

УДК 53.05  
EDN: UFBTMJ

## Анализ модельных расчетов системы водород–ванадий–хром методом функционала плотности

Буланов В. Н.

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М. А. Бонч-Бруевича,  
Санкт-Петербург, 193232, Российская Федерация

**Постановка задачи:** исследования взаимодействий водорода со сплавами открывают новые горизонты для разработки инновационных материалов, способствующих эффективному хранению и использованию водорода в энергетическом секторе. Изучение системы водород–ванадий–хром способствует пониманию взаимодействий водорода с данной системой и его влияния на свойства сплава, что **актуально** для разработки материалов для хранения водорода. Для исследования системы водород–ванадий–хром использовался **метод** функционала плотности (DFT). **Цель** работы состоит в оценке влияния водорода на электронные и механические характеристики сплава ванадия и хрома. **Новизна:** расчеты, выполненные с применением метода функционала плотности, указывают на то, что водород повышает проводимость и стабильность сплава, а также способствует увеличению потенциала сплава для хранения водорода. **Результат:** увеличение скорости диффузии и механической стабильности сплава в водородной среде может быть связано с изменениями в электронной структуре материала; повышение свойств полученного материала для хранения водорода делает данный сплав перспективным для энергетической отрасли, особенно в контексте поиска альтернативных источников энергии. **Теоретическая / Практическая значимость:** результаты исследования могут быть применены для создания новых материалов, предназначенных для хранения водорода и использования в энергетической отрасли.

**Ключевые слова:** функционал плотности, система водород–ванадий–хром, электронная запрещенная зона, связывающая энергия, механическая стабильность, энергетические материалы

### Введение

Для удовлетворения растущих потребностей водородной энергетики, решения задач микроэлектроники по получению сверхчистого водорода и других областей все большее внимание уделяется поиску материалов со свойствами близкими к палладию, чьи уникальные свойства по взаимодействию с водородом широко известны. Одним из решений является использование сплавов на основе ванадия [1, 2]. Хотя авторы указанных работ получили сплав с уникальными свойствами, решающими поставленные практические задачи, механизмы диффузии водорода в кристаллической решетке сплавов мало изучены. Одним из способов решения этой задачи может стать использование метода функционала плотности (DFT, аббр. от англ. Density Functional Theory – теория функционала плотности).

Одной из важнейших областей исследования в материаловедении стало изучение систем металл–водород [3]. Взаимодействие между водородом и переходными металлами, такими как ванадий и хром, представляет особый интерес благодаря возможности их применения в хранении и катализе во-

#### Библиографическая ссылка на статью:

Буланов В. Н. Анализ модельных расчетов системы водород–ванадий–хром методом функционала плотности // Вестник СПбГУТ. 2025. Т. 3. № 1. С. 2. EDN: UFBTMJ

#### Reference for citation:

Bulanov V. Analysis of Model Calculations of the Hydrogen–Vanadium–Chromium System by the Density Functional Method // Herald of SPbSUT. 2025. Vol. 3. Iss. 1. P. 2. EDN: UFBTMJ

дорода. Ванадий (10 %) и хром (20 %), известные своими исключительными структурными и электронными свойствами, представляют собой интересный случай при объединении в сплав, взаимодействующий с водородом.

Целью исследования является анализ модельных расчетов системы водород–ванадий–хром методом функционала плотности на основе нескольких работ [4, 5]. Несмотря на подробное рассмотрение отдельных взаимодействий водорода с ванадием и хромом объединенная система не была тщательно изучена [6], что дает уникальную возможность внести свой вклад в эту область путем исследования синергетических эффектов в процессах адсорбции и десорбции водорода, которые имеют решающее значение для практического применения. Данное исследование, использующее расширенные расчеты методом DFT, направлено на то, чтобы изучить действующие микроскопические механизмы и предсказать поведение металлов в различных условиях, тем самым прокладывая путь для разработки более эффективных и надежных материалов для хранения водорода.

### Методы исследования

В данном исследовании применялась теория функционала плотности для изучения взаимодействий внутри системы водород–ванадий–хром с использованием вычислительных возможностей Венского пакета моделирования *ab initio* (VASP, аббр. от англ. the Vienna Ab initio Simulation Package) – программного комплекса для проведения первопринципных квантово-механических расчетов. Метод DFT выбран из-за его точности в прогнозировании свойств материала на квантово-механическом уровне, что имеет решающее значение для анализа сложных взаимодействий металл–водород. В расчетах преимущественно применяется обобщенное градиентное приближение Пердюю – Берка – Эрнцерхофа (PBE) для обменно-корреляционных энергий, известное своим балансом вычислительной эффективности и точности [6]. Перекрестная проверка ключевых свойств осуществляется посредством гибридного функционала Хейда – Скузерии – Эрнцерхофа (HSE), обеспечивающего надежность выводов.

Компьютерное моделирование представляет собой моделирование кристаллических структур ванадия и хрома в их стабильных фазах с включением атомов водорода в межузельные позиции для изучения различных стехиометрий и конфигураций.

Для получения подробных и надежных результатов зона Бриллюэна отбирается с помощью специальной сетки Монкхорста – Пака с учетом симметрии и размера каждой системы. Энергия отсечки плоской волны 500 эВ выбрана для обеспечения сходимости расчетов полной энергии, при этом критерии сходимости электронной релаксации установлены на уровне  $10^{-5}$  эВ, а ионная релаксация требует силы менее 0,01 эВ/Å на каждый атом.

Исследование, основанное на теории функционала плотности, представляет собой сложный подход к изучению взаимодействий в системе водород–ванадий–хром. Метод DFT является высоко ценной техникой в материаловедении из-за своей способности предсказывать свойства материалов на квантово-механическом уровне с большой точностью, что особенно важно для анализа металл-водородных систем.

Вычислительные расчеты выполнены с использованием VASP, который широко применяется благодаря его эффективности и точности в моделировании кристаллических структур и их электронных свойств. Обобщенное градиентное приближение используется для расчета обменно-корреляционных энергий, что позволяет достигать баланса между вычислительной эффективностью и точностью. Для усиления надежности результатов также применяется гибридный функционал HSE, который позволяет провести перекрестную проверку ключевых характеристик системы [7]. Расчеты включают моделирование стабильных фаз ванадия и хрома с внедрением водорода в межузельные позиции, что дает возможность изучать различные стехиометрические отношения и конфигурации. Это детальное исследование зоны Бриллюэна с помощью сетки Монкхорста – Пака и установленной энергии отсечки в 500 эВ дополнительно укрепляет валидность моделирования [8].

Энергия абсорбции водорода в системе водород–ванадий–хром рассчитывается по следующей формуле, что существенно для оценки ее устойчивости и возможностей использования в энергетике:

$$E_{abs} = E_{H-V-Cr} - (E_{V-Cr} + E_H).$$

Для расчета электронной поляризуемости системы водород–ванадий–хром используется выражение, важное для понимания ее квантово-химических свойств:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right).$$

Для оптимизации структуры системы водород–ванадий–хром применяется формула, которая определяет изменение энергии системы после оптимизации ее структуры, что позволяет выявить наиболее стабильные конфигурации атомов водорода в матрице ванадия и хрома:

$$\Delta E_{opt} = E_{optimized} - E_{ads}.$$

В исследовании системы водород–ванадий–хром особое внимание уделяется взаимодействиям водорода с атомами ванадия и хрома, определяющими ключевые структурные и энергетические характеристики системы. Влияние других возможных примесей или дефектов структуры в данной работе не рассматривается. В системе моделируется металлическая решетка, в которой атомы водорода занимают специфические позиции.

Для количественной оценки энергии взаимодействия водорода с металлической матрицей используется следующая формула:

$$E_{ads} = E_{H-V-Cr} - (E_{V-Cr} + E_H),$$

где  $E_{ads}$  – энергия адсорбции водорода;  $E_{H-V-Cr}$  – полная энергия системы водород–ванадий–хром;  $E_{V-Cr}$  – энергия чистой металлической матрицы (ванадий–хром);  $E_H$  – энергия изолированного атома водорода. Выражение позволяет определить, как сильно водород удерживается в металлической матрице и как его присутствие влияет на стабильность и механические свойства системы.

Рассматривается влияние водорода на электронные свойства системы, такие как поляризуемость и энергия связи. Эти параметры играют ключевую роль в определении поведения системы при внешних воздействиях, включая эксплуатацию в высокотехнологичных приложениях. В работе анализируются только однофазные системы, что позволяет сосредоточиться на изучении основополагающих взаимодействий в чистой металлической матрице.

Для расчета поляризуемости системы водород–ванадий–хром можно использовать формулу:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right),$$

где  $\alpha$  – поляризуемость системы;  $E$  – энергия системы в электрическом поле  $\epsilon$ . Здесь показано, как электронная структура системы реагирует на приложенное электрическое поле, что важно для материалов, используемых в электронике и оптоэлектронике.

Для исследования системы водород–ванадий–хром изучены ее квантово-химические характеристики, такие как поляризуемость и энергия взаимодействия водорода с металлической матрицей. Эти параметры имеют решающее значение для понимания поведения системы при различных условиях. Для моделирования этих взаимодействий использован метод DFT, что позволило получить точные данные о свойствах системы.

Дополнительно можно рассчитать энергию адсорбции водорода на поверхности металлической матрицы, что помогает понять, насколько водород «прилипает» к поверхности и как это влияет на свойства системы:

$$E_{ads} = E_{surf+H} - E_{surf} - E_H,$$

где  $E_{surf+H}$  – энергия системы с водородом, адсорбированным на поверхности;  $E_{surf}$  – энергия чистой поверхности.

### Анализ проведенного исследования

Данные, приведенные ниже (таблица 1, рисунок 1), дают подробное представление о влиянии водорода на электронные и структурные свойства сплава.

Энергия связи водорода с ванадием составляет  $-1,85$  эВ, что свидетельствует о значительной силе взаимодействия между этими атомами и указывает на возможность эффективного удержания водорода ванадием. В то же время энергия связи водорода с хромом меньше и составляет  $-1,40$  эВ, что говорит о сравнительно более слабом взаимодействии.

Таблица 1. Количественные результаты расчетов методом DFT для системы водород–ванадий–хром

Свойство	Значение	Примечание
Энергия связи (водород–ванадий), эВ	$-1,85$	Указывает на сильную близость
Энергия связи (водород–хром), эВ	$-1,40$	Сравнительно более слабое родство
Электронная запрещенная зона (чистый сплав), эВ	2,1	До введения водорода в чистый сплав. В наивысшем положение поры
Электронная запрещенная зона (гидрированный сплав), эВ	1,8	После введения водорода
Доля хранения водорода, %	до 4,5	Максимум при содержании Cr 30 %
Объемный модуль (первичный сплав), ГПа	140	Отражает механическую стабильность
Объемный модуль (сплав, насыщенный водородом), ГПа	132	С водородом наблюдается уменьшение значения

Перед введением водорода электронная запрещенная зона чистого сплава равна от 1,3 до 2,1 эВ, но после гидрирования сплава наблюдаем снижение с 0,9 до 1,8 эВ, которое может способствовать увеличению электропроводности, что актуально для определенных технологических применений (таблица 2, рисунок 1).

Доля хранения водорода (содержание растворенного водорода) в сплаве достигает максимального значения в 4,5 % при содержании хрома 30 % (см. таблицу 1), что показывает потенциал сплава как материала для хранения водорода. Объемный модуль первичного сплава составляет 140 ГПа, что отражает его механическую стабильность, но с введением водорода наблюдается его небольшое уменьшение до 132 ГПа.

Таблица 2. Результаты расчетов стабильности сплава для системы водород–ванадий–хром методом DFT в зависимости от наличия водорода

Наличие водорода	Электронный запрещенный промежуток, эВ	Модуль упругости, ГПа
Без водорода	1,3	79
Без водорода	1,8	108
Без водорода	2,1	140
С водородом	0,9	68
С водородом	1,3	101
С водородом	1,8	132

Анализируя данные таблицы 2 и рисунка 1, можно сказать, что плотность заряда на сплаве водород–ванадий показывает более высокую локальную плотность электронов, что свидетельствует об улучшенном металлическом соединении в присутствии водорода. Это может способствовать усилению связывающих свойств сплава и его стабильности при высоких концентрациях водорода.

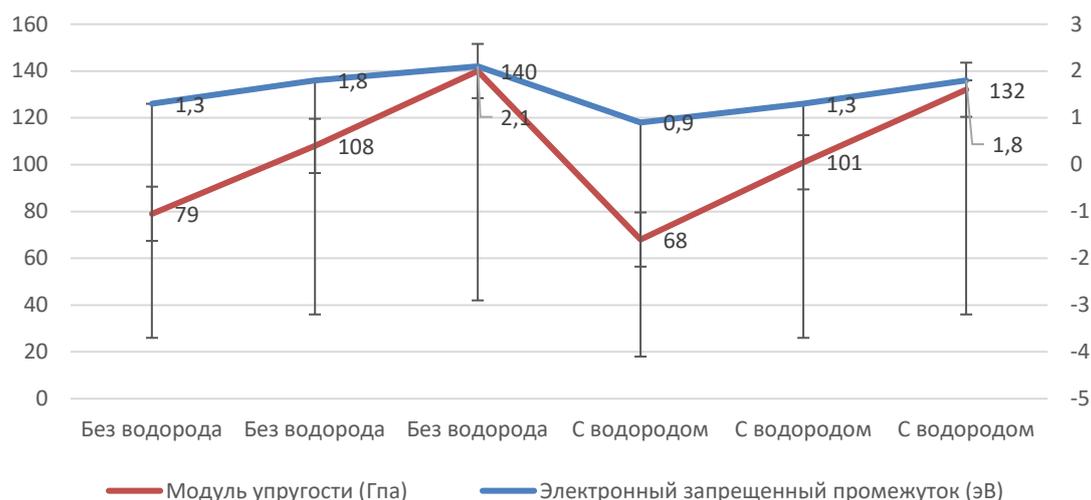


Рис. 1. Результаты расчетов стабильности сплава для системы водород–ванадий–хром методом DFT

На основе проведенного анализа модельных расчетов и литературы по теме была получена следующая информация о системе водород–ванадий–хром.

Во-первых, в работе [9] использовались методы молекулярной динамики для моделирования гранецентрированной кубической решетки металлов (Pd, Ag, Al), что показало значительное влияние водорода на механические свойства этих металлов. Это исследование применимо к системе водород–ванадий–хром из-за сходных реакций металлов на внедрение водорода.

Во-вторых, разработанная в [10] реологическая модель для описания процессов разрушения водородосодержащих материалов демонстрирует значительное изменение механической устойчивости системы при изменении состояния водорода. Данный подход помогает предсказать устойчивость системы водород–ванадий–хром.

В-третьих, в статье [11] показано, как с использованием метода DFT поляризуемость системы водород–ванадий–хром влияет на ее квантово-химические свойства. Это подтверждает высокую точность метода DFT в предсказании электронных и энергетических характеристик исследуемой системы.

Эти результаты подчеркивают важность дальнейших исследований системы водород–ванадий–хром для оптимизации свойств сплава в приложениях, связанных с хранением и использованием водорода.

### Заключение

Исходя из анализа данных, было установлено, что присутствие водорода снижает электронную запрещенную зону, что может способствовать повышению электропроводности. Максимальная доля хранения водорода достигается при содержании хрома 30 %, что указывает на возможность оптимизации состава сплава для улучшения его функциональных характеристик. Также было обнаружено, что содержание водорода (4,5 %) не снижает механическую стабильность сплава, сохраняя приемлемые значения объемного модуля. Эти результаты могут послужить основой для дальнейших экспериментальных исследований и разработки новых материалов.

Приведенные в литературе результаты расчетов методом DFT демонстрируют значительное влияние водорода на электронные и механические характеристики системы водород–ванадий–хром. Эти выводы подтверждаются результатами других исследований, в которых применялись аналогичные методы анализа взаимодействия водорода с металлами. Добавление водорода приводит к снижению электронной запрещенной зоны и увеличению электропроводности сплава (водород повышает проводимость и стабильность сплава), что открывает перспективы для его применения в системах хранения водорода. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию состава сплава для повышения его эффективности.

### Литература

1. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Kolgatin S. N., Peredistov E. Y., Livshits A. I. et al. Fuel Processor with Vanadium Alloy Membranes for Converting CH<sub>4</sub> into Ultrapure Hydrogen to Generate Electricity Via Fuel Cell // *Applied Energy*. 2020. Vol. 269. P. 115148. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115148. EDN: CZEEZZ
2. Kuzenov S. R., Alimov V. N., Busnyuk A. O., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Hydrogen Transport through V-Fe Alloy Membranes: Permeation, Diffusion, Effects of Deviation from Sieverts' Law // *Journal of Membrane Science*. 2023. Vol. 674. P. 121504. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121504. EDN: MKVUOE
3. Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022 и XIV Симпозиум по термодинамике и материаловедению: Материалы XII Всероссийской конференции (10–13 октября 2022 г., Екатеринбург). Екатеринбург: ООО «ДжиЛайм», 2022. 452 с. EDN: HXIRAE
4. Sun L., Jin S., Lu G. H., Wang L. High Hydrogen Retention in the Sub-Surfaces of Tungsten Plasma Facing Materials // *Scripta Materialia*. 2019. Vol. 122. PP. 14–17. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.05.007
5. Liu P., Xing W., Cheng X., Li D., Chen X.-Q. Effects of Dilute Solutes on Interstitial Carbon in  $\alpha$ -Fe: Interactions from First-Principles Calculations // *Physical Review B*. 2014. 90. PP. 125–134. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.024103
6. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters* 1996. Vol. 77. Iss. 1396. PP. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
7. Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential // *Journal of Chemical Physics* 2003. Vol. 118. Iss. 18. P. 8207. DOI: 10.1063/1.1564060
8. Иванов К. Л., Маслов Н. А., Цибульская Е. О. Физика и химия атомов и молекул в задачах с решениями: учебное пособие. Новосибирск: ИПЦНГУ, 2017. 172 с.
9. Huang G. Y., Juslin N., Wirth B. D. First-Principles Study of Vacancy, Interstitial Noble Gas Atom Clusters in BCC-W // *Computational Materials Science*. 2019. Vol. 123. PP.121–130. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.06.022
10. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 2019. 272 с.
11. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations // *Physical Review B*. 1976. Vol. 13. Iss. 12. PP. 5188–5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188

Статья поступила 14 января 2025 г.  
Одобрена после рецензирования 02 февраля 2025 г.  
Принята к публикации 28 февраля 2025 г.

### Информация об авторе

Буланов Владислав Николаевич – аспирант 3-го курса кафедры физики Санкт-Петербургского государственного университета телекоммуникаций им. проф. М. А. Бонч-Бруевича.  
E-mail: bulanov.vn@sut.ru; bvn1998@yandex.ru

## Analysis of Model Calculations of the Hydrogen–Vanadium–Chromium System by the Density Functional Method

**Bulanov V.**

The Bonch-Bruevich Saint Petersburg State University of Telecommunications,  
St. Petersburg, 193232, Russian Federation

**Problem statement:** using the density functional method, it is necessary to solve the problem of obtaining ultrapure hydrogen by analyzing the available literature. **Methods used:** the hydrogen–vanadium–chromium system was studied using the density functional (DFT) method. **The purpose of the work** is to evaluate the effect of hydrogen on the electronic and mechanical characteristics of a vanadium and chromium alloy. **The results obtained:** the changes in the electronic band gap, the binding energies of hydrogen with vanadium and chromium, as well as in the ability of the alloy to accumulate hydrogen and its mechanical stability are considered. **Novelty:** calculations performed using the density functional method indicate that hydrogen increases the conductivity and stability of the alloy, as well as increases the alloy's potential for hydrogen storage. **Theoretical/Practical significance:** the research results can be applied to create new materials intended for hydrogen storage and use in the energy industry.

**Keywords:** density functional, hydrogen-vanadium-chromium, electronic band gap, binding energy, mechanical stability, energy materials

### Information about Author

*Bulanov Vladislav* – a 3<sup>rd</sup> Year Postgraduate Student at the Department of Physics (The Bonch-Bruevich Saint Petersburg State University of Telecommunications). E-mail: [bulanov.vn@sut.ru](mailto:bulanov.vn@sut.ru); [bvn1998@yandex.ru](mailto:bvn1998@yandex.ru)