

УДК 544.18, 538.91

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА ПО ВАКАНСИОННОМУ МЕХАНИЗМУ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОМ ГИДРИДЕ  $Mg_2NiH_4$ \***

А. А. Кузубов<sup>1,2,4</sup>, Н. С. Елисева<sup>1,2,4</sup>, П. О. Краснов<sup>2,3,4</sup>, А. В. Куклин<sup>1,4</sup>, М. В. Сержантова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет

Россия, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79

<sup>2</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Россия, 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50/38

<sup>3</sup>Сибирский государственный технологический университет

Россия, 660049, Красноярск, просп. Мира, 82

<sup>4</sup>Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева

Россия, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31. E-mail: alex\_xx@rambler.ru

*Рассчитаны энергии образования вакансий в интерметаллическом гидриде  $Mg_2NiH_4$ . Рассмотрен процесс диффузии водорода по вакансионному механизму в данном материале с целью оценки перспективности применения  $Mg_2Ni$  в качестве матрицы для хранения водорода. В ходе работы показано, что процесс наводороживания  $Mg_2Ni$  будет сопровождаться формированием пассивирующей пленки гидроксида, что обусловлено прочностью комплексов  $NiH_4$  и высокими потенциальными барьерами перехода вакансии водорода между соседними никелями.*

*Ключевые слова: водородная энергетика, диффузия,  $Mg_2NiH_4$ , вакансии, теория функционала плотности (DFT).*

**SIMULATION OF THE OF HYDROGEN DIFFUSION BY THE VACANCY MECHANISM IN THE INTERMETALLIC HYDRIDE  $Mg_2NiH_4$**

A. A. Kuzubov<sup>1,2,4</sup>, N. S. Eliseeva<sup>1,2,4</sup>, P. O. Krasnov<sup>2,3,4</sup>, A. V. Kuklin<sup>1,4</sup>, M. V. Serzhantova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Siberian Federal University,

79 Svobodnyy prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia

<sup>2</sup>Kirenskiy Institute of Physics of the SB RAS

50, bld. 38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

<sup>3</sup>Siberian State Technologies University

82, Mira prosp., Krasnoyarsk, Russia

<sup>4</sup>Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev

31 "Krasnoyarskiy Rabochiy" prosp., Krasnoyarsk, 660014, Russia. E-mail: alex\_xx@rambler.ru

*In this report we calculate the energy of vacancy formation in the intermetallic hydride  $Mg_2NiH_4$ . The vacancy mechanism of hydrogen diffusion in  $Mg_2NiH_4$  was studied to estimate application possibility of  $Mg_2Ni$  as a promising matrix for the hydrogen storage. We established that hydrogenation process of  $Mg_2Ni$  is followed by formation of the passivating film of hydroxide, resulting from the  $NiH_4$  complex structure integrity and high potential barriers diffusion of hydrogen vacancy between neighboring nickels.*

*Keywords: diffusion, hydrogen energy,  $Mg_2NiH_4$ , vacancy, density functional theory (DFT).*

Интерметаллические гидриды имеют подходящую для прикладного использования кинетику поглощения/выделения водорода в мягких условиях и поэтому в наибольшей мере подходят для создания систем хранения водорода [1; 2]. Однако практическое хранение водорода в таких связанных состояниях сталкивается с рядом сложностей.

Основные трудности, которые необходимо решить для этих материалов – это увеличение скорости процессов сорбции-десорбции водорода и повышение циклической устойчивости материала адсорбента. Для их преодоления требуются углубленные теоретиче-

ские 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 за счет их высокой емкости, широкой распространенности магния в земной коре и его низкой стоимости по сравнению с альтернативными материалами [3]. Из всех сплавов на основе магния интерметаллическое соединение  $Mg_2Ni$ , обладающее гексагональной кристаллической решеткой, может быть легко синтезировано.

\*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 8194.

При этом оно быстро реагирует с водородом с образованием гидрида  $Mg_2NiH_4$ , что делает его перспективным материалом для хранения водорода [4; 5].

В работе [6] с помощью DFT расчетов были определены наиболее выгодные положения для адсорбирования атомов водорода в объемном интерметаллиде  $Mg_2Ni$ . Исследование процесса диффузии одиночных атомов водорода в объеме  $Mg_2Ni$  показало, что потенциальные барьеры для миграции атома H очень малы, что свидетельствует о свободном его перемещении. Также наблюдалось, что уже в соединении  $Mg_{126}Ni_{54}H_x$  ( $x = 2-4$ ) водорода стремиться образовать тетраэдрический комплекс с никелем.

Согласно работе [7], после гидрирования  $Mg_2Ni$  претерпевает структурную перегруппировку, переходя в гидрид  $Mg_2NiH_4$ . Под давлением 1 атм. этот гидрид переходит из высокотемпературной (ВТ) кубической фазы в низкотемпературную (НТ) моноклинную фазу, температура перехода составляет 518–483 К [8–10]. Ввиду того, что для практического применения адсорбентов водорода наиболее подходящим является материал, поглощающий водород при низком давлении и невысоких температурах, низкотемпературная фаза  $Mg_2NiH_4$  привлекает большее внимание исследователей в области водород-аккумулирующих материалов [11–14]. Муерс и др. [11] исследовали термодинамические, электронные и оптические свойства моноклинной НТ-  $Mg_2NiH_4$  на основе ab-initio расчетов. Было установлено, что геометрия комплекса  $NiH_4$  в НТ-фазе близка к правильному тетраэдру, что согласуется с данными нейтронной дифракции [15]. Были рассчитаны теплота образования  $Mg_2NiH_4$  из  $H_4$  и  $Mg_2Ni$ , а также энтальпия фазового перехода  $Mg_2NiH_4$  из НТ в ВТ-фазу, хотя полученные значения оказались значительно выше экспериментальных. Haussermann и др. [12] исследовали структурную стабильность НТ- $Mg_2NiH_4$  и  $Ba_2PdH_4$ , используя DFT расчеты. Разница в связывании водорода этими соединениями объясняется различием в силе взаимодействий групп  $Ni(Pd)-H$  и  $Mg(Ba)-H$ . Авторами было предложено, что температура десорбции водорода из  $Mg_2NiH_4$  может быть снижена путем введения дефектов (например, замена атома Mg на атом Al) вблизи тетраэдрического комплекса  $NiH_4$ . Jasen и др. [13] также провели расчет электронной структуры НТ- $Mg_2NiH_4$  в рамках приближения локальной плотности (LDA). Ими был сделан вывод, 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  $Mg_2Ni$  вероятность образования НТ-фазы  $Mg_2NiH_4$  выше, чем ВТ-фазы. Также было установлено, что для удаления водорода при низких температурах из НТ- $Mg_2NiH_4$  обладающим высокой структурной стабильностью, необходим ввод в состав материала примесей-катализаторов, облегчающих кинетику процессов сорбции/десорбции. Вследствие высокой энергии связи водорода с никелем, еще одной проблемой, которая

может возникнуть при использовании гидрида  $Mg_2NiH_4$  – скорость диффузии в нем атомов водорода. Поскольку в случае малой подвижности водорода гидрирование  $Mg_2Ni$  при нормальных условиях может приводить к образованию пассивирующей пленки. Таким образом, детальное изучение кинетики диффузии водорода внутри чистой фазы  $Mg_2NiH_4$  позволит сделать заключение о целесообразности использования данного интерметаллида в качестве сорбента водорода.

**Объекты и методы исследования.** В настоящей работе исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [16–18] в рамках метода функционала плотности (DFT) [19–20] с использованием базиса плоских волн и PAW формализма [21–22]. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) с коррекцией Grimme, учитывающей ванн-дер-ваальсово взаимодействие [23]. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при переходе вакансии водорода внутри  $Mg_2NiH_4$  был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

На начальном этапе работы была смоделирована элементарная моноклинная ячейка  $Mg_2NiH_4$ . При оптимизации ее геометрии для интегрирования по первой зоне Бриллюэна (1BZ) эта зона автоматически разбивалась на сетку  $6 \times 6 \times 2$ , выбранную по схеме Монхорста-Пака [24]. Далее для изучения диффузии вакансии водорода в  $Mg_2NiH_4$  была сконструирована суперячейка из  $2 \times 2 \times 1$  элементарных ячеек. При нахождении оптимальных геометрий суперячейки количество  $k$ -точек вдоль каждого из направлений составляло  $2 \times 2 \times 2$ . Энергия обрезания плоских волн  $E_{cutoff}$  в расчетах была равна 269,5 эВ. При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных 0,01 эВ/Å.

Для различных вакансий водорода в  $Mg_2NiH_4$  были рассчитаны их энергии образования.

Расчет энергии образования вакансии в  $Mg_2NiH_4$  реализовывался по формуле:

$$E = (E_{total} - E_{Mg_2NiH_4} - 0,5E_{H_2}), \quad (1)$$

где  $E_{total}$  – полная энергия системы  $Mg_2NiH_4$  с вакансией водорода,  $E_{Mg_2NiH_4}$  – полная энергия интерметаллического гидрида  $Mg_2NiH_4$ ,  $E_{H_2}$  – энергия молекулы водорода.

**Результаты и обсуждение.** В ходе оптимизации геометрии элементарной ячейки  $Mg_2NiH_4$  (рис. 1) была получена ее оптимальная геометрия, которая хорошо согласуется с установленной экспериментально (табл. 1) [10].

Далее, с помощью суперячейки  $Mg_2NiH_4$  ( $2 \times 2 \times 1$  элементарных ячеек), смоделированной из оптимальной геометрии элементарной ячейки, были найдены энергии образования вакансий водорода (рис. 2, табл. 2).

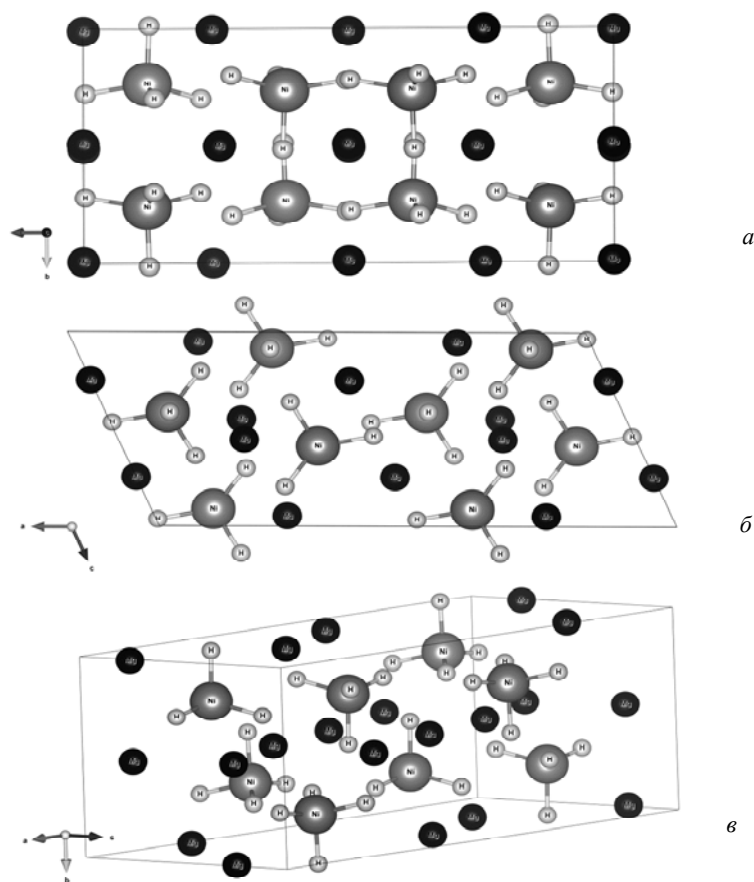


Рис. 1. Элементарная ячейка  $Mg_2NiH_4$ :  
 а – вид в направлении (100); б – вид в направлении (010); с – объемный вид ячейки

Таблица 1

Экспериментально определенные и рассчитанные параметры решетки  $Mg_2NiH_4$

Параметры решетки	a, Å	b, Å	c, Å
Экспериментальные	6,4038	6,4830	14,3430
Рассчитанные	6,2403	6,2814	13,9577

В работе рассматривались четыре возможные неэквивалентные вакансии 1–4 (рис. 2), а также три вспомогательные для оценки потенциальных барьеров перехода вакансии водорода между соседними никелями.

При этом положения 5 и 7 являются аналогами 1, положение 6 – аналог 2.

Согласно рассчитанным энергиям образования различных вакансий наиболее стабильным положением оказалось 4 (рис. 2, табл. 2). Также стоит отметить, что положения 1 и 3 являются эквивалентными.

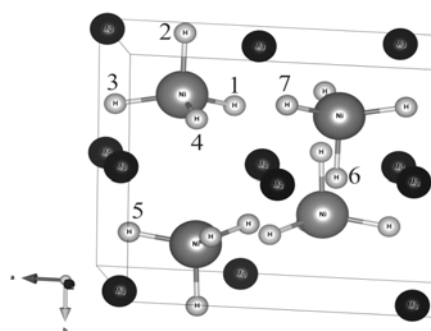


Рис. 2. Положения вакансий водорода в  $Mg_2NiH_4$

Таблица 2

Значения энергии образования вакансии водорода в  $Mg_2NiH_4$

Положение водорода	Энергия образования вакансии E, эВ
1	1,1617
2	1,0386
4	1,0074

В ходе изучения диффузии вакансии водорода рассматривались различные пути его миграции: в пределах одного атома (1–2, 1–4) и между соседними атомами никеля (4–5, 1–6, 4–7) (рис. 2). Как видно из табл. 3 миграция вакансии водорода в пределах одного атома никеля осуществляется легко в виду невысоких потенциальных барьеров перехода.

Таблица 3

Значения величин потенциального барьера перехода вакансии водорода в  $Mg_2NiH_4$ 

Начальное и конечное положения вакансии водорода	Потенциальный барьер перехода, эВ	
	в прямом направлении	в обратном направлении
1–2	0.27	0.39
1–4	0.35	0.50
4–5	0.85	0.69
1–6	0.94	1.07
4–7	1.27	1.11

Не смотря на это, диффузия вакансии к соседнему атому никеля затруднена. Таким образом, при некоторой степени гидрирования интерметаллида  $Mg_2Ni$  на его поверхности будет образовываться пассивирующая пленка гидрида, формированию которой способствуют высокая стабильность комплексов  $NiH_4$  и высокие потенциальные барьеры перехода вакансии водорода между соседними атомами никеля.

В ходе работы с помощью DFT расчетов были определены энергии образования вакансий водорода в интерметаллическом гидриде  $Mg_2NiH_4$ . Установлено, что наиболее выгодное расположение вакансии водорода 4 (рис. 2). Согласно полученным результатам по моделированию диффузии водорода по вакансионному механизму, можно сделать вывод об образовании пассивирующей пленки  $Mg_2NiH_4$  на поверхности  $Mg_2Ni$ . Следовательно применение данного интерметаллида без допантов в качестве матрицы для хранения водорода нецелесообразно.

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») [25] за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

## Библиографические ссылки

- Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Кочуков А. В. Взаимодействие с водородом сплавов системы магний-лантан // Доклады АН СССР, 1981. № 258. С. 362–366.
- Вербецкий В. Н., Митрохин С. В. Гидриды интерметаллических соединений – синтез, свойства и применение для аккумулирования водорода // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 10. С. 41–50.
- Kyoi D., Sato T., Ronnebro E., Nore'us D. et al. A new ternary magnesium–titanium hydride  $Mg_7TiH_x$  with hydrogen desorption properties better than both binary magnesium and titanium hydrides // J. Alloys Compd., 2004. Vol. 372. P. 213–217.
- Dantzer P. Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals III. Berlin: Springer, 1997. Vol. 73. P. 279–340.

- Gupta M., Shlapbach L. Metal–hydride technology: a critical review // Topics in Applied Physics, Hydrogen in Intermetallic Compounds, Berlin: Springer, 1988. Vol. 63. P. 139–217.

- Теоретическое исследование сорбции и диффузии водорода в интерметаллиде  $Mg_2Ni$  / А. А. Кузубов, Н. С. Елисеева, П. О. Краснов и др. // Вестник СибГАУ. 2012. № 5 (45). С. 163–167.

- Reilly J. J., Wiswall R. H. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of  $Mg_2NiH_4$  // Inorg. Chem., 1968. Vol. 7. P. 2254–2256.

- Yvon K., Schefer J., Stucki F. Structural studies of hydrogen storage material  $Mg_2NiH_4$ . Cubic high-temperature structure // Inorg. Chem., 1981. Vol. 20. P. 2776–2778.

- Gupta M., Esther Belin, Louis Schlapbach Density of occupied states of intermetallic hydride  $NiMg_2H_4$  // J. Less-Common Met., 1984. Vol. 103. P. 389–399.

- Zolliker P., Yvon K., Jorgensen J. D., Rotella F. J. Structural studies of the hydrogen storage material magnesium nickel hydride ( $Mg_2NiH_4$ ). 2. Monoclinic low-temperature structure // Inorg. Chem., 1986. Vol. 25. P. 3590–3593.

- Calculation of thermodynamic, electronic, and optical properties of monoclinic  $Mg_2NiH_4$  / W. R. Myers, L-W. Wang, T. J. Richardson, M. D. Rubin // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 4879–4884.

- Haussermann U., Helen Blomqvist, Dag Noréus Bonding and Stability of the Hydrogen Storage Material  $Mg_2NiH_4$  // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41. P. 3684–3692.

- Jasen P. V., Estela A. González, Graciela Brizuela, Oscar A. Nagel, Gustavo A. González, Alfredo Juan A theoretical study of the electronic structure and bonding of the monoclinic phase of  $Mg_2NiH_4$  // J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 4943–4948.

- First-principles investigation of  $Mg_2Ni$  phase and high/low temperature  $Mg_2NiH_4$  complex hydrides / J. Zhang, D. W. Zhou, L. P. He, P. Peng, J. S. Liu // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2009. Vol. 70. P. 32–39.

- Züttel A. Materials for hydrogen storage // Materials Today. 2003. Vol. 9. P. 24–33.

- Kresse G., Hafner Ab initio molecular dynamics for liquid metals // J. Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 558–561.

17. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49. P. 14251–14269.
18. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
19. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. P. 864–869.
20. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.
21. Blöchl P. E. Phys. Projector augmented-wave method // *Rev. B*, 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
22. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.
23. Grimme S. Semiempirical Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comp. Chem.* 2006. Vol. 27. P. 1787–1799.
24. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
25. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» / В. В. Воеводин, С. А. Жуматий, С. И. Соболев и др. // *Открытые системы*. 2012. № 7. С. 36–39.
6. Eliseeva N. S., Kuzubov A. A., Krasnov P. O., Fedorov A. S., Lyhin A. O. *Vestnik SibGAU*, 2012, no. 5 (45), p. 163–167.
7. Reilly J. J., Wiswall R. H. *Inorg. Chem.*, 1968, no. 7, p. 2254–2256.
8. Yvon K., Schefer J., Stucki F. *Inorg. Chem.*, 1981. no. 20, p. 2776–2778.
9. Gupta M., Esther Belin, Louis Schlapbach *J. Less-Common Met.*, 1984, no. 103, p. 389–399.
10. Zolliker P., Yvon K., Jorgensen J. D., Rotella F. J. *Inorg. Chem.*, 1986, no. 25, p. 3590–3593.
11. Myers W. R., Wang L-W., Richardson T. J., Rubin M. D. *J. Appl. Phys.*, 2002, no. 91, p. 4879–4884.
12. Haussermann U., Helen Blomqvist, Dag Noréus *Inorg. Chem.*, 2002, no. 41, p. 3684–3692.
13. Jasen P. V., Estela A. González, Graciela Brizuela, Oscar A. Nagel, Gustavo A. González, Alfredo Juan J. *Hydrogen Energy*, 2007, no. 32, p. 4943–4948.
14. Zhang J., Zhou D. W., He L. P., Peng P., Liu J. S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, no. 70, p. 32–39.
15. Züttel A. *Materials Today*, 2003, no. 9, p. 24–33.
16. Kresse G., Hafner J. *Phys. Rev. B*, 1993, no. 47, p. 558–561.
17. Kresse G., Hafner J. *Phys. Rev. B*, 1994, no. 49, p. 14251–14269.
18. Kresse G., Furthmüller J. *Phys. Rev. B*, 1996, no. 54, p. 11169–11186.
19. Hohenberg P., Kohn W. *Phys. Rev.*, 1964, no. 136, p. 864–869.
20. Kohn W., Sham L. J. *Phys. Rev.*, 1965, no. 140, p. 1133–1138.
21. Blöchl P. E. *Phys. Rev. B*, 1994, no. 50, p. 17953–17979.
22. Kresse G., Joubert J. *Phys. Rev. B*, 1999, no. 59, p. 1758–1775.
23. Grimme S. Semiempirical *J. Comp. Chem.*, 2006, no. 27, p. 1787–1799.
24. Monkhorst H. J., Pack J. D. *Phys. Rev. B*, 1976, no. 13, p. 5188–5192.
25. Voevodin V. V., Zhumatij S. A., Sobolev S. I et al. *Otkrytye sistemy* (Open systems), 2012, no. 7, pp. 36–39.

#### References

1. Semenenko K. N., Verbeckij V. N., Kochukov A. V. *Doklady An SSSR*, 1981, no. 258, p. 362–366.
2. Verbeckij V. N., Mitrohin S. V. *Al'ternativnaja jenergetika i jekologij*, 2005, no. 10, p. 41–50.
3. Kyoï D., Sato T., Ronnebro E., Nore'us D. at al. *J. Alloys Compd.*, 2004, no. 372, p. 213–217.
4. Dantzer P. *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals III*. Berlin: Springer, 1997, no. 73, p. 279–340.
5. Gupta M., Shlapbach L. *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Intermetallic Compounds*, Berlin: Springer, 1988, no. 63, p. 139–217.