

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Посредством квантово-химического моделирования методом DFT BLYP-D3/def2-SVP в программном пакете ORCA 4.0.1 были исследованы молекулярное строение допированных азотом кластеров графена, а также гетероструктур графен – нитрид бора, а также адсорбция молекул водорода на них. Показано, что допирование азотом существенно усиливает связь между молекулами водорода и адсорбентом. В случае всех исследуемых адсорбентов доминирующим членом полной энергии взаимодействия является дисперсионный. Также в случае допированных азотом структур усиливается роль орбитального члена энергии взаимодействия. Полученные результаты должны содействовать более полному пониманию взаимодействия молекулярного водорода и адсорбентов, применяемых в устройствах хранения водорода.

2. Тема работы

Физисорбция водорода на допированных азотом графенах и графеноподобных гетероструктурах нитрид бора – графен.

3. Состав коллектива

1. Петрушенко Игорь Константинович, к.х.н., ведущий научный сотрудник, Иркутский национальный исследовательский технический университет, руководитель.
2. Ржечицкий Александр Эдвардович, инженер, Иркутский национальный исследовательский технический университет, исполнитель.
3. Шипицин Николай Викторович, инженер-исследователь, Иркутский национальный исследовательский технический университет, исполнитель.

4. Информация о гранте

Внутренний грант ИрНИТУ 03-ФПК-19. Моделирование строения и свойств гетероструктур нитрид бора - графен для эффективной адсорбции водорода. Руководитель – Петрушенко И.К.

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Цель работы состоит в создании теоретических и методологических основ численного анализа адсорбции водорода на гибридных структурах В-N-C с несколькими типами адсорбционных центров, позволяющих описывать и прогнозировать взаимодействия адсорбата и адсорбента.

5.2. Современное состояние проблемы и краткое описание проекта.

Последнее десятилетие отмечено практически повсеместным внедрением расчетных методов в область функциональных материалов. В немалой степени это связано с существенным увеличением скорости работы компьютеров и одновременным повышением точности проводимого молекулярного моделирования. Данный проект направлен на определение оптимальных параметров и прогнозирование новых вариантов гетероструктур на основе графена и гексагонального нитрида бора – перспективных сред для хранения водорода по результатам квантово-химических расчетов. В настоящее время существует все возрастающая потребность в создании эффективных систем хранения водорода, которые позволяют осуществлять процессы его накопления и высвобождения при менее жестких условиях по сравнению с существующими. В качестве исследуемых моделей адсорбентов водорода рассматриваются варианты графеноподобных гетероструктур нитрид бора - углерод (graphene-like boron nitride/carbon heterostructures, GBNCH или B-N-C). Будут исследоваться модели, в которых в углеродный скелет графена вводятся бор-нитридные добавки, так и наоборот. Такие чередования участков приводят к возникновению полярных связей в межграничных областях, что способствует возникновению дополнительных электростатических компонент ван-дер-ваальсовых сил. В конечном итоге это приводит к увеличению энергии адсорбции водорода на гетероструктурах. В этой части большой исследовательской области, направленной на компьютерный дизайн новых сред для хранения водорода, квантово-химическое моделирование содействует экспериментальным исследованиям как методика, свободная от проблем, связанных с манипулированием нанообъектами и повторяемостью результатов. Соответствие квантово-химического моделирования экспериментальным исследованиям открывает дополнительные возможности для конструирования материалов с заданными свойствами. В данный момент в мире активно развивается формализм численного моделирования структур функциональных материалов (Quantitative structure-activity relationship modeling (QSAR)), в рамках которого широко используются методы машинного обучения. По имеющимся в открытом доступе базам данных физико-химических свойств функциональных материалов в совокупности с результатами численных и экспериментальных работ появляется возможность построения полуэмпирических численных моделей для анализируемых структур. Данные модели, помимо прояснения физико-химической природы существующих структур, используются для предсказания существования новых структур с заданными или желаемыми характеристиками. Расчеты структуры и адсорбционных свойств для вариантов перечисленных GBNCH систем, выполненные в рамках единообразной методики на основе квантовой теории и QSAR моделирования, позволяют определить пути рационального дизайна гетероструктур с заданными свойствами. В данном проекте инструментами моделирования предполагаются методы в рамках теории функционала плотности DFT со схемами коррекции для учета дисперсионных поправок. Результаты расчетов адсорбционных комплексов будут также сравниваться с *ab initio* методами квантовой химии. Кроме того, в ряде случаев, например, небольших модельных систем, планируется проводить расчеты энергий адсорбции из первых принципов методом CCSD(T). При выполнении проекта теоретические подходы будут протестированы с использованием репрезентативных тестовых систем (прежде всего графена), для которых существует большое количество надежных экспериментальных и расчетных данных по газофазным энергиям адсорбции. По полученным данным с помощью QSAR моделирования будут определены структуры с оптимальным соотношением графен – бор-нитрид, соответствующие максимальному значению сил ван-дер-ваальсового взаимодействия с водородом. Затем посредством обратного квантово-химического моделирования полученные модели будут уточнены.

Основное внимание в данном проекте будет уделено анализу вкладов сил, отличных от дисперсионных, в ван-дер-ваальсовы взаимодействия с целью детального объяснения преимуществ адсорбции водорода гетероструктурами над «чистыми» графеном и гексагональным нитридом бора. Кроме того, планируется провести расчеты ряда гетероструктур разного стехиометрического состава, а также гетероструктур, с различными функциональными группами, с целью поиска наиболее эффективных систем для адсорбции водорода. К сожалению, получение экспериментальных данных по этим вопросам в настоящее время достаточно затруднительно. Это связано прежде всего с трудностями контроля на атомарном уровне границ графена с модифицированными областями. Размер,

форма, а также общая площадь межграничных областей определяют конкретные адсорбционные свойства самих гетероструктур. В связи с этим, в данном Проекте мы будем использовать современные подходы квантовой химии для молекулярного дизайна, анализа на молекулярном уровне и моделирования адсорбционных свойств новых гетероструктур. Мы полагаем, что результаты проведенных теоретических исследований внесут существенный вклад в детальное понимание влияния состава адсорбента на адсорбцию водорода на гетероструктурах, а также развитие новых материалов для его хранения и транспортировки.

5.3. Полученные результаты

На Рис. 1 представлены используемые в работе структуры (адсорбенты) для потенциального хранения водорода.

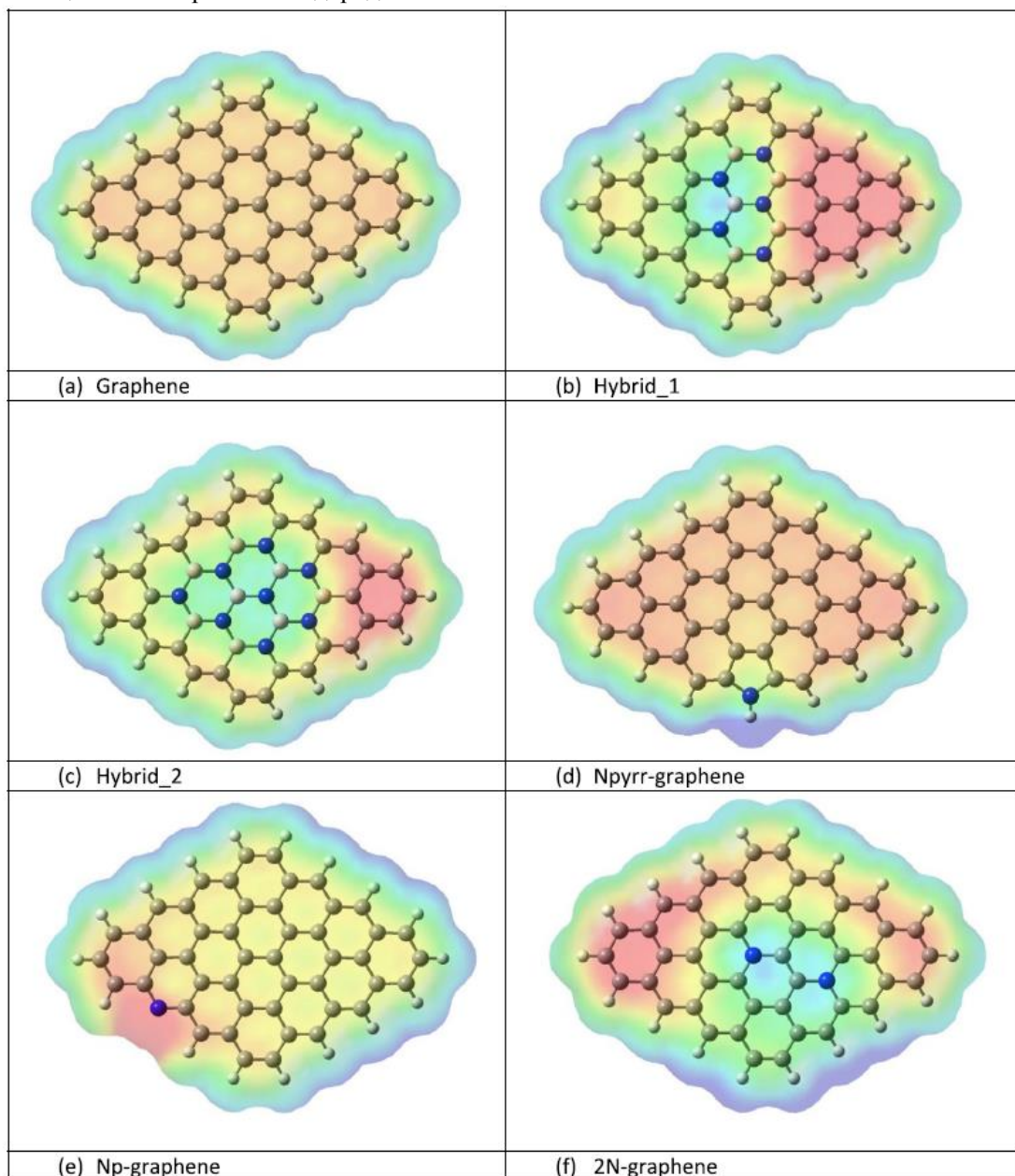


Рис. 1. Карты распределения электростатического потенциала для (a) графена, (b) и (c) гибридных структур BNC, (d) пиррольный тип N-графена, (e) пиридиновый тип N-графена, (f) терциарный тип N-графена.

Красные области характеризуются высокой электронной плотностью, тогда как глубокие синие области представляют относительное ее отсутствие. По сравнению с чистым графеном, все N-допированные модели, а также BNC демонстрируют неоднородный потенциал (Рис. 1). Также можно отметить, что разные позиции N-допинга оказывают неодинаковое влияние на локальную электронную плотность и поверхностную полярность. На самом деле, равномерное распределение электронной плотности четко наблюдается для графена (рис. 1a) и значительный сдвиг плотности (Рис. 1b) и умеренный (Рис. 1c) можно отнести к hybrid_1 и hybrid_2 соответственно. Значительное истощение электронной плотности в центральной области и возникновение двух областей можно наблюдать на рис. 1f. Для Npyrr- и Np-graphene можно выделить два довольно разных распределения потенциала (Рис. 1d и e) и направления их дипольных моментов также различны. Далее мы посчитали энергии адсорбции водорода на всех исследуемых структурах. Данные сведены в Таблицу 1.

Table 1
Hydrogen adsorption energies (E_{ad}), binding energies per atom (E_b), and dipole moments (μ) for adsorbents studied herein

	Graphene	Hybrid_1	Hybrid_2	Np-graphene	Npyrr-graphene	2N-graphene
E_{ad} , kJ/mol	-3.85	-3.83	-3.84	-4.02	-5.78	-5.23
E_b , kJ/mol per atom	-727.46	-691.24	-683.67	-718.64	-725.69	-715.37
μ , Debye	0	2.54	2.00	3.28	1.94	3.19

Ненулевой дипольный момент адсорбента индуцирует дипольный момент молекулы водорода, и, соответственно, увеличивает энергию адсорбции. Мы видим, что наибольшими значениями энергии адсорбции обладают допированные азотом структуры. Максимально энергией адсорбции обладает Npyrr-графен. Далее мы провели анализ разложения энергии для получения детальной информации об относительных вкладах в полную энергию адсорбции (Таблица 2).

Table 2
Energy decomposition analysis of H_2 physisorption on adsorbents studied herein. Energies are given in kJ/mol. The values in parentheses are percentage contributions to the total attractive interactions $E_{disp} + E_{orb}$. All values are BSSE-uncorrected.

Adsorbent	E_{int}	$E_{int}-E_{disp}$	E_{orbit}	E_{steric}	E_{disp}
Graphene	-5.774	4.346	-1.415 (12%)	5.761	-10.120 (88%)
Hybrid_1	-6.852	3.130	-2.411 (19%)	5.541	-9.982 (81%)
Hybrid_2	-5.850	3.076	-2.407 (21%)	5.483	-8.926(79%)
Npyrr-graphene	-6.942	5.083	-1.676 (12%)	6.758	-12.025 (88%)
Np-graphene	-5.673	3.519	-2.464 (22%)	5.203	-8.619 (78%)
2N-graphene	-6.691	3.671	-2.230 (18%)	5.346	-10.350 (82%)

Полученные данные свидетельствуют, что наибольший вклад в энергию взаимодействия дает дисперсионный член. Также член, описывающий орбитальное взаимодействие, делает вклад равный примерно 12-22% от полной энергии взаимодействия. В целом, анализ второго столбца Таблицы 2 показывает, что для всех изучаемых комплексов дисперсионный член является преобладающим в полной энергии взаимодействия. Его учет является обязательным при исследовании нековалентных взаимодействий. Резюмируя, из шести исследуемых адсорбентов наиболее подходящими для адсорбции водорода являются азот-замещенные адсорбенты. Из них наиболее эффективным является Npyrr-graphene (графен с пиррольным циклом (Рис.1)). Гибридные структуры, изученные ранее, наоборот не показали значительных преимуществ над чистым графеном.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является значимой частью работы, поскольку позволяет получать ценные расчетные данные. Во-вторых, оно дает возможность осуществления направленного проведения синтеза необходимых материалов и прогнозирования ожидаемых результатов их использования. Использование многопроцессорных суперкомпьютеров с этой точки зрения является обязательным условием, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

I.K. Petrushenko, K.B. Petruhenko. Hydrogen physisorption on nitrogen-doped graphene and graphene-like boron nitride-carbon heterostructures: a DFT study // Surfaces and Interfaces 17 (2019) 100355. Статья Q2, CiteScore 2.44.