

# ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА ВНУТРИ И НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ

А. С. Федоров<sup>a,\*</sup>, М. В. Сержантова<sup>b</sup>, А. А. Кузубов<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Академгородок, Красноярск, Россия

<sup>b</sup> Сибирский федеральный университет  
660028, Академгородок, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 24 декабря 2007 г.

С помощью расчетов *ab initio* исследована стабильность наночастиц гидридов магния  $MgH_x$  ( $x = 0.5, \dots, 2$ ). Показано, что при диаметре наночастицы  $D \sim 5$  нм внутреннее давление становится меньше 3 кбар и поэтому структура наночастиц гидрида будет совпадать со структурой данного гидрида в кристаллической форме. При этом обнаружено, что фазы частично насыщенных гидридов  $MgH_x$  ( $x < 2$ ) должны распадаться на фазы чистого ГПУ-магния и на  $\alpha$ -фазу  $MgH_2$ . Рассчитаны частоты перескоков атомов водорода внутри фазы ГПУ-магния и внутри  $\alpha$ -фазы  $MgH_2$  и показано, что причиной медленной диффузии водорода внутри магния является большая величина потенциальных барьеров для движения водорода внутри  $MgH_2$ . С целью получения высоких скоростей диффузии рассчитаны структуры кристаллов  $Mg_{53}Sc$  и  $Mg_{53}Ti$  и их гидридов. Обнаружено, что частота перескоков атомов H внутри  $Mg_{53}ScH_{108}$  вблизи атомов Sc существенно не изменяется по сравнению с перескоками в  $\alpha$ -фазе  $MgH_2$ , в то время как частота перескоков внутри  $Mg_{53}TiH_{108}$  вблизи атомов Ti примерно в  $2.5 \cdot 10^6$  раз больше. Это означает, что диффузия в гидриде магния с небольшими добавками атомов титана должна быть существенно облегчена. Также исследованы процессы химической диссоциации молекул водорода как на поверхности (0001) ГПУ-магния, на данной поверхности с присоединенными одиночными атомами Ti, так и на поверхности однослойного кластера титана на данной поверхности магния. Установлено, что диссоциация водорода как на одиночных атомах титана, так и на поверхности кластера Ti значительно облегчается по сравнению со случаем чистого магния. Это тоже должно резко увеличивать скорость адсорбции водорода в магниевых наночастицах.

PACS: 61.46.Nk, 61.50.Ah, 66.30.Ny

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных проблем быстро развивающейся водородной энергетики является проблема хранения водорода. Многообещающим направлением здесь считается применение в качестве аккумуляторов водорода новых комплексных гидридов металлов, в том числе и в виде нанокластеров.

Перспективным металлом для сорбции водорода является магний ввиду его малого молярного веса, низкой стоимости, доступности и нетоксичности и, самое главное, высокого весового содержания водорода в гидриде магния. Из имеющихся экспериментальных данных [1, 2] следует, что магний образует

гидрид  $MgH_2$ , в котором массовое содержание водорода составляет 7.6 %, что удовлетворяет признанным критериям для применения аккумуляторов водорода в автотранспорте (требование департамента энергии США (DOE) составляет 6.5 вес. %). Однако низкая скорость процессов сорбции и десорбции водорода препятствует использованию магния для аккумулялирования водорода. Экспериментальные данные показывают, что одной из причин низкой скорости поглощения водорода является низкая скорость диффузии атомов водорода внутри кристаллической решетки магния. При этом абсорбция водорода внутри кристаллической структуры затрудняется дилатацией решетки, которая приводит к накоплению дефектов и к растрескиванию образцов.

\*E-mail: alex06@akadem.ru

Данные проблемы могут быть решены путем использования наночастиц вместо объемного материала. При этом должны возрасти скорость насыщения водородом и устраниться растрескивание наночастицы. Определение геометрии и других свойств таких наночастиц является сложной задачей. Поэтому одним из способов исследования наночастиц является проведение квантово-химических расчетов. Во многих случаях они позволяют отказаться от проведения дорогостоящих экспериментов при сохранении достоверности полученных данных. Современные методы квантовой химии, основанные на идеологии функционала плотности, позволяют с достаточно малой погрешностью проводить теоретические исследования как периодических кристаллов и свойств поверхностей, так и моделировать свойства наночастиц.

В работе, прежде всего, была определена наиболее устойчивая фаза наночастиц гидрида магния  $MgH_2$ . Известно, что при переходе в область наноразмеров большинство материалов существенно меняет свои свойства, например каталитическая и сорбционная способность наночастиц качественно изменяется. Наиболее важную роль в подобных изменениях играет большая удельная поверхность наночастицы, что приводит к необходимости учета энергии поверхности и индуцированного давления внутри частицы. В результате фазовое состояние наночастиц с малым размером может существенно отличаться от фазового состояния, в котором находится вещество в виде равновесного макроскопического кристалла. Таким образом, для правильного предсказания структуры наночастиц необходимо знать их удельную энергию поверхности, которая определяет внутреннее давление, что и обуславливает фазовое состояние наночастиц. В работе для поиска наиболее устойчивой фазы наночастиц  $MgH_2$  были рассчитаны различные фазы  $MgH_2$  при различных давлениях.

Одной из причин низкой скорости поглощения водорода внутри магния является затрудненность его химической диссоциации на поверхности частицы из-за невысокой каталитической активности металла. Эту проблему можно преодолеть с помощью внедрения в решетку магния атомов переходных металлов, являющихся катализаторами диссоциации молекул  $H_2$ . В работе [3] путем смешения порошков  $MgH_2$  и  $TiH_{1.9}$  при давлении 8 ГПа и температуре 873 К была получена кристаллическая кубическая фаза  $Mg_7TiH_x$  ( $x \approx 12.7$ ) с содержанием водорода около 5.5 вес.%. Термические свойства данного соединения были исследованы методом программиру-

емой термической десорбции (ТПД). Было найдено, что данное соединение разлагается на Mg и  $TiH_{1.9}$  с выделением 4.7% водорода при  $T = 605$  К, что на 130 и 220 К ниже температуры десорбции соответственно из  $MgH_2$  и  $TiH_{1.9}$ . Это говорит о более слабой связи водород-металл в данном гидриде по сравнению с  $MgH_2$  и  $TiH_{1.9}$ . К сожалению, эксперименты показали, что данный гидрид, так же как и некоторые другие тройные гидриды, например  $NaAlH_4$ , разлагался на исходные компоненты во время дегидрогенизации. Поэтому в работе была исследована кристаллическая фаза разбавленного сплава  $Mg_{53}Ti$  и его гидрида.

## 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все расчеты в работе проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [4, 5] с градиентными поправками (PBE) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [6–8]. Данная программа для проведения расчетов *ab initio* использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [9].

В первую очередь было рассчитано влияние размера частицы магния на давление Лапласа внутри нее. Данное давление вызывается стремлением частицы уменьшить свою площадь поверхности из-за наличия поверхностной энергии частицы. Чтобы исследовать влияние размера наночастицы магния на стабильность его гидрида, давление  $P$  внутри наночастицы было вычислено для различных размеров частицы.

Для этого сначала была вычислена энергия связи  $E_{bulk}$  самой стабильной структуры магния (ГПУ) при нулевом давлении, из которой была вычислена энергия связи на атом:  $E_0 = E_{bulk}/N$ , где  $N$  — число атомов внутри рассчитываемой ячейки кристалла магния. Далее была вычислена поверхностная удельная энергия  $E_{surf}$  для поверхности (0001) ГПУ-магния. Для этого использовалась периодическая пластина металла, состоящая из  $5 \times 5 \times 3$  элементарных ячеек и имеющая поперечные размеры около  $6.42 \times 6.42 \text{ \AA}^2$  и толщину около  $31.68 \text{ \AA}$ , а также вакуумный промежуток около  $10 \text{ \AA}$  между повторяющимися пластинами. После вычисления полной

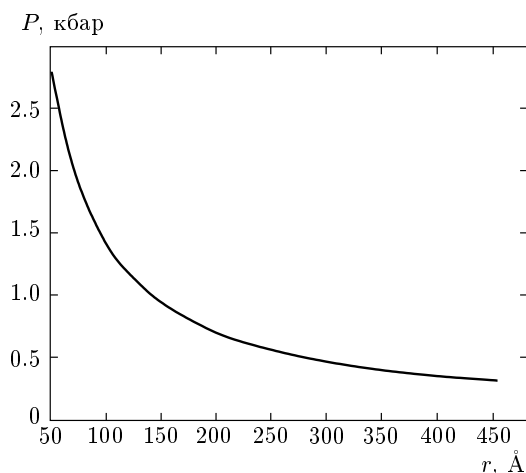


Рис. 1. Зависимость давления внутри наночастицы Mg от ее радиуса

энергии связи  $E_{slab}$  пластины поверхностная удельная энергия  $E_{surf}$  определялась как

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - NE_0}{2S}, \quad (1)$$

где  $S$  — площадь односторонней поверхности пластины. Рассчитанная поверхностная энергия  $E_{surf}$  для данной грани была равна 0.27 эВ/поверхностный атом, что очень хорошо соответствует экспериментальной величине, см. работу [10]. Подобным образом были вычислены удельные энергии поверхности для пластин с гранями различных ориентаций. Из этих данных средняя поверхностная энергия  $\langle E_{surf} \rangle$  наночастицы была определена с помощью усреднения поверхностной энергии различных граней и использования вариационного условия минимума поверхностной энергии. Согласно этому условию, площади поверхностей различных граней наночастицы должны быть обратно пропорциональны величине их поверхностной энергии, см. работы [11, 12].

Из вычисленных удельных энергий различных граней с помощью приведенных выше соотношений, для различных диаметров наночастицы была получена ее равновесная форма, которая по среднему значению радиуса в разных направлениях не сильно отклонялась от сферической. Благодаря этому, а также из условия равновесия наночастицы при изменении ее объема, легко получить формулу, соединяющую давление  $P$  внутри наночастицы и ее радиус  $R$ :

$$P = \frac{2\langle E_{surf} \rangle}{R}. \quad (2)$$

Рассчитанная по данной формуле зависимость давления внутри наночастицы Mg от ее радиуса по-

Таблица 1. Сравнение энергий связи для  $Mg_2H_x$  ( $x = 1-3$ ) в  $\alpha$ -фазе и для взвешенного среднего из смеси фаз чистого ГПУ-магния и  $Mg_2H_4$  в  $\alpha$ -фазе

Концентрация водорода		Энергия связи, эВ
$Mg_2H_3$	$Mg_2 + 3Mg_2H_4$	-56.282
	$4Mg_2H_3$	-52.589
$Mg_2H_2$	$Mg_2 + Mg_2H_4$	-20.798
	$2Mg_2H_2$	-19.919
$Mg_2H$	$3Mg_2 + Mg_2H_4$	-26.91
	$4Mg_2H$	-24.986

казана на рис. 1. Она показывает, что для наночастиц радиуса  $R > 5$  нм внутреннее давление становится меньше чем 3 кбар. Для подобных наночастиц можно использовать вычисления, применимые для кристаллов при давлении  $P < 3$  кбар, так как расчеты такого рода благодаря периодичности решетки и малому размеру элементарной ячейки намного легче проводить по сравнению с вычислениями для наночастиц.

Далее были рассчитаны энергии образования частично насыщенных водородом гидридов магния состава  $Mg_2H_x$  ( $x = 1, 2, 2.5, 3, 3.5$ ). Так как кристаллические структуры этих фаз экспериментально неизвестны, структуры всех экспериментально известных фаз полностью насыщенного гидрида  $Mg_2H_4$  использовались как затравочные, в которые могли вводиться вакансии водорода. Из работ [2, 13] известно, что кристаллический гидрид магния может образовывать несколько фаз в зависимости от величины внешнего давления — основная фаза  $\alpha$ - $MgH_2$ , существующая при нормальных условиях, а также другие фазы, стабильные при высоких давлениях и температурах:  $\beta$ - $MgH_2$ ,  $\gamma$ - $MgH_2$ ,  $\delta$ - $MgH_2$ ,  $\epsilon$ - $MgH_2$ . Для вычислений энергии связи различное число водородных вакансий включалось во все фазы  $MgH_2$  (табл. 1), и фаза, обладающая минимальной энергией связи, выбиралась как самая устойчивая.

В табл. 1, 2 в четных строках приведены результаты вычислений энергии связи (т. е. энтальпии при  $T, P = 0$ ) для всех исследованных частично наводороженных фаз гидридов  $MgH_x$  с вакансиями. В нечетных строках показаны взвешенные суммы энтальпий чистого магния и гидрида  $MgH_2$  в соответствующей фазе и с учетом их соотношения на одну формульную единицу.

Приведенные в таблицах данные свидетельству-

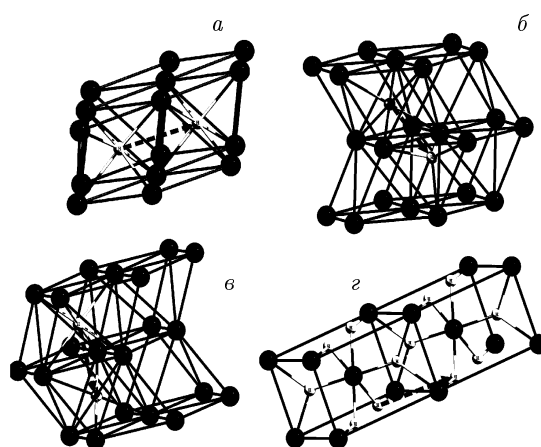
**Таблица 2.** Сравнение энергий связи для  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\varepsilon$ -фаз  $Mg_4H_x$  ( $x = 1-3$ ) и для взвешенного общего среднего энергий связи для смеси ГПУ-магния и  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\varepsilon$ -фаз  $Mg_4H_8$

Концентрация водорода		Энергия связи, эВ			
		$\beta$ - $Mg_4H_8$	$\gamma$ - $Mg_4H_8$	$\delta$ - $Mg_4H_8$	$\varepsilon$ - $Mg_4H_8$
$Mg_4H_7$	$2Mg_2 + 7Mg_4H_8$	-251.33	-254.32	-251.27	-246.24
	$8Mg_4H_7$	-244.73	-246.15	-244.64	-241.42
$Mg_4H_6$	$2Mg_2 + 3Mg_4H_8$	-111.21	-112.49	-111.18	-109.03
	$4Mg_4H_6$	-108.00	-108.02	-108.01	-108.36
$Mg_4H_5$	$6Mg_2 + 5Mg_4H_8$	-193.49	-195.63	-193.45	-189.86
	$8Mg_4H_5$	-185.59	-185.59	-185.61	-186.24
$Mg_4H_4$	$2Mg_2 + Mg_4H_8$	-41.14	-41.57	-41.13	-40.42
	$2Mg_4H_4$	-39.85	-39.84	-39.84	-40.07
$Mg_4H_3$	$10Mg_2 + 3Mg_4H_8$	-135.65	-136.94	-135.63	-133.47
	$8Mg_4H_3$	-129.58	-129.59	-129.57	-129.74
$Mg_4H_2$	$6Mg_2 + Mg_4H_8$	-53.37	-53.79	-53.36	-52.64
	$4Mg_4H_2$	-51.67	-51.67	-51.70	-51.52
$Mg_4H$	$14Mg_2 + Mg_4H_8$	-77.82	-78.24	-77.81	-77.09
	$8Mg_4H$	-75.09	-75.09	-74.95	-74.93

ют о том, что для всех фаз гидридов состава  $Mg_2H_x$  ( $x = 1, 2, 2.5, 3, 3.5$ ) с вакансиями их энтальпия значительно выше чем энтальпия для взвешенного среднего фаз чистого магния и гидроксида  $MgH_2$  в  $\alpha$ -фазе. Это означает, что все частично наводороженные гидриды должны распадаться на сумму этих двух фаз, другими словами, должно наблюдаться спинодальное разложение.

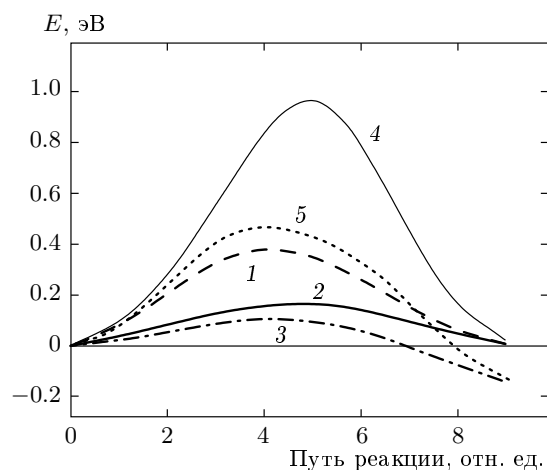
С помощью метода nudge elastic band (NEB) [14] были вычислены потенциальные барьеры для движения атома водорода в кристаллической решетке между ближайшими потенциальными минимумами энергии. Данный метод позволяет, зная позиции ближайших минимумов энергии движущейся частицы, вычислить путь реакции, т. е. найти траекторию движения частицы, минимизирующую полную энергию в каждой точке при движении из одного минимума в соседний через седловую точку. Для этого два крайних положения частицы в минимумах энергии как бы соединяются упругой лентой, минимизация длины которой при варьировании промежуточных точек ленты приводит к нахождению пути реакции и седловой точки.

Так как внутри структуры магния атомы водо-



**Рис. 2.** Траектории прыжков атома водорода внутри ГПУ-структуры Mg: *a* — октаэдр–октаэдр, *b* — октаэдр–тетраэдр, *c* — октаэдр–октаэдр в другой конфигурации, *z* —  $\alpha$ -фаза  $MgH_2$

рода могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты, величины потенциальных барьеров для перескоков между ближайшими парами октаэдр — октаэдр двух различных конфигураций, а



**Рис. 3.** Величины потенциальных барьеров для перескоков атома водорода: 1 — октаэдр–октаэдр, 2 — октаэдр–тетраэдр, 3 — октаэдр–октаэдр в другой конфигурации, 4 —  $\alpha$ -фаза  $MgH_2$ , 5 — барьер для перескока атома водорода в  $MgH_2$   $\alpha$ -фазе в окрестности атома Ti. Скорости перескоков водорода при  $T = 300$  К для 1, 2, 3, 4, 5 равны  $9.21 \cdot 10^8$ ,  $1.41 \cdot 10^9$ ,  $1.63 \cdot 10^{10}$ ,  $1.1 \cdot 10^{-2}$ ,  $2.70 \cdot 10^4$   $c^{-1}$

также для прыжка октаэдр — тетраэдр были рассчитаны упомянутым выше методом, см. рис. 2 и 3. На рис. 2г и рис. 3 (линия 4) показана величина потенциального барьера для перескоков атома водорода между заполненными и пустыми позициями внутри  $\alpha$ -фазы  $MgH_2$ . Затем были вычислены частоты перескоков атома водорода при  $T = 300$  К для всех случаев (данные приведены в подписи к рис. 3).

Из вычисленных величин частот перескоков становится очевидной причина медленной миграции атомов H в гидридах. Так как частично заполненным гидридам магния выгодно распадаться на фазы чистого магния и гидрида  $MgH_2$ , скорость диффузии водорода будет определяться величиной потенциального барьера внутри  $\alpha$ -фазы гидрида  $MgH_2$ , где эта величина очень мала.

С целью решить проблему малой скорости адсорбции водорода в магнии была рассчитана структура разбавленных растворов замещения  $Mg_{53}Sc$  и  $Mg_{53}Ti$ . Атомы-заместители Sc и Ti были выбраны потому, что данные металлы имеют атомные радиусы близкие к радиусу магния, одинаковы по типу кристаллические решетки и, как следствие, могут образовывать растворы замещения с магнием. Кроме того, в атомах выбранных металлов присутствуют неспаренные d-электроны. Благодаря наличию достаточно локализованного d-электрона долж-

ны сильно облегчаться процессы химической диссоциации молекул водорода на поверхности кристалла, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, см. работу [15].

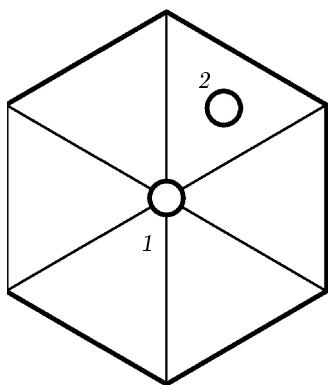
Далее была вычислена частота прыжков водорода внутри гидридов соответствующих сплавов состава  $Mg_{53}ScH_{108}$  и  $Mg_{53}TiH_{108}$  в  $\alpha$ -фазе вблизи атомов Sc и Ti. Для этого в структуру гидрида вводилась вакансия по водороду в окрестности атомов Sc или Ti и рассчитывалась величина потенциального барьера для прыжка атома водорода из заполненной позиции в данную вакансию, см. ниже рис. 5. Оказалось, что величина этого барьера в окрестности атома титана была примерно на 0.4 эВ ниже, чем величина барьера внутри  $\alpha$ -фазы  $MgH_2$ . В то же самое время величина потенциального барьера для аналогичного прыжка водорода в окрестности атома Sc была почти такая же, что и для чистого гидрида  $MgH_2$ , поэтому она не показана. Из этого следует, что скорость диффузии водорода внутри сплава  $Mg_xTi_y$  должна быть значительно выше по сравнению с диффузией внутри чистого магния. Таким образом, фактор, связанный с трудностью диссоциации молекул водорода на поверхности магния из-за его низкой каталитической активности, может быть преодолен.

Для более точного расчета влияния атомов титана на процесс диссоциации водорода было проведено моделирование модификации поверхности магния атомами титана. Оно проходило в несколько этапов. На первом этапе, учитывающем одиночный атом Ti на поверхности магния, были рассчитаны энергия пластины, состоящей из 150 атомов магния (размер поверхности  $3 \times 3 \times 3$  элементарные ячейки) с направлением поверхности (0001), и энергия одиночного атома титана. Для нахождения минимальной энергии связи атома титана с поверхностью магния было рассмотрено два случая: 1 — атом титана расположен непосредственно над поверхностным атомом магния; 2 — атом титана расположен в центре между атомами магния, см. рис. 4.

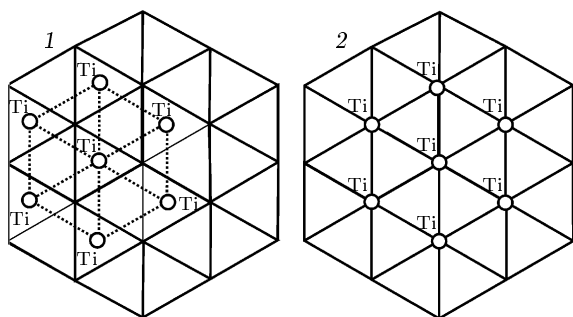
Расчет энергии связи Mg–Ti проводился по формуле

$$E_{Mg-Ti} = E_{Mg_{150}Ti} - E_{Mg_{150}} - E_{Ti}, \quad (3)$$

где  $E_{Mg_{150}Ti}$  — энергия связи поверхности магния с расположенным над ней атомом Ti,  $E_{Mg_{150}}$  — энергия связи пластины магния,  $E_{Ti}$  — полная энергия одного атома титана. Энергия связи, соответствующая первому положению составила  $-4.579$  эВ, а второму положению равна  $-4.565$  эВ. Благодаря незначительной разнице этих величин можно сделать вы-



**Рис. 4.** Варианты расположения атомов титана на поверхности (0001) гексагональной структуры магния: 1 — атом Ti расположен непосредственно над поверхностным атомом Mg, 2 — атом Ti расположен между атомами Mg



**Рис. 5.** Варианты расположения семи атомов титана на поверхности (0001) пластины магния: 1 — атомы Ti располагаются между атомами Mg с сохранением гексагональной структуры, 2 — атомы Ti располагаются непосредственно над атомами Mg

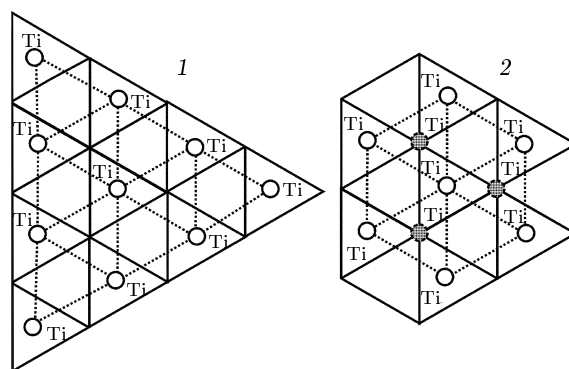
вод о том, что оба этих положения практически эквивалентны.

Следующим шагом было выполнение расчета энергии связи между атомами титана при образовании изолированного однослойного кластера из данных атомов на поверхности аналогичной пластины магния, см. рис. 5, 6. Для данного расчета семь атомов титана располагались над пластиной двумя различными способами (рис. 5). При этом энергия связи  $E_{Ti-Ti}$  на один атом рассчитывалась по формуле

$$E_{Ti-Ti} = \frac{1}{7} (E_{Mg_{150}Ti_7} - E_{Mg_{150}} - 7E_{Ti} - 7E_{Mg-Ti}), \quad (4)$$

где  $E_{Mg_{150}Ti_7}$  — полная энергия связи пластины магния с кластером титана,  $E_{Mg_{150}}$  — энергия связи пластины магния,  $E_{Ti}$  — энергия одного атома титана,  $E_{Mg-Ti}$  — энергия связи Mg-Ti.

В первом случае энергия кластеризации равна



**Рис. 6.** Варианты расположения десяти атомов Ti на поверхности (0001) пластины магния: 1 — однослойный титановый кластер, 2 — титановый кластер, состоящий из двух слоев, (серым цветом обозначены атомы Ti, находящиеся во втором слое)

–0.406 эВ, во втором случае составляет –0.304 эВ. Существенное различие (около 0.1 эВ) в энергиях кластеризации для структур с различным расположением титана указывает на более вероятную реализацию состояния, в котором атомы титана выстраиваются в гексагональную решетку, соответствующую решетке магния.

В ходе дальнейшего выполнения работы было проведено моделирование процесса увеличения числа атомов титана на поверхности магния. Данный расчет проводился для выявления оптимального направления роста титанового кластера, а именно его рост вдоль поверхности, либо образование ступенчатых структур, рис. 6.

Энергия связи Ti-Ti, приходящаяся на один атом, вычислялась по формуле

$$E_{Ti-Ti} = \frac{1}{3} (E_{Mg_{150}Ti_{10}} - E_{Mg_{150}Ti_7} - 3E_{Ti}), \quad (5)$$

где  $E_{Mg_{150}Ti_{10}}$  — энергия пластины магния, модифицированной десятью атомами титана,  $E_{Mg_{150}Ti_7}$  — энергия пластины магния, модифицированной семью атомами титана,  $E_{Ti}$  — энергия одного атома титана. Энергия связи Ti-Ti в первом случае составила –4.763 эВ, а во втором равна –5.893 эВ. Приведенные данные свидетельствуют о том, что атомам титана выгоднее образовывать ступенчатые кластеры.

Далее было изучено преддиссоциированное состояние молекулы водорода на поверхности чистого магния. Для этого она помещалась над одним из атомов магния в двух различных положениях — вдоль связи Mg-Mg и между связью Mg-Mg, см. рис. 7.

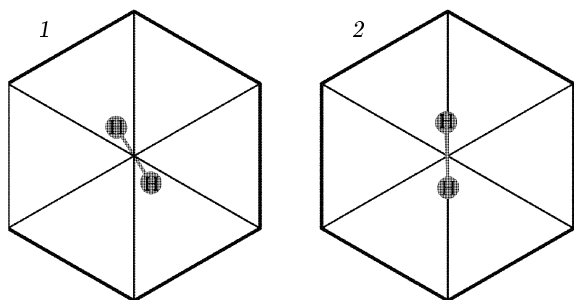


Рис. 7. Варианты расположения молекулы водорода на поверхности (0001) пластины магния: 1 — расположение молекулы  $H_2$  между связью Mg–Mg, 2 — расположение молекулы  $H_2$  вдоль связи Mg–Mg

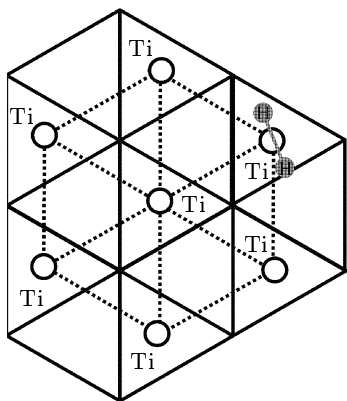


Рис. 8. Местоположение молекулы  $H_2$  над одним из атомов титанового кластера, расположенного на поверхности (0001) пластины магния

В результате процедуры оптимизации молекула водорода отдалась от поверхности магния на расстояние около 4 Å. При этом расстояние Н–Н составило 0.74 Å, что соответствует равновесному межатомному расстоянию в молекуле водорода, а энергия данной системы соответствовала сумме ее отдельных компонент. Это указывает на то, что для данной системы отсутствует преддиссоциированное состояние, что говорит о затрудненности процесса диссоциации водорода на поверхности чистого магния.

Аналогично была оценена возможность образования преддиссоциированного состояния молекулы водорода при ее добавлении на поверхность кластера из семи атомов титана, расположенных на пластине магния. Для изучения был выбран кластер с минимальным числом атомов на границе, так как он обладал минимальной энергией. На рис. 8 представлена структура рассчитанного наиболее оптимального расположения молекулы водорода на поверхности

титанового кластера. Кроме данного состояния моделировались другие варианты расположения водорода, в частности рассматривались варианты его нахождения над центральным атомом титана, а также различная ориентация адсорбируемой молекулы относительно связей Ti–Ti. В результате оптимизации геометрии наиболее энергетически выгодной оказалась конфигурация преддиссоциированного состояния, в котором водород находился над одним из крайних атомов титанового кластера. В данном состоянии расстояние от атома Ti до молекулы  $H_2$  составило 1.9 Å, а расстояние Н–Н составило 0.88 Å. Энергия связи Ti–H, приходящаяся на один атом, составляющая –0.153 эВ, была рассчитана по формуле

$$E_{Ti-H} = \frac{1}{2} (E_{Mg_{150}Ti_7H_2} - E_{Mg_{150}Ti_7} - E_{H_2}), \quad (6)$$

где  $E_{Mg_{150}Ti_7H_2}$  — полная энергия связи исследуемой системы вместе с молекулой водорода на поверхности,  $E_{Mg_{150}Ti_7}$  — энергия пластины магния вместе с кластером из семи атомов титана,  $E_{H_2}$  — энергия связи молекулы водорода.

Полученное значение энергии связи Ti–H свидетельствует о том, что существование преддиссоциированного состояния молекулы водорода на поверхности пластины магния, покрытой кластером титана, выгодно, и поэтому молекулы водорода будут легче диссоциировать на такой поверхности.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования был проведен теоретический расчет давления внутри магниевых наночастиц, который показал, что для наночастиц радиусом меньше 5 нм можно проводить расчеты для периодических структур при нулевом давлении, так как давление внутри таковых наночастиц меньше 3 кбар. Основываясь на данном предположении, был проведен расчет ряда параметров сорбции водорода внутри и на поверхности магния, а также в кристаллах  $Mg_{53}Sc$  и  $Mg_{53}Ti$ . Было показано, что добавление атома титана в структуру магния уменьшает потенциальный барьер перескока атома водорода между двумя ближайшими минимумами энергии. Это должно резко усиливать скорость диффузии водорода в гидридах магния. Также установлено, что атомы титана образуют устойчивые кластеры на поверхности магния, на которых, в свою очередь, реализуется преддиссоциированное состояние водорода, облегчающее диффузию атомов водорода внутрь кристалла.

Полученные результаты исследования позволяют говорить о возможности применения разбавленных сплавов магния с некоторыми *d*-металлами в качестве сорбентов водорода, так как данные добавки резко ускоряют процесс диффузии атомов водорода внутри кристаллической решетки и процесс диссоциации молекул водорода на поверхности магния. При этом одним из перспективных атомов-заместителей магния в сплаве является титан.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-16132). Также авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН за предоставление возможности использования кластерного компьютера, на котором и были проведены все квантово-химические расчеты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Slack, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 485 (2006).
2. K. Higuchi, *J. Alloys Compd.* **330**, 526 (2002).
3. D. Kyoï, T. Sato, E. Ronnebro et al., *J. Alloys and Compounds* **372**, 213 (2004).
4. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
5. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
6. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
7. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
8. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
9. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
10. S. Wei, *Phys. Rev. B* **50**, 4859 (1994).
11. G. Wulff, *Z. Kristallogr. Mineral* **34**, 449 (1901).
12. C. Herring, *Phys. Rev.* **82**, 87 (1951).
13. P. Vajeeston, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175506 (2002).
14. G. Mills, H. Jonsson, and G. K. Schenter, *Surface Science* **324**, 305 (1995).
15. G. Liang, J. Huot, S. Boilb et al., *J. Alloys and Compounds* **292**, 247 (1999).