

08,13

Теоретическое изучение сорбции и диффузии водорода на поверхности и в объеме интерметаллида Mg_2Ni

© А.А. Кузубов¹⁻³, Н.С. Елисеева¹, П.О. Краснов^{2,3}, А.В. Куклин¹, Е.А. Ковалева¹, А.С. Холтобина¹

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Сибирский государственный технологический университет,
Красноярск, Россия

E-mail: alexkuzubov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 22 апреля 2014 г.)

Представлено теоретическое исследование интерметаллида Mg_2Ni в качестве потенциального материала для хранения водорода. Рассмотрены процессы сорбции и диффузии атома водорода в объеме и на поверхности данного материала, а также постадийный процесс диссоциативной хемосорбции молекулы H_2 на поверхности. Изучена зависимость энергии сорбции атомарного водорода от структурных характеристик интерметаллида Mg_2Ni .

1. Введение

С ростом экологических проблем, вызванных использованием ископаемых видов топлива, все более актуальным становится переход к альтернативным источникам энергии. Одним из таких источников является водород. Перспективность его использования обусловлена тем, что он возобновляем, экологически чист и содержит большое количество энергии на единицу массы. Однако главным препятствием для перехода к водородной энергетике является отсутствие материалов для эффективного хранения водорода.

Большое значение для решения проблем водородной энергетики имеют гидриды интерметаллических соединений (ИМС) с общей формулой $A_mB_nH_x$, где A_mB_n — соединение двух или более металлов из ряда ИМС, один из которых (А) образует стабильный бинарный гидрид, а другой (В) в обычных условиях с водородом не взаимодействует, но является катализатором диссоциации молекул H_2 . Среди разных типов ИМС наиболее практическое значение имеют соединения AB_5 (структура типа $CaCu_5$), AB_2 (фаза Лавеса), AB (структура типа $CsCl$) и A_2B (структура типа B_2Al). В первом случае в качестве компонента А используют редкоземельные металлы или кальций, во втором и третьем — элементы подгруппы титана, в четвертом — главным образом магний. Компонент В во всех семействах преимущественно включает переходные металлы (Fe, Co, Ni, V, Mn, Cr) [1].

Интерметаллические гидриды имеют подходящую для прикладного использования кинетику поглощения/выделения водорода в мягких условиях и поэтому в наибольшей степени подходят для создания систем хранения водорода [2,3]. Однако практическая реализация подразумевает решение ряда задач, в числе которых увеличение скорости процессов сорбции–десорбции водорода и повышение циклической устойчивости матери-

ала адсорбента. Требуются углубленные теоретические и экспериментальные исследования в области физико-химических свойств интерметаллидов и гидридов на их основе.

Интерметаллиды на основе магния считаются наиболее перспективными материалами для хранения водорода ввиду их относительно высокой емкости, широкой распространенности магния в земной коре и его низкой стоимости по сравнению с альтернативными материалами [4]. Из всех сплавов на основе магния интерметаллическое соединение Mg_2Ni , обладающее гексагональной кристаллической решеткой, может быть легко синтезировано. Оно также может образовываться при напылении никеля на магниевую пластину или частицу. При этом данное соединение легко и быстро реагирует с водородом с образованием гидрида Mg_2NiH_4 [5,6]. После гидрирования Mg_2Ni претерпевает структурную перегруппировку, переходя в гидрид Mg_2NiH_4 [7]. Под давлением 1 atm этот гидрид переходит из высокотемпературной (ВТ) кубической фазы в низкотемпературную (НТ) моноклинную фазу, при этом температура перехода составляет 483–518 К [8–10].

Вследствие того, что для практического применения адсорбентов водорода наиболее подходящим является материал, поглощающий водород при низком давлении и невысоких температурах, НТ-фаза Mg_2NiH_4 привлекает большее внимание исследователей в области водород-аккумулирующих материалов [11–14]. Так, Myers и др. [11] исследовали ее термодинамические, электронные и оптические свойства посредством *ab initio* расчетов. Также установлено, что геометрия комплекса NiH_4 близка к правильному тетраэдру, что согласуется с данными нейтронной дифракции [15]. Haussermann и др. [12] исследовали структурную стабильность низкотемпературных фаз Mg_2NiH_4 и Ba_2PdH_4 посредством расчетов методом функционала плотности..

Разница в связывании водорода данными соединениями объясняется различием в силе взаимодействий групп Ni(Pd)–H и Mg(Ba)–H. Авторами была предложена идея о том, что температура десорбции водорода из Mg₂NiH₄ может быть снижена путем введения дефектов (например, замена атома Mg на атом Al) вблизи тетраэдрического комплекса NiH₄. Jasen и др. [13] также провели расчет электронной структуры HT-фазы Mg₂NiH₄ в рамках приближения локальной плотности (LDA). Было показано, что связь водорода с никелем сильнее, чем с магнием, и взаимодействие sp оболочек Ni с s-оболочкой водорода является основным в гидриде. На основании расчетов [14] теплоты реакции гидрирования, энтальпии образования и энергии, необходимой для отрыва атома водорода, был сделан вывод, что при гидрировании Mg₂Ni вероятность образования HT-фазы Mg₂NiH₄ выше, чем VT-фазы. Также была предложена идея о том, что для удаления водорода при низких температурах из HT-фазы Mg₂NiH₄, обладающей высокой структурной стабильностью, необходим ввод в состав материала примесей-катализаторов, облегчающих процессы сорбции/десорбции.

Результаты приведенных выше работ затрагивают в основном термодинамические аспекты образования HT-фазы Mg₂NiH₄ и десорбции из нее молекул H₂. При этом не рассматриваются кинетические особенности данных процессов, также определяющие возможность использования указанного интерметаллида в качестве аккумулятора водорода. Таким образом, целью настоящей работы явилось теоретическое исследование сорбции и диффузии водорода внутри и на поверхности чистого Mg₂Ni.

2. Объекты и методы исследования

В настоящей работе осуществлялось квантово-химическое моделирование в программном пакете VASP 5.3 [16–18] методом функционала плотности (DFT) [19–20] с использованием базиса плоских волн и метода PAW [21,22]. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) — обменно-корреляционного функционала PBE с коррекцией Grimme, учитывающей ван-дер-ваальсово взаимодействие [23]. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при переходе атома водорода внутри Mg₂Ni был применен метод упругой ленты (NEB) [24,25].

На начальном этапе работы была смоделирована элементарная гексагональная ячейка Mg₂Ni. При оптимизации ее геометрии для интегрирования по первой зоне Бриллюэна (1BZ) данная зона автоматически разбивалась на сетку 12 × 12 × 2, выбранную по схеме Монхорста–Пака [26]. Далее для изучения диффузии атома водорода в объеме Mg₂Ni была сконструирована суперъячейка (Mg₁₀₈Ni₅₄) из 3 × 3 × 1 элементарных ячеек.

Исследование процессов сорбции и диффузии атома водорода, а также сорбции и диссоциации молекулы на поверхности интерметаллида осуществлялось посредством моделирования пластины. Пластина была построена путем трансляции элементарной ячейки Mg₂Ni вдоль кристаллографического направления [001]. Для разделения образов пластины в расчетах с периодическими граничными условиями использовался вакуумный промежуток, который составлял 15 Å. Тестовые расчеты показали, что данная величина позволяет практически полностью исключить влияние образов пластин друг на друга. Далее проводился расчет различных вариантов данной поверхности, отличающихся друг от друга смещением плоскости среза вдоль элементарной ячейки. При этом обе поверхности пластины оканчивались одинаково. Наиболее выгодной (разница поверхностной энергии ~ 0.03 eV/Å²) оказалась структура, заканчивающаяся двумя слоями магния. На основании проведенных тестовых расчетов моделирование поверхностного взаимодействия интерметаллида с водородом проводилось на пластине (Mg₁₂₆Ni₅₄) толщиной в 12.841 Å и размером поверхности 3 × 3 элементарных ячейки.

При нахождении оптимального геометрического строения суперъячейки и пластины (ввиду их достаточно больших размеров) количество *k*-точек вдоль каждого из направлений составляло 2 × 2 × 2 и 2 × 2 × 1 соответственно. Энергия обрезания плоских волн в расчетах была равна 269.5 eV. При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равного 0.01 eV/Å.

Для определения наиболее выгодных позиций атома водорода в объеме и на поверхности Mg₂Ni, а также молекулы водорода на поверхности интерметаллида были рассчитаны структуры с различным его расположением. Расчет энергии образования соединения на один атом водорода осуществлялся по формуле

$$E = E_{\text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{H}_z} - E_{\text{Mg}_x\text{Ni}_y} - 0.5z E_{\text{H}_2}, \quad (1)$$

где $E_{\text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{H}_z}$, $E_{\text{Mg}_x\text{Ni}_y}$ и E_{H_2} — полные энергии системы с различным количеством *z* атомов водорода в ней (*z* = 1, 2, 4), суперъячейки или пластины интерметаллида Mg₂Ni и молекулы водорода соответственно.

3. Результаты и обсуждение

Параметры элементарной ячейки Mg₂Ni, полученные в результате оптимизации ее геометрического строения (рис. 1), хорошо согласуются с экспериментально установленными значениями (табл. 1) [10]. Структура интерметаллида представляет собой цепочки из атомов никеля, расположенные слоями параллельно плоскости (110). При этом расстояние между цепочками в одном слое, расстояние между никелями разных слоев и расстояние между атомами Ni в одной цепи составляют 4.438, 4.342 и 2.562 Å соответственно. Внутри слоя

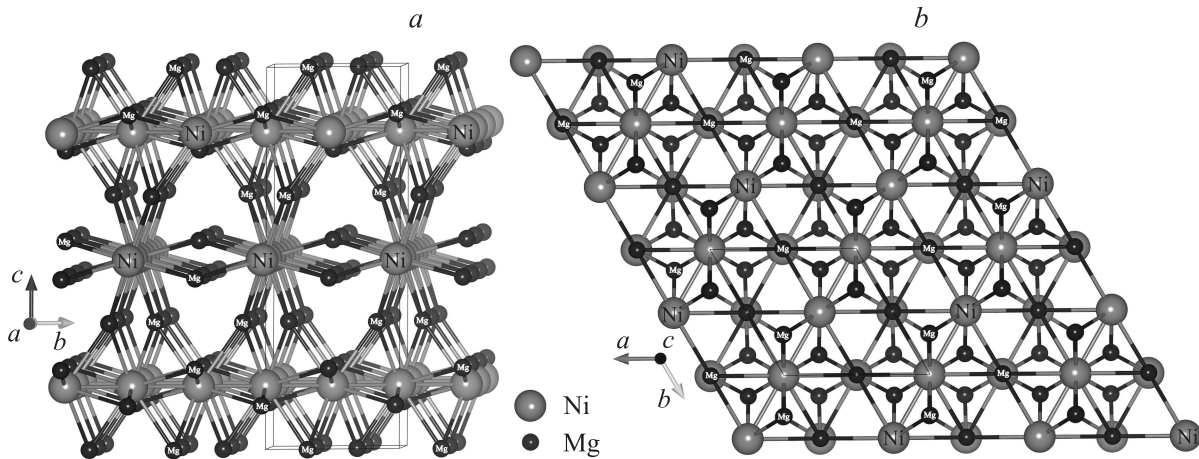


Рис. 1. Атомная структура интерметаллида Mg_2Ni : a — вид со стороны направления $[100]$, b — с направления $[001]$.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки Mg_2Ni (Å)

Лит. ссылка	a	b	c
Настоящая работа [10]	5.125	5.125	13.026
	5.205	5.205	13.236

Таблица 2. Значения энергий образования (E) соединений на один атом водорода и расстояний $Ni-H$ (d_{Ni-H}) в зависимости от его сорбционного положения в суперъячейке Mg_2Ni

Положение водорода	E , eV	d_{Ni-H} , Å
1 _{vol}	0.371	1.512
2 _{vol}	-0.109	1.582
3 _{vol}	-0.104	1.584
4 _{vol}	0.406	1.498
5 _{vol}	0.601	1.825

цепочки имеют одинаковое направление, а в соседних слоях они развернуты на 60° друг относительно друга. Каждый атом Ni окружен восьмью атомами Mg , расположенными от него на расстоянии ~ 2.638 Å, при этом все магнии являются мостиковыми, поскольку связаны одновременно с двумя соседними атомами никеля в ряду.

Наиболее выгодные сорбционные положения водорода в объеме Mg_2Ni , вероятно, будут локализовываться возле Ni , как в гидриде Mg_2NiH_4 . Данное предположение было проверено с помощью суперъячейки $3 \times 3 \times 1$ Mg_2Ni ($Mg_{108}Ni_{54}$) посредством расчета энергии связи атомов H в разных позициях (рис. 2, табл. 2). Полученные значения позволяют сделать вывод о том, что водород в случае малых концентраций будет стремиться занимать наиболее выгодные по энергии положения 2_{vol} и 3_{vol} . В данных позициях атомы H являются мостиковы-

ми, поскольку находятся на одинаковых расстояниях от двух соседних атомов Ni , что в свою очередь усиливает связывание атомарного водорода. Сами положения 2_{vol} и 3_{vol} достаточно близки с точки зрения геометрии комплекса, отличаясь друг от друга расположением атомов H по отношению к одному из близлежащих атомов магния и никеля других атомных слоев. В позиции 2_{vol} водород находится ближе к одному из атомов Mg , окружающих Ni , в сравнении с конфигурацией 3_{vol} . Данное взаимодействие может являться причиной большей стабильности конфигурации 2_{vol} . Необходимо отметить, что заполнение подобных положений вокруг одного атома никеля (2_{vol} и 3_{vol}) приводит к образованию комплекса NiH_4 , имеющего тетраэдрическую конфигурацию.

Значение длины связи $Ni-H$ в НТ-фазе Mg_2NiH_4 , полученное в результате экспериментальной работы [27],

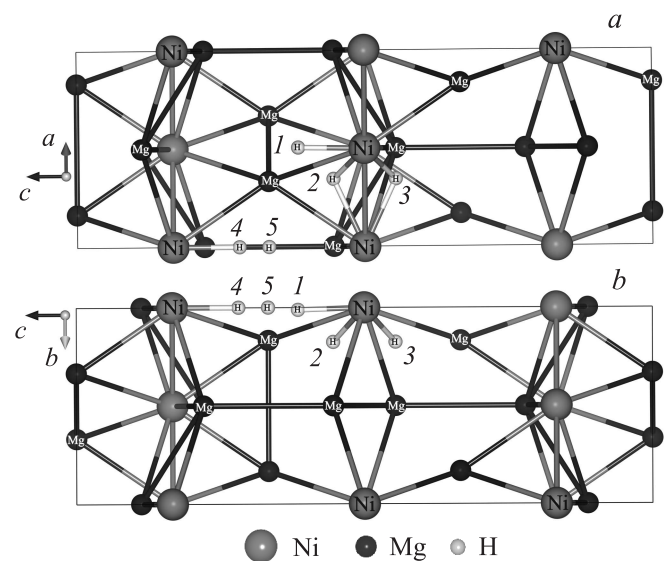


Рис. 2. Сорбционные положения атома водорода в интерметаллиде Mg_2Ni : a — вид со стороны направления $[010]$, b — с направления $[100]$.

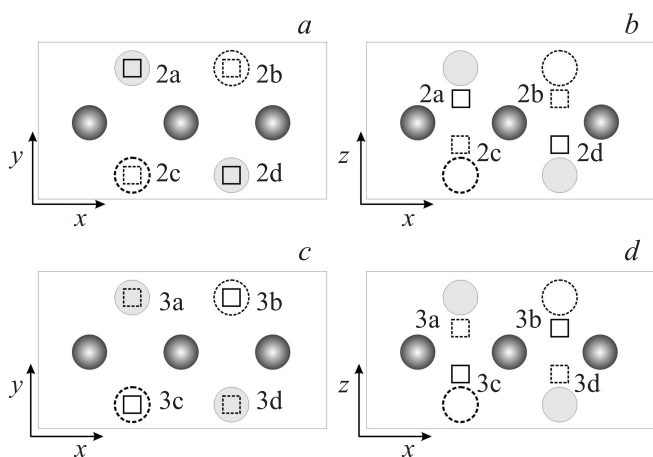


Рис. 3. Схема сорбционных положений атома водорода в $\text{Mg}_{108}\text{Ni}_{54}\text{H}_2$; *a* — вид со стороны направления $[001]$, для положения 2, *b* — вид с направления $[010]$ для положения 2, *c* — вид со стороны направления $[001]$ для положения 3, *d* — вид с направления $[010]$ для положения 3 (серые сферы соответствуют атомам Ni, квадраты — атомам H, круги — атомам Mg; пунктирной линией обозначены атомы слоя, расположенного под слоем никеля, сплошной линией — над слоем никеля).

находится в интервале 1.519–1.572 Å, в результате теоретической [11] — в интервале 1.537–1.579 Å. В результате оптимизации геометрии в положениях 2_{vol} и 3_{vol} нами найдены близкие значения (табл. 2). В остальных трех положениях (1_{vol} , 4_{vol} , 5_{vol}) после оптимизации атом водорода находится либо слишком близко к атому никеля, либо слишком далеко, что негативно сказывается на энергетике системы. Данный факт можно объяснить наличием сил (отталкивания/притяжения), действующих на атом H со стороны атомов Mg или Ni, расположенных в других слоях решетки. Таким образом, можно заключить, что вышеуказанные положения будут являться метастабильными и не оказывать существенного влияния на распределение водорода в системе.

Для более детального изучения процессов, происходящих внутри интерметаллического соединения Mg_2Ni по мере его полного заполнения водородом, были рассмотрены структуры с двумя и четырьмя атомами H, расположенными в наиболее выгодных положениях 2_{vol} и 3_{vol} (табл. 3, рис. 3). В случае двух H в системе все рассмотренные состояния стабильны по энергии, за исключением варианта расположения (2d, 3d), в котором атомы водорода наиболее близко расположены друг к другу на расстоянии 1.776 Å. Аналогично высокой по энергии оказалась конфигурация (2b, 3d) (расстояние H–H — 1.811 Å). Наиболее выгодной энергетически оказалась структура (2a, 2c) в которой атомы водорода занимают инвертированные мостиковые положения относительно связи двух атомов никелевой цепочки. Ввиду того, что они оба находятся в положениях 2_{vol} , данное состояние также стабилизируется энергией

кулоновского притяжения к атомам Mg, окружающим цепочку из Ni. Так как в данной конфигурации энергия образования существенно ниже аналогичной величины для одиночного атома водорода, можно сделать вывод о предпочтительности образования парных комплексов при достаточной для этого концентрации сорбированного водорода. Поскольку в результате расчетов показано, что и остальные структуры являются стабильными, то, вероятно, они будут возникать как промежуточные состояния в процессе миграции водорода при увеличении его концентрации. При этом в выгодных по энергии системах $\text{Mg}_{108}\text{Ni}_{54}\text{H}_2$ величины валентных углов H–Ni–H достаточно близки как к экспериментальным данным (103.4 и 119.3°) [28], так и полученным ранее теоретическим значениям (107.8 и 111.3°) [11] для гидрида Mg_2NiH_4 .

Для структуры с четырьмя сорбированными атомами водорода рассчитывались три конфигурации, в которых они были достаточно удалены друг от друга и максимально приближены к тетраэдрическому расположению (табл. 3). Следует обратить внимание на то, что энергия образования рассматриваемых систем $\text{Mg}_{108}\text{Ni}_{54}\text{H}_4$ существенно зависит от структуры системы. Например, несмотря на энергетическую стабильность положений (3a, 3d), (3a, 3b) и (3b, 3d) в случае двух атомов H, структура $\text{Mg}_{108}\text{Ni}_{54}\text{H}_4$, в которой водород находится одновременно в положениях (3a, 3b, 3c, 3d) является неустойчивой. Это можно объяснить тем, что в ходе оптимизации геометрии некоторые атомы H сблизлись на небольшие расстояния (1.82–1.86 Å). При этом величины углов H–Ni–H приняли значения далекие от оптимальных. Аналогичная ситуация наблюдается и для расположения (2a, 2d, 3c, 3b). Наиболее выгодной энергетически из рассчитанных конфигураций является (2a, 2b, 2c, 2d), в случае которой дополнительная устой-

Таблица 3. Значения энергий образования (E) соединений на один атом водорода, расстояний Ni–H ($d_{\text{Ni-H}}$) и валентных углов H–Ni–H (φ) в зависимости от положений сорбции двух и четырех атомов водорода в суперъячейке Mg_2Ni

Положения водорода	E , eV	$d_{\text{Ni-H}}$, Å	φ , °
2a,2c	–0.714	2.057	77.5, 78.0
2c,2b	–0.177	3.082	153.2
2c,2d	–0.182	2.694	115.5
3a,3b	–0.185	2.639	111.9
3a,3d	–0.453	2.744	119.0
2d,3d	0.028	1.776	64.8, 64.9
3b,3d	–0.138	2.083	78.6, 78.8
2b,3d	–0.002	1.810	66.8, 66.9
2c,3d	–0.185	2.653	111.9
2c,3b	–0.178	3.123	159.3
2a,2b,2c,2d	–0.148	2.110, 2.656	148.3, 108.4, 80.3
3a,3b,3c,3d	0.074	1.817, 2.665	154.2, 115.9, 69.9
2a,2d,3c,3b	0.009	1.8652, 2.5744	154.1, 105.3, 61.6

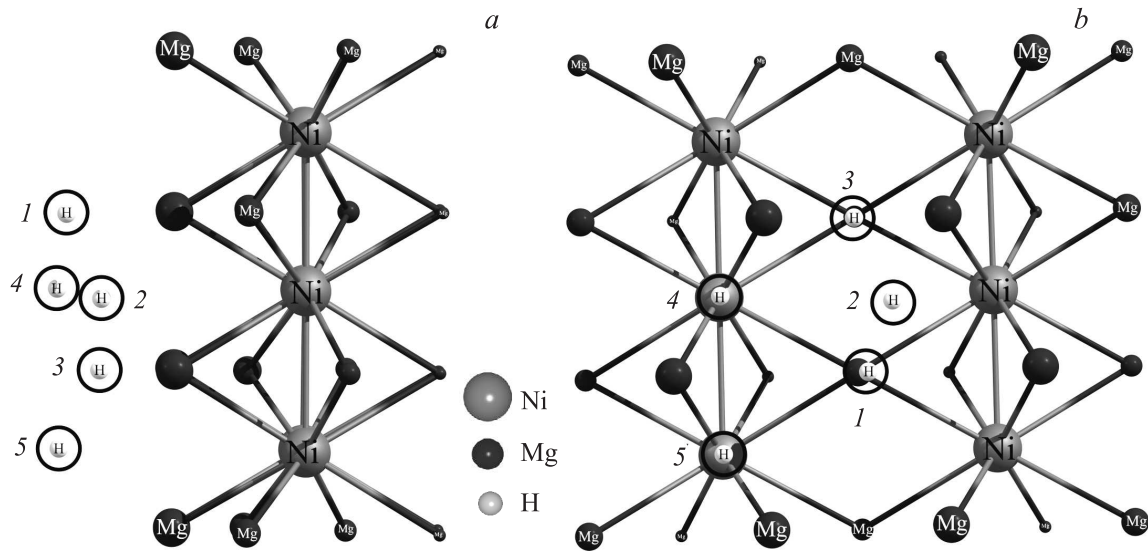


Рис. 4. Сорбционные положения атома водорода на поверхности интерметаллида Mg_2Ni : *a* — вид со стороны направления $[100]$, *b* — с направления $[001]$.

чивость обусловлена стабилизирующим действием атомов магния (выше упоминалось, что в положениях 2_{vol} атомы H находятся близко к Mg).

Далее был проанализирован процесс диффузии атомарного водорода в Mg_2Ni в пределе малой концентрации, которая присутствует в материале на начальном этапе гидрирования интерметаллида.

Было рассмотрено несколько возможных путей миграции одиночного атома H в суперъячейке $Mg_{108}Ni_{54}$ (табл. 4). В первом типе переходов моделировался перескок водорода возле одного атома Ni между различными неэквивалентными положениями ($4_{vol}-3_{vol}$ и $1_{vol}-3_{vol}$). Во втором типе рассматривалось движение атома H между наиболее выгодными положениями, при этом в одном случае он двигался с одной стороны никелевой плоскости на другую сторону ($3a-2a$), в другом — в данной плоскости, пересекая цепочку атомов никеля, в третьем — вдоль этой цепочки ($3b-2a$). В третьем типе переходов перемещение водорода осуществлялось между положениями 3_{vol} , расположенными возле атомов Ni раз-

личных слоев ($3_{vol_Ni1\ layer}-3_{vol_Ni2\ layer}$). В последнем случае следует отметить, что миграция атома водорода между наиболее выгодными положениями 2_{vol} разных плоскостей затруднена, так как в этом случае на пути перемещения находится атом Mg. Поэтому для установления возможности миграции одиночного атома между различными плоскостями рассматривалось его движение посредством последовательного перехода через несколько возможных промежуточных состояний (предполагаемые варианты путей реакции через набор конфигураций: $2_{vol}-3_{vol}-4_{vol}-3_{vol}-2_{vol}$; $2_{vol}-3_{vol}-1_{vol}-3_{vol}-2_{vol}$; $2_{vol}-3_{vol}-3_{vol}-2_{vol}$).

Согласно проведенным расчетам, величины потенциальных барьеров миграции одиночного атома водорода в объеме Mg_2Ni невелики. Наибольшее значение ($\sim 0.6\ eV$) имеют те из них, которые соответствуют переходам из наиболее выгодного состояния 3_{vol} в более высокие по энергии положения 4_{vol} или 1_{vol} . Однако при рассмотрении диффузии водорода в материале эти состояния могут быть исключены из траектории движения одиночного атома водорода, поскольку они не являются ключевыми положениями в пути миграции ($2_{vol}-3_{vol}-3_{vol}-2_{vol}$). Таким образом, наиболее важными являются переходы вдоль цепочки атомов никеля или между цепочками, для которых высота потенциальных барьеров не превышает $0.33\ eV$. В связи с низким значением данной величины можно предположить, что одиночный атом водорода будет свободно перемещаться в объеме Mg_2Ni .

Таблица 4. Значения потенциальных барьеров переходов (eV) атома водорода в объеме суперъячейки Mg_2Ni в зависимости от пути его миграции

Начальное и конечное положения водорода	Прямое направление	Обратное направление
$4_{vol}-3_{vol}$	0.08	0.59
$1_{vol}-3_{vol}$	0.03	0.51
$3a-2a$	0.02	0.03
$3a-2c$	0.05	0.05
$3b-2a$	0.33	0.33
$3_{vol_Ni1\ layer}-3_{vol_Ni2\ layer}$	0.31	0.31

Следующим шагом исследования стало моделирование поведения одиночного атома водорода на поверхности Mg_2Ni (пластина $Mg_{126}Ni_{54}$ (001)) и в приповерхностных слоях (рис. 4). Положения 4_{surf} и 5_{surf} отличаются тем, что расположены над неэквивалентны-

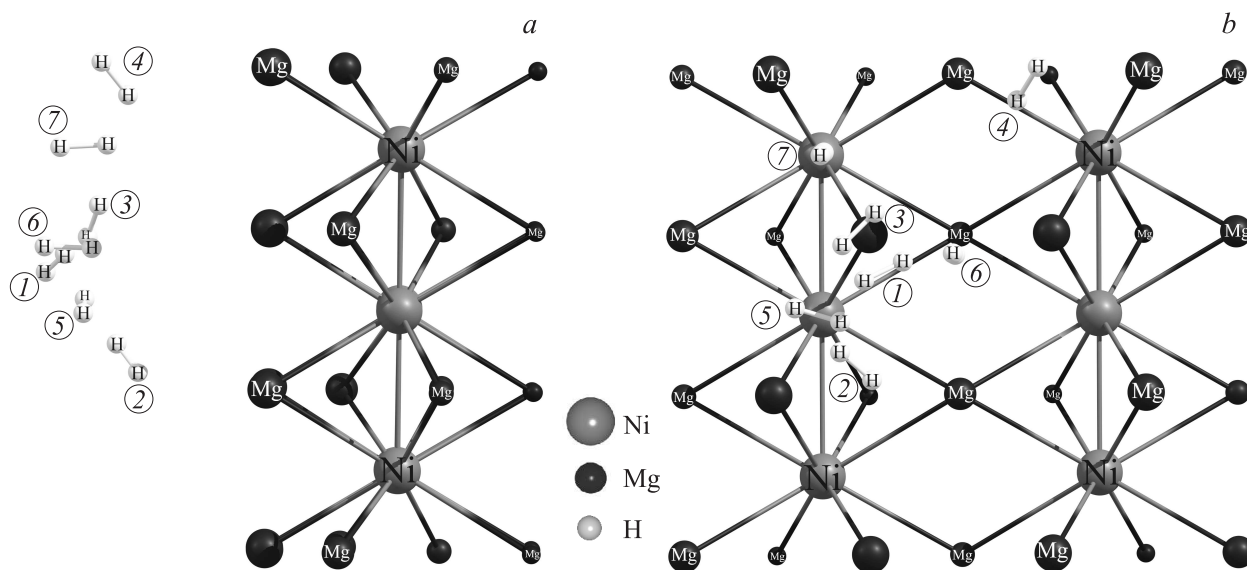


Рис. 5. Сорбционные положения молекулы водорода на поверхности Mg_2Ni : *a* — вид со стороны направления $[100]$, *b* — с направления $[001]$.

ми атомами никеля, 1_{surf} соответствует положению над вторым слоем магния, 3_{surf} — над третьим. Также проводились расчеты и при другом начальном расположении атомов водорода на поверхности, однако в процессе оптимизации геометрии они перемещались в какие-либо из позиций, указанных на рис. 4. Согласно полученным результатам, наиболее выгодным сорбционным положением оказалось 3_{surf} (табл. 5).

Следует отметить, что позиция 2_{vol} в объеме Mg_2Ni в случае, когда водород располагается возле атомов никеля, находящихся ближе к поверхности, становится более стабильной по сравнению с аналогичным состоянием в объеме материала (-0.415 и -0.109 eV соответственно). Данное расположение также выгоднее, чем положение 3_{surf} . Следовательно, возможен переход водорода с поверхности в приповерхностные слои.

Для проверки данного предположения были промоделированы переходы атома H по поверхности (001) и в приповерхностные слои. Как видно из табл. 6,

Таблица 5. Значения энергий образования (E) соединений на один атом водорода и расстояний Mg–H (d_{Mg-H}) в зависимости от его сорбционных положений на поверхности и приповерхностном слое пластины $Mg_{126}Ni_{54}$ (001)

Положение водорода	E , eV	d_{Mg-H} , Å
1_{surf}	0.398	1.928
2_{surf}	-0.069	1.911
3_{surf}	-0.315	1.878
4_{surf}	-0.199	1.896
5_{surf}	-0.188	1.898
2_{vol}	-0.415	1.604

Таблица 6. Значения потенциальных барьеров переходов (eV) атома водорода по поверхности и в приповерхностные слои пластины $Mg_{126}Ni_{54}$ (001) в зависимости от пути его миграции

Начальное и конечное положения водорода	Прямое направление	Обратное направление
$2_{surf} \rightarrow 3_{surf}$	0.00	0.24
$2_{surf} \rightarrow 4_{surf}$	0.08	0.21
$2_{surf} \rightarrow 5_{surf}$	0.03	0.17
$3_{surf} \rightarrow 5_{surf}$	0.47	0.35
$2_{surf} \rightarrow 2_{vol}$	0.3	0.65
$5_{surf} \rightarrow 2_{vol}$	0.29	0.53

потенциальные барьеры данных переходов невелики. Наибольший из них составляет 0.47 eV. Следовательно, атом водорода практически свободно перемещается по поверхности материала. Продвижение водорода в объем также не осложнено, о чем свидетельствуют низкие потенциальные барьеры переходов $2_{surf} \rightarrow 2_{vol}$ и $5_{surf} \rightarrow 2_{vol}$ (~ 0.3 eV). При этом в прямом направлении они значительно ниже, чем в обратном направлении (0.65 и 0.53 eV соответственно). Таким образом, в случае диссоциации молекул H_2 на поверхности (001) Mg_2Ni должна происходить миграция атомов H в объем интерметаллида.

Очередным этапом работы стало рассмотрение процесса сорбции молекулы водорода на поверхности (001) интерметаллида (рис. 5). Моделирование проводилось на вышеописанной пластине $Mg_{126}Ni_{54}$. В табл. 7 приведены результаты расчетов энергии образования и геометрических характеристик полученных соединений для случаев наиболее выгодного положения H_2 . В слу-

Таблица 7. Значения энергий образования (E) соединений на один атом водорода, расстояний (d) от молекулы H_2 до поверхности пластины $Mg_{126}Ni_{54}$ (001) и расстояний $H-N$ d_{H-N} внутри данной молекулы в зависимости от ее сорбционных положений на указанной поверхности

Положение молекулы водорода		E , eV	d , Å	d_{H-N} , Å
Горизонтальное	1 _{mol}	-0.073	3.262	0.752
	2 _{mol}	-0.025	2.073	0.759
	3 _{mol}	-0.061	2.736	0.755
	4 _{mol}	-0.043	2.294	0.756
	5 _{mol}	-0.023	2.211	0.761
Вертикальное	6 _{mol}	-0.069	2.826	0.756
	7 _{mol}	-0.067	2.626	0.756

Таблица 8. Значения потенциальных барьеров (eV) диссоциативной сорбции (ДС) и ассоциативной десорбции (АД) молекулы H_2 в зависимости от пути ее миграции

Начальное положение молекулы H_2 —конечные положения атомов Н	ДС	АД
3 _{mol} —2 _{surf} , 4 _{surf}	1.09	1.30
4 _{mol} —2 _{surf} , 5 _{surf}	0.43	0.84
5 _{mol} —2 _{surf} , 2 _{surf}	0.92	1.00
6 _{mol} —4 _{surf} , 3 _{surf}	0.67	1.11
6 _{mol} —4 _{surf} , 3 _{surf}	0.87	1.30
1 _{mol} —4 _{surf} , 3 _{surf}	0.71	1.14

чаях иного расположения молекула водорода в процессе оптимизации геометрии либо переходила в данные положения, либо расщеплялась на атомы, энергия связи которых с поверхностью интерметаллида оказывалась положительной. Относительно небольшие величины энергии образования (несколько сотых eV), удаленность H_2 от близлежащих атомов поверхности, незначительные изменения длины связи $H-N$ в сравнении с равновесным расстоянием в молекуле газа (0.742 Å) свидетельствуют о ван-дер-ваальсовой природе молекулярной сорбции и отсутствию в данной системе преддиссоциированного комплекса. Вследствие этого молекулы водорода должны относительно свободно перемещаться по поверхности интерметаллида, поэтому дальнейший процесс их диссоциации может проходить из любого сорбционного положения.

На заключительном этапе работы были исследованы различные пути диссоциации молекулы H_2 при ее приближении к поверхности Mg_2Ni (001). Данные процессы рассматривались как переходы из какого-либо стабильного состояния молекулы водорода на поверхности в пару близлежащих стабильных атомарных положений.

Величины потенциальных барьеров распада H_2 из различных положений на поверхности Mg_2Ni (001) (табл. 8) меньше аналогичных в случае чистого магния (который согласно работе [27] составляет 1.27 eV).

В данном случае при диссоциации из сорбционного молекулярного положения 4_{mol} в положения атомов 2_{surf} и 5_{surf} барьер составляет 0.43 eV. Из этого следует, что молекулы водорода, перемещаясь по поверхности из одного сорбционного молекулярного положения в другое, будут оказываться в наиболее выгодных для диссоциации ситуациях. Таким образом, использование интерметаллида Mg_2Ni , например, в композитных магниевых материалах, позволит существенно улучшить кинетику сорбции водорода. Однако барьеры его десорбции с поверхности являются при этом достаточно высокими (0.84–1.30 eV), замедляя скорость данного процесса. Поэтому для улучшения кинетики десорбции молекул водорода требуется дальнейшая модификация поверхности магниевых материалов.

4. Заключение

С помощью DFT-расчетов нами были определены наиболее выгодные положения адсорбции атомов водорода в объемном интерметаллиде Mg_2Ni . Были вычислены их энергии связывания внутри набора рассматриваемых систем Mg_2NiH_x . Исследование процесса диффузии одиночных атомов водорода в объеме Mg_2Ni показало, что потенциальные барьеры миграции очень малы, что свидетельствует о возможности свободного перемещения данных атомов в интерметаллиде. При моделировании сорбционных процессов на поверхности (001) установлено, что на начальном этапе заполнения водородом (в случае малой концентрации) процесс диссоциативной хемосорбции с последующей миграцией атомов водорода в приповерхностные слои материала осуществляется достаточно легко. Однако десорбция с поверхности интерметаллида затруднена. С учетом термодинамических и кинетических факторов можно сделать вывод о перспективности использования данного интерметаллида в качестве материала для хранения водорода в случае модификации поверхности, облегчающей десорбцию водорода.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ Лаборатории параллельных информационных технологий (система СКИФ МГУ „Чебышев“) [28] за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

Список литературы

- [1] G.J. Sandrock. *J. Alloys Compnd.* **293–295**, 877 (1999).
- [2] К.Н. Семенов, В.Н. Вербейский, А.В. Кочуков. Докл. АН СССР **258**, 362 (1981).
- [3] В.Н. Вербейский, С.В. Митрохин. *Альтернативная энергетика и экология* **10**, 41 (2005).
- [4] E. Ronnebro, D. Noréus. *J. Alloys Compd.* **228**, 115 (2004).

- [5] P. Dantzer. Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals III. Springer, Berlin **73**, 279 (1997).
- [6] M. Gupta, L. Shlapbach. Topics in Applied Physics, Hydrogen in Intermetallic Compounds. Springer, Berlin **63**, 139 (1988).
- [7] J.J. Reilly, R.H. Wiswall. Inorg. Chem. **7**, 2254 (1968).
- [8] K. Yvon, J. Schefer, F. Stucki. Inorg. Chem. **20**, 2776 (1981).
- [9] M. Gupta, Esther Belin. J. Less-Common Met. **103**, 389 (1984).
- [10] P. Zolliker, K. Yvon, J.D. Jorgensen, F. Rotella. Inorg. Chem. **25**, 3590 (1986).
- [11] W.R. Myers, L-W. Wang, T.J. Richardson, M.D. Rubin. J. Appl. Phys. **91**, 4879 (2002).
- [12] U. Haussermann, H. Blomqvist, D. Noreus. Inorg. Chem. **41**, 3684 (2002).
- [13] P.V. Jasen, E.A. González, G. Brizuela, O.A. Nagel, G.A. González, A. Juan. Hydrogen Energy **32**, 4943 (2007).
- [14] J. Zhang, D.W. Zhou, L.P. He. J. Phys. Chem. Solids **70**, 32 (2009).
- [15] A. Zütte. Mater. Today **9**, 24 (2003).
- [16] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [17] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **49**, 14 251 (1994).
- [18] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 11 169 (1996).
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [20] W. Kohn. Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [21] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, 17 953 (1994).
- [22] G. Kresse, J. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [23] S. Grimme. J. Comp. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [24] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson. J. Chem. Phys. **113**, 9901 (2000).
- [25] G. Henkelman, H. Jónsson. J. Chem. Phys. **113**, 9978 (2000).
- [24] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [25] J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, A. Mikou. Mater. Res. Bull. **19**, 895 (1984).
- [26] K. Yvon. Chimia **10**, 613 (1998).
- [27] А.С. Федоров, М.В. Сержантова, А.А. Кузубов. ЖЭТФ, **134**, 1, 156 (2008).
- [28] В.В. Воеводин, С.А. Жуматий, С.И. Соболев, А. Антонов, П. Брызгалов, Д. Никитенко, К. Стефанов. Практика суперкомпьютера „Ломоносов“. Открытые системы. М. (2012). С. 7.