

УДК 538.91; 54.165

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ПРИМЕСЬЮ ТИТАНА В ГИДРИДЕ  
МАГНИЯ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Лян Синьюй

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

Национальный исследовательский Томский Политехнический университет,

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

E-mail: [ls06@tpu.ru](mailto:ls06@tpu.ru)

**FEATURES OF INTERACTION OF HYDROGEN WITH TITANIUM IMPURITY  
IN MAGNESIUM HYDRIDE: FIRST-PRINCIPLE CALCULATIONS**

Liang Xinyu

Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin

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

E-mail: [ls06@tpu.ru](mailto:ls06@tpu.ru)

**Abstract.** *The binding energies of hydrogen in magnesium hydride with titanium impurity were calculated by the pseudopotential method within the framework of the density functional theory. For the role of titanium atoms in the magnesium-hydrogen system, we compared the effect of one titanium atom on the bonding energy of hydrogen atoms far from it and close to it. It was established that the hydrogen binding energy at a distance of the order of the lattice parameter from the titanium atom does not differ significantly from the binding energy in pure magnesium hydride. However, the hydrogen binding energy in the first coordination sphere of the titanium atom in magnesium hydride with titanium is markedly lower than that away from the titanium atom and in pure hydride.*

**Введение.** Относительно высокая водородная емкость магния, а также такие его преимущества, как широкая доступность и низкая стоимость [1] позволяют на его основе синтезировать новые материалы с высокой устойчивостью к многократным циклам гидрирования/дегидрирования, низкими температурами и давлениями эксплуатации, для использования в процессах очистки и хранения водорода. Одним из перспективных добавок к металлическим гидридам для улучшения эффективности накопления водорода является переходный металл Ti [2], за счет существенного снижения энергии формирования гидрида магния. Однако характер взаимодействия между примесными атомами титана и атомами водорода в гидриде магния остается до конца не изученным.

Целью данной работы является изучение влияния примеси титана на энергию связи водорода с гидридом магния.

**Экспериментальная часть.** Все расчеты в данной работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [3]. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердю, Бурке и Эрнцерхофа [4]. Работы выполнялись в пакете программ ABINIT. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн была выбрана равной 544 эВ. На каждой итерации самосогласования электронной плотности собственные

значения гамильтониана рассчитывались на сетках  $k$  точек  $6 \times 6 \times 9$ . Релаксация считалась завершенной, когда значения сил, действующих на атомы, было менее  $10 \text{ мЭВ/Å}$ .

Расчетная ячейка содержит 15 атомов магния, один атом титана и 32 атома водорода (рисунок 1). В работе были рассчитаны энергии связи водорода на различных расстояниях относительно центрального атома титана, что позволило выявить влияние взаимного расположения примесного атома титана и атомов водорода на их энергию связи в гидриде магния. Энергия связи рассчитывалась по формуле:

$$E_b = \frac{1}{2} E(H_2) + \frac{1}{y} [E(Mg_{16-x}Ti_xH_{z-y}) - E(Mg_{16-x}Ti_xH_z)], \quad (1)$$

где  $E(H_2)$ ,  $E(Mg_{16-x}Ti_xH_{z-y})$  и  $E(Mg_{16-x}Ti_xH_z)$  – полные энергии молекулы водорода, систем  $Mg_{16-x}Ti_xH_{z-y}$  и  $Mg_{16-x}Ti_xH_z$ . Для расчета удельного значения энергии связи, приходящегося на один атом водорода в системе  $Mg_{16-x}Ti_xH_{32}$  значение  $y$  принималось равным 32. В формуле  $x$  представляет собой количество атомов титана,  $y$  – количество удаленных атомов водорода, а  $z$  – количество атомов водорода в системе.

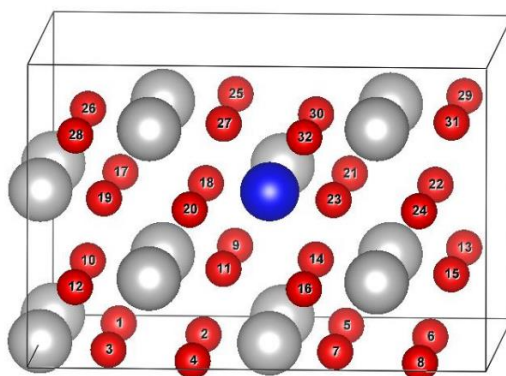


Рис. 1. Расчетная ячейка системы  $Mg_{16-x}Ti_xH_{32}$ . Серыми кружками обозначены атомы магния, синим – атома титана, красными – атомы водорода. Для удобства обсуждения все атомы водорода пронумерованы

**Результаты.** Удельное значение энергии связи, приходящееся на один атом водорода в  $Mg_{15}TiH_{32}$ , составляет  $0,219 \text{ эВ}$ , что ниже соответствующего значения энергии связи водорода ( $0,224 \text{ эВ}$ ) в  $Mg_{16}H_{32}$ . То есть добавление титана в гидрид магния незначительно снижает удельное значение энергии связи водорода в гидриде магния.

Для изучения влияния взаимного расположения атомов водорода и титана на энергию связи водорода из расчетной ячейки системы  $Mg_{16-x}Ti_xH_z$  удалялись атомы водорода, находящиеся в центре ячейки (в первой координационной сфере атома титана) и на ее периферии (вдали от атома Ti). Результаты расчетов представлены на рисунке 2. Так энергия связи атомов водорода 11, 14, 27 и 30, ближайших к атому титану, в  $Mg_{15}TiH_{32}$  является наименьшей и составляет  $0,906 \text{ эВ}$ . В  $Mg_{15}TiH_{31}$ , образованную удалением из расчетной ячейки атома 11, наименьшую энергию связи будет иметь атом водорода 18 ( $0,313 \text{ эВ}$ ) также вблизи атома Ti. Для сравнения в случае чистого гидрида магния последовательное удаление атомов H 11 и 18 требует  $1,401 \text{ эВ}$  и  $0,641 \text{ эВ}$  соответственно.

При удалении атомов водорода на периферии расчетной ячейки (вдали от атома Ti) системы  $Mg_{15}TiH_{32}$  требуются энергии сопоставимые по величине с энергиями связи атомов водорода в чистом гидриде магния. Так, например, энергия связи атома водорода 1 в  $Mg_{15}TiH_{32}$  составляет  $1,255 \text{ эВ}$ .

В  $\text{Mg}_{15}\text{TiH}_{31}$ , образованную удалением из расчетной ячейки атома 1, наименьшую энергию связи вдали от атома Ti будет иметь атом водорода 28 (0,680 эВ). Таким образом, энергия связи водорода в первой координационной сфере атома титана в гидриде магния с титаном заметно ниже, чем вдали от атома титана и в чистом гидриде.

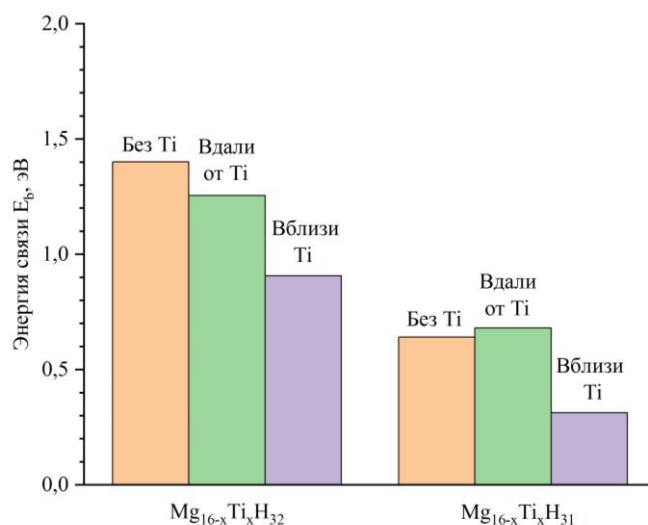


Рис. 2. Зависимость энергии связи одного атома водорода в зависимости от его положения в решетке гидрида магния относительно примесного атома титана

**Заключение.** В работе в рамках теории функционала электронной плотности псевдопотенциальным методом были рассчитаны энергии связи водорода в гидриде магния с примесью титана. При удалении одного атома водорода энергия связи водорода на расстоянии порядка параметра решетки от атома титана существенно не отличается от энергии связи в чистом гидриде магния. Однако при последовательном удалении по одному атому водорода в первой координационной сфере атома титана энергия связи водорода уменьшается с 0,906 эВ до 0,313 эВ. Это указывает на то, что легирование титаном гидрида магния заметно снижает энергию связи водорода в окрестности примесного атома титана, облегчая выход водорода из гидрида магния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jain IP, Lal C, Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material // Int J Hydrog Energy – 2010. – Vol. 35., № 10. – P. 5133-5144.
2. Lu J, Choi YJ, Fang ZZ, Sohn HY, Ronnebro E. Hydrogen Storage Properties of Nanosized  $\text{MgH}_2\text{-0.1TiH}_2$  Prepared by Ultrahigh-Energy-High-Pressure Milling // J Am Chem Soc – 2009. – Vol. 131., № 43. – P. 15843-15852.
3. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117 (1-10).
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.