

**КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ДИССОЦИАЦИИ ЧАСТИЦ  $\text{CH}_x$   
НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ  $\text{Ni}_{20-x}\text{Fe}_x$**

*С.И. Морозов, Г.П. Вяткин*

Работа посвящена компьютерному моделированию диссоциации молекул метана на поверхности сплавов  $\text{Ni}_{20-x}\text{Fe}_x$  первопринципными методами. Рассчитаны энергетически выгодные места адсорбции фрагментов молекул метана на поверхности сплавов, проанализированы процессы релаксации поверхности, определены энергетические барьеры диссоциации фрагментов.

Ключевые слова: моделирование, первопринципные методы, поверхность, метан, релаксация, никель, железо.

Твердооксидные топливные элементы ТОТЭ (Solid oxide fuel cell SOFCs) рассматриваются в качестве перспективной технологии производства электроэнергии из-за ряда существенных преимуществ [1–2]. Они генерируют электричество при окислении топлива посредством электрохимических реакций вместо малоэффективных процессов горения, не загрязняют окружающую среду из-за низких уровней выброса  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ , обеспечивают высокую надежность, модульность, большую эффективность, которая не ограничивается циклом Карно. Тихие, свободные от вибраций ТОТЭ исключают шум, который обычно свойствен традиционным системам генерации энергии. Так как ТОТЭ работают при высоких температурах (в районе  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), близким к температурам парового риформинга, то они могут использовать побочное тепло для внутреннего риформинга, что исключает необходимость во внешней дорогой системе. ТОТЭ имеют широкую адаптивность к топливу и могут работать на различном горючем топливе, таком как водород, монооксид углерода, аммиак, углеводороды и их сочетания. Герметичные ТОТЭ, работающие под большим давлением, могут быть успешно использованы в качестве камер сгорания в газовых турбинах. Такие гибридные энергетические системы позволяют достигать 70 % эффективности.

Восстановительная среда со стороны топлива в ТОТЭ позволяет использовать в качестве топливного электрода (анода) – металл, такой как никель (кобальт или рутений). Однако, тепловое расширение никеля значительно больше, чем керамики YSZ, используемой в качестве электролита. Кроме того, никель может также спекаться при рабочих температурах,

приводя к уменьшению пористости электрода. В экспериментальной работе [3] отмечается улучшение эксплуатационных характеристик никелевого анода при добавлении в его состав незначительного количества атомов железа и кобальта. Для изучения механизма этого явления в настоящей работе выполнено моделирование из первых принципов влияния атомов железа на процессы разложения фрагментов метана на поверхности сплавов  $Ni_{12-x}Fe_x$ .

Вычисления проводились с использованием лицензионной программы *ab-initio* расчета полной энергии и молекулярной динамики VASP (Vienna *ab-initio* simulation program), разработанной факультетом физики Университета Вены [4, 5].

Расчет электронной структуры атомов выполнялся в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и формализма PAW, потенциалов обменно-коррекционного функционала PBE (Пердью-Бурке-Эрнцера). Энергия обрезания базиса плоских волн была выбрана равной 500 eV.

Для исследования в качестве модели использовалась суперячейка размерами 2 x 2 x 5 (5 слоев по 4 атома в слое). Атомы первого и второго слоя, для корректного воспроизведения электронной структуры объема, были зафиксированы в равновесных «идеальных» позициях объемной решетки, атомы других «верхних» слоев могли релаксировать. Толщина вакуумного слоя составляла 10 Å, что исключало взаимодействие поверхностей из-за периодических граничных условий. Интегрирование в зоне Бриллюэна выполнялось по методу Монкхорста-Пака для K-сетки 9 x 9 x 1.

Релаксация получаемых структур проводилась методом сопряженных градиентов до достижения критериев сходимости по полной энергии системы менее  $10^{-6}$  эВ и до величины остаточной силы, действующей на ион, менее  $10^{-3}$  эВ/Å. Использованные значения параметров расчетной схемы были достаточны для обеспечения надежности результатов.

Для расчетов энергетических барьеров использовалась модификация метода натянутой резинки NEB – метод поднимающегося изображения в реализации группы проф. Хелькемана (Helkeman) Университета Техаса в Аустине (The University of Texas At Austin) [6] для программы VASP.

Для обозначения положения адсорбированных фрагментов молекул метана, а также места расположения атомов железа используется нумерация атомов Ni в ячейке (рис. 1). Для визуализации полученных моделей, расчета геометрических характеристик атомов использовалась программа VESTA [7].

В качестве начальных выбраны оптимизированные по минимальной энергии структуры I –  $Ni_{19}Fe$  (атом Fe в позиции 13), II –  $Ni_{18}Fe_2$  (атом Fe позиция 11, 13), III –  $Ni_{17}Fe_3$  (атом Fe позициях 11, 13, 18).

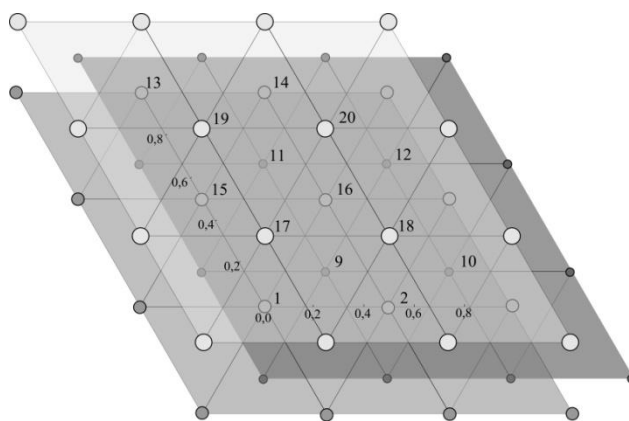


Рис. 1. Модель поверхности Ni (111).  
Показаны верхние три слоя

В предпочтительные места адсорбции на поверхности указанных структур [8] поочередно размещались фрагменты молекул метана – начальные и конечные продукты: атом углерода (С), атом водорода (Н), метилидин (СН), СН и Н, метилен (СН<sub>2</sub>), СН<sub>2</sub> и Н, метил СН<sub>3</sub>, СН<sub>3</sub> и Н. Для каждого случая выполнялась оптимизация структуры до достижения заданных силовых и энергетических параметров. Полученные результаты релаксации поверхностного слоя и энергии структур указаны в таблице 1.

Таблица 1

Релаксация поверхностного слоя исследуемых сплавов  
при адсорбции фрагментов метана (атомов водорода и углерода)

Сплав	Энергия, эВ	$\delta_{23},\%$	$\delta_{34},\%$	$\delta_{45},\%$	Расстояние над поверхностью, Å
Атом Н в позиции 16					
Ni	-108,12	-0,36	-0,24	-0,58	0,92
Ni <sub>19</sub> Fe	-111,23	0,01	0,06	0,44	0,91
Ni <sub>18</sub> Fe <sub>2</sub>	-114,38	0,31	0,01	-0,04	0,90
Ni <sub>17</sub> Fe <sub>3</sub>	-117,30	0,14	0,82	-0,18	0,99
Атом С в позиции 16					
Ni	-112,35	-0,37	-0,21	1,02	1,00
Ni <sub>19</sub> Fe	-115,39	0,04	0,01	1,48	1,03
Ni <sub>18</sub> Fe <sub>2</sub>	-118,53	0,34	-0,08	1,82	1,01
Ni <sub>17</sub> Fe <sub>3</sub>	-121,26	0,20	0,57	0,95	1,03
Молекула СН в позиции 16					
Ni	-116,76	-0,40	-0,15	1,12	1,16
Ni <sub>19</sub> Fe	-119,79	0,06	-0,02	1,65	1,17
Ni <sub>18</sub> Fe <sub>2</sub>	-122,94	0,41	-0,13	2,00	1,15
Ni <sub>17</sub> Fe <sub>3</sub>	-125,73	0,26	0,62	1,13	1,21

Для возможных реакции диссоциации фрагментов метана  $\text{CH}_4$  рис. 2 с использованием метода NEB рассчитаны энергетические барьеры (табл. 2).

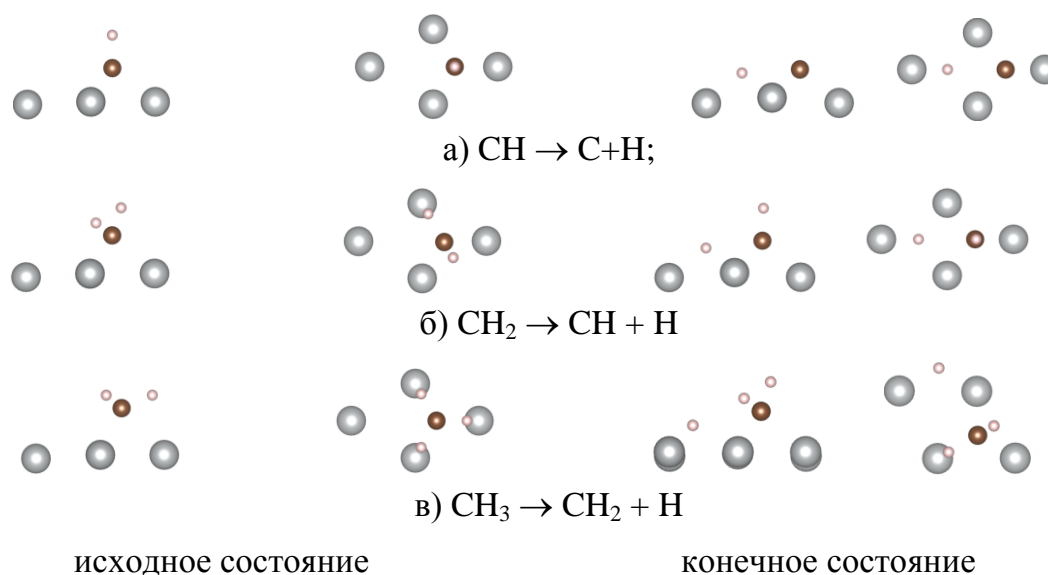


Рис. 2. Диссоциация фрагментов метана на поверхности сплавов  $\text{Ni}_{20-x}\text{Fe}_x$

Таблица 2

Энергетические барьеры реакции диссоциации фрагментов метана

Реакция	Энергетический барьер, эВ			
	Ni	$\text{Ni}_{19}\text{Fe}$	$\text{Ni}_{18}\text{Fe}_2$	$\text{Ni}_{17}\text{Fe}_3$
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	0,80	0,73	0,71	0,82
$\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$	0,36	0,29	0,28	0,38
$\text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}$	1,42	1,29	1,28	1,50

Таким образом, согласно проведенным расчетам, установлено влияние атомов железа на диссоциацию фрагментов молекул метана на поверхности исследуемых сплавов. Так в сплавах  $\text{Ni}_{19}\text{Fe}$  и  $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_2$  наблюдается уменьшение энергетических барьеров для всех процессов диссоциации, что будет способствовать улучшению эксплуатационных характеристик анода топливного элемента.

*Авторы благодарят директора лаборатории суперкомпьютерного моделирования ЮУрГУ П.С. Костенецкого, директора суперкомпьютерного центра ЮУрГУ К.В. Бородулина за всестороннюю техническую поддержку при проведении исследований.*

#### Библиографический список

1. Singhal, S.C. Advances in solid fuel cell technology // Solid state ionics. – 2000. – 135. – Pp. 305–313.

2. Merinov, B.V Proton diffusion pathways and rates in Y-doped BaZrO<sub>3</sub> solid oxide electrolyte from quantum mechanics / B.V. Merinov, W.A. Goddard III // The Journal of Chemical Physics. – 2009. – 130. – Pp. 194707–194712.

3. Lu, X.C Fe Alloying Effect on the Performance of the Ni Anode in Hydrogen Fuel / X.C Lu, J.H Zhu, , Z.H. Bi // Solid State Ionics. – 2009. – 180. – Pp. 265–270.

4. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physics Review B. – 1996. – 54. – P. 11169.

5. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Phys. Rev. – B 59, 1758 (1999).

6. URL: <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman>.

7. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // Journal of Applied Crystallography. – 2011. – 44. – Pp. 1272–1276.

8. Mueller, J.E. Structures, Energetics and Reaction Barriers for CH<sub>x</sub> Bound to the Nickel (111) Surface / J.E. Mueller, Adri C.T. van Duin, W.A. Goddard III // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – 113. – 47. – Pp. 20290–20306.

[К содержанию](#)