

Водород в аппроксиманте i -TiZrHf: энергетическое состояние, заряд и диффузия

© М.П. Белов*, Э.И. Исаев*,**, Ю.Х. Векилов*

* Московский институт стали и сплавов (Технологический университет), Москва, Россия

** Университет г. Линчепинга, Линчепинг, Швеция

E-mail: eyvaz_isaev@yahoo.com, isaev@ifm.liu.se

(Поступила в Редакцию 13 июля 2009 г.)

На основе теории функционала электронной плотности и *ab initio* псевдопотенциалов получена энергия растворения водорода в различных тетрапорах 1/1 аппроксиманты икосаэдрического квазикристалла TiZrHf. При низких и высоких степенях загрузки TiZrHf водородом рассчитаны заряды атомов, входящих в систему, и порядок связи по Майеру для всевозможных пар $M-M$ и $M-H$. Произведена численная оценка коэффициента диффузии одиночного атома водорода в исследуемой системе.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (гранты № 10-02-01410, 10-02-00194), Королевскую Шведскую академию наук, Шведский фонд стратегических исследований (программа MS2E) и Фонд Горана Густаффсона за финансовую поддержку.

1. Введение

Проблема создания твердотельных накопителей водорода является одной из важных задач физического материаловедения. В середине 90-х годов было обнаружено, что квазикристаллическая фаза Ti-Zr-Ni может абсорбировать и десорбировать значительное количество водорода (до 2.5 wt.%) с достаточно высокой скоростью [1–3]. Дальнейшие исследования [4] показали, что $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ способен накапливать до трех атомов водорода на один атом металла ($H/M = 3$), что соответствует 4 wt.%, при давлениях порядка 6–13 atm. При этом помимо тетраэдрических пор атомы водорода могут занимать позиции в пустотах, образующихся при склеивании кластеров бергмановского типа. Десорбция водорода при степени загрузки $H/M = 3-1.5$ происходит при температурах ниже 200°C, что существенно ниже чем, например, для сплава TiFe, где гидрирование осуществляется при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ и давлении 65 atm. [5]. В работах [1,2] были получены данные об абсорбции водорода в i -(TiZrNi) из газовой среды в интервале давлений 5–40 atm и было сделано предположение, что такое высокое давление необходимо для преодоления высокого энергетического барьера на поверхности квазикристаллического сплава, вызванного наличием оксидов. Негативное влияние поверхностных оксидов устраняется нанесением на поверхность квазикристалла тонкого слоя палладия ($\sim 200 \text{ \AA}$) [6], который защищает образец от окисления и служит катализатором реакции диссоциации молекул водорода — при этом давление абсорбции снижается до 1 atm. Эксперименты по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) показали, что атомы водорода в i -(TiZrNi) предпочтительно располагаются в тетрапорах, вершины которых не содержат атомов Ni [7]. В работе [8] на основании экспериментальных данных по дифракции рентгеновских лучей и рас-

сеянию нейтронов были определены предпочтительные для внедрения водорода типы тетрапор, что подтвердило данные по ЯМР. В [9,10] были исследованы локальные искажения, вызванные процессом наводороживания как в икосаэдрической квазикристаллической фазе Ti-Zr-Ni, так и в ее 1/1 аппроксиманте, а также в 3/2 аппроксиманте Ti-Hf-Ni. В результате этого искажения увеличиваются межатомные расстояния всевозможных пар $M-M$, за исключением пар Zr-Ni и Hf-Ni, для которых межатомное расстояние уменьшается. Возможно, что такое поведение межатомного расстояния в парах $M-Ni$ в TiZrNi приводит к ограничению числа циклов загрузки/выгрузки квазикристалла водородом.

Как отмечено выше, наряду с квазикристаллами их рациональные аппроксиманты также являются хорошими поглотителями водорода. Структура 1/1 аппроксиманты бергмановского типа (W -фаза) икосаэдрического TiZrNi основана на бергмановском кластере, является периодической и близка по составу и мотиву укладки атомов к икосаэдрическому квазикристаллу [11,12]. Бергмановский кластер состоит из малого и большого икосаэдра. Малый (внутренний) икосаэдр составлен из 12 атомов Ti и содержит в центре один атом Ni. Большой (внешний) икосаэдр сформирован 12 атомами Ni, расположенными прямо над вершинами малого икосаэдра. Построение кластера завершают 20 атомов Zr, лежащих на гранях внешнего икосаэдра. Кристаллическая решетка W -TiZrNi получается размещением в узлах объемно центрированной кубической структуры бергмановских кластеров и „склеиванием“ их дополнительными 36 атомами. Из них 24 атома Ti формируют шестиугольники, которые отделяют собой бергмановские кластеры вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, и 12 атомами Ti и Zr формируют ромбы, разделяющие бергмановские кластеры вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ [8].

Возможность квазикристалла абсорбировать водород и легко десорбировать его определяется атомной структурой квазикристаллического объекта и зарядовым состоянием атомов в квазикристалле. Заряд атомов водорода в 1/1 аппроксиманте икосаэдрического сплава TiZrNi исследовался в работе [13], где был сделан вывод о слабой заряженности водорода. В настоящей работе методом функционала электронной плотности проведено исследование 1/1 аппроксиманты i -(TiZrHf), которая имеет такую же структуру, как 1/1 аппроксиманта i -(TiZrNi), но с заменой атомов Ni на гафний (Hf). Изучен заряд всех атомов, входящих в структуру аппроксиманты, в процессе ее загрузки водородом. Исследованы энергетика растворения водорода в тетраэдрических порах, сформированных с участием разных металлических атомов, образующих аппроксиманту, и особенности химической связи H–H, M–H и M–M в этой аппроксиманте.

2. Детали расчетов

Энергия растворения водорода в различных типах тетрапор и траектория движения атома водорода в W -TiZrHf были рассчитаны при помощи пакета программ CPMD [14], основанного на теории функционала электронной плотности и *ab initio* молекулярной динамике Кара–Паринелло [15]. Для описания электрон-ионного взаимодействия использовались „дуальные“ псевдопотенциалы Гоздеккера–Тетера–Хуттера [16] с локальным обменно-корреляционным функционалом [17,18]. Расчет проведен в базисе плоских волн с энергией обрезания 80 Ry и интегрированием в точке Γ ; сходимости по энергии порядка 1 meV.

Атом водорода помещался в тетрапору определенного типа, и его позиция была определена таким образом, чтобы сила, действующая на атом водорода, не превышала по абсолютной величине $10 \text{ meV}/\text{\AA}$. Энергия растворения водорода определялась по формуле $E = E(\text{TiZrHf} + \text{H}) - E(\text{TiZrHf}) - 0.5 \cdot E(\text{H}_2)$. При этом позиция атома водорода оптимизировалась, а позиции металлических атомов были зафиксированы. Для оценки коэффициента диффузии атома водорода в аппроксиманте была использована траектория движения водорода за заданный интервал времени. В наших расчетах время движения t составило 10 ps с шагом по времени 1 fs для интегрирования уравнений движения. Оценка коэффициента диффузии проведена по формуле Эйнштейна–Смолуховского ($D = \Delta R^2/6t$).

Для определения заряда q_A каждого атома исследуемой системы использовался метод Малликена [19]. Полученная при решении системы уравнений Кона–Шэма зарядовая плотность раскладывалась по орбиталам $q_A = Z_A - \sum_{\alpha \in A} (PS)_{\alpha\alpha}$, где Z_A — заряд ядра атома A , P и S — матрицы зарядовой плотности и перекрытия соответственно. Связь атома A с атомом B исследовалась в терминах порядка связи по Майеру [20]

$$\beta_{AB} = \sum_i^A \sum_j^B (PS)_{ij} (PS)_{ji},$$

который характеризует степень ковалентности связи для пары атомов: большее значение порядка связи соответствует большей степени ковалентности связи между атомами.

Энергетический барьер, который преодолевает атом водорода, переходя из одной тетрапоры в соседнюю, рассчитывался методом восхождения, реализованным в пакете программ Quantum Espresso [21]. В расчете использован ультрамягкий псевдопотенциал Вандерbiltта [22]. Для учета обменно-корреляционных эффектов применено приближение обобщенного градиента в параметризации Пердью–Бурке–Эрнзерхофа [23]. Энергия обрезания плоских волн составляла 40 Ry, интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлено в точке Γ . Точность по энергии достигала 1 meV. Начальное и конечное положения атома водорода в рассматриваемых тетрапорах были оптимизированы для минимизации полной энергии системы.

3. Результаты и обсуждение

Результаты наших расчетов позволяют судить об энергетике процесса наводороживания квазикристалла. Энергия растворения водорода в различных типах тетрапор в W -TiZrHf представлена в таблице. Отметим, что энергии растворения водорода во всех рассмотренных тетрапорах отрицательные, т.е. водороду энергетически выгодно находиться в этих тетрапорах. В отличие от квазикристалла TiZrNi, где энергетически наиболее выгодно растворение водорода в тетраэдре $H1$, в W -TiZrHf таким тетраэдром является $H13$ (здесь и далее мы следуем обозначениям, принятым в [8] для тетрапор), образованный тремя атомами Ti и одним атомом Zr (Ti3Zr1), где величина энергии растворения около -1.0 eV . Далее следует тетрапора $H19$, образованная двумя атомами Ti и атомами Zr и Hf, для которой энергия растворения водорода почти -0.8 eV . Для других тетрапор, образованных двумя атомами Ti и двумя атомами Zr, энергия растворения от -0.6 до -0.7 eV . Для сравнения

Энергия растворения водорода в W -TiZrHf в зависимости от типа тетрапор (для удобства сравнения с результатами работы [8] мы использовали принятые в ней обозначения тетрапор)

Тип тетрапор	Атомы в вершинах тетрапор	Энергия растворения, eV
H_{13}	3Ti, Zr	-1.023
H_{19}	2Ti, Zr, Hf	-0.801
H_2	2Ti, 2Zr	-0.733
H_6	2Ti, 2Zr	-0.705
H_{10}	2Ti, 2Zr	-0.691
H_1	2Ti, 2Zr	-0.67
H_9	Ti, 2Zr, Hf	-0.649
H_4	2Ti, 2Zr	-0.6

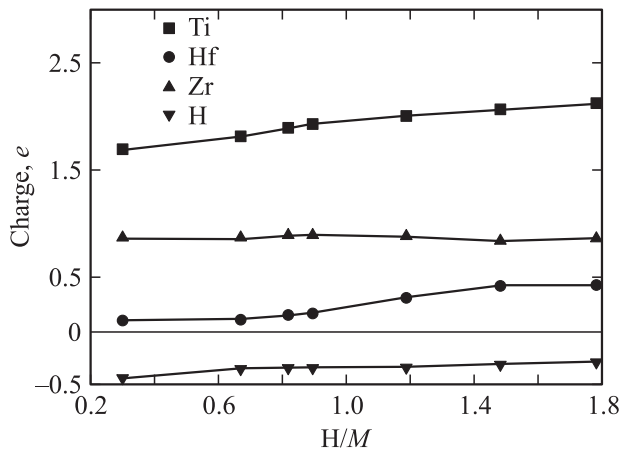


Рис. 1. Тенденция изменения заряда атомов *W*-TiZrHf в зависимости от степени наводороживания H/M .

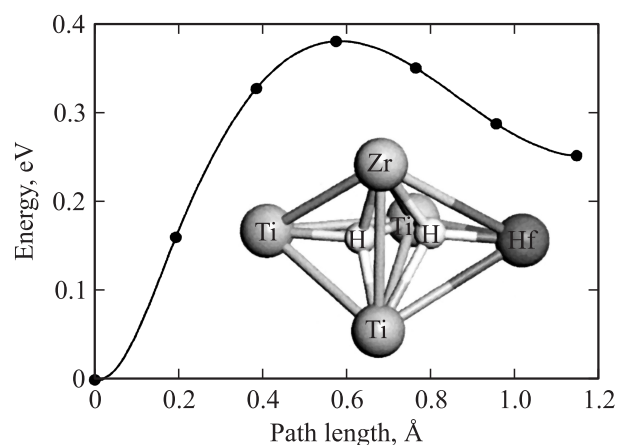


Рис. 2. Потенциальный барьер для перехода водорода из (Ti3, Zr)-тетраэдра ($H13$) в (Ti2, Zr, Hf)-тетраэдр ($H19$) в *W*-TiZrHf.

заметим, что энергия растворения водорода в аппроксиманте TiZrNi, определенная аналогичным методом [8], была около -0.84 eV для тетраэдра (2Ti, 2Zr), а для тетраэдра (3Ti, 1Zr) — около -0.65 eV. Как видим, порядок величин энергии растворения примерно тот же, и имеющиеся различия, скорее всего, связаны с различием в химическом составе, а именно с влиянием гафния.

Моделирование загрузки квазикристалла водородом происходило с учетом энергетически выгодных позиций, и тенденция изменения заряда атомов, составляющих систему, представлена на рис. 1. Как следует из рисунка, на начальной стадии загрузки водород достаточно заряжен ($-0.43e$), но уже при $H/M = 0.8$ его заряд равен $-0.3e$ и продолжает расти, т. е. водород становится более нейтральным. Поскольку при моделировании загрузки квазикристалла атомы водорода искусственно помещаются в наиболее энергетически выгодные позиции, водород сильнее связан на начальной стадии загрузки.

Это ведет к завышению заряженности атомов водорода по сравнению с экспериментальной ситуацией, где до таких мест водороду еще „нужно добраться“.

Диффузионные процессы в твердых телах чаще всего происходят по прыжковому механизму, для которого требуется энергия активации, необходимая для преодоления атомом энергетического барьера между пустой и занятой позициями. В наших расчетах энергия активации была получена из профиля энергетического барьера для перехода атома водорода из энергетически наиболее выгодной тетраэдра ($H13$) в ближайшую, энергетически менее выгодную тетраэдру ($H19$) (см. таблицу). Эти два тетраэдра имеют общую грань (барьер), образованную атомами Ti–Zr–Ti (рис. 2). Траектория, по которой атом водорода преодолевает барьер, переходя из низкоэнергетической поры ($H13$) в более высокоэнергетическую ($H19$), варьировалась в семи точках, включая начальное и конечное положения. Энергия активации прямого перехода (из положения $H13$ в позицию $H19$) составила около 0.38 eV, а для обратного перехода (из $H19$ в $H13$) энергия активации почти в 3 раза меньше, 0.13 eV (рис. 2).

Рассчитанный порядок связи по Майеру для атомов различного сорта приведен на рис. 3. Изображенные величины усреднены по числу соответствующих им пар атомов и носят скорее качественный характер, чем количественный. Некоторые отклонения от прямой линии для Hf–Hf связаны, скорее всего, с недостаточным числом базисных плоских волн, использованных в расчете. Можно заметить некоторое уменьшение порядка связи H–H, небольшое увеличение для Ti–H и Zr–H, при этом порядок связи для Hf–H почти постоянный, за исключением его уменьшения при степени загрузки $H/M = 0.8$. Это уменьшение, скорее всего, связано с численными ошибками в расчетах. Довольно заметно ослабляется связь Ti–Hf с увеличением H/M , но при этом происходит некоторое усиление связи Hf–Hf. Следует отметить, что порядок связи атомов водорода со всеми атомами металла имеет одинаковый порядок величин, и во всем

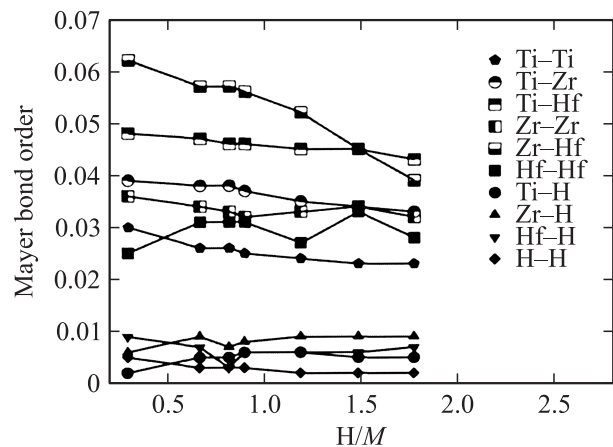


Рис. 3. Порядок связи по Майеру для пар M – M , M –H и H–H в *W*-TiZrHf.

интервале значений H/M водород связан с атомами металла гораздо слабее, чем атомы металла связаны между собой. Поэтому энергии растворения водорода в различных типах тетрапор близки по значению, и водород не отдает сильного предпочтения какому-либо атому металла при образовании связи.

Оценка значения коэффициента диффузии для атома водорода в W -TiZrHf при комнатной температуре по формуле Эйнштейна–Смолуховского дает величину $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Поскольку данные о диффузии водорода в TiZrHf отсутствуют, полученную величину можно сопоставить с экспериментальным значением $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ для объемных образцов i -(TiZrNi) [18], а также с рассчитанной величиной $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ для TiZrNi [13], что является косвенным свидетельством того, что водород в TiZrHf образует более слабые по сравнению со случаем TiZrNi связи с атомами металлов. Следует также отметить, что как коэффициент диффузии, так и энергетический барьер рассчитаны в присутствии одиночного атома водорода в аппроксиманте TiZrHf. Поэтому можно ожидать, что в реальных квазикристаллах эти величины будут модифицированы.

4. Заключение

Численными методами, основанными на теории функционала электронной плотности, определены энергии растворения водорода в тетрапорах в TiZrHf, зарядовое состояние атомов водорода по мере роста степени загрузки квазикристаллической аппроксиманты водородом, который становится более нейтральным при высоких степенях загрузки. Квазикристаллический TiZrHf в силу специфики химической связи между атомами должен быть гораздо устойчивее к цикличности загрузки/выгрузки его водородом, чем i -TiZrNi, и, следовательно, является более удобным объектом для хранения водорода.

Список литературы

- [1] A.M. Viano, R.M. Stroud, P.C. Gibbons, A.F. McDowell, M.S. Conradi, K.F. Kelton. *Phys. Rev. B* **51**, 12 026 (1995).
- [2] A.M. Viano, E.H. Majzoub, R.M. Stroud. *Phil. Mag. A* **78**, 131 (1998).
- [3] R.M. Stroud, A.M. Viano, P.C. Gibbons, K.F. Kelton. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2998 (1996).
- [4] K.F. Kelton, J.J. Hartzel, R.G. Hennig, V.T. Huett, A. Takasaki. *Phil. Mag.* **86**, 957 (2006).
- [5] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Jr. *Inorg. Chem.* **13**, 218 (1974).
- [6] J.Y. Kim, P.C. Gibbons, K.F. Kelton. *J. Alloys Comp.* **266**, 311 (1998).
- [7] K.R. Faust, D.W. Pfitsch, N.A. Stojanovich, A.F. McDowell, N.L. Adophi. *Phys. Rev. B* **62**, 11 444 (2000).
- [8] R.G. Hennig, E.H. Majzoub, K.F. Kelton. *Phys. Rev. B* **73**, 184 205 (2006).
- [9] A. Sadoc, E.H. Majzoub, V.T. Huett, K.F. Kelton. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 6413 (2002).
- [10] A. Sadoc, V.T. Huett, K.F. Kelton. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 7469 (2003).
- [11] R.G. Hennig, K.F. Kelton, A.E. Carlsson, C.L. Henley. *Phys. Rev. B* **67**, 134 202 (2003).
- [12] U. Mizutani, T. Takeuchi, H. Sato. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 767 (2002).
- [13] А.Ю. Морозов, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов. *ФТТ* **48**, 1537 (2006).
- [14] <http://www.cpmo.org/>. Copyright IBM Corp. (1990–2008). Copyright MPI für Festkörperforschung. Stuttgart (1997–2001).
- [15] R. Car, M. Parinello. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [16] S. Goedecker, J. Hutter, M. Teter. *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- [17] J.P. Pergew. *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [18] A.D. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [19] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [20] I. Mayer. *Int. J. Quantum Chem.* **29**, 477 (1986).
- [21] <http://www.quantum-espresso.org>.
- [22] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3685 (1996).