УДК 544.18

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДОРОДА В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ АІ₃Ті, АІ₃Ni И АІ₄Pd*

А. В. Куклин^{1,4}, Н. С. Елисеева^{1,2,4}, А. А. Кузубов^{1,2,4}, П. О. Краснов^{2,3,4}, М. В. Сержантова⁴

¹Сибирский федеральный университет Россия, 660041, Красноярск, просп. Свободный 79 ²Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН Россия, 660036, Красноярск, ул. Академгородок 50/38 ³Сибирский государственный технологический университет Россия, 660049, Красноярск, просп. Мира, 82

⁴Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева Россия, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31. E-mail: alex xx@rambler.ru

Представлено теоретическое исследование интерметаллидов Al₃Ti, Al₃Ni и Al₄Pd как потенциальных материалов, которые могут образовываться при синтезе тонких пленок титана, никеля и палладия на поверхности алюминия. При помощи теории функционала плотности изучена возможность образования гидридов данных соединений.

Ключевые слова: водородная энергетика, сорбция водорода, теория функционала плотности (DFT), Al₃Ti, Al₃Ni, Al₄Pd.

THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN SORPTION IN INTERMETALLIC COMPOUNDS Al₃Ti, Al₃Ni AND Al₄Pd

A. V. Kuklin^{1,4}, N. S. Eliseeva^{1,2,4}, A. A. Kuzubov^{1,2,4}, P. O. Krasnov^{2,3}, M. V. Serzhantova⁴

¹Siberian Federal University
79 Svobodnyy prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia
²Institute of Physics named after academician L. V. Kirenskiy
50, buiding 38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia
³Siberian State Technological University
82 Mira prosp., Krasnoyarsk, 660049, Russia
⁴Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31 "Krasnoyarskiy Rabochiy" prosp., Krasnoyarsk, 660014, Russia. E-mail: alex_xx@rambler.ru

Aluminium is one of the most promising materials for hydrogen storage with high volumetric density. Furthermore, the excellent kinetics of hydrogenation and dehydrogenation can be achieved with surface modification of some transition metals. The possibility of hydrogen usage at the Al_3Ti , Al_3Ni and Al_4Pd phases, which can be obtained by high-temperature synthesis, was investigated by density functional calculations.

Keywords: hydrogen storage, sorption, DFT, Al₃Ti, Al₃Ni, Al₄Pd.

Водород, как высокоэффективный, возобновляемый и экологически чистый энергоноситель, имеет большие перспективы для широкого использования в энергетике, особенно как топлива для транспортных средств [1; 2].

Наиболее перспективным методом считается хранение водорода в абсорбированном состоянии. Гидриды металлов, такие как MgH₂, AlH₃, NaAlH₄, LiH и другие, с разной степенью эффективности, могут быть использованы в качестве носителя для водорода, часто обратимо. Перспективным металлом для хранения водорода является алюминий ввиду низкой стоимости, малой молярной массы, доступности и не токсичности.

Одной из проблем использования данного материала в качестве аккумулятора водорода является плохая кинетика реакции сорбции / десорбции. Причина медленной абсорбции водорода связана с высокой окислительной чувствительностью и затрудненностью диссоциации молекул водорода на поверхности, предшествующей диффузии внутрь. Улучшение кинетики реакции может быть достигнуто путем уменьшения размера частиц и модифицированием переходными металлами [3–5].

^{*}Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В.37.21.0916.

В обычных условиях гидрид алюминия (алан) имеет полимерную молекулярную структуру (AlH₃)_n, при этом его кристаллическая форма существует в семи полиморфных модификациях: α -(AlH₃)_n, α^{1} -(AlH₃)_n, β -(AlH₃)_n, δ -(AlH₃)_n, ϵ -(AlH₃)_n, γ -(AlH₃)_n, ζ -(AlH₃)_n [6]. Самой устойчивой является модификация α -(AlH₃)_n, имеющая гексагональную сингонию (пространственная группа R3c, a = 4,449 Å, b = 4,449 Å, c = 11,804 Å) [7; 8].

Авторами работы [9] показано, что размол AlH₃ в шаровой мельнице приводит к увеличению скорости десорбции водорода, вероятно, из-за увеличения свободной от оксида поверхности. В работах [10-13] показано, что допирование алюминия переходными металлами, такими как никель и титан, улучшает кинетику реакции и способствует хемосорбции водорода. Замещение алюминия титаном кинетически стабильно при комнатной температуре. В этом случае титан преимущественно располагается в поверхностном и приповерхностном слое. Размещение титана в поверхностном слое располагает к образованию парных комплексов, которые улучшают диссоциацию водорода [13]. Сочетая поверхностную ИК-спектроскопию и теорию функционала плотности, авторами работы [10] показано, что добавление титана приводит к снижению образования больших аланов, за счет уменьшения мобильности водорода и захвата малых аланов. Титан тем самым препятствует олигомеризации. Добавление титана также резко понижает температуру десорбции с 290 до 190 К. Контролируя размещение титана, можно дополнительно снизить барьеры активации распада молекул водорода, а также улучшить диффузию водорода в объем [14].

Однако в данной области исследований остается много открытых вопросов. В частности, неясно какие процессы происходят при более высоких температурах, которые требуются для протекания абсорбции водорода.

Предположительно, при добавлении к алюминию небольшого количества титана, никеля или палладия и их совместном нагревании, будут образовываться соединения вида Al₃Ti, Al₃Ni и Al₄Pd. Исходя из этого, целесообразно изучить поведение водорода в данных системах. Таким образом, целью работы являлось квантово-химическое исследование сорбции водорода в интерметаллических соединениях Al₃Ti, Al₃Ni и Al₄Pd. Моделирование исследуемых объектов проводили с использованием квантово-химического пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [15–18] в рамках формализма функционала плотности (DFT) [19, 20], основанного на градиентном приближении (GGA). В расчетах применяли обменно-корреляционный потенциал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [21] и метод PAW (projector augmented-wave) [22].

Для изучения сорбции водорода в интерметаллидах, на начальном этапе работы были смоделированы элементарные ячейки Al₃Ti, Al₃Ni и Al₄Pd с пространственными группами симметрии I4/mmm, Pnma и P3c1 соответственно. Обратное пространство в первой зоне Брюллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака [23]. Количество *k*точек вдоль каждого из направлений для Al₃Ti, Al₃Ni и Al₄Pd составляло $8 \times 8 \times 6$, $12 \times 12 \times 12$ и $2 \times 2 \times 3$ соответственно. При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных 0,01 эB/Å.

Получившиеся геометрии элементарных ячеек хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 1).

Далее суперячейки всех интерметаллидов ($3 \times 3 \times 2$ для Al_3Ti , $2 \times 2 \times 2$ для Al_3Ni и $1 \times 1 \times 2$ для Al_4Pd) были получены путем трансляции элементарной ячейки вдоль каждого из направлений.

Для определения наиболее выгодных позиций атома водорода в объеме интерметаллидов были рассчитаны структуры с различным его расположением (рис. 1, 2, 3). При расчете структуры суперячеек количество *k*-точек вдоль каждого из направлений составляло $3 \times 3 \times 3$ для Al₃Ti, $2 \times 2 \times 2$ для Al₃Ni и для Al₄Pd.

Энергию связи между атомом водорода и суперячейкой для всех итерметаллидов рассчитывали по формуле:

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_T - \boldsymbol{E}_S - \boldsymbol{E}_H, \tag{1}$$

где E_T – полная энергия суперячейки с атомом водорода; E_S – энергия суперячейки; E_H – энергия, приходящаяся на один атом водорода в молекуле водорода.

Во всех интерметаллидах и для всех положений, энергии связи атома водорода со структурой суперячейки оказались положительными (табл. 2–4).

Таблица 1

Сравнение рассчитанных и экспериментальных параметров решетки (Å)

Параметр	Al ₃ Ti		Al ₃ Ni		Al ₄ Pd	
	DFT	X-Ray [24]	DFT	X-Ray[25]	DFT	X-Ray[26]
a	3,8120	3,8537	6,5414	6,6114	13,010	13,086
b	3,8120	3,8537	7,3271	7,3662	13,010	13,086
с	8,6250	8,5839	4,7525	4,8112	9,674	9,633



Рис. 1. Расположения атома водорода в структуре Al₃Ti



Рис. 2. Расположения атома водорода в структуре Al_3Ni



Рис. 3. Расположения атома водорода в структуре $\mathrm{Al}_4\mathrm{Pd}$

Таблица 2

Энергии образования суперячейки Al₃Ti с атомом водорода

Расположение атома водорода	Энергия, eV
1	0.0353
2	0.2441
3	0.2986
4	0.2972

Таблица З

Энергии образования суперячейки Al₃Ni с атомом водорода

Расположение атома водорода	Энергия, eV
1	1.0373
2	1.0380
3	0.1016
4	1.0024
5	1.2352

Таблица 4

Энергии образования суперячейки Al₄Pd с атомом водорода

Расположение атома водорода	Энергия, eV
1	1.4190
2	1.4407
3	1.4310
4	0.8441

Исходя из данных таблиц, можно сделать вывод, что при нормальных условиях водороду несвойственно содержаться в данных соединениях. Эти теоретические выводы согласуются с экспериментальными данными работы [27], в которой проводилось исследование сорбции водорода в фазе Al₃Ti при высокой температуре и высоком давлении. Авторы отмечают, что при 10 GPa и 898 К формируется гидрид с примерным составом Al₃TiH_x, где x = 0,4. Тем не менее, при понижении давления происходит дегидрирование и данная фаза гидрида не может быть восстановлена в условиях окружающей среды.

Таким образом, при высокотемпературном синтезе тонких пленок титана, никеля или палладия на границах взаимодействия металлов будут образовываться фазы состава Al₃Ti, Al₃Ni и Al₄Pd, которые будут мешать протеканию гидрирования.

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

Библиографические ссылки

1. Гамбург Д. Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. М. : Химия, 1989. 672 с.

2. Ulf, B. Does a hydrogen economy make sense? // Proceedings of the IEEE. 2006. Vol. 94. P. 1826–1836.

Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydridematerials for solid hydrogen storage: A review // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 1121–1140.

3. Dopant-vacancy binding effects in Li-doped magnesium hydride / K. C. Smith, T. S. Fisher, U. V. Waghmare, R. Grau-Crespo // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 134109(9).

4. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 –Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems / G. Liang, J. Huot, S. Boily et al. // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 292. P. 247–252.

5. Preparation and properties of aluminum hydride / F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler et al. // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. P. 2450–2453.

6. Turley W., Rinn H. W. The crystal structure of aluminum hydride // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8. P. 18–22.

7. Konovalov S. K., Bulychev B. M. The P,T-state diagram and solid phase synthesis of aluminium hydride // Inorg. Chem. 1994. Vol. 34. P. 172–175.

8. Accelerated thermal decomposition of AlH_3 for hydrogen-fueled vehicles / G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz et al. // Appl. Phys. A. 2005. Vol. 80. P. 687–690.

9. Effect of titanium doping of Al(111) surfaces on alane formation, mobility, and desorption / I. S. Chopra, S. Chaudhuri, J.-F. Veyan et al. // J. Phys. Chem. C. 2011 Vol. 115. P. 16701–16710.

10. Location of Ti catalyst in the reversible AlH_3 adduct of triethylenediamine / D. D. Graham, J. Graetz, J. Reilly et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 15207–15211.

11. Local bonding and atomic environments in Nicatalyzed complex hydrides / J. Graetz, S. Chaudhuri, T. T. Salguero et al. // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 204007(8).

12. Short-range order of low-coverage Ti /Al(111): Implications for hydrogen storage in complex metal hydrides / E. Muller, E. Sutter, P. Zahl, C. V. Ciobanu, P. Sutter // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 151917(3).

13. Site-dependent activity of atomic Ti catalysts in Al-based hydrogen storage materials / A. Al-Mahboob, E. Muller et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 10381–10384.

14. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.

16. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // 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. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.

22. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.

23. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.

24. Kumar K. S. X-Ray Peak Intensifies for the Binary Compound AlTi // Powder Diffraction. 1990. Vol. 5. P. 165–167.

25. Observation of glide dislocations in $D0_{20}$ ordered Al₃Ni / K. Yamashita, I. Fujimoto, T. Murakumo et al. // Philosophical Magazine A. 2000. Vol. 80. P. 219–235.

26. Sastry G. V. S., Suryanarayana C., van Tendeloo G. A Structural Study of Vapour-Deposited Al–Pd Alloys // Phys. Stat. Sol. 1982. Vol. 73. P. 267–278.

27. Hydrogenation of Al₃Ti at High Pressure and High Temperature / H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki // Materials Transactions. 2011. Vol. 52. P. 602–604.

References

1. Gamburg D. Ju. *Vodorod. Svojstva, poluchenie, hranenie, transportirovanie, primenenie* (Hydrogen. Properties, production, storage, transportation and application). Moscow, Himija, 1989. 672 p.

2. Ulf B. Proceedings of the IEEE, 2006, vol. 94, p. 1826–1837.

3. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Int. J. Hydrogen Energy, 2007, vol. 32, p. 1121–1140.

4. Smith K. C., Fisher T. S, Waghmare U. V., Grau-Crespo R. Phys. Rev. B, 2010, vol. 82, p. 134109(9).

5. Liang G., Huot J., Boily S., Van Neste A., Schulz R. J. Alloys Comp., 1999, vol. 292, p. 247–252.

6. Brower F. M., Matzek N. E., Reigler P. F., Rinn H. W., Roberts C. B., Schmidt D. L., Snover J. A., Terada K. J. Am. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 2450–2453. 7. Turley W., Rinn H. W. Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 18–22.

8. Konovalov S. K., Bulychev B. M. Inorg. Chem., 1994, vol. 34, p. 172–175.

9. Sandrock G., Reilly J., Graetz J., Zhou W.-M., Johnson J., Wegrzyn J. Appl. Phys. A., 2005, vol. 80, p. 687–690.

10. Chopra I. S., Chaudhuri S., Veyan J.-F., Graetz J., Chabal Y. J. J. Phys. Chem. C., 2011, vol. 115, p. 16701–16710.

11. Graham D. D., Graetz J., Reilly J., Wegrzyn J. E., Robertson I. M. J. Phys. Chem. C., 2010, vol. 114, p. 15207–15211.

12. Graetz J., Chaudhuri S., Salguero T. T., Vajo J. J., Meyer M. S., Pinkerton F. E. Nanotechnology, 2009, vol. 20, p. 204007(8).

13. Muller E., Sutter E., Zahl P., Ciobanu C. V., Sutter P. Appl. Phys. Lett., 2007, vol. 90, p. 151917(3).

14. Al-Mahboob A., Muller E., Karim A., Muckerman J. T., Ciobanu C. V., Sutter P. J. Am. Chem. Soc., 2012, vol. 134, p. 10381–10384.

15. Kresse G., Joubert D. Phys. Rev. B, 1999, vol. 59, p.1758–1775.

16. Kresse G., Hafner J. Phys. Rev. B, 1993, vol. 47, p. 558–561.

17. Kresse G., Hafner J. Phys. Rev. B, 1994, vol. 49, p. 14251–14269.

18. Kresse G., Furthmüller J. Phys. Rev. B, 1996, vol. 54, pp. 11169–11186.

19. Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev., 1964, vol. 136, p. 864–869.

20. Kohn W., Sham L. J. Phys. Rev., 1965, vol. 140, p. 1133–1138.

23. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev., 1996, vol. 77, p. 3865–3868.

24. Blöchl P. E. Phys. Rev. B, 1994, vol. 50, p. 17953–17979.

23. Monkhorst H. J., Pack J. D. Phys. Rev. B, 1976, vol. 13, p. 5188–5192.

24. Kumar K. S. Powder Diffraction, 1990, vol. 5, p. 165–167.

25. Yamashita K., Fujimoto I., Murakumo T., Kumal S., Sato A. Philosophical Magazine A, 2000, vol. 80, p. 219–235.

26. Sastry G. V. S., Suryanarayana C., van Tendeloo G. Phys. Stat. Sol., 1982, vol. 73, p. 267–278.

27. Saitoh H., Machida A., Katayama Y., Aoki K. Materials Transactions, 2011, vol. 52, p. 602–604.

© Куклин А. В., Елисеева Н. С., Кузубов А. А., Краснов П. О., Сержантова М. В., 2013