

УДК 54-19

Ni-modification of Al (III) Surface and use it as Hydrogen Storage Material

Artem V. Kuklin^{a*},
Alexander A. Kuzubov^{a,b,c}, Natalya S. Mikhaleva^{a,b},
Pavel O. Krasnov^c and Evgenia A. Kovaleva^a

^aSiberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

^bInstitute of Physics SB RAS

50-38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

^cSiberian State Technological University

57 Markovskogo, Krasnoyarsk, 660049, Russia

Received 17.05.2014, received in revised form 22.06.2014, accepted 23.08.2014

In this paper, a theoretical study of the nickel-doped of aluminum surface was carried in the framework of density functional theory (DFT) using the generalized gradient approximation GGA-PBE. The electronic structure of interface Al(III) surface and nickel atoms was investigated. Using the method of NEB, the diffusion barrier of the nickel atom from the surface into the subsurface layer was calculated. It values shows that the nickel atom is preferable to replace aluminum atom in the subsurface layer, which subsequently leads to the formation of intermetallic Al₃Ni. This phase has been investigated the possibility of hydrogen sorption. The results showed that the hydrogen is not typical contained in this phase under normal conditions.

Keywords: Al₃Ni, DFT, nickel, aluminum, surface.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: artem.icm@gmail.com

Модифицирование никелем поверхности Al(III) и использование данного материала для хранения водорода

**А.В. Куклин^а, А.А. Кузубов^{а,б,в},
Н.С. Михалева^{а,б}, П.О. Краснов^в, Е.А. Ковалева^а**

^а *Сибирский федеральный университет*

Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б *Институт физики СО РАН*

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50-38

^в *Сибирский государственный технологический университет*

Россия, 660049, Красноярск, Марковского, 57

В данной работе проводилось теоретическое исследование допированной никелем поверхности алюминия, которое было выполнено в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обобщенного градиентного приближения GGA-PBE. Была изучена электронная структура при взаимодействии поверхности алюминия с атомами никеля. Используя метод NEB, рассчитали барьер для диффузии атома никеля по поверхности алюминия и с поверхности в приповерхностный слой. Показано, что атомам никеля предпочтительнее замещать атомы алюминия в приповерхностных слоях, что впоследствии приводит к образованию интерметаллида Al_3Ni . Данная фаза была исследована на возможность сорбции водорода. Результаты показали, что при нормальных условиях водороду не свойственно содержаться в данной фазе.

Ключевые слова: сорбция водорода, DFT, никель, алюминий, поверхность.

Введение

Как высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель, водород имеет большие перспективы для широкого использования в энергетике, особенно в качестве топлива для транспортных средств. Одним из основных препятствий является отсутствие эффективных способов его хранения и транспортировки [1]. Хранение водорода с большой удельной плотностью признано одной из самых важных задач на пути к использованию его в качестве автомобильного топлива [2]. Наиболее перспективным методом считается хранение водорода в абсорбированном состоянии. В соответствии с текущими техническими требованиями департамента энергетики США (US DOE) массовая доля водорода в материалах, используемых для его хранения, должна составлять более 5,5 масс.% к 2017 г. [3].

Перспективным металлом для хранения водорода считается алюминий ввиду низкой стоимости, малой молярной массы, доступности и нетоксичности. Одна из проблем использования данного материала в качестве аккумулятора водорода – плохая кинетика реакции сорбции / десорбции. Причина медленной абсорбции водорода связана с высокой окислительной чувствительностью и затрудненностью диссоциации молекул водорода на поверхности, пред-

шествующей диффузии внутрь. Улучшение кинетики реакции может быть достигнуто путем уменьшения размера частиц и модифицированием переходными металлами [4–6].

Вследствие того что образование чистого гидрида алюминия по прямой реакции требует высоких давлений, нецелесообразно использовать данную реакцию для обратимого хранения водорода:



Однако гидрид алюминия можно получить через многостадийную реакцию с образованием $NaAlH_4$. Первый этап данного синтеза заключается во взаимодействии нанокристаллического алюминия с одним из переходных металлов.

В работах [7–10] показано, что модифицирование алюминия переходными металлами, такими как никель и титан, улучшает кинетику реакции и способствует хемосорбции водорода. Как правило, в поверхностных слоях происходит замещение алюминия титаном, что приводит к образованию парных комплексов, которые, в свою очередь, улучшают диссоциацию водорода [10]. Сочетая такие методы исследования, как поверхностная ИК-спектроскопия и теория функционала плотности, авторы работы [7] показали, что добавление титана приводит к снижению образования полимерных аланов с большим числом мономеров в цепи за счет уменьшения мобильности водорода и захвата малых аланов. Титан тем самым препятствует олигомеризации молекул гидрида алюминия. Контролируя размещение атомов титана в материале, можно дополнительно снизить барьеры активации распада молекул водорода, а также улучшить диффузию водорода в объем [11]. Однако при всех положительных эффектах, которые появляются при допировании алюминия титаном, было показано, что титан образует стабильный гидрид с сильной связью с водородом, на разрыв которой требуется достаточно много энергии [12]. Это приводит к появлению в материале водорода, который не участвует в циклических процессах сорбции–десорбции, тем самым уменьшая эффективность сорбента. Влияние никеля на возможность использовать алюминий в качестве матрицы для водорода изучено мало. Однако эффект Ni широко изучен на магнии. Теоретические расчеты показывают, что Ni является эффективным легирующим компонентом. Экспериментальные результаты подтверждают эти теоретические выводы, т. е. гидрирование происходит быстрее и эффективнее на образцах, легированных никелем [13]. Также после легирования атомами переходного металла энергетический барьер расщепления молекулы водорода может быть в значительной степени снижен за счет образования комплекса Кубаса [14]. Несмотря на экспериментальные и теоретические работы, остается неясным сам вид интерфейса при взаимодействии поверхности алюминия с атомами переходного металла.

Можно предположить, что при нанесении атомов никеля на поверхность алюминия могут проявляться следующие процессы: кластерный и эпитаксиальный рост переходного металла на поверхности, внедрение атомов d-металла в междоузлия решетки металла-сорбента, размещение атомов переходного металла в вакансиях. При этом два последних процесса при достижении определенной концентрации приводят к образованию интерметаллида. В связи с этим важнейшим этапом на пути установления механизма взаимодействия переходного металла с алюминием является подробное рассмотрение данных процессов и описание соединений, ко-

торые будут образовываться на поверхности и приповерхностном слое в зависимости от условий синтеза.

Результаты и обсуждение

Моделирование исследуемых объектов проводили с использованием квантово-химического пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [15-18] в рамках формализма функционала плотности (DFT) [19, 20], основанного на градиентном приближении (GGA). В расчетах применяли обменно-корреляционный потенциал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [21] и метод PAW (projector augmented-wave) [22].

Для изучения взаимодействия поверхности Al с атомами и кластерами никеля на начальном этапе работы была рассчитана равновесная геометрия элементарной ячейки алюминия с пространственной группой симметрии Fm-3m. В данных расчетах обратное пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака [23], количество k -точек вдоль каждого из направлений составляло $12 \times 12 \times 12$.

Далее необходимо было исследовать процессы на поверхности. Чтобы их смоделировать, в расчетах использовали пластины. Для расчета алюминия была выбрана пластина с поверхностью (111) и вектором, равным $2,836 \text{ \AA}$, так как эта поверхность энергетически стабильнее остальных [24]. Для того чтобы найти оптимальную толщину пластины, рассчитывали структуры с разным числом слоев. При этом вычисляли энергию поверхности. Была рассмотрена зависимость изменения энергии поверхности от числа слоев. При изменении числа слоев от 6 к 7 разница в энергии поверхности составила менее $0,01 \text{ эВ/ \AA}^2$, что говорит о достаточном количестве атомных слоев в пластине, необходимых для адекватного моделирования поверхностных процессов. Таким образом, толщина пластины имела 6 атомных слоев. Чтобы исключить взаимодействие между образцами пластин, в расчете с периодическими условиями использовали вакуумный промежуток $\sim 15 \text{ \AA}$.

Для исключения взаимодействия никеля между соседними образцами из оптимизированной геометрии пластины была смоделирована и рассчитана суперячейка размером $7 \times 7 \times 1$ элементарных ячеек пластины. Количество k -точек вдоль каждого из направлений суперячейки составило $3 \times 3 \times 1$. Для моделирования процессов на поверхности пластины атом никеля располагали в четыре различных положениях: над атомом (top), над связью (bridge), над тетраэдрической (hcp) и над октаэдрической (fcc) полостями (рис. 1 (a, b, c, d)). Для моделирования процесса внедрения атом никеля размещали в тетраэдрических и октаэдрических полостях в приповерхностном слое (рис. 1 (e и f)). Для моделирования замещения из решетки алюминия удаляли один атом в первом, втором или третьем слое и на его место помещали атом никеля (рис. 1 (g, h, i)).

Энергию образования связи суперячейки с атомами никеля рассчитывали по формулам

$$E = E_T - E_S - E_M, \quad (2)$$

и

$$E = E_T - E_S - E_M + E_{Al}, \quad (3)$$

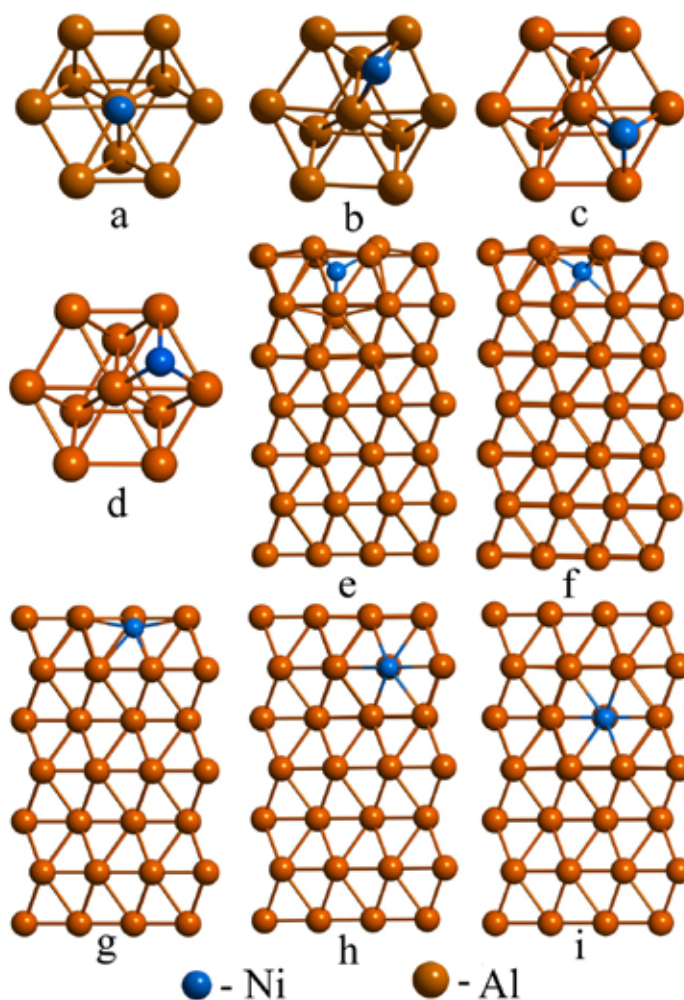


Рис. 1. Варианты расположения атома никеля на поверхности и в приповерхностных слоях алюминия: a – top; b – bridge; c – hcp; d – fcc; e – в тетраэдрической полости; f – в октаэдрической полости; g – замещение атома алюминия в первом слое; h – замещение атома алюминия во втором слое; i – замещение атома алюминия в третьем слое

для внедрения / сорбции (2) и замещения (3) соответственно, где E_T – полная энергия суперячейки с n атомами никеля; E_S – энергия суперячейки; E_M – энергия одного атома никеля в кристаллической структуре его стабильной фазы; E_{Al} – энергия одного атома алюминия в кристаллической структуре его стабильной фазы.

Исходя из результатов расчетов, которые приведены в табл. 1, можно сделать вывод, что наиболее стабильны структуры, в которых атомы алюминия замещаются атомами никеля. Однако на диаграмме состояния в области значимых концентраций раствор замещения отсутствует [25]. Чтобы проверить возможность его образования, была рассчитана периодическая структура, состоящая из суперячеек размером $7 \times 7 \times 1$ элементарных ячеек пластины, где один атом алюминия был замещен атомом никеля. При этом вектор выбранной суперячейки a был равен 19,85 Å. Таким образом, в данном случае моделировалось замещение алюминия в объеме. Такая структура оказалось энергетически невыгодной, так как рассчитанная энергия

Таблица 1. Энергия образования раствора внедрения и замещения между атомом Ni и суперячейкой алюминия

Расположение	E, eV
На поверхности	
fcc	1.03
bridge	0.91
top	2.04
hcp	1.05
Замещение	
1 слой	-0.41
2 слой	-0.55
3 слой	-0.54
В объеме	
Октаэдрическое	-0.05
Тетраэдрическое	0.87

замещения составила 0,69 эВ. Это указывает на возможность образования раствора замещения в области, близкой к поверхности, однако данный эффект является приповерхностным, распространяется только на несколько атомных слоев от поверхности и пропадает по мере удаления от поверхности.

При размещении атомов никеля на поверхности алюминия наиболее стабильны те структуры, где атом никеля находится в положении bridge, fcc и hcp. Разница в значении энергии связи атома никеля с поверхностью в этих положениях незначительна. Следовательно, равновероятным становится появление любой из данных позиций. В то же время энергия связи атомов Ni с поверхностью положительна и атомам не свойственно оставаться на ней. Однако при низких температурах процесса нанесения никеля на поверхность алюминия можно было бы создать условия, чтобы атомы оставались на поверхности, образуя кластеры.

С другой стороны, кинетические факторы могут влиять на механизм миграции атома никеля в объем алюминия в зависимости от величины потенциального барьера диффузии. Далее нами была проверена возможность такого перехода. Для этого с помощью метода NEB (Nudge elastic band) [26, 27] был вычислен потенциальный барьер движения атома никеля с поверхности в объем кристаллической решетки в октаэдрическое положение (рис. 2).

Данные вычисления проводили между двумя потенциальными минимумами энергии. Для этого два крайних положения частицы в минимумах энергии как бы соединяются упругой лентой, минимизация длины которой при варьировании промежуточных точек ленты приводит к нахождению пути реакции и седловой точки.

Величина данного барьера составила 0,23 и 1,32 eV для миграции в объем и выхода атома на поверхность соответственно. Это свидетельствует о свободном перемещении атома никеля в объем структуры. В этом случае вероятно, что атом никеля при попадании на поверхность будет уходить в объем структуры и впоследствии замещать атом алюминия. Вариант диффу-

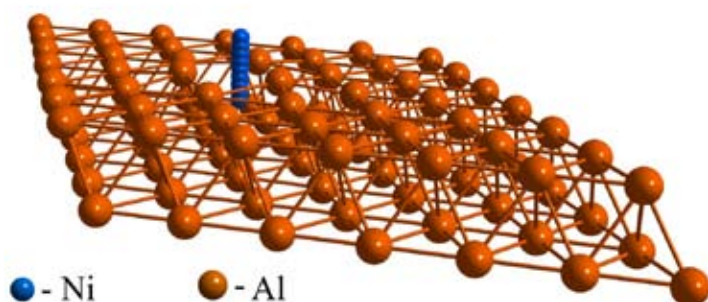


Рис. 2. Положения атома никеля при движении с поверхности в объем кристаллической решетки в октаэдрическое положение

зии атома никеля с поверхности в положении hcr нами не рассматривался, так как под атомом никеля находился бы атом алюминия, препятствующий прохождению никеля. Для реакции замещения мы сочли такой переход маловероятным.

Таким образом, наиболее вероятный путь реакции заключается в образовании фазы Al_3Ni . Мы также проверили возможность образования гидрида данной фазы. Для изучения сорбции водорода в интерметаллиде была смоделирована элементарная ячейка Al_3Ni с пространственной группой симметрии $Pnma$. Количество k -точек вдоль каждого из направлений составляло $12 \times 12 \times 12$. При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных $0,01 \text{ эВ/\text{Å}}$.

Получившиеся геометрии элементарных ячеек хорошо согласуются с экспериментальными данными (Å) (DFT: $a=6,5414$; $b=7,3271$; $c=4,7525$; Exp [28]: $a=6,6114$; $b=7,3662$; $c=4,8112$).

Затем была получена суперячейка Al_3Ni путем трансляции элементарной ячейки вдоль каждого из направлений. Для определения наиболее выгодных позиций атома водорода были рассчитаны структуры с различным его расположением (рис. 3). Количество k -точек вдоль каждого из направлений составило $2 \times 2 \times 2$.

Энергию связи между атомом водорода и суперячейкой Al_3Ni рассчитывали по формуле

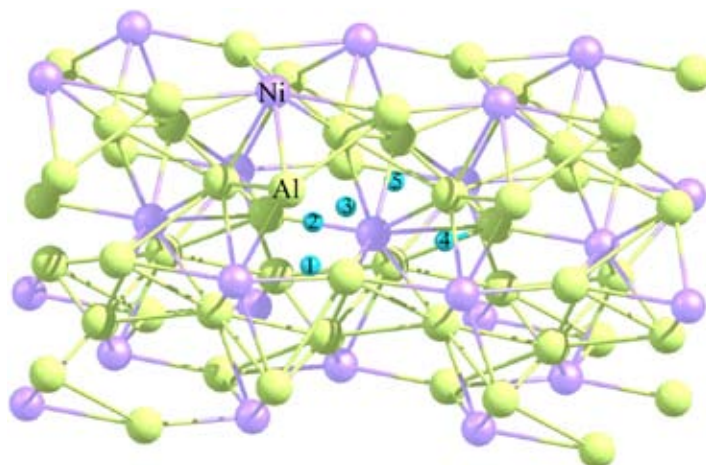
$$E = E_T - E_S - E_H, \quad (4)$$

где E_T – полная энергия суперячейки с атомом водорода; E_S – энергия суперячейки; E_H – энергия, приходящаяся на один атом водорода в молекуле водорода.

Значения энергий образования суперячейки Al_3Ni с атомом водорода представлены в табл. 2.

Исходя из рассчитанных значений энергии в табл. 2, можно сделать вывод, что при нормальных условиях водороду не свойственно содержаться в данном соединении.

Таким образом, при получении интерметаллических соединений путем нанесения на поверхность алюминия небольших количеств никеля характерным будет образование интерметаллида. Никель будет накапливаться в приповерхностных слоях до образования перехода в фазу Al_3Ni , которая не будет способствовать процессу гидрирования.

Рис. 3 Положения атома водорода в структуре Al_3Ni Таблица 2. Энергии образования суперячейки Al_3Ni с атомом водорода

Расположение атома водорода	E, eV
1	1.04
2	1.04
3	0.10
4	1.00
5	1.24

Заключение

С использованием теории функционала плотности была изучена электронная структура Al(III) допированного Ni . Наши расчеты показывают, что при допировании никелем наиболее вероятно замещение атомов алюминия в приповерхностном слое. Рассчитав потенциальный барьер диффузии атома никеля с поверхности в приповерхностный слой, мы обнаружили, что он имеет низкое значение. Это указывает на то, что атом никеля может легко уходить с поверхности в приповерхностный слой. Таким образом, наши исследования описывают механизм взаимодействия поверхности Al(III) с атомами Ni и показывают, что образование интерметаллида наиболее вероятно. По данным расчетов, водороду не свойственно содержаться в интерметаллиде Al_3Ni , в свою очередь, это не будет способствовать процессу гидрирования.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, ССКЦ СО РАН, а также НИВЦ МГУ лаборатории параллельных информационных технологий (система СКИФ МГУ «Чебышев») за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

Список литературы

1. Ulf, B. Does a hydrogen economy make sense? // Proceedings of the IEEE. 2006. Vol. 94. P. 1826-1836.
2. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. 2001. Vol. 414. P. 353-358.
3. DOE U.S. Department of Energy, Targets for onboard hydrogen storage systems for light-duty vehicles, 2012, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf.
4. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 1121- 1140.
5. Liang G., Huot J., Boily S., Van Neste A., Schulz R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 292. P. 247-252.
6. Sandrock G., Reilly J., Graetz J., Zhou W.-M., Johnson J., Wegrzyn J. Accelerated thermal decomposition of AlH₃ for hydrogen-fueled vehicles // Appl. Phys. A. 2005. Vol. 80. P. 687-690.
7. Chopra I.S., Chaudhuri S., Veyan J.-F., Graetz J., Chabal Y.J. Effect of titanium doping of Al(III) surfaces on alane formation, mobility, and desorption // J. Phys. Chem. C. 2011 Vol. 115. P. 16701-16710.
8. Graham D.D., Graetz J., Reilly J., Wegrzyn J.E., Robertson I.M. Location of Ti catalyst in the reversible AlH₃ adduct of triethylenediamine // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 15207-15211.
9. Graetz J., Chaudhuri S., Salguero T.T., Vajo J.J., Meyer M.S., Pinkerton F.E. Local bonding and atomic environments in Ni-catalyzed complex hydrides // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 204007(8).
10. Muller E., Sutter E., Zahl P., Ciobanu C.V., Sutter P. Short-range order of low-coverage Ti /Al(III): Implications for hydrogen storage in complex metal hydrides // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 151917(3).
11. Al-Mahboob A., Muller E., Karim A., Muckerman J.T., Ciobanu C.V., Sutter P. Site-dependent activity of atomic Ti catalysts in Al-based hydrogen storage materials // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 10381-10384.
12. Pozzo M., Alfè D., Amieiro A., French S., Pratt A. Hydrogen dissociation and diffusion on Ni- and Ti-doped Mg (0001) surfaces // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128. P. 094703(11).
13. M. Pozzo, D. Alfè. 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. P. 1922–1930
14. Qi Peng, Gang Chen, Lijing Kang, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe. First-principles study of the H₂ splitting processes on pure and transition-metal-doped Al (111) surfaces // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. P. 12742-12752.
15. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 1758-1775.
16. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 558-561.

17. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49. P. 14251-14269.
18. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 11169-11186.
19. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. P. 864-869.
20. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol.140. P. 1133-1138.
21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev.* 1996. Vol. 77. P. 3865-3868.
22. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50. P. 17953-17979.
23. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. P. 5188-5192.
24. Востоков Н.В., Данильцев В.М., Дроздов Ю.Н., Мурель А.В., Хрыкин О.И., Шашкин В.И. Формирование и исследование металлических нанобъектов Al на GaAs // Зондовая микроскопия – 2000: материалы совещания, Нижний Новгород, 28 февраля – 3 марта 2000 г. Нижний Новгород, 2000. С. 176-179. [Vostokov N.V., Danilcev V.M., Drozdov Yu.N., Murel A.V., Khrykin O.I. Formation and study of Al metallic nanostructures on GaAs. *Zondovaya Mikroskopiya – 2000: meeting materials*, Nizhny Novgorod, February 28 – March 3, 2000 – Nizhny Novgorod, 2000. P. 176-179. (In Russ.)].
25. Okamoto H. Al-Ni (Aluminum-Nickel) // *J. Phase Equilib. Diff.* 2004. Vol. 25 No. 4. P. 394.
26. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol.113. P. 9901-9904.
27. Sheppard D., Terrell R., Henkelman G. Optimization methods for finding minimum energy paths // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. P. 134106 (10).
28. Yamashita K., Fujimoto I., Murakumo T., Kumal S., Sato A. Observation of glide dislocations in D020 ordered Al₃Ni // *Philos. Mag. A*. 2000. Vol. 80. P. 219-235.