玥 李永成 王福合[†]

(首都师范大学物理系凝聚态物理中心, 北京 100048)

(2015年9月11日收到; 2015年12月14日收到修改稿)

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理分别研究了MgH₂(001)表面H原子扩散形成H₂分子释放出去的可能路径及金属Li原子掺杂对其的影响. 研究表明: 干净MgH₂(001)表面第一层释放H原子形成H₂分子有两种可能的路径, 其释放能垒分别为2.29和2.50 eV; 当将Li原子替代Mg原子时, 两种H原子扩散释放路径的能垒分别降到了0.31和0.22 eV, 由此表明Li原子掺杂使MgH₂(001)表面H原子扩散形成H₂释放更加容易.

关键词: 第一性原理, MgH₂(001), 掺杂, 扩散

PACS: 68.43.Bc, 68.55.Ln, 68.43.Nr, 88.30.R-

DOI: 10.7498/aps.65.056801

1 引言

随着环境问题的日益严重, 寻找可以替代化石燃料的可持续能源材料成为当前研究的热门问题. 美国能源部提出的轻型车载系统所用储氢材料的目标为到2020年储氢容量超过5.5 wt%, 终极目标为超过7.5 wt%^[1]. MgH₂由于其质量轻、储氢量高和体积储存密度大等特性, 在众多储氢材料中受到越来越多的关注. 但是MgH₂较差的脱氢动力学性能和较高的氢释放温度限制了它的实际应用和发展^[2].

MgH₂材料相对较高的稳定性主要源于很强的Mg—H键相互作用. 为了减弱Mg—H键, 人们在理论方面做了许多研究^[3-7]. Zhang等^[3]发现元素替代即合金化可以降低MgH₂的稳定性, 在MgH₂中掺Ti时发现Ti掺杂使MgH₂的带隙大大降低, 且使H—Mg或H—Ti键容易断开, 降低了氢释放温度. Song等^[4]在MgH₂中掺杂合金元素(Al, Ti, Fe, Ni, Cu和Nb), 通过计算发现合金元素的掺杂减弱了Mg—H键的强度, 降低了(Mg, X)H₂的生

成热, 其效果按Cu, Ni, Al, Nb, Fe, Ti的顺序依次减弱. Luna等^[5]研究了存在空位及Nb, Zr原子掺杂后的MgH₂块体材料, 发现当出现Mg空位时, 空位附近的Mg—H键被加强; 当Mg被Nb替代时, 近邻的Mg—H键被减弱, 而Nb—H键则比原来的Mg—H键强很多; 当Mg被Zr替代时, 使Mg—H键稍微增强. Liang等^[6]利用Li和Al双原子替代MgH₂中的Mg原子, 形成了LiAlMg₁₀H₂合成物. 他们通过计算发现, 双原子替代式掺杂也可以减弱氢原子和金属原子之间的键强, 直接降低了材料脱氢的反应能, 间接降低了活化能垒. Bhihi等^[7]在相关势近似下利用Korringa-Kohn-Rostoker方法计算了Mg_{1-x}M_xH₂ (M = Ti, V和Fe)形成热, 发现Ti, V和Fe掺杂使Mg_{1-x}M_xH₂的稳定性降低, 同时也降低了氢气释放的温度. 最近AlMatrouk和Chihaiia发现Co和Ni掺杂替代Mg时均使MgH₂(001)表面氢释放更加容易^[8]. 在实验方面, Tolulope和Andrew发现向(2LiNH₂+MgH₂)混合物中添加KH, 混合物的脱氢速率增长了25, 这说明KH可以降低混合物的活化能垒^[9]. 但需要说明的是, KH的添加对于混合物(LiNH₂+MgH₂)的脱

[†] 通信作者. E-mail: wfh-phy@cmu.edu.cn

氢速率没有任何影响.

在 MgH_2 表面 H 原子如何扩散形成 H_2 也受到了人们的关注^[10-13]. Du 等^[10] 通过计算发现: $\text{MgH}_2(001)$ 表面的 H 原子扩散能垒为 0.15—0.70 eV, 与空位扩散相比, 表面 H 原子扩散才是整体降低 MgH_2 脱氢动力学的决定步骤. 他们计算了在 $\text{MgH}_2(001)$ 表面两条可能反应释放 H 原子的路径, 其有效释放能垒分别为 2.86 eV 和 2.75 eV, 仅相差约 0.1 eV, 说明该表面的 H 原子释放能垒对两个 H 原子的初始位置并不敏感^[11]. Wu 等^[12] 通过实验制备了 MgH_2 样品, 测得在干净 $\text{MgH}_2(110)$ 表面氢原子重组形成 H_2 分子的活化能垒是 1.58 eV, 再次证明了表面释放 H 原子后, H_2 分子重组才是反应的速率控制步骤. Wang 等^[13] 计算发现 Ti 原子的单独替代式掺杂使 $\text{MgH}_2(110)$ 表面 H_2 分子脱附能垒由 1.83 eV 减小到 1.42 eV.

对于储氢材料来讲, 其单位质量储氢量的大小是储氢材料的重要指标. 由于 Li 原子属于轻原子, 其掺杂有利于提高材料的单位质量储氢量. 目前尚未见到有关 Li 原子掺杂对 $\text{MgH}_2(001)$ 表面 H_2 释放能垒的研究. 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算 Li 原子掺杂对于 $\text{MgH}_2(001)$ 表面 H 原子扩散形成 H_2 分子过程的影响.

2 模型和理论方法

2.1 模型

MgH_2 属于四方晶系, 具有金红石结构, 其空间群为 136 号 $P42/mnm$, 体相单胞结构如图 1(a) 所示, 每个单胞中包含 2 个 Mg 原子分别占据 $2a(0,0,0)$ 和 4 个 H 原子分别占据 $4f(0.304,0.304,0)$ 等效位置. 实验上得到 MgH_2 单胞晶格常数为 $a = b = 0.4501$ nm, $c = 0.301$ nm^[14], 经计算得到 MgH_2 单胞的晶格常数为 $a = 0.4482$ nm, $c = 0.3006$ nm, 与实验^[14] 符合很好.

为了研究掺杂对表面氢原子扩散释放的影响, 选用 2×2 超单胞来模拟 $\text{MgH}_2(001)$ 表面, 为了选择合适的表面单胞厚度, 采用分别包含 5—8 层原子层和 1.5 nm 真空层来模拟 $\text{MgH}_2(001)$ 表面, 计算结果表明单胞厚度分别为 5—8 层, 所得表面能结果相差小于 2%. 为了节约机时, 最后选择如图 1(b) 和 (c) 所示的五层包含 20 个 Mg 和 40 个 H 共 60 个原子加真空层的 2×2 超单胞来模拟 $\text{MgH}_2(001)$ 表

面. 在弛豫过程中, 固定底部两层原子以模拟体结构, 上面靠近真空层的三层原子进行自由弛豫来模拟表面. 其中 H1, H2, H3 代表分别位于第一、第二、第三层的 H 原子, Mg1(Sub) 代表位于第一层被替代位置的 Mg 原子, Inter 代表 Li 原子的填隙式掺杂位置, P1 和 P2 分别代表与 H1 原子相互作用并按照路径 1、路径 2 形成 H_2 分子释放的 H 原子. 结构优化后的 $\text{MgH}_2(001)$ 表面结构与体相相比变化不大, 其表面能为 $0.052 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$, 与其他理论计算结果 ($0.053 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$)^[11,15] 符合得很好.

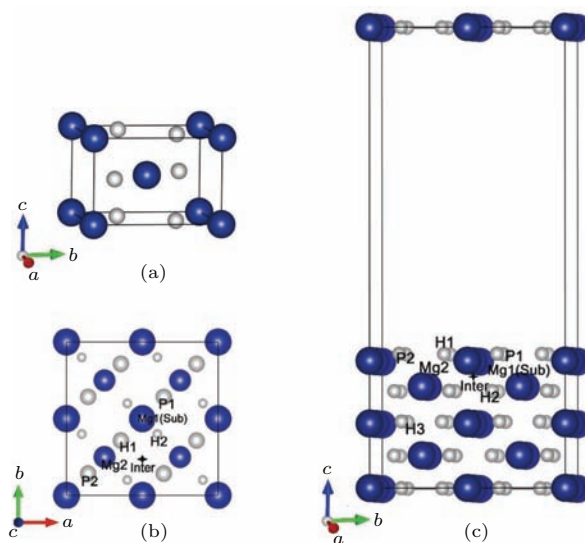


图1 (网刊彩色) 体相 MgH_2 的空间结构单胞 (a) 及 (001) 表面结构模型的顶视图 (b) 和侧视图 (c)

Fig. 1. (color online) The unit cell of bulk MgH_2 (a), top (b) and side (c) view of $\text{MgH}_2(001)$ surface slab models.

2.2 理论计算方法

计算采用了以密度泛函理论为基础的从头算模拟程序包 VASP^[16,17], 对芯电子采用投影缀加平面波赝势进行处理^[18], 电子的交换关联能采用广义梯度近似中的 PW91 方法^[19]. 经测试, 选取 400 eV 作为平面波截断能. 根据系统总能与 K 点网格的关系, 经测试最终选取了由 Monkhorst-Pack 方案生成的 $2 \times 2 \times 1$ 的 K 点网格. 在弛豫过程中, 总能量和每个原子平均受力的收敛标准分别为 10^{-3} eV 和 10^{-1} eV/nm.

本文利用 Climbing-image Nudge Elastic Band (CNEB) 方法模拟计算干净表面及掺杂表面中释放第一层 H 原子重组为 H_2 分子的最低能量路径 (MEP) 和最低扩散释放能垒^[20]. 将弛豫过的干净/Li 掺杂表面结构作为始态 (IS), 从表面中取出

一对 H 原子组成 H₂ 分子置于距离表面 0.5 nm 处弛豫后的结构作为末态 (FS). 并在始末态之间均匀地插入像点, 对每个像点均采用 CNEB 方式进行弛豫, 直到体系中每个原子受力小于 0.3 eV/nm 时, 得到表面 H₂ 分子扩散的 MEP.

3 计算结果与讨论

3.1 Li 原子掺杂能及体系脱氢能

当 Li 原子替代 Mg 原子时 (即图 Mg1(Sub) 位置), 弛豫后的结构与干净体系相比: H1 原子下降且远离 Mg1 原子, H2 原子上升, Li 原子基本保持与表面的 Mg 同高, 且未引起其他原子较大的位移. 当 Li 原子位于填隙位置 (即 Inter 位置) 时, 体系弛豫后, Li 原子与第二层 Mg 原子处于同一层, H1 原子远离 Mg1 原子且向表面内移动. 为了研究 Li 原子在 MgH₂(001) 表面的掺杂稳定性, 定义缺陷形成能 (E_f) 为

$$E_f = E(\text{Mg}_{20-m}\text{LiH}_{40}) - [E(\text{Mg}_{20}\text{H}_{40}) + (m+n)E(\text{Li}) - mE(\text{Mg})], \quad (1)$$

其中, 当 $m = 1, n = 0$ 时, 体系为替代式掺杂; 当 $m = 0, n = 1$ 时, 体系为填隙式掺杂. $E(\text{Mg}_{20}\text{H}_{40})$ 和 $E(\text{Mg}_{20-m}\text{LiH}_{40})$ 分别为 Li 原子掺杂前后的体系总能量, $E(\text{Li})$ 和 $E(\text{Mg})$ 分别表示每个 Li 原子和 Mg 原子在各自块体材料中的能量.

为了研究 MgH₂(001) 表面的脱氢性能, 定义脱氢能为^[21]

$$E_{\text{deh}} = E(\text{Mg}_{20-m}\text{LiH}_{39}) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - E(\text{Mg}_{20-m}\text{LiH}_{40}), \quad (2)$$

其中, $E(\text{Mg}_{20-m}\text{LiH}_{40})$ 和 $E(\text{Mg}_{20-m}\text{LiH}_{39})$ 分别为从表面中拿走一个 H 原子前后表面体系的总能量. 氢气分子的能量 $E(\text{H}_2)$ 经计算为 -6.78 eV. 如图 1(b) 所示, H1, H2, H3 分别是位于 MgH₂(001) 表面的第一、二、三层的氢原子. 具体计算结果列于表 1.

由表 1 可知, 从缺陷形成能角度考虑, Li 替代 Mg 原子时比 Li 位于填隙位置时的缺陷形成能高 1.32 eV, 所以 Li 原子更容易处于填隙位置. 从脱氢能角度分析, Li 原子替代掺杂后, 体系脱去第一、二、三层 H 原子的脱氢能均为负值. 综合考虑缺陷形成能和脱氢能后, Li 替代 Mg 原子并脱去一个 H 原子时体系的能量比 Li 位于填隙位置时的能量低.

说明 Li 原子替代 Mg 原子时, 脱去 H 原子后的表面体系比 Li 原子位于填隙位置时更稳定.

表 1 Li 原子掺杂 MgH₂(001) 表面的缺陷形成能 E_f 与脱氢能 E_{deh}

Table 1. Defect formation energy and dehydrogenation energy of Li-doped MgH₂(001) surface.

	E_f/eV	$E_{\text{deh}}(\text{H1})/\text{eV}$	$E_{\text{deh}}(\text{H2})/\text{eV}$	$E_{\text{deh}}(\text{H3})/\text{eV}$
Li (Sub)	1.93	-1.34	-0.72	-0.36
Li (Int)	0.61	0.72	1.05	1.17

3.2 H₂ 分子的扩散

3.2.1 干净表面附近的 H₂ 分子扩散

为了寻找干净 MgH₂(001) 表面附近 H₂ 分子逸出的反应路径, 利用 CNEB 方法计算了在扩散反应中两条可能性最大的路径. 路径 1: 被同一 Mg 原子约束的两个 H 原子 (如图 1 所标的 H1 和 P1) 扩散从表面逸出后形成 H₂ 分子; 路径 2: 被不同 Mg 原子约束的两个 H 原子 (如图 1 所标的 H1 和 P2) 扩散从表面逸出后形成 H₂ 分子; 其末态均位于表面正

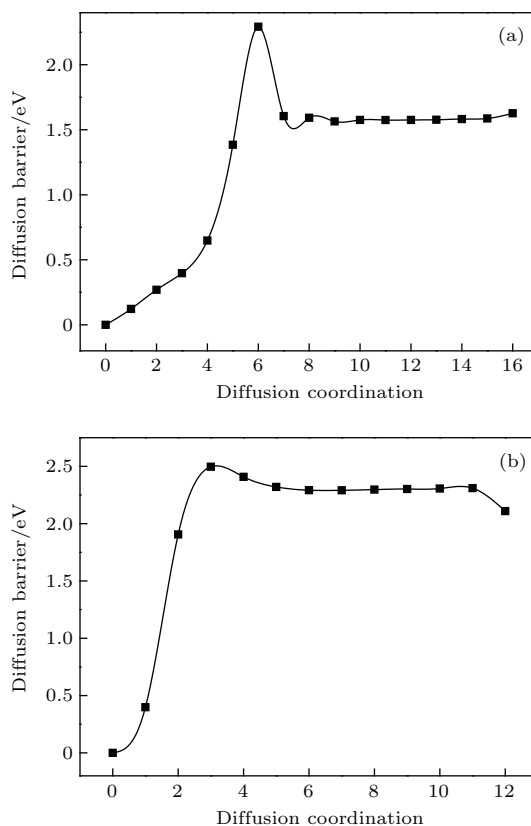


图 2 H₂ 分子在 MgH₂(001) 表面扩散的最小能量路径图 (a) 路径 1; (b) 路径 2

Fig. 2. Minimum energy path of H₂ to diffusion on the MgH₂(001) surface: (a) Path 1; (b) path 2.

上方的0.5 nm处. 计算时分别均匀地在路径1中插入15个像点, 在路径2中插入11个像点. 计算得到两条最小能量路径如图2所示. 分析两条路径的鞍点结构发现: 两个鞍点位置均是两个H原子成键形成分子的位置, 所以氢分子的重组才是表面释放H原子的扩散速率的关键.

本文计算得到H₂分子在干净表面的扩散能垒分别为2.29和2.50 eV. 实验上测得MgH₂中H₂扩散能垒为249 kJ/mol (2.58 eV)^[22], 比计算所得的结果略高, 这是由于块体材料比表面体系的Mg—H键要强. 在MgH₂表面中, Mg—H键的重叠布居是0.400^[21], 在块体材料中则是0.595^[23].

3.2.2 Li原子掺杂表面附近的H₂分子扩散

当Li原子替代Mg原子时, 利用CNEB方法计算两条可能的H₂分子扩散路径与干净体系相同, 计算结果如图3所示. 为了便于讨论掺杂的影响, 将掺杂前后的能垒列于表2. 由表2可知, H₂分子在路径1和路径2的扩散释放能垒分别是0.31和0.22 eV, 与干净体系相比, 扩散释放能垒分别降低了86.5%和91.2%. 由此表明, Li原子掺杂使体系表面释放H原子更容易, 促进了MgH₂(001)表面的脱氢性能.

表2 在MgH₂(001)表面释放H₂分子的扩散释放能垒
Table 2. Desorption barrier of H₂ on MgH₂(001) surface.

扩散路径	干净 path1	干净 path2	Li 掺杂 path1	Li 掺杂 path2
扩散能垒/eV	2.29(2.34 ^[12])	2.5(2.75 ^[12])	0.31	0.22

在Li原子掺杂表面的H原子沿路径1的释放过程中, H1从Li原子上方越过, 与P1形成H₂分子后脱离表面向0.5 nm处扩散. 在H原子沿路径2的释放过程中, H1和P2几乎同时向二者的中心移动, 两个原子在P2位置的上方附近形成H₂分子后, 脱离表面向0.5 nm处扩散. 值得注意的是, 与干净体系扩散时完全不同, 在掺杂体系的H₂分子扩散过程中, 无论哪条路径, Li原子均向P1原子方向移动.

逆向观察含Li原子点缺陷表面体系的最低能量路径图, 发现Li掺杂虽然降低释氢能垒, 但对比干净MgH₂(001)表面, 在吸氢过程中的能垒则提高了. 但这只能说明在Li原子掺杂附近的吸氢能垒提高, 如果Li原子掺杂的体系很大, 即Li原子掺杂浓度不大时, 远离掺杂位置的吸氢能垒与干净

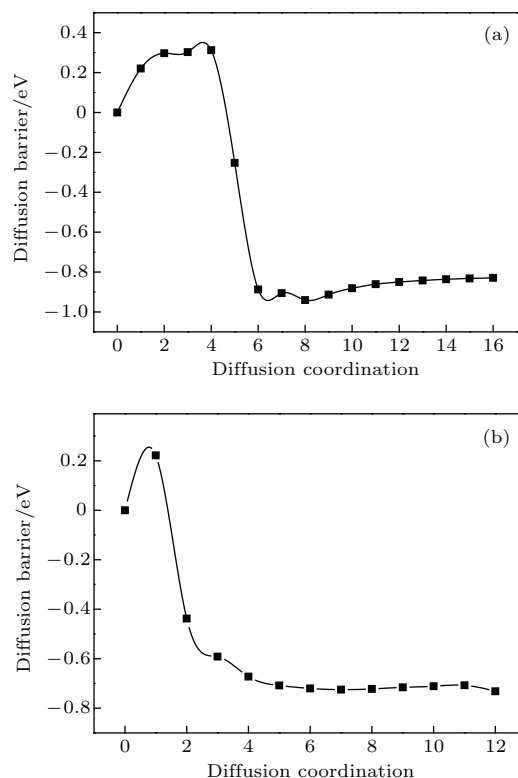


图3 H₂分子在Li掺杂的MgH₂(001)表面扩散的最小能量路径图 (a) 路径1; (b) 路径2

Fig. 3. Minimum energy path of H₂ to diffusion on the Li-doped MgH₂(001) surface: (a) Path 1; (b) path 2.

MgH₂(001)表面的大小相仿, 所以若想提高体系吸放氢性能, Li掺杂可能需要找到合适的掺杂浓度.

3.2.3 电子结构

本文利用态密度图进一步研究Li原子掺杂对MgH₂(001)表面产生的影响. 干净的MgH₂(001)表面始态(IS)的投影态密度(PDOS)如图4(a)所示, Li原子掺杂的表面始态的投影态密度如图4(b)所示. 由图4(a)可以看出, 成键分布区域大约位于费米能级下-7.5—-0.76 eV. 主要交叠峰位于费米能级以下-1.8 eV位置, 由图1中所标的H1原子的s电子, H2的s电子, Mg1的p电子和Mg2的s电子相互作用而成. 其中H1, H2与Mg1原子的相互更强一些. 在低能区, 主要是Mg1原子的p电子与H1原子的相互作用.

将图4(b)与(a)对比可以发现, 体系的整体态

密度分布向高能方向移动, 由于利用一价Li原子替代二价Mg原子, 所以体系费米能级下降, 且费米能级处体系的电子填充态不再为零, 表面体系由半导体性质变为导体, 所以体系较干净体系活泼. 表面第一层与Li原子最近的H1原子和Li原子的相互作用相对较弱, 而位于第二层的H2原子与Li原子的相互作用相对较强. 由此可知, Li掺杂减弱了其与H原子的相互作用, 升高了体系的总能量, 降低了体系的稳定性, 使MgH₂(001)表面更容易释放氢气.

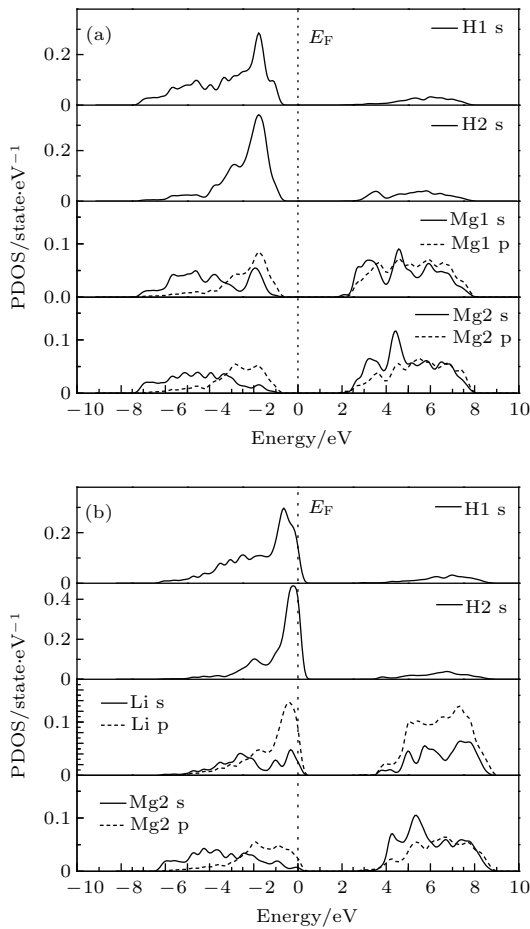


图4 始态时表面原子的投影态密度图 (a) 干净表面; (b) Li原子掺杂表面

Fig. 4. The projected density of states of the surface atoms at the initial state: (a) Pure surface; (b) Li-doped surface.

4 结 论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算了干净MgH₂(001)表面附近两条路径下H原子脱附形成H₂分子的扩散释放能垒及Li原子掺杂对表面体系结构和H₂分子扩散释放的影响. 计算发现: Li原子更容易处于填隙位置. 但当Li原子替

代Mg原子时, 体系的脱氢能由原来的1.22, 1.41, 1.36 eV均变为负值, 并且两条氢原子扩散路径的扩散释放能垒分别由2.29, 2.50 eV大幅度降到0.31和0.22 eV, 降幅达到86.5%和91.2%, 这使体系释放H₂更加容易, 说明Li原子掺杂对MgH₂(001)表面脱氢有促进作用. 从电子结构来看, Li掺杂的MgH₂(001)表面的电子态整体往高能级移动, 说明掺杂Li原子后体系的能量提高, 体系变得活泼. 但是Li原子掺杂表面与干净表面相比, 吸氢过程中的能垒提高, 所以要提高MgH₂(001)表面体系的吸放氢性能, Li掺杂需要找到合适的掺杂浓度.

参考文献

- [1] The Fuel Cell Technologies Office of the U.S. Department of Energy (DOE) <http://energy.gov/eere/fuel-cells/materials-based-hydrogen-storage> [2015-11-17]
- [2] Douglass D L 1978 *Proceedings of the Ninth International Symposium on Hydrides for Energy Storage* (Oxford: Pergamon) pp151-155
- [3] 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, 路光霞, 朱圣龙 2011 物理学报 **60** 026103]
- [4] Song Y, Guo Z X, Yang R 2004 *Phys. Rev. B* **69** 094205
- [5] Luna C R, Germán E, Macchi C, Juan A, Somoza A 2013 *J. Alloy. Compd.* **556** 188
- [6] Liang J J 2007 *J. Alloys Compd.* **446-447** 72
- [7] Bhihi M, Lakhal M, Labrim H, Benyoussef A, El Kenz A, Mounkachi O, Hlil E K 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097501
- [8] AlMatrouk H S, Chihaiia V 2015 *Int. J. Hydrogen Energy* **40** 5319
- [9] Durojaiye T, Goudy A 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 3298
- [10] Du A J, Smith S C, Lu G Q 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 8360
- [11] Du A J, Smith S C, Yao X D, Lu G X 2006 *Surf. Sci.* **600** 1854
- [12] Wu G X, Zhang J Y, Li Q, Wu Y Q, Chou K, Bao X H 2010 *Comput. Mater. Sci.* **49** S144
- [13] Wang L L, Johnson D D 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 7874
- [14] Bortz M, Bertheville B, Bötger G, Yvon K 1999 *J. Alloys Compd.* **287** L4
- [15] Dai J H, Song Y, Yang R 2011 *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 12939
- [16] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [17] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [18] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [19] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [20] Henkelman G, Uberuaga B P, Jonsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [21] Germán E, Luna C Marchetti J, Jasen P, Macchi C, Juan A 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 1732

[22] Lu H B, Poh C K, Zhang L C, Guo Z P, Yu X B, Liu H K 2009 *J. Alloys Compd.* **481** 152

[23] Luna C R, Macchi C E, Juan A, Somoza A 2010 *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 12421

First principles study on the H₂ diffusion and desorption at the Li-doped MgH₂(001) surface

Zhu Yue Li Yong-Cheng Wang Fu-He[†]

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

(Received 11 September 2015; revised manuscript received 14 December 2015)

Abstract

As one of the most practical solutions to on-board hydrogen storage, MgH₂ has attracted a lot of attention, which is mainly due to its high hydrogen capacity (7.7 wt%), high volumetric storage density (55 kg/m³) and low cost. The main obstacles for its large scale applications are the relatively low rates of hydrogen absorption and desorption in the material, which can be traced back to the slow diffusion of hydrogen into the crystal MgH₂. In this work, the doping effect of Li on the release of hydrogen at the MgH₂(001) surface is studied by the first-principles calculations based on the density functional theory and the climbing nudged elastic band method. Two possible diffusion and desorption paths for H atoms are designed. In path one, the two hydrogen atoms, which bond with the same substituted Mg atom in the first surface layer, climb over the nearest neighbor Mg atom to form a hydrogen molecule. In path two, the two nearest hydrogen atoms, which bond with two different Mg atoms in the first surface layer, combine directly together to form a hydrogen molecule. The calculated results show that the energy barriers for the two paths at the pure MgH₂(001) surface are 2.29 and 2.50 eV, respectively. When the center Mg atom is replaced by Li atom, the corresponding energy barriers decrease to 0.31 and 0.22 eV, respectively. Compared with the pure surface, the Li-doped surface has the energy barriers that reduce almost 87% and 91%. It indicates that the formation and release of H₂ at MgH₂(001) surface become easier after the surface has been doped with Li atoms. Furthermore, the doping effects are analyzed with the density of states. Compared with the pure surface, the Li-doped surface has a Fermi level that lowers from the band gap to the top of the valence band and the system is changed from insulator into conductor. At the same time, the bonds between Li and hydrogen atoms in the Li-doped system are weaker than those between the substituted Mg and the corresponding hydrogen atoms in the pure system. As a result, the doping of Li atoms makes it easier to form and release H₂ at MgH₂(001) surface.

Keywords: first principle, MgH₂(001), doping, diffusion

PACS: 68.43.Bc, 68.55.Ln, 68.43.Nr, 88.30.R-

DOI: 10.7498/aps.65.056801

[†] Corresponding author. E-mail: wfh-phy@cnu.edu.cn