

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*

КЛЮКИН Константин Александрович

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ВОДОРОДА В ГИДРИДАХ НА  
ОСНОВЕ МАГНИЯ ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО  
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доцент, к.ф.-м.н.

Шеляпина М.Г.

Санкт-Петербург – 2015

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Основные характеристики и свойства гидридов металлов – материалов для хранения водорода.....	13
1.1 Материалы для хранения водорода .....	13
1.2 Хранение водорода в наноструктурированных и объёмных гидридах на основе магния .....	19
1.3 Процессы сорбции водорода материалами на основе магния .....	26
1.4 Цель и задачи работы .....	31
Глава 2. Методы теории функционала плотности для исследования стабильности гидридов и диффузии водорода.....	33
2.1 Теория функционала плотности.....	33
2.1.1 Метод FLAPW .....	36
2.1.2 Метод псевдопотенциалов.....	38
2.2 Оптимизация структуры и расчёт стабильности соединений .....	40
2.3 Расчёт коэффициента диффузии.....	42
2.3.1 Определение энергии активации .....	42
2.3.2 Расчёт вклада энергии нулевых колебаний .....	44
2.3.3 Оценка коэффициента диффузии .....	45
2.3.4 Расчёт коэффициента диффузии сложных диффузионных переходов при наличии локального минимума вдоль пути диффузии.....	47
2.4 Выбор параметров расчётов .....	50
2.5 Выводы .....	52
Глава 3. Теоретическое исследование микроструктуры и стабильности тонких плёнок Mg/Ti и Mg/Nb.....	53

3.1	Тонкие пленки Mg/Ti .....	53
3.2	Тонкие пленки Mg/Nb .....	59
3.3	Выводы .....	63
Глава 4. Исследование фазовых превращений в кристаллической решётке магния .....		64
4.1	Фазовые переходы, вызванные добавками переходных металлов с ОЦК структурой .....	64
4.2	Водородоиндуцированные фазовые переходы в магнии .....	71
4.2.1	Определение позиции атомов водорода в решётке магния .....	71
4.2.2	Расчёт фазовых переходов, вызванных вхождением водорода в решётку .....	78
4.3	Схема водородоиндуцированных фазовых превращений в магнии ...	83
4.4	Вывод .....	85
Глава 5. Исследование подвижности водорода в магнии .....		86
5.1	Пути миграции водорода в различных структурах магния.....	86
5.1.1	Миграция водорода в ГПУ структуре магния .....	86
5.1.2	Миграция водорода в ОЦК структуре магния .....	89
5.1.3	Миграция водорода в ГЦК структуре магния .....	91
5.2	Расчёт коэффициента диффузии .....	95
5.3	Выводы .....	98
Заключение .....		100
Литература .....		102
Список публикаций, в которых изложено основное содержание диссертации .....		113

## Список сокращений

ГПУ – гексагональная плотноупакованная (решётка)

ГЦК – гранецентрированная кубическая (решётка)

ОЦК – объёмно-центрированная кубическая (решётка)

вес.% – весовой процент

ат.% – атомный процент

LDA – приближение локальной плотности (Local Density Approximation)

GGA – приближение обобщенного градиента (Generalized Gradient Approximation)

ZPE – энергия нулевых колебаний (Zero Point Energy)

FLAPW – полнопотенциальный метод линеаризованных присоединённых плоских волн (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves)

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Проблема поиска материалов для эффективного хранения водорода особенно актуальна в последние десятилетия в связи с активным развитием водородной энергетики. Наиболее перспективным и безопасным является хранение в связанном состоянии, например, в составе металлгидридов [1–3]. Для того, чтобы данный способ был экономически целесообразным, материалы для хранения водорода должны удовлетворять ряду требований: низкая температура выхода (около 100° С), высокая водородоёмкость (более 5 вес. %), обратимость и высокая кинетика процесса сорбции водорода, низкая стоимость и нетоксичность. Магний, благодаря высокой способности поглощать водород, высокой распространенности и относительной дешевизне, является одним из наиболее перспективных материалов для хранения водорода и уже используется в ряде пилотных проектов. Однако недостаточно быстрая кинетика поглощения и высвобождения водорода, а также высокая температура выхода водорода (порядка 300° С) существенно ограничивают применение магния в этой области.

Экспериментально обнаружено, что измельчение магния до наноразмеров, например, путем дробления в шаровых мельницах, в сочетании с добавками переходных металлов [4–10] или их оксидов [11–13] значительно ускоряет кинетику сорбции водорода. Была выдвинута гипотеза, что переходный металл служит «окном» для проникновения водорода в наночастицы (или тонкие пленки) на основе магния [14–17]. С этой точки зрения структура межфазной границы магния с переходным металлом играет первостепенную роль в увеличении кинетики сорбции водорода. Однако экспериментальное исследование локальной структуры межфазной границы магния с переходным металлом на сегодняшний день затруднено. Кроме того, недостаточно изучен механизм диффузии водорода в материалах на

основе магния, микроскопические процессы миграции водорода при малых концентрациях и этапы формирования гидрида. Исследование процессов формирования гидрида магния внесет вклад в понимание природы эффекта ускорения процесса абсорбции/десорбции водорода за счёт добавок переходных металлов и позволит сфокусировать направление поиска перспективных материалов хранения водорода с улучшенными свойствами.

Решение данных задач эффективнее всего осуществлять с применением методов компьютерного моделирования. В частности, мощным инструментом для исследования процессов, происходящих на атомном уровне, является теория функционала плотности.

**Цель диссертационной работы.** Целью данной работы является разработка модели фазовых превращений в магнии при вхождении водорода в решётку, позволяющей объяснить влияние добавок переходных металлов на кинетику сорбции водорода магнием.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- исследование структуры межфазной границы Mg/TM (где TM=Ti,Nb);
- исследование фазовых переходов в магнии, вызванных как добавками переходных металлов, так и происходящих при вхождении водорода в решётку магния;
- исследование стабильности различных структур решётки магния от концентрации и характера распределения водорода по решётке; построение схемы фазовых переходов в магнии, происходящих в процессе гидрирования;
- изучение подвижности водорода в различных структурах решётки магния; разработка методики определения коэффициента диффузии для сложных путей миграции водорода

при наличии локальных минимумов вдоль пути диффузии; оценка коэффициента диффузии водорода в данных структурах.

**Научная новизна.** В рамках теории функционала плотности впервые предсказана стабилизация ОЦК структуры магния, находящегося на межфазной границе с ниобием. Впервые обнаружено отсутствие эффекта кластеризации водорода в ОЦК гидриде магния, подтверждено наличие данного эффекта для ГПУ и ГЦК решёток магния. Наиболее энергетически выгодным в ОЦК-MgH<sub>x</sub> является равномерное распределение водорода по объёму решётки.

Разработана методика теоретического расчёта коэффициента диффузии водорода для ГЦК и ОЦК решёток металла при наличии локального минимума вдоль пути диффузии. Впервые проведены теоретические оценки энергии активации и коэффициента диффузии для различных путей диффузии водорода в ГПУ-, ГЦК- и ОЦК-MgH<sub>x</sub>. Обнаружено, что водород имеет наиболее высокий коэффициент диффузии в ОЦК структуре.

Получена зависимость энергии формирования соединения от концентрации водорода, на основе которой предложена схема фазовых переходов в магнии, происходящих в процессе гидрирования. В рамках данной схемы сформулировано новое объяснение влияния добавок переходных металлов с ОЦК структурой на кинетику реакции сорбции водорода магнием.

**Практическая ценность.** Предполагается, что исследования помогут в создании новых материалов для хранения водорода, прогнозировании стабильности и абсорбционно-десорбционных свойств тонких пленок и сплавов на основе магния с добавками переходных металлов.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием хорошо апробированных методов расчётов на базе теории

функционала плотности. Выводы работы воспроизводимы и хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. ОЦК структура магния стабилизируется вблизи границы с ниобием.
2. Характер наиболее выгодного распределения атомов водорода по ГПУ, ГЦК и ОЦК решёткам магния подчиняется следующей закономерности: наиболее энергетически выгодным для водорода в ОЦК- $MgH_x$  является равномерное распределение по решётке, тогда как для остальных более энергетически выгодным оказывается кластерное распределение водорода по решётке.
3. Наиболее энергетически выгодные пути надбарьерной диффузии водорода в ГПУ, ГЦК и ОЦК решётках магния. Методика теоретического расчёта коэффициента диффузии водорода для ГЦК и ГПУ решёток, учитывающая наличие локального энергетического минимума вдоль пути диффузии. Оценка коэффициента диффузии водорода для различных путей диффузии в ГПУ-, ГЦК- и ОЦК- $MgH_x$ , проведенная в рамках данной методики, показала, что водород имеет наиболее высокую скорость диффузии в ОЦК решётке.
4. Схема фазовых переходов в магнии, происходящих в процессе гидрирования, объясняющая влияния добавок переходных металлов с ОЦК структурой на кинетику сорбции водорода.

**Личный вклад автора.** Все результаты, представленные в работе, получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Его вклад в результаты, представленные в рамках диссертационной работы, является определяющим. Общая постановка целей и задач



исследований в рамках диссертационной работы проведена совместно с научным руководителем работы Шеляпиной М.Г.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

- Молодёжная конференция «Физика и прогресс» (Санкт-Петербург, 18 – 20 ноября 2009)
- 6-я Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения» (WSNMR-2009, Санкт-Петербург, 30 ноября – 4 декабря 2009)
- 17<sup>th</sup> International Conference «Solid Compounds of Transition Elements» (SCTE 2010, Annecy, France, Sept. 5 – 10<sup>th</sup> 2010)
- 6-ая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 22-24 ноября, 2010)
- International Student Conference «Science and Progress» (Saint Petersburg, Peterhof, November 15 – 19, 2010)
- 7-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения» (WSNMR-2010, Санкт-Петербург, 29 ноября – 4 декабря, 2010)
- 8<sup>th</sup> International Symposium and Summer School «NMRCM» (Saint Petersburg, 27 June – 01 July, 2011)
- International Student Conference «Science and Progress» (Saint Petersburg, Peterhof, November 11 – 18, 2011)
- 8-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения» (WSNMR-2011, Санкт-Петербург, 27 ноября – 3 декабря 2011)
- International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012 (MH2012, Kyoto Japan, October 21-26 2012)

- 10<sup>th</sup> International Symposium and Summer School «NMRCM» (Saint Petersburg, 08 July – 12 July 2013)
- 3<sup>rd</sup> Russian-Mexican workshop on Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing (Saint Petersburg, October 14-17 2013)
- International Student Conference «Science and Progress», (Saint Petersburg, September 30 – October 04 2013)
- 14<sup>th</sup> International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications» (MH2014, Manchester, UK, 20-25th July 2014)
- International Conference on Hydrogen Storage, Embrittlement and Applications (Rio de Janeiro, Brazil, 26-30 October 2014)

Выступления на международной студенческой конференции «Science and Progress» (Saint Petersburg) в 2011 и 2013 годах были отмечены дипломами за лучший устный доклад. Проект «Микроструктура и подвижность водорода в объёмных и наноструктурированных гидридах на основе магния по данным теории функционала плотности», выполняемый в рамках диссертационной работы, поддержан грантом Правительства Санкт-Петербурга для аспирантов (2013 год). За работу в рамках диссертационной работы автор награжден именной стипендией Правительства РФ (2014-2015).

**Публикации по результатам работы.** Материалы диссертации опубликованы в 22 печатных работах, в том числе в 3 статьях ведущих рецензируемых зарубежных научных журналов, входящих в перечень ВАК, 2 сборниках и трудах конференции и 17 тезисах докладов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 115 страниц с 43 рисунками и 10 таблицами. Список литературы содержит 114 наименований.

Во введении обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, описаны научная новизна, практическая ценность и основные защищаемые положения.

В первой главе приведен обзор экспериментальных и теоретических исследований наноструктурированных и объёмных материалов для хранения водорода на основе гидридов магния. Обсуждаются современное состояние и проблемы исследований процессов сорбции водорода материалами на основе магния.

Во второй главе основное внимание уделено описанию теоретических и численных методов, используемых при моделировании фазовых превращений и подвижности водорода в гидридах на основе магния. Также в данной главе приводится разработанная автором методика теоретического расчёта коэффициента диффузии водорода для ГЦК и ОЦК решёток при наличии локального минимума вдоль пути диффузии.

Третья глава диссертации посвящена исследованию структуры межфазной границы магния с переходным металлом. Представлены результаты неэмпирических расчётов тонких плёнок Mg/Ti и Mg/Nb. Обсуждаются вопросы структуры и стабильности данных тонких плёнок.

В четвертой главе приведены результаты неэмпирических расчётов фазовых превращений в магнии, вызванных как добавками переходных металлов с ОЦК структурой, так и вхождением водорода в решётку. Отдельно рассматриваются вопросы определения наиболее стабильных позиций водорода в ГПУ, ГЦК и ОЦК решётках  $MgH_x$ , а также вопросы распределения атомов водорода по данным решёткам. Основные выводы обобщаются с помощью схемы водородоиндуцированных фазовых превращений в магнии.

Пятая глава посвящена изучению диффузии водорода в различных структурах гидрида магния. Методом псевдопотенциала были выполнены расчёты различных путей диффузии водорода между соседними интерстициями, получены значения величины активационных барьеров для

данных переходов и вклада энергии нулевых колебаний в величину барьера. На основании полученных данных проведена оценка коэффициента диффузии водорода.

Основные результаты работы изложены в выводах к каждой главе и обобщены в заключении.

## **Глава 1. Основные характеристики и свойства гидридов металлов – материалов для хранения водорода**

### **1.1 Материалы для хранения водорода**

В последние десятилетия всё больше внимания уделяется проблеме поиска возобновляемых и экологически чистых источников энергии. Перспективным направлением в данной области является водородная энергетика, в рамках концепции которой предлагается использовать водород для аккумулирования и транспортировки энергии.

Водород является самым распространенным элементом во Вселенной, в процессе сгорания в кислороде выделяется большое количество тепла (до 142 МДж/кг), а конечным продуктом окислительной реакции является вода. Для сравнения при сгорании бензина и пропана выделяется порядка 40-50 МДж/кг, а основным продуктом реакции является углекислый газ. Кроме того, водород может использоваться в качестве топлива не только в двигателях внутреннего сгорания, но и в высокоэффективных топливных элементах, непосредственно преобразующих энергию химической реакции в электричество.

Для повсеместного внедрения водорода в качестве экологически чистого топлива необходимо разработать эффективные технологии его хранения и транспортировки, которые будут пригодны как для стационарных, так и для мобильных приложений. Хранение водорода в газообразном состоянии неэффективно из-за низкой объёмной плотности газообразного водорода ( $\sim 0.092 \text{ кг/м}^3$ ), уменьшить которую можно за счёт его сжатия, сжижения или перевода в связанное состояние [2].

Для хранения сжатого газообразного водорода используются массивные металлические баллоны, способные выдержать давление до 80 МПа [18]. Однако даже новейшие системы хранения, основанные на

армированных углеродным волокном композитных материалов, способны аккумулировать большие объёмы водорода с эффективностью порядка 5 вес.% и объёмной плотностью до  $23 \text{ кг H}_2/\text{м}^3$  [3,19], что не пригодно для мобильных приложений. Также использование данного метода хранения водорода ограничивают высокая стоимость сжатия и проблемы безопасности использования водорода под высоким давлением.

Увеличить объёмную плотность водорода до значений порядка  $70.8 \text{ кг}/\text{м}^3$  можно за счёт его сжижения, однако хранение водорода в жидком состоянии требует высоких энергозатрат (температура кипения водорода  $\sim 20 \text{ К}$ ) и высоких давлений. Кроме того, дополнительные трудности создает высокий коэффициент испарения водорода. В современных системах потери от испарения водорода составляют порядка 0.1-3% в день в зависимости от конструкции резервуара.

В качестве альтернативы рассматривается хранение водорода в наноматериалах с высокими удельными поверхностями [3,19–21]: углеродных нанотрубках, цеолитах, кристаллических микропористых металлоорганических каркасах. В данных системах атомы водорода взаимодействуют с поверхностью адсорбента за счёт сил Ван-дер-Ваальса с энергией порядка 1-10 кДж/моль [18]. Температура десорбции водорода с поверхности оказывается достаточно низкой (для большинства систем  $< 100 \text{ К}$ ), что наряду с низкой водородоёмкостью ограничивает практическое применение данных структур [3].

Одним из наиболее компактных, безопасных и эффективных способов хранения водорода является хранение водорода в связанном состоянии, например, в виде гидридов металлов [1–3,19]. Идея технологии хранения водорода заключается в использовании материалов, которые способны поглощать водород (при некотором давлении) и выделять его при нагревании.

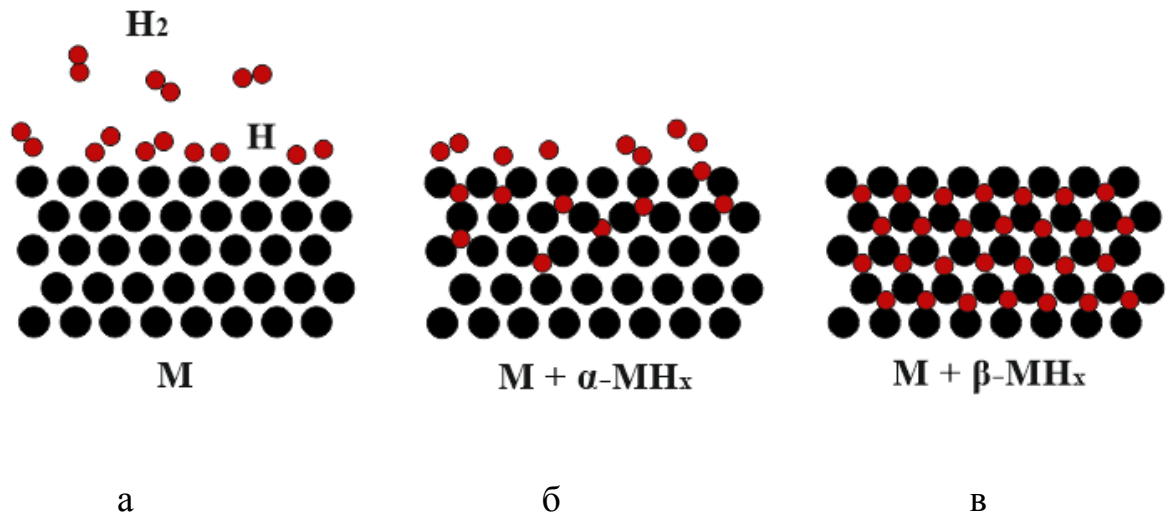


Рис.1.1 Схематическое изображение механизма процесса сорбции водорода.

(а) адсорбция молекул водорода на поверхности металла; (б) растворение водорода в металле, образование  $\alpha$ -фазы гидрида; (в) насыщение металла водородом и образование гидрида  $\beta$ -фазы гидрида.

Происходящий процесс характеризуется тремя основными параметрами: давлением, температурой и концентрацией водорода в металле. Изотермы десорбции (абсорбции) водорода представлены (Рис. 1.2.) на так называемой Р-С-Т (давление-концентрация-температура) диаграмме. При малых концентрациях водорода давление как функция концентрации водорода в твёрдой фазе быстро возрастает, что соответствует образованию твёрдого  $\alpha$ -раствора водорода в металле. При определённых значениях давления и концентрации  $\alpha$ -раствор становится насыщенным, и дальнейшее поглощение водорода сопровождается образованием  $\beta$ -фазы. Дальнейшее увеличение количества абсорбированного водорода происходит без повышения давления (плато  $\alpha \leftrightarrow \beta$  перехода), окончание горизонтального участка соответствует полному переходу  $\alpha$ -раствора в  $\beta$ -фазу гидрида. После этого повышение равновесной концентрации водорода вновь сопровождается резким повышением давления вплоть до достижения предельной концентрации водорода в металле.

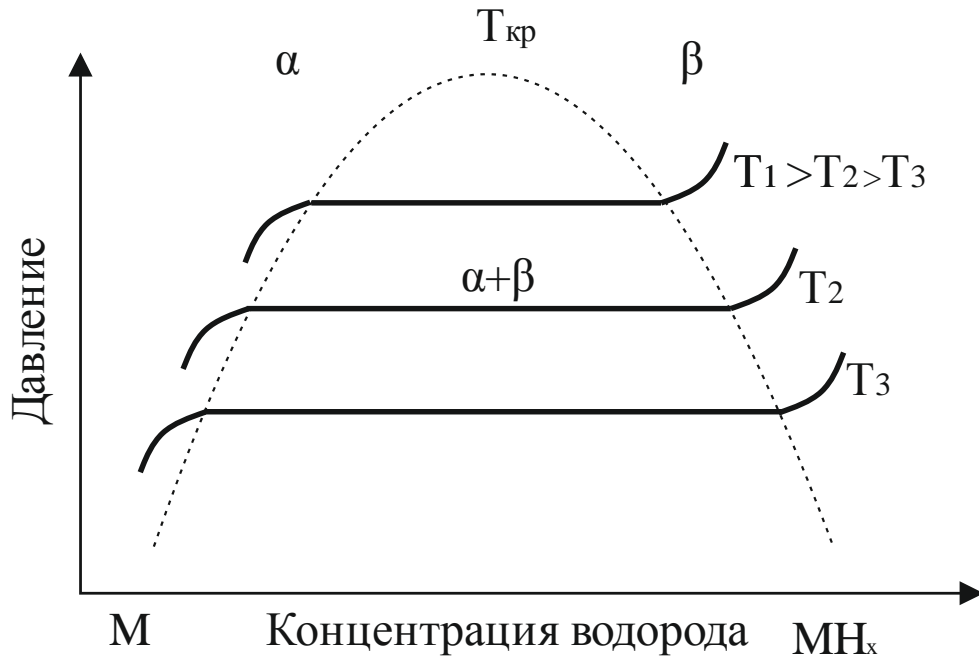


Рис.1.2 Схематическая P-C-T-диаграмма системы металл-водород. На диаграмме отмечены области существования  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз гидрида металла.

Водород образует бинарные гидриды с практически всеми металлами Периодической системы элементов [2]. Поэтому к настоящему моменту синтезировано большое количество различных материалов для хранения водорода в связанном состоянии, однако далеко не все из них пригодны для практических приложений. Основные требования к таким материалам – большой объём запасённого водорода, высокая скорость насыщения водородом, температура выхода в диапазоне  $50\text{--}150^\circ\text{C}$ , легкость материала, его дешевизна и возможность многократного использования. Наиболее перспективные соединения, а также различные группы интерметаллических и комплексных гидридов представлены в Таблице 1.1.



Таблица 1.1 Перспективные материалы для хранения водорода в химически связанном состоянии и их основные характеристики [1,2,22,23].

Соединения	Температура реакции, °С	Доля хранимого водорода, вес. %
Mg	300	7.6
V	120 – 200	3.2
Ti	500 – 600	4.0
AB <sub>5</sub> : A – La, Y, Ce; B – Ni, Al, Co, Sn	0 – 200	1.2 – 1.5
AB <sub>2</sub> : A – Ti, Zr; B – Cr, Mn, Fe, V	-70 – 150	1.5 – 2.5
AB: A – Ti,Zr; B – Fe, Ni	0 – 150	1.7 – 2.0
A <sub>2</sub> B: A – Mg; B – Ni, Cu	200 – 300	2.5 – 3.7
ОЦК: Ti-Cr-Ni-V	40 – 110	1.0 – 3.0
Борогидриды (LiBH <sub>4</sub> и др.)	260 – 400	7.4 – 18.4
Аланаты (NaAlH <sub>4</sub> и др.)	180 – 500	5.71 – 10.54
Амиды (LiNH <sub>2</sub> и др.)	210 – 360	5.15 – 8.78

В качестве перспективных кандидатов для хранения водорода рассматриваются [2,22] низкотемпературные (рабочая температура не превосходит 100-200° С) обратимые гидриды интерметаллических соединений типа AB<sub>5</sub> (A – La, Ce; B – Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Al), AB<sub>2</sub> (A – Ti, Zr; B – Mn, Cr, Fe, V), AB (A – Ti, Zr; B – Fe, Co) и композиты на основе Ti, V, Ni и Cr. Часть данных соединений имеет приемлемые показатели температуры и кинетики обратимой реакции сорбции водорода, однако показывают недостаточную ёмкость по массе (менее 3 весовых %).

Следующую группу образуют комплексные металлогидриды, которые представляют собой совокупность ионных комплексов [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> и катионов металлов, и имеют крайне высокие показатели водородоёмкости [23]. Однако их применение ограничивается сложным многостадийным процессом разложения, отсутствием обратимости реакции и устойчивостью к термическому разложению.

Среди бинарных гидридов металлов наиболее перспективными для практического применения считаются гидриды на основе магния, которые удовлетворяют большинству из основных требований к материалам хранения для водорода.

## 1.2 Хранение водорода в наноструктурированных и объёмных гидридах на основе магния

Магний, благодаря высокой способности поглощать водород (0.076 кг  $\text{H}_2$ /кг металла), высокой распространенности (7-ой элемент на Земле), легкости и относительной дешевизне, является одним из наиболее перспективных материалов для хранения водорода и удовлетворяет большинству из вышеперечисленных требований. Объёмная плотность гидрида магния составляет 109 кг  $\text{H}_2/\text{м}^3$  [24], что сильно превосходит значения для газообразного водорода ( $< 40$  кг  $\text{H}_2/\text{м}^3$ ) и для жидкого водорода (71 кг  $\text{H}_2/\text{м}^3$ ). Легко рассчитать, что для автомобильного пробега на 500 км будет достаточно 46 литров гидрида магния, что соответствует примерно 67 кг, и является приемлемым для мобильных приложений.

Гидрид магния  $\text{MgH}_2$  может быть получен прямым синтезом в экзотермической реакции, при этом процессы сорбции и десорбции водорода характеризуются почти полной обратимостью. Однако благодаря сильной ионной связи между магнием и водородом гидрид оказывается очень стабильным – энтальпия формирования 75 кДж/моль. Следствием высокой стабильности гидрида является высокая температура выхода водорода – около 300° С при атмосферном давлении, что приводит к дополнительным энергозатратам.

Фазовая диаграмма гидрида магния довольно сложна [25,26]. Основным состоянием, которое существует при нормальных условиях (температуре и давлении), является  $\alpha$ -фаза  $\text{MgH}_2$  с тетрагональной структурой рутила. При превышении давления 0.39 ГПа она меняется на орторомбическую  $\gamma$ -фазу, а при преодолении значения 3.84 ГПа происходит переход из  $\gamma$ - в  $\beta$ -фазу.

$\gamma$ -фаза  $\text{MgH}_2$  также часто образуется в наночастицах магния, полученных в шаровых мельницах в атмосфере водорода. Образование  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  происходит из-за сильных напряжений во время перемалывания [27].

Предполагается, что смешивание  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз  $\text{MgH}_2$  способствует ускорению кинетики сорбции и понижению температуры выхода [27,28].

На Рис. 1.3. приведены три основные модификации  $\text{MgH}_2$ , соответствующие кристаллографические параметры приведены в Таблице 1.2.

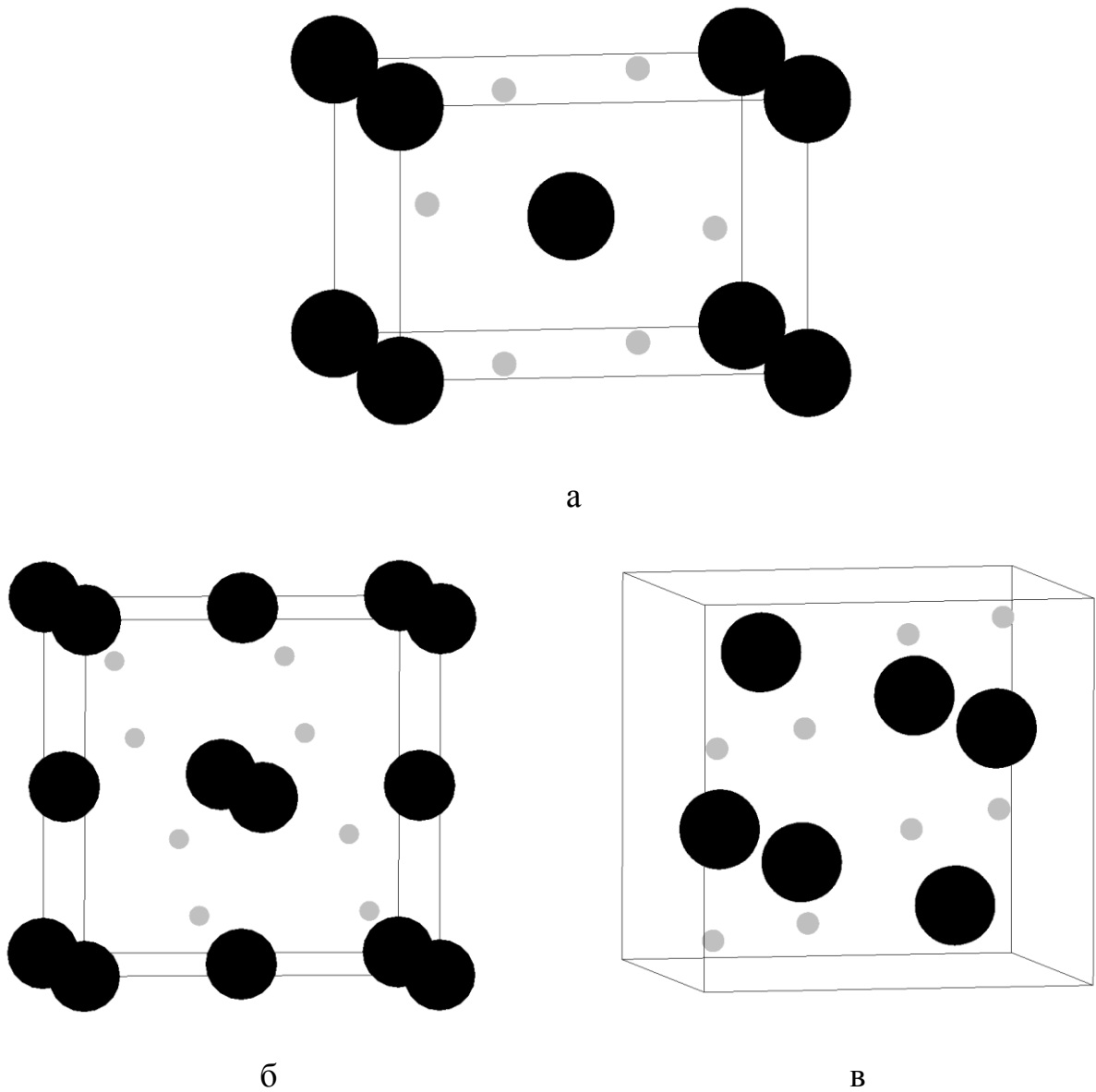


Рис.1.3. Кристаллические структуры  $\alpha$ - (а),  $\beta$ - (б) и  $\gamma$ - (в) фаз  $\text{MgH}_2$

Таблица 1.2. Структурные параметры магния и  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - фаз структуры  $\text{MgH}_2$  [26]

Структура	Группа симметрии	Параметры решётки, Å			Позиции атомов
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\alpha$ - $\text{MgH}_2$	$\text{P4}_2/\text{mmn}$	4.4853	4.4853	2.9993	Mg: 0; 0; 0; H: 0.3043; 0.3043; 0;
$\beta$ - $\text{MgH}_2$	$\text{Pa-3}$	4.7902	4.7902	4.7902	Mg: 0; 0; 0; H: 0.3417; 0.3417; 0.3417;
$\gamma$ - $\text{MgH}_2$	$\text{Pbcn}$	4.4860	4.6354	4.7511	Mg: 0; 0.3314; 0.25; H: 0.2717; 0.1085; 0.0801;

Как уже упоминалось выше, помимо высокой стабильности гидрида магния другой принципиальной проблемой на пути его практического применения в системах хранения водорода является недостаточно быстрая кинетика поглощения и высвобождения водорода, что существенно снижает время зарядки аккумулятора. Высокая окисляемость магния приводит к дополнительному ухудшению кинетики сорбции водорода из-за появления оксидной пленки, которая создает “мертвый слой” на поверхности гидрида, препятствующий проникновению водорода. Кроме того, в начале процесса гидрирования на поверхности магния образуется гидридная пленка, которая также препятствует быстрому проникновению водорода внутрь микрочастицы магния [29].

Описанные выше проблемы, могут быть частично преодолены. В частности, проблема высокой окисляемости магния может быть решена за счёт помещения металла в бескислородную среду или за счёт использования специальных полимеров [30], способных пропускать молекулы водорода, но препятствовать прохождению молекул  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако водородоёмкость такой системы снижается с  $\sim 6$  вес.% в наночастицах магния до  $\sim 4$  вес.% в системе наночастица магния – полимер.

В свою очередь, для понижения температуры реакции необходимо понизить стабильность гидрида, а для ускорения кинетики реакции ведётся поиск способов понижения таких характеристик как барьер диссоциации водорода на поверхности магния и энергия активации миграции водорода внутри соединения.

Значительного ускорения кинетики сорбции водорода удалось достичь за счёт добавок переходных металлов [4–10] или их оксидов [11–13] и фторидов [31] к Mg или  $MgH_2$ . Как видно Рис. 1.4. добавки переходных металлов (ТМ = Ti, V, Mn, Fe, Ni) приводят к существенному снижению времени десорбции водорода [4]. За счёт добавок времени абсорбции (Рис. 1.4. а) и десорбции (Рис. 1.4. б) водорода из магния понижаются с нескольких часов до десятка минут. Позже было показано, что подобный эффект наблюдается и для добавок Nb [10]. При этом добавки оксида  $Nb_2O_5$  ускоряют процесс сорбции в несколько раз больше, чем оксиды Fe, Ti, V, Mn или Cr [32]. Так как масса переходных металлов больше массы магния, относительная водородоёмкость металлов уменьшается.

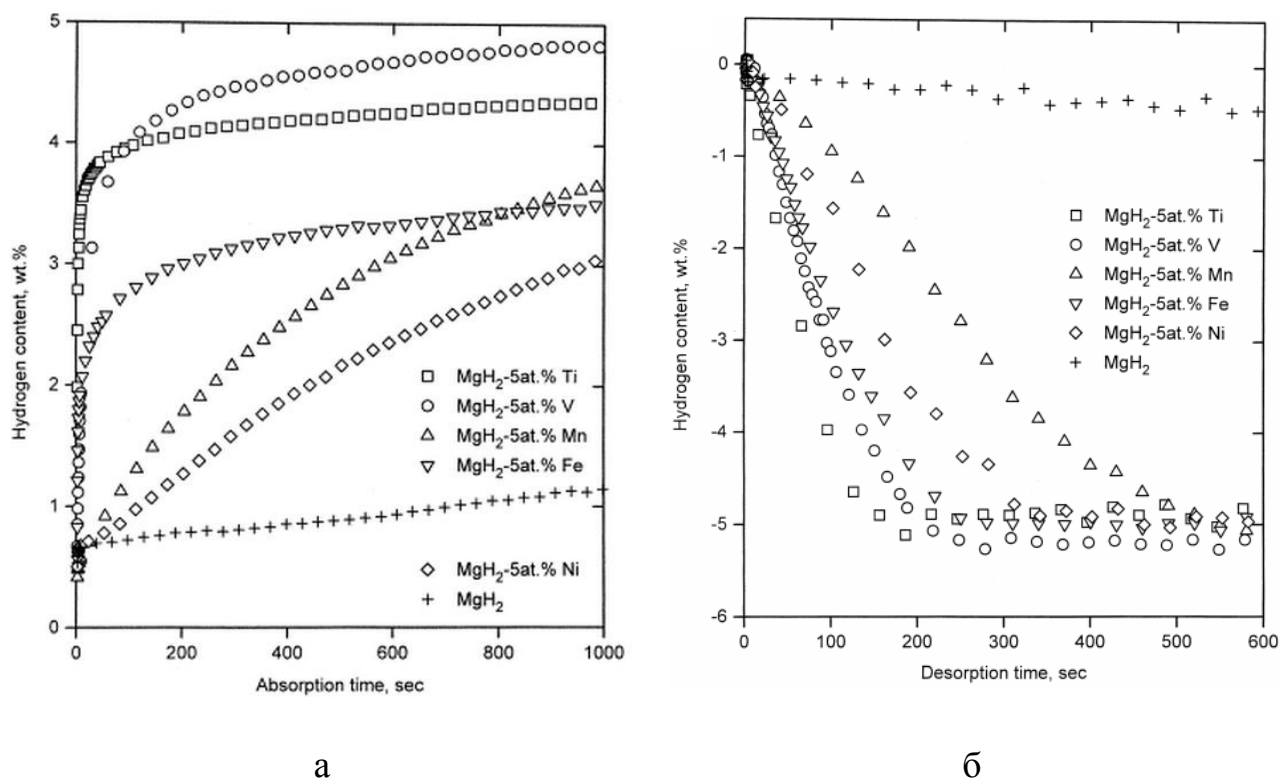


Рис.1.4. Временная зависимость содержания водорода в MgH<sub>2</sub> – 5ат.% ТМ (ТМ = Ti, V, Mn, Fe, Ni) при (а) абсорбции водорода под давлением 1 МПа и температуре 373К, (б) десорбции водорода под давлением 0.015 МПа и температуре 573К. Воспроизведено без изменения с разрешения из работы [4]. Copyrighted by Elsevier Science Ltd

Сложные гидриды на основе магния, такие как Mg<sub>2</sub>MH<sub>x</sub> (M = Fe, Co, Ni), также показывают более высокую кинетику сорбции. Данные гидриды являются ионными соединениями, которые можно представить как совокупность сложных анионов [MH<sub>x</sub>]<sup>δ-</sup> и катионов Mg<sup>2+</sup>. При этом выполняется «магическое правило 18 электронов», согласно которому с ростом порядкового номера *d*-элемента падает содержание водорода: для железа образуются анионы [FeH<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>), для Co — анионы [CoH<sub>5</sub>]<sup>4-</sup> (Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub>), а для Ni — [NiH<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>). Гидриды на основе Mg-Fe и Mg-Co обладают быстрой кинетикой реакции и относительно высокой водородоёмкостью (5.5 вес.% и 4.5 вес.%, соответственно), однако более высокая по сравнению с MgH<sub>2</sub> стабильность гидрида и, как следствие,

высокая температуры выхода ограничивает практическое применение данных систем. Гидриды на основе Mg-Ni также обладают высокой кинетикой реакции и, более того, оказываются менее стабильны по сравнению с MgH<sub>2</sub>, однако их применение ограничивает относительно низкая водородоёмкость 3.6 вес.%. Множество актуальных исследований направлено на получение тройных гидридов на основе выше перечисленных металлов (например, Mg-Ni-Fe, Mg-Fe-Co) [33,34], которые с одной стороны, как предполагается, окажутся менее стабильными, а с другой стороны, должны обладать достаточно высокой водородоёмкостью.

Серия гидридов Mg<sub>7</sub>TMH<sub>y</sub> (TM = Ti, V, Nb) [35–38] со структурным типом Ca<sub>7</sub>Ge характеризуется высокой кинетикой сорбции/десорбции водорода и более низкой по сравнению с MgH<sub>2</sub> температурой выхода. Элементарная ячейка данных соединений может быть представлена в виде суперъячейки (2x2x2) β-модификации MgH<sub>2</sub>, где в каждой элементарной ячейке β-фаза MgH<sub>2</sub> один из атомов магния замещен атомом переходного металла. Замещения атомов магния более тяжёлыми атомами переходных металлов приводит к понижению водородоёмкости до 5.7-6.8 вес.%, но одновременно с этим понижается стабильность гидридов, что приводит к уменьшению температуры выхода водорода до 550 К.

Однако поскольку магний не образует устойчивых бинарных соединений с большинством из вышеперечисленных металлов (стабильным являются лишь соединения Mg<sub>2</sub>Ni и MgNi<sub>2</sub>), после выхода водорода соединение распадается, таким образом, теряется обратимость цикла сорбции/десорбции водорода. Повышения стабильности таких соединений можно добиться только переходом к наноразмерам, например, путем дробления в шаровых мельницах [5,39–41], за счёт интенсивной пластической деформации [40,42,43] или за счёт синтеза тонких плёнок [44–46].

Механическое дробление и напыление тонких плёнок магния также увеличивает площадь сорбционной поверхности металла. Большое



отношение площади поверхности к объёму наночастицы позволяет уменьшить негативное влияние плотного слоя гидрида на поверхности, низкая водородопроницаемость которого препятствует полному протеканию реакции. Дополнительно за счёт появления большого числа дефектов увеличивается кинетика сорбции и десорбции водорода. Кроме того, теоретическое исследование чистого гидрида магния показало [47], что переход от объёмного гидрида магния к наночастицам должен сопровождаться значительным уменьшением энтальпии формирования и, как следствие, понижением температуры выхода водорода. Однако измельчения наночастиц часто оказывается неэффективным, так как при повышенных температурах деформирования зерна начинают спекаться и увеличиваются в размерах [48].

Для объяснения физических механизмов, определяющих скорость процессов абсорбции/десорбции и диффузии водорода, и дальнейшего улучшения характеристик  $MgH_2$  необходимо ясное представление о характере химической связи между атомами металла и водорода, поскольку именно она определяет стабильность гидрида. Мощным инструментом для изучения природы химической связи, электронной структуры и стабильности соединений являются квантово-химические расчёты. Квантово-химическое моделирование, выполненное в ряде работ [49–51], показало, что химическая связь в  $MgH_2$  носит ионно-ковалентный характер. Для исследования влияния добавок переходных металлов на химическую связь и стабильность  $MgH_2$  был проведен ряд теоретических расчётов. В частности, методами теории функционала плотности изучались двойные  $MgH_2$ -ТМ [52–54] и тройные  $(Mg, Fe, Ni)H_2$  [55] гидриды, а также серия гидридов со структурным типом  $Ca_7Ge - Mg_7MH_{16}$ ,  $Mg_6MH_{16}$ ,  $(M = Ti, V, Nb)$  [50] и  $Mg_6TiAlH_{16}$ ,  $Mg_6TiZnH_{16}$  [56]. Серия гидридов со структурным типом  $Ca_7Ge$  оказалась менее стабильной по сравнению с  $MgH_2$ . Теоретические исследования гипотетических сплавов  $Mg_7TiX$  и их гидридов  $Mg_6TiXH_{16}$  ( $X = Al$  и  $Zn$ ) показали, что добавки  $Al$  или  $Zn$  понижают стабильность гидрида и

одновременно повышают стабильность сплава, что должно привести к понижению температуры выхода водорода. [56] Анализ распределения зарядовой плотности и плотности состояний гидридов на основе магния показал, что понижение стабильности гидрида обусловлено ослаблением связи между атомами Н и Mg. Одновременно с этим, связь между атомами переходного металла и водорода оказывается достаточно сильной, что накладывает ограничения на дальнейшее улучшение термодинамических характеристик гидридов  $MgH_2$ -ТМ [50].

### 1.3 Процессы сорбции водорода материалами на основе магния

Несмотря на множество теоретических и экспериментальных исследований гидрида магния с добавками переходных металлов, влияние последних на кинетику сорбции водорода пока полностью не объяснено. Исследования наночастиц магния показали, что наличие переходных металлов на поверхности магния способствует разрушению связи между атомами водорода вблизи поверхности металла и образованию зародыша гидрида. В связи с этим была выдвинута гипотеза о том, что переходный металл служит «окном» [14–17] для проникновения водорода в наночастицы (или тонкие пленки) на основе магния. В частности, исследования методом *in situ* дифракции рентгеновских лучей [14] и методом нейтронографии показали [16], что насыщение водородом наночастиц Mg-Nb происходит через поверхность ниобия. Таким образом, сначала появляется метастабильный гидрид  $NbH_x$  ( $x \approx 0.6$ ), через который водород проникает в слой магния и образуется гидрид  $MgH_2$ . Схематическое образование гидрида магния при наличии добавок Nb проиллюстрировано на Рис.1.5.

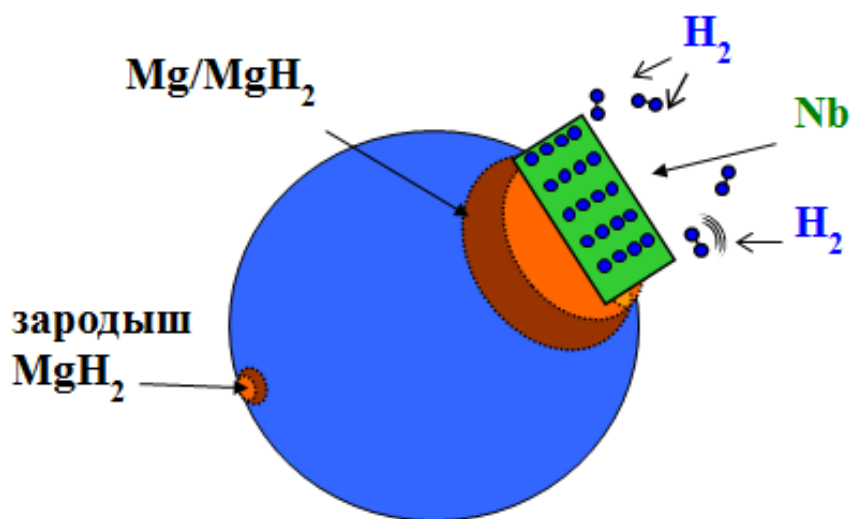


Рис.1.5. Схема гидрирования микрочастиц Mg-Nb

Несмотря на большое количество публикаций по методам синтеза наночастиц и тонких пленок Mg-TM, а также по исследованию их абсорбционных свойств, структура межфазной границы магния с переходным металлом и электронная структура соединений остаются малоизученными в силу сложности эксперимента.

К моменту начала настоящих диссертационных исследований было опубликовано несколько работ, посвященных изучению фазовых переходов, происходящих на межфазной границе магния с переходным металлом. В работе [57] теоретически изучались фазовые переходы структур флюорит-рутил в тонких пленках  $Mg_xTi_{(1-x)}H_2$ . Известно, что основной фазой гидроксида магния является структура рутила, а основной фазой гидроксида титана является структура флюорита. В рамках теории функционала плотности авторы работы получили, что даже при относительно небольших концентрациях титана, более стабильным оказывается гидрид со структурой флюорита, и только при  $x > 0.8$  образуется фаза гидроксида со структурой рутила. Этот же факт был подтвержден экспериментально, было получено [44], что пленки  $Mg_{70}Ti_{30}$ ,  $Mg_{80}Ti_{20}$  и  $Mg_{90}Ti_{10}$  имеют гексагональную плотную упаковку. Однако гидрирование при атмосферном давлении трансформирует

гексагональную структуру  $Mg_{70}Ti_{30}$  и  $Mg_{80}Ti_{20}$  в ячейку с гранецентрированной кубической симметрией, тогда как  $Mg_{90}Ti_{10}$  трансформируется в объёмно-центрированную тетрагональную ячейку. Авторы работы полагают, что кристаллическая структура гидрида напрямую влияет на кинетику поглощения и высвобождения водорода, в частности гидриды с гранецентрированной кубической структурой показывают лучшую кинетику по сравнению с гидридами с объёмно-центрированной тетрагональной структурой.

Аналогичные фазовые превращения наблюдались в работе [58], где экспериментально исследовались тонкие пленки Nb/Zr и Nb/Ti. Металлические Ti и Zr, как и Mg, кристаллизуются в ГПУ ячейку, тогда как Nb имеет ОЦК решётку. В работе показано, что кристаллическая структура пленки Nb/Ti зависит от двух параметров: процентное отношения ниобия к титану  $f_{Nb}$  и толщины пленки  $\lambda$ . Согласно данным исследованиям, в тонких пленках с маленькой толщиной  $\lambda$  ( $< 5$  нм) энергетически выгоднее сохранять упаковку вещества с большей концентрацией. В тонких пленках с большой толщиной  $\lambda$  ( $> 5$  нм) в стабильной конфигурации слои Nb и Ti сохраняют собственную структуру и только при достаточно большой концентрации Nb происходит аллотропный переход Ti из ГПУ в ОЦК фазу. При низких концентрациях Nb принимает ГПУ структуру.

Недавно подобные фазовые переходы также предсказаны для систем Mg/Li [59]. Методами теории функционала плотности показали, что добавки 13 ат.% Li к Mg провоцируют образование кубической структуры сплава.

Авторы работы [60], основываясь на *in situ* исследованиях методом нейтронографии, полагают, что добавки ОЦК сплава Fe-Cr к тонким пленкам на основе магния позволяют избежать образования «блокирующего слоя» на поверхности гидрида на ранних стадиях абсорбции водорода.

В работе [61] изучались микроструктурные фазовые переходы происходящие на межфазных границах Mg/MgH<sub>2</sub> и MgO/MgH<sub>2</sub>. Расчёты показали, что стыковки MgO(200)/Mg(002) и MgH<sub>2</sub>(101)/MgO(200) имеют

наименьшую энергию формирования межфазной границы, что косвенно подтверждается экспериментом. При этом фазовые переходы при гидрировании и при окислении магния  $Mg(002)$  приводят к тому, что энергия стыковки  $MgH_2(101)/MgO(200)$  существенно понижается за счёт близких структурных параметров и близкой симметрии каркаса из атомов Mg.

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что добавки металлов или их оксидов к магнию провоцируют изменение структуры сплавов на основе магния во всем объёме, либо вблизи межфазной границы. Именно эти изменения могут лежать в основе изменения кинетики реакции.

Другой важной задачей в данной области является изучение подвижности водорода в гидридах на основе магния, которое предполагает определение основных путей миграции водорода, оценку энергии активации и коэффициента диффузии. Изучать диффузию водорода в металлах возможно с помощью целого набора экспериментальных методик, среди которых: электрохимия, ядерный магнитный резонанс, эффект Мёссбауэра, квазиупругое рассеяние нейтронов и другие [62–64]. Несмотря на то, что экспериментальные методики позволяют достаточно эффективно определять коэффициент диффузии водорода и частоту перескоков водорода между интерстициями, они часто не позволяют описать процессы миграции водорода на атомном уровне и этапы формирования гидрида. В бóльшей степени экспериментальные трудности относятся к металлам со слабой растворимостью водорода. Исследовать данные процессы позволяет применение квантово-химических расчётов. В частности, мощным инструментом для исследования металлов и их гидридов является метод теории функционала плотности, позволяющий определить активационные барьеры миграции водорода, исследовать электронную структуру, характер химических связей и устойчивость соединений.

Согласно литературным данным [63,65,66], особенностями диффузии водорода в металлах, по сравнению с более тяжелыми атомами внедрения, являются относительно высокая подвижность и относительно низкие

барьеры активации. Также известно, что при сверхнизких температурах преобладает квантовый механизм диффузии, заключающийся в подбарьерном туннелировании атомов водорода между ближайшими интерстициями. Однако при повышении температуры вклад подбарьерного туннелирования резко уменьшается, и при температурах выше комнатных реализуются в основном классические надбарьерные переходы водорода между интерстициями.

Диссоциации водорода на поверхности и диффузия водорода в объёме магния изучалась в работах [67–72]. В работе [68] с помощью методов теории функционала плотности были рассмотрены каналы проникновения атомов водорода в решётку магния. Получено, что атомы водорода легче проникают в решётку ГПУ-магния через ГЦК-канал (Рис. 1.6.), однако после насыщения поверхностного слоя металла атомам водорода становится энергетически выгоднее проникать внутрь через ГПУ-канал (Рис. 1.6.).

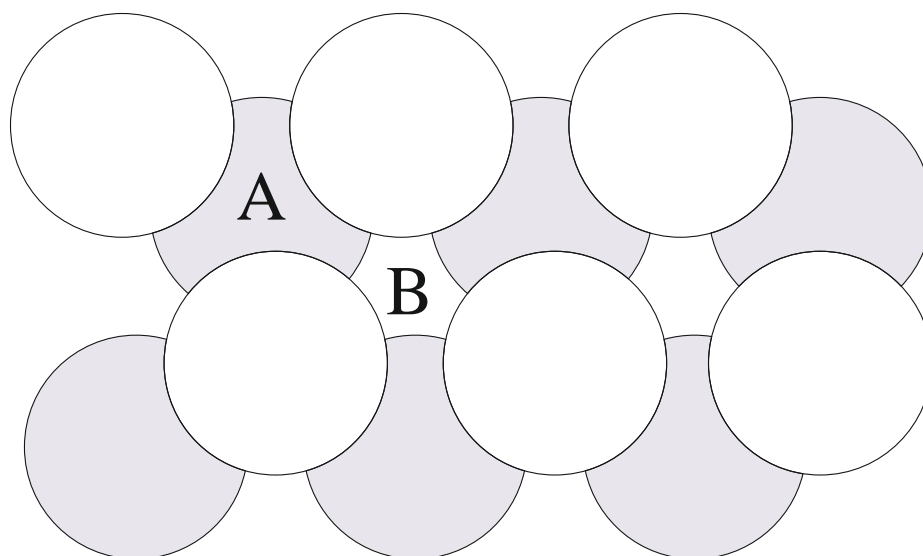


Рис. 1.6. Каналы проникновения водорода через поверхность магния (0001). (А) и (В) обозначают ГПУ и ГЦК каналы проникновения водорода, соответственно.

Несколько теоретических работ [69,72] посвящено влиянию добавок переходных металлов на активационный барьер для диссоциации водорода. Расчёты методом теории функционала плотности показывают, что

энергетические барьеры диссоциации водорода на поверхности магния допированной переходными металлами оказываются ниже, чем в чистом магнии. Предсказывается, что наибольший эффект могут оказать атомы Ni, Fe и Rh.

Диффузия водорода внутри ГПУ решётки магния изучалась как экспериментально [73], так и теоретически [67,71]. Однако полученные данные имеют достаточно широкий разброс оценки коэффициента диффузии  $D_{\text{нсп}}$  (300 K) от  $4.09 \times 10^{-13}$  до  $9.75 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. Большой разброс между измеренными (и/или теоретически полученными) значениями коэффициента диффузии побудил нас провести более систематические исследования диффузии водорода в различных структурах магния и при различных концентрациях водорода.

В заключение данного раздела отметим, что скорость диффузии водорода в гидриде магния MgH<sub>2</sub> со структурой рутила оказывается на несколько порядков ниже скорости диффузии в металлическом магнии [74,75]. При этом наличие вакансий в решётке MgH<sub>2</sub> заметно снижает барьеры диффузии. Кроме того, скорость диффузии в искаженной решётке рутила или в решётке MgH<sub>2</sub> со структурой флюорита также оказывается заметно выше.

#### **1.4 Цель и задачи работы**

Несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованиям химической связи и стабильности MgH<sub>2</sub>, а также влиянию переходных элементов на исследуемые характеристики, мало внимания уделено изучению структуры межфазной границы магния с переходным металлом и формированию зародыша фазы гидрида, локальная структура которой должна определять кинетику реакции. Кроме того, слабо изучен механизм диффузии водорода в материалах на основе магния, процессы диффузии водорода при малых концентрациях и этапы

формирования гидрида. Данные исследования могут дать вклад в понимание природы каталитического эффекта добавок переходных металлов и ускорить разработку перспективных материалов для водородной энергетики с улучшенными свойствами.

**Цель диссертационной работы.** Целью данной работы является разработка модели фазовых превращений в магнии при вхождении водорода в решётку, позволяющей объяснить влияние добавок переходных металлов на кинетику сорбции водорода магнием.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- исследование структуры межфазной границы Mg/TM (где TM = Ti, Nb);
- исследование фазовых переходов в магнии, вызванных как добавками переходных металлов, так и происходящих при вхождении водорода в решётку магния;
- исследование стабильности различных структур решётки магния от концентрации и характера распределения водорода по решётке магния; построение схемы фазовых переходов в магнии, происходящих в процессе гидрирования;
- изучение подвижности водорода в различных структурах решётки магния; разработка методики определения коэффициента диффузии для сложных путей миграции водорода при наличии локальных минимумов вдоль пути диффузии; оценка коэффициента диффузии водорода в данных структурах.

Решение данных задач эффективнее всего осуществлять с применением методов компьютерного моделирования. В данной работе были использованы различные реализации метода теории функционала плотности.



## Глава 2. Методы теории функционала плотности для исследования стабильности гидридов и диффузии водорода

В настоящей главе представлено описание квантово-химических и расчётных методов, использованных в работе для исследования материалов для хранения водорода. Основу данных методов составляет теория функционала плотности, позволяющая исследовать устойчивость соединений, их электронную структуру, характер химических связей, определять активационные барьеры протекания различных реакций, фазовые переходы. Важно отметить, что методы квантовой химии дают неоценимый вклад не только при интерпретации экспериментальных данных, но и позволяют предсказать свойства новых материалов.

### 2.1 Теория функционала плотности

В последние годы методы теории функционала плотности привлекают всё большее внимание специалистов в области физики конденсированного состояния и стали одним из основных теоретических инструментов, используемых в данной области. Основы теории впервые были изложены в работах Кона, Хоэнберга и Шэма [76,77]. Наиболее важным положением теории является отказ от сложной многоэлектронной волновой функции, лежащей в основе метода Хартри-Фока, в пользу плотности электронных состояний  $\rho(\vec{r})$ . В рамках подхода, предложенного Коном и Хоэнбергом, трудноразрешимая задача об описании системы взаимодействующих электронов, находящихся в поле атомных ядер, сводится к более простой задаче о независимых электронах, находящихся в некотором эффективном потенциале  $V_{eff}(\vec{r})$ . Данный потенциал  $V_{eff}(\vec{r})$  описывает потенциал атомных ядер  $V_0(\vec{r})$ , а также учитывает кулоновское взаимодействие  $V_c[\rho(\vec{r})]$ ,

обменные эффекты и электронную корреляцию. При этом плотность  $\rho(\vec{r})$  для основного состояния многоэлектронной системы в некотором внешнем потенциале однозначно определяет этот потенциал. Решение многоэлектронной задачи в рамках данного подхода сводится к решению одноэлектронной системы уравнений Кона-Шэма:

$$\begin{cases} -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \} \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}), \\ V_{eff}(\vec{r}) = V_0(\vec{r}) + V_C[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \end{cases} \quad (2.1)$$

здесь  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  – вариационная производная функционала обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  по плотности. При этом сама электронная плотность определяется выражением:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.2)$$

где индекс  $i$  пробегает по всем низшим занятым состояниям.

Решение уравнений (2.1-2.2) осуществляется путем итераций, с использованием процедуры самосогласованного поля. Сначала рассчитывается электронная плотность с использованием пробных функций, с её помощью определяется эффективный потенциал и волновые функции, с помощью которых вновь определяется электронная плотность. Процедура продолжается до тех пор, пока не будет достигнута сходимость решения. В результате решения одночастичных уравнений Кона-Шэма находятся орбитали  $\Phi_i(\vec{r})$ , которые обеспечивают минимум энергии основного состояния.

Для вычисления обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  используются различные приближения. Наиболее распространены потенциалы, полученные в приближении локальной плотности (LDA, Local Density Approximation), приближении обобщенного градиента (GGA, Generalized Gradient Approximation) и гибридные функционалы. В рамках

LDA приближения делается предположение, что обменно-корреляционная энергия электронов зависит только от локальной электронной плотности. Данное приближение является хорошим для систем со слабо меняющейся электронной плотностью. Нелокальные эффекты в функционале обменно-корреляционной энергии могут быть учтены за счёт использования GGA приближения. В этом случае обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от её первой пространственной производной:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.3)$$

При этом определенного вида зависимости  $f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$  обменно-корреляционного функционала от градиента электронной плотности не существует. Выбор потенциала для расчёта металлического магния и гидридов на его основе подробно исследуется в работе [78], в которой рассматривались GGA функционалы PBE (Пердью-Бурке-Эрзенхова) [79] и PW91 (Пердью-Ванга) [80], а также LDA функционал. Было показано, что GGA функционалы дают близкие к экспериментальным значения различных параметров металлического магния, в то время как LDA функционал дал более близкие к экспериментальным результаты для гидроксида магния. Однако, по мнению авторов работы, LDA показал лучшие результаты магния из-за наложения множества ошибок, которые данный метод дал при расчёте энергии молекулы водорода и энергии металлического магния. В итоге авторы работы рекомендуют использовать GGA функционалы, которые хоть и могут давать результаты несколько отличающиеся от полученных экспериментально, но зато более точно описывают систему в целом. Обменно-корреляционный функционал, предложенный Perdew, Burke и Ernzerhof [79], успешно используется для изучения гидридов на основе магния в ряде работ [50,54,61,69,78,81–85], что и определило выбор данного потенциала для наших исследований.

При численном решении уравнения Кона-Шэма одноэлектронные волновые функции представляют в виде разложения по базисным функциям  $\varphi_k(r)$ :

$$\Phi_i(r) = \sum_k c_i^k \varphi_k(r) \quad (2.4)$$

В зонных расчётах в качестве базисных функций удобно использовать набор ортонормированных плоских волн  $\{e^{i\vec{G}\vec{r}}\}$ . Однако вблизи ионного остова атома потенциал обладает практически сферической симметрией, а волновая функция быстро осциллирует, и для её точного описания приходится использовать большое число плоских волн, что сильно снижает скорость расчётов. Ускорить расчёты в таком случае можно за счёт применения так называемого “muffin-tin” подхода (реализован в методе FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves – Полнопотенциальный метод линейризованных присоединённых плоских волн [86]) или с помощью использования псевдопотенциалов.

При этом метод FLAPW относится к *ab initio* (неэмпирическим) методам расчёта, которые не основываются на экспериментальных параметрах. Данный метод, с одной стороны, является более точным, но, с другой стороны, при его использовании требуется большое количество вычислительных ресурсов. В свою очередь, построение различных псевдопотенциалов опирается на экспериментальные данные, что значительно сокращает время расчётов, но делает результаты зависимыми от выбора псевдопотенциала.

### 2.1.1 Метод FLAPW

Метод FLAPW включает в себя так называемый «muffin-tin» метод в котором весь кристалл разделяется на два типа областей (Рис. 2.1): первая (I)

область содержит совокупность неперекрывающихся атомных сфер, центрированных на атомах, а вторая (II) – все остальное пространство.

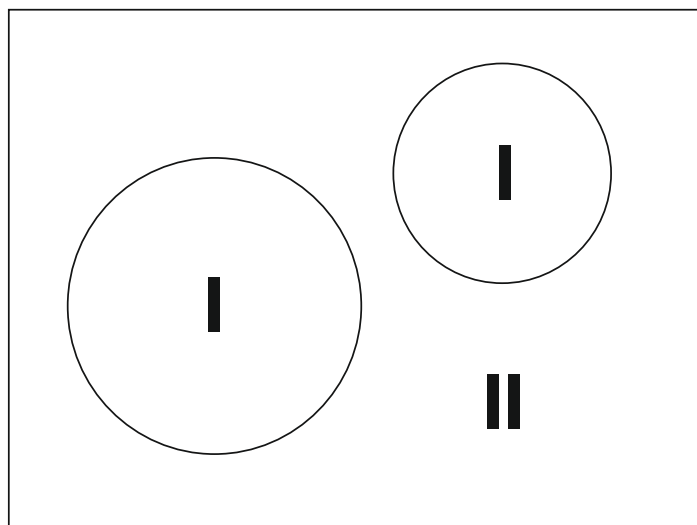


Рис. 2.1. Метод «muffin-tin». I – ограниченная область, центрированная на атомных сферах; II – все остальное пространство кристалла.

Соответственно для этих двух разных областей используются разные базисные наборы (2.5). Волновая функция электрона испытывает сильные осцилляции вблизи ядра атома, поэтому для ускорения расчётов в качестве пробных волновых функций в первой области используют линейную комбинацию радиальных функций  $u_l(r, E_l)$  и их производных по энергии  $\dot{u}_l(r, E_l)$ , умноженных на сферические гармоники. В промежуточной области в качестве базисных функций удобно брать плоские волны, которые образуют полный базисный набор.

$$\Phi_{\vec{k}n} = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}(r)u_l(r, E_l) + B_{lm}(r)\dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\theta, \varphi) & \text{I} \\ \frac{1}{\Omega} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} & \text{II} \end{cases} \quad (2.5)$$

Коэффициенты  $A_{lm}$  и  $B_{lm}$  выбираются таким образом, чтобы разложения волновой функции в первой и второй областях непрерывно соединялось на границе двух областей.

Обменно-корреляционный потенциал и электронная плотность разлагаются по решёточным гармоникам внутри сферы (I) и в ряд Фурье в промежуточной области (II):

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{ln}(\theta, \varphi) & \text{I} \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}(i\vec{K} \circ \vec{r}) & \text{II} \end{cases} \quad (2.6)$$

В данной работе метод FLAPW использовался для расчёта структуры и стабильности тонких пленок Mg/Ti, Mg/Nb, а также фазовых переходов в магнии. В качестве обменно-корреляционного потенциала был выбран GGA PBE потенциал [79]. Расчёты проводились в пакете WIEN2K [86].

### 2.1.2 Метод псевдопотенциалов

Моделирование структурных фазовых переходов, процессов диффузии водорода, расчёт энергии нулевых колебаний крайне ресурсоемки, поэтому для исследования данных параметров использовался метод псевдопотенциалов, реализованный в программном пакете Quantum Espresso [87]. Отметим, что тестовые расчёты энергии активации диффузии водорода в ОЦК-MgH<sub>x</sub> были проведены как методом FLAPW, так и методом псевдопотенциала. Полученные значения энергетических барьеров отличались менее чем на 0.02 эВ, что позволяет проводить сравнение результатов, полученных в рамках данных методов.

В методе псевдопотенциала электронные состояния атомов кристалла разделяются на два типа: валентные и остовные. Предполагается, что остовные состояния локализованы и, в отличие от валентных, практически не участвуют в формировании связей. Как уже отмечалось выше, волновые функции испытывают сильные осцилляции вблизи ядра (Рис.2.2.), это

приводит к тому, что при решении уравнений Кон-Шэма в разложении (2.4) необходимо использовать большой набор базисных функций (плоских волн), что в свою очередь сильно увеличивает время расчётов. Суть метода псевдопотенциала состоит в исключении остовных электронов из решения многоэлектронной задачи путём замены сложного для расчёта электронного потенциала более слабым псевдопотенциалом, который хорошо описывает валентные и остов-валентные взаимодействия.

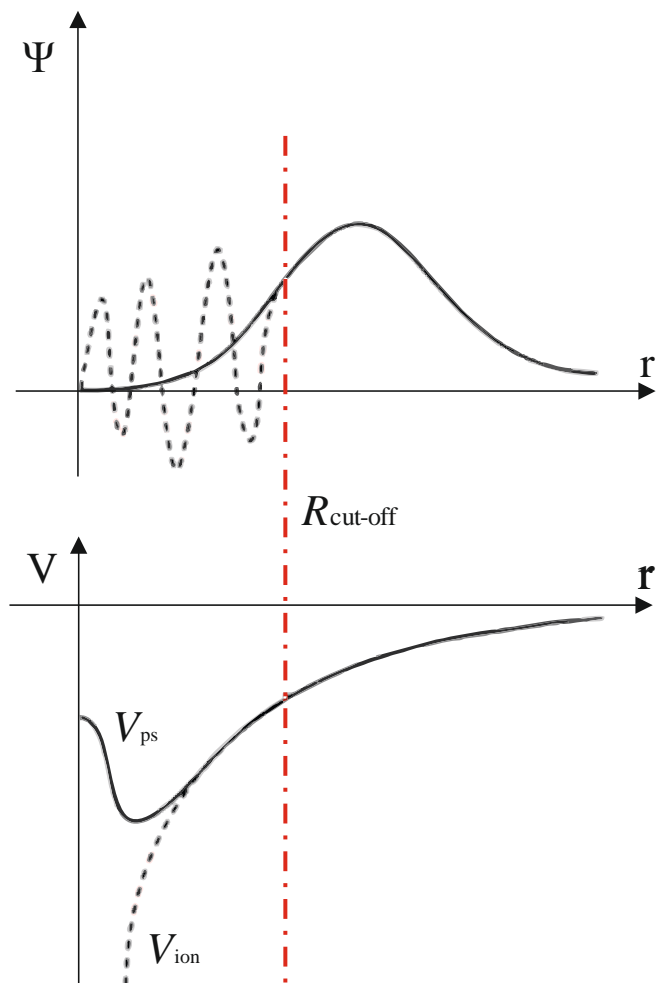


Рис. 2.2. Схематическое изображение метода псевдопотенциала. (а) волновая  $\Psi$  испытывающая сильные осцилляции вблизи ядра ( $R_{\text{cut-off}}$ ) вблизи ядра (пунктирная линия) аппроксимируется гладкой функцией (сплошная линия); (б) ионный потенциал  $V_{\text{ion}}$  (пунктирная линия) заменяется на псевдопотенциал  $V_{\text{ps}}$  (сплошная линия).

Обычно при построении данных потенциалов используют уже полученные экспериментальные данные, поэтому метод классифицируется как полуэмпирический. За счёт использования псевдопотенциала в области вблизи ядер теряется необходимость описывать сложную быстроосциллирующую волновую функцию. Как следствие, сокращается необходимый набор базисных функций и время расчёта.

На Рис. 2.2. видно, что псевдопотенциал  $V_{ps}$  воспроизводит ионный потенциал  $V_{ion}$  за пределами ядра ( $R_{cut-off}$ ) и сглаживает сингулярность в нуле. Осциллирующая в области вблизи ядра волновая функция сглаживается гладкой функцией, совпадающей с исходной за пределами радиуса обрезания.

## 2.2 Оптимизация структуры и расчёт стабильности соединений

Среди всех возможных вариантов размещения атомов в кристаллической структуре любого соединения реализуется тот, который при заданных давлении и температуре отвечает минимуму свободной энергии. Следовательно, ведущим принципом при нахождении этого устойчивого варианта кристаллической структуры является минимизация полной энергии кристалла.

В расчётах, проводимых в пакете WIEN2k, оптимизация структуры проводилась следующим образом. Для кубических систем рассчитывалась исключительно зависимость полной энергии  $E_{tot}$  от объёма элементарной ячейки ( $V$ ). Равновесное значение параметра объёма элементарной ячейки определялось из аппроксимации  $E_{tot}(V)$  уравнением состояния Бирч-Мурнагана [88]. В случае гексагональных и тетрагональных систем на втором этапе из полученного значения оптимального объёма ( $V_{opt}$ )



вычислялись новые параметры решётки  $(a_1, c_1)$ , а затем для новых параметров ячейки  $(a_1, c_1)$  при фиксированном объёме ( $V_{\text{opt}}$ ) вычислялась зависимость полной энергии  $E_{\text{tot}}$  от отношения  $c/a$ , и при известном оптимальном объёме ( $V_{\text{opt}}$ ) и оптимальном отношении  $(c/a)_{\text{opt}}$  вычислялись оптимизированные параметры решётки  $(a_0, c_0)$ , при которых достигается минимум полной энергии.

В пакете Quantum Espresso для оптимизации геометрии использовался стандартный итерационный алгоритм численной оптимизации Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно, предназначенный для нахождения локального экстремума нелинейного функционала, в качестве которого выступает полная энергия системы. Одновременно проводилась оптимизация параметров элементарной ячейки и положения атомов.

После оптимизации геометрии соединения рассчитывалась полная энергия системы и определялась её стабильность. В общем случае стабильность соединений определяется свободной энергией Гиббса:

$$\Delta G = \Delta E_{\text{hf}} + PV - TS \quad (2.7)$$

где  $\Delta E_{\text{hf}}$  — энергия формирования,  $P$  — давление,  $T$  — температура,  $S$  — энтропия. Поскольку моделирование проводится при внешних условиях  $P = 0$ ,  $T = 0$ , то критерием стабильности соединения является  $\Delta E_{\text{hf}}$ . Для тонких пленок  $A_n/B_m$ , где  $n$  и  $m$  — число слоев атомов сорта  $A$  и  $B$ , соответственно, энергия формирования находится по следующей формуле:

$$E_{\text{hf}}(A_n B_m) = E_{\text{tot}}(A_n B_m) - nE_{\text{tot}}(A) - m E_{\text{tot}}(B). \quad (2.8)$$

Энергии формирования различных структур гидрида магния находятся с помощью следующего уравнения

$$\Delta E_{\text{hf}}(\text{MgH}_x) = E_{\text{tot}}(\text{MgH}_x) - E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{\text{ГПУ}}) - x/2 \cdot E_{\text{tot}}(\text{H}_2), \quad (2.9)$$

где  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$  значение полной энергии молекулы водорода. Для того чтобы рассчитать полную энергию молекулы водорода, в рамках зонного подхода мы использовали следующую модель: суперячейка размером  $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ , в центр которой были помещены два атома водорода. Расстояние между

атомами  $d_{\text{H-H}}$  варьировалось от 0.70 до 0.79 Å. Была построена следующая зависимость (Рис. 2.3.) полной энергии молекулы от расстояния между атомами. При расчётах методом FLAPW минимум полной энергии достигается при  $d_{\text{H-H}}=0.755$  Å, что соответствует  $E_{\text{tot}}=-2.3280$  Ry. Расстояние между атомами в молекуле водорода близко к экспериментальному ( $\sim 0.74$  Å).

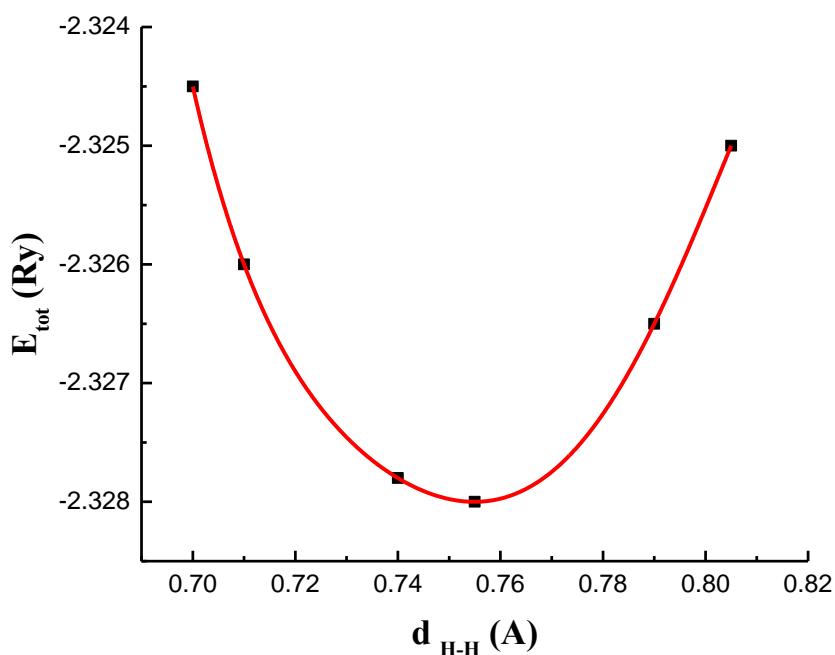


Рис.2.3. Зависимость полной энергии молекулы водорода от расстояния  $d_{\text{H-H}}$  между атомами.

## 2.3 Расчёт коэффициента диффузии

### 2.3.1 Определение энергии активации

При движении водорода в решётке металла для перемещения из одной интерстиции в другую необходимо преодолеть энергетический барьер,

который разделяет два стабильных положения диффундирующего атома и характеризуется величиной энергетического барьера  $\Delta E$ . (Рис.2.4.).

Для сравнения  $\Delta E$  с энергией активации, определяемой экспериментально, необходимо учесть энергию нулевых колебаний  $\Delta ZPE$ . Поэтому для более точного определения коэффициента диффузии для каждой интерстиции учтен вклад энергии нулевых колебаний, который найден путем суммирования энергий нормальных тепловых колебаний кристаллической решётки (фононов). Сумма энергии барьера  $\Delta E$ , разделяющего два стабильных положения диффундирующего атома, и разницы энергии нулевых колебаний в данных положения  $\Delta ZPE$  обозначается как  $E_a$  – энергия активации.

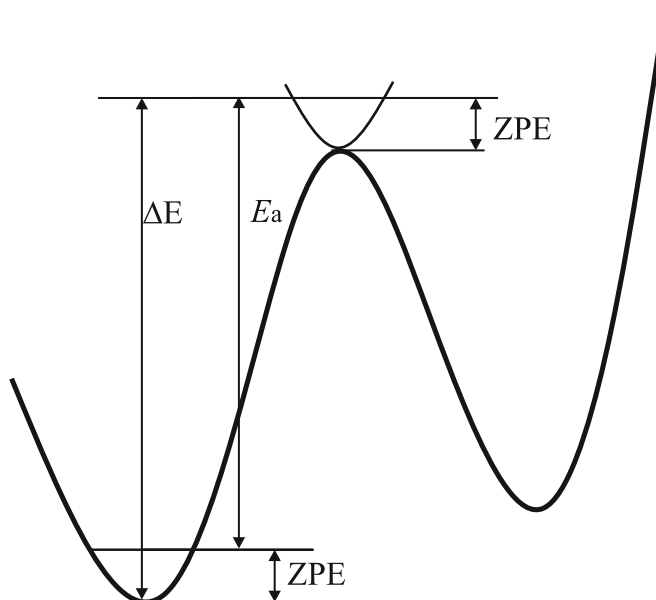


Рис.2.4. Схематическое изображение активационного барьера диффузии водорода с учетом вклад энергии нулевых колебаний

Для нахождения энергии активации необходимо определить минимальный по энергии путь диффузии водорода между двумя интерстициями. Наиболее эффективно это можно сделать с использованием метода «упругой эластичной ленты» (Nudged Elastic Band) [89,90], который позволяет полностью определить энергетический рельеф перехода атома из одного стабильного положения в соседнее. В рамках данного метода

оптимизация пути реакции осуществляется интерполяцией, то есть возможный путь реакции разбивается на некоторое количество шагов и на каждом шаге производится оптимизация позиций атомов с учетом действующих сил (Рис.2.5.). Конфигурация системы с максимумом энергии вдоль минимального по энергии пути диффузии находилась с помощью метода ci-NEB (climbing image Nudged Elastic Band) [90].

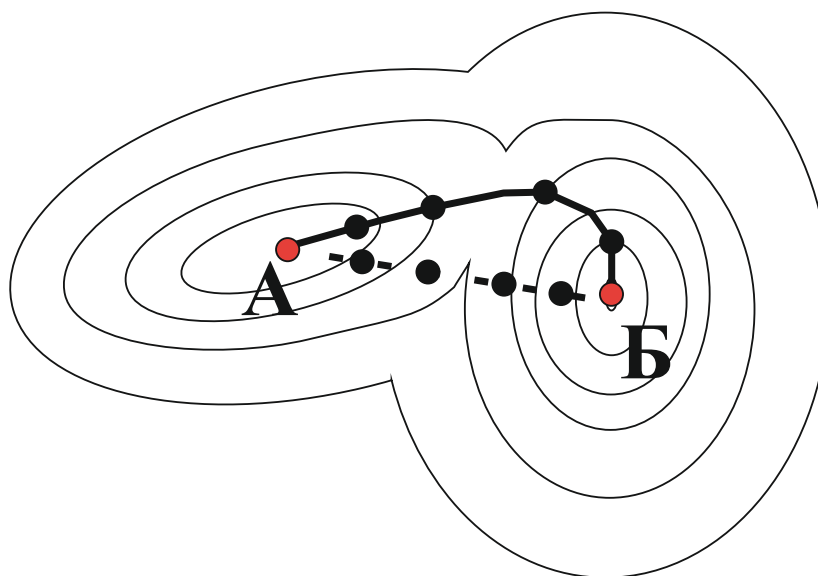


Рис. 2.5. Схема метода NEB. А и Б – два стабильных положения атома водорода на контурной энергетической поверхности. Наиболее энергетически выгодный путь изображен сплошной линией, начальная траектория – пунктирной линией.

### 2.3.2 Расчёт вклада энергии нулевых колебаний

Расчёт энергии нулевых колебаний требует построения фононного спектра соединения. В рамках теории функционала плотности определение фононного спектра можно провести методом линейного отклика [91] с непосредственным вычислением динамической матрицы, спектром которой являются фононные частоты.

Согласно приближению Борна-Оппенгеймера, в любой момент времени можно считать, что система определяется потенциалом, который

зависит только от мгновенного положения ионов. Вблизи положения равновесия  $R_0$  полная энергия системы может быть разложена в ряд Тейлора [92]:

$$E_{\text{tot}}(R_0) = E_0(R_0) + \sum_{mai} \frac{\partial E(R_0)}{\partial R_{mai}} u_{mai} + \frac{1}{2} \sum_{mai} \sum_{nbj} \frac{\partial^2 E(R_0)}{\partial R_{mai} \partial R_{nbj}} u_{mai} u_{nbj}, \quad (2.10)$$

где  $u_{mai}$  ( $i=x,y,z$ ) – малое смещение атома  $a$  от положения в элементарной ячейке  $m$ . Поскольку равновесная геометрия системы задается условием равенства нулю сил, действующих на каждый атом, второе слагаемое в выражении (2.10) равно нулю. Таким образом, динамические свойства системы определяются третьим слагаемым. Далее для определения фононного спектра удобно ввести понятие матрицы силовых постоянных:

$$\Phi_{mai,nbj} = \frac{\partial^2 E(\bar{R}_0)}{\partial R_{ai} \partial R_{bj}}. \quad (2.11)$$

Непосредственно частоты фононов с волновым вектором  $q$  определяются как собственные значения динамической матрицы  $D_{ai,bj}(q)$ , которая является Фурье-представлением матрицы силовых постоянных:

$$D_{ai,bj}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_a M_b}} \sum_{n,m} \Phi_{mai,nbj} \exp(i\vec{q}(\vec{R}_m - \vec{t}_a + \vec{R}_n - \vec{t}_b)), \quad (2.12)$$

где  $t_a$  и  $t_b$  определяют положение атомов  $a$  и  $b$  в элементарной ячейке.

### 2.3.3 Оценка коэффициента диффузии

Для численного расчёта коэффициента диффузии атомов водорода использовался ряд приближений. В частности, небольшие концентрации водорода в металле, которые рассматриваются в данной работе, позволяют пренебречь взаимодействием между соседними атомами водорода и не рассматривать коррелированные переходы. Также предполагается, что процесс диффузии может описываться в рамках теории переходного

состояния Эйринга-Поляни [93], а температура реакции достаточно велика, чтобы не учитывать эффект квантового туннелирования. Таким образом, реализуется прыжковый надбарьерный механизм диффузии. Данные приближения и методы ранее уже использовались для описания диффузии водорода в гидридах металлов и полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом. Применимость методов теории функционала плотности для исследования коэффициента диффузии обсуждается в работах [70,94].

При описанных выше допущениях коэффициент диффузии водорода можно рассчитать по формуле [95]:

$$D = nL^2\Gamma \quad (2.13)$$

где  $n$  – коэффициент, зависящий от положения атома водорода,  $L$  – проекция пути диффузии на направление диффузии,  $\Gamma$  – частота переходов атома водорода между соседними интерстициями. Так как в диапазоне температур до температуры выхода водорода выполняется соотношение для энергии фононов  $h\nu > k_B T$ , частота переходов может быть записана как [96]:

$$\Gamma = \frac{k_B T}{h} \exp \left[ -\frac{\Delta E + \Delta ZPE}{k_B T} \right]. \quad (2.14)$$

где  $\Delta E + \Delta ZPE$  – величина активационного барьера с поправкой на разность между уровнями энергии нулевых колебаний  $\Delta ZPE$ .

Таким образом, коэффициент диффузии можно оценить следующим образом:

$$D = nL^2 \frac{k_B T}{h} \exp \left[ -\frac{\Delta E + \Delta ZPE}{k_B T} \right]. \quad (2.15)$$

Значения коэффициента  $n$  для различных путей диффузии могут быть посчитаны по алгоритму, описанному в работе [97]. Для структур и путей диффузии, рассматриваемых в данной работе, значения коэффициента представлены в Таблице 5.2.

В случае, когда вдоль пути диффузии на потенциальной энергетической поверхности существует локальный минимум, реализуется не прямой переход между двумя интерстициями. В Главе 5 будет показано,

что такого рода переходы характерны для ГПУ- $MgH_x$  и ГЦК- $MgH_x$ . Для расчёта коэффициента диффузии сложных диффузионных переходов при наличии локального минимума вдоль пути требуется разработка новой методики.

### 2.3.4 Расчёт коэффициента диффузии сложных диффузионных переходов при наличии локального минимума вдоль пути диффузии

Рассмотрим случай миграций водорода между стабильными положениями в тетраэдрических интерстициях (Т и Т') через метастабильную октаэдрическую позицию (О), который, как будет показано в дальнейшем, реализуется в ГЦК- $MgH_x$ . Изменение полной энергии системы вдоль пути миграции водорода схематически представлено на Рис. 2.6.

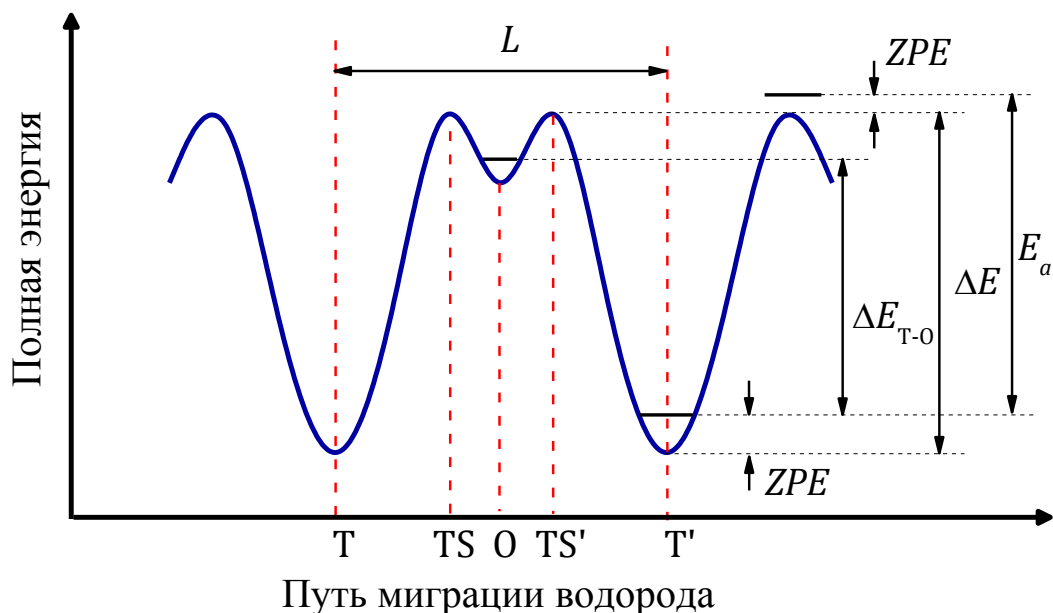


Рис. 2.6. Энергетический профиль пути миграции водорода с метастабильным локальным минимумом вдоль пути диффузии.

Аналогично рассуждениям, приведенным в работе [94], запишем прямой и обратный поток между стабильными положениями водорода в тетраэдрических интерстициях через метастабильную октаэдрическую позицию:

$$J = j_{\leftarrow} - j_{\rightarrow} . \quad (2.16)$$

Если рассмотреть диффузию в выделенном объёме  $V=A \cdot L$ , где  $L$  – расстояние между тетраэдрическими интерстициями, а  $A$  – площадь поперечного сечения канала диффузии, то поток через переходное состояние TS можно записать как

$$J_{TS} = \frac{1}{A} \left( \frac{4}{2} N_T \Gamma_T - \frac{8}{2} N_O \Gamma_O \right) . \quad (2.17)$$

Коэффициенты  $N_T$  и  $N_O$  в формуле (2.17) соответствуют числу атомов водорода в выделенном объёме, локализованных в тетраэдрических и октаэдрических позициях, соответственно, а численные коэффициенты перед частотой перескока водорода определяются локальным окружением интерстиции. В ГЦК решётке каждая октаэдрическая позиция окружена 8 тетраэдрическими позициями, а каждая тетраэдрическая позиция соединена с 4 соседними октаэдрическими позициями. Таким образом, водород имеет 4 канала для того, чтобы покинуть тетраэдрическую позицию и 8 каналов для того, чтобы покинуть октаэдрическую позицию. Также предполагается, что вероятности прямых и обратных перескоков равны, поэтому рассматривается только половина переходов водорода.

Аналогично поток через положение  $TS'$  можно записать как

$$J_{TS'} = \frac{1}{A} \left( \frac{8}{2} N_O \Gamma_O - \frac{4}{2} N_T \Gamma_T \right) . \quad (2.18)$$

Полагая, что поток стационарный можно записать:

$$J_{TS'} = J_{TS} . \quad (2.19)$$

Из приведённых выше выражений (2.17-2.19) следует, что

$$N_O = \frac{1}{4} \frac{\Gamma_T}{\Gamma_O} (N_T + N_{T'}) , \quad (2.20)$$

а поток в точке TS можно записать как



$$J_{TS} = \frac{\Gamma_T}{A} (N_T - N_{T'}) . \quad (2.21)$$

В случае если плотность потока меняется достаточно медленно, можно предположить, что достигается локальное равновесие с установившимся числом атомов водорода в октаэдрических и тетраэдрических позициях. В результате можно записать

$$N_O = \frac{1}{2} N_{T'} e^{-\frac{\Delta E_{T-O}}{kT}} , \quad (2.22)$$

где  $\Delta E_{T-O}$  разница в полных энергиях гидридов с единичным атомом водорода в тетраэдрических и октаэдрических интерстициях с учетом энергии нулевых колебаний. Предполагая градиент плотности потока частиц  $\frac{dc}{dx}$  постоянным, можно записать следующее выражение

$$\frac{dc}{dx} = \frac{1}{L} \left[ \frac{N_{O'} + N_{T'}}{V} - \frac{N_O + N_T}{V} \right] = \frac{1}{AL^2} (N_{T'} - N_T) \left( 1 + \frac{1}{2} e^{-\frac{\Delta E_{T-O}}{k_B T}} \right) . \quad (2.23)$$

Используя выражения (2.21) и (2.23), а также применяя первый закон Фика, окончательно получаем следующее выражение для оценки коэффициента диффузии водорода между двумя тетраэдрическими позициями через метастабильную октаэдрическую позицию в ОЦК структуре:

$$D' = -J \left( \frac{dc}{dx} \right)^{-1} = L^2 \Gamma_T \left( 1 + \frac{1}{2} \exp \left[ -\frac{\Delta E_{T-O}}{k_B T} \right] \right)^{-1} . \quad (2.24)$$

Аналогично можно получить формулу для диффузии водорода между двумя тетраэдрическими позициями через метастабильную октаэдрическую в ГПУ структуре магния

$$D'' = \frac{1}{2} L^2 \Gamma_T \left( 1 + \frac{1}{2} \exp \left[ -\frac{\Delta E_{T-O}}{k_B T} \right] \right)^{-1} . \quad (2.25)$$

Для точной оценки коэффициента диффузии также важно учесть влияние концентрации водорода. С повышением концентрации водорода в решётке магния появляются «запрещенные пути» диффузии к интерстициям, которые уже заняты другими атомами водорода. Это приводит к понижению скорости диффузии.

В уравнении (2.15) коэффициент  $n$  фактически зависит от количества разрешенных путей диффузии водорода, поэтому самым простым способом учесть влияние концентрации водорода на скорость диффузии будет умножение коэффициента диффузии в выражениях (2.15), (2.24) и (2.25) на вероятность ( $\beta$ ) того, что целевая позиция не занята другим атомом водорода. Несмотря на то, что в экспериментах [29] обнаруживается неравномерное распределение водорода при гидрировании (эффект блокирующего (мёртвого) слоя), в данных расчётах мы выбирали  $\beta$  исходя из равномерного распределения водорода. Вероятность  $\beta$  рассчитывалась как отношение числа незанятых стабильных интерстиций для водорода при заданной концентрации к числу всех возможных стабильных интерстиций. Значения  $\beta$  приведены в таблице 5.2. Учёт эффекта блокирующего слоя, который, как будет показано в дальнейшем, наблюдается в ГПУ и ГЦУ-MgH<sub>x</sub> приведет к понижению параметра  $\beta$  и, как следствие, понижению скорости диффузии.

## 2.4 Выбор параметров расчётов

Для того чтобы расчёты обладали свойствами достоверности и воспроизводимости необходимо правильно подобрать все параметры расчётов.

В зонных методах точность расчёта определяется таким параметром, как число  $\mathbf{k}$ -точек в обратном пространстве. В общем случае  $\mathbf{k}$ -вектор представляет собой непрерывную величину, по которой производится интегрирование в зоне Бриллюэна. Однако для численных расчётов используется дискретная сетка из конечного объёма  $\mathbf{k}$ -точек, число которых определяет точность и трудоёмкость расчётов. На Рис. 2.7. представлена зависимость полной энергии  $E_{\text{tot}}$  ГПУ решётки магния от количества  $\mathbf{k}$ -точек. Видно, что при числе  $\mathbf{k}$ -точек больше 1000 энергия слабо изменяется с ростом числа  $\mathbf{k}$ -точек. Поэтому для экономии вычислительных ресурсов для

всех дальнейших расчётов в пакете WIEN2K использовалась сетка из 1000  $\mathbf{k}$ -точек.

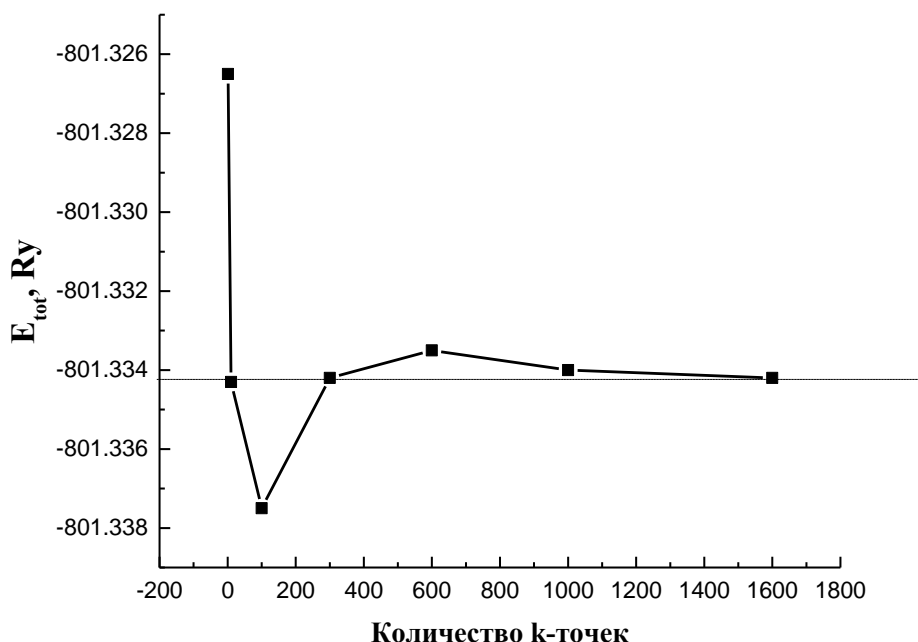


Рис.2.7. Зависимость полной энергии ГПУ магния от числа  $\mathbf{k}$ -точек

Другим важным параметром расчётов является так называемая энергия обрезания, определяющая максимальную кинетическую энергию плоской волны, которая будет входить в базисный набор волновых функций. Чем выше выбирается энергия обрезания, тем больше количество используемых плоских волн, что повышает точность расчётов и увеличивает время моделирования. Данный параметр определялся согласно принципу сходимости результатов вычислений. Выбиралась такая энергия обрезания, при которой дальнейшее увеличение данного параметра не принесет выгоды в точности расчётов. Для расчётов в пакете Quantum Espresso она равнялась  $70 \text{ Ry}$  ( $1 \text{ Ридберг} = 13.60 \text{ эВ}$ ). В пакете WIEN2K параметр  $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$ , отвечающий за энергию обрезания, был выбран равным 7. Геометрия всех систем оптимизировалась с точностью не менее  $0.001 \text{ Ry}$ , позиции атомов определялись при условии минимизации сил, действующих на атомы с точностью до  $0.001 \text{ Ry}$  на атомную единицу.

В методе FLAPW необходимо правильно подобрать радиус атомных сфер  $R_{\text{mt}}$ . С одной стороны атомные сферы не должны перекрываться, с другой стороны, для сокращения времени расчёта радиус должен быть достаточно большим, чтобы минимизировать область II (Рис. 2.1) Кроме того, при проведении серии расчётов радиусы не должны изменяться. Поэтому, исходя из расстояний между соседними атомами в исследуемых соединениях, радиус атомных сфер для атомов Mg, Nb и Ti был зафиксирован на значении 2.0 а.е. (1 а.е. = 0.529Å), для атомов водорода – 1.1 а.е. Для расчётов полной энергии молекулы водорода использовался радиус 0.65 а.е.

## 2.5 Выводы

В качестве основного метода для исследований фазовых превращений и подвижности водорода в гидридах на основе магния выбрана теория функционала плотности. Для менее ресурсоемких исследований, результаты которых приведены в Главах 3 и 4, возможно использовать неэмпирический метод FLAPW. Моделирование процессов диффузии водорода (Глава 5) эффективнее проводить с использованием менее ресурсоемкого полуэмпирического метода псевдопотенциала.

Расчёт коэффициент диффузии водорода возможно проводить в рамках теории переходного состояния Эйринга-Поляни. Причём для расчёта сложных переходов с наличием локального минимума вдоль пути диффузии в рамках данной работы была разработана специальная методика расчёта.

### Глава 3. Теоретическое исследование микроструктуры и стабильности тонких плёнок Mg/Ti и Mg/Nb.

В третьей главе представлены результаты неэмпирических расчётов структуры межфазной границы магния с переходным металлом. Для этого проведено моделирование тонких плёнок Mg/Ti и Mg/Nb. Обсуждаются вопросы микроструктуры и стабильности данных тонких пленок.

В настоящий момент наиболее распространены два подхода к моделированию тонких плёнок. В первом, несмотря на то, что тонкие плёнки имеют весьма ограниченные размеры (порядка сотен нм), предлагается рассчитывать бесконечные периодические структуры. Во втором подходе предлагают разделить периодически повторяющиеся слои тонкой плёнки пустыми промежутками ( $\sim 10\text{-}20 \text{ \AA}$ ), это позволяет точнее смоделировать структуру плёнки, но значительно увеличивает время расчёта. Несмотря на то, что тонкие плёнки имеют ограниченные размеры, в наших расчётах рассматриваются бесконечные периодические структуры без пустого промежутка.

#### 3.1 Тонкие пленки Mg/Ti

Общеизвестно, что объёмные магний и титан кристаллизуются в ГПУ решётку с близкими параметрами гексагональной элементарной ячейки  $a = 3.210 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.623$  у магния и  $a = 2.951 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.591$  у титана, соответственно.

Кроме того, экспериментально показано [44], что неупорядоченные сплавы  $\text{Mg}_{70}\text{Ti}_{30}$ ,  $\text{Mg}_{80}\text{Ti}_{20}$  и  $\text{Mg}_{90}\text{Ti}_{10}$ , существующие в форме тонких плёнок, также кристаллизуются в ГПУ структуру. Поэтому моделью тонкой пленки  $\text{Mg}_n/\text{Ti}$  стала размноженная вдоль оси  $c$  гексагональная ячейка Mg, содержащая  $n$ -атомов Mg и один атом Ti. В этом предположении были смоделированы

тонкие пленки Mg/Ti, Mg<sub>3</sub>/Ti, Mg<sub>5</sub>/Ti и Mg<sub>7</sub>/Ti. Элементарные ячейки, моделирующие тонкие плёнки представлены на Рис.3.1.

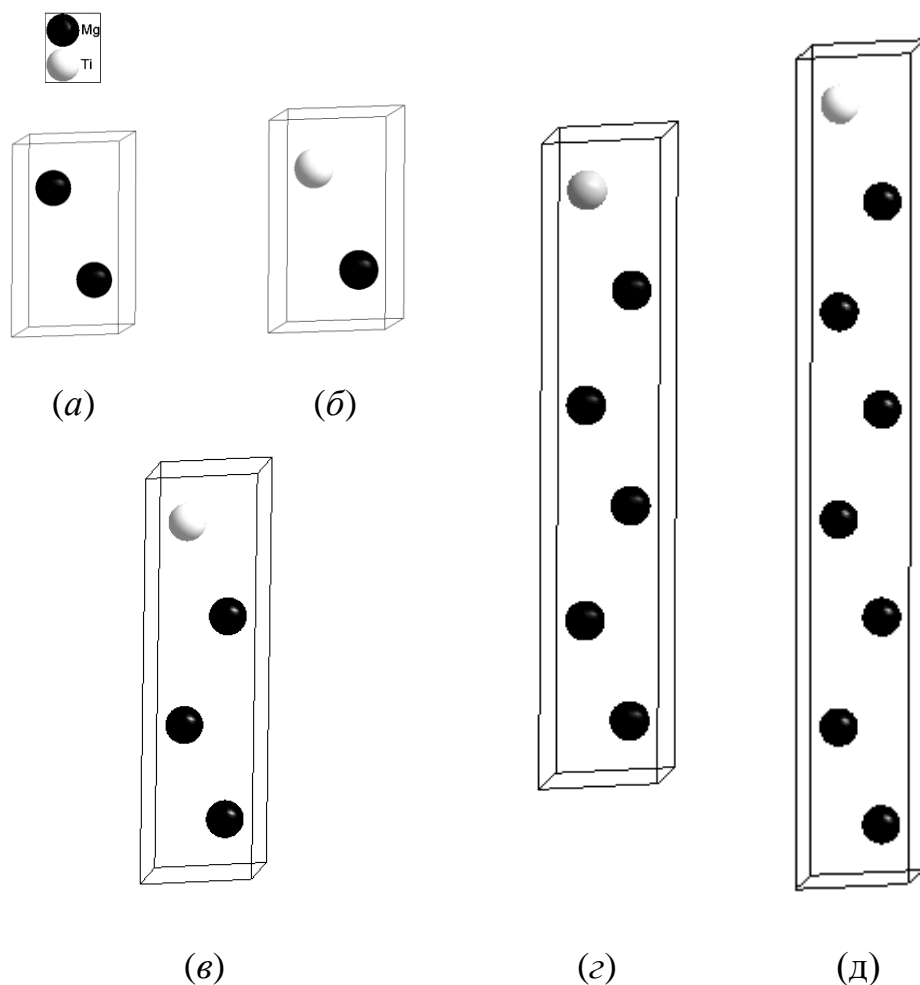


Рис.3.1. Элементарные ячейки, используемые для моделирования тонких пленок (темным цветом обозначены атомы магния, светлым атомы титана): (а) – Mg, (б) – Mg/Ti, (в) – Mg<sub>3</sub>/Ti, (г) – Mg<sub>5</sub>/Ti, (д) – Mg<sub>7</sub>/Ti

При оптимизации структуры пленок Mg<sub>n</sub>/Ti строилась зависимость (Рис. 3.2) относительного изменения полной энергии ( $E-E_{\text{tot}}$ ) от относительного изменения объёма  $\Delta V$ , приходящиеся на один атом металла. Как видно из Рис. 3.2., у всех исследуемых соединений есть четкий минимум этой зависимости. На рис.3.3 представлена зависимость относительного изменения полной энергии ( $E-E_{\text{tot}}$ ) от отношения  $c/a$ . Отношение  $c/a$  варьировалось, чтобы учесть релаксацию решётки вдоль оси  $c$ . У всех соединений также наблюдался четкий минимум.

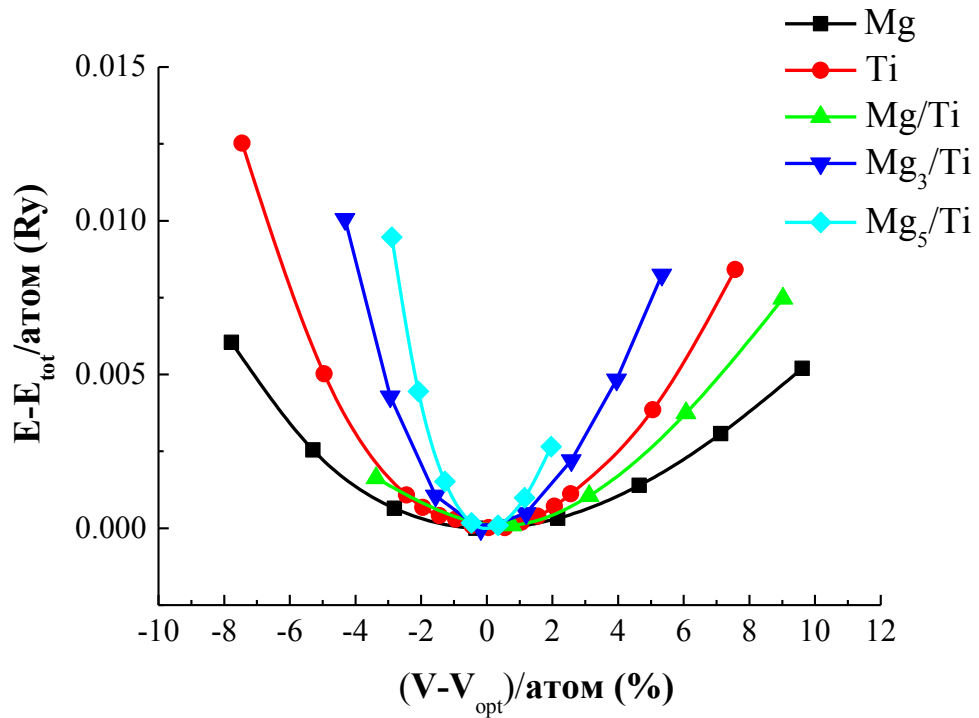


Рис.3.2 Зависимость относительного изменения полной энергии  $(E - E_{\text{tot}})/\text{атом}$  от изменения объёма.

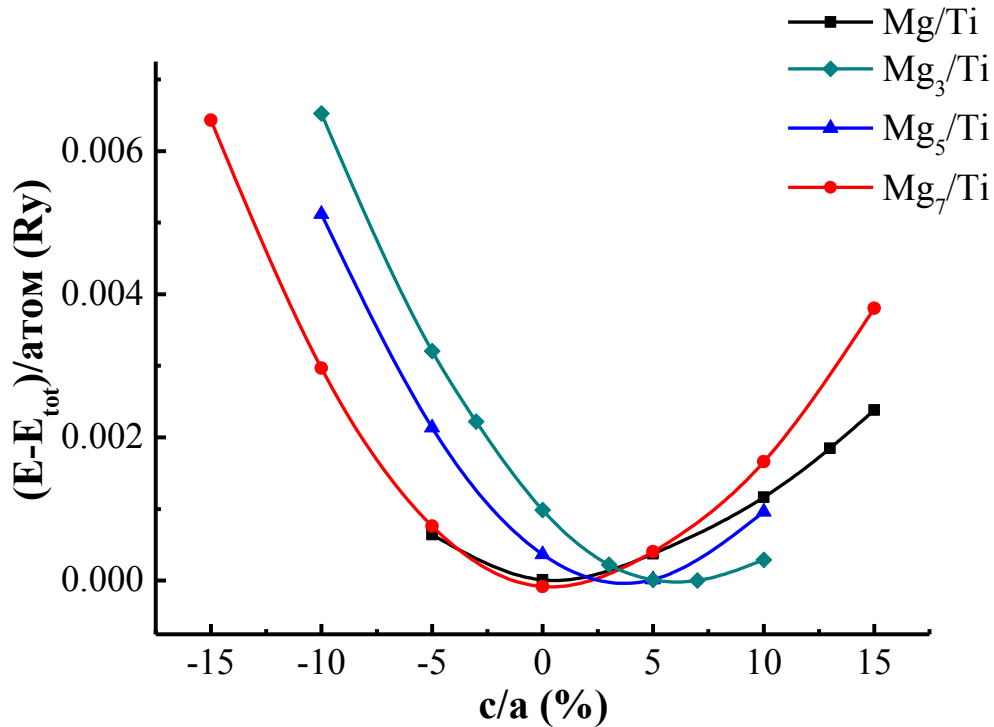


Рис.3.3. Зависимость относительного изменения полной энергии  $(E - E_{\text{tot}})/\text{атом}$  от отношения  $c/a$

Оптимизированные параметры решётки приведены в Таблице 3.1. На Рис. 3.4 построена зависимость параметра решётки  $a$  и отношения  $c/a$  (нормированное на число слоёв) от относительной концентрации магния. Тонкая плёнка Mg/Ti с наименьшей концентрацией магния характеризуется наименьшим параметром  $a$  и наибольшим отношением  $c/a$ , существенно большим по сравнению с чистыми металлами. С ростом концентрации магния плёнка расширяется в плоскости, перпендикулярной направлению наращивания слоёв, и сжимаясь в направлении [001] стремясь к значениям в чистом Mg. Как будет показано далее, эти структурные изменения сопровождаются повышением стабильности соединений.

Таблица 3.1. Структурные параметры и энергетические характеристики оптимизированных тонких пленок Mg-Ti.

Вещество	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	$c_0/a_0$		$E_{\text{tot}}(\text{Ry})$	$\Delta E_{\text{hf}}$ КДж/(моль атом)
<b>Mg</b>	3.2181	5.1082	1.587		-801.33430	0
<b>Ti</b>	2.9402	4.6280	1.574		-3415.2434	0
<b>Mg/Ti</b>	2.8939	5.3083	1.834		-2108.2642	16.18
<b>Mg<sub>3</sub>/Ti</b>	3.0447	10.3462	3.396	2x1.69	-2909.5936	9.65
<b>Mg<sub>5</sub>/Ti</b>	3.1038	15.3670	4.951	3x1.65	-3710.9220	6.47
<b>Mg<sub>7</sub>/Ti</b>	3.1069	20.6341	6.640	4x1.66	-4512.2592	5.34

Экспериментальные значения параметров решётки для тонких пленок  $\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}$  ( $x = 0.7; 0.8; 0.9$ ) с неупорядоченной структурой [44] также представлены на Рис. 3.4. Видно, что для параметра  $a$  экспериментальные данные качественно совпадают с нашими расчётами – с ростом концентрации Mg параметр  $a$  возрастает (в наших расчётах параметр  $a$  несколько занижен, так как при расчёте предполагалось, что  $T = 0$  К). Однако для неупорядоченных пленок отношение параметров  $c/a$  почти не меняется и близко к значениям в чистых металлах, то есть взаимное отталкивание слоёв для неупорядоченных сплавов значительно меньше.



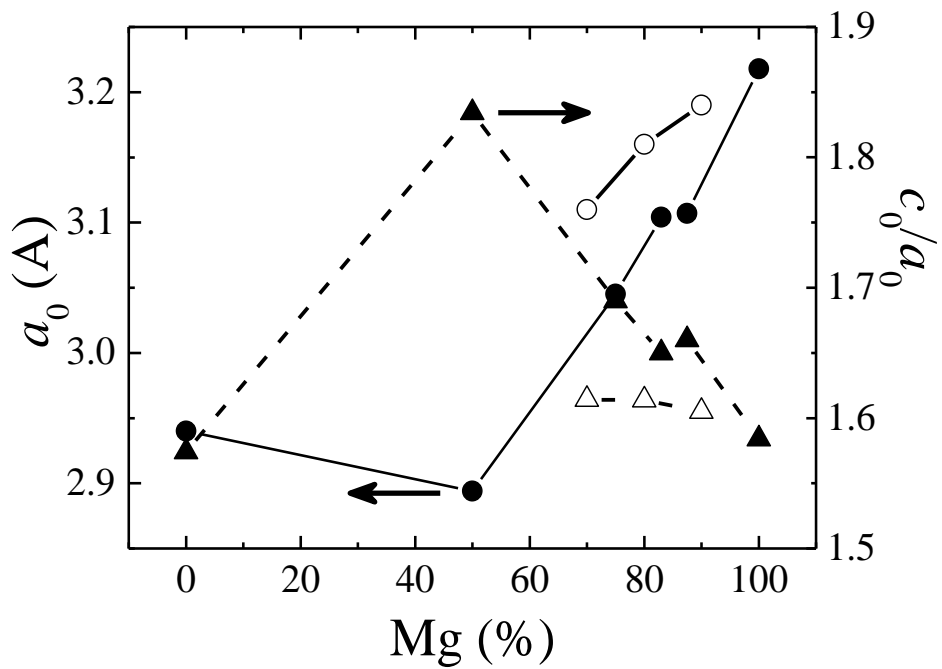


Рис. 3.4. Зависимость параметров ячейки  $a_0$  и  $c_0/a_0$  тонких пленок Mg/Ti от концентрации Mg. Закрытые символы – данные расчётов для  $Mg_m/Ti$ ; открытые – экспериментальные данные для  $Mg_{1-x}Ti_x$  [44]

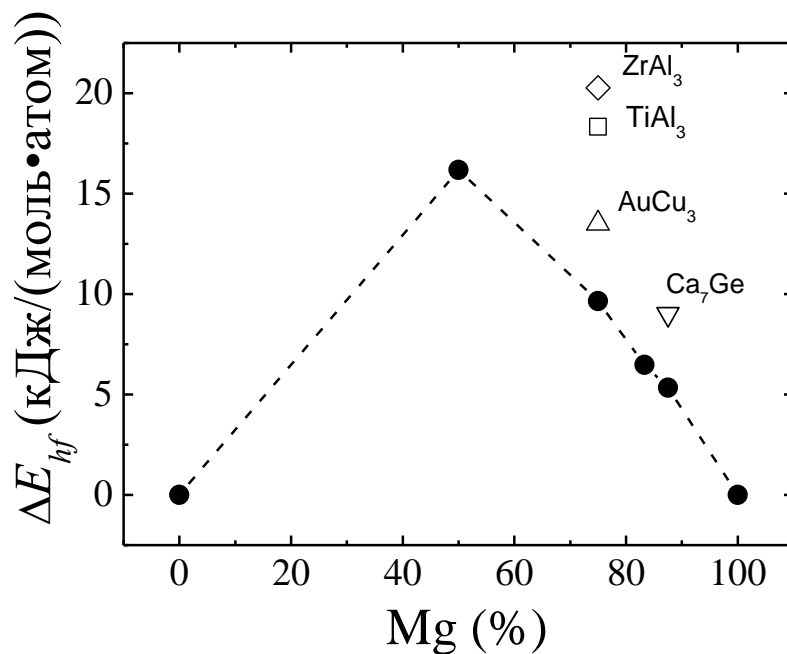


Рис. 3.5. Зависимость энергии формирования  $\Delta E_{hf}$  тонких пленок Mg/Ti от концентрации магния: закрытые символы – тонкие пленки  $Mg_n/Ti$ ; открытые символы – упорядоченные сплавы рассчитаны в работах [50,98]

Проведенные согласно формуле (2.8.) расчёты показали, что тонкие плёнки имеют положительную энергию формирования  $\Delta E_{\text{hf}}$ , что говорит об их нестабильности. На Рис. 3.5 и в Таблице 3.1 представлены значения  $\Delta E_{\text{hf}}$  рассчитанные для тонких плёнок  $\text{Mg}_m/\text{Ti}$ . Также на Рис.3.5 приведены значения  $\Delta E_{\text{hf}}$  для упорядоченных сплавов Mg-Ti со структурными типами  $\text{Ca}_7\text{Ge}$  [50], а также  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{TiAl}_3$  и  $\text{AuCu}_3$  [98].

Видно, что тонкие пленки с ГПУ структурой оказались стабильнее, чем упорядоченные сплавы, что согласуется с экспериментом [44], подтверждающим, что наиболее стабильной оказывается ГПУ структура пленок.

### 3.2 Тонкие пленки Mg/Nb

Для исследования межфазной границы в тонких пленках и наночастицах Mg/Nb проведены расчёты фазовой стабильности различных вариантов стыковки слоёв магния и ниобия: Mg(ГПУ)/Nb(ОЦК), Mg(ОЦК)/Nb(ОЦК), Mg(ГПУ)/Nb(ГПУ).

**Mg(ГПУ)/Nb(ОЦК).** При моделировании тонких пленок Mg(ГПУ)/Nb(ОЦК) стыковка слоев магния и ниобия производилась в направлении  $[0001]$  для Mg (Рис. 3.6 а) и в направлении  $[011]$  для Nb (Рис. 3.6 б). Стоит отметить, что существующее рассогласование в межатомных расстояниях ( $\sim 9\%$ ) должно приводить к существенным внутренним напряжениям. С помощью такой стыковки были смоделированы тонкие плёнки  $Mg_4(\text{ГПУ } 0001)/Nb_4(\text{ОЦК } 011)$  и  $Mg_6(\text{ГПУ } 0001)/Nb_2(\text{ОЦК } 011)$ , Рис 3.7 (а, г).

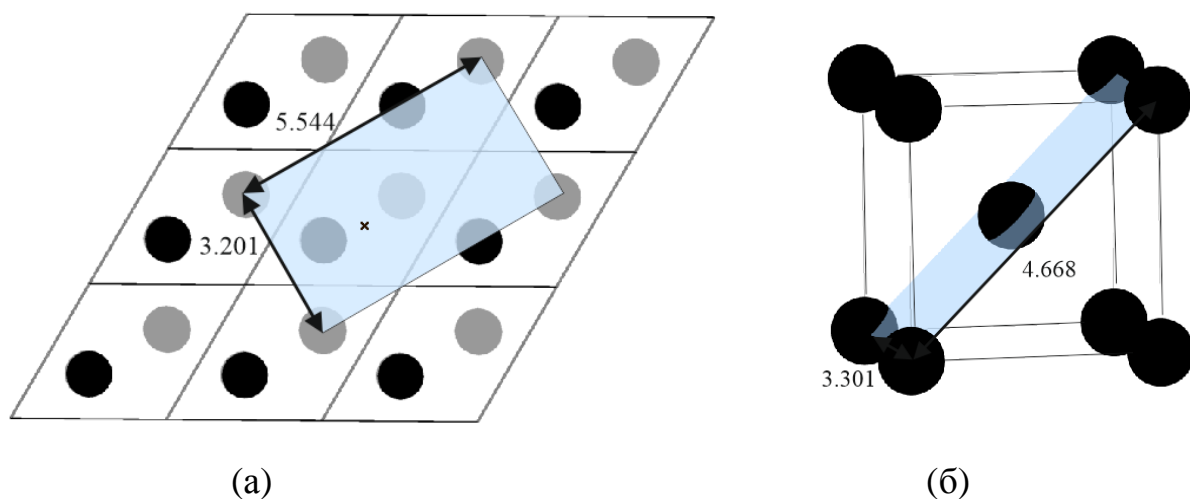


Рис. 3.6. Расположение атомов магния в плоскостях (0001) (темным отмечены атомы, расположенные на высоте  $\frac{1}{4}c$ , а светлым – на  $\frac{3}{4}c$ ) (а) и элементарная ячейка Nb с выделенной плоскостью (011) (б).

**Mg(ОЦК)/Nb(ОЦК).** Тонкие плёнки Mg(ОЦК)/Nb(ОЦК) смоделированы в предположении, что при переходе к наноразмерам при больших концентрациях ниобия, магний может кристаллизоваться в ОЦК структуру. Моделью этой тонкой пленки является размноженная вдоль направления [110] ячейка Nb, часть слоев атомов ниобия в элементарной ячейке замещены атомами магния. Таким образом были смоделированы тонкие плёнки Mg<sub>4</sub>(ОЦК 011)/Nb<sub>4</sub>(ОЦК 011) и Mg<sub>6</sub>(ОЦК 011)/Nb<sub>2</sub>(ОЦК 011), Рис.3.7 (б, д).

**Mg(ГПУ)/Nb(ГПУ).** Тонкие плёнки Mg(ГПУ)/Nb(ГПУ) смоделированы в предположении, что при переходе к наноразмерам при больших концентрациях магния, ниобий может кристаллизоваться в гексагональную упаковку. Моделью такой плёнки является размноженная вдоль направления [0001] элементарная ячейка магния, в которой часть атомов магния замещены атомами титана. Модели тонких плёнок Mg<sub>6</sub>(ГПУ)/Nb<sub>2</sub>(ГПУ) и Mg<sub>4</sub>(ГПУ)/Nb<sub>4</sub>(ГПУ) представлены на Рис. 3.7 (в, е). Структурные параметры и энергетические характеристики оптимизированных тонких плёнок Mg/Nb представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2. Структурные параметры и энергетические характеристики оптимизированных тонких пленок Mg-Nb.

Вещество	$a_0, \text{Å}$	$b_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$c_0/a_0$	$E_{\text{tot}}, \text{Ry}$
Mg (ГПУ)	3.2181	3.2181	5.1082	1.587	-801.3343
Nb (ОЦК)	3.3070	3.3070	3.3070	1	-15281.853
Nb <sub>4</sub> (ОЦК)/Mg <sub>4</sub> (ОЦК)	3.3071	4.6730	19.1781	5.798	-64332.619
Nb <sub>4</sub> (ОЦК)/Mg <sub>4</sub> (ГПУ)	3.2998	4.6669	20.3223	6.158	-64332.491
Nb <sub>4</sub> (ГПУ)/Mg <sub>4</sub> (ГПУ)	2.9497	2.9492	20.7430	7.032	-64332.523
Nb <sub>2</sub> (ОЦК)/Mg <sub>6</sub> (ОЦК)	3.3461	4.7319	20.5763	6.149	-35371.572
Nb <sub>2</sub> (ОЦК)/Mg <sub>6</sub> (ГПУ)	3.3579	4.7480	21.6802	6.457	-35371.387
Nb <sub>2</sub> (ГПУ)/Mg <sub>6</sub> (ГПУ)	3.0312	3.0312	20.6901	6.826	-35371.550

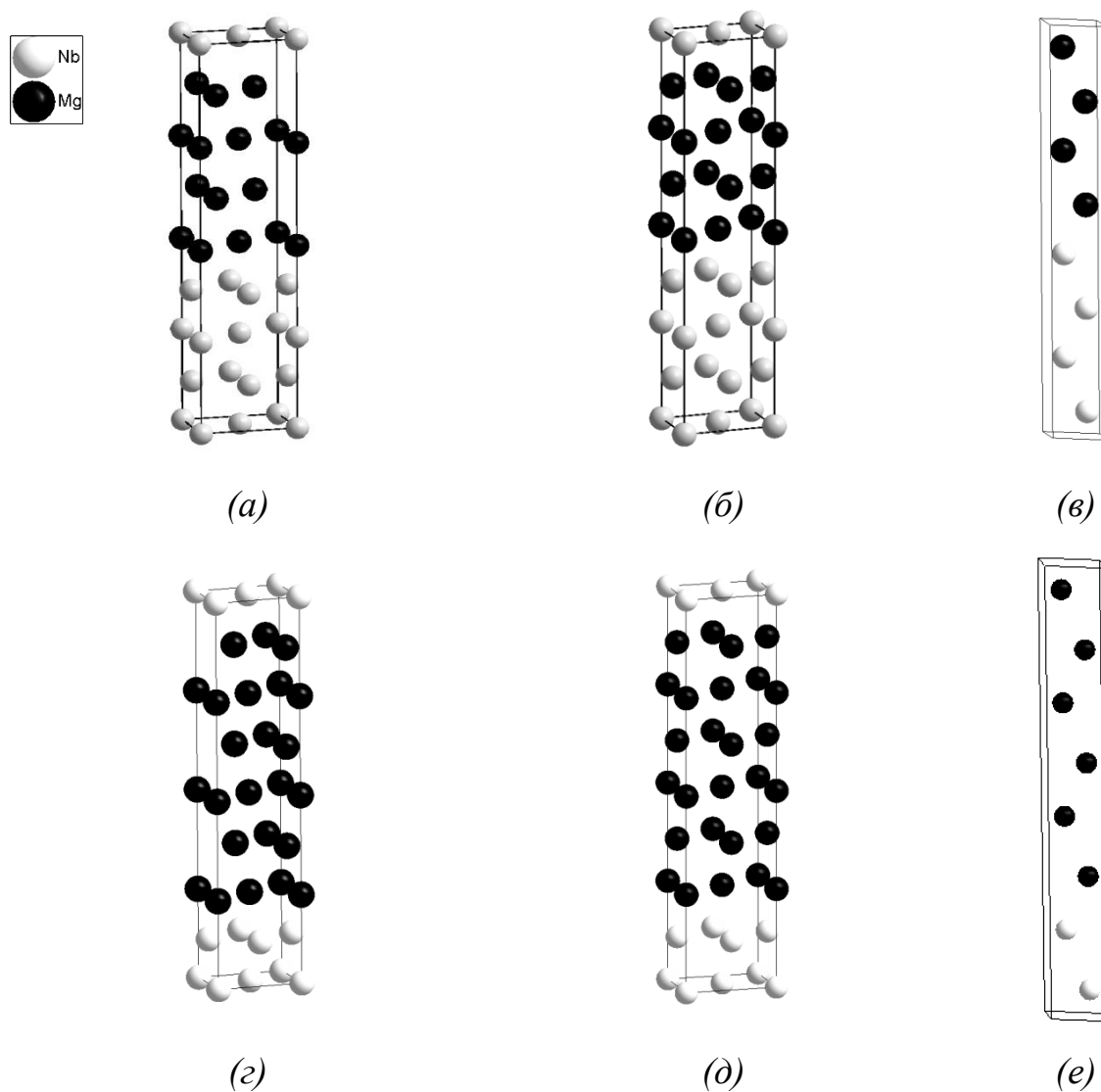


Рис. 3.7. Элементарные ячейки, используемые для моделирования тонких плёнок  $\text{Mg}_4(\text{ГПУ } 0001)/\text{Nb}_4(\text{ОЦК } 011)$  (а),  $\text{Mg}_4(\text{ОЦК } 011)/\text{Nb}_4(\text{ОЦК } 011)$  (б),  $\text{Mg}_4(\text{ГПУ})/\text{Nb}_4(\text{ГПУ})$  (в),  $\text{Mg}_6(\text{ГУ } 0001)/\text{Nb}_2(\text{ОЦК } 011)$  (г),  $\text{Mg}_6(\text{ОЦК } 011)/\text{Nb}_2(\text{ОЦК } 011)$  (д),  $\text{Mg}_6(\text{ГПУ})/\text{Nb}_2(\text{ГПУ})$  (е)

Анализ энергий формирования тонких пленок  $Nb_4/Mg_4$  и  $Nb_2/Mg_6$  с различными вариантами стыковки слоев магния и ниобия, рассчитанных согласно формуле (2.8), представлен на Рис. 3.8.

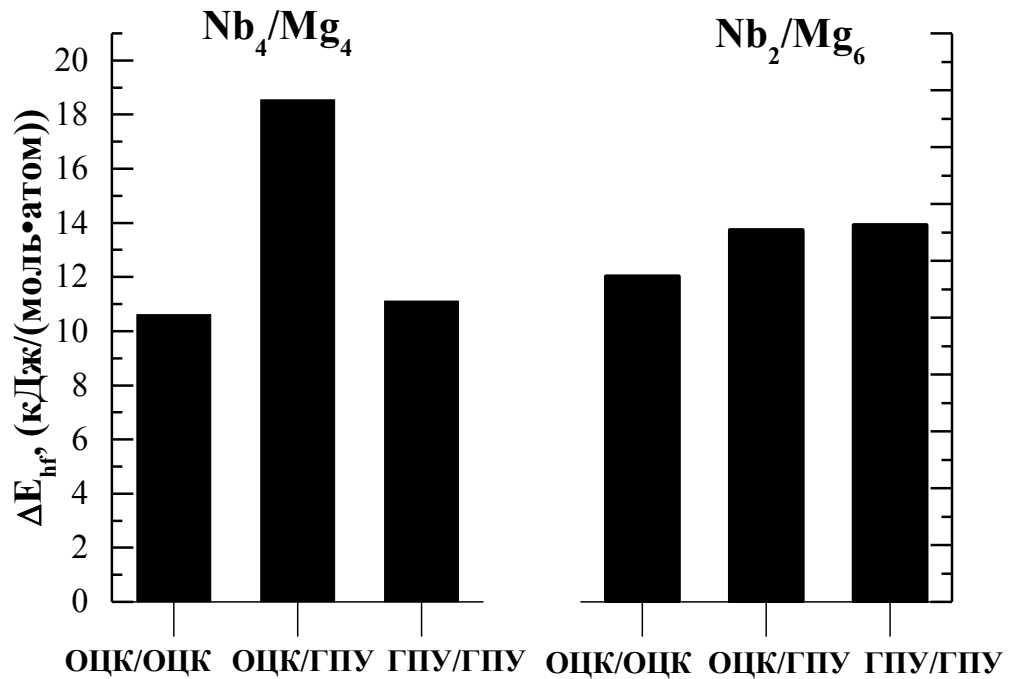


Рис. 3.8. Сравнение энергий формирования для различных типов стыковки слоев магния и ниобия в тонких плёнок  $Nb_4/Mg_4$  и  $Nb_2/Mg_6$

Все тонкие плёнки имеют положительную энергию формирования, что характеризует их как нестабильные. Однако для плёнок  $Nb_4/Mg_4$  и  $Nb_2/Mg_6$  наиболее стабильной оказывается  $Nb(OЦК)/Mg(OЦК)$  структура. Таким образом, добавки ниобия к магнию могут спровоцировать структурный фазовый переход магния, находящегося на границе с ниобием, из ГПУ в ОЦК фазу. Мы предполагаем, что структура тонких пленок  $Mg/Nb$  определяется концентрацией добавок ниобия и толщиной плёнки, аналогичные фазовые переходы ранее были обнаружены экспериментально в системах  $Nb/Zr$  и  $Nb/Ti$  [58] и в системах  $Mg/Li$  [59]. Таким образом, добавки переходных

металлов к магнию могут вызывать фазовые переходы последнего, как во всем объеме соединения, так и на межфазной границе.

Отметим, что полученные нами результаты [Б1] впоследствии были подтверждены теоретически [85,99] и экспериментально [100]. В работе [85] исследовалась предсказанная нами зависимость структуры тонкой пленки Nb/Mg от толщины слоев магния и ниобия. Авторы получили, что модификация Nb(ОЦК)/Mg(ОЦК) оказывается стабильной при толщине слоя магния менее чем 4.2 нм. При увеличении слоя магния стабильной становится Nb(ОЦК)/Mg(ГПУ) модификация.

### 3.3 Выводы

Исследование межфазной границы Mg/Nb и Mg/Ti проведено с помощью моделирования тонких пленок. Квантово-химические расчёты систем Mg/Nb и Mg/Ti показали следующие основные результаты:

- С ростом концентрации магния в тонких пленках Mg/Ti пленка расширяется в плоскости, перпендикулярной направлению наращивания слоёв, и сжимается в направлении [0001], стремясь к значениям параметров решётки для чистого магния. Эти структурные изменения сопровождаются повышением стабильности плёнок; ГПУ/ГПУ структура тонких плёнок Mg/Ti является самой стабильной из всех исследуемых.
- Добавки ниобия к магнию могут спровоцировать структурный фазовый переход магния, находящегося на границе с ниобием, из ГПУ в ОЦК фазу. В частности, данный переход зафиксирован для тонких пленок Nb<sub>4</sub>/Mg<sub>4</sub> и Nb<sub>2</sub>/Mg<sub>6</sub>.

## **Глава 4. Исследование фазовых превращений в кристаллической решётке магния**

В данной главе приведены результаты исследований фазовых превращений в магнии, вызванных как добавками переходных металлов с ОЦК структурой, так и вхождением водорода в решётку. Отдельно рассматриваются вопросы определения наиболее стабильных позиций водорода в ГПУ, ГЦК и ОЦК структурах  $MgH_x$ , а также вопросы распределения атомов водорода по данным решёткам.

### **4.1 Фазовые переходы, вызванные добавками переходных металлов с ОЦК структурой**

Важным результатом исследований, описанных в предыдущей главе, является тот факт, что добавки ниобия к магнию могут спровоцировать структурный фазовый переход магния, находящегося на границе с ниобием, из ГПУ в ОЦК фазу, что в свою очередь, может служить объяснением ускорения скорости сорбции водорода магнием при наличии добавок переходных металлов с ОЦК структурой.

Для развития данного предположения и его последующего обоснования нами были проведены расчёты структурных фазовых переходов в магнии. Для описания ГПУ-ОЦК фазового перехода в решётке магния (который может быть вызван, например, за счёт добавок ниобия) нами была использована модель, предложенная Бургерсом [101]. Согласно данной модели, простейший переход из ГПУ в ОЦК решётку включает в себя два независимых процесса (Рис.4.1): деформацию растяжения-сжатия ( $\lambda_1$ ) и деформацию сдвига ( $\lambda_2$ ).



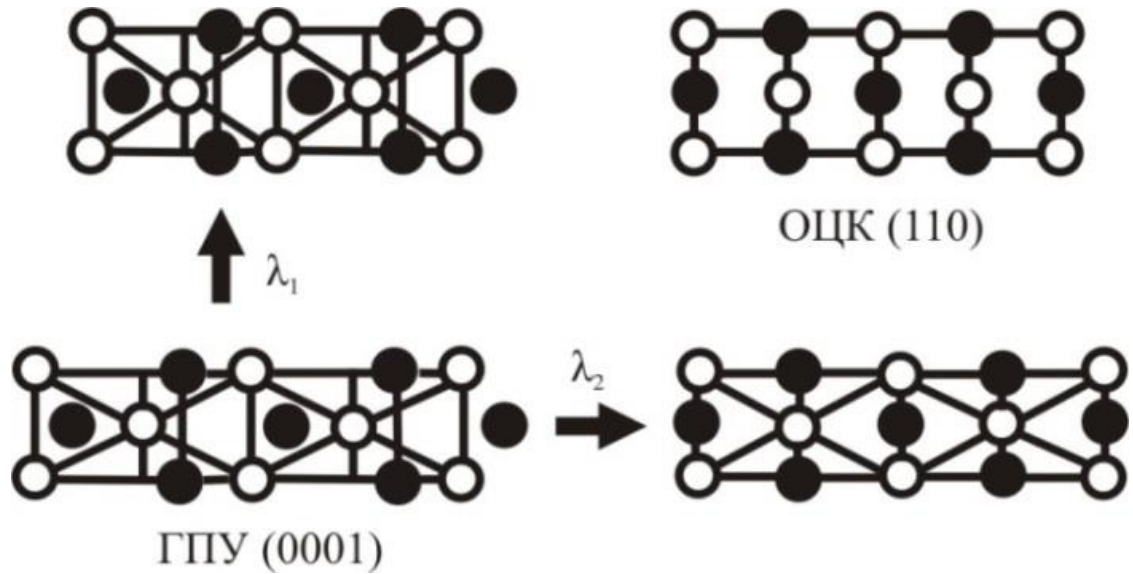


Рис.4.1 Схема ГПУ-ОЦК фазового перехода, включавшего в себя деформацию растяжения-сжатия ( $\lambda_1$ ) и деформацию сдвига ( $\lambda_2$ ).

Для описания ГПУ-ОЦК фазового перехода использовалось параметрическое пространство фазового перехода, в котором точка (0;0) соответствует ГПУ упаковке слоев магния, а точка (1;1) – ОЦК структуре. Параметры решётки в этом пространстве могут быть записаны следующим образом:

$$a = (1 - \lambda_1) \cdot a_{\text{гпу}} + \lambda_1 \cdot a_{\text{оцк}}, \quad b = [\sqrt{3} \cdot \lambda_1 + \sqrt{2} \cdot (1 - \lambda_1)] \cdot a, \\ c = \left[ (1 - \lambda_1) \cdot \left( \frac{c}{a} \right)_{\text{онт}} + \sqrt{2} \cdot \lambda_1 \right] \cdot a, \quad (4.1)$$

А атомы магния находятся в двух позициях в элементарной ячейке:

$$\left[ 0, \frac{1}{3} + \frac{1}{6} \cdot \lambda_2, \frac{1}{2} \right] \text{ и } \left[ 0, \frac{5}{6} + \frac{1}{6} \cdot \lambda_2, \frac{1}{2} \right]. \quad (4.2)$$

Для описания фазового перехода магния из ГПУ в ОЦК упаковку была построена потенциальная поверхность перехода (Рис.4.2). Пунктирной линией на Рис. 4.3. отмечен наиболее энергетически выгодный путь перехода. Получено, что в начале фазового перехода преобладает

деформация растяжения-сжатия ( $\lambda_1$ ), а в конце деформация сдвига ( $\lambda_2$ ). При этом разность энергий между ГПУ и ОЦК фазой магния составила 1.4 кДж/моль на атом Mg.

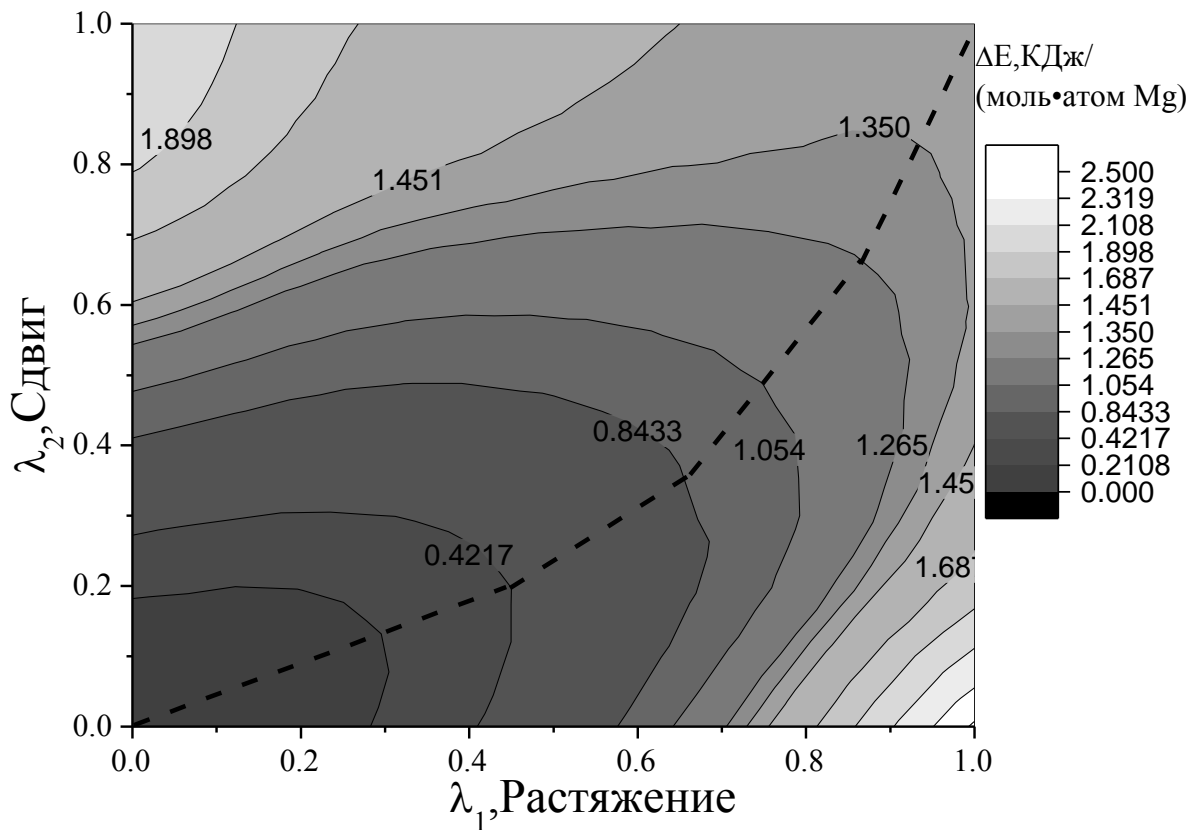


Рис.4.2 Потенциальная поверхность ГПУ-ОЦК перехода в магнии (кДж/моль·атом Mg). Точка (0,0) соответствует ГПУ упаковке слоев магния, а точка (1,1) – ОЦК структуре. Пунктиром отмечен наиболее энергетически выгодный путь перехода.

Однако дальнейшие исследования показали, что ОЦК структура магния метастабильна и при отсутствии внешних воздействий происходит переход из ОЦК в ГЦК решётку (Рис.4.3).

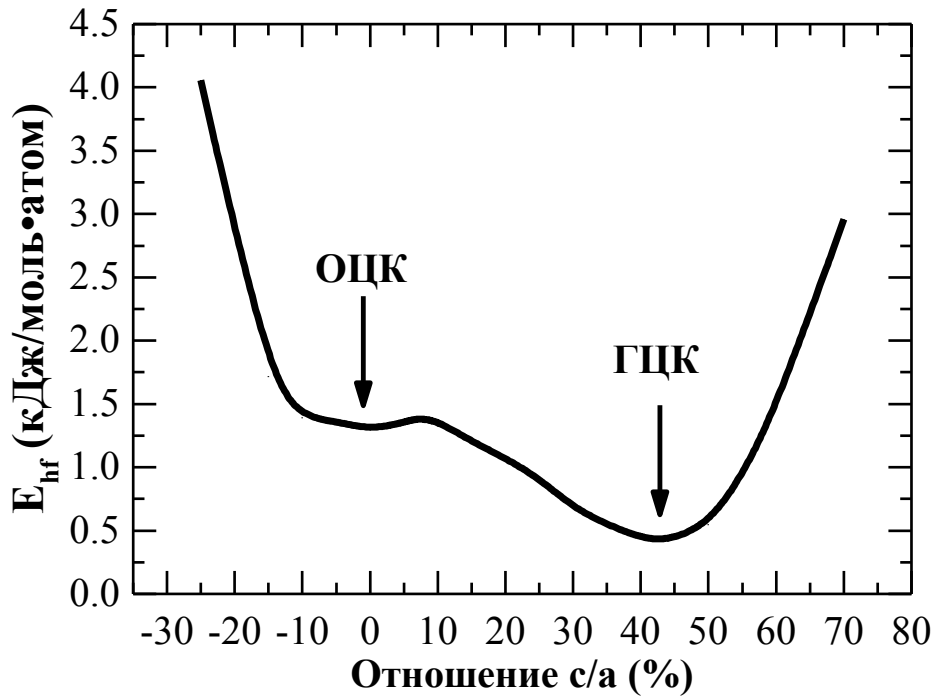


Рис. 4.3. Энергетический профиль ОЦК-ГЦК перехода в магнии, происходящего за счёт изменения отношения  $c/a$

Мы предполагаем, что ОЦК структура магния в наночастицах или тонких пленках Mg/Nb удерживается только за счёт слоев ниобия и при гидрировании может перейти в ГЦК фазу. При нормальных условиях ОЦК и ГЦК фазы магния нестабильны и характеризуются положительными энергиями формирования. Оптимизированные параметры решётки и энергии формирования различных подрешёток магния представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Структурные параметры и энергетические характеристики оптимизированных структур магния

Структура	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\Delta E_{hf}$ (кДж·моль/атом Mg)
Mg (ГПУ)	3.2181	5.1082	0
Mg (ОЦК)	3.5762	3.5762	1.41
Mg (ГЦК)	4.5193	4.5193	0.56

Для лучшего понимания природы стабильности различных структур магния, нами была рассчитана электронная структура и построены графики плотности электронных состояний (DOS) для каждой из решёток магния (Рис.4.4).

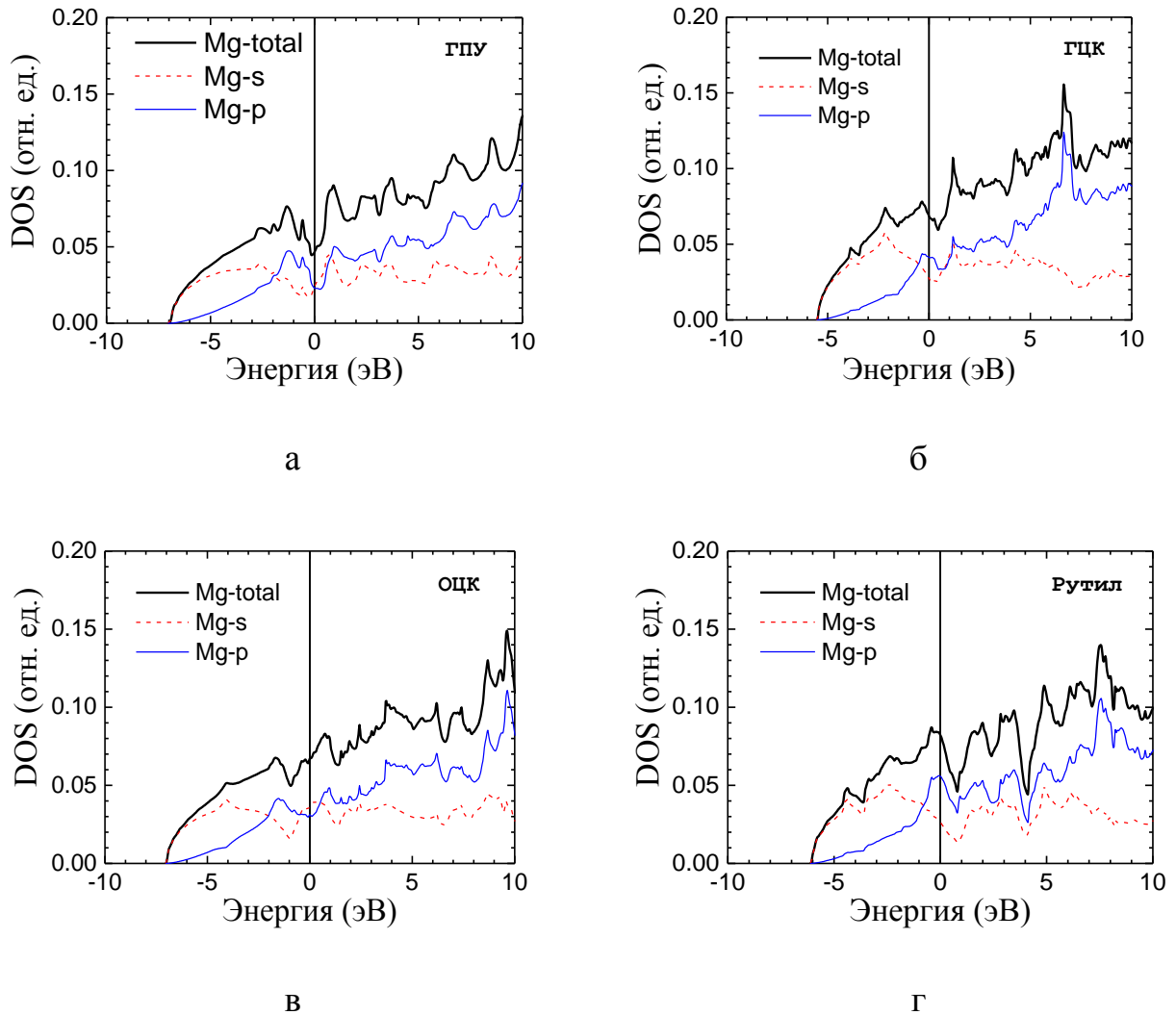


Рис.4.4 Плотность электронных состояний для различных структур магния: (а) ГПУ, (б) ГЦУ, (в) ОЦК, (г)  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>. Уровень Ферми соответствует  $E = 0$ .

Получено, что для магния плотность состояния вблизи уровня Ферми  $E_F$  определяется делокализованными  $s$ - и  $p$ -состояниями. Для ГПУ магния значение уровня Ферми  $E_F$  попадает в локальный минимум для  $s$ - и  $p$ -состояний, что характеризует структуру как стабильную. В структуре рутила

уровень Ферми попадает на максимум  $p$ -состояний и на достаточно высокую плотность  $s$ -состояний, что характеризует структуру как нестабильную. ОЦК и ГЦК решётки магния занимают промежуточную позицию, поэтому их можно охарактеризовать как метастабильные. В частности, для этих структур уровень Ферми попадает в максимум одних состояний и в минимум других. Отметим, что данные рассуждения согласуются с расчётами полной энергии.

Наши выводы [Б2] о возможности фазового перехода ГПУ-ОЦК позже были подтверждены экспериментально [100,102] и теоретически [85,99]. В работах [85,99] также найдено, что ОЦК структура магния менее стабильна и разность энергий между ГПУ и ОЦК структурой магния составила порядка 1.4 кДж/моль на атом Mg, что с высокой точностью совпадает с нашими результатами. Расчёты потенциальной поверхности фазового перехода ГПУ-ОЦК, проведенные в работе [99], полностью согласуются с нашими результатами и подтверждают их достоверность.

Дополнительно в работе [99] исследовались ещё два типа структуры ОЦК-магния: структура ОЦК-магния с параметрами решётки ниобия и структура с экспериментальными параметрами, полученными под давлением 50 ГПа. Расчёты показали, что в фононном спектре ОЦК-структуры магния с параметрами ячейки ниобия отсутствуют мнимые частоты, что, по мнению авторов данной работы, может говорить о том, что она также может наблюдаться экспериментально. Фононный спектр оптимизированной структуры ОЦК-магния характеризуется наличием мнимых частот, что говорит о метастабильности структуры.

Как было отмечено ранее, магний со структурой рутила при наличии вакансий водорода характеризуется как наиболее нестабильное соединение. ГЦК и ОЦК решётки магния могут являться переходными между стабильной ГПУ структурой магния и гидридом  $MgH_2$  со структурой рутила. Чтобы

подтвердить или опровергнуть последнее предположение нами были исследованы водородоиндуцированные фазовые переходы в решётке магния.

## 4.2 Водородоиндуцированные фазовые переходы в магнии

Следующим этапом нашей работы стало изучение процесса гидрирования магния. В качестве основной структуры гидрида магния рассматривалась  $\alpha$ -фаза  $\text{MgH}_2$  с тетрагональной структурой рутила (Рис. 1.3., а), поскольку она реализуется при нормальных условиях. Также рассматривались гидриды магния  $\text{MgH}_x$  с ГПУ, ОЦК и ГЦК структурой, которые, как мы предполагаем, могут являться переходными между ГПУ решёткой магния и  $\alpha$ - $\text{MgH}_2$ . Для вышеперечисленных структур решётки магния были определены наиболее энергетически выгодные позиции водорода и выявлен характер распределения атомов водорода по решётке, также построена зависимость энергии формирования  $\text{MgH}_x$  от концентрации водорода. В конце главы приводится схема фазовых превращений в гидриде магния.

### 4.2.1 Определение позиции атомов водорода в решётке магния

Исходя из соображений симметрии известно, что атомы водорода, входя в структуру металла, могут занимать два типа интерстиций (Рис. 4.6.): октаэдрические и тетраэдрические. Причём ближайшее окружение атома водорода не всегда образует правильный многогранник, так, например, в  $\alpha$ - $\text{MgH}_2$ , водород находится на грани тетраэдра, составленного из атомов магния. Поэтому для каждой структуры необходимо провести релаксацию позиций атома водорода, определив наиболее энергетически выгодное положение атома.

Чтобы исследовать фазовые превращения магния в процессе гидрирования мы рассмотрели следующие структуры: ГПУ, ОЦК и ГЦК

структуру магния с водородом в октаэдрических и тетраэдрических позициях, а также гидрид магния (структура рутила) с вакансиями водорода. В Таблице 4.2 представлены возможные позиции магния и водорода в различных структурах магния.

Таблица 4.2. Кристаллографические позиции атомов в различных структурах магния.

Структура	Позиции магния	Позиции водорода	
ГПУ	2c (1/3; 2/3; 1/4)	тетра	4f (1/3; 2/3; 1/8)
		окта	2a (0;0;0)
ОЦК	2a (0;0;0)	тетра	12d (1/2; 1/4; 0)
		окта	6b (0; 1/2; 1/2)
ГЦК	4a (0;0;0)	тетра	8c (1/4; 1/4; 1/4)
		окта	4b (1/2; 1/2; 1/2)
$\alpha$ -MgH <sub>2</sub>	2a (0;0;0)	тетра	4f (0.3043; 0.3043; 0)

Позиции водорода в MgH<sub>2</sub> со структурой рутила хорошо известны, но для ГПУ, ОЦК и ГЦК структур возникает необходимость определения наиболее вероятной позиции атомов водорода. Исследуемые структуры представлены на Рис. 4.5.

Существует несколько способов определить положения водорода в металле. Первый подход – геометрический. Согласно работам [103,104], предсказывать положение водорода в металле можно измеряя радиус пор и расстояние между ними. Радиус пор ( $R$ ) должен быть не менее 0.4 Å, а для расстояния между центрами пор ( $D$ ) действует эмпирическое правило “двух



ангстрем”. Согласно этому правилу за счёт отталкивания атомы водорода в гидридах обычно располагаются на расстоянии более 2 Å.

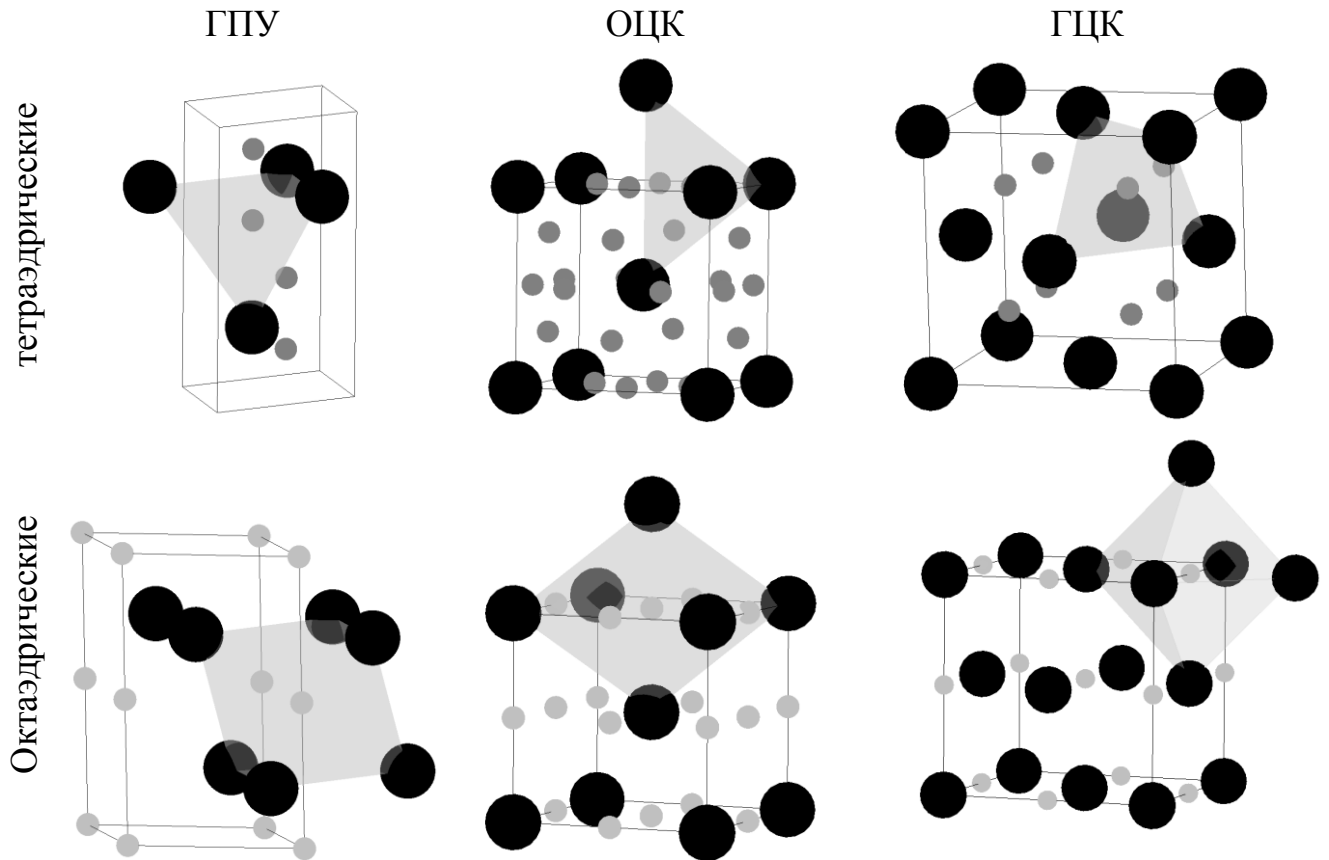


Рис.4.5 Октаэдрические и тетраэдрические интерстиции в ГПУ, ОЦК и ГЦК решётках  $MgH_x$

Другой подход – термодинамический. Согласно работе [105], положение интерстиций, в которые входит водород полностью определяется энергией формирования  $\Delta E_{hf}$  (формула 2.9). Для того чтобы узнать наиболее вероятное положение водорода в металле необходимо рассчитать энергию формирования двух соединений, к примеру, с водородом в тетра- и октаэдрических позициях. Наиболее вероятной будет та позиция, соединение с водородом в которой показывает меньшую энергию формирования. В Таблице 4.3. представлены параметры, которые оцениваются в обоих подходах. Значения, представленные в Таблице 4.3., получены в рамках неэмпирических расчётов методом FLAPW с использованием обменно-

корреляционного потенциала РВЕ. Энергия формирования вычислялась при концентрации  $MgH_{0.5}$ .

Таблица 4.3. Параметры необходимые для определения позиций водорода в различных структурах магния.

Структура	Геометрический подход		Термодинамический	
	$R, \text{Å}$	$D(H-H), \text{Å}$	подход ( $MgH_{0.5}$ ) $\Delta E_{ff}, \text{кДж/моль } H_2$	
ГПУ	Тетра	0.36	3.2 (1.3)	5.9
	Окта	0.65	2.59	5.2
ОЦК	Тетра	0.4	1.79 (1.26)	6.5
	Окта	0.19	3.57(1.79)	10.9
ГЦК	Тетра	0.36	2.26	2.2
	Окта	0.66	3.2	6.4

Очевидно, что тетраэдрические позиции в ГПУ решётке, а также тетра- и октаэдрические интерстиции в ОЦК решётке располагаются слишком близко к друг другу. Поэтому, руководствуясь геометрическим подходом и, в частности, правилом двух ангстрем, следует исключить некоторые позиции водорода. Поэтому в Таблице 4.3. для этих структур указаны расстояния между позициями водорода до и после исключения лишних интерстиций. Согласно обоим подходам в ГПУ решётке магния наиболее стабильными оказываются октаэдрические позиции водорода.

В ОЦК решётке магния наиболее стабильными оказываются тетраэдрические позиции водорода. Отметим, что расстояние между тетраэдрическими позициями водорода в ОЦК подрешётке магния меньше  $2\text{Å}$ , однако при вхождении двух атомов водорода в ячейку магния, происходит увеличении её объёма и расстояние между атомами водорода

становится  $\approx 2\text{Å}$ . Кроме того, далее будет показано, что в ОЦК решётке атомы водорода не занимают соседние интерстиции, энергетически выгодно такое распределение, в котором атомы максимально удалены друг от друга. Выбранные для дальнейших исследований позиции водорода в ОЦК решётке указаны на Рис. 4.6.

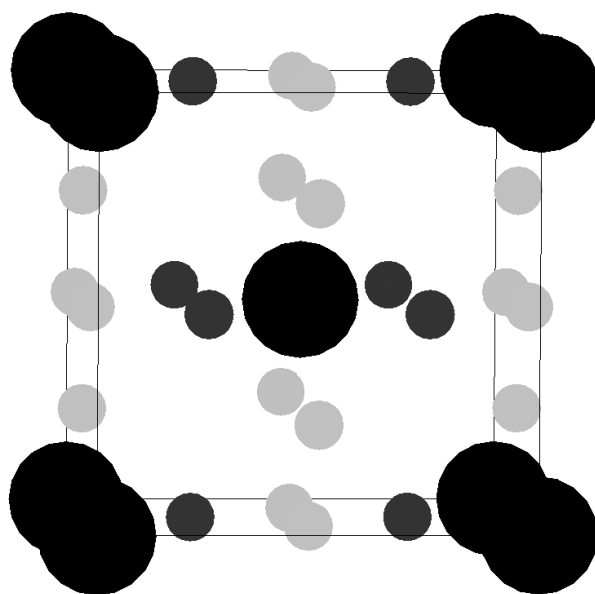


Рис.4.6. ОЦК структура гидрида магния (более темным цветом отмечены позиции атомов водорода, которые будут использоваться в дальнейших расчётах)

В ГЦК решётке наиболее стабильными оказываются тетраэдрические интерстиции. Тот факт, что радиус поры в первоначальный момент оказывается чуть меньше  $0.4\text{Å}$ , не играет значительной роли, так как в первоначальный момент гидрирования ГЦК фазы магния не существует. А при вхождении даже одного атома водорода в решётку ее объём увеличивается, и радиус поры становится  $\approx 0.4\text{Å}$ . С другой стороны, выбор тетраэдрических позиций в ГЦК структуре гидрида магния обусловлен тем фактом, что в ОЦК структуре более стабильными также оказались тетраэдрические интерстиции. Сравнение структур (Рис. 4.6 и Рис. 4.7) показывает, что выбранные ранее позиции водорода в ОЦК при

тетрагональных искажениях решётки переходят в тетраэдрические интерстиции ГЦК решётки.

Для удобства сравнения ОЦК и ГЦК решёток на Рис. 4.7 представлена ГЦК ячейка с выделенной объёмно-центрированной тетрагональной структурой.

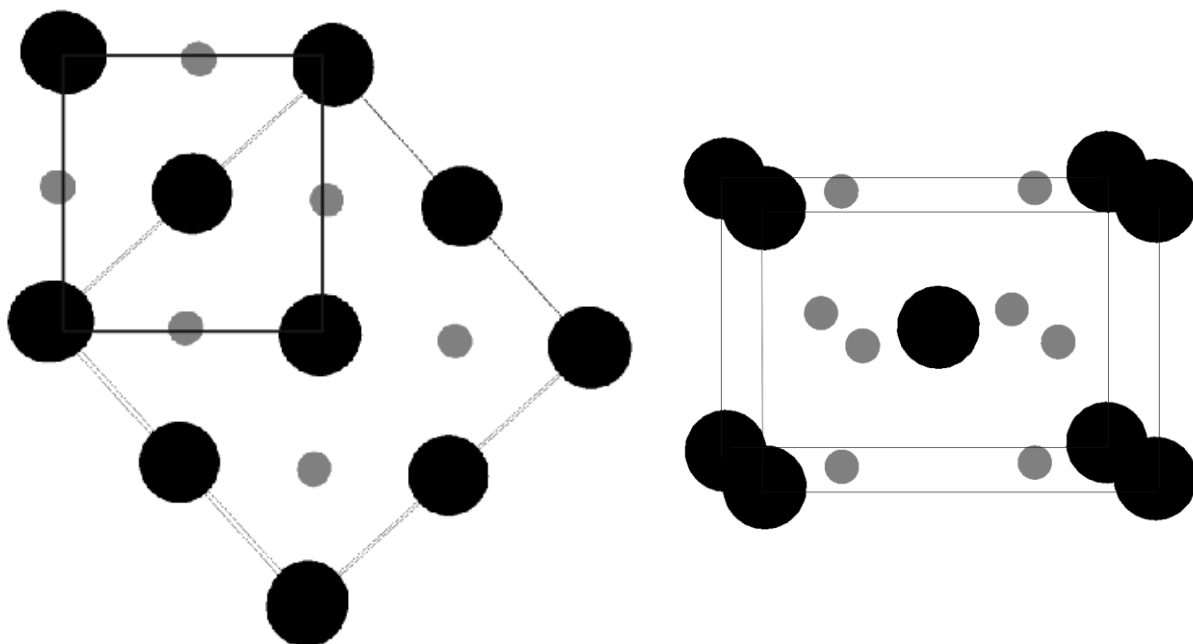


Рис. 4.7. ГЦК структура гидрида магния с выделенной объёмно-центрированной тетрагональной ячейкой (а) и объёмно-центрированная тетрагональная ячейка (б)

Согласно литературным данным [67,68,70,71,74,106], вопрос позиций водорода в ГПУ структуре магния остается открытым. В работах [70,71,74] получено, что водород входит в тетраэдрические интерстиции ГПУ структуры магния, тогда как в работах [67,68,106] более стабильным оказывается положение водорода в октаэдрических позициях.

Для исследования наиболее выгодной позиции водорода в приведенных выше структурах магния от концентрации водорода были

проведены расчёты методом псевдопотенциала. Использование данного метода оправдано высокой ресурсоёмкостью данных расчётов. Для моделирования низкой концентрации водорода  $\text{MgH}_{0.0625}$  использовалась  $2 \times 2 \times 2$  суперячейка магния с одним атомом водорода. Расчёты показали (Рис. 4.8.), что для ГПУ структуры  $\text{MgH}_{0.0625}$  более энергетически выгодными оказываются тетраэдрические позиции, однако при повышении концентрации водорода до  $\text{MgH}_{0.5}$  более стабильной оказывается октаэдрическая интерстиция. Для ОЦК и ГЦК структур гидрида магния при рассматриваемых концентрациях наиболее стабильным оказывается положение водорода в тетраэдрической интерстиции.

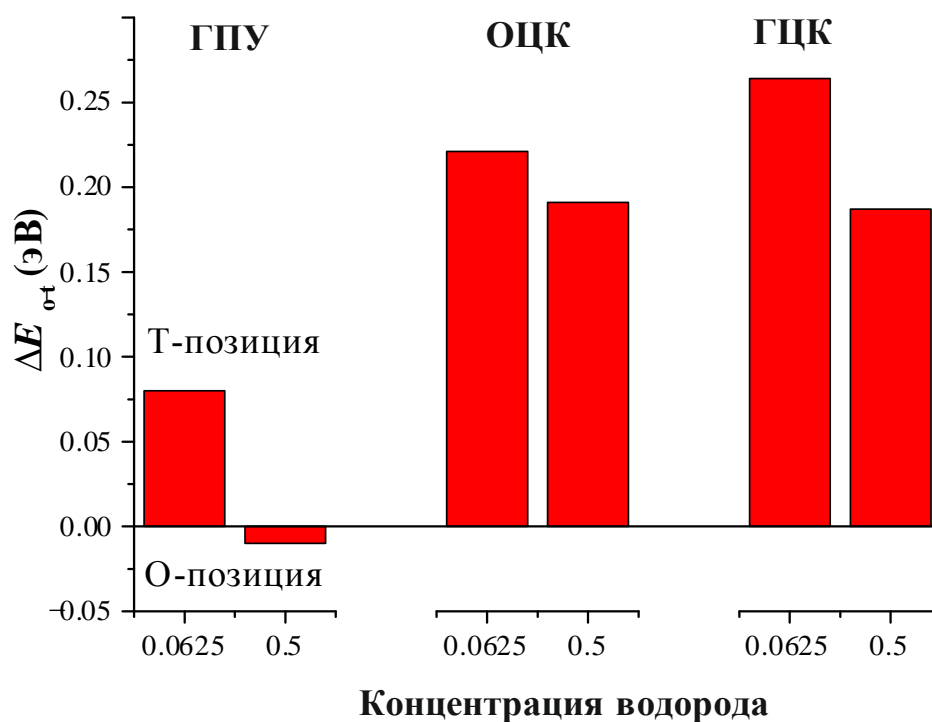


Рис.4.8. Разность между полной энергией водорода в октаэдрической и тетраэдрической  $\Delta E_{o-t}$  позициях в  $\text{MgH}_{0.0625}$  и  $\text{MgH}_{0.5}$

#### 4.2.2 Расчёт фазовых переходов, вызванных вхождением водорода в решётку

Для того чтобы составить схему фазовых переходов, происходящих в магнии, необходимо для всех рассматриваемых структур гидрида магния построить зависимость энергии формирования соединения от концентрации водорода. На Рис. 4.9 приведена зависимость энергии формирования исследуемых структур от концентрации водорода, при построении зависимости использовалась удвоенная элементарная ячейка, а атомы водорода помещались в наиболее удаленные от соседей интерстиции. В частности, в обозначениях, приведенных на Рис. 4.10., заполнение решётки рутила происходило в следующем порядке (a) – (g) – (d) – (f) – (c) – (e) – (b) – (h).

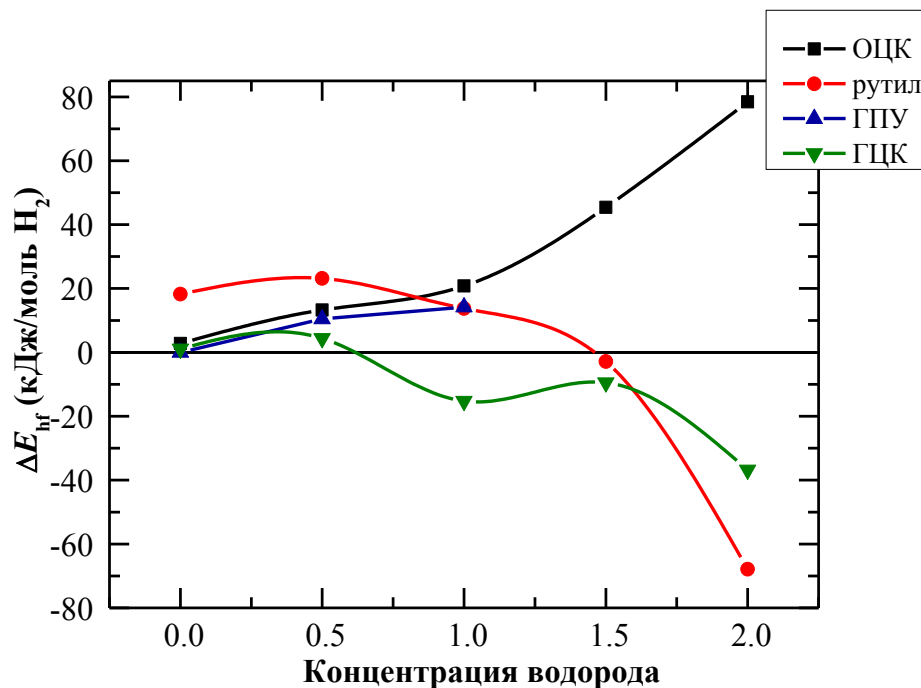


Рис.4.9. Зависимость энергии формирования соединений от концентрации водорода, атомы водорода помещались в наиболее удаленную от всех соседей позицию (максимально равномерное распределение по ячейке)

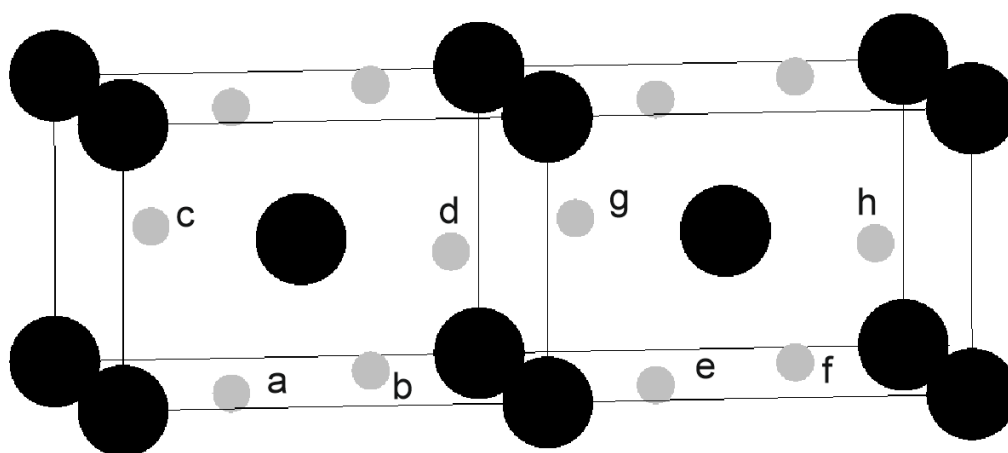


Рис.4.10. Удвоенная ячейка  $\text{MgH}_2$  со структурой рутила. Латинскими буквами отмечены позиции атомов водорода.

На Рис. 4.11. представлены результаты расчётов, в которых для всех соединений также использовалась удвоенная примитивная ячейка, а из всех возможных конфигураций водорода в ячейке искалась самая стабильная. При построении этой зависимости выяснилась интересная особенность – во всех структурах, кроме ОЦК, водороду энергетически выгоднее занимать соседние интерстиции в ячейке, образуя пространственные сгущения (кластеры). В обозначениях, приведенных на Рис. 4.10., наиболее энергетически выгодное заполнение решётки рутила происходит в следующем порядке (a) – (b) – (c) – (d) – (e) – (f) – (g) – (h). Ранее подобный эффект уже наблюдался другими исследователями [74]. Однако ОЦК структура, в силу своей нестабильности, ранее подробно не исследовалась. При концентрации  $x = 1$  энергия формирования максимально равномерного распределения водорода по ОЦК решётке магния оказывается на 13.2 кДж/моль  $\text{H}_2$  энергетически выгоднее кластерного распределения. Отсутствие эффекта кластеризации атомов водорода в ОЦК ячейке магния можно объяснить невыполнением эмпирического «правила двух ангстрем».

Для выполнения этого правила, атомы водорода стараются занимать сначала наиболее удаленные интерстиции. Отметим, что согласно исследованиям, выполненным в работе [74] эффект кластеризации атомов водорода также отсутствует в гидриде титана. Исследователи связывают это с «более компактной» (по сравнению с магнием) структурой титана.

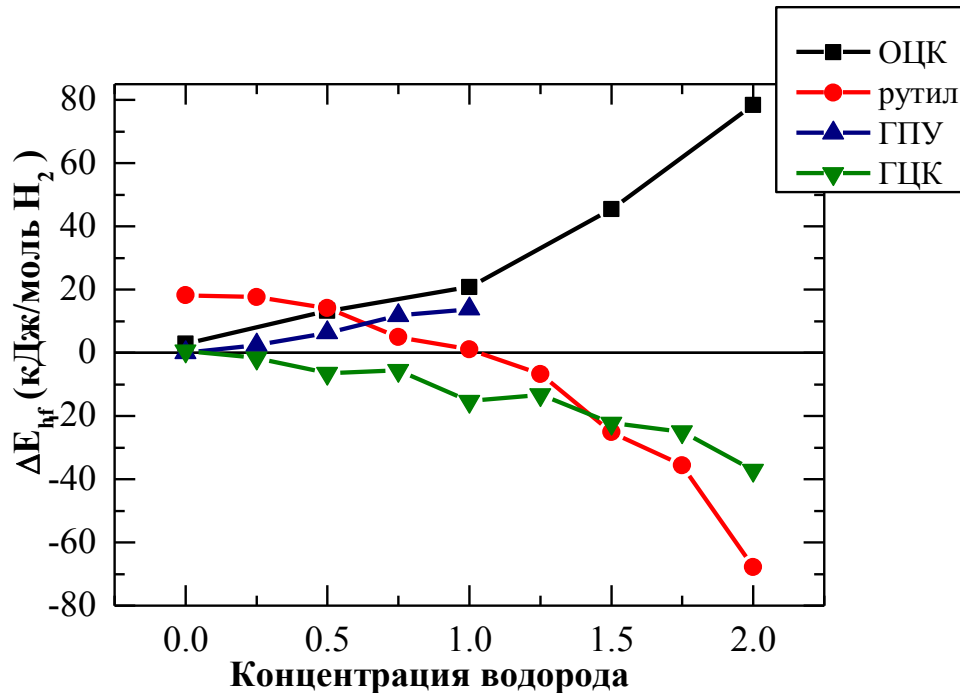


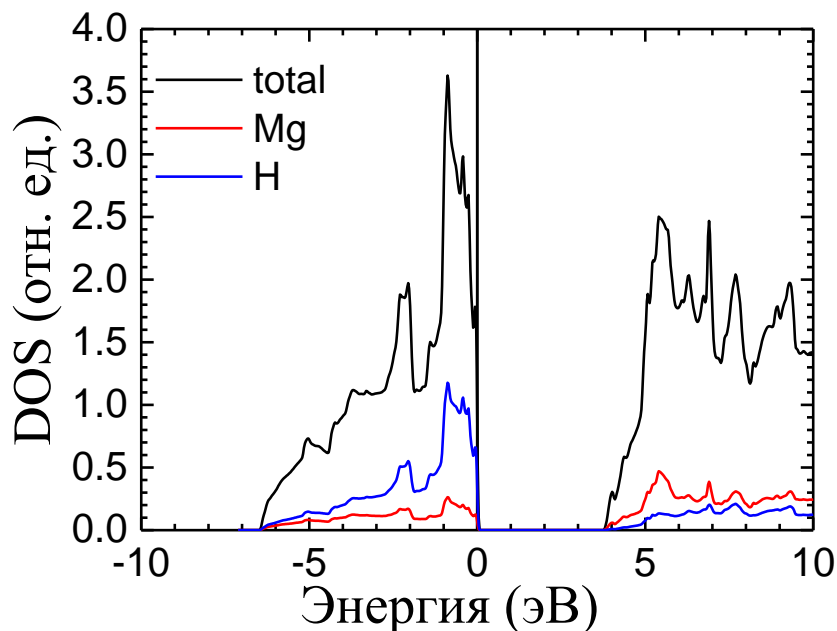
Рис.4.11. Зависимость энергии формирования соединения от концентрации водорода, атомы водорода занимают наиболее энергетически выгодную позицию

В отсутствие атомов водорода и при небольших концентрациях наиболее стабильной является ГПУ структура магния (Рис. 4.9., Рис. 4.11.). При этом разница в энергии между ОЦК и ГПУ оказывается 1.4 кДж/моль на атом Mg, что совпадает с расчётами, проведенным в Главе 3. В присутствии атомов ниобия, благодаря ГПУ-ОЦК фазовому переходу, в отсутствие атомов водорода и при небольших концентрациях водорода более стабильной оказывается ОЦК структура магния. В среднем диапазоне концентраций водорода самой стабильной оказывается ГЦК структура

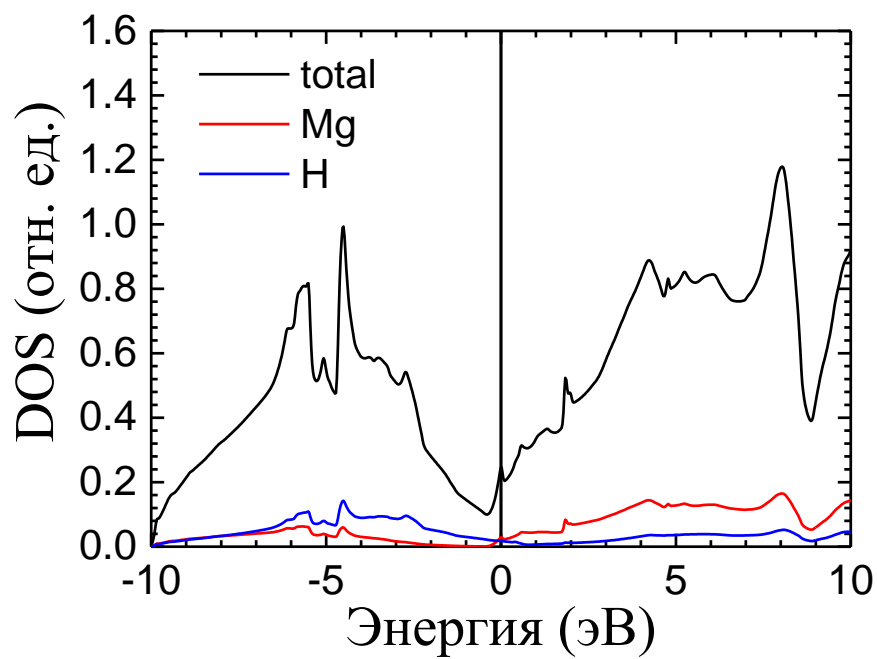


гидрида. И лишь при больших концентрациях и полном насыщении магния водородом, наиболее стабильной становится гидрид магния в фазе рутила.

Наши исследования также показали, что последний переход из ГЦК-гидрида магния в фазу рутила, происходящий при концентрации водорода  $1.5 < x < 2$ , происходит с изменением типа связи соединения с металлического на ионно-ковалентный. Плотности электронных состояний представлены на Рис. 4.12. В частности, результат исследования плотности электронных состояний гидрида магния со структурой рутила полностью совпадает с результатами других исследователей [51], гидрид является диэлектриком с запрещенной зоной  $\approx 4$  эВ. Исследования гидрида магния с ГЦК структурой подрешётки магния показали, что это соединение имеет преимущественно металлический тип связи. Интересно отметить, что соединение  $\text{MgH}_{1.5}$  со структурой рутила и одной вакансией водорода ещё является металлом, что говорит о том, что изменение типа связи в гидриде магния происходит только при полном насыщении водородом.



а



б

Рис.4.12. Плотность электронных состояний (DOS) для MgH<sub>2</sub> со структурой рутила – (а) и для ГЦК-MgH<sub>2</sub> – (б)

### 4.3 Схема водородоиндуцированных фазовых превращений в магнии

В литературе встречаются две точки зрения относительно путей образования гидроксида. В работах [45,107,108] предполагается отсутствие промежуточной фазы гидроксида и, как следствие, одновременное существование фазы чистого металла и фазы полностью насыщенного гидроксида. В других работах [106,109–111] предполагается существование некоторой переходной фазы гидроксида. В частности, в работе [106] авторы приходят к выводу, что такой переходной структурой может служить ОЦК структура гидроксида.

На основе полученных нами результатов [Б2] была разработана диаграмма возможных путей фазовых превращений в процессе насыщения магния водородом, которая представлена на рисунке (Рис.4.13.). Путь А соответствует переходу из ГПУ Mg в структуру рутила  $MgH_2$  в отсутствие добавок переходных металлов. Как видно из Рис. 4.11., данный переход происходит через промежуточную ГЦК структуру  $MgH_x$ .



Рис.4.13. Схема фазовых превращений происходящих в процессе гидрирования магния

Мы предполагаем, что при наличии добавок металлов с ОЦК структурой (ниобий, ванадий, железо и другие) реализуется другой путь гидрирования (Рис. 4.13, путь Б).

Под влиянием добавок магний на границе раздела Mg/TM (TM = Nb, V, Fe ...) переходит из ГПУ в ОЦК фазу, затем при входе водорода в ОЦК решётку магния образуется ГЦК фаза  $MgH_x$ , которая при дальнейшем насыщении водородом переходит в  $\alpha$ - $MgH_2$  фазу со структурой рутила.

Фазовые переходы (Рис. 4.13, путь Б) проиллюстрированы на Рис.4.14. Как видно из рисунка, при ОЦК-ГЦК фазовом переходе координация атомов водорода не изменяется, а при переходе из ГЦК в структуру рутила, атомы водорода смещаются в плоскости (001). При этом также происходит сильная трансформация кристаллической решётки.

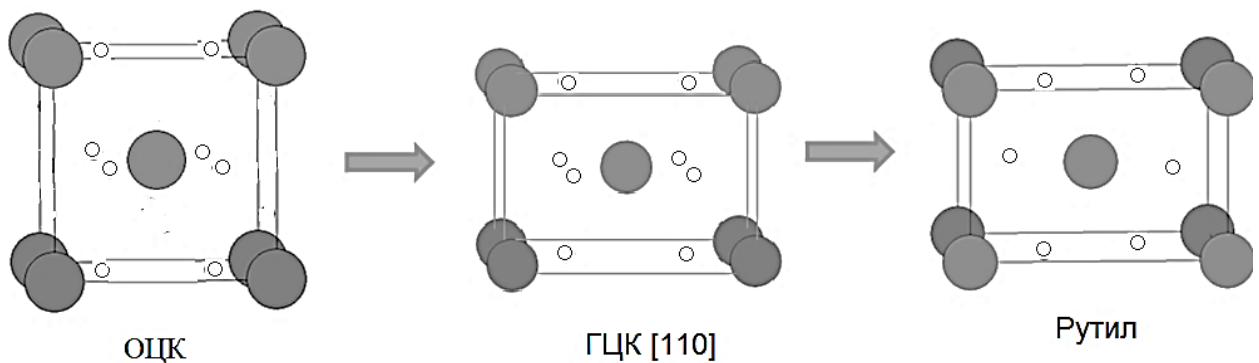


Рис.4.14. Схема структурных фазовых переходов, происходящих при гидрировании ОЦК-Mg, (большие шары соответствуют позициям атомов магния, маленькие шары означают наиболее вероятные позиции водорода)

#### 4.4 Вывод

В данной главе получены следующие основные результаты:

- Изучен фазовый переход магния из ГПУ в ОЦК фазу; предсказано, что в начале фазового перехода преобладает деформация растяжения-сжатия, а в конце – деформация сдвига;
- Показано, что ОЦК фаза магния является метастабильной и стабилизируется только за счёт добавок ниобия; за счёт тетрагональных искажений ОЦК структура магния может перейти в ГЦК фазу;
- Определены позиции водорода в различных структурах магния; получено, что в структурах  $MgH_{0.5}$  и  $MgH_{0.0625}$  водороду энергетически выгоднее занимать тетраэдрические позиции в ГЦК и ОЦК структурах магния; стабильность интерстиций для ГПУ структуры зависит от концентрации водорода: при низких концентрациях ( $MgH_{0.0625}$ ) более стабильными оказываются тетраэдрические позиции, однако при повышении концентрации до  $MgH_{0.5}$  октаэдрические позиции становятся более энергетически выгодными
- Показано, что наиболее энергетически выгодным для водорода в ОЦК- $MgH_x$  является равномерное распределение по решётке, тогда как для ГЦК и ГПУ структур более энергетически выгодным оказывается кластерное распределение водорода по решётке;
- Получена зависимость энергии формирования соединения от концентрации водорода. При нулевой концентрации водорода наиболее стабильной является ГПУ фаза магния. ОЦК фаза магния стабилизируется лишь при наличии добавок ниобия. При повышении концентрации стабильной становится ГЦК структура гидроксида. При полном насыщении магния водородом стабильной оказывается фаза рутила. Построена схема фазовых переходов в магнии, происходящих в процессе гидрирования.

## Глава 5. Исследование подвижности водорода в магнии

Следующим этапом исследования стало изучение диффузии водорода в различных структурах гидрида магния. Полуэмпирическим методом псевдопотенциала были выполнены расчёты различных путей диффузии водорода между соседними интерстициями, получены значения величины активационных барьеров для данных переходов и вклада энергии нулевых колебаний в величину барьера. На основании результатов расчёта проведена оценка коэффициента диффузии водорода.

### 5.1 Пути миграции водорода в различных структурах магния

#### 5.1.1 Миграция водорода в ГПУ структуре магния

Согласно полученным в Главе 4 данным, ГПУ структура  $MgH_x$  может существовать лишь при достаточно малых концентрациях водорода. Поэтому для моделирования путей миграции водорода в ГПУ решётки магния использовалась суперячейка размером  $2 \times 2 \times 2$  с одним атомом водорода, что соответствует концентрации  $MgH_{0.0625}$ .

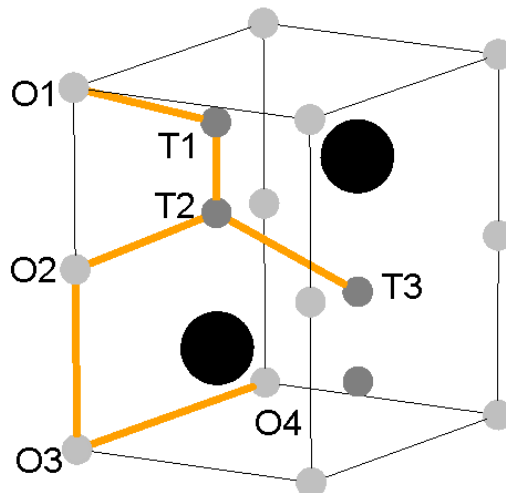


Рис.5.1. Пути миграции водорода в ГПУ структуре  $MgH_x$

В элементарной ГПУ ячейке магния существует 5 различных путей диффузии водорода между тетраэдрическими и октаэдрическими интерстициями (Рис.5.1):

1. Путь ( $T1 \rightarrow T2$ ) между двумя тетраэдрическими позициями вдоль оси  $c$  (направление  $[0001]$ );
2. Путь ( $T2 \rightarrow T3$ ) соответствует переходу между двумя другими соседними тетраэдрическими позициями;
3. Путь ( $O2 \rightarrow O3$ ) соответствует переходу между двумя соседними октаэдрическими позициями вдоль направления  $[0001]$ ;
4. Путь ( $O3 \rightarrow O4$ ) соответствует переходу между двумя соседними октаэдрическими позициями перпендикулярно оси  $c$  (в плоскости  $(0001)$ );
5. Путь ( $T2 \rightarrow O1$ ) соответствует переходу между соседней тетраэдрической и октаэдрической позицией.

Как видно из Рис.5.2. в случае ГПУ- $MgH_{0.0625}$  структуры наименьшим оказывается энергетический барьер между двумя тетраэдрическими интерстициями при переходе вдоль оси  $[0001]$ . Однако данный переход  $T2 \rightarrow T1$  не соответствует трансляционной диффузии, его следует рассматривать как часть перехода  $O2 \rightarrow T2 \rightarrow T1 \rightarrow O1$ , где активационные барьеры переходов  $T1 \rightarrow O1$  и  $T2 \rightarrow T1$  равны 0.23 эВ и 0.10 эВ, соответственно. При этом активационный барьер переходов между соседними октаэдрическими позициями  $O1 \rightarrow O2$  (эквивалентен переходу  $O2 \rightarrow O3$ ) вдоль оси  $[0001]$  оказывает чуть ниже (0.21 эВ), чем в случае перехода  $O2 \rightarrow T2 \rightarrow T1 \rightarrow O1$ . Однако, как было показано в предыдущей главе, в структуре  $MgH_{0.0625}$  октаэдрические интерстиции оказываются менее энергетически выгодными.

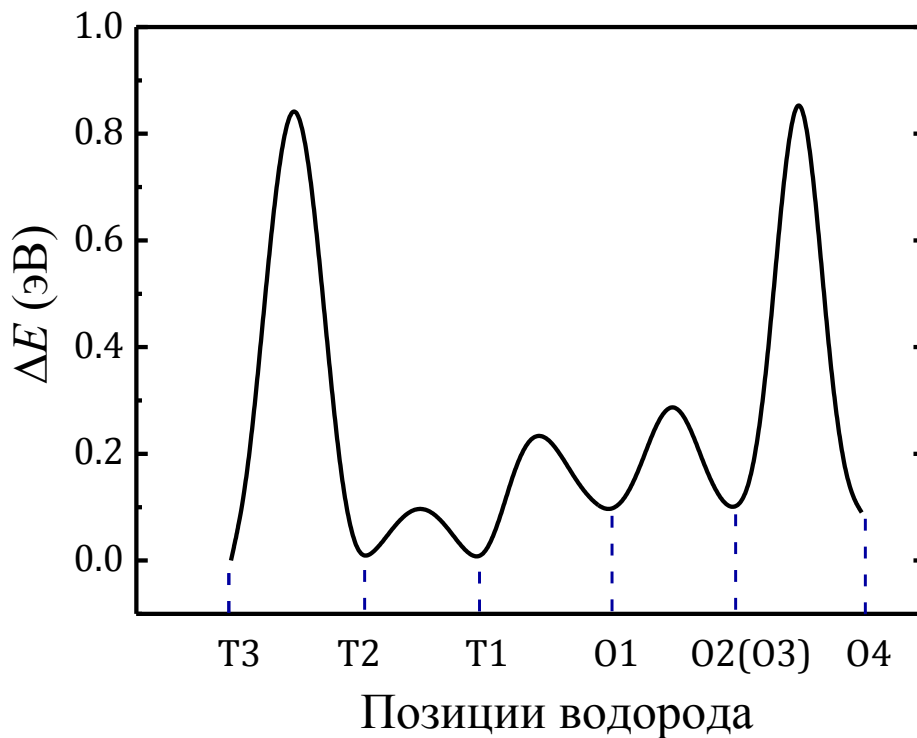


Рис.5.2. Энергетический профиль миграции водорода в ГПУ- $\text{MgH}_{0.0625}$  (на оси  $x$  приведены позиции, указанные на Рис.5.1 с учетом эквивалентности позиций O2 и O3)

При диффузии водорода вдоль оси  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  наиболее энергетически выгодным оказывается переход  $T1 \rightarrow O1 \rightarrow T1'$ , где интерстиция  $T1'$  располагается в соседней элементарной ячейке. Энергия активации данного перехода составляет 0.23 эВ, тогда как прямой переход между октаэдрическими интерстициями вдоль направления  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  происходит при энергии выше 0.83 эВ.

Результаты исследования наиболее энергетически выгодных путей диффузии водорода в ГПУ решётке магния находится в соответствии с данными расчётов методом молекулярной динамики [71]. Количественно проведенные расчёты хорошо согласуются с экспериментальными данными [73] (0.25 эВ), однако оказываются немного выше теоретических расчётов,



проведенных другими авторами [67,70]. Согласно расчётам [70], энергии активации для переходов  $T \rightarrow O$  и  $O \rightarrow O$  оказываются 0.21 и 0.14 эВ, соответственно. В работе [67] энергии активации переходов  $T \rightarrow O$  и  $O \rightarrow O$  вблизи поверхности  $Mg(0001)$  были равны 0.14 и 0.18 эВ, соответственно. Разница между данными моделирования и экспериментом может возникать из-за высокой плотности дефектов в реальных кристаллах, неоднородного распределения водорода в решётке магния и влияния температурных эффектов на величину барьеров активации (например, эффект теплового расширения решётки).

### 5.1.2 Миграция водорода в ОЦК структуре магния

Как уже упоминалось выше, ОЦК структура магния может образовываться под высоким давлением [112] или быть вызвана добавками Nb [85,99,100,102,113]. Кроме того, в работе [106] выдвигается предположение, что ОЦК фаза гидрида магния может являться переходной между ГПУ магнием и гидридом магния со структурой рутила. Мы предполагаем, что ОЦК- $MgH_x$  может обнаруживаться как при малых концентрациях водорода  $MgH_{0.0625}$ , так и при относительно высоких  $MgH_{0.5}$ . Для моделирования низкой концентрации водорода использовалась суперячейка, полученная за счёт удвоения элементарной ОЦК ячейки в трех направлениях (2x2x2).

Для ОЦК структуры гидрида магния мы рассмотрели следующие пути диффузии водорода в элементарной ячейке (Рис.5.3):

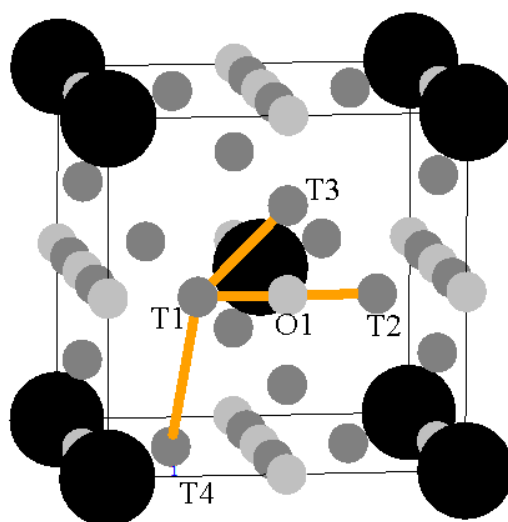


Рис.5.3. Пути миграции водорода в ОЦК структуре  $MgH_x$

1. Путь ( $T1 \rightarrow T3$ ) между двумя ближайшими тетраэдрическими интерстициями;
2. Путь ( $T1 \rightarrow T4$ ) между двумя тетраэдрическими интерстициями;
3. Путь ( $T1 \rightarrow O \rightarrow T2$ ) между двумя тетраэдрическими интерстициями через октаэдрическую интерстицию вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ .

Различные пути диффузии между октаэдрическими интерстициями не рассматривались, так как октаэдрические позиции водорода в ОЦК структуре магния были найдены сильно нестабильными (для концентрации  $x = 0.0625$  разница в полной энергии между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями оказывается 0.22 эВ, это значение падает до 0.19 эВ при повышении концентрации водорода до  $x = 0.5$ ). Кроме того, все переходы между октаэдрическими интерстициями могут происходить только через тетраэдрические интерстиции. Расчёты показали, что водороду наиболее энергетически выгодно перемещаться между двумя соседними тетраэдрическими позициями ( $T1 \rightarrow T3$ ). Использование в расчётах методики «эластичной упругой ленты» показало, что в данном случае атом водорода движется между интерстициями не по прямолинейной траектории. В

частности, получено, что искажение траектории в направлении ближайшей октаэдрической позиции приводит к существенному снижению энергетического барьера. Также водород может двигаться между двумя тетраэдрическими интерстициями через октаэдрическую позицию, которая находится между ними и образует седловую точку на потенциальной поверхности миграции водорода, однако данный путь оказывается менее энергетически выгодным.

### 5.1.3 Миграция водорода в ГЦК структуре магния

Как и в ОЦК- $MgH_x$ , в ГЦК- $MgH_x$  атомам водорода более выгодно находится в тетраэдрических интерстициях. Причём разница в энергии между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями оказывается достаточно большой: от 0.26 эВ при концентрации  $x = 0.0625$  до 0.19 эВ при  $x = 0.5$ . Для ГЦК структуры гидроксида магния мы рассмотрели следующие пути диффузии (Рис.5.4.):

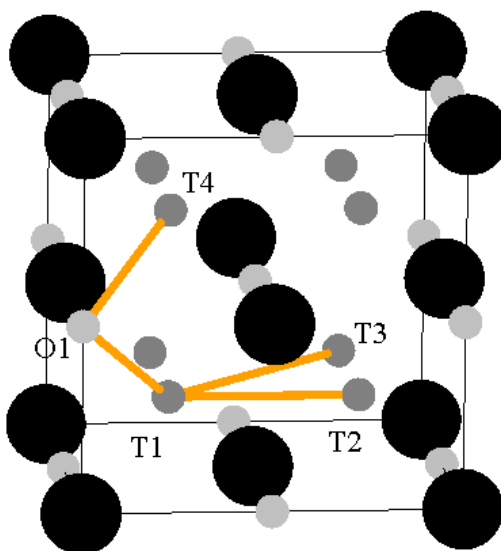


Рис.5.4. Пути миграции водорода в ГЦК структуре  $MgH_x$

1. Прямой путь ( $T1 \rightarrow T2$ ) между двумя тетраэдрическими позициями;
2. Аналогичный путь ( $T1 \rightarrow O2 \rightarrow T4$ ) между двумя тетраэдрическими проходящий через октаэдрическую интерстицию;
3. Путь ( $T1 \rightarrow T3$ ) между двумя другими октаэдрическими позициями.

Согласно нашим расчётам, диффузия водорода в ГЦК- $MgH_x$  происходит за счёт миграции водорода между двумя тетраэдрическими интерстициями через метастабильную октаэдрическую позицию ( $T1 \rightarrow O1 \rightarrow T4$ ). Энергия активации в данном случае равна 0.30 эВ и 0.25 эВ для концентрации  $x = 0.0625$  и 0.5, соответственно. Остальные направления диффузии водорода имеют более высокие активационные барьеры.

Сравнение энергий активации для различных путей диффузии для ОЦК, ГПУ и ГЦК структуры  $MgH_x$  (где  $x = 0.0625$  и 0.5) представлены на Рис. 5.5. Анализ энергий активации показывает, что в ОЦК- $MgH_x$  наблюдается наименьший барьер для диффузии водорода. Таким образом, ОЦК-структура магния оказывается хорошим проводником водорода, что может объяснять ускорение диффузии при добавках Nb или V.

Также важно отметить, что в данной работе не рассматривалась диффузия водорода в  $MgH_x$  со структурой рутила, поскольку данная конфигурация не реализуется при рассматриваемых концентрациях. Однако в литературе показано, что активационные барьеры для диффузии атома водорода в  $MgH_x$  со структурой рутила составляют до 2.21 эВ. [114].

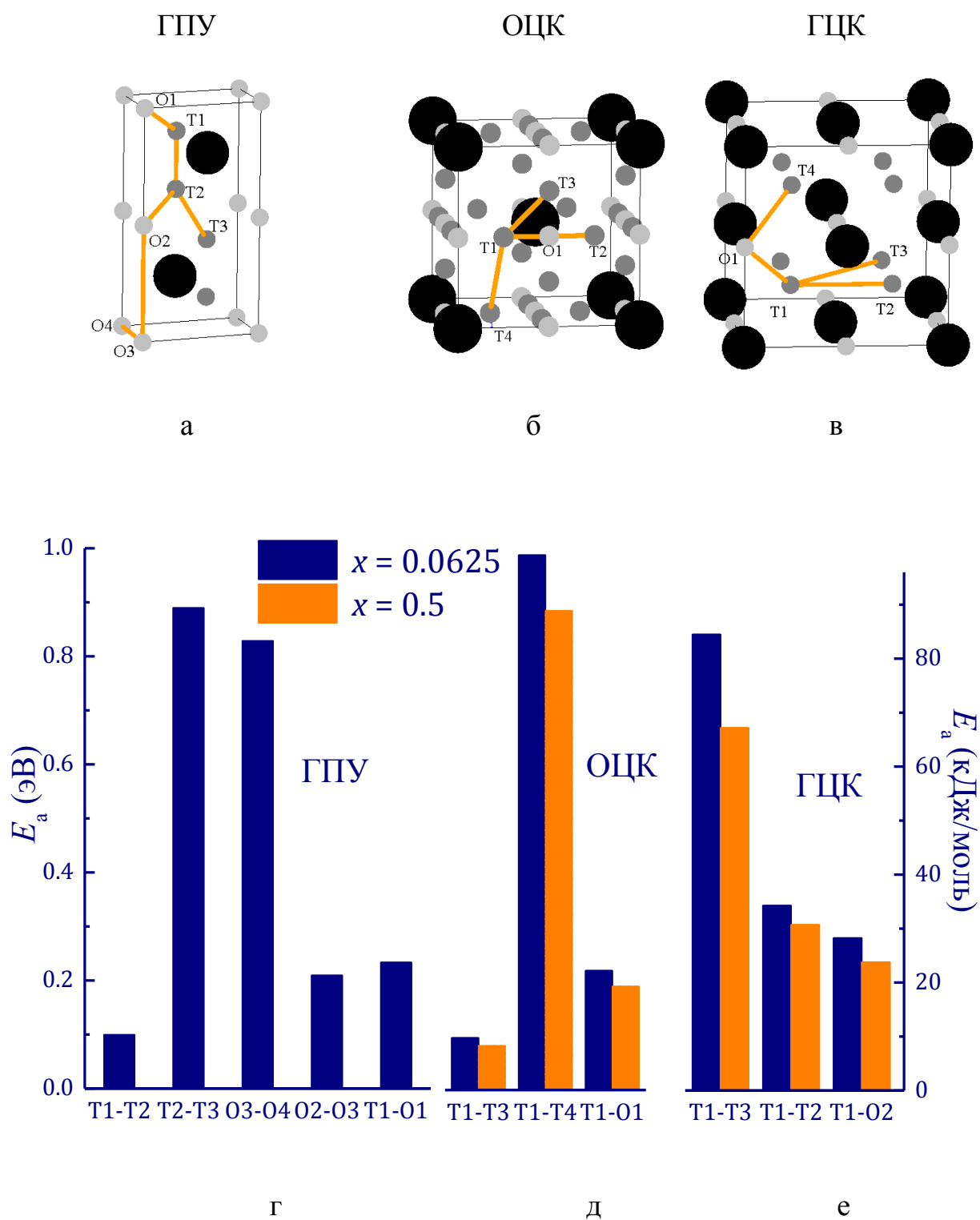


Рис. 5.5. Пути миграции водорода в различных структурах магния и их барьеры активации при концентрации водорода  $x = 0.0625/0.5$

### 5.1.4 Оценка вклада ZPE в энергию активации

Для уточнения энергии активации проведена оценка вклада энергии нулевых колебаний в величину миграционного барьера. Для этого вдоль симметричных направлений в зоне Бриллюэна рассчитан фононный спектр, из которого получена плотность фононных состояний. Интегрирование плотности состояний дало оценку энергии нулевых колебаний, значения которой для активационных барьеров представлены в Таблице 5.1.

Таблица 5.1. Активационные барьеры и вклад энергии колебаний для ГПУ, ГЦК и ОЦК  $\text{MgH}_{0.5}$

Структура	$\Delta E_a$ (эВ)	$\Delta ZPE$ (эВ)
<b>ГПУ-<math>\text{MgH}_{0.5}</math></b>		
T1→T2	0.12	0.003
T2→T3	0.69	0.01
O3→O4	0.38	0.009
O2→O3	0.315	0.006
O1→T2	0.17	0.004
<b>ОЦК-<math>\text{MgH}_{0.5}</math></b>		
T1→T3	0.08	0.0003
T3→T4	0.94	—
T1→O1	0.19	0.012
<b>ГЦК-<math>\text{MgH}_{0.5}</math></b>		
T1→T3	0.79	0.05
O1→O2	0.36	0.019
T1→O2	0.25	0.019

Полученные данные свидетельствуют о том, что для  $\text{MgH}_{0.5}$  учет энергии нулевых колебаний приводит к незначительным поправкам (менее 6%).

## 5.2 Расчёт коэффициента диффузии

С использованием теории, приведенной в разделах 2.3.3 и 2.3.4, можно рассчитать коэффициент диффузии водорода для перехода водорода между двумя позициями. Параметры необходимые для расчёта коэффициента диффузии приведены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 Пути миграции водорода в ГПУ-, ГЦК- и ОЦК-MgH<sub>x</sub> (x=0.0625/0.5) и их основные параметры: коэффициент  $n$ , вероятность  $\beta$  и проекция диффузионного пути на направление диффузии ( $L$ )

Путь диффузии	$n$	$L$ (Å)	$\Delta E$ (эВ)
<b>ГПУ-Mg</b> $\beta_{0.0625} = 0.97$			
T1→T2	$\frac{1}{6}$	1.32	0.10
T2→T3	$\frac{1}{6}$	—	0.89
O3→O4	1	3.22	0.83
O2→O3	$\frac{1}{3}$	2.60	0.21
T1→O1→T1	—	3.22	0.23
<b>ОЦК-Mg</b> $\beta_{0.5} = 0.92, \beta_{0.0625} = 0.999$			
T1→T3	$\frac{4}{6}$	1.27/1.30	0.1/0.08
T3→T4	$\frac{4}{6}$	—	0.99/0.89
T1→O1→T2	—	1.80/1.83	0.22/0.19
<b>ГЦК-Mg</b> $\beta_{0.5} = 0.75, \beta_{0.0625} = 0.97$			
T1→T3	2	3.22/3.28	0.88/0.70
T1→T2	1	2.28/2.32	0.36/0.32
T1→O2→T4	—	2.28/2.32	0.29/0.25

Используя выражения (2.15), (2.24) и (2.25), рассчитан коэффициент диффузии водорода для различных структур магния. Данные расчётов коэффициента диффузии при  $T = 673$  К представлены в Таблице 5.3.

Таблица 5.3. Коэффициент диффузии водорода для наиболее энергетически выгодных путей миграции водорода в различных структурах магния при  $T = 673$  К

Структура	Путь диффузии	$D^{673K} (\times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}^2)$	
		$x = 0.0625$	$x = 0.5$
ГПУ	$T1 \rightarrow O1 \rightarrow T1'$	1.11	—
ОЦК	$T1 \rightarrow T3$	2.8	3.64
ГЦК	$T1 \rightarrow O2 \rightarrow T4$	0.437	0.771

Для ГПУ решётки магния коэффициент диффузии при 673 К был найден равным  $1.11 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными  $2.07 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ , полученными в работе [73], и с теоритическими расчётами  $6.6 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , полученными в работе [71] с помощью метода молекулярной динамики.

На Рис. 5.6 приведена температурная зависимость коэффициента диффузии для наиболее энергетически выгодных путей диффузии водорода в ГПУ, ОЦК и ГЦК решётках магния. Отметим, что в рамках данной работы мы не учитывали эффект теплового расширения решётки, который, согласно расчётам [94], приводит к снижению активационных барьеров и увеличению пути диффузии, что приводит к дополнительному увеличению коэффициента диффузии с ростом температуры.



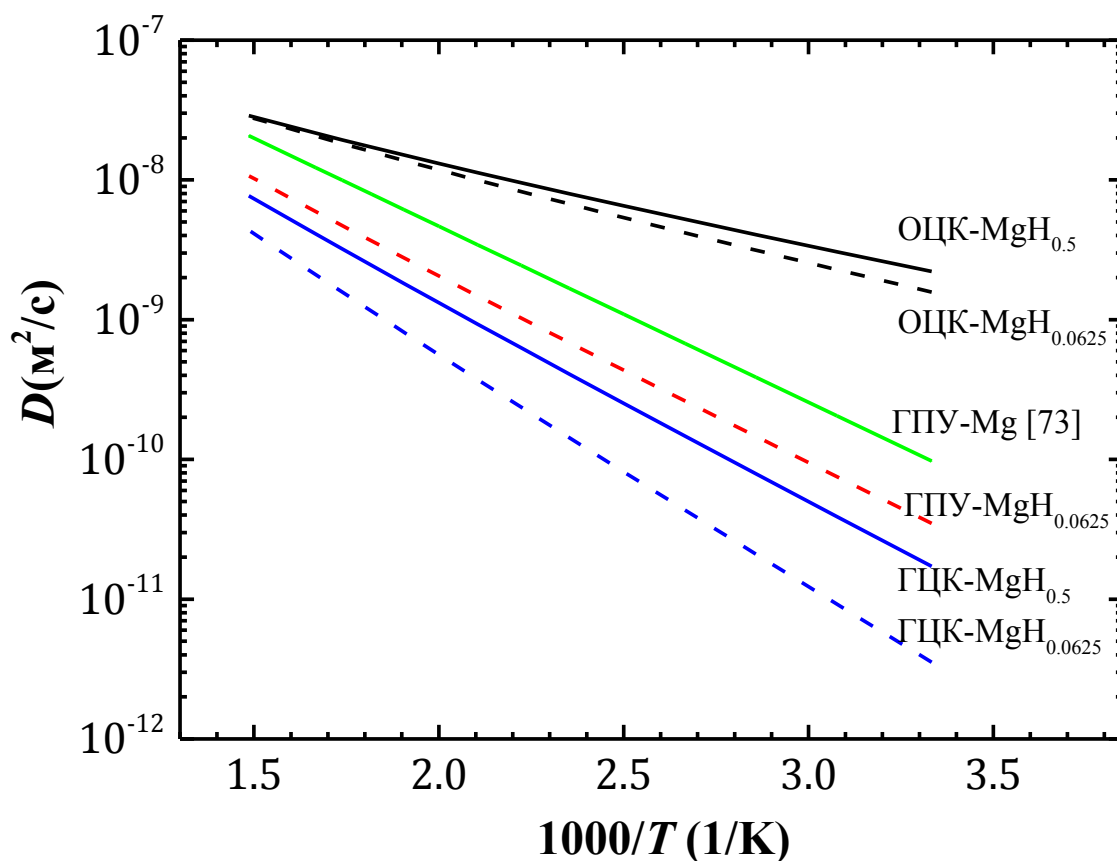


Рис. 5.6. Температурная зависимость коэффициента диффузии для наиболее энергетически выгодных путей диффузии водорода в ГПУ, ОЦК и ГЦК решётках магния. Также на рисунке представлены экспериментальные данные для коэффициента диффузии водорода в магнии из работы [73]

По данным теоретических расчётов, ОЦК структуру магния можно охарактеризовать как наиболее быстрый проводник водорода (при  $T = 673\text{K}$  и концентрации водорода  $x = 0.0625$ :  $D = 3.64 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ ).

Отметим, что метастабильная ОЦК фаза гидрода магния с добавками ниобия уже была получена экспериментально [99,100,102] и показала улучшенные термодинамические свойства и кинетику сорбции. Отсутствие эффекта кластеризации атомов водорода в ОЦК структуре также может

являться одной из причин ускорения диффузии водорода магния с добавками ниобия.

### 5.3 Выводы

Проведены расчёты различных путей диффузии водорода между соседними интерстициями, для наиболее энергетически выгодных путей диффузии сделана оценка коэффициента диффузии. Обнаружено, что:

- Для ГПУ решётки магния существует два наиболее выгодных пути диффузии водорода: прямой переход между двумя соседними октаэдрическими позициями вдоль направления  $[0001]$  ( $O2 \rightarrow O3$ ) или диффузия вдоль направлений  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  между двумя тетраэдрическими позициями через метастабильную октаэдрическую позицию ( $T1 \rightarrow O1 \rightarrow T1'$ ). Первый путь миграции менее энергетически выгоден в силу того, что октаэдрические позиции менее стабильны, чем тетраэдрические. Второй путь приводит к значению коэффициента диффузии  $D_{673K} = 1.11 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $\text{MgH}_{0.0625}$ ), что хорошо согласуется с экспериментальными данными.
- В ГЦК решётке магния диффузия водорода между двумя стабильными тетраэдрическими позициями проходит через метастабильную октаэдрическую интерстицию. В данном случае коэффициент диффузии равен  $D_{673K} = 4.37 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $\text{MgH}_{0.0625}$ ) и  $D_{673K} = 7.71 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $\text{MgH}_{0.5}$ ) для низкой и средней концентраций, соответственно.
- Для ОЦК решётке магния оптимальный путь диффузии соответствует миграции водорода между соседними тетраэдрическими позициями. Рассчитанный коэффициент равен  $D_{673K} = 2.8 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $\text{MgH}_{0.0625}$ ) и  $D_{673K} = 3.64 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $\text{MgH}_{0.5}$ )

Расчёты показали, что коэффициент диффузии водорода наибольший в случае ОЦК решётки  $MgH_x$ . Образование данной структуры можно добиться за счёт добавок ниобия к магнию, которые приведут к ГПУ-ОЦК фазовому переходу. Скорость диффузии в данной структуре  $MgH_x$  будет выше за счёт (i) низких барьеров активации и (ii) равномерного распределения водорода по решётке.

Таким образом, в рамках схемы фазовых переходов в кристаллической решётке магния в процессе гидрирование предложено объяснение влияния добавок ниобия на скорость диффузии водорода в магнии.

## Заключение

В настоящей диссертационной работе представлены результаты исследований фазовых превращений и подвижности водорода в гидридах на основе магния по данным методов компьютерного моделирования.

В рамках теории функционала плотности впервые предсказана стабилизация ОЦК структуры магния, находящегося на межфазной границе с ниобием. Впервые обнаружено отсутствие эффекта кластеризации водорода в ОЦК гидриде магния, подтверждено наличие данного эффекта для ГПУ и ГЦК решёток магния и наблюдаемой в экспериментах структуры  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> (рутил). Наиболее энергетически выгодным для водорода в ОЦК-MgH<sub>x</sub> является равномерное распределение по решётке.

Разработана методика теоретического расчёта коэффициента диффузии водорода для ГЦК и ОЦК решёток металла при наличии локального минимума вдоль пути диффузии. Впервые проведены теоретические оценки энергии активации и коэффициента диффузии для различных путей диффузии водорода в ГПУ-, ГЦК- и ОЦК-MgH<sub>x</sub>. Получено, что водород имеет наиболее высокую скорость диффузии в ОЦК структуре.

Получена зависимость энергии формирования соединения от концентрации водорода, на основе которой предложена схема фазовых переходов в магнии, происходящих в процессе гидрирования. В рамках данной схемы предложено новое объяснение влияния добавок переходных металлов с ОЦК структурой на кинетику реакции.

Материалы диссертации опубликованы в статьях ведущих рецензируемых российских и зарубежных научных журналов [Б1-Б3], входящих в перечень ВАК, в сборниках и трудах конференции и тезисах докладов [Б4-Б22].

*В заключении, хотелось бы выразить свою искреннюю признательность и благодарность моему научному руководителю кандидату физико-математических наук, доценту Шеляпиной Марине Германовне за постоянный интерес к работе, неоценимую помощь и поддержку на всех этапах выполнения диссертации.*

*Также хотелось бы поблагодарить профессора Института Неэля (Гренобль, Франция) Daniel Fruchart за высказанные им идеи и замечания.*

*Отдельная благодарность выражается всему коллективу лаборатории Квантовых магнитных явлений СПбГУ за конструктивное обсуждение работы, ценные замечания и предложения по ее содержанию и оформлению.*

*За предоставление вычислительных мощностей и техническую поддержку квантово-химических расчётов необходимо поблагодарить РЦ «Вычислительный центр СПбГУ».*

*И наконец, но не в последнюю очередь, особая благодарность моей любимой жене, которая постоянно меня поддерживала.*

**Литература**

1. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. 2001. Vol. 414, № 6861. P. 353–358.
2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // *Российский химический журнал. РХО им. ДИ Менделеева*, 2006. Т. 50, № 6. С. 34–48.
3. Handbook of hydrogen storage / ed. Hirscher M. WILEY-VCH Verlag, 2010. P. 373.
4. Liang G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $MgH_2$ -Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems // *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 292. P. 247–252.
5. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 288. P. 217–225.
6. Shang C.X., Bououdina M., Guo Z.X. Structural stability of mechanically alloyed (Mg+ 10Nb) and ( $MgH_2$ + 10Nb) powder mixtures // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 349, № 1. P. 217–223.
7. Rivoirard S. et al. Catalytic effect of additives on the hydrogen absorption properties of nano-crystalline  $MgH_2(X)$  composites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 356. P. 622–625.
8. Charbonnier J. et al. Hydrogenation of transition element additives (Ti, V) during ball milling of magnesium hydride // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 383. P. 205–208.
9. Shang C.X. et al. Mechanical alloying and electronic simulations of ( $MgH_2+M$ ) systems ( M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29. P. 73–80.

10. Huot J. et al. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH<sub>2</sub>-Nb nanocomposites // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 348, № 1. P. 319–324.
11. Oelerich W., Klassen T., Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 315. P. 237–242.
12. Aguey-Zinsou K.F. et al. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on MgH<sub>2</sub> properties during mechanical milling // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. P. 2400–2407.
13. Song M., Bobet J.-L., Darriet B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 340, № 1. P. 256–262.
14. Pelletier J.F. et al. Hydrogen desorption mechanism in MgH<sub>2</sub>-Nb nanocomposites // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, № 5. P. 52103.
15. Ma T. et al. Nb-gateway for hydrogen desorption in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyzed MgH<sub>2</sub> nanocomposite // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117, № 20. P. 10302–10307.
16. De Rango P. et al. Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 446-447. P. 52–57.
17. Friedrichs O. et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> “Pathway Effect” on Hydrogen Sorption in Mg // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, № 15. P. 7845–7850.
18. Züttel A. et al. Hydrogen: the future energy carrier // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. The Royal Society*, 2010. Vol. 368, № 1923. P. 3329–3342.
19. Felderhoff M. et al. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9, № 21. P. 2643–2653.
20. Rosi N.L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks // *Science (80-. )*. 2003. Vol. 300, № 5622. P. 1127–1129.
21. Dillon A.C., Heben M.J. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future // *Appl. Phys. A.* 2001. Vol. 72, № 2. P. 133–142.

22. Шалимов Ю.Н. et al. Проблемы применения водорода в энергетике // Альтернативная энергетика и экология. 2009. Т. 3. С. 61–74.
23. Orimo S. et al. Complex hydrides for hydrogen storage // Chem. Rev. 2007. Vol. 107, № 10. P. 4111–4132.
24. Ley M.B. et al. Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives // Mater. Today. 2014. Vol. 17, № 3. P. 122–128.
25. San-Martin A., Manchester F.D. The H–Mg (Hydrogen-Magnesium) system // J. Phase Equilibria. 1987. Vol. 8, № 5. P. 431–437.
26. Vajeeston P. et al. Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73, № 22. P. 224102.
27. Gennari F.C., Castro F.J., Urretavizcaya G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying // J. Alloys Compd. Elsevier, 2001. Vol. 321, № 1. P. 46–53.
28. Varin R.A., Czujko T., Wronski Z. Particle size, grain size and  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling // Nanotechnology. 2006. Vol. 17, № 15. P. 3856.
29. Uchida H.T., Kirchheim R., Pundt A. Influence of hydrogen loading conditions on the blocking effect of nanocrystalline Mg films // Scr. Mater. 2011. Vol. 64. P. 935–937.
30. Jeon K.-J. et al. Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts // Nat Mater. 2011. Vol. 10, № 4. P. 286–290.
31. Floriano R. et al. Cold rolling of MgH<sub>2</sub> powders containing different additives // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. P. 16193–16198.
32. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as catalyst // Scr. Mater. 2003. Vol. 49, № 3. P. 213–217.



33. Parker S.F., Deledda S. Periodic-DFT of a Disordered System:  $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$  // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116, № 48. P. 25206–25212.
34. Shelyapina M.G. et al. Electronic structure and stability of complex hydrides  $\text{Mg}_2\text{MH}_x$  (M= Fe, Co) // *Phys. Solid State*. 2013. Vol. 55, № 1. P. 12–20.
35. Kyoi D. et al. Hydrogen desorption properties of FCC super-lattice hydride  $\text{Mg}_7\text{NbH}_x$  prepared by ultra-high pressure techniques // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 428. P. 268–273.
36. Kyoi D. et al. A new ternary magnesium–titanium hydride  $\text{Mg}_7\text{TiH}_x$  with hydrogen desorption properties better than both binary magnesium and titanium hydrides // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 372, № 1. P. 213–217.
37. Kyoi D. et al. A novel magnesium–vanadium hydride synthesized by a gigapascal-high-pressure technique // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 375, № 1. P. 253–258.
38. Sato T. et al. Structural investigations of two new ternary magnesium–niobium hydrides,  $\text{Mg}_{6.5}\text{NbH}_{14}$  and  $\text{MgNb}_2\text{H}_4$  // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 417, № 1. P. 230–234.
39. Huot J. et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 293. P. 495–500.
40. Leiva D.R. et al. Nanostructured  $\text{MgH}_2$  prepared by cold rolling and cold forging // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. S444–S448.
41. Huot J. et al. Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials // *Progress in Materials Science*. 2013. Vol. 58. P. 30–75.
42. Huot J., Skryabina N.Y., Fruchart D. Application of Severe Plastic Deformation Techniques to Magnesium for Enhanced Hydrogen Sorption Properties // *Metals (Basel)*. 2012. Vol. 2, № 3. P. 329–343.

43. Lima G.F. et al. Hydrogen storage properties of pure Mg after the combined processes of ECAP and cold-rolling // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. P. S405–S408.
44. Vermeulen P. et al. Crystal structures of  $Mg_yTi_{100-y}$  thin film alloys in the as-deposited and hydrogenated state // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. Vol. 33. P. 5646–5650.
45. Kelekar R. et al. Formation and dissociation of  $MgH_2$  in epitaxial Mg thin films // *J. Appl. Phys. AIP*, 2007. Vol. 101, № 11. P. 114311.
46. Singh S. et al. Nanoscale structure and the hydrogenation of Pd-capped magnesium thin films prepared by plasma sputter and pulsed laser deposition // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 441, № 1. P. 344–351.
47. Berube V. et al. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review // *Int. J. Energy Res.* 2007. Vol. 31. P. 637–663.
48. Клямкин С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулялирования водорода // *Российский химический журнал. РХО им. ДИ Менделеева*, 2006. Т. 50, № 6. С. 49–55.
49. Vajeeston P. et al. Pressure-induced structural transitions in  $MgH_2$ . // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 89. P. 175506.
50. Shelyapina M.G., Fruchart D., Wolfers P. Electronic structure and stability of new FCC magnesium hydrides  $Mg_7MH_{16}$  and  $Mg_6MH_{16}$  ( $M = Ti, V, Nb$ ): An ab initio study // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. Vol. 35. P. 2025–2032.
51. Noritake T. et al. Chemical bonding of hydrogen in  $MgH_2$  // *Appl. Phys. Lett. AIP*, 2002. Vol. 81, № 11. P. 2008–2010.
52. Song Y., Guo Z.X., Yang R. Influence of titanium on the hydrogen storage characteristics of magnesium hydride: a first principles investigation // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 365, № 1. P. 73–79.

53. Song Y., Guo Z.X., Yang R. Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications: A first-principles investigation // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69, № 9. P. 94205.
54. Novaković N. et al. Ab initio calculations of MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>:Ti and MgH<sub>2</sub>:Co compounds // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 598–608.
55. Song Y., Zhang W.C., Yang R. Stability and bonding mechanism of ternary (Mg, Fe, Ni)H<sub>2</sub> hydrides from first principles calculations // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, № 3. P. 1389–1398.
56. Shelyapina M.G. et al. Electronic structure and stability of Mg<sub>6</sub>TiM (M= Mg, Al, Zn) and their hydrides // *Phys. Solid State*. 2011. Vol. 53, № 1. P. 6–12.
57. Er S. et al. First-principles modelling of magnesium titanium hydrides // *J. Phys. Condens. matter*. 2010. Vol. 22, № 7. P. 74208.
58. G. Thompson. Predicting polymorphic phase stability multilayered thin films. The Ohio State University, 2003.
59. Taylor R.H., Curtarolo S., Hart G.L.W. Ordered magnesium-lithium alloys: First-principles predictions // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81, № 2. P. 24112.
60. Fritzsche H. et al. The catalytic effect of Fe and Cr on hydrogen and deuterium absorption in Mg thin films // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 3540–3547.
61. Ma T. et al. Phase Transition of Mg during Hydrogenation of Mg–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Evaporated Composites // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116, № 32. P. 17089–17093.
62. Fukai Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties. Springer Science & Business Media, 2006. Vol. 21.
63. Völkl J., Alefeld G. Diffusion of hydrogen in metals // *Hydrogen in metals I*. Springer, 1978. P. 321–348.
64. Wipf H. Diffusion of hydrogen in metals // *Hydrogen in Metals III SE - 3 / ed.* Wipf H. Springer Berlin Heidelberg, 1997. Vol. 73. P. 51–91.

65. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // Успехи физических наук. 2003. Т. 173, № 10. С. 1107–1129.
66. Агеев В.Н., Захаров А.П. Взаимодействие водорода с металлами. Наука, Москва, 1987.
67. Vegge T. Locating the rate-limiting step for the interaction of hydrogen with Mg(0001) using Density-Functional Theory calculations and rate theory // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70, № 3. P. 35412.
68. Jacobson N. et al. Hydrogen dynamics in magnesium and graphite // Computational Materials Science. 2002. Vol. 24. P. 273–277.
69. Du a. J. et al. The role of Ti as a catalyst for the dissociation of hydrogen on a Mg(0001) surface // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, № 0001. P. 18037–18041.
70. Sholl D.S. Using density functional theory to study hydrogen diffusion in metals: A brief overview // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 446-447. P. 462–468.
71. Schimmel H.G. et al. Hydrogen diffusion in magnesium metal ( $\alpha$  phase) studied by ab initio computer simulations // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 404-406. P. 235–237.
72. Pozzo M., Alfè D. Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (= Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, № 0001. P. 1922–1930.
73. Nishimura C., Komaki M., Amano M. Hydrogen permeation through magnesium // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 293. P. 329–333.
74. Tao S. et al. Density functional theory studies of the hydrogenation properties of Mg and Ti // Physical Review B. 2009. Vol. 79. P. 144121.

75. Ramzan M., Hussain T., Ahuja R. Hydrogen diffusion in bulk and nanoclusters of  $\text{MgH}_2$  and the role of catalysts on the basis of ab initio molecular dynamics // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. P. 221910.
76. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, № 4A. P. A1133–A1138.
77. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
78. Pozzo M., Alfe D. Structural properties and enthalpy of formation of magnesium hydride from quantum Monte Carlo calculations // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 10. P. 104103.
79. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
80. Perdew J.P., Wang Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 46, № 20. P. 12947.
81. Chen M. et al. Stability of transition metals on  $\text{Mg}(0001)$  surfaces and their effects on hydrogen adsorption // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37, № 1. P. 309–317.
82. Zhang J. et al. First-principles investigation of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  phase and high/low temperature  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  complex hydrides // *J. Phys. Chem. Solids.* 2009. Vol. 70. P. 32–39.
83. Kuklin A. V. et al. Ni-doping effect of  $\text{Mg}(0001)$  surface to use it as a hydrogen storage material // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 609. P. 93–99.
84. Jiang T., Sun L.X., Li W.X. First-principles study of hydrogen absorption on  $\text{Mg}(0001)$  and formation of magnesium hydride // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. Vol. 81, № 0001. P. 1–9.
85. Kumar A. et al. First-principles study of the structure of  $\text{Mg}/\text{Nb}$  multilayers // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105, № 7. P. 71602.

86. Blaha P. et al. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties. Technical Universität Wien Austria, 2001.
87. Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 395502.
88. Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals // Phys. Rev. 1947. Vol. 71, № 11. P. 809.
89. Jonsson H., Mills G., Jacobsen K.W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions // Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations - Proceedings of the International School of Physics. 1998. P. 385–404.
90. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 9901–9904.
91. Baroni S., Giannozzi P., Testa A. Green's-function approach to linear response in solids // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 58, № 18. P. 1861–1864.
92. Русина Г.Г., Чулков Е.В. Фононы на поверхностях металлов и в адсорбционных структурах // Успехи химии 2013. Т. 82, № 6. С. 483–510.
93. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики / под ред. А.М. Розенберга. пер. Е.Л. Москва: Мир, 1983.
94. Wimmer E. et al. Temperature-dependent diffusion coefficients from ab initio computations: Hydrogen, deuterium, and tritium in nickel // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2008. Т. 77. С. 1–12.
95. Wert C., Zener C. Interstitial atomic diffusion coefficients // Phys. Rev. 1949. Vol. 76. P. 1169–1175.
96. Kehr K.W. Theory of the diffusion of hydrogen in metals // Hydrogen in Metals I. Springer, 1978. P. 197–226.

97. Zener C. Theory of Do for atomic diffusion in metals // *J. Appl. Phys.* 1951. Vol. 22. P. 372–375.
98. Tao S.X. et al. DFT studies of hydrogen storage properties of Mg<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub> // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 2011. Vol. 509, № 2. P. 210–216.
99. Junkaew A, Ham B, Zhang X. Talapatra A A.R. et al. Stabilization of bcc Mg in Thin Films at Ambient Pressure: Experimental Evidence and ab initio Calculations // *Mater. Res. Lett.* 2013. Vol. 1, № 3. P. 161–167.
100. Tan X. et al. Body centered cubic magnesium niobium hydride with facile room temperature absorption and four weight percent reversible capacity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14, № 31. P. 10904–10909.
101. Burgers W.G. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium // *Physica.* 1934. Vol. 1, № 7. P. 561–586.
102. Ham B. et al. Hydrogen sorption in orthorhombic Mg hydride at ultra-low temperature // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38. P. 8328–8341.
103. Westlake D.G. Stoichiometries and interstitial site occupation in the hydrides of ZrNi and other isostructural intermetallic compounds // *J. Less Common Met.* 1980. Vol. 75, № 2. P. 177–185.
104. Magee C.B., Liu J., Lundin C.E. Relationships between intermetallic compound structure and hydride formation // *J. Less Common Met.* 1981. Vol. 78, № 1. P. 119–138.
105. Griessen R., Riesterer T. Hydrogen in intermetallic compounds I // *Top. Appl. Phys.* Springer Berlin, 1988. Vol. 63. P. 219–284.
106. Novaković N. et al. Ab initio study of MgH<sub>2</sub> formation // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2009. Vol. 165. P. 235–238.
107. Doppiu S., Schultz L., Gutfleisch O. In situ pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into MgH<sub>2</sub> by high-pressure reactive ball milling // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 427, № 1. P. 204–208.

108. Wang P. et al. Hydrogenation characteristics of Mg–TiO<sub>2</sub> (rutile) composite // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 313, № 1. P. 218–223.
109. Hjort P., Krozer A., Kasemo B. Hydrogen sorption kinetics in partly oxidized Mg films // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 237, № 1. P. 74–80.
110. Borgschulte A. et al. Enhanced hydrogen sorption kinetics of magnesium by destabilized MgH<sub>2-δ</sub> // Catal. today. 2007. Vol. 120, № 3. P. 262–269.
111. Bokhonov B., Ivanov E., Boldyrev V. A study of the electron-beam-induced decomposition of magnesium hydride single crystals // Mater. Lett. 1987. Vol. 5, № 5. P. 218–221.
112. Olijnyk H., Holzapfel W.B. High-pressure structural phase transition in Mg // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31, № 7. P. 4682–4683.
113. Klyukin K., Shelyapina M.G., Fruchart D. Modelling of Mg/Ti and Mg/Nb Thin Films for Hydrogen Storage // Solid State Phenom. 2011. Vol. 170. P. 298–301.
114. Tao S.X. et al. First principle study of hydrogen diffusion in equilibrium rutile, rutile with deformation twins and fluorite polymorph of Mg hydride // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 11802–11809.



**Список публикаций, в которых изложено основное содержание  
диссертации**

- Б1. К. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, «Modeling of Mg/Ti and Mg/Nb thin films for hydrogen storage», *Solid State Phenomena* 170, p. 298-301 (2011).
- Б2. К. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, «Hydrogen induced phase transition in magnesium: an ab initio study», *Journal of Alloys and Compounds* 580, p. S10-S12 (2013)
- Б3. Konstantin Klyukin, Marina G. Shelyapina , Daniel Fruchart, «DFT calculations of hydrogen diffusion and phase transformations in magnesium», *Journal of Alloys and Compounds* 644, p. 371–377 (2015)
- Б4. Ключкин К.А., Шеляпина М.Г., «Моделирование тонких пленок Mg/Nb методом FLAPW» Молодёжная конференция «Физика и прогресс», Санкт-Петербург, Труды конференции, стр.208-211 (2009)
- Б5. Ключкин К.А., Шеляпина М.Г., «Моделирование тонких пленок Mg/Nb методом FLAPW», Молодёжная конференция «Физика и прогресс», Санкт-Петербург, Тезисы конференции, стр. 81 (2009)
- Б6. Ключкин К.А., Шеляпина М.Г., «Моделирование тонких пленок Mg-Ti», 6-я Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения», Санкт-Петербург, материалы конференции, стр.171-173 (2009)
- Б7. К. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, «Modeling of Mg/Ti and Mg/Nb thin films for hydrogen storage», 17th International Conference «Solid Compounds of Transition Elements», Annecy, France, Book of Abstracts, p.40 (2010).
- Б8. Ключкин К.А., Шеляпина М.Г. «Моделирование тонких плёнок Mg/M (M = Ti и Nb) – новых материалов для хранения водорода» 6-ая

- русская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, тезисы докладов, стр. 209-210 (2010)
- Б9. К. Klyukin, «Ab initio study of stacking and stability of Mg/Ti and Mg/Nb thin films – hydrogen storage materials», International Student Conference «Science and Progress», St. Petersburg, Conference Abstracts, p. 87 (2010).
- Б10. Ключикин К.А., Шеляпина М.Г., «Структура тонких пленок Mg/Ti по данным неэмпирических расчётов», 7-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения», Санкт-Петербург, материалы конференции, стр. 84-86 (2010)
- Б11. К. Klyukin, M.G. Shelyapina, «Hcp-bcc structural phase transformation of magnesium : ab initio calculation», 8th International Symposium and Summer School «NMRCM», St. Petersburg, Book of Abstract, p.69 (2011).
- Б12. К. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, «Ab initio studies of magnesium-based alloys and their hydride: phase stability and electronic structure», 8th International Symposium and Summer School «NMRCM», St. Petersburg, Book of Abstract, p.70 (2011).
- Б13. К. Klyukin, M.G. Shelyapina, «Phase transitions in magnesium: ab initio study», Proceedings of the International Student Conference «Science and Progress», St. Petersburg, 236-240 (2011)
- Б14. К. Klyukin, M.G. Shelyapina, «Hydrogen induced phase transitions in magnesium: an initio study», Conference abstracts, International Student Conference «Science and Progress», St. Petersburg, 246 (2011).
- Б15. Ключикин К.А., Шеляпина М.Г. «Моделирование структурных фазовых превращений в решётке магния» 8-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения», Санкт-Петербург, материалы конференции, стр. 73-75 (2011)

- B16. K. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, « Ab initio studies of Mg/Nb thin films hydrogenation », 9th International Symposium and Summer School «NMRCM», St. Petersburg, book of Abstract, p.63 (2012).
- B17. K. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart , «Hydrogen induced phase transitions in magnesium activated by Nb: an ab initio study», International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012, Kyoto (Japan), Abstracts, p.368 (2012)
- B18. K. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, «Hydrogen diffusion in various structures of  $MgH_x$ : DFT studies», 10th International Symposium and Summer School «NMRCM», St. Petersburg, book of Abstract, p.44 (2013).
- B19. K. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, «First-principles calculations of site occupation», 3-rd Russian-Mexican workshop on Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing, St. Petersburg, Book of Abstract, p.45-47 (2013).
- B20. K. Klyukin, «Ab initio simulation of hydrogen diffusion paths in magnesium dihydride», Conference abstracts, International Student Conference «Science and Progress», St. Petersburg, p.47 (2013)
- B21. K. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, «Ab initio simulation of hydrogen mobility in hcp, bcc, fcc magnesium Lattice», 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications», Manchester (UK), MH2014 Programme and Abstracts, p.346
- B22. M. Shelyapina, A. Vyvodcteva, O. Bavrina, K. Klyukin, A. Privalov, D. Fruchart, «Hydrogen Self-Diffusion Processes in Metal-Hydrogen Systems via DFT and NMR Analyses», International Conference on Hydrogen Storage, Embrittlement and Applications, Rio de Janeiro, Brazil, Program and Book of Abstracts, p. 22 (2014)