

Исследование адсорбции водорода в порах методом DFT

И.К. Петрушенко, А.Э. Ржечицкий.

Иркутский Национальный исследовательский технический университет.

Реферат

Понимание взаимодействия молекул водорода с полыми материалами имеет решающее значение в области хранения водорода, сенсоров, катализа и создания топливных элементов. В этой статье мы изучали адсорбцию водорода на одностенных углеродных порах с помощью расчетов DFT-D3. Эти структуры адсорбируют молекулы H₂ значительно сильнее (энергия адсорбции, E_a, варьируется от -12,55 до -20,56 кДж/моль), чем коронен (-4,15 кДж/моль), минимальная часть графена, и кораннулен (-7,83 кДж/моль), слегка изогнутая полиароматическая молекула. Анализ уменьшенного градиента плотности был проведен для визуализации областей взаимодействия между водородом и серией адсорбентов. Анализ разложения энергии был использован для разделения полной энергии взаимодействия на составляющие. Установлено, что дисперсионный член является доминирующим во всех изученных случаях. Настоящие результаты должны расширить наше понимание механизмов хранения водорода с использованием углеродных пор.

Модели и методы

Для создания моделей полостей, мы используем молекулу фуллерена C₇₀, из которого мы постепенно удаляем 10–40 атомов углерода. Таким образом, используя такое поэтапное удаление, мы получаем четыре поры в форме чаши разной глубины: C₆₀H₁₀ (1 фуллерен), C₅₀H₁₀ (2 фуллерена), C₄₀H₁₀ (3-фуллерен) и C₃₀H₁₀ (4-фуллерен) (рис. 1). Все периферийные связи были насыщены атомами водорода, чтобы избежать эффекта оборванных связей. Мы выбрали молекула кораннулена (C₂₀H₁₀) в качестве модели с наименьшей глубиной, и молекула коронена (C₂₄H₁₂) была принята в качестве модели плоский графена. Ранее было показано, что коронен является самой маленькой молекулой, сохраняющей свойства графена. Полная оптимизация геометрии всех структур была выполнена на уровне теории BLYP / def2-SVP с использованием программы Orca 4.0.1. Поправка D3 для дисперсии использовалась для правильного описания дисперсионных взаимодействий. BLYP - надежный функционал плотности, который хорошо подходит для адсорбционных исследований. Помимо этого было показано, что функционал BLYP имеет минимальное среднее абсолютное отклонение для так называемого тренировочного набора S22, содержащего 22 небольших модельных комплекса при использовании коррекции D3. Энергии адсорбции были рассчитаны по следующему уравнению:

$E_a = E(\text{адсорбент} + \text{H}_2) - E(\text{адсорбент}) - E(\text{H}_2)$, где $E(\text{адсорбент} + \text{H}_2)$ - энергия изучаемых комплексов состоящих из пор и H₂, $E(\text{адсорбент})$ - энергия поры, и $E(\text{H}_2)$ - энергия молекулы водорода, соответственно.

Согласно такому определению, отрицательное значение энергии адсорбции означает, что присоединение энергетически выгодно. Чтобы устранить ошибку суперпозиции базисного набора, мы использовали коррекцию Бойса и Бернарди. Chemcraft и MultiWFN использовались для визуализации. Анализ разложения энергии (EDA) проводится на том же уровне теории с использованием MultiWFN.

Результаты

Table 1

The data obtained from the RDG analysis (volumes and the no. of electrons inside them) as well as E_a , bowl depths, and dipole moments for studied complexes.

Species	Volume, \AA^3	No. of electrons	E_a , kJ/mol	Bowl depth, \AA	Dipole moment, debye
1_fullerene	2.29	0.0569	- 20.86	6.492	6.478
2_fullerene	2.22	0.0542	- 20.13	5.232	5.788
3_fullerene	1.70	0.0420	- 17.13	3.839	5.377
4_fullerene	1.25	0.0324	- 12.55	2.486	4.110
corannulene	0.41	0.0115	- 7.83	0.925	1.938
coronene	0.36	0.0089	- 4.15	0.000	< 0.001

В Таблице 1. Приведены значения энергии адсорбции водорода на углеродных порах.

Заметим, что для двух наиболее глубоких пор E_a являются достаточно высокими и подходящими для хранения. Полуколичественно это можно проследить из рисунка 1.

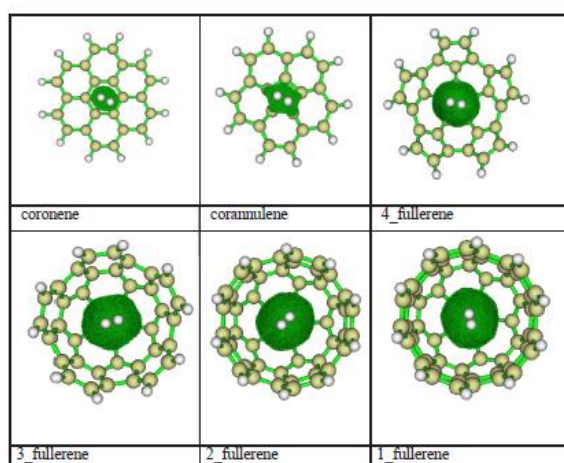


Рис. 1. Исоповерхности области нековалентных взаимодействий между молекулой водорода и порой. Большие шарики – углерод, малые - водород.

Заметим, что двум наиболее глубоким порам соответствует наибольшая площадь поверхности, полученная методом RDG. В каждом объеме, находится определенное число электронов (Таб.1.).

Для получения более детальной информации о взаимодействии

Нами был проведен анализ EDA. Его результаты приведены в Табл.2.

Table 2

Energy decomposition analysis (EDA) of the total interaction energy (without BSSE correction) between an H₂ molecule adsorbed at carbon hollows. The values in parentheses are percentage contributions to the total attractive interactions $E_{\text{total}} + E_{\text{disp}}$. All energies are in kJ/mol.

Species	E_{total}	$E_{\text{total}} - E_{\text{disp}}$	E_{static}	E_{orb}	E_{disp}
1 fullerene	-24.50	11.60	18.21	-6.61 (15.5)	-36.10 (84.5)
2 fullerene	-23.52	11.63	17.30	-5.67 (13.9)	-35.15 (86.1)
3 fullerene	-20.12	10.64	16.17	-5.53 (15.2)	-30.76 (84.8)
4 fullerene	-14.84	9.14	13.98	-4.84 (16.8)	-23.98 (83.2)
corannulene	-9.57	4.96	9.31	-4.35 (23.0)	-14.54 (77.0)
coronene	-5.33	4.33	6.38	-2.05 (17.5)	-9.66 (82.5)

Оказалось, что дисперсионные взаимодействия играют драматическую роль в энергии адсорбции для всех исследуемых моделей адсорбентов.

Без дисперсионных эффектов, физическая адсорбция в данных порах была бы невозможна (2 столбец Таблицы 2.).

Выводы

Мы изучили адсорбцию водорода на пористых модельных системах различной глубины. Было установлено, что глубокие поры, 1-фуллерен и 2-фуллерен, могут хранить H₂ с энергией связи -20,86 и -20,13 кДж/моль, соответственно. Эти значения энергии лежат в оптимальном диапазоне энергии адсорбции H₂ для хранения водорода. На основании этих выводов можно сделать вывод, что не только пористый углерод, но и открытые фуллерены также должны быть важными в качестве водородных резервуаров. Основной физический механизм, лежащий в основе слабых взаимодействий между порами и водородом был обнаружен с помощью анализа разложения энергии (EDA). Таким образом, мы доказываем, что дисперсионные эффекты имеют решающее значение для надежного расчета правильной энергии взаимодействия адсорбированных молекул водорода. Используя анализ пониженного градиента плотности (RDG), мы визуализируем независимым от метода образом домены, соответствующие нековалентным взаимодействиям между H₂ и углеродными полостями, а также количество электронов внутри них. Настоящий анализ может быть использован для окончательной реализации нового материала для хранения водорода.

Данные результаты опубликованы в журнале (со ссылкой на суперкомпьютер НГУ):

Petrushenko, I.K., Petrushenko, K.B. DFT study of single-walled carbon hollows as media for hydrogen storage (2018) Computational and Theoretical Chemistry, 1140, pp. 80-85.
DOI: 10.1016/j.comptc.2018.08.001