

УДК 546.2

Теоретическое исследование процесса диссоциативной хемосорбции водорода нанотрубками состава MgB_2

Александр А. Кузубов^{а*}, Мария А. Раимова^а,
Мария В. Сержантова^а, Татьяна А. Кожевникова^а,
Александр С. Федоров^б

^а Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^б Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Академгородок, Красноярск, 660036 Россия¹

Received 4.08.2008, received in revised form 22.09.2008, accepted 29.09.2008

Теоретическое исследование процесса диссоциативной хемосорбции водорода на внешней и внутренней поверхностях нанотрубок состава MgB_2 показало возможность применения данного материала в качестве эффективного сорбента водорода.

Ключевые слова: квантовая химия, битубелены, хемосорбция водорода, водородная энергетика.

Введение

В последнее время большое внимание уделяется водородной энергетике. Одной из ее наиболее актуальных является задача эффективного хранения водорода. К материалам, пригодным для хранения водорода, предъявляются жесткие требования [1]: экономичность, эффективная работа при нормальных условиях (к примеру, Департамент Энергетики США предъявляет требование обратимого накопления не менее 6,5 % вес. и >62 кг/м³ водорода материалом при комнатной температуре, невысоком, в идеале, атмосферном давлении), безопасность.

Материалами, содержащими хорошо сорбирующий водород магний, могут стать битубелены [2] – бинарные нанотрубки состава MgB_2 , представляющие собой сдвоенные

слои треугольной сетки атомов металла и графитообразной сетки атомов бора. Трубка представляет собой структуру с большой площадью контактной поверхности по сравнению с кристаллической структурой магния. Сорбция водорода возможна также и на атомах бора.

В данной статье проведено квантово-химическое моделирование процесса молекулярной и атомарной сорбции водорода на нанотрубках состава MgB_2 , результатом которой является оценка потенциальной возможности использования данных труб в качестве сорбентов водорода.

Экспериментальная часть

Методика расчета

Все расчёты проводились в рамках формализма функционала локальной плотности

* Corresponding author E-mail address: kaa@iph.krasn.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

(DFT) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [3, 4]. Данная программа для квантово-химических расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербиля (Vanderbilt) [5-11].

Эффективность подобного подхода для описания сорбционных процессов описана в большом количестве научных работ, в том числе и в предыдущих публикациях авторов [12-14].

На начальном этапе работы было выполнено моделирование нанотруб различного диаметра, хиральности, а также рассмотрены варианты расположения металлических слоев (внутри или снаружи наноструктуры). Для дальнейших исследований хемосорбции отбирались энергетически более выгодные структуры. Дополнительно подбирали ячейки (число слоев нанотрубки) и число k -точек, достаточных для точности расчета. Критерием отбора в данном случае служила неизменность энергии системы при изменении соответствующих параметров с больших значений на меньшие. Результаты проведенного предварительного расчета показали, что оптимальной для использования в основных расчетах сорбции атомов водорода на поверхности нанотрубки является нанотрубка хиральности (10,10), состоящая из трех слоев гексагонов, с внешним металлическим слоем. Обратное пространство разбивалось на 3 k -точки вдоль направления оси трубы.

Результаты и обсуждение

Адсорбция водорода на внешней поверхности трубы

Атомы магния, расположенные на сетке атомов бора, образуют упорядоченную струк-

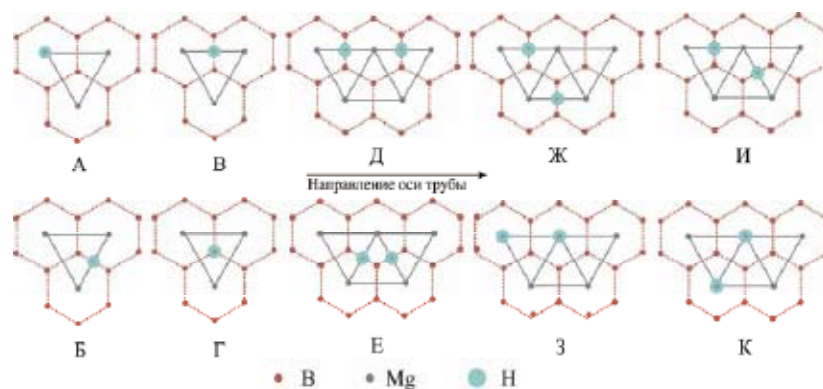
туру, в основании которой лежит треугольник. Таким образом, благодаря симметрии существует конечный набор возможных расположений атомарного водорода над магние- вой частью поверхности нанотрубки. Исходя из этого для расчета оптимальной геометрии системы с атомом водорода был выбран ряд положений над внешней поверхностью нанотрубки (рис. 1, положения А – Г).

Результаты расчетов (табл. 1) показали, что наиболее выгодным является положение, при котором атом водорода располагается между магниями в направлении оси трубы (рис. 1, Б) и положение, при котором атом находится на ребре треугольника, образованном атомами магния (рис. 1, В). Здесь и далее энергия связывания рассчитывалась по формуле

$$E_{\text{Bond}} = E_{\text{Tube-H}} - E_{\text{Tube}} - nE_{\text{H}_2} / 2n,$$

где $E_{\text{Tube-H}}$ – энергия трубы MgB_2 с атомами; E_{Tube} – энергия трубы MgB_2 ; E_{H_2} – энергия молекулы водорода; n – количество молекул водорода.

Далее в работе исследованы системы нанотруб в случае, когда два атома водорода занимают два соседних положения на поверхности нанотрубки (рис. 1, Д – К). Данные расчеты проводились с целью оценить изменения энергии связи атома водорода с наноструктурой при увеличении числа заполнения активных центров сорбции. Большое внимание уделялось в первую очередь положениям, которые характеризуются выгодной энергией связывания в случае расположения одного атома водорода (рис. 1, Д – Ж, И). Поскольку известны системы, в которых при заполнении одного из центров сорбции, вследствие изменений атомной и электронной структуры сорбента, увеличивается активность соседних. Поэтому не исключалось возможное понижение энергии связывания водород-нанотрубка в случае, когда два атома – сорбата локализованы над близко



Пунктирной линией обозначена сетка из атомов бора, сплошной – структура, образованная атомами магния, положения атомов водорода отмечены окружностями

Рис.1. Варианты расположения одного и двух атомов водорода на внешней поверхности нанотрубы

Таблица 1. Энергии связывания водорода с внешней поверхностью трубы MgB_2

Положение атомов водорода (рис. 1)	Энергия связывания (E), эВ
А	0,120
Б	-0,044
В	-0,414
Г	0,562
Д	-0,710
Е	1,104
Ж	-0,803
З	0,095
И	-0,263
К	0,314

расположенными центрами, даже в тех случаях, когда энергия связи атомарного водорода положительна (два атома водорода локализованы над атомами магния, рис. 1, З, К).

Выгодные расположения адатомов (Д, Ж, И, рис. 1) подтверждаются отрицательными значениями энергий связывания (табл. 1).

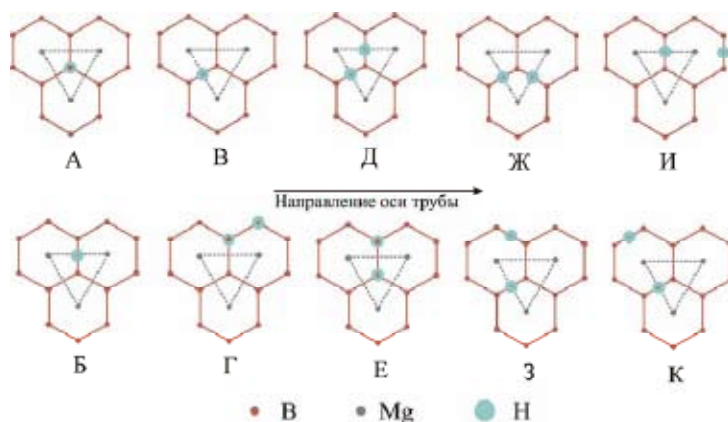
Адсорбция водорода на внутренней поверхности трубы

Адсорбция одного атома водорода рассмотрена для трех возможных положений адатомов на внутренней поверхности нанотрубы, образованной бором (рис. 2, А-В), энергии связи представлены в табл. 2. Наиболее выгодное местонахождение водорода

внутри, между атомами бора по связям, перпендикулярным и неперпендикулярным оси трубы (рис. 2, Б, В).

Также была рассчитана оптимальная геометрия систем с двумя атомами водорода, расположенными на соседних узлах внутренней поверхности нанотрубы (рис. 2, Г-К), соответствующие энергии связывания приведены в табл. 2.

Исходя из наиболее выгодных энергий расположения двух атомов (рис. 1 Д, Ж), были построены системы с полным заполнением адатомами внешней поверхности нанотрубы (рис. 3, А). В данной системе на одну формульную единицу трубы (MgB_2) приходится по одному атому водорода. Энергия связи, при-



Пунктирной линией обозначена структура, образованная атомами магния, сплошной – сетка атомов бора, положения атомов водорода отмечены окружностями

Рис. 2. Варианты расположения одного и двух атомов водорода на внутренней поверхности нанотрубы

Таблица 2. Энергии связывания водорода с внутренней поверхностью трубы MgB_2

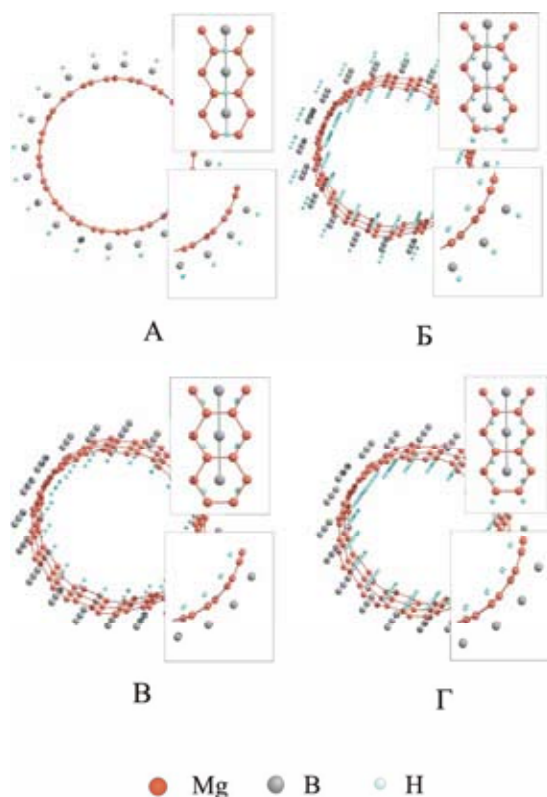
Положение атомов водорода (рис. 2)	Энергия связывания (E), эВ
А	-0,020
Б	-0,396
В	-0,297
Г	-0,344
Д	-0,398
Е	-0,214
Ж	-0,613
З	-0,650
И	-0,561
К	-0,699

ходящаяся на один атом водорода, составила -0,140 эВ. Содержание водорода 2,15 масс. %.

На основе полученных значений энергии приведенных выше, построены модели частичного и полного заполнения атомами водорода внутренней поверхности нанотрубы (рис. 3, В, Г). Для частичного заполнения нанотрубы энергия связи составила -0,159 эВ (число атомов водорода, приходящихся на одну формульную единицу, равно 1), содержание водорода 2,15 масс. %. Для полного заполнения трубы атомами водорода энергия связи равна 0,167 эВ (число атомов водорода, приходящихся на одну формульную единицу, равно 2), содержание водорода 4,2 масс. %.

В заключение была рассчитана энергия системы, в которой водород расположен как внутри, так и снаружи трубы (рис. 3, Б). Энергия связи данной системы равна -0,018 эВ, число атомов водорода равно 3, содержание водорода 6,18 масс. %.

Хотя процентное содержание водорода в случае полного заполнения водородом поверхности нанотрубы (6,18 масс %) меньше, чем требуемое Департаментом Энергетики США, однако на практике величина процента сорбции должна быть больше за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул водорода и нанотруб MgB_2 , которое не учитывалось в данных расчетах, а также за счет физиче-



А – полное заполнение внешней поверхности нанотрубы; Б – полное заполнение внешней и внутренней поверхностей нанотрубы водородом; В – частичное заполнение внутренней поверхности нанотрубы атомами водорода; Г – полное заполнение внутренней поверхности нанотрубы атомами водорода

Рис. 3. Варианты заполнения нанотрубы атомами водорода

ского удерживания водорода во внутренней полости.

Поскольку в работе оценивалась энергия связи в случае диссоциативной хемосорбции водорода, существенную роль играют кинетические параметры данной реакции, в частности величина потенциального барьера. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при сорбировании водорода на MgB_2 был применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [15]. Суть метода сводится к тому, что константы скорости перескоков атомов водорода по поверхности рассчитывались с учетом энергии E_0 нулевых колебаний ато-

мов с частотами ν_i по формуле $k = Ae^{-\frac{E_{барьер}}{kT}}$. Начальным состоянием являлась система, в которой молекула водорода располагалась на

удалении от поверхности на 5 \AA , конечным состоянием – система, в которой молекула водорода диссоциирована и атомы, образующие ее, располагаются в оптимальных положениях на поверхности. При сорбции водорода на внутренней поверхности трубы величина энергетического барьера составила $0,693$ эВ, а при сорбции на внешней поверхности $1,130$ эВ. Как видно из величин потенциальных барьеров, не существует видимых препятствий для протекания диссоциативной хемосорбции.

Заключение

На основании проведенного теоретического исследования можно предположить, что нанотрубки состава MgB_2 являются потенциальным эффективным материалом – сорбентом водорода.

Список литературы

1. Shiraishi, M. Hydrogen adsorption and desorption in carbon nanotube systems and its mechanisms/ M. Shiraishi// *Appl. Phys. A.* – 2004. – Vol. 78. – P. 947–954.
2. Чернозатонский, Л.А. Бифуллерены и бинанотрубы из диборидов // *Письма ЖЭТФ.* – 2001. – №6. – С. 369.
3. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set/ G. Kresse, J. Furthmuller//*Comput. Mat. Sci.*- 1996.- Vol. 6.- P.15-50.
4. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set/ G. Kresse, J. Furthmuller//*Phys. Rev.* – 1996. – Vol. 54. – P.11169.
5. Laasonen, K. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials/ K. Laasonen, A. Pasquarello//*Phys. Rev.* – 1993. – Vol. 47. – P. 10142.
6. Pasquarello, A. Ab initio molecular dynamics for d-electron systems: Liquid copper at 1500 K/ A. Pasquarello, K. Laasonen//*Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 69. – 1982.
7. Kresse, G. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements/ G. Kresse, J. Hafner// *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1994. – Vol. 6. – P. 8245.
8. Kohn, W. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects/ W. Kohn, L.J. Sham//*Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140. – P. 1133.
9. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism/ D. Vanderbilt// *Phys. Rev.* 1990. – Vol. 41. – P. 7892.
10. Blöchl, P.E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations/ P.E. Blöchl // *Phys. Rev.* – 1990. – Vol. 41. – P. 5414.
11. Moroni, E.G. Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids/E.G. Moroni, G. Kresse//*Phys. Rev.* – 1997. – Vol. 56. – P. 15629.
12. Ab-initio study of hydrogen chemical adsorption on the platinum surface/carbon nanotube join system / A.S. Fedorov, P.B. Sorokin, A.A. Kuzubov // *Physica Status Solidi B.* – 2008. – V.245, №8. – P. 1546-1551.
13. Исследование адсорбции водорода внутри и на поверхности магниевых наночастиц. /А.А. Кузубов, А.С. Федоров, М.В. Сержантова // *ЖЭТФ.* – 2008. – Т.134. – №7. – С.1-8.
14. Теоретическое исследование процесса диссоциативной хемосорбции водорода на углеродных нанотрубках / А.А. Кузубов, А.С. Федоров, М.Н. Попов, Т.А. Кожевникова // *Журнал физической химии.* – 2008. – Т. 82. – С.1-5.
15. G. Henkelman and H. Jonsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* 113, 9978 (2000).

Theoretical Study of Dissociative Hydrogen Chemisorption on MgB₂ Nanotubes

**Alexander A. Kuzubov^a, Maria A. Raimova^a, Maria V. Serjantova^a,
Tanya A. Kozhevnikova^a and Alexander S. Fedorov^b**

^a *Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

^b *Institute of Physics, SB RAS,
Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

The dissociative chemisorption of hydrogen on the external and internal surfaces of MgB₂ nanotubes is investigated by the ab-initio DFT method. It was shown that this material may be effective sorbent of hydrogen for the hydrogen energy industry.

Keywords: quantum chemistry, nanotubes, chemisorption of hydrogen, hydrogen energy.
