

01,08

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

© О.О. Баврина, М.Г. Шеляпина<sup>¶</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия<sup>¶</sup> 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  $\mu$  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 <sub>4</sub> ]	-0.750	0.0123	0.0118
[Ti <sub>3</sub> V]	-0.644	0.0395	0.0377
[Ti <sub>3</sub> Cr]	-0.611	0.0593	0.0566
[Ti <sub>2</sub> V <sub>2</sub> ]	-0.560	0.0474	0.0453
[TiV <sub>3</sub> ]	-0.538	0.0253	0.0241
[Ti <sub>2</sub> VCr]	-0.501	0.1422	0.1358
[TiV <sub>2</sub> Cr]	-0.461	0.1138	0.1083
[Ti <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> ]	-0.452	0.1067	0.1014
[V <sub>3</sub> Cr]	-0.445	0.0303	0.0288
[V <sub>4</sub> ]	-0.440	0.0051	0.0048
[TiVCr <sub>2</sub> ]	-0.405	0.1707	0.1581
[V <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> ]	-0.387	0.0683	0.0614
[TiCr <sub>3</sub> ]	-0.373	0.0853	0.0736
[VCr <sub>3</sub> ]	-0.307	0.0683	0.0271
[Cr <sub>4</sub> ]	-0.190	0.0256	0.0002

стабильным является [Ti<sub>4</sub>], наименее — [Cr<sub>4</sub>]. Значение  $E_{sol}^{(i)}$  для [V<sub>4</sub>] 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  $\sigma$ . 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 [Ti<sub>2</sub>VCr], [TiV<sub>2</sub>Cr] и [TiVCr<sub>2</sub>]. Несмотря на то что вероятность существования [V<sub>4</sub>] довольно мала, суперпозиция функций распределений  $E_{sol}^{(i)}$  приводит к тому, что максимум  $E_{sol}$  соответствует  $E_{sol}^{(i)}$  для [V<sub>4</sub>], 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  $\sigma$ , полученные из стати-

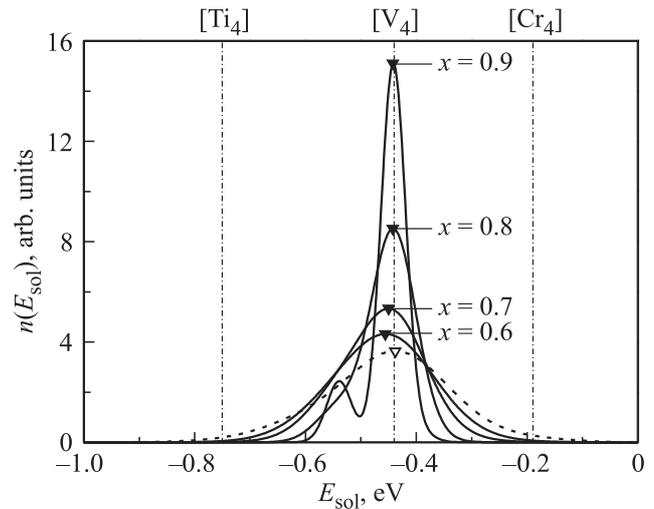


Рис. 1. Функция распределения энергии растворения водорода в  $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{0.4}$  (штриховая линия, светлый символ) и в  $(Ti_{0.8}Cr)_{1-x}V_x$  (сплошные линии, темные символы). Треугольниками показаны максимумы функций. Вертикальные линии соответствуют значениям  $E_{sol}^{(i)}$  для междоузлий типа [Ti<sub>4</sub>], [V<sub>4</sub>] и [Cr<sub>4</sub>].

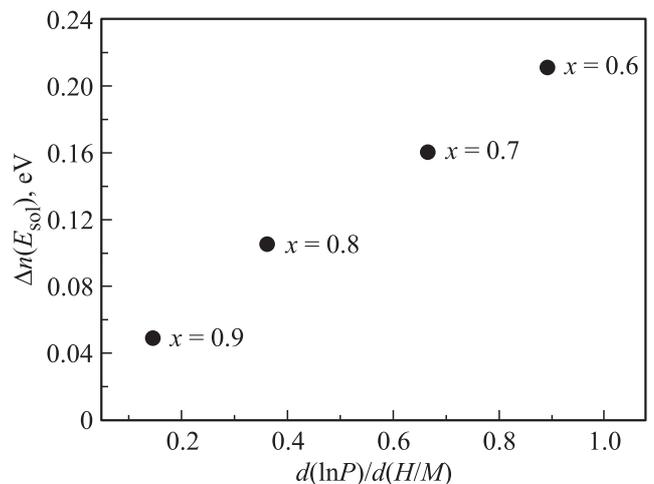


Рис. 2. Зависимость полуширины функции распределения энергии растворения водорода от наклона „плато“ давления  $d(\ln PO)/d(H/M)$  при 20°С [14] в  $(Ti_{0.8}Cr)_{1-x}V_x$  (здесь  $P$  — равновесное давление, а  $H/M$  — количество водорода, приходящееся на один атом металла).

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 междуузлий.

#### 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 междуузлий атомами водорода была рассчитана энергия отдельных междуузлий.

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. Grünewald, 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. Toboła. *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).