

Тема работы

Синтез и исследование углеродных сорбентов CO_2 для реакции метанирования.

Состав коллектива

Нецкина Ольга Владимировна – кандидат химических наук; заведующий отделом материаловедения и функциональных материалов Института Катализа СО РАН; старший преподаватель кафедры физической химии НГУ.

Дмитрук Кирилл Алексеевич – аспирант НГУ; младший научный сотрудник Института Катализа СО РАН.

Подолько Игнат Алексеевич – магистрант НГУ; лаборант Института Катализа СО РАН.

Мазина Ольга Ивановна – аспирант ИК СО РАН; младший научный сотрудник Института Катализа СО РАН.

Финансовая поддержка

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института Катализа СО РАН FWUR-2024-0034.

Научное содержание работы

1. Постановка задачи

Установление геометрии и энергии адсорбции CO_2 на графитовых материалах, модифицированных азотом, для сравнения влияния различных форм азота на параметры адсорбции углекислого газа.

2. Современное состояние проблемы

Адсорбция CO_2 на твёрдых сорбентах является наиболее простой и дешёвой технологией улавливания углерода, при этом в качестве наиболее перспективных сорбентов выделяют графитовые материалы. Графит является стабильным и доступным сорбентом, и при этом он обладает высокой эффективностью адсорбции CO_2 при низких температурах [1]. Дополнительно улучшить адсорбционные свойства графита можно при введении допантов, таких как азот. Существует большое количество работ [2–4], посвящённых допированному азотом графитовым материалам, где было продемонстрировано значительное влияние азота на адсорбцию. Тем не менее, поверхность исследуемых в данных работах материалов содержит большое количество различных функциональных групп и дефектов, что препятствует определению влияния конкретного дефекта на параметры адсорбции CO_2 , поэтому необходимо применение теоретических методов исследования.

Описанные в литературе теоретические модели адсорбции углекислого газа на графитовых материалах преимущественно используют коронен или подобные ароматические молекулы в качестве адсорбента [5–8], что не позволяет достичь необходимой точности для описания адсорбции на многослойных графитовых материалах с упорядоченной структурой. Данное исследование использует наиболее достоверные модели графитовых материалов для изучения влияния атомов азота в различных формах на адсорбцию CO_2 .

Список литературы

1. Younas M. и др. Feasibility of CO₂ adsorption by solid adsorbents: a review on low-temperature systems // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2016. Т. 13, № 7. С. 1839–1860.
2. Zhou M. и др. A Molecular Foaming and Activation Strategy to Porous N-Doped Carbon Foams for Supercapacitors and CO₂ Capture // Nano-Micro Lett. 2020. Т. 12, № 1. С. 58.
3. Li D. и др. The preparation of waste biomass-derived N-doped carbons and their application in acid gas removal: focus on N functional groups // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2020. Т. 8, № 47. С. 24977–24995.
4. Wu J. и др. The recent progress of nitrogen-doped carbon nanomaterials for electrochemical batteries // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2018. Т. 6, № 27. С. 12932–12944.
5. Li H. и др. An efficient biochar adsorbent for CO₂ capture: Combined experimental and theoretical study on the promotion mechanism of N-doping // Chem. Eng. J. 2023. Т. 466. С. 143095.
6. Zhao H. и др. CO₂ selective adsorption over O₂ on N-doped activated carbon: Experiment and quantum chemistry study // Appl. Surf. Sci. 2024. Т. 656. С. 159727.
7. Dos Santos T. C. и др. CO₂ and H₂ adsorption on 3D nitrogen-doped porous graphene: Experimental and theoretical studies // J. CO₂ Util. 2021. Т. 48. С. 101517.
8. Sun F. и др. Highlighting the role of nitrogen doping in enhancing CO₂ uptake onto carbon surfaces: a combined experimental and computational analysis // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2016. Т. 4, № 47. С. 18248–18252.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Поиск геометрии и энергии молекулы CO₂ как в вакууме, так и при адсорбции на различных углеродных материалах был осуществлён с помощью ПО VASP 5.4.5 с функционалом Пердью–Бурке–Эрнцерхофа (PBE) по методу проекционных присоединённых волн (PAW). Зона Бриллюэна была интегрирована по сетке 3 x 3 x 1 k-точек. В данной работе использовалось уширение Метфесселя–Пакстона 1 порядка со значением $\sigma = 0,1$, что гарантировало значение вклада энтропии в конечную энергию менее 0,001 Эв на атом. Дисперсионные взаимодействия были учтены по методу дисперсии многих тел (MBD).

Оптимизация геометрии осуществлялась в ячейке высотой 25 Å по алгоритму сопряженного градиента. Изначально было проведено моделирование адсорбции на бездефектном графите, содержащем 1, 2 и 3 графитовых слоя. Дальнейшее исследование было сосредоточено на графитовых материалах, содержащих 2 графитовых слоя, где слой, взаимодействующий с молекулой CO₂, был модифицирован азотом в различных формах: графитовой, пиррольной и пиридиновой.

4. Полученные результаты

В данной работе с помощью DFT-моделирования были получены параметры адсорбции CO₂ на двухслойном графите, модифицированном графитовым, пиррольным или пиридиновым азотом. При этом было установлено влияние подповерхностного графитового слоя на адсорбцию углекислого газа и показано, что наличие вакансии

углерода существенно усиливает взаимодействие между адсорбатом и подповерхностным графитовым слоем, способствуя адсорбции. Стоит отметить, что введение пиррольного или пиридинового азота в структуру графита сопряжено с образованием вакансий углерода.

Согласно полученным результатам (Рисунок 1), наиболее эффективная адсорбция CO_2 наблюдается при адсорбции на графите, модифицированном пиридиновым азотом, при чём теплота адсорбции повышается по мере увеличения количества азота. Пиррольный азот оказывает слабое влияние на адсорбционные свойства, в то время как изолированный графитовый азот улучшает адсорбционные свойства, но приводит к снижению теплоты адсорбции по мере увеличения количества азота.

5. Иллюстрации, визуализация результатов

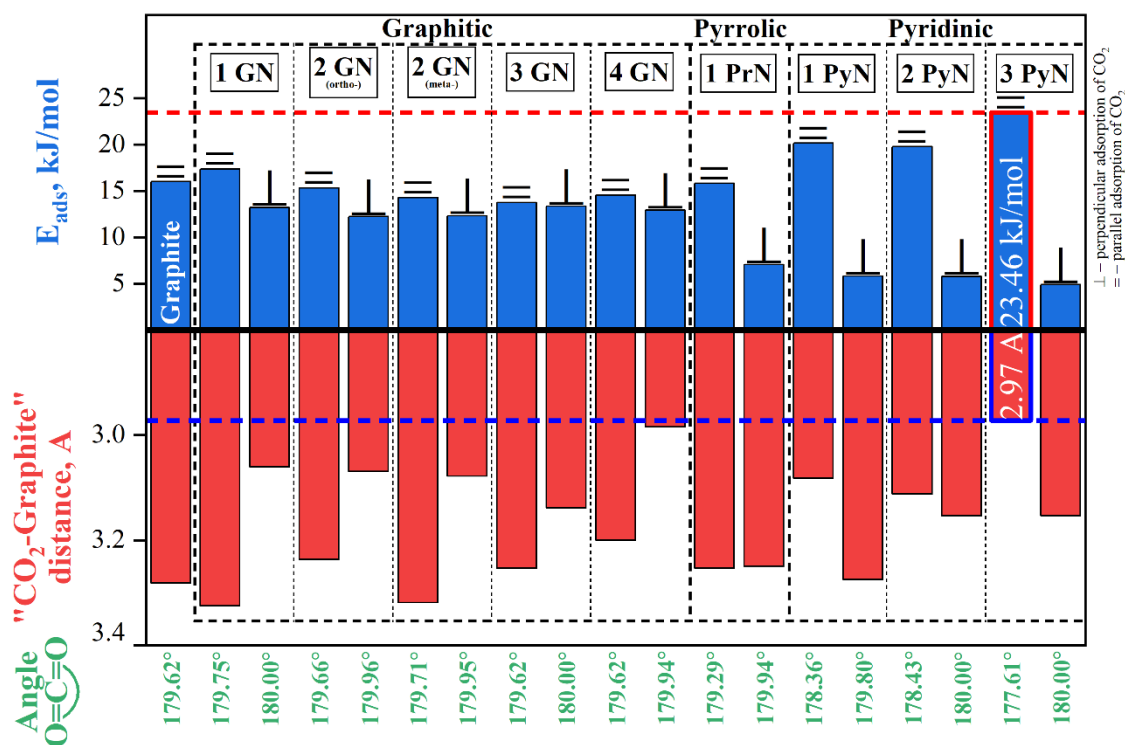


Рис. 1. Энергия адсорбции, расстояние между адсорбатом и адсорбентом, а также угол $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ молекулы углекислого газа при адсорбции на графите и допированных азотом графитовых материалах.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ позволил провести ресурсоёмкие квантово-химические расчёты для установления геометрии и энергии адсорбции углекислого газа на поверхности различных графитовых материалов.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Dmitruk K. A. и др. Adsorption of CO_2 on N-doped carbon materials: the effect of the subsurface layer // Surface Science. 2025. Т. 762. С. 122819.

Аннотация

С помощью теории функционала плотности (DFT) была исследована адсорбция CO_2 на графитовых материалах, допированных азотом в графитовой, пиррольной и

пиридиновой формах. При этом была использована модель двухслойного периодического графита, что значительно более точно описывает существующие графитовые материалы по сравнению с однослойными и непериодическими структурами. В данной работе было установлено влияние подповерхностных графитовых слоёв на адсорбционные свойства и показано, что введение пиридинового азота в состав верхнего слоя приводит к наиболее эффективной адсорбции углекислого газа. Более того, образование вакансии углерода при введении пиррольного или пиридинового азота приводит к усилению взаимодействия подповерхностного графитового слоя с адсорбатом, дополнительно повышая теплоту адсорбции.