

01,02

Электронная структура и стабильность сложных гидридов Mg_2MN_x ($M = Fe, Co$)

© М.Г. Шеляпина¹, В.М. Пинюджанин², Н.Е. Скрыбина², В.С. Наубак³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

³ Physics Department, Institute for Energy Technology,
Kjeller, Norway

E-mail: shelyapina@nmr.phys.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2012 г.
В окончательной редакции 4 июня 2012 г.)

Представлены результаты теоретического исследования гидридов Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 , а также смешанного гидрида $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$, выполненные в рамках полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн. Показано, что частичное замещение атомов Fe атомами Co приводит к незначительному повышению стабильности гидрида, но не позволяет при этом повысить стабильность сплава. Высокая стабильность исследуемых гидридов объясняется сильной связью между атомами переходного металла и водорода.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (тема 11.37.141.2011) и Министерства образования Пермского края (соглашение С-26/211).

1. Введение

В настоящее время магний является одним из наиболее перспективных материалов для хранения водорода. К его основным преимуществам относятся распространенность, высокая способность поглощать водород (вплоть до 7.6 wt.%) в MgH_2 , а также обратимость реакции сорбции водорода. Однако недостаточно быстрая кинетика поглощения и высвобождения водорода, а также высокая температура его выхода (673 K) существенно ограничивают область применения MgH_2 [1]. Тем не менее небольшие добавки переходных металлов [1–5] или их оксидов [6,7] к Mg или MgH_2 (несколько весовых процентов) заметно ускоряют кинетику сорбции водорода. Температура выхода водорода при этом существенно не меняется.

Сложные гидриды на основе магния, такие как Mg_2MN_x ($M = Fe, Co, Ni$) [8–10] или Mg_7TMH_y ($TM = Ti, V, Nb$) [11–15], обладают меньшей по сравнению с MgH_2 водородоемкостью, но более высокой кинетикой сорбции водорода, а в ряде случаев (Mg_2NiH_4 и Mg_7TMH_y) и меньшей температурой выхода водорода. Однако следует отметить, что магний образует устойчивые химические соединения только с переходными элементами с более чем на половину заполненной d -оболочкой. В частности, фазы Mg_2Ni и $MgNi_2$ являются достаточно устойчивыми, Mg_2Co удается получить в стабильной форме только в виде наночастиц [9], а в случае таких переходных металлов, как Ti, V, Nb и Fe после выхода водорода сплав распадается на составляющие и, следовательно, не может быть использован повторно. Кроме того, синтез данных гидридов является весьма

трудоемким процессом. Для их более эффективного синтеза, а также для поиска новых модификаций материалов для хранения водорода с улучшенными характеристиками необходимо ясное представление о природе химической связи между атомами металла и водорода, лежащей в основе термодинамической стабильности гидридов. Теоретические исследования являются мощным инструментом для решения подобной задачи.

Расчеты электронной структуры гидрида магния MgH_2 показали, что химическая связь в MgH_2 представляет собой совокупность ионной и ковалентной связи, которая и определяет его высокую термодинамическую стабильность [16–18]. Недавние теоретические исследования гидридов Mg_7TMH_y подтвердили, что добавление атомов переходных металлов, таких как Ti или V, понижает стабильность MgH_2 [18,19]. На основе анализа плотности состояний и распределения зарядовой плотности гидридов был сделан вывод о том, что понижение стабильности вызвано ослаблением связи между атомами H и Mg. Однако связь, образовавшаяся между атомами водорода и атомами переходного металла, является довольно сильной, что в конечном счете оказывается фактором, ограничивающим дальнейшее улучшение термодинамических характеристик гидридов MgH_2-M .

В гидридах типа Mg_2MN_2 , где $M = Fe, Co, Ni$, связь между атомами переходного металла и водорода усиливается, межатомные расстояния $M-H$ сокращаются, и структура гидрида может быть представлена в виде совокупности сложных анионов $[MN_x]^{δ-}$ и ионов Mg^{2+} . При этом выполняется так называемое „правило 18 электронов“. Так, в Mg_2FeH_6 образуются анионы $[FeH_6]^{4-}$, в Mg_2CoH_5 — анионы $[CoH_5]^{4-}$, а в Mg_2NiH_4 —

$[\text{NiH}_4]^{4-}$. Очевидно, что с увеличением порядкового номера d -элемента гравиметрическая емкость водорода в Mg_2MH_x уменьшается и составляет 5.2, 4.4 и 3.6 wt.% для Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 и Mg_2NiH_4 соответственно.

Одно из направлений поиска новых материалов для хранения водорода — создание смешанных гидридов. Недавно методом дробления в шаровой мельнице в атмосфере H_2 был синтезирован смешанный гидрид $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_4)_{0.5}$ [20] с емкостью водорода 4.8 wt.%. Было установлено, что процесс выхода водорода из $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ является одностадийным, и при давлении 50 bar H_2 температура выхода находится в интервале между 500 и 600 К (максимум приходится на 555 К). После выхода водорода соединение распадается, образуя Mg и твердый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$.

Для исследования природы химической связи и ее влияния на стабильность смешанного гидрида $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ в настоящей работе были выполнены расчеты его электронной структуры, а также исходных гидридов Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 .

2. Кристаллическая структура

Согласно данным рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов [20], смешанный гидрид $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ имеет структурный тип K_2PtCl_6 (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с параметром границентрированной кубической решетки в дейтерированном образце $a = 6.42 \text{ \AA}$, где атомы Fe и Co беспорядочно распределены по позициям $4a$ (0; 0; 0), атомы Mg занимают позиции $8c$ (1/2, 1/2, 1/2), а атомы H распределены по позициям $24e$ (0.2373; 0; 0), часть которых ($\sim 8.2\%$) вакантна.

Один из исходных гидридов — Mg_2FeH_6 — имеет также структурный тип K_2PtCl_6 , но с упорядоченным распределением атомов по позициям. Ближайшее окружение атома железа — атомы водорода, которые составляют правильный октаэдр, окруженный атомами магния, образующими правильный куб. Элементарная ячейка Mg_2FeH_6 представлена рис. 1, *a*. Гидрид Mg_2CoH_5 в высокотемпературной фазе (выше 480 К) имеет структурный тип K_2PtCl_6 с неупорядоченным расположением атомов водорода в позициях $24e$, доля занятости которых соответствует 86% [21]. Следует отметить, что параметр решетки смешанного гидрида $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ имеет промежуточное значение между параметром Mg_2FeH_6 и параметром высокотемпературной фазы Mg_2CoH_5 , экстраполированным к комнатной температуре ($a = 6.423 \text{ \AA}$). Это обстоятельство свидетельствует о том, что объем элементарной ячейки определяется главным образом размером сложного аниона [20].

В низкотемпературной фазе гидрид Mg_2CoH_5 кристаллизуется в пространственную группу $P4/nmm$, где атомы Mg занимают позиции $2a$ и $2b$, атомы Co — позицию $2c$, а атомы H — позиции $2c$ и $8j$. Взаимное

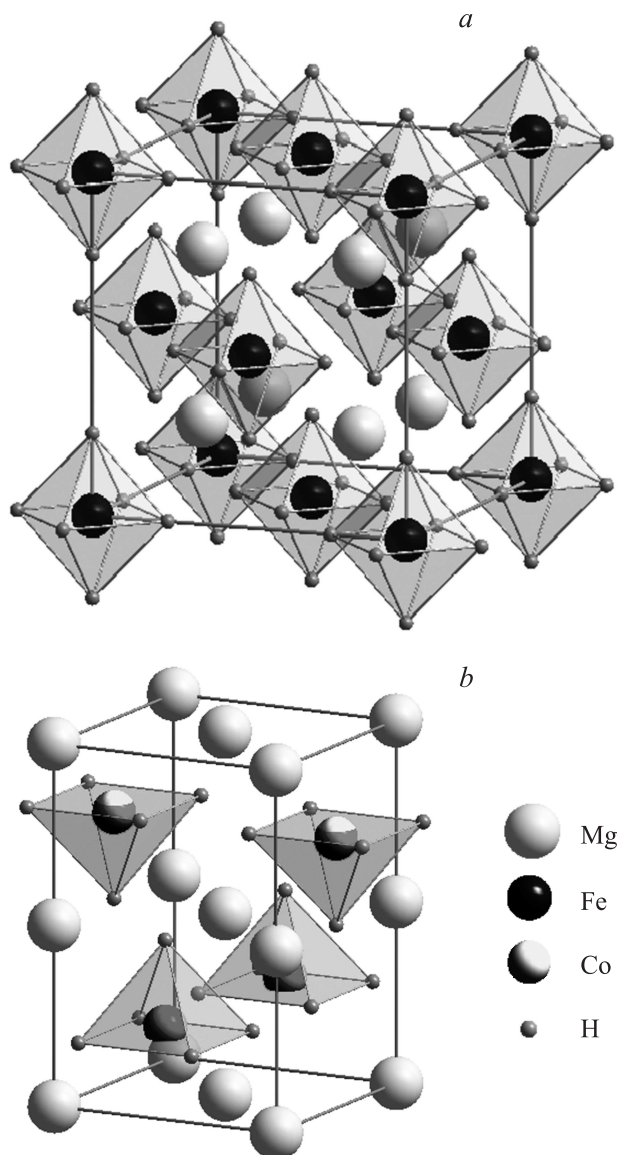


Рис. 1. Элементарные ячейки гидридов Mg_2FeH_6 (*a*) и Mg_2CoH_5 (*b*).

упорядочение атомов металла в Mg_2CoH_5 представляет собой тетрагонально-искаженную структуру CaF_2 . В ближайшем окружении атома кобальта находятся пять атомов водорода, которые образуют пирамиду с квадратным основанием, причем атом Co находится в центре основания пирамиды. Каждая пирамида окружена восьмью атомами магния, которые образуют тетрагонально-искаженный куб. Вершины соседних пирамид направлены в противоположные стороны. Элементарная ячейка Mg_2CoH_5 представлена на рис. 1, *b*.

Для дальнейших расчетов и сравнения между собой структур Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 удобнее представить ГЦК-решетку Mg_2FeH_6 в виде объемно центрированной тетрагональной решетки с отношением $c/a = \sqrt{2}$, а для Mg_2CoH_5 выбрать элементарную ячейку, поместив атом Co в начало координат. Элементарные ячейки

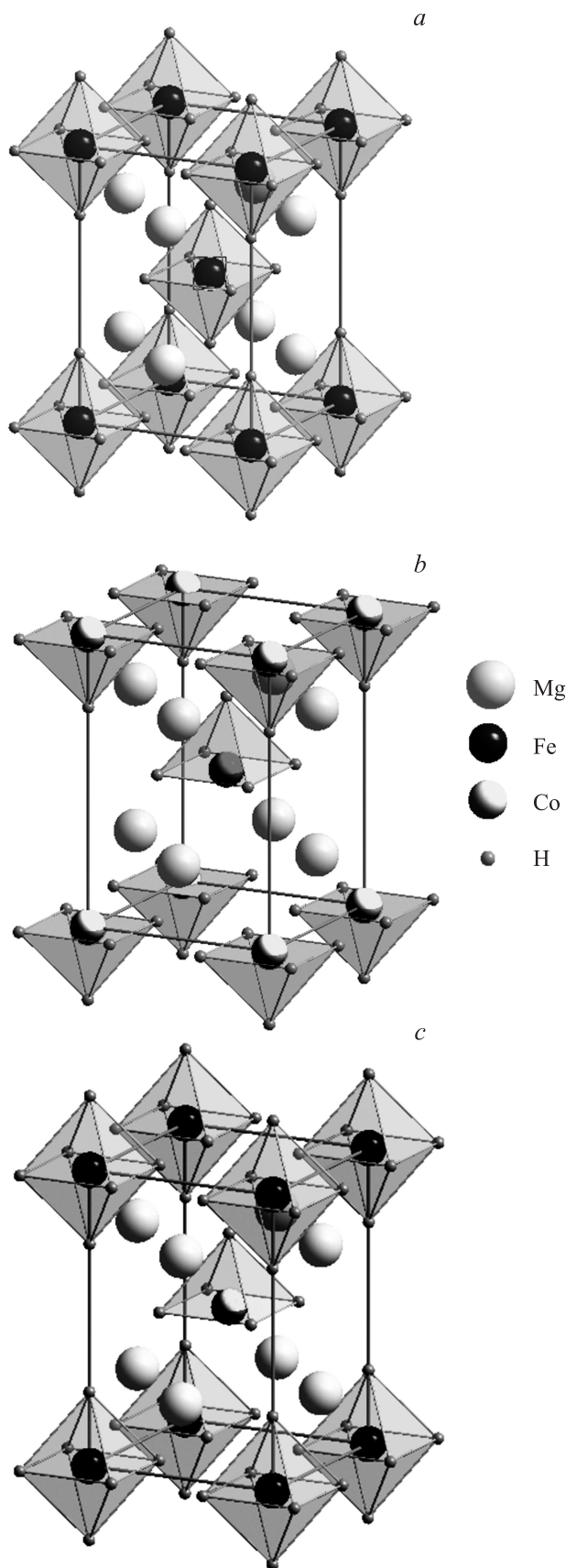


Рис. 2. Элементарные ячейки исследуемых гидридов, приведенные к одному виду: *a* — Mg_2FeH_6 , *b* — Mg_2CoH_5 , *c* — $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$.

Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 , выбранные указанным выше способом, представлены на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Таким образом, видно, что основное отличие между структурами Mg_2CoH_5 и Mg_2FeH_6 заключается в том, что в Mg_2CoH_5 существуют упорядоченные вакансии водорода. Их наличие и приводит к тетрагональному искажению и смещению атомов вдоль оси *c*.

Для моделирования структуры смешанного гидрида $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$ мы взяли за основу объемно центрированную тетрагональную структуру, поместив в центр атом Co, а в начало координат — атом Fe, сохранив при этом ближайшее окружение из атомов водорода. Атомы магния были оставлены на своих местах. Полученная структура может быть описана пространственной группой P_4mm , где атомы занимают следующие позиции:

Fe:	1a	(0; 0; z_{Fe}),
Co:	1b	(1/2; 1/2; z_{Co}),
Mg1:	2c	(0; 1/2; z_{Mg1}),
Mg2:	2c	(0; 1/2; z_{Mg2}),
H1:	1a	(0; 0; z_{H1}),
H2:	1a	(0; 0; z_{H2}),
H3:	1b	(1/2; 1/2; z_{H3}),
H4:	4d	(x_{H4} , x_{H4} , z_{H4}),
H5:	4d	(x_{H5} , x_{H5} , z_{H5}).

Атомы H1, H2 и H4 образуют октаэдр вокруг атома Fe, тогда как атомы H3 и H5 — пирамиду вокруг атома Co. Модель элементарной ячейки $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$, использованная в настоящей работе, представлена на рис. 2, *c*.

Мы рассмотрели две структурные модели $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$. В модели I отношение c/a было выбрано равным $\sqrt{2}$, а позиции атомов металла фиксированы, а именно $z_{Fe} = 0$, $z_{Co} = 1/2$, $z_{Mg1} = 1/4$, $z_{Mg2} = 3/4$. Это соответствует мотиву $Fm\bar{3}m$ структуры для атомов металла, где половина атомов Fe замещена атомами Co. В данной структурной модели оптимизировались объем элементарной ячейки и позиции атомов водорода. В модели II была выполнена полная структурная релаксация, а именно были оптимизированы объем, отношение c/a и позиции всех атомов.

3. Метод расчета

Электронная структура гидридов Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 и сплавов Mg_2Fe , Mg_2Co была рассчитана в рамках полнопотенциального метода линейризованных присоединенных плоских волн (full-potential linearized augmented plane waves — FLAPW) с обобщенной градиентной аппроксимацией с использованием обменно-корреляционного потенциала Perdew–Burke–Ernzerhof [22]. Расчеты были выполнены с использованием пакета WIEN2k [23]. Параметр $R_{MT}K_{max}$ был выбран равным 6.0. Число *k*-точек в неприводимой зоне Бриллюэна было выбрано на основе сетки $11 \times 11 \times 11$

Таблица 1. Оптимизированные структурные параметры и межатомные расстояния в Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5

Параметр	Mg_2FeH_6	Mg_2CoH_5
Пр. группа	$Fm\bar{3}m$	$P4/nmm$
a , Å	6.3517	4.4567
c , Å	—	6.5908
c/a	—	1.479
$V/f.u.$, Å ³	64.063	65.453
Позиции атомов	Fe: $4a$ (0;0;0) Mg: $8c$ (1/4; 1/4; 1/4) H: $24e$ (0.2467; 0; 0)	Mg1: $2a$ (0;0;0) Mg2: $2b$ (0; 0; 1/2) Co: $2c$ (0; 1/2; 0.2567) H1: $2c$ (0; 1/2; 0.4952) H2: $8j$ (0.7452; 0.2452; 0.2273)
Межатомные расстояния, Å	$d_{Fe-H} = 1.567$ $d_{Mg-H} = 2.246$ $\langle d_{H-H} \rangle = 2.246$	$d_{Co-H1} = 1.572$ $d_{Co-H2} = 1.618$ $\langle d_{Mg-H} \rangle = 2.246$ $\langle d_{H-H} \rangle = 2.337$

для кубических решеток и $11 \times 11 \times 8$ для тетрагональных. Радиусы „muffin tin“-сфер составляли 1.92 а. у. для атомов Fe и Co, 2.43 а. у. для атомов Mg и 0.94 а. у. для атомов H.

Для всех соединений была проведена оптимизация параметров решетки при условии минимизации полной энергии системы с точностью до 0.1 mRy и позиций атомов при условии минимизации сил, действующих на атомы с точностью до 1 mRy/а. у. Оптимизация проводилась в несколько этапов: сначала оптимизировался объем элементарной ячейки при условии постоянного отношения c/a (где это необходимо), затем отношение c/a , после чего проводилась оптимизация положения атомов в элементарной ячейке. Далее процедура повторялась еще раз. Равновесное значение параметра решетки a_0 определялось с помощью аппроксимации $E_{tot}(V)$ уравнением состояния Мурнагана [24].

Термодинамические характеристики исследуемых систем при $T = 0$ и $P = 0$ были получены на основе модели, предложенной в работе [25]. Энтальпия формирования гидридов (приходящаяся на молекулу H_2) и сплавов (приходящаяся на один атом металла) рассчитывалась по формулам

$$\Delta H(Mg_2MH_x) = \frac{2}{x} \left[E_{tot}(Mg_2MH_x) - 2E_{tot}(Mg) - E_{tot}(M) - \frac{x}{2}E_{tot}(H_2) \right], \quad (1)$$

$$\Delta H(Mg_2M) = \frac{1}{3} [E_{tot}(Mg_2M) - 2E_{tot}(Mg) - E_{tot}(M)], \quad (2)$$

где $E_{tot}(Mg_2MH_x)$ и $E_{tot}(Mg_2M)$ — полные энергии гидрида и сплава, $E_{tot}(Mg)$ и $E_{tot}(M)$ — полные энергии чистых металлов, $E_{tot}(H_2)$ — полная энергия молекулы водорода. Значения полной энергии Mg (ГПУ-решетка), Fe (ОЦК-решетка) и Co (ГПУ-решетка) для равновесной геометрии были получены равными -400.6673 ,

-2786.8278 и -2545.4891 Ry соответственно. Для расчета полной энергии молекулы водорода молекула H_2 была помещена в примитивную кубическую ячейку с параметром решетки $a = 10$ Å, достаточно большим для того, чтобы избежать взаимодействия молекул H_2 между собой. Полная энергия молекулы водорода составила -2.3297 Ry.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Структурная оптимизация. Результаты структурной оптимизации Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 приведены в табл. 1. Для удобства сравнения в табл. 1 также приведены значения объема, приходящегося на формульную единицу и межатомные расстояния. Результаты структурной оптимизации $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$, выполненной в рамках различных структурных моделей, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 1, несмотря на большее число атомов водорода, приходящихся на формульную единицу, по сравнению с Mg_2CoH_5 структура гидрида Mg_2FeH_6 более компактна, и все межатомные расстояния в нем, за исключением Mg–H, короче.

Для $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$ модель I приводит к большему по сравнению с исходными гидридами объему элементарной ячейки. В рамках модели II, учитывающей полную релаксацию атомов, объем элементарной ячейки занимает промежуточное положение между Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 , при этом отношение c/a возрастает, а связи Fe–H и Co–H укорачиваются.

Отметим, что во всех рассмотренных гидридах связи Mg–H больше, чем в MgH_2 , а связи M–H короче. Это указывает на ослабление связи между атомами Mg и H и усиление связи M–H. Аналогичная ситуация наблюдается и в гидридах Mg_7TMH_y [18,19].

4.2. Энтальпия формирования. В табл. 3 приведены значения полной энергии, приходящейся на

Таблица 2. Оптимизированные структурные параметры для двух моделей $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$

Параметр	Модель I	Модель II
Пр. группа	P_4mm	P_4mm
$a, \text{Å}$	4.5284	4.4907
$c, \text{Å}$	6.4041	6.4524
c/a	$\sqrt{2}$	1.437
$V/f.u., \text{Å}^3$	65.67	65.06
Позиции атомов	Fe: $1a (0; 0; 0)$ Co: $1b (1/2; 1/2; 1/2)$ Mg1: $2c (0; 1/2; 1/4)$ Mg2: $2c (0; 1/2; 3/4)$ H1: $1a (0; 0; 0.2428)$ H2: $1a (0; 0; 0.7527)$ H3: $1b (1/2; 1/2; 0.7446)$ H4: $4d (0.2449; 0.2449; 0.0041)$ H5: $4d (0.7283; 0.7383; 0.4795)$	Fe: $1a (0; 0; 0)$ Co: $1b (1/2; 1/2; 0.5078)$ Mg1: $2c (0; 1/2; 0.2441)$ Mg2: $2c (0; 1/2; 0.7537)$ H1: $1a (0; 0; 0.2406)$ H2: $1a (0; 0; 0.7566)$ H3: $1b (1/2; 1/2; 0.7486)$ H4: $4d (0.2464; 0.2464; 0.0025)$ H5: $4d (0.7393; 0.7393; 0.4812)$
Межатомные расстояния, Å	$d_{Fe-H1} = 1.555$ $d_{Fe-H4} = 1.569$ $d_{Fe-H2} = 1.584$ $d_{Co-H5} = 1.532$ $d_{Co-H3} = 1.566$ $\langle d_{Mg-H} \rangle = 2.259$ $\langle d_{H-H} \rangle = 2.263$	$d_{Fe-H1} = 1.552$ $d_{Fe-H4} = 1.565$ $d_{Fe-H2} = 1.571$ $d_{Co-H5} = 1.529$ $d_{Co-H3} = 1.554$ $\langle d_{Mg-H} \rangle = 2.260$ $\langle d_{H-H} \rangle = 2.254$

Таблица 3. Полная энергия и энтальпия формирования исследуемых гидридов

Гидрид	$E_{tot}/f.u., Ry$	$\Delta H, kJ/mol H_2$	$\Delta H_{exp}, kJ/mol H_2$
Mg_2FeH_6	-3354.1444	-145.2	-98.3 [26] -86.6 [27] -77.4 [28] -107.2 [29]
Mg_2CoH_5	-3594.2840	-156.2	-86 [21] -76 [30]
$Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$	-3474.2083* -3474.2105**	-147.4* -148.5**	-

*Модель I.

**Модель II.

формульную единицу, а также результаты расчетов по формуле (1) энтальпии формирования гидридов, приходящейся на H_2 . Для сравнения для Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 указаны экспериментальные данные [26–29] и [21,30] соответственно. К сожалению, для смешанного гидрида таких данных нет, однако, согласно работе [20], для $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$ температура выхода водорода находится между значениями температуры для Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 ; следовательно, энтальпия формирования имеет промежуточное значение.

Для $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$ в табл. 3 приведены результаты расчета в рамках двух структурных моделей. Видно, что модель II характеризуется меньшим значением полной энергии, т.е. является более устойчивой.

Из табл. 3 также видно, что рассчитанные значения заметно превосходят экспериментальные (хотя следует отметить довольно большой разброс эксперименталь-

ных значений энтальпии формирования, особенно для Mg_2FeH_6). Подобные результаты, а именно завышенное теоретическое значение энтальпии формирования гидридов, были получены в работе [31], где исследовались сложные гидриды D_2MH_6 ($D = Mg, Ca, Sr; M = Fe, Ru, Os$) структурного типа K_2PtCl_6 в рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн (LAPW) в приближении локальной плотности (LDA). В частности, для Mg_2FeH_6 было найдено значение $\Delta H = -147 kJ/mol H_2$, что очень близко к результату, полученному в нашей работе. Однако расчеты энтальпии формирования MgH_2 [18], Mg_7TMH_{16} ($TM = Ti, V, Nb$) [19] и других гидридов, выполненные в рамках подхода, аналогичного используемому в этой работе, приводят к хорошему согласию с экспериментальными данными. Следует отметить, что в настоящей работе, как и во всех перечисленных выше, не учитывалась

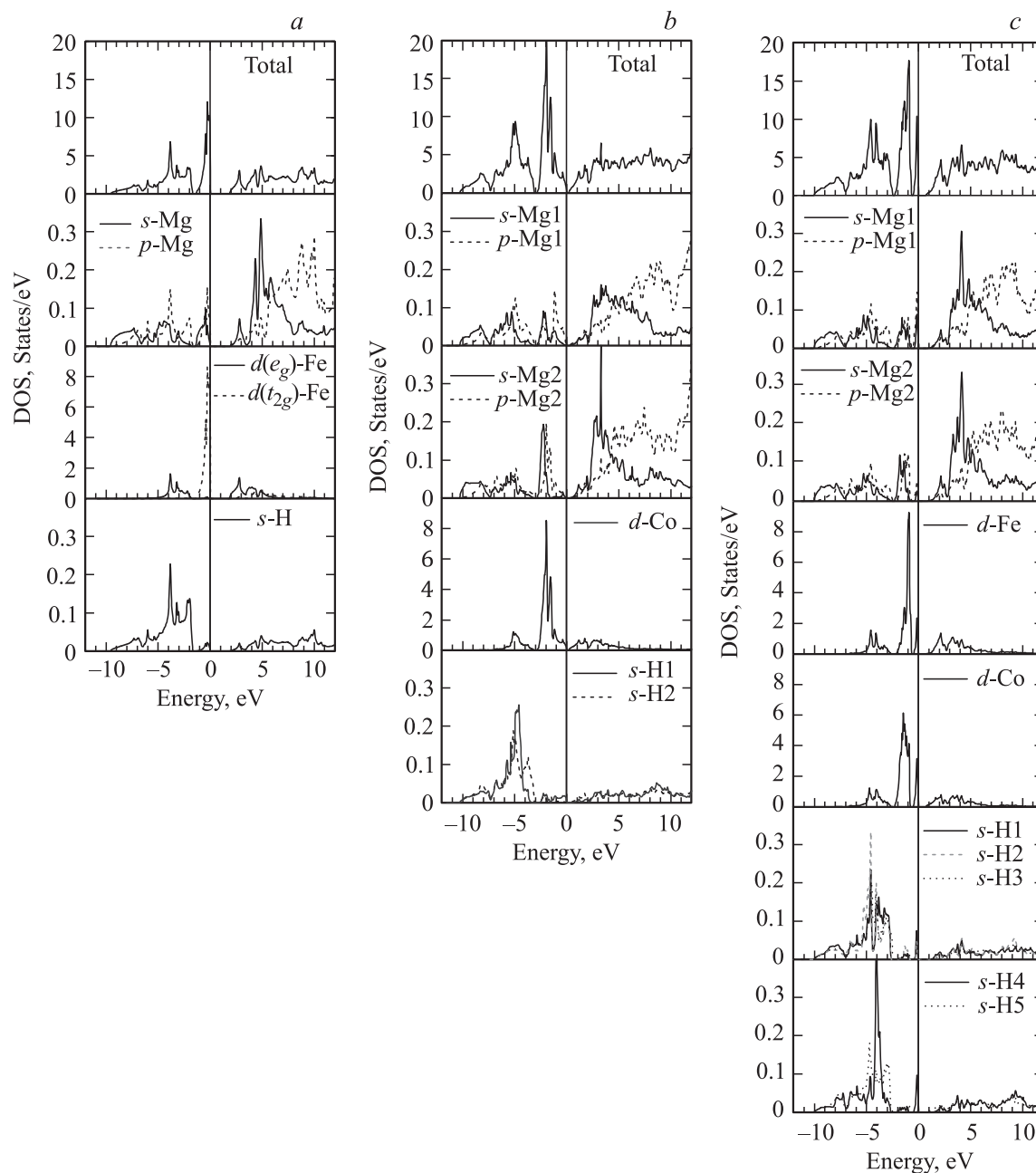


Рис. 3. Рассчитанные плотности состояний для Mg_2FeH_6 (a), Mg_2CoH_5 (b) и $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ (c).

энергия нулевых колебаний, которая не играет заметной роли в MgH_2 [32], однако вносит заметный вклад в гидридах, содержащих атомы переходных металлов. Например, в гидридах TiH_2 и VH_2 учет энергии нулевых колебаний уменьшает рассчитанное значение энтальпии формирования на 20 kJ/mol H_2 [33]. Необходимость учета энергии нулевых колебаний для оценки энтальпии формирования комплексных гидридов легких металлов была показана в работе [34]. Однако даже для исходных гидридов Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 учет энергии нулевых колебаний требует огромных затрат компьютерных ресурсов и в настоящей работе выполнен не был. Тем

не менее хотя сравнение рассчитанной энтальпии формирования гидридов с экспериментальными данными и с данными для MgH_2 для данных систем является не вполне правомерным, мы можем предположить, что для сравнительного анализа гидридов Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 и $\text{Mg}(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ между собой поправка энергии нулевых колебаний не является столь существенной.

Из табл. 3 видно, что энтальпия формирования гидрида Mg_2CoH_5 выше, чем Mg_2FeH_6 , что согласуется с экспериментальными данными. Рассчитанное значение ΔH для $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ почти не зависит от струк-

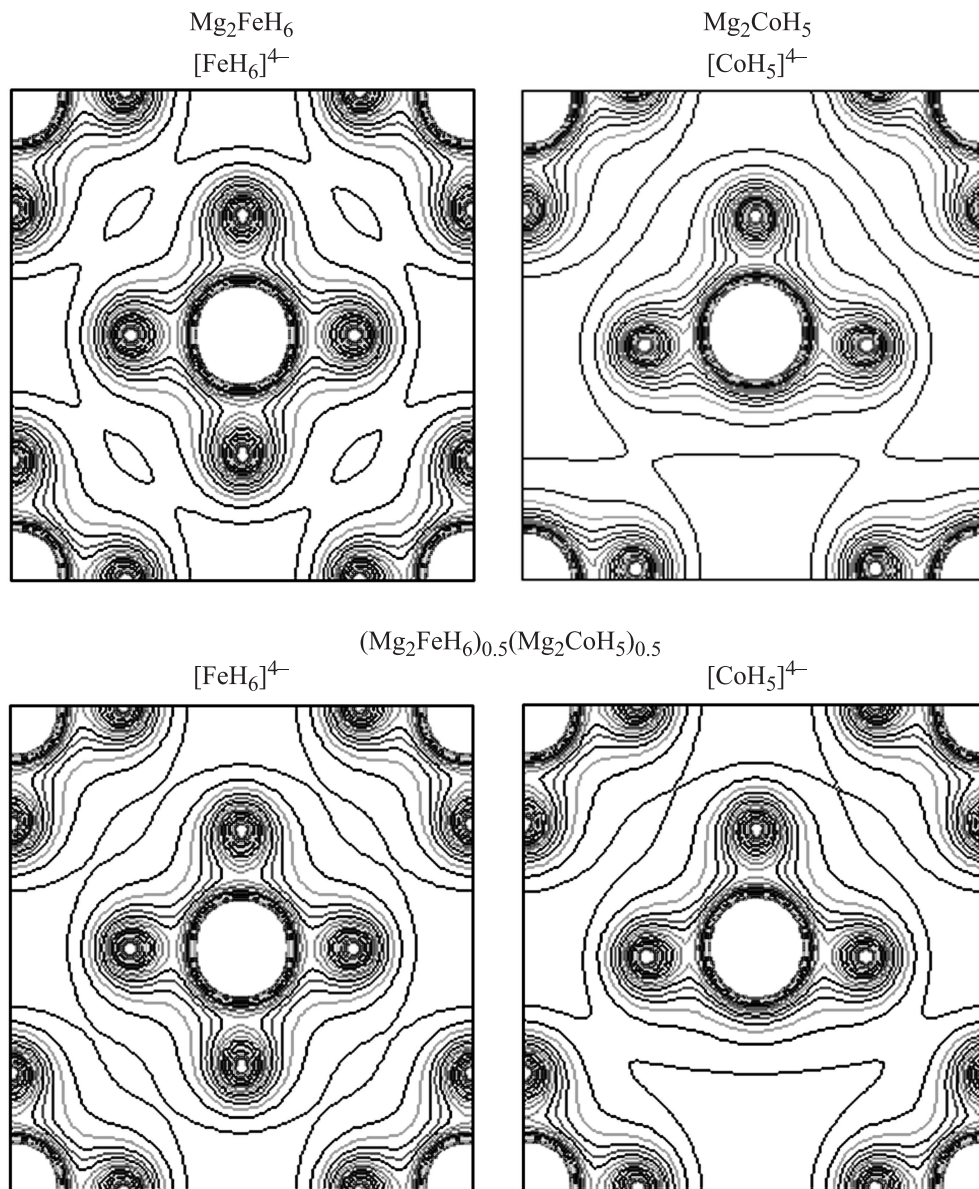


Рис. 4. Распределение зарядовой плотности в Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 и $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$; анионы $[FeH_6]^{4-}$ и $[CoH_5]^{4-}$.

турной модели и занимает промежуточное положение между Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 , что также соответствует экспериментальным значениям температуры выхода водорода [20].

В работе [20] было сделано предположение, что температура десорбции определяется стабильностью комплексов $[FeH_6]^{4-}$ и $[CoH_5]^{4-}$, а также связью Fe–H или Co–H. Это согласуется с оценками расстояний, приведенными в табл. 1 и 2. Однако более наглядную информацию можно получить из анализа плотности состояний (DOS) и карт зарядовой плотности.

4.3. Плотность состояния и карты зарядовой плотности. Профили распределения полных DOS, а также вкладов от отдельных состояний различных атомов для Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 и

$Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$ (модель II) представлены на рис. 3, а–с соответственно. Прежде всего отметим, что, согласно расчетам, все гидриды не являются магнитными, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными для Mg_2FeH_6 [35] (восприимчивость носит диамагнитный характер).

В Mg_2FeH_6 в кристаллическом поле октаэдрической симметрии атомов водорода $3d$ -зона Fe расщеплена на трижды вырожденную t_{2g} - и дважды вырожденную e_g -зоны. Для Mg_2FeH_6 t_{2g} -зона полностью заполнена. Выше уровня Ферми (E_F) находится запрещенная зона (около 2 eV), что указывает на диэлектрические свойства данного гидрида. Отметим, что подобный вид DOS вблизи уровня Ферми является весьма характерным для гидридов MgH_2 – TM , где TM — переходный металл, и

может быть описан следующим образом: при замещении атомов магния над атомами переходного металла в середине широкой запрещенной зоны гидрида MgH_2 (около 4 eV) появляется интенсивный пик DOS, обусловленный вкладом от d -электронов атома переходного металла [36].

Для Mg_2CoH_5 DOS имеет схожий характер, однако тетрагональное искажение приводит к тому, что гидрид является полупроводником (запрещенная зона почти отсутствует). Плотность состояний для $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ демонстрирует промежуточную картину, сохраняя черты, присущие обоим гидридам: запрещенная зона выше E_F сужается до 1 eV, а зона, расположенная ниже E_F , обусловленная главным образом d -состояниями атомов переходных металлов, удваивается.

Отметим, что во всех трех гидридах ниже уровня Ферми присутствует зона, в которой проявляется достаточно сильная s - p -гибридизация между атомами H и Mg аналогично DOS в гидриде MgH_2 [18]. Однако она сдвинута в сторону низких значений энергии. Несвязывающие зоны сформированы главным образом e_g -состояниями атома переходного металла, гибридованного с $1s$ -состояниями H и $2s$ -, $2p$ -состояниями Mg. Связывающая зона вблизи уровня Ферми характеризуется довольно сильной гибридизацией t_{2g} -состояний переходного металла, $2s$ - и $2p$ -состояний Mg и $1s$ -состояний атомов H, что объясняет довольно высокую стабильность исследуемых гидридов.

Наличие сильной связи между атомами переходного металла более наглядно можно продемонстрировать, используя карты зарядовой плотности, представленные на рис. 4 для Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 и $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$. Видно, что для всех трех гидридов распределение зарядовой плотности носит сходный характер и свидетельствует о наличии сильной связи между атомами переходного металла и водорода. Структура смешанного гидрида может быть представлена в виде анионов $[\text{FeH}_6]^{4-}$ и $[\text{CoH}_5]^{4-}$, электростатически связанных с катионами Mg^{2+} . В $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ связь Fe-H несколько сильнее, чем в Mg_2FeH_6 , а связь Co-H несколько слабее, чем в Mg_2CoH_5 .

5. Заключение

В результате расчетов методом FLAPW электронной структуры гидридов Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 и $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ было получено, что все исследуемые гидриды стабильнее MgH_2 . Высокая стабильность объясняется наличием сильной связи между атомами переходного металла и водорода. Рассчитанные значения характеристик, определяющие стабильность, а следовательно, и температуру выхода водорода для смешанного гидрида $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$, находятся между характеристиками исходных гидридов Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 , что соответствует экспериментальным данным.

Как и для Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 , после выхода водорода $\text{Mg}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ является нестабильным: значения энтальпии формирования сплавов, рассчитанные по формуле (2), составили +13.4, +38.9 и +47.3 kJ/mol для Mg_2Fe , Mg_2Co и $\text{Mg}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ соответственно.

Таким образом, частичное замещение атомов Fe атомами Co приводит к незначительному повышению температуры выхода водорода, потере емкости водорода и не позволяет повысить стабильность сплава, т. е. добиться обратимости реакции сорбции водорода.

Список литературы

- [1] X. Shang, M. Bououdina, Z.X. Guo, *J. Alloys Comp.* **349**, 217 (2003).
- [2] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz. *J. Alloys Comp.* **292**, 247 (1999).
- [3] S. Rivoirard, P. de Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, D. Vempaire. *J. Alloys Comp.* **356–357**, 622 (2003).
- [4] J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, L. Pontonnier, S. Rivoirard, N. Skryabina, P. Vulliet, *J. Alloys Comp.* **383**, 205 (2004).
- [5] X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo. *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 73 (2004).
- [6] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann. *J. Alloys Comp.* **315**, 237 (2001).
- [7] K.-F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2400 (2007).
- [8] J. Huot, S. Boily, E. Akiba, R. Schulz. *J. Alloys Comp.* **280**, 306 (1998).
- [9] S. Huaiyu, X. Hairuo, W. Yuntao, L. Xingguo. *J. Solid State Chem.* **177**, 3626 (2004).
- [10] H. Itoh, O. Yoshinari, K. Tanaka. *J. Alloys Comp.* **231**, 483 (1995).
- [11] D. Kyoï, T. Sato, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **372**, 213 (2004).
- [12] E. Rönnebro, D. Kyoï, A. Kitano, Y. Kitano, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **404–406**, 68 (2005).
- [13] T. Sato, D. Kyoï, E. Rönnebro, N. Kitamura, T. Sakai, D. Noréus. *J. Alloys Comp.* **417**, 230 (2006).
- [14] D. Kyoï, T. Sato, E. Rönnebro, Y. Tsuji, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **375**, 253 (2004).
- [15] D. Kyoï, N. Kitamura, H. Tanaka, A. Ueda, S. Tanase, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **428**, 268 (2007).
- [16] R. Yu, P.K. Lam. *Phys. Rev. B* **37**, 8730 (1988).
- [17] P. Vajeeston, P. Ravindran, B.C. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, M. Hanfland. *Phys. Rev. B* **73**, 224 102 (2006).
- [18] M.G. Shelyapina, D. Fruchart, P. Wolfers. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 2025 (2010).
- [19] М.Г. Шеляпина, D. Fruchart, S. Miraglia, G. Girard. *ФТТ* **53**, 8 (2011).
- [20] S. Deledda, B.C. Hauback. *Nanotechnology* **20**, 204 010 (2009).
- [21] P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer. *Inorg. Chem.* **24**, 4177 (1985).
- [22] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [23] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz. Computer code WIEN2k. Vienna University of Technology (2000).
- [24] F.D. Murnaghan. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 244 (1944).
- [25] A.R. Miedema, K.H.J. Buschow, H.H. van Mal. J. Less-Common. Met. **49**, 463 (1976).
- [26] J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, M. Gubelmann, A.F. Williams. Inorg. Chem. **23**, 1953 (1984).
- [27] E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov, V. Boldyrev. Less-Comm. Met. **131**, 25 (1987).
- [28] B. Bogdanovic, A. Reiser, K. Schlicht, B. Spliethoff, B. Tesche. J. Alloys Comp. **345**, 77 (2002).
- [29] M. Rutuerto, J. Sanchez-Benitez, E. Rodriguez-Canas, D. Serafini, J. Alonso. Int. J. Hydrogen Energy **35**, 7835 (2010).
- [30] A. Reiser, B. Bogdanovic, K. Schlichte. Int. J. Hydrogen Energy **25**, 425 (2000).
- [31] S.V. Halilov, D.J. Singh, M. Gupta, R. Gupta. Phys. Rev. B **70**, 195 117 (2004).
- [32] J.J. Liang. Appl. Phys. A **80**, 17 (2005).
- [33] K. Miwa, A. Fukumoto. Phys. Rev. B **65**, 155 114 (2002).
- [34] T.J. Frankcombe. J. Alloys Comp. **446-447**, 455 (2007).
- [35] I.E. Malka, A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Przewoźnik, J. Żukrowski, T. Czujko, J. Bystrzycki. J. Alloys Comp. **509**, 5368 (2011).
- [36] M.G. Shelyapina, D. Fruchart. Solid State Phenomena **170**, 227 (2011).