

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ПАЛЛАДИЕМ**

Е.Д. Северюхина

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [eds9@tpu.ru](mailto:eds9@tpu.ru)

**INFLUENCE OF SILVER CONCENTRATION ON THE INTERACTION OF HYDROGEN  
PALLADIUM**

E.D. Severyuhina

Scientific Supervisor: PhD, L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [eds9@tpu.ru](mailto:eds9@tpu.ru)

***Abstract.** In the present study our attention is paid to the atomic structure of palladium-silver alloy with hydrogen in its octahedral and tetrahedral sites. The investigation of such alloy is of great interest because diffusion membranes for hydrogen purification are made of this material. It was found that with increasing silver concentration in palladium, the hydrogen binding energy in the compound of palladium with silver decreases. In  $Pd_{0,75}Ag_{0,25}H_{0,25}$  and  $Pd_{0,5}Ag_{0,5}H_{0,25}$  compounds hydrogen binding energies exhibit both positive and negative values in dependence on the location of hydrogen atoms relative to silver atoms.*

**Введение.** Палладий и сплавы на его основе широко используются при изготовлении диффузионных мембран для очистки водорода от других газов. Палладий легко поглощает водород и хранит его в своей решетке с высокой объёмной плотностью, при этом водород обладает высоким коэффициентом диффузии в палладии. Однако, в зависимости от концентрации водорода  $x$  существуют две фазы соединения  $PdH_x$ :  $\alpha$ -фаза (при  $x < 0,1$ ) и  $\beta$ -фаза (при  $x > 0,6$ ). В процессе эксплуатации палладиевых мембран в них возникает включения в виде  $\beta$ -фазы соединения  $PdH$ . Увеличение размеров и количества таких включений в решетке палладия приводит к возникновению упругих напряжения, способствующих образованию и росту дислокаций, а впоследствии и трещин. В результате, при насыщении водородом в палладиевых сплавах приводит к заметному снижению пластических и других эксплуатационных свойств материалов, то есть к их водородному охрупчиванию. В связи с этим, особый научный интерес представляет исследование поведения водорода в сплавах палладия с серебром, в которых отсутствуют фазовые переходы при насыщении водородом, а, следовательно, снижается риск охрупчивания материала [1]. На данный момент имеется мало информации о том, что на самом деле представляет собой сплав палладия с серебром, и как серебро влияет на взаимодействие водорода с палладием. Целью данной работы является выявление влияния концентрации серебра на взаимодействие водорода с палладием.

**Материалы и методы исследования.** В настоящей работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта [2] с обменно-корреляционный потенциалом GGA – PBE [3],

выполненные в пакете программ ABINIT [4]. В работе была исследована атомная структура систем  $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,25}$ ,  $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{H}_{0,25}$ ,  $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{H}_{0,25}$ , а также  $\text{PdH}_{0,25}$  и  $\text{AgH}_{0,25}$ . Все рассмотренные системы имеют ГЦК структуру. Для релаксации систем использовались расчетные ячейки, состоящие из 4 атомов палладия или серебра (рис. 1). В каждой системе, водород размещался либо в октаэдрических, либо в тетраэдрических междоузлиях, при этом были рассмотрены все возможные координации атома водорода в расчетной ячейке относительно атомов серебра и палладия. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы палладий-серебро-водород. Релаксация считалась завершённой при значении сил, действующих на атомы, менее 25 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались на сетке  $k$ -точек  $10 \times 10 \times 10$  всей первой зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 816 эВ.

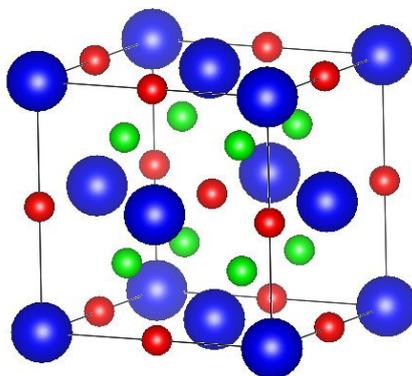


Рис. 1. Положение водорода в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях. Синие шарики – атомы Pd или Ag, красные и зелёные шарики – октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, соответственно

**Результаты и выводы.** В настоящей работе вычислена удельная энергия связи серебра с палладием:

$$E_{cb}(\text{Ag}) = \frac{(1-x)E(\text{Pd}) + xE(\text{Ag}) - E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)}{x} \quad (1)$$

где  $E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)$  – полная энергия соединения палладия с серебром,  $x$  характеризует концентрацию серебра в палладии и принимает значения 0,25, 0,50 или 0,75;  $E(\text{Pd})$  – полная энергия, приходящаяся на один атом чистого палладия;  $E(\text{Ag})$  – полная энергия, приходящаяся на один атом чистого серебра. Получено, что удельная энергия связи серебра с палладием составляет 103 мэВ в  $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$ , 79 мэВ в  $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$  и 71 мэВ в  $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}$ . Так как энергия связи серебра является положительной величиной, то все исследуемые соединения являются энергетически устойчивыми. Отметим, что наибольшая удельная энергия связи серебра с палладием наблюдается в соединении  $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$ , а наименьшая – в  $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}$ .

Для изучения влияния концентрации серебра на взаимодействие водорода с палладием были проведены расчёты энергии связи водорода с металлом при различном соотношении атомов серебра и палладия:

$$E_{cb}(\text{H}) = E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x) + \frac{E(\text{H}_2)}{2} - E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}), \quad (2)$$

где  $E(\text{H}_2)$  – полная энергия молекулы водорода,  $E(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H})$  – полная энергия соединения палладия с серебром и водородом,  $x$  характеризует концентрацию серебра в палладии и принимает значения 0,0,

0,25, 0,50, 0,75 или 1,0. Результаты расчётов для энергетически наиболее устойчивых положений водорода из всех рассмотренных в настоящей работе представлены в таблице 1. Результаты наших расчётов находятся в хорошем согласии с расчётами, представленными в работе [1] для палладия и соединения  $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,25}$ .

Таблица 1

Энергия связи водорода  $E_{св}$  (H) в октаэдрических и тетраэдрических междуузлиях решетки соединения



x	$E_{св}$ (H), эВ	
	октаэдрические междуузлия	тетраэдрические междуузлия
0	0,140	0,411
0,25	0,261	0,547
0,5	0,108	0,265
0,75	-0,188	-0,016
1,0	-0,778	-0,403

Известно, что чем больше энергия связи водорода с металлом, тем устойчивее химическая связь металл-водород и, следовательно, энергетически стабильнее соединение. Из анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что при рассмотренной концентрации водорода ему энергетически наиболее выгодно находится в соединении  $Pd_{0,75}Ag_{0,25}$ . Обращает на себя внимание, что с ростом концентрации серебра в палладии энергия связи водорода в соединении палладия с серебром уменьшается. Важно отметить, что при концентрации серебра  $x$  равной 0,25 и 0,5 при различных расположениях атома водорода относительно атома серебра наблюдаются как положительные, так и отрицательные значения энергии связи водорода с металлами. В соединении  $Pd_{0,25}Ag_{0,75}$  и в серебре значения энергии связи водорода принимают только отрицательные значения, то есть водород в серебре и в соединении  $Pd_{0,25}Ag_{0,75}$  не растворяется. Таким образом, по результатам расчётов можно сделать вывод о том, что для создания диффузионных мембран для очистки водорода наиболее выгодным вариантом будет использование соединения  $Pd_{1-x}Ag_x$  с  $x$  близким по значению к 0,5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ke X., Kramer G. J. Absorption and diffusion of hydrogen in palladium-silver alloys by density functional theory // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66., № 18. – P. 184304-1 (1-11).
2. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117(1-10).
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
4. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 02.02.20.