

01,08

Энергия растворения водорода в ГЦК-гидридах неупорядоченных сплавов Ti–V–Cr по данным теории функционала плотности

© О.О. Баврина, М.Г. Шеляпина[¶]

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: marina.shelyapina@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2017 г.)

Сплавы Ti–V–Cr являются материалами для хранения водорода, однако их характеристики, важные для практических применений, сильно зависят от состава. Поиск оптимальной композиции с заданными характеристиками требует выполнения теоретических расчетов электронной структуры сплавов и их гидридов. В данной работе в рамках теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциала проведены расчеты энергии междоузлий и энергии растворения водорода в гидриде тройного неупорядоченного сплава $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}H_{1.75}$ с гранецентрированной кубической решеткой. Показано отклонение распределения энергии растворения от гауссова. На основе данных, полученных для конкретного гидрида, построены распределения энергии растворения водорода в ряде гидридов сплавов $(Ti_{0.8}Cr)_{1-x}V_x$ с $x = 0.9, 0.8, 0.7$ и 0.6 . Обнаружена корреляция между теоретически рассчитанной шириной распределения энергии растворения водорода и экспериментальным углом наклона „плато“ давления.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-00267).

Все вычисления были выполнены в Ресурсном центре „Компьютерный центр СПбГУ“ (<http://cc.spbu.ru/en>).

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44952.035

1. Введение

Системы переходный металл–водород (ТМ–Н) являются объектом интенсивного экспериментального и теоретического исследования уже на протяжении многих лет, и в последнее время интерес к ним только возрастает в связи с развитием новых материалов для водородной энергетики, медицины, авиационно-космической техники и т. д. [1–5]. Энергия растворения водорода в металлах, E_{sol} , одна из фундаментальных характеристик ТМ–Н системы, поскольку определяет диффузию водорода в металле, его водородемкость, энтальпию формирования гидрида и другие свойства, важные для практических приложений.

Хотя основные представления о свойствах ТМ–Н систем были сформулированы еще в 1960-х годах, полупирические подходы, позволяющие достаточно корректно описать свойства гидридов переходных металлов и их сплавов, появились лишь в 1980-х годах [6–8]. В частности, в работе [8], в рамках модели внедренного кластера подробно рассмотрена энергия растворения водорода в бинарных сплавах переходных металлов с объемно-центрированной (ОЦК) структурой, таких как $Ti_{1-y}V_y$, $Cr_{1-y}V_y$ и др.

В неупорядоченных сплавах междоузлия, которые занимает водород при входе в решетку, не являются эквивалентными, и удобно ввести понятие энергии междоузлия $E_{sol}^{(i)}$, которая есть энергия растворения водорода, при условии, что он занимает конкретное междоузлие. Тогда суммарная E_{sol} определяется энергиями междоузлий $E_{sol}^{(i)}$ и вероятностью существования того или иного

междоузлия $P^{(i)}$. Это позволяет использовать водород в качестве зонда для исследования локальной структуры неупорядоченных сплавов [8]. Однако из-за искажений решетки, вызванных неупорядоченным замещением атомов в сплавах и других дефектов, распределение энергии растворения $n(E_{sol})$ есть не набор дельта-функций, нормированных на $P^{(i)}$, а описывается некой функцией с ненулевой дисперсией, которая в общем случае отлична от гауссовой.

Несмотря на заметное число теоретических работ, посвященных исследованию энергии растворения водорода в чистых металлах и бинарных сплавах [6–8,9,10], трех и более компонентные сплавы, по нашим данным, ранее почти не исследовались [11], а именно они представляют наибольший практический интерес. Кроме того, основное внимание уделялось малым концентрациям водорода. В данной работе представлены результаты расчета энергии растворения в гидридах неупорядоченных сплавов Ti–V–Cr с большим содержанием водорода, $H/TM \approx 1.75$.

Интерес к сплавам Ti–V–Cr обусловлен прежде всего тем, что они обладают высокой кинетикой сорбции водорода и достаточно высокой для такого класса соединений обратимой водородемкостью, вплоть до 3.7 wt.% H при давлении несколько МПа водородного газа [12–14]. Согласно тройной фазовой диаграмме, Ti–V–Cr кристаллизуется в ОЦК-структуру с полностью разупорядоченным расположением атомов металлов по узлам кристаллической решетки практически во всей области концентраций, за исключением небольшого диапазона вблизи $TiCr_{1.8}$, где стабилизируется кубическая фаза

Лавеса С15, и вблизи чистого Ti, где сплав принимает гексагональную плотную упаковку (ГПУ). Небольшое добавление ванадия, менее 3 ат.%, к $TiCr_{1.8}$ способствует формированию ОЦК-структуры. Отметим, что для ОЦК сплавов Ti–V–Cr добавление Cr позволяет регулировать стабильность и водородоемкость гидрида [13]. Сплавы с относительно небольшим содержанием Cr демонстрируют наибольшую водородоемкость, и в них насыщение водородом приводит к структурному фазовому переходу в гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру [13,15].

И в ОЦК-, и в ГЦК-решетке атомы водорода могут занимать тетраэдрические (T) или октаэдрические (O) междоузлия. Согласно нашим предыдущим исследованиям гидридов $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}H_x$, выполненных в рамках метода Корринги–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала (KKR-CPA), стабильность позиций, занимаемых атомами водорода, зависит от концентрации водорода [16]. При низких концентрациях атомы водорода предпочитают занимать O -междоузлия. С повышением отношения H/TM T -междоузлия становятся энергетически более выгодными. Это подтверждается и экспериментально [13]. Несмотря на то что метод KKR-CPA показал себя весьма эффективным при описании стабильности и фазовых превращений в гидридах неупорядоченных сплавов переходных металлов [13,15–19], он дает только усредненные характеристики и не позволяет исследовать локальное окружение атомов водорода [15,19]. Поэтому для расчета энергии междоузлий более продуктивным является метод суперячейки, однако по сравнению с KKR-CPA, где достаточно ограничиться рассмотрением одной элементарной ячейки с сохранением ее группы симметрии, он требует много больше компьютерного времени.

Целью данной работы является расчет энергии растворения водорода в гидридах неупорядоченных Ti–V–Cr сплавов с ГЦК-решеткой. Расчеты выполнены в рамках метода теории функционала плотности (DFT) с использованием метода суперячеек.

2. Структурная модель и методика расчета

При случайном распределении атомов Ti, V и Cr по $4a$ позициям ГЦК-решетки существует 15 различных T -междоузлий, обозначенных как $[Ti_{4-m-n}V_mCr_n]$, где m, n — целые числа и принимают значения от 0 до 4. Для того чтобы смоделировать структуру гидрида неупорядоченного сплава заданного состава, была взята суперячейка, построенная из $2 \times 2 \times 2$ элементарных ГЦК-ячеек, со случайным распределением атомов Ti, V и Cr.

Распределение атомов водорода по междоузлиям определяется функцией Ферми–Дирака [8,20,21]

$$c^{(i)} = \frac{cP^{(i)}}{1 + \exp[(E_{sol}^{(i)} + f(c) - \Delta\mu(T))/k_B T]}, \quad (1)$$

где $c^{(i)}$ — заселенность междоузлия типа i ; c — полная заселенность всех T -междоузлий ($c = \sum_i c^{(i)}$); $f(c)$ —

эффективное Н–Н взаимодействие, зависящее от концентрации водорода [21]; $P^{(i)}$ — вероятность существования междоузлия типа i в сплаве заданной композиции; $\Delta\mu(T)$ — изменение химического потенциала атома водорода в металле; k_B и T — постоянная Больцмана и температура соответственно.

Энергия растворения водорода $E_{sol}^{(i)}$ есть энергия, которую необходимо затратить, чтобы удалить атом водорода из соответствующего междоузлия. Она может быть определена следующим образом:

$$E_{sol}^{(i)} = E_{tot} - \left[E_{tot}^{(i)} + \frac{1}{2} E(H_2) \right], \quad (2)$$

где E_{tot} — полная энергия суперячейки; $E_{tot}^{(i)}$ — полная энергия суперячейки с вакансией водорода в междоузлии типа i . Отметим, что необходимо сравнивать значения полной энергии после оптимизации геометрии соответствующих суперячеек. $E(H_2)$ это полная энергия молекулы H_2 , рассчитанная в рамках того же метода, что и гидрид. Для ее расчета молекула водорода была помещена в бокс $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$, после чего была выполнена оптимизация расстояния между атомами водорода.

Химический потенциал μ в гидриде предполагался равным химическому потенциалу в газовой фазе

$$\mu = \frac{1}{2} \mu_{H_2}(T, p_{H_2}) = \frac{1}{2} [E(H_2) + \Delta\mu_{H_2}(T, p_{H_2})], \quad (3)$$

$$\Delta\mu = \frac{1}{2} \Delta\mu_{H_2}(T, p_{H_2}), \quad (4)$$

где $\Delta\mu_{H_2}(T, p_{H_2})$ — изменения химического потенциала в газе при изменении температуры от 0 до T при заданном давлении газа p_{H_2} [22].

Все расчеты были выполнены в рамках псевдопотенциального приближения в базе плоских волн с использованием обменно-корреляционного потенциала Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [23] и ультрамягкого псевдопотенциала Vanderbilt. Для разложения электронных волновых функций Кона–Шэма и зарядовой плотности значения кинетической энергии обрезаются были взяты равными 60 и 260 Ry соответственно. Для экономии компьютерного времени использовалось $3 \times 3 \times 3$ k -точек в неприводимой зоне Бриллюэна. Все расчеты выполнены в программном пакете Quantum Espresso [24].

3. Результаты и обсуждение

Для полностью неупорядоченного тройного сплава $Ti_xV_yCr_z$, где $x + y + z = 1$, вероятность существования T -междоузлия типа $[Ti_{4-m-n}V_mCr_n]$ определяется следующим выражением:

$$P^{(i)} = \frac{4!}{(4-m-n)!m!n!} x^{(4-m-n)} y^m z^n. \quad (5)$$

В таблице приведены значения вероятностей $P^{(i)}$ и энергии $E_{sol}^{(i)}$ для всех возможных T -междоузлий, рассчитанных для гидрида $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}H_{1.75}$. Величина $E_{sol}^{(i)}$ чрезвычайно чувствительна к типу междоузлия. Наиболее

Вероятности и энергии T -междоузлий в $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}H_{1.75}$, а также их заселенность при $T = 300$ К

Тип междоузлия	$E_{sol}^{(i)}$ (eV)	$P^{(i)}$	$c_{300 K}^{(i)}$
[Ti ₄]	-0.750	0.0123	0.0118
[Ti ₃ V]	-0.644	0.0395	0.0377
[Ti ₃ Cr]	-0.611	0.0593	0.0566
[Ti ₂ V ₂]	-0.560	0.0474	0.0453
[TiV ₃]	-0.538	0.0253	0.0241
[Ti ₂ VCr]	-0.501	0.1422	0.1358
[TiV ₂ Cr]	-0.461	0.1138	0.1083
[Ti ₂ Cr ₂]	-0.452	0.1067	0.1014
[V ₃ Cr]	-0.445	0.0303	0.0288
[V ₄]	-0.440	0.0051	0.0048
[TiVCr ₂]	-0.405	0.1707	0.1581
[V ₂ Cr ₂]	-0.387	0.0683	0.0614
[TiCr ₃]	-0.373	0.0853	0.0736
[VCr ₃]	-0.307	0.0683	0.0271
[Cr ₄]	-0.190	0.0256	0.0002

стабильным является [Ti₄], наименее — [Cr₄]. Значение $E_{sol}^{(i)}$ для [V₄] занимает промежуточную позицию. Этот результат вполне ожидаем и коррелирует со значениями энтальпии формирования чистых гидридов [25]. Несмотря на то что общая тенденция достаточно очевидна, абсолютные значения $E_{sol}^{(i)}$ зависят как от состава сплава, так и от количества водорода [8].

Зная энергии $E_{sol}^{(i)}$, мы можем оценить заселенность междоузлий при заданной температуре, используя формулу (1). Следует отметить, что данное выражение, как правило, применяется к ТМ–Н системам с низкой концентрацией водорода. При высоких концентрациях водорода, когда почти все соседние междоузлия заняты, Н–Н взаимодействие, описываемое функцией $f(c)$, уже содержится в величине $E_{sol}^{(i)}$, определяемой выражением (2). В таблице приведены значения $c^{(i)}$ для гидроксида $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}H_{1.75}$ ($c = 0.875$) при $T = 300$ К.

Как отмечалось ранее, искажения решетки, вызванные замещением атомов металлов, приводят к распределению $E_{sol}^{(i)}$. Для полностью неупорядоченных систем это распределение можно описать функцией гауссова типа с дисперсией σ . Для $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}H_{1.75}$ расчеты суперячеек с различным случайным распределением атомов показали, что $\sigma = 0.07$ eV. Функция распределения полной энергии растворения водорода $n(E_{sol})$ в $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}H_{1.75}$ с учетом гауссова распределения $E_{sol}^{(i)}$ показана на рис. 1 пунктирной линией.

Как видно из таблицы, в $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}H_{1.75}$ наиболее вероятными являются междоузлия, сформированные атомами трех элементов [Ti₂VCr], [TiV₂Cr] и [TiVCr₂]. Несмотря на то что вероятность существования [V₄] довольно мала, суперпозиция функций распределений $E_{sol}^{(i)}$ приводит к тому, что максимум E_{sol} соответствует $E_{sol}^{(i)}$ для [V₄], однако $n(E_{sol})$ характеризуется асимметрией и большей шириной (см. рис. 2).

В предыдущих исследованиях [12,26] отмечалось, что в тройной системе Ti–V–Cr, обогащенной ванадием, наибольший интерес представляют композиции, где отношение Ti/Cr близко к 0.84, что выполняется для $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}H_{1.75}$. Используя значения $E_{sol}^{(i)}$, приведенные в таблице, были построены $n(E_{sol})$ для ГЦК-гидридов Ti–V–Cr с соотношением Ti/Cr = 0.8, ранее экспериментально исследованных в работе [14], $(Ti_{0.8}Cr)_{1-x}V_x$ с $x = 0.9, 0.8, 0.7$ и 0.6 . При построении $n(E_{sol})$ мы полагали гауссово распределение $E_{sol}^{(i)}$ (см. выше) и использовали значения σ , полученные из стати-

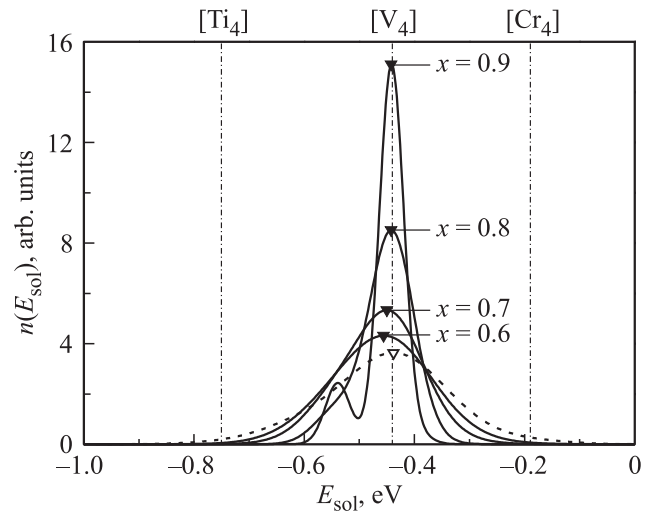


Рис. 1. Функция распределения энергии растворения водорода в $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}$ (штриховая линия, светлый символ) и в $(Ti_{0.8}Cr)_{1-x}V_x$ (сплошные линии, темные символы). Треугольниками показаны максимумы функций. Вертикальные линии соответствуют значениям $E_{sol}^{(i)}$ для междоузлий типа [Ti₄], [V₄] и [Cr₄].

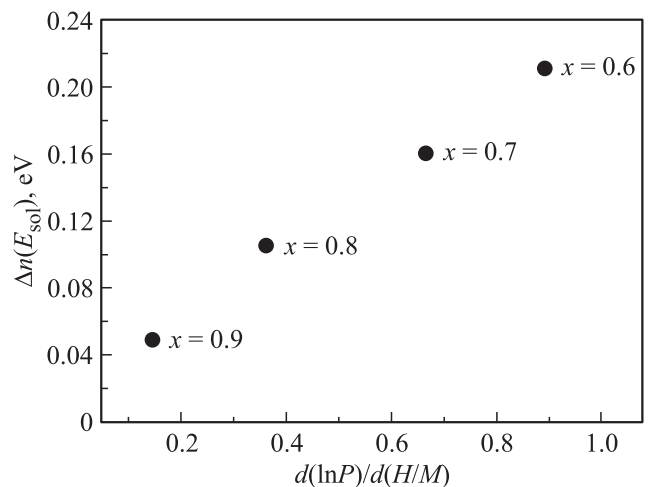


Рис. 2. Зависимость полуширины функции распределения энергии растворения водорода от наклона „плато“ давления $d(\ln PO)/d(H/M)$ при 20°С [14] в $(Ti_{0.8}Cr)_{1-x}V_x$ (здесь P — равновесное давление, а H/M — количество водорода, приходящееся на один атом металла).

стического анализа: 0.022, 0.038, 0.055, 0.070 для $x = 0.9$, 0.8, 0.7 и 0.6 соответственно. Результаты представлены на рис. 1. Видно, что положение максимума $n(E_{\text{sol}})$ слабо зависит от концентрации ванадия: при $x = 0.9$ он почти совпадает с $E_{\text{sol}}^{(i)}$ для $[V_4]$ и с уменьшением x немного смещается в область более низких энергий. Смещение обусловлено отклонением отношения Ti/Cr от 0.84.

Из рис. 1 видно, что с уменьшением концентрации ванадия в $(\text{Ti}_{0.8}\text{Cr})_{1-x}\text{V}_x$ полуширина функции распределения энергии растворения водорода, $\Delta n(E_{\text{sol}})$, возрастает, что коррелирует с увеличением наклона „плато“ давления [14], рис. 2. Наличие подобной корреляции подтверждает, что наклон „плато“ обусловлен главным образом тем, что в процессе дегидрирования водород высвобождается из различных междоузлий.

4. Заключение

В результате выполненных с использованием метода псевдопотенциалов DFT-расчетов была построена структурная модель гидрида $\text{Ti}_{0.33}\text{V}_{0.27}\text{Cr}_{0.4}\text{H}_{1.75}$ с неупорядоченным распределением атомов металла по узлам ГЦК-решетки. Для определения заселенности тетраэдрических междоузлий атомами водорода была рассчитана энергия отдельных междоузлий.

На основе полученных данных была построена функция распределения энергии растворения водорода в $\text{Ti}_{0.33}\text{V}_{0.27}\text{Cr}_{0.4}\text{H}_{1.75}$. Разработанный алгоритм был применен для исследования ряда гидридов $(\text{Ti}_{0.8}\text{Cr})_{1-x}\text{V}_x\text{H}_y$ ($x = 0.9, 0.8, 0.7$ и 0.6). Показана корреляция между теоретически рассчитанной шириной распределения энергии растворения водорода и экспериментальным значением наклона „плато“ давления.

Список литературы

- [1] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 1121 (2007).
- [2] P.E. Dodds, I. Staffell, A.D. Hawkes, F. Li, P. Grünwald, W. McDowall, P. Ekins. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 2065 (2015).
- [3] Y. Murakami, T. Kanezaki, Y. Mine. *Met. Mater. Trans. A* **41**, 2548 (2010).
- [4] M. Sznajder, U. Geppert, M. Dudek. *Adv. Space Res.* **56**, 71 (2015).
- [5] K. Shemtov-Yona, D. Rittel. *Eng. Fail. Anal.* **38**, 58 (2014).
- [6] R. Griessen, T. Riesterer. In: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*. Springer-Verlag, Berlin (1988). V. 63. P. 219–284.
- [7] R. Griessen. *Phys. Rev. B* **38**, 3690 (1988).
- [8] R.C. Brouwer, R. Griessen. *Phys. Rev. B* **40**, 1481 (1989).
- [9] D.O. Poletaev, D.A. Aksyonov, Dat Duy Vo, A.G. Lipnitskii. *Comp. Mater. Sci.* **114**, 199 (2016).
- [10] S. Hao, M. Widom, D.S. Sholl. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 115402 (2009).
- [11] C. Ling, L. Semidey-Flecha, D.S. Sholl. *J. Membrane Sci.* **371**, 189 (2011).
- [12] E. Akiba, H. Iba. *Intermetallics* **6**, 461 (1998).
- [13] S. Miraglia, D. Fruchart, N. Skryabina, M. Shelyapina, B. Ouladiaf, E. Hlil. *J. Alloys Comp.* **442**, 49 (2007).
- [14] D. Planté, J. Andrieux, L. Laversenne, S. Miraglia. *J. Alloys Comp.* **648**, 79 (2015).
- [15] M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, N.E. Skryabina, D. Fruchart. *Phys. Solid State* **49**, 399 (2007).
- [16] M.G. Shelyapina, A.V. Vyvodcteva, K.A. Klyukin, O.O. Bavrina, Yu.S. Chernyshev, A.F. Privalov, D. Fruchart. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 17038 (2015).
- [17] M. Hara, H. Fujinami, S. Akamaru, N. Nunomura, K. Watanabe, K. Nishimura, M. Matsuyama. *J. Alloys Comp.* **580**, S202 (2013).
- [18] M.G. Shelyapina, D. Fruchart, E.K. Hlil, S. Miraglia, D.S. dos Santos, S.S.M. Tavares, J. Tobała. *J. Alloys Comp.* **356–357**, 218 (2003).
- [19] M. Shelyapina. DFT Study of Metal-Hydrogen Systems for Hydrogen Storage. In: *Adv. Mater. Sci. Res. Nova Sci. Publishers, N.Y.* (2016). V. 23. P. 185–206.
- [20] R. Kirchheim. *Acta Metall.* **30**, 1069 (1982).
- [21] R. Griessen. *Phys. Rev. B* **27**, 7575 (1983).
- [22] Y. Fukai. *The Metal Hydrogen System. Basic Bulk Properties*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (2010).
- [23] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni. *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 395502 (2009). Web site, <http://www.pwscf.org/>
- [25] P.C.P. Bouten, A.R. Miedema. *J. Less-Common Met.* **71**, 147 (1980).
- [26] M. Okada, T. Kuriwa, T. Tamura, H. Takamura, A. Kamegawa. *Met. Mater. Int.* **7**, 67 (2001).