



Pd掺杂的V(100)表面稳定性和 氢渗透性能的计算分析

王仲民^{1,2}, 刘智高¹, 覃甲尧^{1,3}, 王殿辉¹, 张艳丽¹, 张晓辉², 胡朝浩¹, 龙乾新¹, 杜勇⁴

- (1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004;
2. 贺州学院 材料与化学工程学院, 贺州 542899;
3. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640;
4. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083)

摘要: BCC结构的V基固溶体有良好的氢渗透性能, 在氢分离膜中具有应用潜力。采用第一性原理方法研究Pd掺杂V(100)表面的H吸附和渗透机理, 讨论氢覆盖对H吸附和扩散的影响。计算结果表明: Pd优先取代V(100)表面的第一层V原子。在V-Pd(100)表面不同位置吸附H原子的稳定性由大到小依次为洞位、桥位、顶位, Pd掺杂降低了表面H原子的吸附能力, 有利于H原子的解离和缔合效率。Pd掺杂的V(100)表面, H原子从表面扩散到次表面的扩散能垒降低, 提高了氢渗透率。随着H原子覆盖度的增加, H吸附于V(100)表面的能力减弱, 而吸附于V-Pd(100)表面的能力增强。差分电荷密度的计算结果表明, Pd—H键比V—H键弱, 故Pd元素的掺杂能够改善H的渗透性能和解氢能力。

关键词: V基固溶体; Pd掺杂; 表面; 氢渗透性; 第一性原理计算

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1331-11

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

引文格式: 王仲民, 刘智高, 覃甲尧, 等. Pd掺杂的V(100)表面稳定性和氢渗透性能的计算分析[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1331–1341. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40193

WANG Zhong-min, LIU Zhi-gao, QIN Jia-yao, et al. Calculation and analysis of Pd-doped V(100) surface stability and hydrogen permeability[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1331–1341. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40193

随着燃料电池与半导体行业的迅猛发展, 市场对氢气的需求正日益增大^[1–2]。然而, 利用传统方法生产的氢气总是含有少量的杂质气体, 如CO、CO₂、NH₃等^[3–4]。因此, 从混合气体中分离和纯化氢气是获得高纯度氢气的重要手段^[5–7]。在常见的氢气分离技术中, 膜分离法因其低成本、高效、易操作等优点而被广泛关注^[8]。理论上讲, 金属膜扩散法可在分离步骤中获得纯度为99.9999%的氢

气, 其中Pd及其合金薄膜因对H有着高渗透性和选择性已早早被用于商业化^[9]。但与陶瓷、聚合物和碳膜相比, 这类贵金属薄膜进行大规模应用的成本过高^[10]。具有BCC结构的过渡金属V由于其特殊的性质、较低的成本和较高的氢渗透性, 在氢分离膜中具有巨大的应用潜力^[11–13]。然而, V基合金对H的解离和缔合作用十分缓慢^[14]。同时, V金属的表面易于氧化, 形成的氧化物会进一步阻止H在

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51961010); 广西科技基地和人才专项(桂科AD19110010); 广西重点研发资助项目(桂科AB18281013)

收稿日期: 2021-05-02; **修订日期:** 2021-07-19

通信作者: 龙乾新, 讲师, 博士; 电话: 17307733778; E-mail: lqxteacher@163.com

表面上的解离以及H原子向体内的渗透,从而严重影响钒基膜的氢渗透性能^[15]。

合金化是解决上述问题的重要方法^[16-17]。研究人员使用气相沉积实验方法研究了V金属膜两侧表面镀上极薄的Pd或钯合金催化剂涂层^[18-20],实验表明,该法能有效降低H原子通过金属膜表面的阻力以获得高氢渗透通量。ALIMOV等^[21-22]将Pd含量为5%~18.8%(摩尔分数)的V-Pd合金放置在350和400℃温度下、在0.02~1.2 MPa压力范围内,研究其H溶解、扩散和渗透性能,结果表明,V与Pd的合金化抑制的H溶解度比任何其他合金元素都更强,而H的扩散率与Pd相比仅略有降低。本课题组通过试验,研究了第三种元素(Pd、Ru、Ta)的掺杂对V-10Mo固溶体结构和渗氢性能的影响^[23]。结果表明,适当的元素合金化可以有效控制V基固溶体的组织,从而提高其力学性能。但Pd掺杂V基金属的理论计算研究不多,Pd掺杂的作用机制不清楚。因此,本文作者基于第一性原理的VASP软件,系统分析了Pd掺杂V(100)表面对氢吸附和渗透性能的影响,并讨论了H覆盖度对H原子吸附和扩散的作用规律。

1 计算方法与模型

使用基于第一性原理的VASP^[24]软件研究Pd掺杂V(100)表面对H原子的吸附、扩散和电子结构性质的影响。在计算中,采用投影缀加波(PAW)^[25]方法来描述电子与离子之间的相互作用,选用Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函修正的广义梯度近似函数(GGA)描述交换关联能^[26-27]。将V元素的3d³4s²、Pd元素的4d¹⁰和H元素的1s¹电子视为价电子。平面波截断能取为360 eV,取7×7×1 k点网格。总能量和力收敛标准分别小于1.0×10⁻⁶ eV和0.01 eV/Å。计算中使用偶极校正。采用CI-NEB^[28-29]方法计算H扩散能垒。

为了获得可靠且稳定的表面,我们构建了p(2×2) V(100)、p(2×2) V(110)和p(2×2) V(111)表面模型进行模拟。研究了5~9层表面原子层模型和15 Å的真空层厚度。放开表面三层原子进行弛豫,其余层原子作为衬底固定。V低米勒指数晶面上H

原子的吸附位点是顶位(TS)、桥位(BS)、洞位(HS)、面心位(FS)和六角位(H₁S),如图1所示。其中,桥位分短桥位(SBS)和长桥位(LBS)。对于Pd掺杂的p(2×2) V(100)表面,使用5层原子进行模拟,真空层厚度设为10 Å,所有原子放开弛豫。

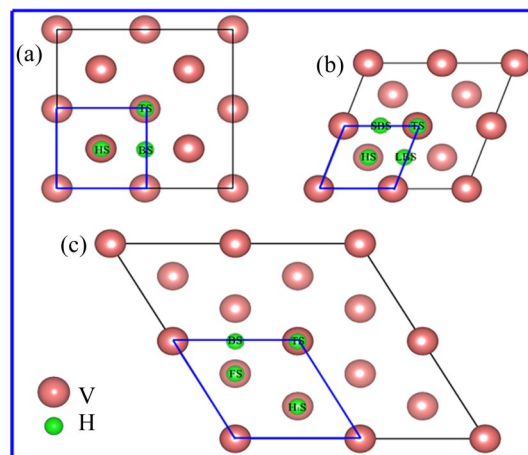


图1 V低密勒指数晶面H吸附位置的顶视图

Fig. 1 Top view of H adsorption position on V low Miller index crystal plane: (a) V(100); (b) V(110); (c) V(111)

板块模型之间的层间距离变化(Δd_{i-j})可通过下式计算^[30]:

$$\Delta d = \frac{d_{i-j} - d_0}{d_0} \quad (1)$$

式中: d_0 和 d_{i-j} 分别指弛豫前和后的板块模型的第*i*层和第*j*层之间的层间距离; Δd 的正或负分别表示层间的扩张或收缩。

用表面能量(E_s)描述金属表面的基本性质,其定义为^[31]:

$$E_s = \frac{1}{2E_{t,b}} (E_{S-unrelax} - E_{t,a} E_b) + \frac{1}{E_{t,b}} (E_{S-relax} - E_{S-unrelax}) \quad (2)$$

式中: $E_{S-unrelax}$ 、 $E_{S-relax}$ 、 E_b 、 $E_{t,b}$ 和 $E_{t,a}$ 分别指弛豫前模型的总能量、弛豫后模型的总能量、块体每个原子的能量、切面表面结构的表面积以及平板上的原子数量。

H原子在V低密勒指数晶面上的吸附能(E_{H-ads})计算公式为^[32-33]:

$$E_{H-ads} = \frac{1}{n} (E_{slab+nH} - E_{slab} - nE_H) \quad (3)$$

式中: $E_{slab+nH}$ 表示为*n*个H原子吸附在表面结构的

总能量; E_{slab} 表示为表面结构的总能量; E_{H} 是一个自由 H 原子的总能量。

单个 Pd 原子取代或替换 V(100)表面上第一层和第二层中的 V 原子, 其所对应的形成能(E_{f}), 计算公式^[34]:

$$E_{\text{f}} = E_{\text{V-Pd(100)}} - E_{\text{V(100)}} - E_{\text{Pd-atom}} + E_{\text{V-solid}} \quad (4)$$

式中: $E_{\text{V-Pd(100)}}$ 和 $E_{\text{V(100)}}$ 分别表示 Pd 掺杂的 V(100)表面和未掺杂的 V(100)表面的总能量; $E_{\text{Pd-atom}}$ 和 $E_{\text{V-solid}}$ 分别表示孤立 Pd 原子的能量和 V 基态单质下原子的能量。

2 结果与讨论

2.1 低密勒指数晶面模型的计算

对于大多数金属体系, 表面弛豫通常发生在垂直方向。将金属沿表面方向切成两部分后, 表面上原子的配位数改变, 并与下一层原子的结合能力更强, 从而降低了体系的能量。这主要体现在两个方面: 层间距离和能量。表 1 列出了 V 低密勒指数晶面的计算结果。从表 1 中可以看出, V(111)表面层之间的距离弛豫的变化更为显着, 而 V(100)和(110)表面层之间的距离弛豫的变化稍弱, 表明了

V(100)和(110)表面相对稳定性较好。对于所有的 Δd_{1-2} 值均为负, 表明表面原子层向内收缩。随着 V(100)和(110)表面原子层的数目增加, Δd_{i-j} 值变化较大, 但 V(100)表面的 Δd_{1-2} 和 Δd_{3-4} 值变化显示出一种平稳的趋势。

表 2 所示为我们通过计算得到的不同类型 V 表面的表面能。从表 2 中看出, 随着板块厚度的增加, 表面能基本趋于一种平稳状态。与 V(111)表面相比, V(100)和(110)表面的表面能波动很小且具有稳定性。V(100)表面的表面能倾向于 0.150 eV, 而(110)表面的表面能倾向于 0.152 eV。由此看出, V(100)表面最稳定, 结果与上面层间距离变化的计算结果显示 V(100)表面稳定一致。此外, 计算数值与文献中报告的实验和理论值基本吻合。

表 3 所列为 H 原子在 V 低密勒指数晶面上的吸附能($E_{\text{H-ads}}$), 在表中可以观察到, H 原子在 V(100)、(110)和(111)表面的吸附位置稳定性大小顺序依次为 HS>BS>TS、HS>LBS>SBS>TS 和 BS>FS>H₁S>TS。在 V(100)表面, H 吸附于 TS、BS 和 HS 位时, H 与最近相邻的 V 原子之间对应的距离分别为 1.725 Å、1.834 Å 和 1.846 Å, 而距表面的

表 1 不同厚度的 V(100)、(110)和(111)表面的层间距离弛豫

Table 1 Interlaminar distance relaxation of V(100), (110) and (111) surfaces of different thickness

Slab model (layers)	(100)			(110)			(111)		
	$\Delta d_{1-2}/\%$	$\Delta d_{2-3}/\%$	$\Delta d_{3-4}/\%$	$\Delta d_{1-2}/\%$	$\Delta d_{2-3}/\%$	$\Delta d_{3-4}/\%$	$\Delta d_{1-2}/\%$	$\Delta d_{2-3}/\%$	$\Delta d_{3-4}/\%$
5	-15.83	2.08	-0.48	-5.46	-0.24	-1.33	-3.26	-26.87	-29.10
6	-14.46	-0.34	2.57	-5.59	-0.03	-0.23	-9.99	-16.35	-18.07
7	-13.82	-0.02	2.72	-5.82	0.20	0.11	-28.99	-19.65	2.42
8	-15.39	0.19	2.29	-6.06	0.31	-0.56	-27.15	-21.74	6.99
9	-15.56	-0.10	2.31	-5.81	0.16	-0.10	-19.75	-28.99	6.28

表 2 不同厚度的 V(100)、(110)和(111)表面的表面能

Table 2 Surface energy of V(100), (110) and (111) surfaces with different thickness

Slab thickness	E_{S} (100)/eV	E_{S} (110)/eV	E_{S} V(111)/eV
5 layers	0.150	0.151	0.122
6 layers	0.150	0.152	0.142
7 layers	0.152	0.152	0.150
8 layers	0.150	0.153	0.147
9 layers	0.150	0.152	0.146
Experiment value ^[30]		0.163, 0.159	
Calculation value ^[35]	0.150	0.150	

表3 H原子吸附在V低密勒指数晶面末态稳定结构及参数

Table 3 Stable structure and its parameters of hydrogen atoms adsorbed on V low Miller exponential crystal plane

Surface	Site	E_{ads}/eV	$d_{\text{H-V}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-surf}}/\text{\AA}$
V(100)	TS	-2.160	1.725	1.725
	BS	-2.826	1.834	1.228
	HS	-2.945(-2.97 ^[33])	1.846	0.564
V(110)	TS	-2.083	1.741	1.741
	SBS	-2.992	1.814	1.044
	LBS	-3.175	1.867	1.087
	HS	-3.261(-3.31 ^[33])	1.905	1.044
V(111)	TS	-1.997	1.704	1.704
	BS	-3.015	1.789	0.844
	FS	-2.844	1.755	1.029
	H ₁ S	-2.586	1.813	0.416

垂直距离为分别为1.725 Å、1.228 Å和0.564 Å；在V(110)表面，H吸附于TS、SBS、LBS和HS位时，H与最近相邻的V原子之间对应的距离分别为1.741 Å、1.814 Å、1.867 Å和1.905 Å，而距表面的垂直距离为分别为1.741 Å、1.044 Å、1.087 Å和1.044 Å；对于V(111)表面，H吸附于TS、BS、FS和H₁S位时，H与最近相邻的V原子之间对应的距离分别为1.704 Å、1.789 Å、1.755 Å和1.813 Å，而距表面的垂直距离为分别为1.704 Å、0.844 Å、1.029 Å和0.416 Å。此外，结合表3中吸附能的计算结果，可判断H原子与V(110)和(111)表面具有很强的结合能力，这会限制H原子自由移动的能力，不利于H的渗透；而V(100)表面对H原子的束缚能力较弱，有利于H原子的渗透。综合上述分析，本文作者选择了V(100)表面进行Pd元素的掺杂。

2.2 掺杂Pd的V(100)表面的热力学稳定性

为了获得Pd原子在表面上最稳定的位置，本文作者使用单个Pd原子取代或替换V(100)表面上第一层和第二层中的V原子，并计算其所对应的形成能(E_f)。形成能越负，结构稳定性越好。

经过计算，过渡金属Pd原子在V(100)表面第一层原子中心替换位置的形成为-5.37 eV，而第二层为-4.17 eV，这表明了Pd原子倾向于替换第一

层的V原子，以形成最稳定的结构。此外，计算过程中还发现，当Pd原子放置在第一层和第二层时，局部V原子发生微小的结构变形，这可能是Pd原子半径大于V原子半径所造成的，并且Pd原子相对表面V原子层具有向外扩张的趋势。因此，在本文中，选择Pd在V(100)面的第一层做下一步计算，以研究H原子的吸附和扩散行为。

2.3 H在掺杂Pd的V(100)表面的吸附

本计算建立了H在V-Pd(100)表面的吸附点为TS、BS和HS的吸附模型，如图2所示。

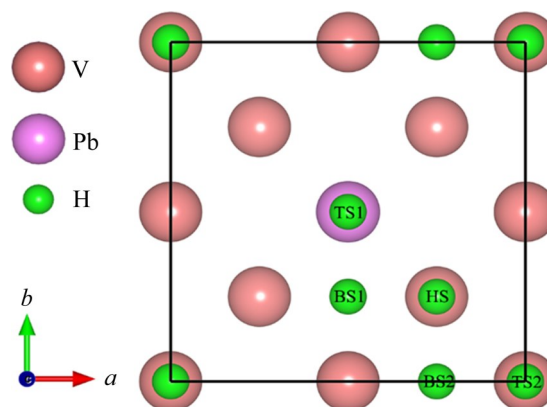


图2 H吸附于V-Pd(100)表面(顶位(TS1和TS2)、桥位(BS1和BS2)和洞位(HS))

Fig. 2 Hydrogen adsorption on V-Pd(100) surface (Top position(TS1 and TS2), bridge position(BS1 and BS2), hole position(HS))

表4所列为H在V-Pd(100)表面的吸附能、与表面的垂直距离以及与最近邻V原子之间的距离的计算结果，并与V(100)表面的计算值作比较。表中的 $d_{\text{H-V/Pd}}$ (Å)表示H—V/Pd的键长， $d_{\text{H-surf}}$ (Å)指H原子与表面的垂直距离。可以看出，V-Pd(100)表面上的吸附能由小到大的顺序依次为 $E_{\text{H-ads}}(\text{HS}) < E_{\text{H-ads}}(\text{BS}) < E_{\text{H-ads}}(\text{TS})$ ，表明H主要吸附于HS，其次为BS，最后为TS；另一方面，表明Pd的掺杂并没有改变H原子吸附于V(100)表面的位点稳定顺序，即 $\text{HS} > \text{BS} > \text{TS}$ 。H与V-Pd(100)表面的TS1、TS2、BS1、BS2和HS处的垂直距离分别是1.623 Å、1.583 Å、0.796 Å、1.125 Å和0.443 Å。其中，HS的 $d_{\text{H-surf}}$ (Å)值最小，表明H与最近邻的金属成键能力很强。最后，从计算结果中还观察

表 4 单个 H 原子吸附于 V(100)和 V-Pd(100)表面的末态稳定结构及其参数

Sample site	H/V(100)			H/V-Pd(100)		
	$d_{\text{H-V}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-surf}}/\text{\AA}$	E_{ads}/eV	$d_{\text{H-Pd}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-surf}}/\text{\AA}$	E_{ads}/eV
TS1	1.724	1.724	-2.097	1.623	1.623	-2.021
TS2				4.566	1.583	-2.003
BS1	1.834	1.219	-2.768	1.743	0.796	-2.503
BS2				3.592	1.125	-2.662
HS	1.831	0.588	-2.980	2.548	0.443	-2.953

到, Pd 的掺杂导致表面上 H 原子的吸附能增加。例如, HS 位置上 H 原子的吸附能从-2.980 eV 递增到 -2.953 eV, 这降低了 H 与表面的结合度, 有利于 H 的解离和重组。

2.4 H 在掺杂 Pd 的 V(100)表面的扩散

从前面的计算结果知, 表面处 H 在 HS 处最稳定。对于次表面, H 最稳定的位置为 TIS。图 3 所示为通过 CI-NEB 方法对初始构型和最终构型完全弛豫, 所获得的 H 原子从表面扩散到亚表面的势能曲线。可以看出, H 在 V(100)表面的扩散能垒为 0.544 eV, 而在 V-Pd(100)表面的扩散能垒更低, 为 0.428 eV。这表明 Pd 掺杂有助于改善 H 原子从表面到亚表面的扩散。此外, 作为催化剂的 Pd 可以提高 V 表面上氢的解离和 H 原子再结合的速率, 并能保护 V 表面免遭氧化。

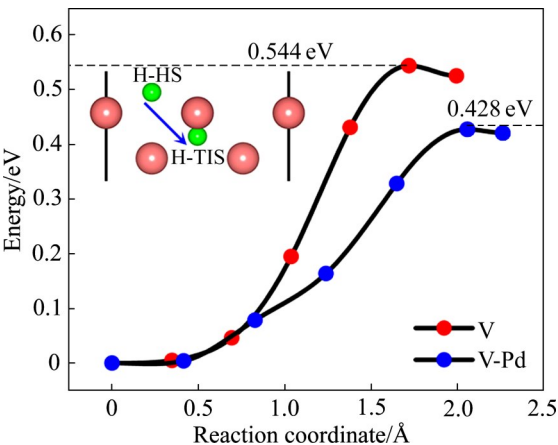


图 3 H 原子从表面上的 HS 扩散到次表面内的 TIS 的势能曲线

Fig. 3 Potential energy curves of H atom diffusing from HS on surface to TIS on subsurface

2.5 覆盖度对掺杂 Pd 的 V(100)表面氢吸附和扩散的影响

为了考察 H 原子覆盖度对掺杂 Pd 的 V(100)表面上的 H 吸附和扩散的影响, 本工作构建了 H 原子在不同的覆盖度(覆盖度为 0.5、0.75、1)下的吸附和扩散模型。考虑到 H 原子数量的增加, 计算过程中对 H 原子与表面的吸附位点进行了几何排列, 构建了所有可能 H 吸附点的模型。通过吸附能对比, 找出有利的 H 吸附点。

图 4 所示为不同 H 覆盖度下 H 原子吸附在 V-Pd(100)面上能量最稳定的结构模型。从图 4 中可以看出, 以中心的 Pd 原子为参考点, H 原子在表面上显示出对称分布, 并且 H 原子辐射到周围, 以维持体系的整体平衡。此外, 在几何弛豫过程中, 表面结构发生较小的畸变, 表明所建立的结构模型合理。

表 5 所示为与图 4 结构模型对应的吸附能计算结果。从表中发现, Pd 掺杂 V(100)表面后, H 原子在表面上的 TS、BS 和 HS 的吸附能升高, 这有利于 H 在表面中的解离、加快 H 原子的重组速率以及降低 H 原子在膜表面的渗透阻力。随着 H 原子覆盖度的增加, H 吸附在表面位点的稳定性顺序依然为 HS>BS>TS。

图 5 所示 H 氢原子覆盖度与 H 吸附能的变化趋势。从表中可以观察到 V(100)和 V-Pd(100)表面上的 TS 和 BS 的吸附能随着 H 原子覆盖度的增加而升高, 而 HS 处的吸附能基本保持不变。

为了研究 H 原子覆盖度增加对表面的氢原子迁移到次表面内的影响, 本工作计算了 HS→TIS 路径的氢扩散能垒, 其结果如图 6(a)、(b)、(c)所示。当 H 原子覆盖度为 0.5、0.75 和 1 时, 所对应的 V(100)

和V-Pd(100)表面内的扩散能垒分别为0.558 eV和0.542 eV、0.586 eV和0.507 eV、0.550 eV和0.540 eV, 这些数据表明Pd元素的加入降低了V-Pd(100)表面的氢原子迁移到次表面内的扩散能垒, 从而提

高了H原子的扩散速率。

图6(d)所示为H扩散能垒与H原子覆盖度增加的变化趋势。当H原子覆盖度从0.25增加0.75时, 在V(100)表面内的氢扩散能垒逐渐降低; 当H原子

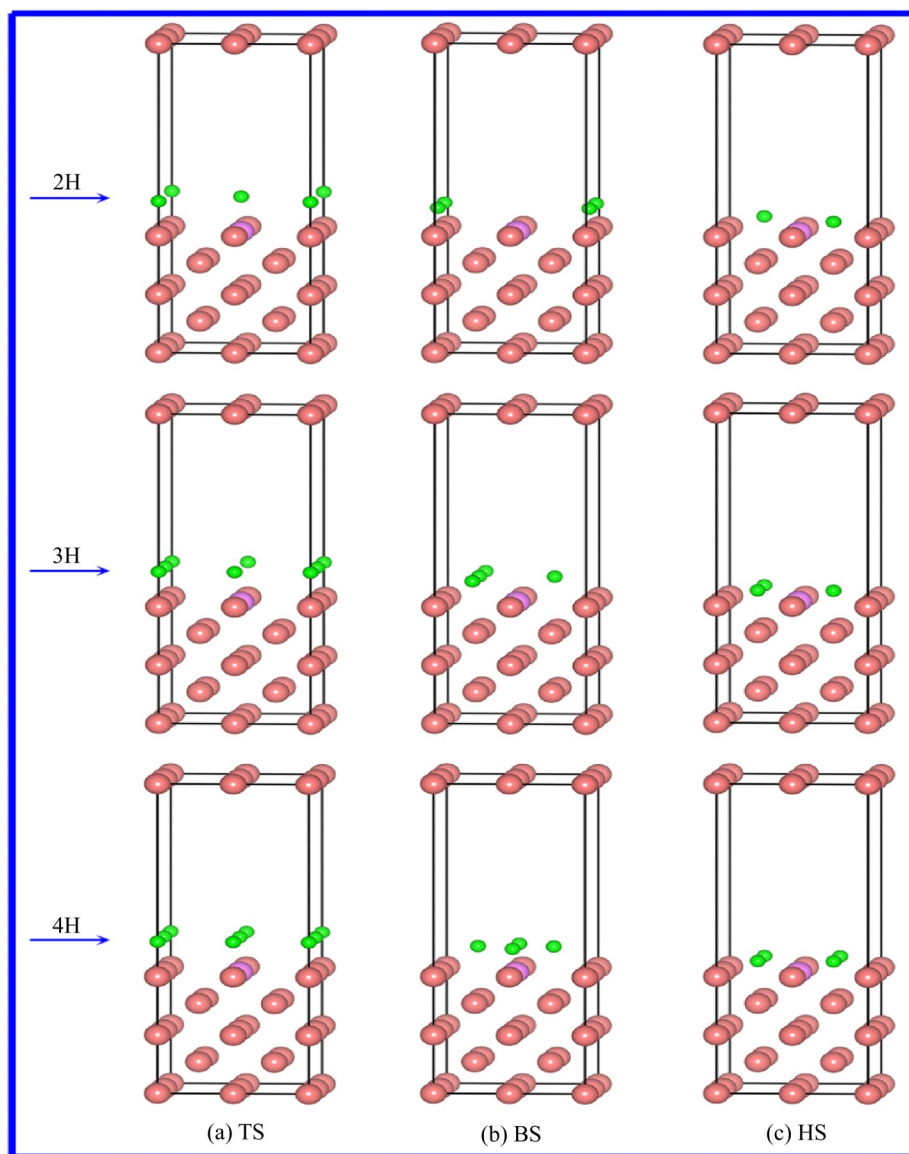


图4 H原子吸附V-Pd(100)表面上最稳定的结构模型

Fig. 4 Most stable structure model with multiple hydrogen atoms adsorbed on V-Pd(100) surface

表5 不同覆盖度下H原子吸附于V(100)和V-Pd(100)表面的吸附能

Table 5 Adsorption energy of hydrogen atoms on V(100) and V-Pd(100) surface under different coverage degrees

Cover degree	$E_{\text{H-ads}}/\text{eV}$					
	V(100)			V-Pd(100)		
	TS	BS	HS	TS	BS	HS
0.5	-2.006	-2.683	-2.996	-1.938	-2.598	-2.972
0.75	-1.808	-2.631	-2.985	-1.742	-2.550	-2.966
1	-1.693	-2.618	-2.978	-1.635	-2.528	-2.969

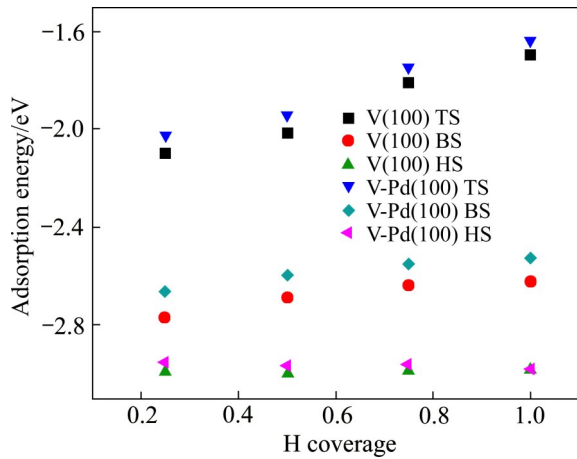


图5 H在V(100)和V-Pd(100)表面上的吸附能随H覆盖度增加的变化趋势

Fig. 5 Variation trend of hydrogen adsorption energy on V(100) and V-Pd(100) surface with increase of hydrogen coverage

覆盖度为1时, V(100)表面内的氢扩散能垒升高。从图中可以看出, 覆盖度在0.25~1之间变化时, H原子在V-Pd(100)表面上的HS处迁移到次表面内TIS处的扩散能垒呈现波动起伏的变化趋势。从图中可得, H原子在覆盖度为0.25时, V-Pd(100)表面上的H扩散能垒最低。

2.6 H在V-Pd(100)表面的电子结构

为了深入了解H原子吸附在V-Pd(100)表面TS、BS和HS位置时的电子结构特性, 根据吸附能越小, 结构越稳定的准则, 本工作计算了H原子(覆盖度为1)吸附于TS、BS和HS处的Z方向平面平均差分电荷密度, 从而获得H原子与金属原子在成键过程中的电荷转移信息, 计算结果如图7所示。图中青色区域代表电荷耗尽, 黄色区域代表电荷积

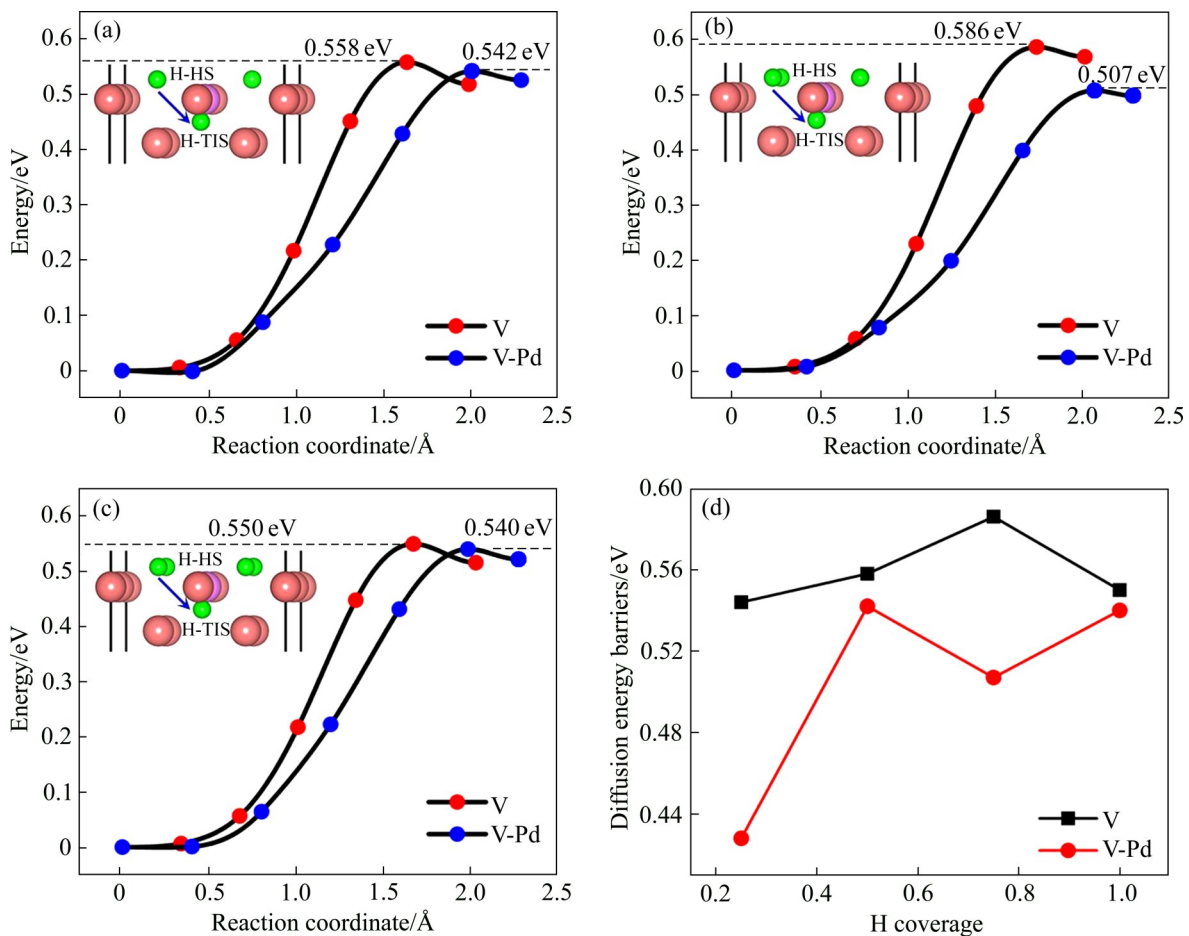


图6 不同H覆盖度时氢原子在V(100)和V-Pd(100)表面上的HS迁移到次表面内的TIS的扩散能垒和H覆盖度增加时氢扩散能垒的变化趋势

Fig. 6 Diffusion barrier of hydrogen from HS on V(100) and V-Pd(100) surface to TIS in subsurface and variation trend of hydrogen diffusion energy barrier with hydrogen coverage: (a) 0.5; (b) 0.75; (c) 1; (d) Total

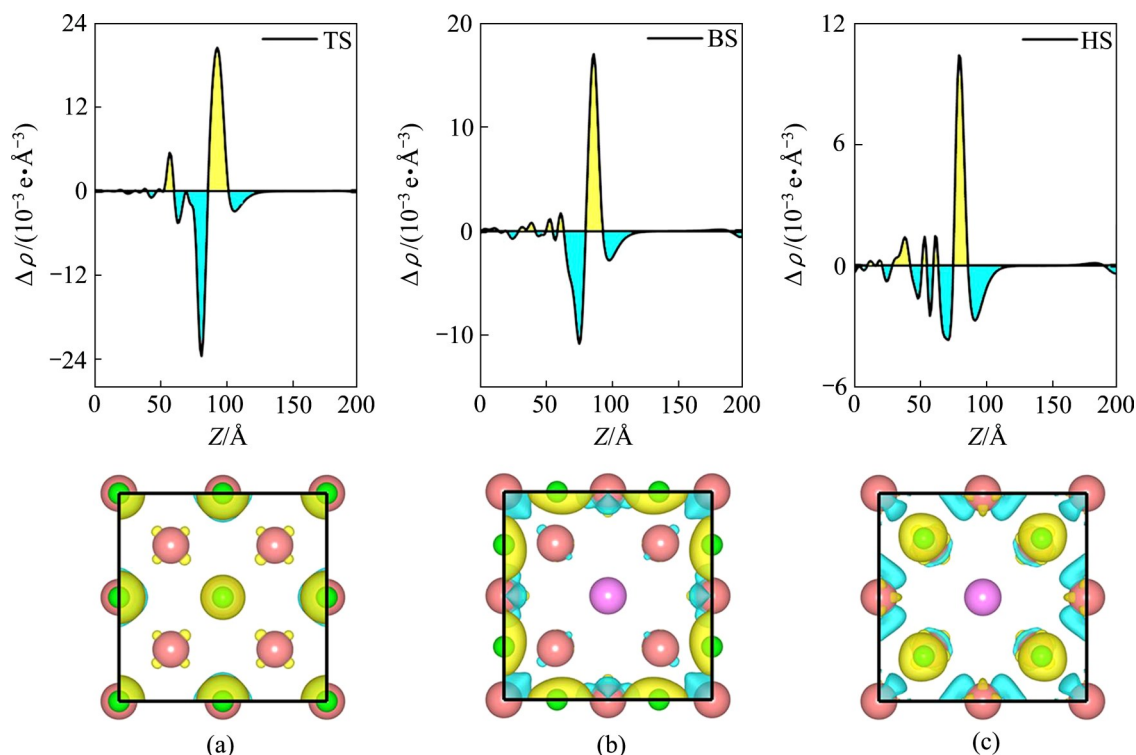


图7 H吸附于V-Pd(100)表面上的TS、BS和HS的Z方向平面平均差分电荷密度

Fig. 7 Average difference charge density and difference charge density model in Z-direction plane of TS(a), BS(b) and HS(c) adsorbed by hydrogen on V-Pd(100) surface

累。从图7可知, 电荷重新分布主要发生在H原子与最近邻层的金属原子之间的界面区域内; 在远离H原子的底层V原子, 几乎没有观察到电荷变化。正值电荷密度表示电子积累, 而负值电荷密度表示电子消耗, 因此, V原子主要失去电子, Pd原子的电荷几乎不发生变化, 而H原子获得大量的电子, 表明V—H键的作用强于Pd—H键的作用。然而, Pd—H之间的弱相互作用, 有利于降低H原子的吸附和扩散能垒, 从而改善H的渗透性能和解氢能力。H原子吸附于HS时, 与V-Pd(100)表面发生很强的界面作用, 说明H吸附于此最稳定。

3 结论

- 1) V(100)表面比(110)和(111)表面更稳定。
- 2) Pd优先取代V(100)表面上第一层的V原子而不是第二层的V原子。
- 3) H原子吸附于V(100)和V-Pd(100)表面不同位置(TS、BS和HS)的稳定性顺序依次为HS>S>

TS, 且Pd元素的掺杂降低表面H原子的吸附能力, 促进了H原子的解离和缔合效率。

4) 扩散能垒的计算结果表明, 由Pd元素掺杂的V(100)表面上的H原子从表面到次表面的扩散能垒降低, H渗透性得到改善。

5) H覆盖度的计算结果显示, 随着H原子覆盖度的增加, H在V(100)表面的吸附能力减弱, 而在V-Pd(100)表面的吸附能力增强; 在覆盖度为0.25时, H扩散能垒最小。

6) 从电子结构的计算显示, Pd—H之间的相互作用力弱于V—H之间, 有利于降低H原子在表面上的吸附力和渗透到次表面内的阻力。

REFERENCES

- [1] 肖海亭, 石 锋, 宋西平, 等. 氢渗透合金膜的研究现状及发展趋势[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(6): 1124–1128.
XIAO Hai-ting, SHI Feng, SONG Xi-ping, et al. Research progress and development of hydrogen permeation alloy membranes[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012,

- 41(6): 1124–1128.
- [2] 华娟. 杂质原子H/He/C/N/O在金属钒及其合金中行为的第一性原理研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.
- HUA Juan. First principle study on the behavior of impurity H/He/C/N/O in vanadium and vanadium alloy[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [3] 肖楠林, 叶一鸣, 胡小飞, 等. 常用氢气纯化方法的比较[J]. 产业与科技论坛, 2018, 17(17): 66–69.
- XIAO Nan-Lin, YE Yi-min, HU Xiao-fei, et al. Comparison of commonly used hydrogen purification methods[J]. Industrial & Science Tribune, 2018, 17(17): 66–69.
- [4] ADHIKARI S, FERNANDO S. Hydrogen membrane separation techniques[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(3): 875–881.
- [5] CARDOSO S P, AZENHA I S, LIN Z, et al. Inorganic membranes for hydrogen separation[J]. Separation and Purification Reviews, 2018, 47: 229–266.
- [6] LU Y L, GOU M M, BAI R M, et al. First-principles study of hydrogen behavior in vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(36): 22925–22932.
- [7] HARDIAN R, PISTIDDA C, CAPURSO G, et al. Waste Mg-Al based alloys for hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(34): 16738–16748.
- [8] CHENG Y S, PENA M A, FIERRO J L, et al. Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd-Ag alloy membranes for hydrogen separation from Towngas mixture[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 204: 329–340.
- [9] 江鹏, SONG G S, DANIEL L, 等. 透氢钒基合金膜[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(3): 857–863.
- JIANG Peng, SONG G S, DANIEL L, et al. Vanadium-based alloy membranes for hydrogen purification[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(3): 857–863.
- [10] WANG Z M, QIN J Y, HU Q, et al. Theoretical investigation of molybdenum/tungsten-vanadium solid solution alloy membranes: Thermodynamic stability and hydrogen permeation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 608: 118200.
- [11] 黄显吞, 卿培林, 覃昌生, 等. 过渡金属V、Ti及Y的添加对Mg-Al合金储氢性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(2): 333–340.
- HUANG Xian-tun, QING Pei-lin, QIN Chang-sheng, et al. Influences of transition elements(V, Ti, Y) on hydrogen storage property of Mg-Al alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(2): 333–340.
- [12] BALCERZAK M. Hydrogenation properties of nanocrystalline TiVMn body-centered-cubic alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(31): 15521–15529.
- [13] 李荣, 周上祺, 刘守平, 等. $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}Cr_x(x=0-0.3)$ 贮氢合金的微结构及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 706–711.
- LI Rong, ZHOU Shang-qi, LIU Shou-ping, et al. Microstructure and electrochemical properties of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}Cr_x(x=0-0.3)$ hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 706–711.
- [14] BELLINI S, SUN Y, GALLUCCI F, et al. Thermodynamic aspects in non-ideal metal membranes for hydrogen purification[J]. Membranes, 2018, 8(3): 82.
- [15] QIN J Y, WANG Z M, WANG D H, et al. First-principle investigation of hydrogen solubility and diffusivity in transition metal-doped vanadium membranes and their mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 805: 747–756.
- [16] 孙顺平, 王斌, 顾顺, 等. Al、Cr和Nb在Mo(111)/MoSi₂(110)界面的元素效应[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3): 489–498.
- SUN Shun-ping, WANG Bin, GU Shun, et al. Element effect of Al, Cr, and Nb on Mo(111)/MoSi₂(110) interface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(3): 489–498.
- [17] LIU Y, WANG G, WANG Y R, et al. Enhanced Cu/graphene adhesion by doping with Cr and Ti: A first principles prediction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8): 1721–1727.
- [18] DOLAN M D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 362(1): 12–28.
- [19] ZHANG Y, OZAKI T, KOMAKI M, et al. Hydrogen permeation of Pd-Ag alloy coated V-15Ni composite membrane: Effects of overlayer composition[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 224(1): 81–91.
- [20] DOLAN M D, SONG G, LIANG D, et al. Hydrogen transport through V85Ni10Mo5 alloy membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 373(1): 14–19.
- [21] ALIMOV V N, BUSNYUK A O, NOTKIN M E, et al. Hydrogen transport through V-Pd alloy membranes: Hydrogen solution, permeation and diffusion[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 481: 54–62.
- [22] ALIMOV V N, BOBYLEV I V, BUSNYUK A O, et al. Hydrogen transport through the tubular membranes of V-Pd

- alloys: Permeation, diffusion, surface processes and WGS mixture test of membrane assembly[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 428–437.
- [23] YAN X F, WANG Z M, WANG F, et al. Effects of doping with a third element (Pd, Ru, Ta) on the structure and hydrogen permeation properties of V-10Mo solid solutions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 4635–4643.
- [24] HENKELMAN G, JONSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9978–9985.
- [25] BLOCH P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [26] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [27] HAMMER B, HANSEN L B, NORSKOV J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(11): 7413–7421.
- [28] MILLS G, SCHENTER G K, MAKAROV D E, et al. Generalized path integral based quantum transition state theory[J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 278(1): 91–96.
- [29] MILLS G, JONSSON H. Quantum and thermal effects in H_2 dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72(7): 1124–1127.
- [30] VITOS L, RUBAN A V, SKRIVER H L. The surface energy of metals[J]. *Surface Science*, 1998, 411(1): 186–202.
- [31] ZEYNAIL R, GHASEMZADEH K, SARAND A B, et al. Experimental study on graphene-based nanocomposite membrane for hydrogen purification: effect of temperature and pressure[J]. *Catalysis Today*, 2019, 330: 16–23.
- [32] ROCHANA P, LEE K, WILCOX J. Nitrogen adsorption, dissociation, and subsurface diffusion on the vanadium (110) surface: A DFT study for the nitrogen-selective catalytic membrane application[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(8): 4238–4249.
- [33] FERRIN P, KANDOI S, NILEKAR A U, et al. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study[J]. *Surface Science*, 2012, 606(7): 679–689.
- [34] WANG Z W, GUO X J, WU M Y, et al. First-principles study of hydrogen dissociation and diffusion on transition metal-doped Mg(0001) surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 40–45.
- [35] LEE J Y, PUNKKINEN M P J, SCHONECKER S, et al. The surface energy and stress of metals[J]. *Surface Science*, 2018, 674: 51–68.

Calculation and analysis of Pd-doped V(100) surface stability and hydrogen permeability

WANG Zhong-min^{1,2}, LIU Zhi-gao¹, QIN Jia-yao^{1,3}, WANG Dian-hui¹, ZHANG Yan-li¹,
ZHANG Xiao-hui², HU Chao-hao¹, LONG Qian-xin¹, DU Yong⁴

(1. School of Materials Science and Engineering,

Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. College of Materials and Chemical Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China;

3. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, China;

4. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The V-based solid solution with BCC structure has good hydrogen permeability and potential application in hydrogen separation membranes. The first-principles method was used to systematically research the hydrogen adsorption and permeation mechanism on the Pd-doped V(100) surface, and the influence of hydrogen coverage on hydrogen adsorption and diffusion was discussed. The calculation results show that Pd preferentially replaces V atom in the first layer on V(100) surface. The stability of adsorbed H atoms at different positions on the surface of V-Pd(100) is as follows: hole position > bridge position > top position. Pd doping reduces the adsorption capacity of surface hydrogen atoms, which is conducive to the dissociation and association efficiency of hydrogen atoms. On the Pd-doped V(100) surface, the diffusion energy barrier of hydrogen atoms from the surface to the subsurface is reduced, which improves the hydrogen permeability. With the coverage of hydrogen atoms increasing, the ability of hydrogen to adsorb on the surface of V(100) decreases, while the ability to adsorb on the surface of V-Pd(100) increases. The calculation results of the differential charge density show that the Pd—H bond is weaker than the V—H bond, so Pd doping can improve the hydrogen permeability and hydrogen desorption ability.

Key words: V-based solid solution; Pd doping; surface; hydrogen permeability; first-principles calculation

Foundation item: Project(51961010) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (GuiKeAD19110010) supported by Guangxi Science and Technology Base and Talent Special Program, China; Project(GuiKeAB18281013) supported by Guangxi Key Research and Development Program, China

Received date: 2021-05-02; **Accepted date:** 2021-07-19

Corresponding author: LONG Qian-xin; Tel: +86-17307733778; E-mail: lqxteacher@163.com

(编辑 李艳红)