

# 镍掺杂的镁(0001)面上氢气解离的密度泛函理论研究

江 涛<sup>1,2</sup>, 褚海亮<sup>2</sup>, 齐艳妮<sup>2</sup>, 李微雪<sup>1</sup>, 孙立贤<sup>2</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023;

2 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

**摘要:**采用密度泛函理论研究了氢气在镍掺杂的镁(0001)面上的解离吸附过程。通过固定键长法计算得到氢分子在镍掺杂的镁(0001)面上的解离能垒为 0.09 eV, 而在清洁镁(0001)面上, 氢气的解离能垒为 1.15 eV。电子结构分析表明, 解离能垒的降低是由于氢分子与表面镍原子形成反馈键并被填充所致。这一计算结果表明, 在镁中加入过渡金属催化剂会大大提高储氢材料的动力学性能。

**关键词:** 镍; 镁; 掺杂; 储氢材料; 密度泛函理论; 氢气; 解离

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Density Functional Theory Study of Hydrogen Dissociation on Ni-Doped Magnesium (0001) Surface

JIANG Tao<sup>1,2</sup>, CHU Hailiang<sup>2</sup>, QI Yanni<sup>2</sup>, LI Weixue<sup>1\*</sup>, SUN Lixian<sup>1\*</sup>

(1 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

**Abstract:** Hydrogen dissociation on Ni-doped Mg(0001) surface was studied by density functional theory calculations. Using the fixed-bond method, a dissociation barrier of 0.09 eV was obtained in contrast to 1.15 eV on a clean Mg(0001) surface reported in the literature. Electronic structure analysis shows that the decrease of the dissociation barrier comes from filling of the  $\sigma^*$  orbital due to the back donation through the doped Ni atom. The results indicate that the kinetics of hydrogen uptake is dramatically enhanced by doping transition metal catalysts.

**Key words:** nickel; magnesium; doping; hydrogen storage material; density functional theory; hydrogen; dissociation

氢气由于储量丰富及环境友好,被认为是一种理想的能量载体。然而,在氢能实际应用之前,仍有一些关键问题需要解决,氢气的储存就是其中之一。镁具有较高的理论储氢质量比(7.6%),并且在地球上的储量丰富,价格低廉,被认为是一种较好的储氢材料<sup>[1,2]</sup>。然而镁基储氢材料较慢的吸放氢动力学及过于稳定的氢化物限制了它的实际应用。其动

力学较差的原因之一是氢气难以在镁的表面上解离<sup>[3,4]</sup>。

实验上,人们通过球磨的方法将过渡金属与镁制成合金,利用过渡金属作为催化剂为氢气提供解离途径来提高储氢材料的动力学性能<sup>[5~9]</sup>。然而,加入的过渡金属对氢气解离的催化机理,及其可能导致氢化物更加稳定等问题仍不清楚。最近,文献

收稿日期:2007-06-16。第一作者:江涛,男,1982年生,硕士研究生。

联系人:李微雪。Tel:(0411)84379996;E-mail:wqli@dicp.ac.cn。孙立贤。Tel:(0411)84379213;E-mail:lxsun@dicp.ac.cn。

基金来源:国家自然科学基金(20503030,20473091,50671098,20573112,U0734005);中国科学院“百人计划”;国家高技术研究发展计划(2007AA05Z115,2007AA05Z102)。

[10, 11]报道了氢气在干净和用铂改性的镁膜表面的吸附和脱附性能. 研究发现, 加入 Pt 后, Mg 的吸氢活性和吸附量均大幅度提高, 其原因被归结为 Pt 对氢解离的促进作用.

理论上, Nørskov 等<sup>[12]</sup>采用凝胶模型研究了氢气在镁(0001)面上的解离, 发现在解离之前存在一个化学吸附态, 并计算得到解离能垒为 0.5 eV. Vegge<sup>[13]</sup>采用更为精确的改进的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函, 配合弹性带方法重新计算, 得到氢气在镁(0001)面桥位上的解离能垒高达 1.15 eV; 同时研究发现, 氢原子从表面向亚表层扩散并最终向体相扩散的能垒分别为 0.53 和 0.18 eV. 因此, Mg 储氢材料吸氢过程的速控步骤为氢气的解离. Jacobson 等<sup>[14]</sup>也计算了氢原子向镁体相扩散的能垒, 得到的结果为 0.155 eV, 与 Vegge<sup>[13]</sup>得到的 0.14 eV 的结果相近.

为了了解掺杂的过渡金属对镁基储氢材料的作用, 人们对掺杂体系进行了密度泛函理论(DFT)计算, 然而这些计算局限于将体相镁原子用过渡金属替换, 因而只是考察了掺杂对体相储氢的影响<sup>[15~17]</sup>. Du 等<sup>[18]</sup>对表面用钛替代了的镁表面上氢气的解离进行了研究, 发现表面存在钛原子时, 氢的解离能垒降至 0.1 eV. Ni 催化剂也被广泛用于提高 Mg 的吸氢性能, 但其微观上的解离过程还不清楚. 本文通过理论计算详细研究了镍掺杂的镁(0001)面上氢气的解离过程, 计算了解离过程的势能曲线, 并对氢分子解离过程及其机理进行了探讨.

## 1 计算方法及模型

DFT 总能计算采用基于超软赝势<sup>[19]</sup>和平面波的 DACAPO 计算软件包<sup>[20]</sup>. 波函数由平面波展开, 其动能截断为 350 eV. 采用广义梯度近似中的 Perdew-Wang91 (PW91) 交换关联泛函描述电子间的交换关联相互作用. 本文采用 5 个原子层厚的(2×2)镁平板模型来讨论氢气在其上的解离吸附过程, 其中表面上的一个镁原子被镍原子替代(见图 1), 平板之间用 1.2 nm 的真空层隔开, 以保证平板间的相互作用足够小. 采用 Monkhorst-Pack 方法选取表面布里渊区 k 点<sup>[21]</sup>, 对于(2×2)的镁(0001)面表面构型的超胞, 采用(4×4×1)的 k 点取样. 吸附氢原子放在基底表面的一侧, 为减小吸附产生的诱导偶极的影响, 计算中应用了偶极子校正. 对氢原子及最外三层基底原子进行结构弛豫, 弛豫结束

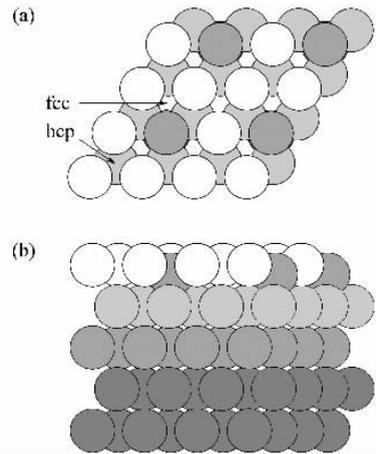


图 1 镍掺杂的镁(0001)面的顶视图和侧视图  
Fig 1 Top view (a) and side view (b) of Ni-doped Mg(0001) surface

(Different colours are used to denote different layers of Mg atoms, and fcc and hcp are two different adsorption sites.)

的判断标准为原子间力的最大值小于 0.2 eV/nm. 计算中应用了费米函数, 其温度展宽因子为  $k_B T = 0.15$  eV, 并且最终得到的总能被外推到绝对零度.

文中所用的平均吸附能  $E_{ad}$  定义为  $E_{ad} = (E_{H/Mg-Ni} - E_{Mg-Ni} - 0.5 \times N \times E_{H_2})/N$ , 其中,  $E_{H/Mg-Ni}$ ,  $E_{Mg-Ni}$  及  $E_{H_2}$  分别表示吸附体系、镍掺杂的镁表面以及气相中氢分子的总能量,  $N$  为体系里 H 原子的数目. 根据此公式所得吸附能为负值时, 代表吸附为放热反应.

文中采用固定键长法寻找氢气在表面上解离的过渡态. 其具体做法为固定氢气分子键长在某一长度, 同时允许氢分子和表面弛豫其坐标, 使得到的体系能量最小. 由于某一键长的氢分子在表面可能有多个吸附能的极小值, 为了找到真正最小能量, 本文采用逆推法, 即从解离吸附的终态出发, 逐渐缩短氢分子键长, 同时弛豫其坐标, 直至氢分子键长与气相中的相等. 得到的过渡态能量与气相中氢分子及干净表面的总能量差即为氢分子在镁及改性后的镁表面解离的能垒.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氢气在镍掺杂的镁(0001)面上的解离

我们首先对吸附前表面进行了弛豫, 弛豫后镍原子稍微向下移动, 其  $z$  方向坐标低于同层镁原子 0.058 nm. 氢分子的初态距表面距离为 0.425 nm. 为了确定反应的终态, 我们对两个氢原子在(2×2)表面上的吸附进行了研究. 由于表面上镍替代了一

个镁原子,因此表面的 hollow 位分为两种,一种为邻近镍原子的 hollow 位(称为第一近邻 hollow 位),另一种为远离镍原子的 hollow 位(称为第二近邻 hollow 位)。由于本文的研究目的是揭示表面镍原子对氢气分子解离的影响,氢分子的解离在镍的周围完成,解离后两个氢原子吸附在两个第一近邻的 hollow 位上,因此我们考察了两个氢原子同时在第一近邻 hollow 位上吸附的不同构型(如图 2 所示),并将最稳定的吸附态作为反应的终态。

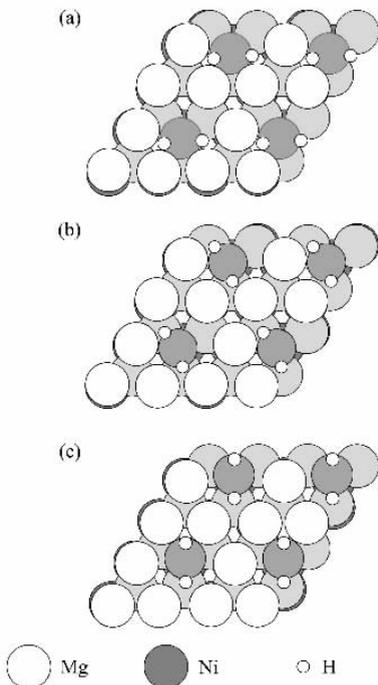


图 2 氢分子在镍掺杂的镁(0001)面上的吸附构型

Fig 2 Adsorption structure of hydrogen molecules on Ni-doped Mg(0001) surface (top view)

(a) fcc-2, (b) hcp-2, (c) fcc-hcp

计算表明, fcc-2 构型的吸附能为  $-0.346$  eV, hcp-2 构型为  $-0.352$  eV, fcc-hcp 构型为  $-0.346$  eV, 其差别小于  $0.01$  eV。在这里我们选取吸附能最低的 hcp-2 构型作为反应的终态来研究表面镍原子对氢气解离反应的影响。在此构型下,两个氢原子分别高于镍原子  $0.09$  和  $0.1$  nm, 氢原子与镍之间的键长分别为  $0.16$  和  $0.161$  nm, 氢原子与最近邻的镁原子之间的键长为  $0.206$  和  $0.209$  nm。

## 2.2 氢气解离的势能曲线

氢分子在镍掺杂的镁(0001)面上解离过程的势能面及势能面上相应的亚稳态的结构如图 3 所示。可以看到,氢分子逐渐靠近表面时,首先会遇到一个位于镍原子正上方的能垒(TS1),越过此能垒后体

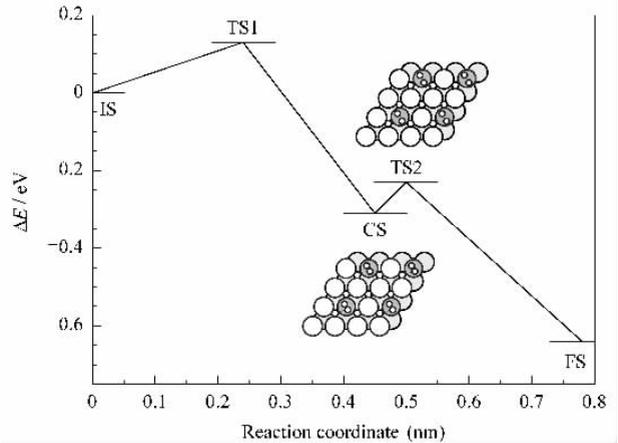


图 3 氢分子在镍掺杂的镁(0001)面上解离的势能面

Fig 3 Potential energy surface of hydrogen molecule dissociation on Ni-doped Mg(0001) surface

系能量达到第一个局域极小值,对应于氢分子的化学吸附态(CS)。随后氢分子将在镍原子的顶位发生解离(图 3 第二个能垒 TS2),解离完成后两个氢原子分别到达镍原子紧邻的 hcp 位,体系能量达到第二个极小值,对应于反应的终态(FS)。

整个解离过程中存在两个过渡态,第一个过渡态(TS1)出现在氢分子质心高于镍原子  $0.28$  nm 处,氢分子键长为  $0.076$  nm,能垒高度为  $0.09$  eV。在此过渡态之前氢分子的键长保持与其在气相中相同的  $0.075$  nm,而通过之后氢分子的键长开始拉长,故此过渡态对应于氢分子在改性镁表面的物理吸附向化学吸附的转变。第二个能垒(TS2)为氢分子的解离能垒,相对于化学吸附氢分子的能垒高度为  $0.08$  eV,此时氢分子在镍原子正上方  $0.138$  nm 处,解离时两个氢原子之间的距离为  $0.125$  nm,氢原子与镍原子之间的键长为  $0.152$  nm。相比氢分子在干净镁表面的解离( $1.15$  eV)而言<sup>[13]</sup>,这么小的活化能意味着氢分子在掺杂镁表面的解离很容易完成,即加入金属催化剂后可以显著改进镁的吸氢动力学。

第一个极小值(CS)对应于氢分子在表面的化学吸附态(见图 3),氢分子位于镍原子顶位附近,其质心高于镍原子  $0.148$  nm,氢分子键长拉长至  $0.095$  nm,氢原子与镍原子的键长为  $0.158$  nm,化学吸附能为  $-0.17$  eV。另外,在解离的终态(图 2(b))处,氢的吸附能为  $-0.35$  eV。而在干净镁(0001)面上吸附相同覆盖度( $0.5$  单层)的氢原子时相应的吸附能为  $-0.1$  eV<sup>[22]</sup>。本文中吸附能较干净镁表面增强是由于镍与氢之间较强的相互作用。

我们同样考察了 PBE 泛函给出的反应能垒,其结果与 PW91 泛函的结果仅相差几个 meV,因此不同泛函差别的影响可忽略不计。

与 Nørskov 等<sup>[12]</sup>报道的氢分子在镁(0001)面上的解离过程比较可以发现,本文所描述的氢气的解离过程以及第一个过渡态(TS1)和化学吸附态(CS)的几何构型与 Nørskov 等的结果非常相近。这是由于解离之前,氢分子距表面较远,与表面相互作用较弱,因而两种情况所得结果相一致。两个表面上解离过程的差异是从第二能垒(TS2),即氢分子的解离开始的,这主要是源于氢分子与两个不同表面的相互作用的差异。

### 2.3 氢气在镍掺杂的镁(0001)面上解离的机理

为了深入了解氢气解离过程中表面镍原子对氢气解离影响的内在机理,我们进行了相应的电子结构分析。镍掺杂镁表面上解离反应过渡态以及终态的投影态密度如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,过渡态时,氢分子的态密度主要集中在  $-7.2$  和  $-3.6$  eV 这两个能级附近,分别对应氢分子的  $\sigma$  成键轨道和  $\sigma^*$  反键轨道。相应成键轨道的波函数如图 5(a)所示,由该图可以看出,成键轨道与 Ni 的  $d$  轨道的相互作用很小,结合相应的态密度可知,主要是表面离域的  $s$  轨道和  $p$  轨道参与了相互作用。与氢分子反键轨道作用的只有镍原子的  $d$  轨道,相应能级上的波函数(图 5(b))显示出 Ni 的  $d_{xz}$  或  $d_{yz}$  轨道与氢分子的反键轨道交叠很好。因此,氢分子反键轨道与基底的相互作用主要集中在氢分子与镍原子之间。

为了了解过渡态的电荷转移情况,我们计算了其差分电荷密度,结果如图 5(c)所示。可以看出,氢

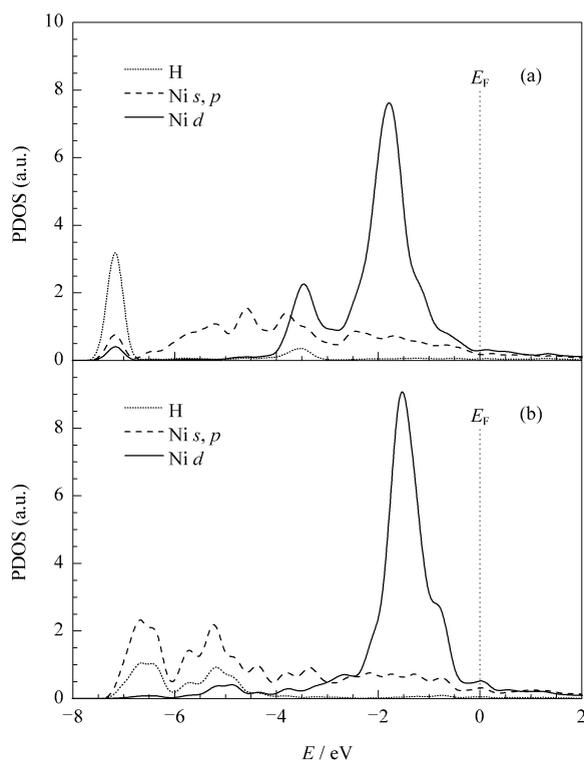


图 4 过渡态和终态表面镁、镍和氢原子的投影态密度  
Fig 4 Projected density of states (PDOS) of surface Mg, Ni, and H atoms at transition state (a) and final state (b)

分子的成键  $\sigma$  轨道和镍原子的  $d_{z^2}$  轨道所处的区域电荷密度降低,而氢分子反键  $\sigma^*$  和镍原子的  $d_{xz}$  或  $d_{yz}$  轨道所处区域电荷密度升高。结合上面的态密度分析可知,氢分子与表面镍原子成键时,氢分子的  $\sigma$  轨道与镍的  $d_{z^2}$  交叠,并将电子转移到镍上,而镍原子又通过  $d_{xz}$  或  $d_{yz}$  轨道将电子反馈回氢分子的  $\sigma^*$  轨道,从而削弱两个氢原子之间的成键作用,使得氢分子的解离能垒大幅度降低。

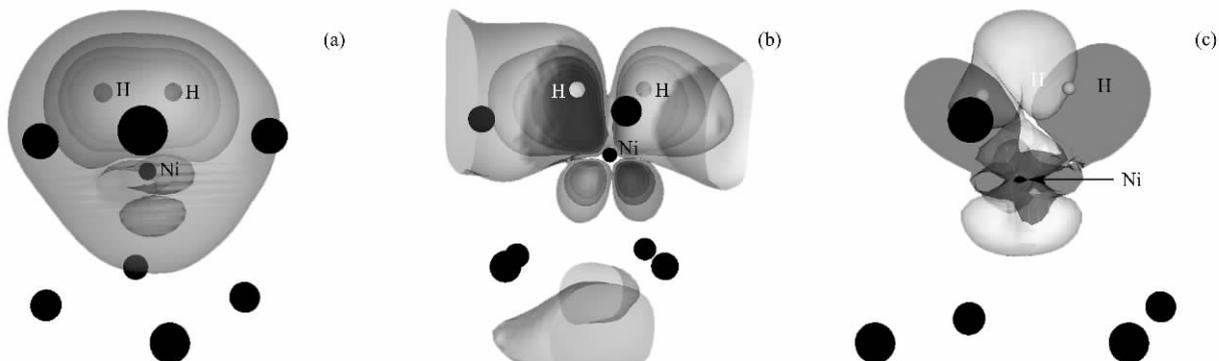


图 5 过渡态时氢分子的成键轨道和反键轨道波函数以及过渡态表面的差分电荷密度图

Fig 5 Wave function of the bonding (a) and anti-bonding (b) orbitals of hydrogen molecules at transition state, and difference charge density of transition state (c)

(The dark and light area represents the increasing and decreasing of charge density, respectively.

The unmentioned black spheres represent Mg atoms.)

当氢分子完成解离并吸附在表面上时,其态密度(图 4(b))显示,此时镍  $d$  轨道的电子布居主要集中在  $-4$  eV 以上的高能级,低能级仅在  $-5$  eV 附近有少量的分布;而氢原子  $s$  轨道的电子则主要分布在  $-4$  eV 以下的低能级处.同时,在过渡态附近氢分子和镍轨道在  $-3.6$  eV 处的杂化在终态时消失.这说明在终态时,解离的氢原子和镍  $d$  轨道之间的成键相互作用被削弱.氢和衬底的相互作用主要来源于氢的  $s$  轨道与基底的  $s$  和  $p$  轨道之间的杂化.

### 3 结论

采用密度泛函理论计算研究了氢分子在镍掺杂镁(0001)面上解离的过程.在镁表面上掺杂少量的镍原子能够使氢分子的解离能垒从  $1.15$  eV 降低至  $0.09$  eV.这是由于在过渡态处,氢分子与表面镍原子  $d$  轨道形成反馈键,氢分子的  $\sigma$  成键轨道与镍原子的  $d_z^2$  轨道交叠, $\sigma^*$  反键轨道与镍原子的  $d_{xz}$  或  $d_{yz}$  轨道交叠,氢分子  $\sigma$  成键轨道上的电子通过表面镍原子传递到  $\sigma^*$  反键轨道上,并使得 H-H 键被削弱,从而降低了解离能垒.当解离反应完成后,H 和镍  $d$  轨道的相互作用削弱,H 和表面的相互作用主要来源于 H 原子和衬底的  $s$  轨道和  $p$  轨道的相互作用.

### 参 考 文 献

- Schlapbach L, Züttel A. *Nature*, 2001, **414**(6861): 353
- Schwarz R B. *MRS Bull*, 1999, **24**(11): 40
- Zaluska A, Zaluski L, Storm-Olsen J O. *Appl Phys A*, 2001, **72**(2): 157
- Von Zeppelin F, Reule H, Hirscher M. *J Alloys Compd*, 2002, **330-332**: 723
- Bobet J L, Chevalier B, Darriet B. *J Alloys Compd*, 2002, **330-332**: 738
- Rivoirard S, de Rango P, Fruchart D, Charbonnier J, Vempaire D. *J Alloys Compd*, 2003, **356-357**: 622
- Liang G. *J Alloys Compd*, 2004, **370**(1-2): 123
- Hanada N, Ichikawa T, Fujii H. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(15): 7188
- Yavari A R, De Castro J F R, Vaughan G, Heunen G. *J Alloys Compd*, 2003, **353**(1-2): 246
- Johansson M, Ostenfeld C W, Chorkendorff I. *Phys Rev B*, 2006, **74**(19): 193408
- Ostenfeld C W, Johansson M, Chorkendorff I. *Surf Sci*, 2007, **601**(8): 1862
- Nørskov J K, Houmøller A, Johansson P K, Lundqvist B I. *Phys Rev Lett*, 1981, **46**(4): 257
- Vegge T. *Phys Rev B*, 2004, **70**(3): 035412
- Jacobson N, Tegner B, Schroder E, Hyldgaard P, Lundqvist B I. *Comput Mater Sci*, 2002, **24**(1-2): 273
- Shang C X, Bououdina M, Song Y, Guo Z X. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, **29**(1): 73
- Song Y, Guo Z X, Yang R. *Phys Rev B*, 2004, **69**(9): 094205
- Vegge T, Hedegaard-Jensen L S, Bonde J, Munter T R, Nørskov J K. *J Alloy Compd*, 2005, **386**(1-2): 1
- Du A J, Smith S C, Yao X D, Lu G Q. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(38): 18037
- Vanderbilt D. *Phys Rev B*, 1990, **41**(11): 7892
- Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K. *Phys Rev B*, 1999, **59**(11): 7413
- Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*, 1976, **13**(12): 5188
- Jiang T, Sun L X, Li W X. *Phys Rev B*, submitted

(Ed ChRH)