V/Pd 界面氢吸附扩散行为的第一性原理研究*

张江林[1)2)] 王仲民[2)] 王殿辉[1)] 胡朝浩[1)]
王凤[1)] 甘伟江[2)] 林振琨[2)3)†]

1) (桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

2) (广西科学院高性能材料研究所, 南宁 530007)

3) (南宁职业技术学院, 南宁 530008)

(2023 年 2 月 1 日收到; 2023 年 5 月 12 日收到修改稿)

采用钒/钯 (V/Pd) 金属复合膜渗氢是从混合气体中分离氢气的一种有效实用方法. 为深入地了解催化 Pd 层与金属膜结合处的界面结构与吸氢/渗氢特性的关联性, 进而提升合金膜提纯氢气的能力, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理研究了 V/Pd 金属复合膜界面的氢吸附/扩散行为. 研究结果表明: 由于 V/Pd 界面的电荷密度随着 V/Pd 成键而增加, 导致氢原子 (H) 溶解能随着接近界面而增大, 在 V/Pd 界面附近具有最高的溶解能 (0.567 eV). 氢迁移能垒计算表明, 与 H 沿 V/Pd 界面水平扩散的最大能垒 (0.64 eV) 相比, H 垂直 V/Pd 界面能垒 (0.56 eV) 更小, 因而 H 倾向于垂直 V/Pd 界面进行迁移, 并由 Pd 层扩散到 V 基体一侧, 因 V/Pd 界面处 Pd 层的氢溶解能 (0.238 eV) 高于 V 膜侧 (–0.165 eV), H 将在界面的 V 膜侧积累, 易引起氢脆. V 基体掺杂 Pd/Fe 的计算表明, 与未掺杂的能垒 (0.56 eV) 相比, 掺杂 Pd/Fe 可明显地降低界面扩散路径中的最大能垒 (0.45 eV/0.54 eV), 利于氢的渗透扩散, 且掺杂界面能一定程度抑制 V 和催化 Pd 层的相互扩散, 提高复合膜的结构稳定性.

关键词: V/Pd 界面, 第一性原理, 氢渗透性能, 拉伸应变

PACS: 88.30.R–, 31.15.A–, 61.50.Ah, 82.65.+r **DOI:** 10.7498/aps.72.20230132

1 引 言

氢能是人类战略能源的发展方向, 氢气的分离提纯技术是氢能产业规模化应用的关键环节之一[1]. 钯及其合金 (如 Pd-Ag 合金) 具有较好的氢渗透和抗氢脆的综合性能, 是目前唯一实现工业应用的合金膜材料. 但由于钯源稀有以及成本高等原因限制了其规模化应用. 因此, 非钯或少钯的新型氢渗透合金成为研究的热点. 其中第 5 族 (V, Nb, Ta) 金属的研究尤引人关注[2–4]. 具有体心立方结构 (body centered cubic, BCC) 的第 5 族金属具有优良的氢扩散性能[5,6], 氢扩散速率比面心立方相 (face centered cubic, FCC) 的 Pd 以及其他金属晶体高出 1 个数量级以上, 其中 V 金属的氢扩散系数最高 ($> 3.0\times10^{-7}$ mol·m^{-1}·s^{-1}·Pa$^{-0.5}$, $T \geqslant 320$ ℃)[7]. 然而, V 直接用作膜材料仍存在一些问题, 如 V 表面的氧化[8] 以及在低温下的氢脆效应[9]. 在 V 膜材料上覆盖一层 Pd 或 Pd 合金, 是解决这些问题的有效方法, 氢气在镀 Pd 的 V, Nb 和 Ta 膜中可以获得更高的通量, 并且不容易受到氢脆影响[10]. Alimov 等[11] 发现, 氢气通过 100 mm 厚的 Pd-V-Pd 复合膜的流量在标准状况下达到了 2.4 mL/min. 其他研究表明, 由于存在弹性变形和界面能量, 具有界面的层状材料有利于改善界面的热力学性能

* 国家自然科学基金 (批准号: 51961010, 51901054) 和广西信息材料重点实验室开放基金 (批准号: 221009-K, 221011-K) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kunzl@163.com

和吸氢性能[12]. 然而, 在实际应用中常会提高膜的操作温度从而避免 V 膜在低温下的氢脆效应, 这会导致 Pd 层与 V 层的相互扩散, 加速膜的失效[13]. Ko 等[14] 通过第一性原理方法证实了晶界扩散是 V 层与 Pd 层的相互扩散机制. 本课题组采用第一性原理研究了 H 在 V(100) 表面和内部以及通过过渡金属元素 M (M = Mo, W, Pd 和 Ni) 掺杂对其热力学稳定性和氢渗透特性的影响[15,16]. 当前, V/Pd 界面研究多集中在实验方面, 相关界面氢吸附扩散的机理研究还不够深入.

本文拟建立合理的 V/Pd 界面模型, 开展氢在 V/Pd 界面氢吸附和扩散特性的第一性原理计算分析, 以期揭示 V/Pd 界面的相互作用及其对氢吸附扩散的影响和作用机制, 为合理设计和改善 V/Pd 储氢材料性能提供理论指导.

2 计算方法

本文第一性原理计算使用 VASP 软件包[17,18]. 计算的过程中, 交换关联函数采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 修正的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 函数[19] 所描述, 投影增强波 (projector augmented wave, PAW) 方法[20] 被用来处理原子核-电子相互作用, k 点网格采样分辨率为 $2\pi \times 0.025$ Å^{-1} (1 Å = 10^{-10} m). 所有计算均采用了 350 eV 的动能截止能量, 能量和力的自洽收敛阈值分别设定为 0.01 meV 和 0.02 eV/Å, 并采用一阶 Methfessel-Paxton 函数处理费米面附近的电子占据情况. 计算出的 BCC 相的 V 与 FCC 相的 Pd 的晶格常数为 2.99 Å和 3.94 Å, 与先前的计算结果一致[21]. 为了寻找 H 原子的最小扩散路径和过渡态, 采用了爬行图像微动弹性带 (CI-NEB) 方法来计算优化后的初始和最终位置之间的 H 扩散能垒[22,23].

3 结果与讨论

3.1 V/Pd 界面模型构建及稳定性

基于相关研究报道[24,25], 考虑到 V(3.03 Å BCC) 和 Pd(3.89 Å FCC) 晶格常数失配度较大, 本文选择了常见的 V(110) 与 Pd(111) 面沿着 c 方向进行堆叠来模拟 V/Pd 界面模型. 为了模型的合理性并节约计算资源, 计算了 V(110) 和 Pd(111) 表面的表面能, 用以确定原子层数. 表面能定义为表面原子和块体材料中的原子的自由能之差[26]:

$$\gamma_{\rm s} = (E_{\rm slab} - nu)/(2A), \tag{1}$$

其中 $\gamma_{\rm s}$ 是表面能, $E_{\rm slab}$ 是表面模型的总能量, u 是块体材料中原子的化学势, n 是表面模型中原子的数量, A 是相应的表面积. 为了避免周期性对表面结构模型影响, 在模型 c 轴方向添加了一个 15 Å 的真空层. 如图 1 所示, V(110) 面和 Pd(111) 面每两层和三层为一个周期. 如表 1 所列, 随着层数的增加, V(110) 面和 Pd(111) 表面能均逐渐稳定, 因此采用了 6 层 V 和 Pd 组成的界面模型.

通过旋转 V(110) 面使得其与 Pd(111) 面结合, 界面失配度小于 5%. 如图 1 所示, V(110) 有 A 和 B 两种表面, Pd(111) 有 A', B'和 C'三种表面, 所以两者共有 AA', AB', AC', BA', BB', BC' 六种不同的组合模型.

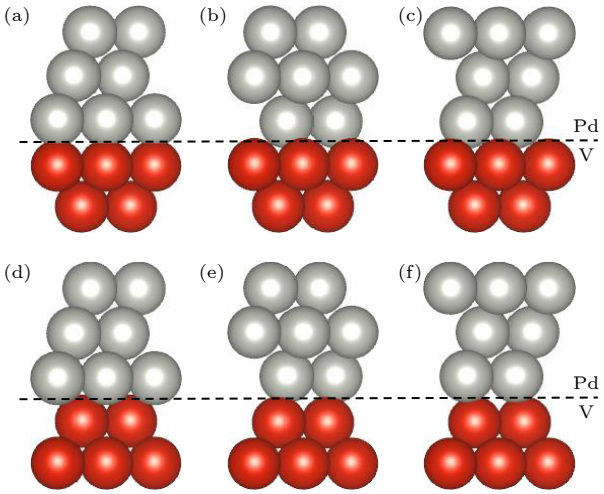

图 1 V(110) 面与 Pd(111) 面的 6 种组合模型 (Pd 原子为银白色, V 原子为红色) (a) AA'; (b) AB'; (c) AC'; (d) BA'; (e) BB'; (f) BC'

Fig. 1. Six combined models of V(110) plane and Pd(111) plane (Pd atoms are silvery white and V atoms are red): (a) AA'; (b) AB'; (c) AC'; (d) BA'; (e) BB'; (f) BC'.

表 1 不同厚度的 V(110) 面表面能

Table 1. Surface energy of V(110) surface with different thickness.

Number of atomic layers of V (Pd)	Surface energy/(J·m^{-2})	
	V(110)	Pd(111)
2(3)	2.42	1.434
4(6)	2.36	1.363
6(9)	2.37	1.361
8(12)	2.35	1.362
10(15)	2.34	1.361

为了确定最稳定的结构和合适的界面距离, 采用了 UBER (universal binding energy relation) 方法[27], 计算了 6 种结合模式在不同界面距离的理想黏附功, 理想黏附功通常被用来定义将单位面积的界面结构分离成单独的表面结构所需要的能量[28]. 理想条件下忽略了结构的塑性变形和原子的扩散. 可以由界面体系和孤立界面的能量差计算:

$$W_{\rm ad} = (E_{\rm a} + E_{\rm b} - E_{\rm a/b})/(2A), \tag{2}$$

其中 $E_{\rm a}$ 和 $E_{\rm b}$ 表示组成界面结构的两个独立表面的总能量; $E_{\rm a/b}$ 表示界面结构的总能量, A 表示界面面积. 图 2 显示了 V(110) 和 Pd(111) 表面的黏附力与分离度的关系. AB'堆积界面在 2.18 Å时的 $W_{\rm ad}$ 最大, 其次是 AA'和 BC'. 因此, 在进一步研究中采用了 AB'耦合模型. 在模拟界面时, 固定了 V(110) 面底部两层和 Pd(111) 面顶部两层, 并在模型 c 轴方向添加了一个 15 Å的真空层.

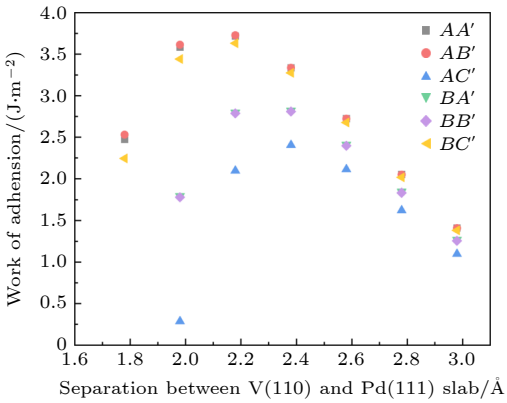

图 2 V(110)/Pd(111) 界面的理想黏附功随着 V 和 Pd 原子层之间的分离的变化

Fig. 2. Change of ideal adhesion work of V(110)/Pd(111) interface with the separation between V and Pd layers.

界面模型两侧 (V 侧, Pd 侧) 中的块体、表面中部和界面三个不同区域的局域态密度 (LDOS) 分别标记 (V1, Pd1), (V2, Pd2) 和 (V3, Pd3), 结构如图 3 所示. V 和 Pd 都表现出明显的金属特性, 界面处 V 原子和 Pd 原子的局域态密度在–6—0 eV 的能量范围内具有相似峰形, V3 的 s 轨道与 Pd3 的 d 轨道存在明显的共振峰形, 体现了界面处 V 和 Pd 原子的 1 s—9 d 轨道杂化作用. 另一方面, 如图 4 的界面电子局域函数图所示, 上限值 1 表示电子完全局域化, 而 0 表示电子完全离域化[29]. V 原子和 Pd 原子之间的电子局域函数值约为 0.3, 说明界面处 V-Pd 之间电子表现为离域特性, 复合金属键的性质, V 和 Pd 之间有较强的键合作用.

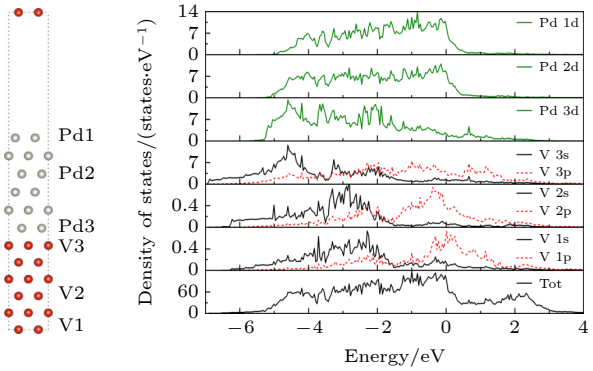

图 3 V/Pd 界面模型和相应的局域态密度

Fig. 3. V/Pd interface model and the corresponding local density of states.

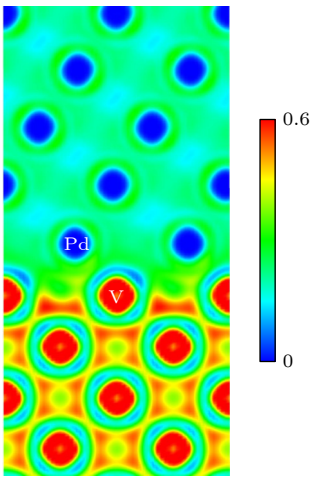

图 4 V/Pd 界面电子局域化函数图

Fig. 4. Electronic localization function diagram of V/Pd interface.

3.2 氢原子在 V/Pd 界面的溶解与扩散

为解析 V/Pd 界面氢原子的渗透行为, 首先研究了 H 在界面附近的溶解和扩散情况, H 溶解能计算公式为

$$E_{\rm sol} = E_{\rm tot} - E_{\rm V/Pd} - E_{\rm H}, \tag{3}$$

其中 $E_{\rm tot}$ 是包含 H 原子在内 V/Pd 界面的总能量; $E_{\rm V/Pd}$ 是不含 H 原子界面的能量; $E_{\rm H}$ 是 H_2 分子能量的一半. 氢溶解位置及其对应的氢溶解能如图 5(a) 和图 6 所示. H 在 V/Pd 界面溶解的可能位点有八面体位、四面体位以及伪八面体位置, 如图 5(b)—(d) 所示. 计算发现最初放置在伪八面体位点之间的 H 在松弛后移动到四面体位点, 这表明 H 不能被困在伪八面体位点. 由于界面的拉伸应变, V 层的层间距发生了收缩, Pd 层的层间距发生了拉伸. 在 Pd 层内, H 的溶解与 Pd 块体中的氢

溶解相似, H 更倾向于占据八面体位点, H 原子位于界面附近时也是如此. 远离界面时, H 在四面体位置的氢溶解能为–0.030 eV, 在八面体位置 S2 的氢溶解能为–0.077 eV, 比 H 在 Pd 中的溶解能要小[30]. 当界面 Pd 侧中的 H 靠近界面时, H 的溶解能逐渐变大并变为正, 这与拉伸应变降低 Pd 中 H 的间隙形成能的效果相反[31], 这将在第 3 节详细讨论. 先期研究证实, H 更倾向位于 V-BCC 相晶体结构中的四面体位点, 其溶解能约为–0.37 eV[21], 在界面区域的 H 溶解能量在远离界面时逐渐接近 H 在 V 块体中的溶解能. 值得注意的是, H 在界面的溶解能都为正数, 从能量角度来看, 界面处不利于 H 的占据. 此外, 从图 6 的计算预测可以看出, 由于界面处 Pd 侧的 H 溶解能均比在 V 侧的高, H 将在界面的 V 侧积累.

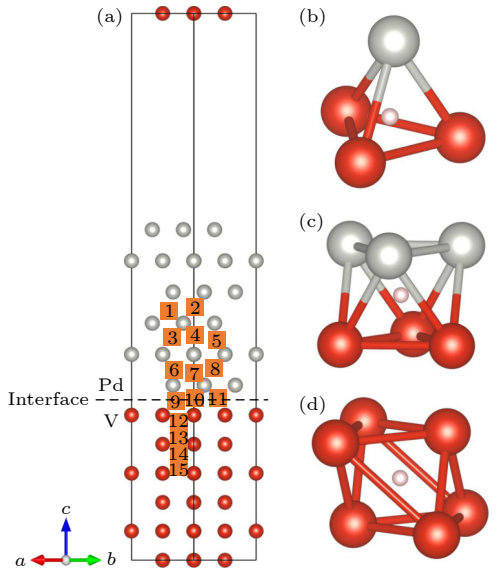

图 5 (a) V/Pd 界面模型, 其中方块表示 H 原子溶解的间隙位; (b) 四面体位置; (c) 八面体位置; (d) 伪八面体位置

Fig. 5. (a) V/Pd interface model, where the square represents the interstitial position of H atom dissolution; (b) tetrahedron position; (c) octahedron position; (d) pseudo octahedron position.

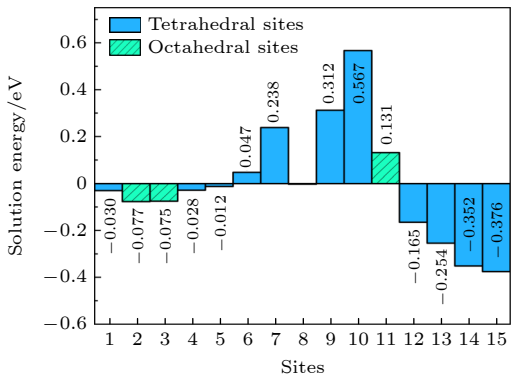

图 6 界面中不同位置上的氢溶解能

Fig. 6. Hydrogen dissolution energy at different positions in the interface.

H 的扩散势垒是评估 H 扩散特性的关键, 结合溶解能和缺陷/杂质的相互作用, 可预测材料中的 H 是否形成团簇造成氢脆[32]. 在计算 V/Pd 层块界面附近的 H 迁移能时, 研究了 H 在界面附近两种不同的扩散路径, 其中一条是垂直于 V/Pd 界面的扩散路径 (图 7), 即 S1→S2→S3→S4→S5→S6. H 原子由 S1 跳跃到 S2 的能垒为 0.14 eV, 这与块体 Pd 中的迁移能垒 (0.15 eV) 相似. 在从 Pd 层到 V 层的扩散路径上, S2→S3 的 H 迁移能垒明显增加到 0.56 eV, 然而, S3 到 S4 跳跃的能垒只有 0.11 eV. 这些结果表明, 与体内的 Pd 原子不同, 界面处的 Pd 原子似乎对 H 有更大的排斥力, 这将在下文讨论. 越过 V-Pd 界面进入 V 原子层后, H 在 V(110) 的扩散更倾向于从当前四面体位到邻近四面体位, 这与 H 在金属 V 中的体扩散途径类似. 从 S4 到 S5, H 的激活屏障为 0.09 eV. 当 H 从 S5 到 S6 继续向 V 层深处移动时, 由于 H 经过了一条棱边, 迁移的活化能垒升高至 0.17 eV, 同样接近 H 原子在 V 块体中扩散的势垒 (0.165 eV)[15,21].

除了垂直于 V/Pd 界面的 H 迁移途径外, 还研究了界面上 H 的平行扩散. 图 8 展示了 H 在 V/Pd 界面的两个最近的稳定八面体之间的迁移途径和扩散势垒. 如图 8(a) 所示, 由于 H 在伪八面体位置不稳定, 所以 H 沿着八面体→四面体→八面体的路径迁移. H 在八面体→四面体→八面体路径扩散有两种不同的路径, 路径 I : A→C→B, 最大迁移能垒为 0.64 eV; 路径 II: A→D→B, 最高迁移能垒为 0.44 eV(图 8(b)). 总之, 在平行于界面的 H 扩散必须克服 0.64 eV 或 0.44 eV 的能量障碍, 而 H 是否向 Pd 界面移动决定了不同的迁移能量屏障. 综上所述, 从迁移能量角度分析, 与 V/Pd 界面的平行扩散相比, H 在 V/Pd 界面的扩散更倾向沿垂直方向迁移, 并从 Pd 层扩散到 V 基体中, 而不是从界面的 V 侧扩散到 Pd 层. 计算结果也表明, H 从界面的 Pd 侧到 V 侧的低扩散势垒将起到促进 H 进入 V 的作用, 从而强化 V-Pd 复合薄膜的扩散性能, 并促进 V 中 H 团簇的形成.

为探究 H 原子在 V/Pd 界面附近不同位置时的成键机制, 计算了 H 在界面的电荷密度. 图 9(a)—(d) 显示了 V/Pd 界面的电荷密度 (e/Bohr^3) 分布.

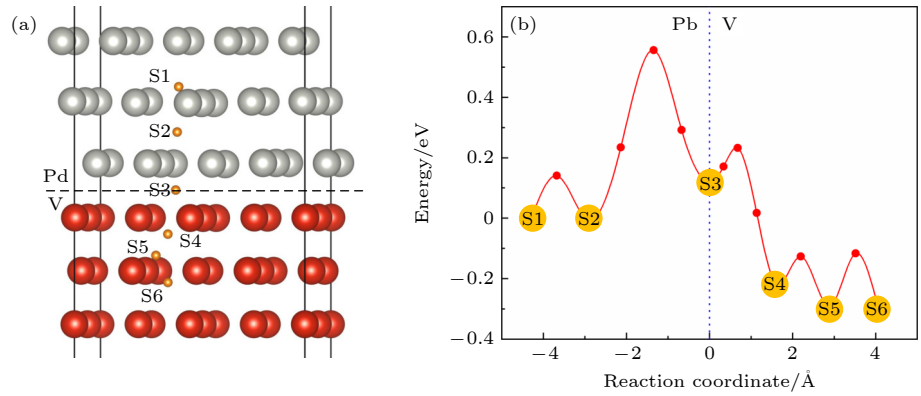

图 7 H 垂直通过 V/Pd 界面的迁移能量

Fig. 7. Migration energy of H passing through V/Pd interface vertically.

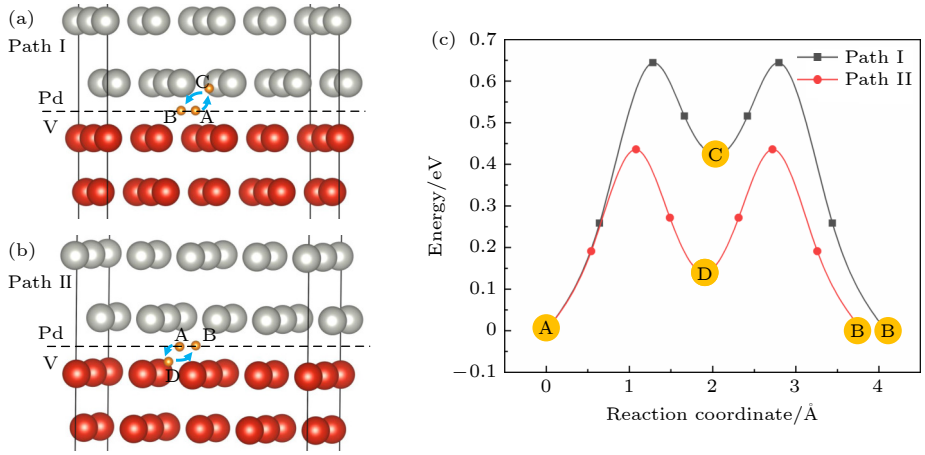

图 8 水平通过 V/Pd 界面的迁移能量

Fig. 8. Migration energy through V/Pd interface horizontally.

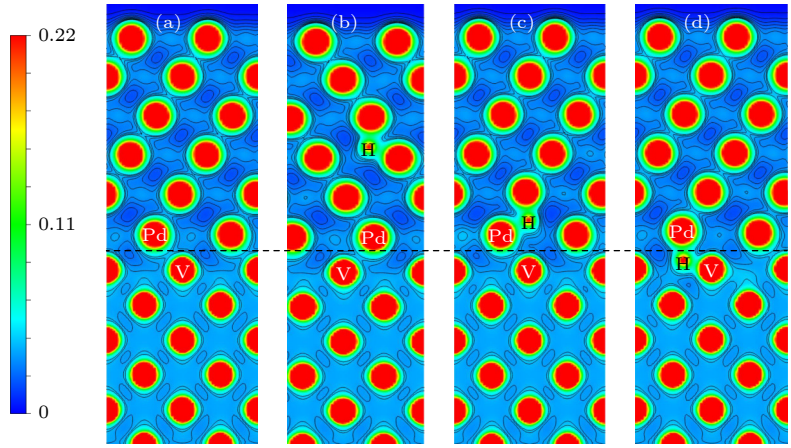

图 9 V/Pd 界面的电荷密度 (a) 没有 H 原子的界面电荷密度图; (b)—(d) 分别为 H 原子在图 5(a) 中 1, 7, 9 位置的电荷密度图

Fig. 9. Charge density at V/Pd interface: (a) Interface charge density map without H atom; (b)–(d) the charge density maps of H atoms at positions 1, 7, and 9 in Fig. 5 (a), respectively.

其中, 图 9(a) 为没有 H 原子的界面电荷密度图, 图 9(b)—(d) 分别为 H 原子在图 5(a) 中 1, 7, 9 位置的电荷密度图. 在物理学中, 金属中的氢溶解能可以通过氢在均匀电子气中的溶解能近似理解, H 的溶解能量随着电荷密度的增加而减少, 直到在最佳电子密度 2.67×10^{-3} e/Bohr^3 时达到最小值, 然后随着电荷密度的进一步增加而增加[33]. 如图 9 所示, V/Pd 界面两侧的电荷密度均高于 H 溶解的

最佳电荷密度. 同时, 除了因为晶格匹配导致的电荷增加外, 界面 V 原子与 Pd 原子的成键导致界面附近 H 间隙位点的电荷密度进一步增加, 因此, H 在 V/Pd 界面附近具有最高的溶解能.

3.3 V 基体掺杂对 V/Pd 界面渗氢性能的影响

掺杂是改善 V 金属抗氢脆性能的一种有效方法. 而最近的研究表明, 元素掺杂也可抑制 V 和 Pd 的相互扩散, 提高合金膜的氢渗透性能[34]. Pd, Fe 掺杂对 V/Pd 界面 H 迁移能量的影响见图 10, Pd 掺杂的 S2→S3 的能垒为 0.45 eV, 比纯 V/Pd 界面 (0.56 eV) 降低了 0.11 eV, S3→S4 的能垒为 0.34 eV, 比纯 V/Pd 界面 (0.11 eV) 增加了 0.23 eV. Fe 掺杂的 S2→S3 的能垒为 0.54 eV, S3→S4 的能垒为 0.17 eV. 如图 11 所示, Fe 掺杂 V 基体后, Pd 原子向 V 基体空位扩散的势垒增加为 0.48 eV, 同时, 在 Pd 掺杂 V 基体后, Pd 原子向 V 基体空位扩散的势垒增加为 0.39 eV, 表明 Fe 和 Pd 掺杂后可以抑制 Pd原子的扩散.

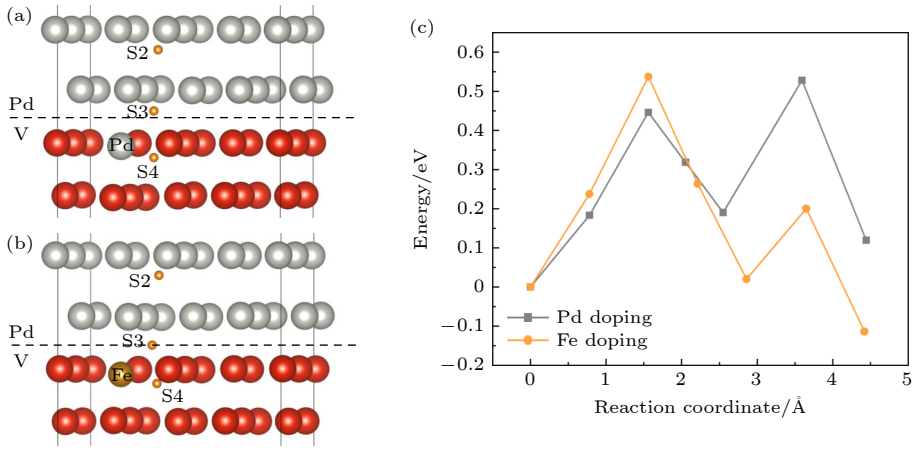

图 10 (a) H 在 Pd 掺杂界面的垂直扩散; (b) H 在 Fe 掺杂界面的垂直扩散; (c) H 垂直通过掺杂界面的迁移能量

Fig. 10. (a) Vertical diffusion of H at the Pd doping interface; (b) vertical diffusion of H at the Fe doping interface; (c) migration energy of H through the doping interface vertically.

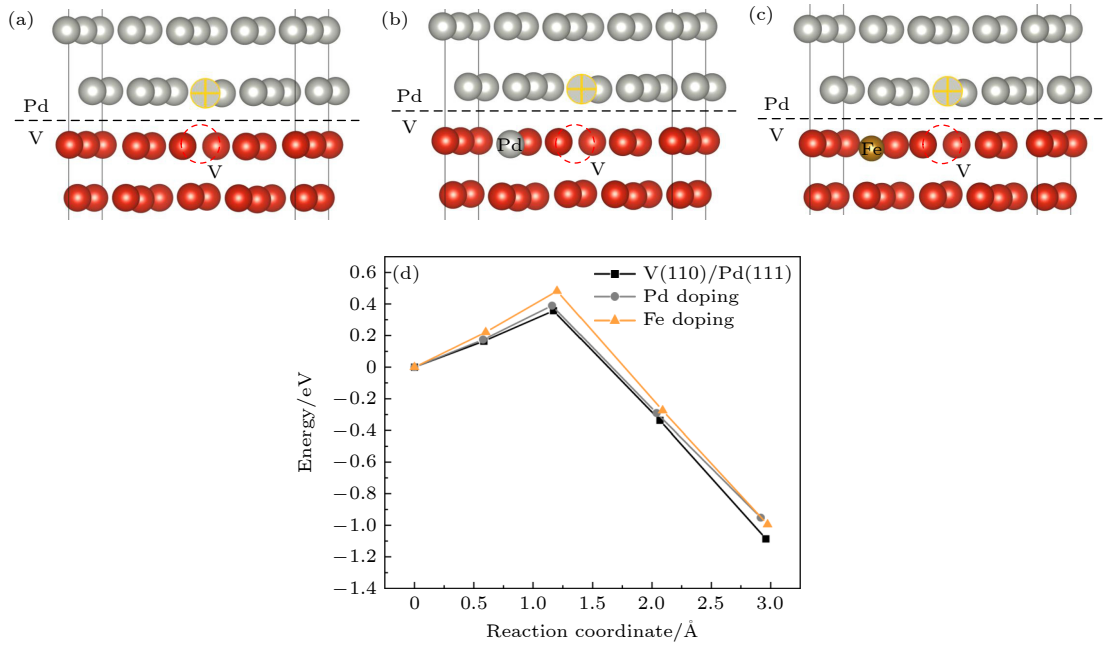

图 11 (a) Pd 向 V 空位的扩散; (b) Pd 向 Pd 掺杂界面中 V 空位的扩散; (c) Pd 向 Fe 掺杂界面中 V 空位的扩散; (d) Pd 向 V 空位的扩散能垒

Fig. 11. (a) Diffusion of Pd to V vacancy; (b) diffusion of Pd to V vacancy in Pd doped interface; (c) diffusion of Pd to V vacancy in Fe doped interface; (d) diffusion energy barrier of Pd to V vacancy.

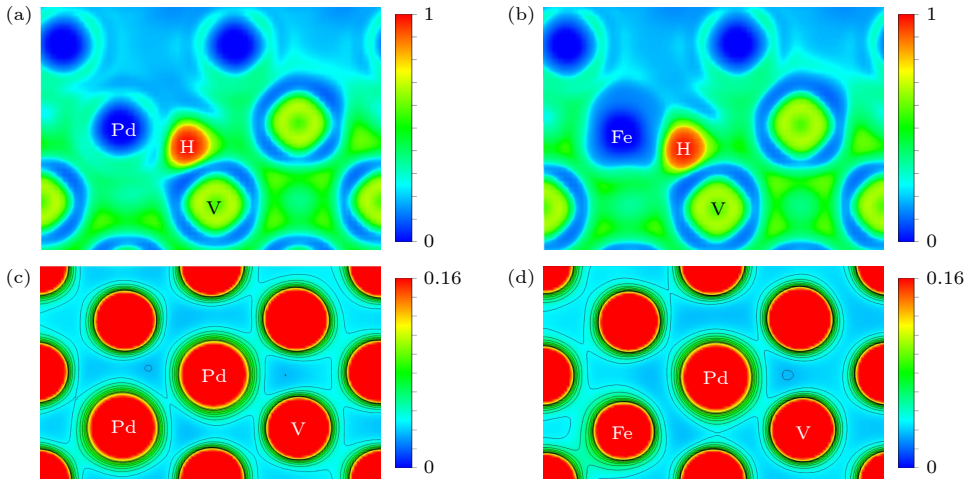

图 12 (a) H 在 Pd 掺杂界面 S4 位置的电子局域函数图; (b) H 在 Fe 掺杂界面 S4 位置的电子局域函数图; (c) Pd 在 Pd 掺杂 V 基体空位的电荷密度图; (d) Pd 在 Fe 掺杂 V 基体空位的电荷密度图

Fig. 12. (a) Electronic local function diagram of H at S4 position of Pd doping interface; (b) electronic local function diagram of H at S4 position of Fe doping interface; (c) charge density diagram of Pd in Pd-doped V matrix vacancies; (d) charge density diagram of Pd in Fe-doped V matrix vacancies.

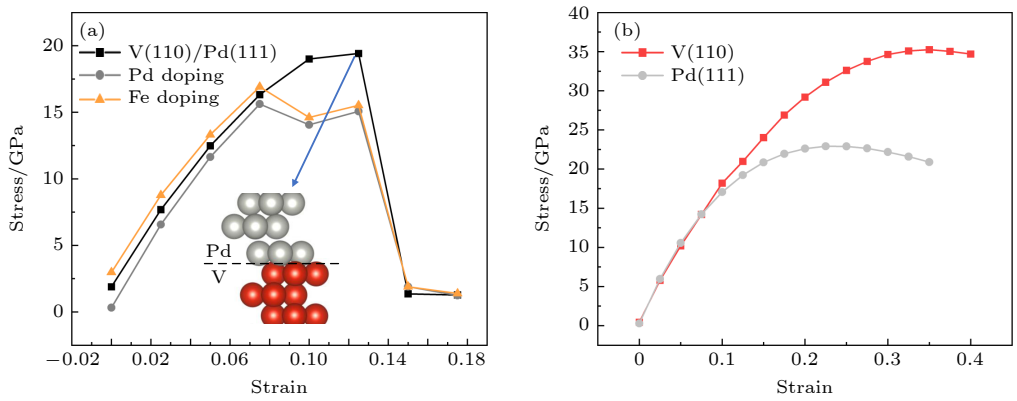

图 13 (a) 界面拉应力随应变的变化; (b) V(110) 面与 Pd(111) 面的拉应力随应变的变化

Fig. 13. (a) Change of interface tensile stress with strain; (b) change of tensile stress with strain on V(110) plane and Pd(111) plane.

图 12(a) 和图 12(b) 显示了 H 在 S4 位置的电子局域函数图, Pd—H 键的长度为 1.79 Å, Fe—H 键的长度为 1.67 Å, H 原子和金属原子之间的电子局域函数值约为 0.5, 表明 V/Fe/Pd—H 键由金属键和共价键混合而成. 在图 10 中, Pd 对 H 的相互作用使得 H 远离了 Pd 原子, 相较于 Fe 掺杂, S2→S3 的扩散路径缩短, 扩散能垒降低, S3→S4 的扩散路径增加, 扩散能垒增加. 同时, 原子半径较小的 Fe 原子掺杂增大了扩散间隙, 使得 H 原子能更容易地从 S3→S4 扩散[14]. 图 12(c) 和图 12(d) 为 Pd 原子扩散最终位置的电荷密度图, 可知 Pd 原子更偏向与 V 原子成键, 而不是与 Pd 原子或 Fe 原子成键, 因为 Pd 原子和 V 原子的电负性相差最大, 因此 Pd/Fe 掺杂可以抑制 Pd 原子向 V 基体的扩散.

为了探究掺杂对 V/Pd 界面力学性能的影响, 采用第一性原理拉伸对 V/Pd 复合界面进行拉伸测试. 如图 13(a) 所示, 无掺杂的界面拉伸应变率为 12.5% 时, 达到了弹性强度的极限 19.41 GPa. 此时, 拉伸模型中原子重新排列, 完成第一次变形过程, 即弹性变形阶段结束, 之后继续拉伸, 模型开始弹塑性变形过程, 逐渐失去抵抗变形能力. Fe 与 Pd 掺杂后界面的最大拉应力均略微下降, 分别为 15.52 GPa 和 15.07 GPa. 同时, 在观察模型拉伸断裂面时, 发现断裂位置均为界面处与 V 结合的 Pd 原子层, 为此, 对 V(110) 与 Pd(111) 方向

进行了拉伸测试, 发现 Pd(111) 的弹性强度极限 (22.90 GPa) 明显低于 V(110) 的 35.25 GPa. 此外, 可能由于界面处 V 原子层与 Pd 原子层的成键, 增加了界面周围的电荷密度, 形成了一个电荷密度浓密的区域, 加强了界面强度, 但这也影响了界面附近 Pd 原子层之间的强度, 降低了界面 Pd 原子层的理论拉伸强度. 以上结果表明在制备 V/Pd 复合薄膜时, 应特别注意 V 基体的表面状态并做合适的处理, 如基体的预热等.

4 结 论

本文采用第一性原理计算分析了 H 在 V/Pd 界面的吸附和扩散行为, 得到的主要结论如下. 1) 采用常见的 V(110) 与 Pd(111) 面沿着 c 方向进行堆叠来构建 V/Pd 界面模型, 结合表面能和界面失配度, 选取 AB'组合, V(Pd) 原子层数为 6 的界面模型. 2) 态密度和电荷密度分析证实, 界面处 V 与 Pd 原子有很强的键合作用, H 在界面的溶解能最高, 而在远离界面的溶解能逐渐接近 H 在 V 或 Pd 块体中的溶解能值. 3) 氢原子迁移能垒计算表明, 与平行 V/Pd 界面扩散相比, H 倾向于垂直 V/Pd 界面进行迁移, 并扩散到 V 膜一侧. 此外, 因 V/Pd 界面处 Pd 层的氢溶解能高于 V 膜侧, H 将在界面的 V 膜侧积累, 易引起氢脆. 4) V 基体表面掺杂 Pd 和 Fe 的计算表明, 虽然 Fe 与 Pd 掺杂后界面的最大拉应力均略微下降, 但是掺杂可明显降低界面垂直扩散路径中的最大能垒, 利于氢的渗透扩散, 并且能一定程度抑制 V 基体和 Pd 催化层的相互扩散, 提高复合膜结构和性能. 上述计算结果可为 V/Pd 复合膜的设计与制备提供理论指导.

参考文献

[1] Li Q, Garcia-Muelas R, Lopez N 2018 *Nat. Commun.* **9** 526
[2] Kim T, Song Y, Kang J, Kim S K, Kim S 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 24817
[3] Agnolin S, Melendez J, Di Felice L, Gallucci F 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 28505
[4] Park S B, Nam G H, Park Y I 2022 *Thin Solid Films* **757** 139391
[5] Dolan M D 2010 *J. Membr. Sci.* **362** 12
[6] Kozhakhmetov S, Sidorov N, Piven V, Sipatov I, Gabis I, Arinov B 2015 *J. Alloys Compd.* **645** S36
[7] Dolan M D, Viano D M, Langley M J, Lamb K E 2018 *J. Membr. Sci.* **549** 306
[8] Zhang S, Zhang Z, Li J, Tu R, Shen Q, Wang C, Luo G, Zhang L 2020 *J. Wuhan Univ. Technol.* **35** 879
[9] Ko W S, Jeon J B, Shim J H, Lee B J 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 13583
[10] Fasolin S, Barison S, Agresti F, Battiston S, Fiameni S, Isopi J, Armelao L 2022 *Membranes (Basel, Switz.)* **12** 16
[11] Alimov V N, Busnyuk A O, Notkin M E, Livshits A I 2014 *J. Membr. Sci.* **457** 103
[12] Dai J H, Xie R W, Chen Y Y, Song Y 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 16594
[13] Il Jeon S, Park J H, Magnone E, Lee Y T, Fleury E 2012 *Curr. Appl. Phys.* **12** 394
[14] Ko W S, Oh J Y, Shim J H, Suh J Y, Yoon W Y, Lee B J 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 12031
[15] Qin J Y, Wang Z M, Wang D H, Wang F, Yan X F, Zhong Y, Hu C H, Zhou H Y 2019 *J. Alloys Compd.* **805** 747
[16] Qin J Y, Hao C Y, Wang D H, Wang F, Yan X F, Zhong Y, Wang Z M, Hu C H, Wang X T 2020 *J. Adv. Res.* **21** 25
[17] Mills G, Jonsson H, Schenter G K 1995 *Surf. Sci.* **324** 305
[18] Henkelman G, Jonsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
[19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
[20] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
[21] Qin J Y, Liu Z G, Zhao W, Wang D A H, Zhang Y L, Zhong Y, Zhang X H, Wang Z M, Hu C H, Liu J W 2021 *Materials* **14** 12
[22] Mills G, Schenter G K, Makarov D E, Jonsson H 1997 *Chem. Phys. Lett.* **278** 91
[23] Mills G, Jonsson H 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1124
[24] Chen J F, Hu L, Tang T 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 7468
[25] Castleton C W M, Hoglund A, Gothelid M, Qian M C, Mirbt S 2013 *Phys. Rev. B* **88** 7
[26] Zhang H L, Wang J J, Huang W J, Wang L Q, Lu Z B 2022 *Surf. Interfaces* **30** 10
[27] Rose J H, Ferrante J, Smith J R 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 675
[28] Jin N, Yang Y Q, Li J, Luo X, Huang B, Sun Q, Guo P F 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 11
[29] Lu T, Chen Q X 2018 *Acta Phys. Chim. Sin.* **34** 503
[30] Wang J W, Song M, He Y H, Gong H R 2016 *J. Membr. Sci.* **503** 124
[31] Kang S G, Coulter K E, Gade S K, Way J D, Sholl D S 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 3040
[32] Yang L, Wirth B D 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 12
[33] Puska M J, Nieminen R M, Manninen M 1981 *Phys. Rev. B* **24** 3037
[34] Ko W S, Shim J H, Jung W S, Lee B J 2016 *J. Membr. Sci.* **497** 270

First principles study of V/Pd interface interactions and their hydrogen absorption properties*

Zhang Jiang-Lin [1)2)] Wang Zhong-Min [2)] Wang Dian-Hui [1)] Hu Chao-Hao [1)]
Wang Feng [1)] Gan Wei-Jiang [2)] Lin Zhen-Kun [2)3)†]

1) (*School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin* 541004, *China*)

2) (*Institute of High Performance Materials, Guangxi Academy of Sciences, Nanning* 530007, *China*)

3) (*Nanning Vocational and Technical College, Nanning* 530008, *China*)

(Received 1 February 2023; revised manuscript received 12 May 2023)

Abstract

Hydrogen permeation through vanadium/palladium (V/Pd) metal composite membranes is an effective and practical method of separating hydrogen from gas mixtures. In order to gain an insight into the relation between the interfacial structure and hydrogen adsorption/diffusion properties of the catalytic Pd layer bonded to the metal membrane, and then improve the ability of the alloy membrane to purify hydrogen, the first principle based on the density functional theory is used to study the hydrogen adsorption/diffusion behavior at the V/Pd metal composite membrane interface. The results show that because the charge density at the V/Pd interface increases with the V/Pd bonding increasing, the dissolution energy of hydrogen atom (H) increases with it approaching to the interface, and it has the highest dissolution energy near the V/Pd interface (0.567 eV). Hydrogen migration energy barrier calculations show that compared with the maximum energy barrier for horizontal diffusion of H along the V/Pd interface (0.64 eV), the H vertical V/Pd interface energy barrier (0.56 eV) is small, thus H tends to migrate vertically V/Pd interface and diffuse from the Pd layer to the V substrate side. As the hydrogen solvation energy of the Pd layer at the V/Pd interface (0.238 eV) is higher than that on the V membrane side (–0.165 eV), H will gather on the V film side of the interface, which is easy to cause hydrogen to be embrittled. Calculations of Pd/Fe doping of the V matrix show that comparing with the undoped energy barrier (0.56 eV), Pd/Fe doping can significantly reduce the maximum energy barrier (0.45 eV/0.54 eV) in the diffusion path of the interface, which is favorable for hydrogen permeation and diffusion. And the doped interface can inhibit the interdiffusion of V layer and catalytic Pd layer to a certain extent, which improves the structural stability of the composite film.

Keywords: V/Pd interface, first principle, hydrogen permeation characteristics, mechanical property

PACS: 88.30.R–, 31.15.A–, 61.50.Ah, 82.65.+r **DOI:** 10.7498/aps.72.20230132

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51961010, 51901054) and the Open Fund of Guangxi Key Laboratory of Information Materials, China (Grant Nos. 221009-K, 221011-K).

† Corresponding author. E-mail: kunzl@163.com

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

V/Pd界面氢吸附扩散行为的第一性原理研究

张江林　王仲民　王殿辉　胡朝浩　王凤　甘伟江　林振琨

First principles study of V/Pd interface interactions and their hydrogen absorption properties

Zhang Jiang-Lin　Wang Zhong-Min　Wang Dian-Hui　Hu Chao-Hao　Wang Feng　Gan Wei-Jiang　Lin Zhen-Kun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 72, 168801 (2023)　DOI: 10.7498/aps.72.20230132
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.72.20230132
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn
