

第一性原理计算研究金属 Nb 和间隙氢原子的相互作用*

饶建平¹⁾ 欧阳楚英^{2)†} 雷敏生² 江风益¹⁾

1) (南昌大学材料科学研究所, 南昌 330029)

2) (江西师范大学物理系, 南昌 330022)

(2011 年 5 月 11 日收到; 2011 年 6 月 16 日收到修改稿)

应用第一性原理计算方法, 研究了 H 在金属 Nb 体心立方晶格中的间隙占位情况, 并讨论了占位能和间隙大小的关系. 分析了 H 在间隙位和 Nb 金属晶格的相互作用, 并讨论了相互作用对电子结构的影响. 结果表明: 除了间隙大小直接影响溶解能的大小之外, H 的 1s 电子和 Nb 的 3d 电子有比较强的成键作用, 也是导致 H 在 Nb 晶格中溶解能较低的一个重要原因. 估算了 500 °C 下 H 在 Nb 晶格中的扩散系数大约为 $7.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 和实验结果基本符合.

关键词: 间隙氢原子, 金属 Nb, 从头算

PACS: 71.55.Ak, 62.20.M-, 61.72.Yx

1 引言

氢能的应用近年来一直是新能源研究中的一个热点. 化学工业特别是石油化工中每年都产生大量的 H_2 副产品, 但如何从这些化工气体中分离和净化得到纯净的 H_2 产品一直是复杂而昂贵的^[1]. 使用薄膜材料把 H_2 从其他气体中分离出来是一种高效的氢分离工艺. 由于金属薄膜通常对 H 的选择性非常高, H 原子可以比较容易的扩散通过金属薄膜, 而其他气体分子都很难扩散穿透金属薄膜. 因此采用金属薄膜进行分离是目前一种十分重要的分离技术. 传统 H 分离工艺中, 人们都使用了 Pd 等贵金属薄膜材料, 这导致分离技术成本非常昂贵^[2]. 寻找替代 Pd 的其他金属材料是降低成本的重要手段^[3]. 目前, V 族金属 (V, Nb 和 Ta) 被认为是最有可能替代 Pd 来用于 H 分离和净化的金属薄膜. V 族金属比 Pd 便宜许多, 而且, H 在 V 族金属中的溶解度和扩散速度都和 Pd 金属不相上下^[4]. 但是作为 H 分离金属薄膜, V 族金属的稳定性和使用寿命却是一个问题^[2,3]. 在实际应用中, V 族金属薄膜很容易因为 H 的溶解而脆化, 并最终粉末化而

使得整个金属薄膜失效. 而这种脆化的原因和机理, 一直以来都没有得到很好的认识.

研究 H 对金属脆化的问题, 首先需要从物理上弄清楚 H 和金属晶格的相互作用. 第一性原理计算研究 H 和金属的相互作用目前文献中有许多报道. 比如, Lu 等人研究了 H 和金属 Al 的相互作用, 并且发现 H 对金属 Al 的机械性能进行破坏, 主要和 Al 的缺陷有关. 单个 Al 空位缺陷可以吸附 12 个 H 原子, 并且在空位中形成 H_2 分子^[5]. 最近, Liu 等人也发现, H 对金属 W 的损伤, 和 W 金属中的空位缺陷有直接关系^[6]. 2004 年, Sundell 等^[7] 研究了 H 在 Cu(001) 表面和 Nb 与 Ta 体相中的量子扩散问题. 他们首先通过第一性原理计算 H 在 Nb 和 Ta 晶格中的势能曲面, 并因此得出了扩散所需要克服的势垒. 随后^[8], 他们通过第一性原理计算, 研究了 H 在 V 族金属 Nb 和 Ta 中的自缚能 (self trapping energy) 以及 H 在 Nb 和 Ta 中的扩散. 他们定义的自缚能实际上就是通常意义 H 在金属晶格中的溶解能. 从其计算结果看出, H 在 Nb 和 Ta 中的溶解能分别为 -0.389 和 -0.413 eV/H . 表明 H 在这些 V 族金属中的溶解能很低, 但 Sundell 等人

* 国家自然科学基金 (批准号: 11064004) 和江西省自然科学基金 (批准号: 2010GZW0028) 资助的课题.

† E-mail: cyouyang@hotmail.com

并没有更深入的研究 H 和 Nb 等 V 族金属溶解能很低的物理原因. 早在 1988 年, Schober 等^[9]用小极化子理论, 研究了 H 和 D 在 Nb 中的扩散. 最近, Blomqvist 等^[10]通过第一性原理分子动力学方法, 研究了 H 在 Nb 中的扩散问题. 发现 H 的自束缚作用在低温下, 对 H 的扩散影响很大. 当温度升高到 $T > 400$ K 时, 自束缚效应变得不明显.

虽然现有文献对 H 在 Nb 中的溶解能已经有了报道, 但 H 在 Nb 中溶解能为什么比较低的物理机理还不是很清楚. 特别是 Nb 和 H 的相互作用表现在电子结构上的变化, 晶体局域结构形变和弛豫等, 以及由此带来的对溶解能的影响, 文献中还未涉及. 本文通过第一性原理计算研究 H 和 V 族金属的相互作用以及 H 在金属中的扩散速度, 以此探索 V 族金属作为 H 分离和净化薄膜应用中的一些基本物理问题. 在三种 V 族金属中, H 在 Nb 金属薄膜中具有最好的透过率 (permeability), 因此我们选择 Nb 作为研究对象来进行研究. 通过分析 H 和 Nb 晶格相互作用的电子结构、电荷分布、晶格局域弛豫等, 理解 H 在 Nb 中溶解能低的物理原因. 通过弹性能带方法, 计算 H 在 Nb 中的迁移势垒, 利用晶格气体模型, 估算了 H 在 Nb 中的扩散系数.

2 计算模型和参数设置

本文所有计算工作都是采用 VASP^[11] 软件包完成的. 原子实和价电子之间的相互作用采用投影缀加平面波 (projector augmented-wave) 赝势来描述^[12]. 计算中采用了 PW91 交换关联函数和广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)^[13]. 对简约布里渊区 K 点的取样, 我们采用 Monkhorst-Pack 方法^[14]来选取. 计算前, 对原子结构和晶格进行了完全弛豫, 使得作用于每个原子的受力小于 0.005 eV/Å, 晶格的应力小于 0.05 kPa.

金属 Nb 属于体心立方结构, 其实验晶格常数为 3.31 Å. 我们首先采用体心立方单胞对其晶格常数进行了优化, 并对切断能和 k 网格对晶格常数的影响进行了测试. 测试结果如图 1 所示, 当切断能大于 360 eV 时, 能量收敛于 0.1 meV 每原子, 优化后的晶格常数为 3.323 Å. 当 k 网格为 $12 \times 12 \times 12$ 时, 能量收敛达到 0.1 meV 每原子, 优化后的晶格常数为 3.323 Å. 在计算 H 的溶解能以及电子结构时, 我们采用 $3 \times 3 \times 3$ 的超胞, 内含 54 个 Nb 原子, 我们采用 $5 \times 5 \times 5$ 的 k 网格, 切断能取为 400 eV, 从而保证了计算结果的能量收敛小于 0.1 meV 每原子.

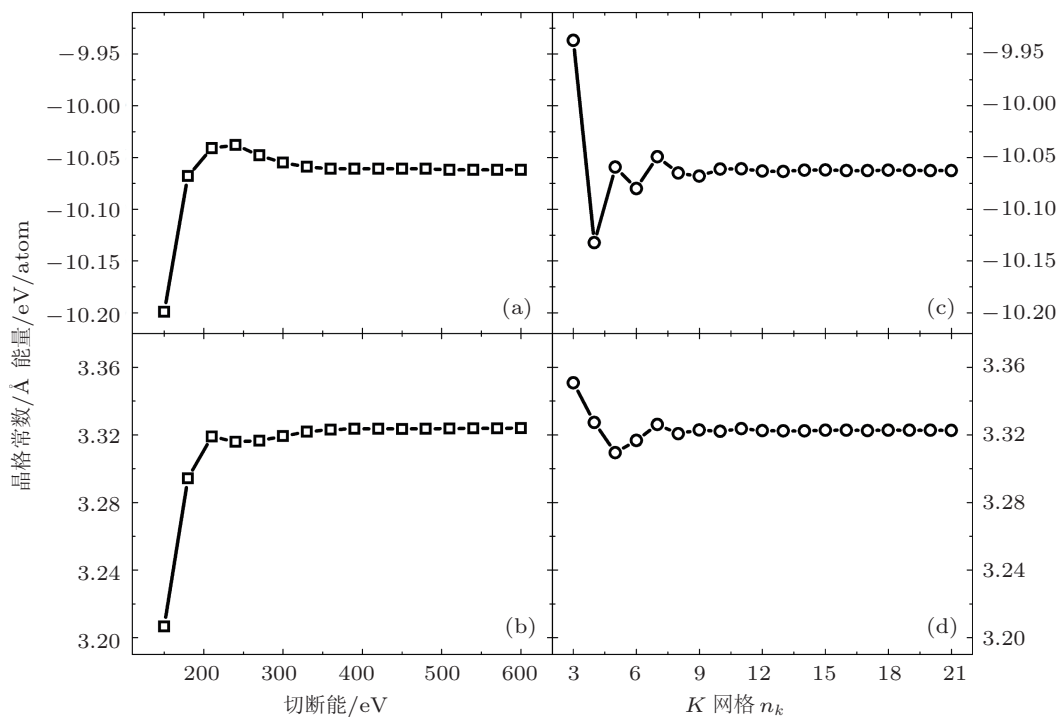


图 1 体心立方 Nb 金属晶格常数的优化与能量收敛测试

3 结果和讨论

在体心立方结构中, 间隙位有四面体 T(tetrahedral) 位和八面体 O(octahedral) 位两种间隙原子位. 首先, 我们分析了单个 H 原子在 $3 \times 3 \times 3$ 的 Nb 的超胞中 T 位和 O 位的局域晶格结构和溶解能. 我们以真空中 H_2 分子的能量为参考, 定义溶解能为 $E_{\text{sol}} = E[\text{Nb}_{54+\text{H}}] - E[\text{Nb}_{54}] - \frac{1}{2}E[\text{H}_2]$, 其中定义式右边三项分别是 $3 \times 3 \times 3$ 的 Nb 超胞中有一个间隙 H 原子的总能量, $3 \times 3 \times 3$ 的 Nb 超胞的总能量, 以及一个 H_2 分子在真空中的能量的一半. 从这个定义可以看出, 溶解能为负值时, H 容易溶解到金属晶格中, 同时, H 的溶解过程是放热过程. 计算结果表明, H 在 T 位和 O 位间隙的溶解能分别为 -0.38 eV/H 和 -0.09 eV/H . 实验测量的 H 在 Nb 中的溶解焓值为 $-0.38 \text{ eV/H}^{[15]}$, 我们的理论计算值和实验测量值符合得很好. 同时, 我们的计算值和文献 [8] 中计算的 -0.389 eV/H 基本一致. 负值的溶解能, 说明 H 很容易溶解到 Nb 金属中去, 间接说明 H 在 Nb 里面的溶解度比较高.

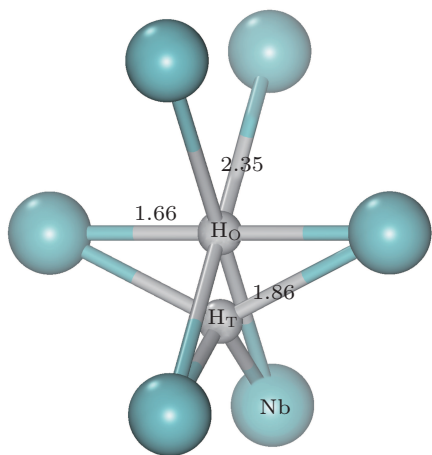


图 2 H 原子在体心立方 Nb 晶格中 T 位和 O 位的相对位置 (图中的数字是相应的键长值, 单位为 Å)

溶解能的计算结果同时表明 H 在 T 位比在 O 位能量更低, 结构更为稳定, H 溶解到 Nb 中, 主要占位为 T 位. 这一结论和早期利用弹性偶极子模型计算的结果一致^[16]. 在该模型中, 由于计算只考虑到了由于引入间隙杂质原子而产生的弹性应变能, 因而, 间隙的大小以及杂质原子的大小对溶解能的大小具有决定性影响. 为此, 我们分析了间隙 H 原子对局域晶格弛豫的影响. 图 2 给出了 H 在 T 位 (H_T) 和 O 位 (H_O) 时在晶格中的相对位置. 在晶格未弛豫之前, H_T 到四个最近邻 Nb 原子的距离为 1.86 Å ,

H_O 到最近的两个 Nb 的距离为 1.66 Å , 而到次近邻的 4 个 Nb 的距离为 2.35 Å (注意体心立方结构中的 O 位不是严格的八面体位). H 加入到晶格中弛豫之后, H_T 到最近邻四个 Nb 原子的距离为 1.94 Å , 原子弛豫使得 H 和 Nb 之间的键长拉升了 0.08 Å . H_O 到最近邻的两个 Nb 的键长为 1.86 Å , 比弛豫前的 1.66 Å 拉伸了 0.20 Å , 但到次近邻的四个 Nb 原子的距离变化很小, 只有 0.004 Å . 同时, 我们还计算了在弛豫之前 H_T 的溶解能为 -0.19 eV/H , 其绝对值为原子弛豫后溶解能 -0.38 eV/H 的一半. 对 H_O 的溶解能的类似计算, 弛豫前溶解能为正的 0.48 eV/H , 远远高于弛豫后的 -0.09 eV/H . 这些数据表明, 一方面溶解能和晶格弹性形变之间的联系非常紧密, 因此杨正举等人仅仅用弹性偶极子模型就能够得到 H 在 T 位比 O 位更为稳定的结论. 另一方面, 溶解能同时又不完全由晶格弹性形变决定. H_T 在未弛豫原子位置的时候, 其溶解能已经是负值 (-0.19 eV/H), 说明 H 很容易溶解到 Nb 的晶格中, 即使金属 Nb 原子完全固定在理想的格点上. 这一数据说明, 除了弹性形变外, H 原子引入晶格中, 同 Nb 的 d 电子之间有比较强的相互作用, 从而电子结构发生一定的变化, 进而影响到溶解能的变化也是不可忽略的.

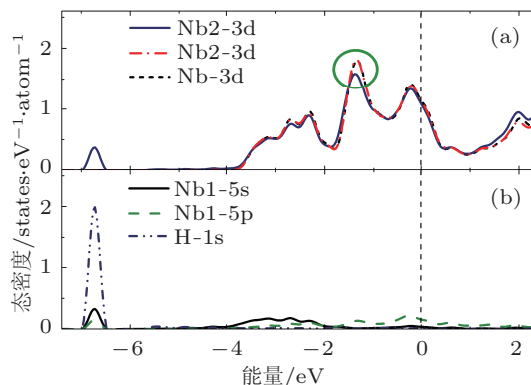


图 3 投影到 Nb 和 H 原子上的投影态密度 (Nb1 和 Nb2 分别为加入了 T 位 H 原子的晶胞中的离开 H 原子最近邻的和最远的原子, 而 Nb 代表了未加入 H 原子的晶胞中的一个 Nb 原子)

为了分析 H 放入晶格中对 Nb 金属电子结构的影响, 我们计算了 Nb 金属以及其在 T 位放置一个 H 原子后的电子结构, 并把电子态密度投影到了各个原子轨道上, 其结果如图 3(a) 所示. 图中 Nb 代表的是晶胞中没有加入 H 时的 Nb 的电子结构, 而 Nb1 代表的是 H 原子周围最近邻的 Nb 原子的电子结构, Nb2 代表的是晶胞中离开 H 距离最远的 Nb 原子的电子结构. 从图中可以看出, Nb-3d

和 Nb-3d 电子态密度几乎重合, 意味着加入的 H 原子对离开其距离比较远的 Nb 原子的电子结构影响很小, 其电子结构还保持和金属 Nb 中的电子结构几乎完全一致. 但是, Nb1 的 3d 电子态密度在 Fermi 能级下方 -6.7 eV 处产生了一个新的能态. 同时分析发现, H 的 1s 电子也正好处在了 Fermi 能级下方 -6.7 eV 处 (如图 3(b) 所示), 这意味着两者之间产生了强烈的相互作用, 并在 -6.7 eV 处形成了新的能态. 同时, 仔细比较 Nb1-3d 和 Nb-3d 的区别, 我们发现 Nb1-3d 电子在 -1.4 eV 处的峰强度比 Nb-3d 的峰强度稍低一些 (参看图中椭圆框圈起处), 表明 Nb1-3d 在该处有一小部分电子的能级下移到了 -6.7 eV 处, 并和 H-1s 电子成键作用.

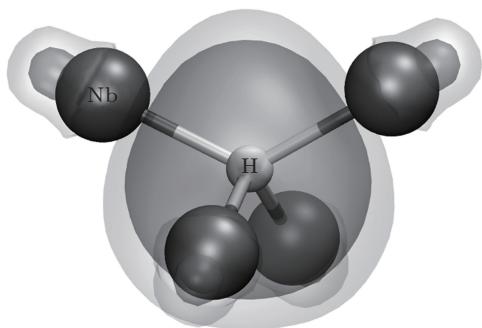


图 4 投影到能级为 -6.7 eV 附近的能带上的电荷密度 (图中大、小两种小球分别为 Nb 和 H 原子. 积分深色和浅色两种电荷分布等高线内部电荷密度分别得到大约 1.75 和 1.88e)

为了更为清楚的了解在 Fermi 能级下方 -6.7 eV 处能态的属性, 我们最好能够获得该能态的波函数空间分布. 在 VASP 中, 更简单的处理是计算该能级处能带的分解电荷密度 (band decomposed charge density), 计算结果如图 4 所示. 从图中可以看出, 该能态的电荷分布的主要部分集中在 H 原子周围并以 H 原子位置为中心呈不严格的球对称分布, 分布半径明显大于 Nb—H 的键长的一半, 说明 Nb1 中的 3d 电子不是转移给了 H 原子, 而是和 4 个最近邻的 Nb1 原子共有. 同时, 在沿着 Nb—H 键的方向上 Nb 原子的外部周围, 也分布了一小部分电荷, 从空间分布上看这部分电荷仅为 Nb 原子所有, 从电荷分布形状上看也和 d 轨道电子类似, 但又不是完全的 d 轨道形状. 其中的原因可能是这部分波函数除了具有 d 轨道属性外, 也具有少部分 Nb 的 5s 和 5p 轨道属性, 这一点从图 3(b) 投影到 Nb1 的 5s 和 5p 轨道上的态密度图中也能看出.

H 原子在金属 Nb 中具有非常好的透过率, 因

此, H 在 Nb 金属晶格中的扩散应该会比较容易. 为了分析 H 在 Nb 晶格中的扩散, 我们通过弹性能带 (nudged elastic band) 方法 [17], 优化了 H 原子在 Nb 中从一个 T 位迁移到最近邻的另一个 T 位的最佳迁移路径, 结果如图 5 所示, H 从一个 T 位到另一个 T 位是沿直线扩散的. 扩散所需要克服的能垒大约为 0.17 eV. 由这个扩散能垒, 我们大概可以估算出 H 在其中的扩散系数: 根据过渡态理论 [18], H 原子的跃迁率 Γ 为 $\Gamma = \nu_0 \exp(-E_a/k_B T)$, 其中 ν_0 为 H 离子的振动频率, 在固体中, 一般处在 10^{13} Hz 数量级 (我们就取 10^{13} Hz 来进行估算), E_a 扩散势垒, k_B 和 T 为波尔兹曼常数和绝对温度. 由跃迁率, 我们可以用 $D = \Gamma \times l^2$ 来计算扩散系数 [19], 其中 l 为每次跃迁的距离, 在两个最近邻的 T 位距离为 1 Å 左右. 由这些参数, 我们可以估算出, 在 773 K 的温度下 H 在 Nb 中的扩散系数大约为 7.8×10^{-9} m²/s, 这一估算结果和 500°C 温度下实验测量的 3.1×10^{-9} m²/s 基本相符合 [20].

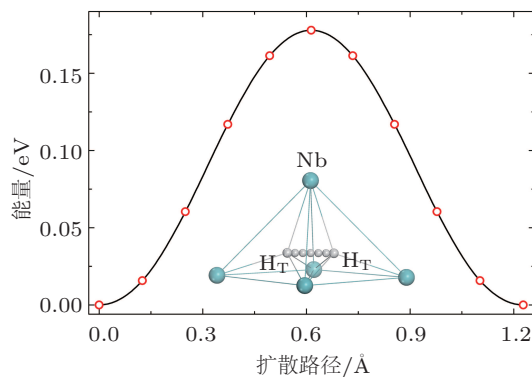


图 5 H 原子在 Nb 金属中的扩散路径以及扩散势垒曲线

4 结论

金属 Nb 薄膜是一种很好的 H 分离材料. 本文通过第一性原理计算研究了 Nb 作为 H 分离材料的基本物理特性. 首先, 我们优化了体相 Nb 金属的晶格常数大约为 3.323 Å. 然后, 我们发现 H 在晶格中的四面体间隙位比八面体间隙位更为稳定, 其主要原因是四面体间隙位能给 H 原子提供更大的空间. 电子结构计算结果表明, H 的 s 电子和 Nb 的 d 电子之间有很强的成键作用, 形成的成键态能级在 Fermi 能级以下 -6.7 eV 左右. 由于 Nb 的部分 d 电子能级变低, 导致 H 在 Nb 中的溶解能更低, 因此电子结构对溶解能也产生了重要影响.

最后, 通过弹性能带方法, 计算了 H 在 Nb 中的扩散势垒大约为 0.17 eV, 并以此估计了 H 在 Nb 中

的 500°C 下的扩散系数为 $7.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 与实验测量的 $3.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 大致相同.

-
- [1] Muradov N Z, Veziroglu T N 2005 *Int. J. Hydrogen Energy* **30** 225
 [2] Ockwig N W, Nenoff T M 2007 *Chem. Rev.* **107** 4078
 [3] Phair J W, Donelson R 2006 *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** 5657
 [4] Schober H R, Stoneham A M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2307
 [5] Lu G, Kaxiras E 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 155501
 [6] Liu Y L, Zhang Y, Zhou H B, Lu G H, Liu F, Luo G N 2009 *Phys. Rev. B* **79** 172103
 [7] Sundell P G, Wahnström G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 155901
 [8] Sundell P G, Wahnström G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 224301
 [9] Schober H R, Stoneham A M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2307
 [10] Blomqvist A, Pålsson G K, Araújo C M, Ahuja R, Hjörvarsson B 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 185901
 [11] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
 [12] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
 [13] Wang Y, Perdew J P 1991 *Phys. Rev. B* **44** 13298
 [14] Monkhorst H J, Pack J 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
 [15] Westlake D G, Miller J F 1979 *J. Less-Common Met.* **65** 139
 [16] Yand Z J 1966 *Acta Phys. Sin.* **22** 281 (in Chinese) [杨正举 1966 物理学报 **22** 281
 [17] Sheppard D, Terrell R, Henkelman G 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 134106
 [18] Vineyard G H 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **3** 121
 [19] Kutner R 1981 *Phys. Lett. A* **81** 239
 [20] Zhang G X, Yukawa H, Watanabe N, Saito Y, Fukaya H, Morinaga M, Nambu T, Matsumoto Y 2008 *Int. J. Hydrogen Energy* **33** 4419

First principles investigation of interaction between interstitials H atom and Nb metal*

Rao Jian-Ping¹⁾ Ouyang Chu-Ying^{2)†} Lei Min-Sheng²⁾ Jiang Feng-Yi¹⁾

1) (Institute of Materials Sciences and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029, China)

2) (Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(Received 11 May 2011; revised manuscript received 16 June 2011)

Abstract

Understanding of the interaction between Nb and interstitial H is helpful for using Nb metallic membrane as H₂ purification selective membrane. By first-principles calculations, the site occupation of H in the interstitials of the bcc Nb lattice is studied, and the relation between the site energy and the size of the interstitial is discussed. The interaction between interstitial H and Nb lattice is analyzed and the influence of the electronic structure on the interaction is discussed. The results show that in addition to the influence of the interstitial size on the H solution energy, strong bonding interaction between H-1s and Nb-3d is another important reason for the low H solution energy in Nb lattice. The H diffusion coefficient in Nb metal is evaluated and results show that it is approximately $7.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ at 500 °C, Which is in agreement with experimental observation.

Keywords: interstitials H atom, Nb metal, ab initio calculations

PACS: 71.55.Ak, 62.20.M-, 61.72.Yx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11064004), and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (Grant No. 2010GZW0028).

† E-mail: cyouyang@hotmail.com