

УДК 538.91:538.97

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫМ СПЛАВОМ  
Nb-Ni-Ti-Zr-Co: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

С.О. Огнев, Л.А. Святкин

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [soo1@tpu.ru](mailto:soo1@tpu.ru)

**FEATURES OF THE INTERACTION OF HYDROGEN WITH THE HIGH-ENTROPY ALLOY  
Nb-Ni-Ti-Zr-Co: FIRST-PRINCIPLE CALCULATIONS**

S.O. Ognev, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: Ph.D., E.B. Kashkarov

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

E-mail: [soo1@tpu.ru](mailto:soo1@tpu.ru)

**Abstract.** *We present the results of ab initio study of the binding energies of a hydrogen atom in the HEA (high-entropy alloys) Nb-Ni-Ti-Zr-Co lattice. The correlation between the binding energy and the niobium concentration in the alloy was found. Regions of niobium concentration, at which the binding energy takes the minimum values, are found. Between 30 and 52 at. % Nb in Nb-Ni-Ti-Zr-Co lattice, a plateau at the minimum of the average binding energy of the hydrogen atom in the lattice is observed.*

**Введение.** Мембранная технология является одним из наиболее эффективных подходов к выделению и очистке водорода благодаря низким эксплуатационным затратам, высокой производительности и низкому энергопотреблению [1]. Металлические мембраны обладают наибольшей селективностью в отношении выделения водорода. Металлы V группы (V, Nb, Ta и т.д.) с ОЦК решеткой наиболее проницаемы для водорода и сплавы на их основе являются многообещающими материалами-кандидатами для мембран разделения водорода. Однако, в большинстве случаев одноэлементные мембраны V группы страдают водородным охрупчиванием при высокой температуре, что не позволяет их широко использовать для разделения водорода в промышленности [2]. Решением проблемы охрупчивания является использование многокомпонентных мембран на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Одним из таких ВЭС является сплав Nb-Ni-Ti-Zr-Co, характеризующийся «эффектом коктейля»: элементы с разным сродством к водороду предотвращают образование гидридов и позволяют сохранить высокую проницаемость за счет однофазной ОЦК структуры. Для оценки влияния содержания ниобия в решетке на расположение и энергию связи водорода в сплаве Nb-Ni-Ti-Zr-Co были проведены расчеты из первых принципов с использованием приближения виртуального кристалла.

**Экспериментальная часть.** Расчеты из первых принципов 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 Пердью, Бурке и Эрнцера [4]. Работа выполнялась в

пакете программ ABINIT с использованием приближения виртуального кристалла [5]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы ВЭС-водород. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 25 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k-точек  $10 \times 10 \times 10$  всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 820 эВ.

**Результаты.** В работе была оптимизирована атомная структура системы Nb-Ni-Ti-Zr-Co-H с ОЦК структурой для различных соотношений атомов металлов в расчетной ячейке. Расчетная ячейка содержит два атома сплава, на которые приходится один атом водорода. Энергия связи атома водорода рассчитана по формуле:

$$E_b = \frac{1}{2} E(H_2) + E(A_2) - E(A_2H),$$

где  $E(H_2)$ ,  $E(A_2)$  и  $E(A_2H)$  – полная энергия молекулы водорода, двух атомов сплава  $A_2$  без и при наличии в ней атома водорода в одном из междоузлий соответственно. Для определения влияния концентрации ниобия на параметры решетки и энергию связи атома водорода в сплаве Nb-Ni-Ti-Zr-Co были рассмотрены концентрации Nb от 10 до 60 ат. %, а концентрации остальных элементов брались одинаковыми. Результаты расчетов представлены на рисунках 1 и 2.

На рисунке 1 представлена зависимость параметров решетки ВЭС от концентрации ниобия в нем. Из рисунка видно, что увеличение концентрации ниобия в системе Nb-Ni-Ti-Zr-Co приводит к повышению параметра ОЦК решетки  $a$ . Установлено также, что в зависимости от координации атомов водорода наблюдается разный характер искажения параметров ОЦК решетки сплава Nb-Ni-Ti-Zr-Co. Присутствие атомов водорода в сплаве Nb-Ni-Ti-Zr-Co приводит к тетрагональным искажениям решетки вдоль параметра  $c$  при октаэдрической координации и вдоль параметра  $a$  при тетраэдрической координации. Необходимо отметить, что с ростом концентрации Nb тетрагональные искажения ОЦК решетки сплава Nb-Ni-Ti-Zr-Co-H<sup>T</sup> уменьшаются.

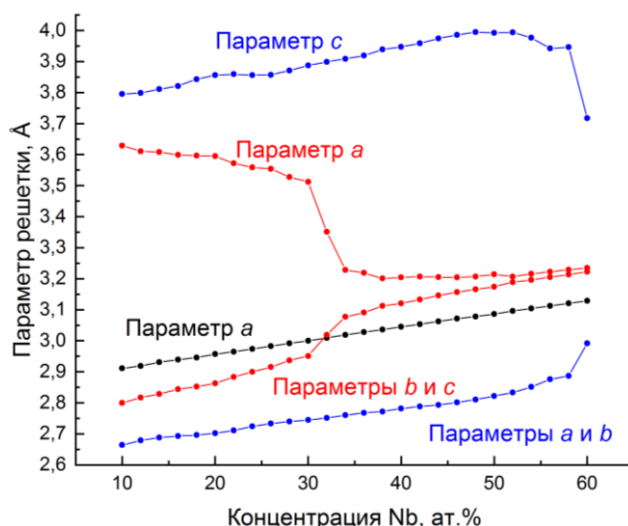


Рис. 1. Зависимость параметров решетки ВЭС от концентрации ниобия. Черным цветом показан параметр  $a$  системы Nb-Ni-Ti-Zr-Co, красным – параметры решетки Nb-Ni-Ti-Zr-Co-H<sup>T</sup> при размещении атома водорода в тетраэдрическом (T) междоузлии, синим – параметры решетки Nb-Ni-Ti-Zr-Co-H<sup>O</sup> при размещении атома водорода в октаэдрическом (O) междоузлии

Из рисунка 2 видно, что при 32 ат. % ниобия энергия связи атома водорода в тетраэдрических междоузлиях минимальна и принимает отрицательные значения, то есть тетраэдрические междоузлия являются неустойчивыми, и водород будет размещаться в октаэдрических междоузлиях с энергией связи  $\sim 0.2$  эВ/атом. В случае 56 ат. % ниобия атомы водорода будут располагаться в основном в тетраэдрических междоузлиях, в октаэдрических междоузлиях в этом случае энергия связи водорода минимальна, но остается положительной ( $\sim 0.02$  эВ/атом).

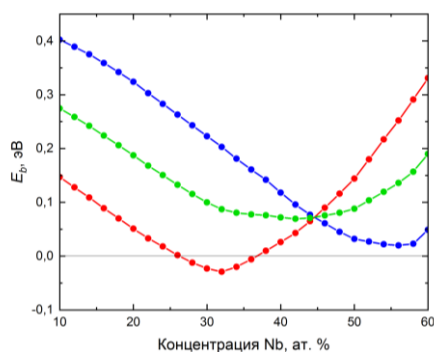


Рис. 2. Зависимость энергии связи атома водорода в решетке высокоэнтропийного сплава Nb-Ni-Ti-Zr-Co от концентрации ниобия. Синей линии соответствует энергии связи атома водорода в октаэдрическом междоузлии, красной – тетраэдрическом, зеленой – среднее значение энергии связи водорода в решетке

**Заключение.** В работе выполнены первопринципные расчеты энергий связи атома водорода в ВЭС Nb-Ni-Ti-Zr-Co с ОЦК структурой. Рассчитана зависимость энергии связи от концентрации ниобия. Установлено, что минимум среднего значения энергии связи водорода наблюдается при концентрации ниобия  $\sim 43$  ат. %. При концентрации ниобия 44 ат. % энергии связи в обоих типах междоузлий одинаковы, что свидетельствует об примерно равной вероятности заполнения атомами водорода рассматриваемых междоузлий. В промежутке от 30 до 52 ат. % Nb наблюдается плато минимума среднего значения энергии связи атома водорода в решетке, которое составляет  $\sim 0,08$  эВ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nathan W. Ockwig and Tina M. Nenoff Membranes for Hydrogen Separation // Chemical Reviews. – 2007. – №107. – С. 1078-4110.
2. Erhu Yan et al Design of Nb-based multi-phase alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement // Journal of Membrane Science. – 2020. – №595. – 117531.
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.
5. Bellaiche L. and Vanderbilt D. Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites // Physical Review B. – 2000. – №61. – P. 7877.