

A. A. Druzhinina, V. D. Laptinok, A. V. Murygin, Yu. N. Seregin

METHOD FOR MONITORING OF IMPACT OF MAGNETIC FIELDS IN THE PROCESS OF ELECTRON-BEAM WELDING BY X-RAY RADIATION FROM TREATMENT AREA

Method for monitoring of impact of magnetic fields on the electron beam in the process of electron-beam welding is proposed. The mathematical model of collimated X-ray sensor of the effect of magnetic fields monitoring is developed.

Keywords: electron-beam welding, magnetic field, X-ray radiation.

© Дружинина А. А., Лаптенко В. Д., Мурыгин А. В., Серегин Ю. Н., 2012

УДК 544.18, 538.91

Н. С. Елисеева, А. А. Кузубов, П. О. Краснов, А. С. Федоров, А. О. Лыхин

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ Mg_2Ni *

Представлено теоретическое исследование интерметаллида Mg_2Ni как потенциального материала для абсорбирования водорода. Рассмотрены процессы сорбции и диффузии водорода в объеме данного материала. Изучено влияние структурных характеристик на энергию сорбции атомов водорода.

Ключевые слова: водородная энергетика, сорбция, диффузия, Mg_2Ni , теория функционала плотности (DFT).

Важное значение для решения проблем водородной энергетики имеют гидриды интерметаллических соединений (ИМС) общей формулы $A_mB_nH_x$, 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 . Гидридообразующие интерметаллиды принято классифицировать, исходя из соотношения m/n их компонентов. Из большого числа семейств гидридообразующих ИМС наиболее практическое значение имеют AB_5 (структура типа $CaCu_5$), AB_2 (фаза Лавеса), AB (структура типа $CsCl$) и A_2B (структура типа B_2Al). В соединениях AB_5 в качестве компонента А используют редкоземельные металлы (РЗМ) или кальций, в AB_2 и AB – элементы подгруппы титана, в A_2B – 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 мере подходят для создания систем хранения водорода [2; 3]. 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 теоретические и экспе-

риментальные 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 [4]. Из всех сплавов на основе магния интерметаллическое соединение Mg_2Ni , обладающее гексагональной кристаллической решеткой, может быть легко синтезировано. При этом оно быстро реагирует с водородом, образуя гидрид Mg_2NiH_4 , что делает его перспективным материалом для хранения водорода [5; 6]. После гидрирования Mg_2Ni претерпевает структурную перегруппировку, переходя в гидрид Mg_2NiH_4 [7]. 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]. Myers и другие [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].

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

Были рассчитаны теплота образования Mg_2NiH_4 из H_2 и Mg_2Ni , а также энтальпия фазового перехода Mg_2NiH_4 из НТ в ВТ-Мфазу, хотя полученные значения оказались значительно выше экспериментальных. Haussermann и другие [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, необходимо вводить в состав материала примесей-катализаторов, облегчающих кинетику процессов сорбции/десорбции. Однако для этого необходимо детальное изучение кинетики диффузии водорода внутри чистой фазы Mg_2Ni . Поэтому целью данной работы и являлось теоретическое исследование сорбции и диффузии водорода в интерметаллическом соединении Mg_2Ni .

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 ван-дер-ваальсово взаимодействие [23]. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при переходе атома водорода внутри Mg_2Ni был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

На начальном этапе работы была смоделирована элементарная гексагональная ячейка Mg_2Ni . При оптимизации ее геометрии для интегрирования по первой зоне Брюллюэна (1BZ) эта зона автоматически разбивалась на сетку $12 \times 12 \times 2$, выбранную по схеме Монхорста-Пака [24]. Далее, для изучения диффузии атома водорода в объеме Mg_2Ni , была сконструирована суперячейка из $3 \times 3 \times 1$ элементарных ячеек. При нахождении оптимальной геометрии суперячейки, ввиду достаточно больших ее размеров, 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 определения наиболее выгодных позиций атома водорода в объеме Mg_2Ni были рассчитаны структуры с различным его расположением (рис. 1).

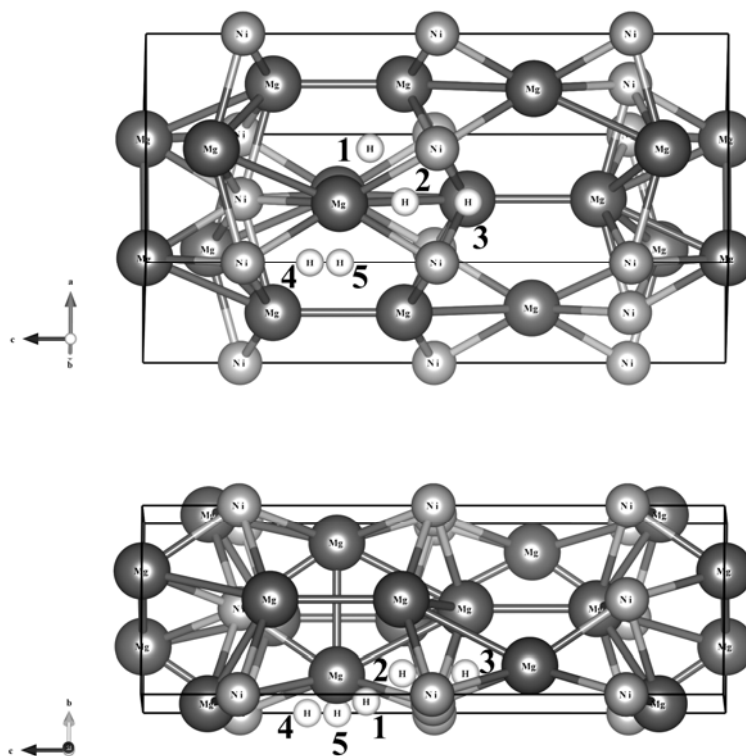


Рис. 1. Сорбционные положения атома водорода в интерметаллиде Mg_2Ni

Таблица 1

Экспериментально определенные и рассчитанные параметры решетки Mg₂Ni

Параметры решетки	a, Å	b, Å	c, Å
Экспериментальные	5,205	5,205	13,236
Рассчитанные	5,125	5,125	13,026

Таблица 2

Значения энергии образования соединения на один атом водорода и расстояния Ni-H в зависимости от положения сорбции водорода в Mg₂Ni

Положение водорода	Энергия связи E, эВ	Расстояние Ni-H, Å
1	0,3717	1,5120
2	-0,1087	1,5825
3	-0,1042	1,5848
4	0,4063	1,4981
5	0,6011	1,8253

Таблица 3

Значения энергии образования соединения на один атом водорода и расстояния Ni-H в зависимости от положений сорбции двух и четырех атомов водорода в Mg₂Ni

Положения водорода	Энергия связи E, эВ	Расстояние H-H, Å	Угол H-Ni-H, °
2a, 2c	-0,144	2,0574	77,5; 78,0
2c, 2b	-0,177	3,0820	153,2
2c, 2d	-0,182	2,6940	115,5
3a, 3b	-0,185	2,6392	111,9
3a, 3d	-0,453	2,7444	119,0
2d, 3d	0,028	1,7762	64,8; 64,9
3b, 3d	-0,138	2,0830	78,6; 78,8
2b, 3d	-0,002	1,8109	66,8; 66,9
2c, 3d	-0,185	2,6535	111,9
2c, 3b	-0,178	3,1231	159,3
2a, 2b, 2c, 2d	-0,148	2,1100; 2,6563	148,3; 108,4; 80,3
3a, 3b, 3c, 3d	0,074	1,8173; 2,6647	154,2; 115,9; 69,9
2a, 2d, 3c, 3b	0,009	1,8652; 2,5744	154,1; 105,3; 61,6

Расчет энергии образования соединения на один атом водорода в Mg₂NiH реализовывался по формуле

$$E = (E_{\text{Mg}_2\text{NiH}} - E_{\text{Mg}_2\text{Ni}} - 0,5E_{\text{H}_2}), \quad (1)$$

где $E_{\text{Mg}_2\text{NiH}}$ – полная энергия системы Mg₂NiH; $E_{\text{Mg}_2\text{Ni}}$ – полная энергия интерметалида Mg₂Ni; E_{H_2} – энергия молекулы водорода.

В ходе оптимизации геометрии элементарной ячейки Mg₂Ni была получена ее оптимальная геометрия, которая хорошо согласуется с установленной экспериментально (табл. 1) [10].

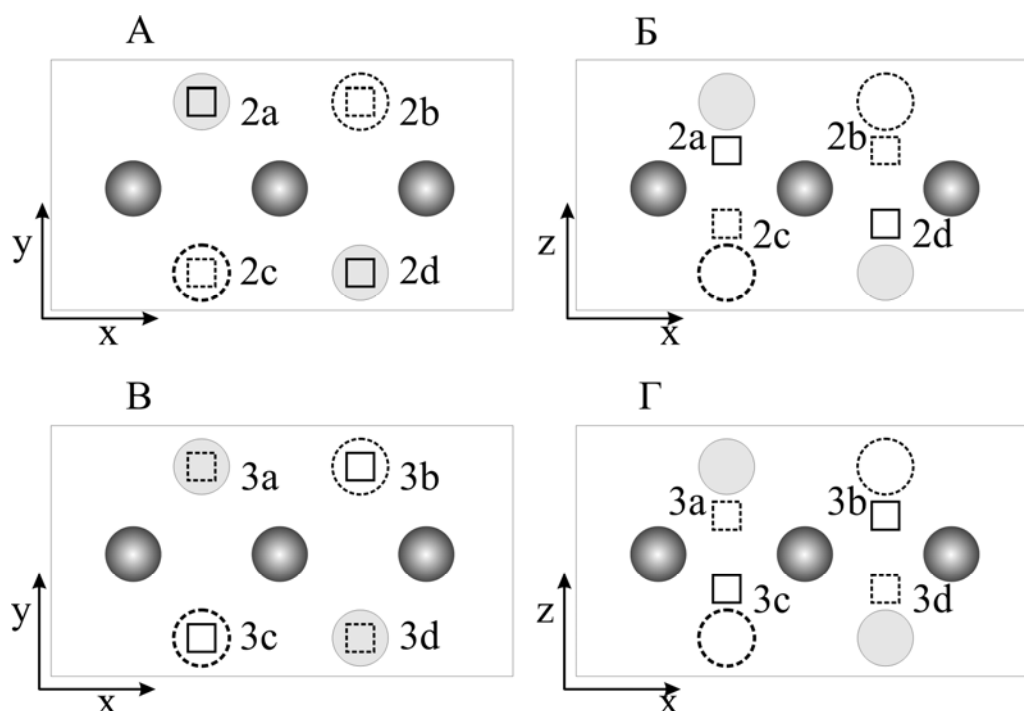
Далее, с помощью суперячейки Mg₂Ni, смоделированной из оптимальной геометрии элементарной ячейки, было найдено наиболее выгодное сорбционное положение атома водорода (рис. 1, табл. 2).

Экспериментальные значения длины связи Ni-H в НТ-Mg₂NiH₄ колеблются в области 1,519–1,572 Å [25], согласно теоретическим работам – в интервале 1,537–1,579 Å [11]. Сравнивая эти данные с полученными нами (табл. 2), можно сделать вывод о том, что атом водорода изначально стремится занять оптимальные положения 2 и 3 на рис. 1, соответствующие тетраэдрической конфигурации комплекса NiH₄, так

как именно эти положения являются выгодными. В остальных трех положениях (1, 4, 5) на рис. 1, атом водорода находится либо слишком близко к атому никеля, либо, наоборот, далеко, что в свою очередь негативно сказывается на энергетике системы. Этот факт можно объяснить наличием дополнительных сил (отталкивания/притяжения), действующих на атом водорода.

Для более детального изучения механизма сорбции внутри интерметаллического соединения Mg₂Ni в процессе его полного наводороживания были рассмотрены структуры с двумя и четырьмя атомами водорода, сорбированных в наиболее выгодных положениях (табл. 3, рис. 2).

Для структуры с четырьмя сорбированными атомами водорода была рассчитаны три конфигурации, в которых атомы достаточно разнесены и максимально приближены к тетраэдрическому расположению. Это было вызвано тем, что среди систем Mg₂NiH₂ стабильнее оказались структуры, где расстояние между атомами водорода $D_{\text{H-H}}$ превышает 2,0 Å, что соответствует экспериментальным данным $D_{\text{H-H}} = 2,4 \text{ Å}$ [26] (табл. 3) и что можно объяснить уменьшением электростатического отталкивания между атомами водорода.

Рис. 2. Сорбционные положения атома водорода в Mg_2NiH_2 :

А – вид сверху для положения 2; Б – вид сбоку для положения 2; В – вид сверху для положения 3, – вид сбоку 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)

Таблица 4

Значения величин потенциального барьера перехода в зависимости от пути миграции атома водорода

Начальное и конечное положения водорода	Потенциальный барьер перехода, эВ	
	в прямом направлении	в обратном направлении
4-3	0,08	0,59
1-3	0,03	0,51
3a-2a	0,02	0,03
3a-2c	0,05	0,05
3b-2a	0,33	0,33

При этом величины углов H-Ni-H (119° , $111,9^\circ$) в данных системах Mg_2NiH_2 близки к экспериментальным значениям ($103,4^\circ$ и $119,3^\circ$) [25] и полученным ранее теоретическим значениям ($107,8^\circ$ и $111,3^\circ$) [11]. Следует обратить внимание на то, что энергия образования рассматриваемых систем Mg_2NiH_x ($x = 1-4$) очень зависит от структуры системы. Поскольку, несмотря на энергетическую стабильность положений 3a, 3d; 3a, 3b; 3b, 3d атома водорода в Mg_2NiH_2 , структура Mg_2NiH_4 , где атомы водорода находятся в положениях 3a, 3b, 3c, 3d, является неустойчивой. Это можно объяснить как изменением расстояний и углов (табл. 3) между атомами водорода, так и тем, что некоторые атомы водорода находятся очень близко друг к другу ($D_{\text{H-H}} = 1,82-1,86 \text{ \AA}$).

Также нами был изучен процесс диффузии атома водорода в исследуемом материале Mg_2NiH , т. е. на первой стадии гидрирования интерметаллида Mg_2Ni . Были рассмотрены несколько возможных путей миграции одиночного атома водорода в структуре (табл. 4). Согласно проведенным расчетам большинство вели-

чин потенциальных барьеров очень малы. Следовательно, атом водорода будет свободно перемещаться в объеме Mg_2Ni .

В ходе работы с помощью DFT расчетов были определены наиболее выгодные положения для адсорбирования атомов водорода в объемном интерметаллиде Mg_2Ni . Были вычислены энергии абсорбирования атомов водорода внутри набора рассматриваемых систем Mg_2NiH_x ($x = 1-4$), которые сильно зависят от структуры соединения потому, что атомы водорода стремятся образовать с атомом никеля правильный тетраэдрический комплекс. 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. Следовательно, из полученных данных можно сделать вывод о перспективности применения Mg_2Ni в качестве материала для хранения 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») за предоставление возможности использовать вычислительные кластеры, на которых были проведены все расчеты.

Библиографические ссылки

1. Sandrock G. J. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // *Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 293–295. P. 877.
2. Семенов К. Н., Вербецкий В. Н., Кочуков А. В. Взаимодействие с водородом сплавов системы магний-лантан // *Доклады АН СССР*. 1981. № 258. С. 362.
3. Вербецкий В. Н., Митрохин С. В. Гидриды интерметаллических соединений – синтез, свойства и применение для аккумулирования водорода // *Альтернативная энергетика и экология*. 2005. № 10. С. 41.
4. Ronnebro E., Nore'us D. A new ternary magnesium–titanium hydride Mg_7TiH_x with hydrogen desorption properties better than both binary magnesium and titanium hydrides // *Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 228. P. 115.
5. Dantzer P. Metal-hydride technology: a critical review// *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals III*. Berlin: Springer. 1997. Vol. 73. P. 279.
6. Gupta M., Shlapbach L. Electronic properties of metal hydrides // *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Intermetallic Compounds*. Berlin: Springer. 1988. Vol. 63. P. 139.
7. 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.
8. 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.
9. Gupta M., Belin E. Louis Schlapbach Density of occupied states of intermetallic hydride $NiMg_2H_4$ // *Less-Common Met*. 1984. Vol. 103. P.3 89.
10. Structural studies of the hydrogen storage material magnesium nickel hydride (Mg_2NiH_4). Monoclinic low-temperature structure / P. Zolliker [et al.] // *Inorg. Chem*. 1986. Vol. 25. P. 3590.
11. Myers W. R., Wang L-W., Richardson T. J., Rubin M. D. Calculation of thermodynamic, electronic, and optical properties of monoclinic Mg_2NiH_4 // *Appl. Phys*. 2002. Vol. 91. P. 4879.
12. Haussermann U., Blomqvist H., Noréus D. Bonding and Stability of the Hydrogen Storage Material Mg_2NiH_4 // *Inorg. Chem*. 2002. Vol. 41. P. 3684.
13. A theoretical study of the electronic structure and bonding of the monoclinic phase of Mg_2NiH_4 / P. V. Jasen [et al.] // *Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32. P. 4943.
14. First-principles investigation of Mg_2Ni phase and high/low temperature Mg_2NiH_4 complex hydrides / J. Zhang [et al.] // *Physics and Chemistry of Solids*. 2009. Vol. 70. P. 32.
15. Züttel A. Materials for hydrogen storage // *Materials Today*. 2003. Vol. 9 P. 24.
16. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev*. 1993. Vol. B47. P. 558.
17. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev*. 1994. Vol. B49. P. 14251.
18. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev*. 1996. Vol. B54. P. 11169.
19. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev*. 1964. Vol. 136. P. 864.
20. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev*. 1965. Vol. 140. P. 1133.
21. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B* 1994. Vol. 50. P. 17953.
22. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method // *Phys. Rev*. 1999. Vol. 59. P. 1758.
23. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *Comp. Chem*. 2006. Vol. 27. P. 1787.
24. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev*. 1976. Vol. B13. P. 5188.
25. Etude structurale du systeme Mg_2NiH_2 I – La solution solide Mg_2NiH_x ($x = 0,30$) / J. L. Soubeyroux [et al.] // *Materials Research Bulletin*. 1984. Vol. 19. P. 895.
26. Yvon K. Complex Transition-Metal Hydrides // *Chimia* 1998. Vol. 10. P. 613.

N. S. Eliseeva, A. A. Kuzubov, P. O. Krasnov, A. S. Fedorov, A. O. Lykhin

THEORETICAL STUDY OF SORPTION AND DIFFUSION OF HYDROGEN IN INTERMETALLIC COMPOUND Mg_2Ni

In this report we present theoretical study of intermetallic compound Mg_2Ni as a promising material for hydrogen absorption. Processes of hydrogen sorption and diffusion in the bulk of this material are investigated. The influence of Mg_2NiH_x structure features on sorption energy of hydrogen atoms is studied.

Keywords: sorption, diffusion, hydrogen energy, Mg_2Ni , density functional theory (DFT).

© Елисеєва Н. С., Кузубов А. А., Краснов П. О., Федоров А. С., Лыхин А. О., 2012