

УДК 538.915

Теоретическое исследование геометрической и электронной структуры неуглеродных фуллеренов состава $Me_{30}B_{60}$ { $Me=Ti, Sc$ }, а также адсорбции водорода на их поверхности

Захар И. Попов

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН,
Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036,
Россия

Александр А. Кузубов

Сибирский федеральный университет,
Свободный, 79, Красноярск, 660041,
Россия

Александр С. Федоров*

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН,
Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036,
Россия

Получена 18.09.2010, окончательный вариант 25.11.2010, принята к печати 10.12.2010

С помощью ab-initio расчетов методом DFT исследован новый класс материалов — металл-диборидные фуллерены $Me_{30}B_{60}$, где в качестве металла выступают Ti и Sc. Рассмотрена возможность использования их в качестве аккумуляторов водорода. Показано, что каждый атом металла в фуллерене может удерживать до двух молекул водорода, при этом энергия связывания находится в желаемых значениях 0,2–0,4 эВ/(молекул H_2), а содержание водорода соответствует величине массовой концентрации 5,4–5,6 %. Установлено, что фуллерены $Sc_{30}B_{60}$ образуют кристалл с молекулярными связями, а кристалл $Ti_{30}B_{60}$ образован ковалентными связями между молекулами отдельных фуллеренов.

Ключевые слова: водородная энергетика, адсорбция, неуглеродные фуллерены, дибориды, ab-initio расчеты.

Введение

В настоящее время водородная энергетика приобретает все большее значение благодаря тому, что водород — это экологически чистый энергоноситель для производства электроэнергии, который можно использовать и в топливных элементах, и в энергетических установках [1]. Однако до настоящего времени не создано требуемой технологии его накопления и хранения. Каждый из опробованных методов (хранение газообразного водорода под давлением, хранение жидкого водорода, применение для этих целей соединений водорода типа гидридов металлов и сплавов) имеет свои достоинства и недостатки, но не обеспечивает главного — достаточной массовой плотности хранения. Предлагаются различные системы для использования в качестве аккумуляторов водорода: гидриды металлов, углеродные наноструктуры, пористые вещества. К примеру, $Ti(AlH_4)_4$, $Li_3Be_2H_7$, и Li_3N могут поглощать до 9% (масс.) водорода, однако они не могут обеспечить его обратимого извлечения при

*alex06@akadem.ru

практически важных температурах (<500 К) [2]. На сегодняшний день наиболее перспективный материал для обратимого хранения H_2 , при давлении 10 бар и температуре 313 К, TiV_2 может вмещать в себя лишь 2,6 % водорода, что далеко от необходимых 6 % [3]. В статье [3] авторы показали возможность использования неуглеродных нанотрубок состава TiB_2 для хранения водорода. По аналогии, другим возможным случаем могут являться фуллерены того же состава. Использование фуллеренов этого состава MeB_2 предположительно является более перспективным, чем использование нанотрубок аналогичного состава ввиду большей полезной площади сорбента, обусловленной сферической формой фуллерена. В поиске идеальной структуры для хранения водорода необходимо руководствоваться следующими принципами: атомы сорбента должны обладать небольшой массой и слабо взаимодействовать с молекулой H_2 , вызывая ее частичную диссоциацию. Используя технологические требования десорбции водорода при температурах до 300 С, можно доказать, что энергия связывания молекул водорода должна находиться в пределах 0,2–0,6 эВ/молекула. Это может происходить при взаимодействии молекулы водорода с атомами d металла другой молекулы, когда d-электроны с атома металла могут смещаться к молекуле H_2 , заполняя разрыхляющую орбиталь молекулы и вызывая растяжение связи Н-Н, т.е. приводя ее к преддиссоциированному состоянию. Принимая во внимание эти два условия, мы для дальнейшего рассмотрения выбрали диборидные металлофуллерены, включающие два металла: Ti и Sc [4].

1. Вычислительный метод и объекты исследования

Все расчеты в работе проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [5, 6] с градиентными поправками (PBE) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [7–9]. Данная программа для проведения ab initio расчетов применяет 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 ultrasoft pseudopotential) [10]. Фуллерен $Me_{30}B_{60}$ состоит из 12 пяти- и 20 шестичленных колец из атомов бора в составе икосаэдральной симметрии, аналогично углеродному фуллерену [11], 30 атомов металла располагаются над центрами 10 пентагонов и 20 гексагонов. Структура фуллерена с двумя пентагонами на полюсах без металла (рис. 1) энергетически более выгодна [12].

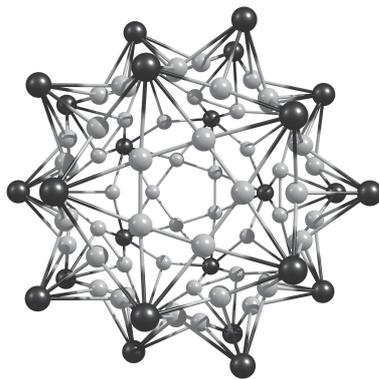


Рис. 1. Геометрическая структура $Me_{30}B_{60}$

В первую очередь была выполнена оптимизация геометрии металл-диборидных фуллеренов. После этого над каждым атомом металла в составе фуллерена помещали по одной

молекуле водорода и производили оптимизацию геометрии (табл. 1). В [13, 14] показано, что каждый атом металла может присоединять более одной молекулы водорода. Аналогично был выполнен расчет геометрии, где над каждым атомом металла располагалось по две молекулы водорода. В структуре, где каждый атом титана содержит одну молекулу водорода (рис. 2а), энергия связи с водородом составляет $-0,34$ эВ/(молек. H_2).

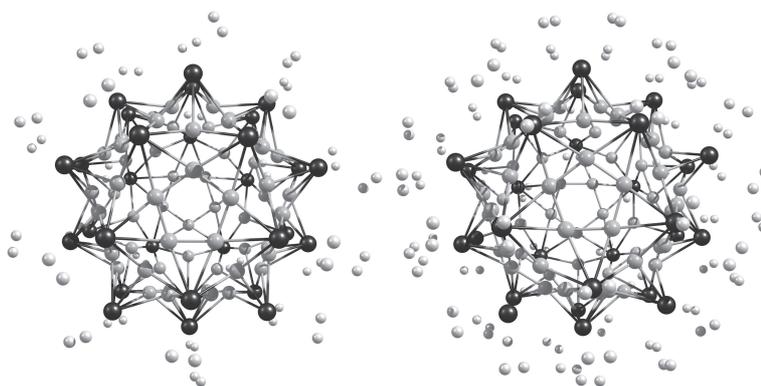


Рис. 2. Геометрическая структура $Me_{30}B_{60}H_{60}$ (а) и $Me_{30}B_{60}H_{120}$ (б)

В структуре, где над каждым атомом титана находится по две молекулы водорода (рис. 2б) энергия связи с H_2 составляет $-0,24$ эВ/(молек. H_2). При этом масса сорбируемого водорода составляет 5,4 %(масс.) от массы сорбента.

Расчет энергии связывания на молекулу водорода выполнялся по формуле

$$E = \frac{E(Me_{30}B_{60}H_{2x}) - E(Me_{30}B_{60}) - xE(H_2)}{x}, \quad (1)$$

где x — число молекул водорода. Аналогичные расчеты для фуллерена $Sc_{30}B_{60}$ показали, что энергия связывания одной молекулы водорода будет приблизительно $-0,23$ эВ/(молек. H_2), что ниже, чем в случае с Ti, также ниже и энергия на одну молекулу водорода, когда над каждым атомом скандия находится по две молекулы водорода, и составляет $-0,19$ эВ/(молек. H_2). При этом масса сорбируемого водорода будет равна 5,6 %(масс.) от массы сорбента. Меньшая энергия связывания водорода предполагает его более легкое отщепление от фуллерена, что снижает температуру, при которой будет происходить процесс десорбции водорода. Водород над атомами металлов находится в преддиссоциированном состоянии, это видно из длины связи Н-Н в молекуле водорода, которая составляет $0,79$ Å. Расстояние от металла до молекулы водорода в фуллерене с Ti меньше, чем в фуллерене со Sc на $\sim 0,3$ Å. Большая длина связи Sc-H обусловлена радиусом.

Таблица 1. Энергия сорбции и длины связей

| Тип связи | 1 H_2 над атомом Me | | 2 H_2 над атомом Me | |
|-----------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | Длина связи (Å) | Энергия сорбции (эВ) | Длина связи (Å) | Энергия сорбции (эВ) |
| Ti-H | 2,10 | -0,34 | 2,11 | -0,24 |
| H-H | 0,79 | | 0,79 | |
| Sc-H | 2,35 | -0,23 | 2,38 | -0,19 |
| H-H | 0,79 | | 0,79 | |

Для изучения природы связывания водорода на фуллеренах $\text{Me}_{30}\text{V}_{60}$ были построены графики парциальной плотности электронных состояний (PDOS) для случаев $\text{Me}_{30}\text{V}_{60}$ и $\text{Me}_{30}\text{V}_{60}\text{H}_{120}$, $\text{Me}=\{\text{Ti}, \text{Sc}\}$ (рис. 3, 4). Из этих рисунков видно, что без водорода π -система электронов борного каркаса и d-электроны атомов переходного металла образуют отдельный пик в плотностях состояний в области уровня ферми E_{fermi} .

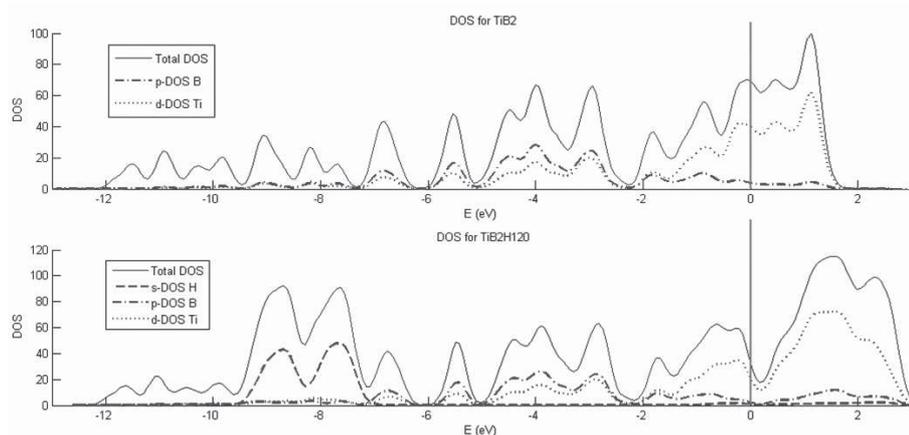


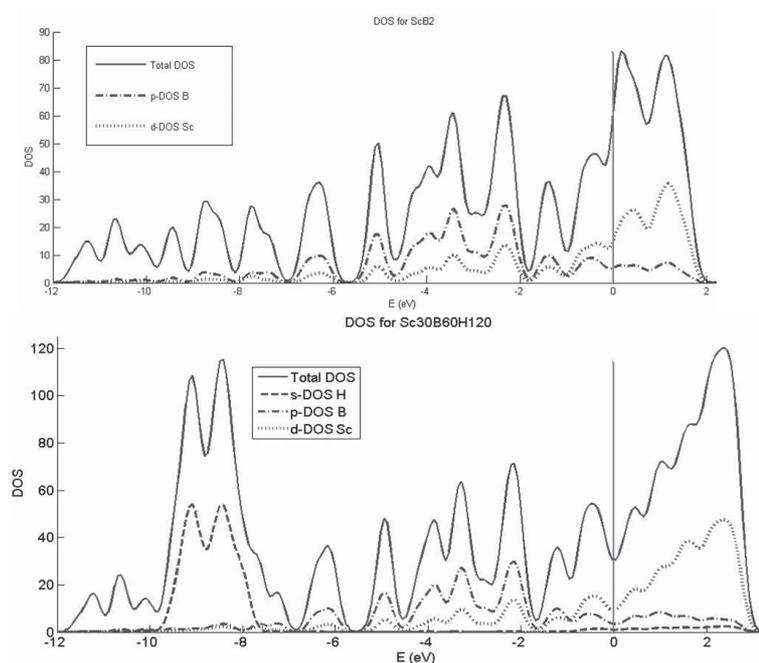
Рис. 3. Парциальная DOS $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}$ и $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{H}_{120}$

График плотности состояний для $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{H}_{120}$ показывает, что в диапазоне энергий от -10 до 0 эВ основной вклад вносят только d-электроны атомов титана. В области от -9 до -7 эВ есть отдельные пики водорода, которые соответствуют сигма-связывающим орбиталиям атомов водорода. На рис. 3 также показано, что в области энергий вблизи E_{fermi} основной вклад вносят d-электроны атомов титана с небольшим вкладом от p-электронов атомов бора. При адсорбировании молекул водорода вблизи E_{fermi} происходит понижение общей плотности состояний с пропорциональным уменьшением вкладов d-электронов атомов титана и p-электронов атомов бора, а также малым вкладом от s-электронов атомов водорода. Смещение уровня Ферми относительно пиков плотности состояний и изменение их формы можно объяснить поляризацией молекул водорода и близлежащих атомов металла. При этом происходит перенос электронной плотности с атомов металла на молекулу водорода, причем заполняется ее разрыхляющая орбиталь, что подтверждается увеличением длины связи Н-Н и присутствием на молекуле водорода частичного отрицательного заряда (табл. 2). В случае $\text{Sc}_{30}\text{V}_{60}\text{H}_{120}$ для парциальных плотностей состояний наблюдается аналогичная картина (рис. 4).

Таблица 2. Распределение зарядов в структуре $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}$ с различным содержанием водорода

| Атом | Без H_2 | 1 H_2 | 2 H_2 |
|------|------------------|----------------|----------------|
| Ti | +1,78 | +1,84 | +1,84 |
| V | -0,89 | -0,83 | -0,78 |
| H | — | -0,09 | -0,07 |

Благодаря тому, что фуллерены могут связываться между собой химическими связями, был выполнен расчет кристаллической ГЦК-структуры, где в узлах кристаллической решетки располагались молекулы фуллеренов. Данный тип структуры был выбран ввиду ее плотной упаковки и ее реализации для случая углеродных фуллеренов C_{60} [15]. Параметр

Рис. 4. Парциальная DOS для $\text{Sc}_{30}\text{B}_{60}$ и $\text{Sc}_{30}\text{B}_{60}\text{H}_{120}$

кубической ячейки после оптимизации геометрии был равен $a = 16,82 \text{ \AA}$ для случая $\text{Ti}_{30}\text{B}_{60}$ и $a = 17,18 \text{ \AA}$ для случая $\text{Sc}_{30}\text{B}_{60}$. При этом энергия связи фуллеренов $\text{Ti}_{30}\text{B}_{60}$ в кристаллической решетке составила $E_{bind} = -1,58 \text{ эВ/молекулу}$, что говорит об образовании сильной химической связи между отдельными молекулами фуллеренов. В случае же $\text{Sc}_{30}\text{B}_{60}$ энергия связи $E_{bind} = -0,21 \text{ эВ/молекула}$, поэтому связь между такими фуллеренами осуществляется за счет слабых поляризационных взаимодействий, подобно случаю ГЦК-структуре углеродных фуллеренов. Предположительно разница в энергиях связи обоих типов металлофуллеренов обусловлена тем, что более электроотрицательные атомы бора стягивают на себя электронную плотность от атомов металла, а поскольку у атома скандия всего один электрон на внешней d-орбитали, для образования сильной химической связи у него не остается свободных d-электронов. В итоге $\text{Sc}_{30}\text{B}_{60}$ образует молекулярный кристалл, аналогично углеродным фуллеренам. Фуллерены же состава $\text{Ti}_{30}\text{B}_{60}$ будут образовывать кристалл с ковалентными связями благодаря наличию у атома титана двух внешних d-электронов. Возникновение достаточно прочной кристаллической структуры для случая $\text{Ti}_{30}\text{B}_{60}$ будет препятствовать абсорбированию молекул водорода ввиду их затрудненной способности проникать в кристаллическую решетку. Поэтому случай использования $\text{Sc}_{30}\text{B}_{60}$ для абсорбирования молекул водорода представляется более предпочтительным ввиду слабой энергии связи молекул отдельных фуллеренов в ячейке и возможности их легкого испарения с последующей адсорбцией водорода на их поверхности.

Заключение

Показано, что максимальное количество водорода при полном заполнении фуллерена водородом составляет 5,4 % (масс.) для $\text{Ti}_{30}\text{B}_{60}$ и 5,6 % (масс.) для $\text{Sc}_{30}\text{B}_{60}$. Рассчитаны энергии связи молекул водорода с поверхностью данных фуллеренов в зависимости от степени заполнения водородом. В фуллерене $\text{Sc}_{30}\text{B}_{60}$ при полном заполнении водородом (2 молекулы

водорода над атомом металла) энергия связи на 0,05 эВ/(молек. H₂) меньше, чем в Ti₃₀B₆₀. Также показано, что фуллерен Sc₃₀B₆₀ будет образовывать кристалл с молекулярными связями, а фуллерен Ti₃₀B₆₀ — с ковалентными связями. На основании полученных данных можно предполагать перспективность использования в качестве аккумуляторов водорода металл-диборидных фуллеренов, особенно для случая Sc₃₀B₆₀.

Благодарности

Работа была выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2010 год (П138). Авторы выражают большую признательность Межведомственному суперкомпьютерному центру Российской академии наук, г. Москва, за возможность доступа к кластеру "МВС-100К", а также Институту вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск, за предоставление вычислительных возможностей их суперкомпьютеров, на которых были проведены все вычисления.

Список литературы

- [1] L.Schlapbach, A.Zuttel, *Nature*, **414**(2001), 353.
- [2] P.Chen, Z.T.Xiong, J.Z.Luo, J.Y.Lin, K.L.Tan, *Nature*, **420**(2002), 302.
- [3] Meng Sheng, Zhenyu Zhang, *Nanoletters*, **7**(2007), 663–667.
- [4] V.V.Ivanovskaya, A.N.Enjashina, A.A.Sofronova, Yu.N.Makurina, N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **625**(2003), 9–16.
- [5] P.Hohenberg, W.Kohn, *Phys. Rev.*, **136**(1964), 864.
- [6] W.Kohn, L.J.Sham, *Phys. Rev.*, **140**(1965), 1133.
- [7] G.Kresse, J.Hafner, *Phys. Rev. B.*, **47**(1993), 558.
- [8] G.Kresse, J.Hafner, *Phys. Rev. B.*, **49**(1994), 14251.
- [9] G.Kresse, J.Furthmüller, *Phys. Rev. B.*, **54**(1996), 11169.
- [10] D.Vanderbilt, *Phys. Rev. B.*, **41**(1990), 7892.
- [11] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brein, R.F.Curl, R.E.Smalley, *Nature*, **318**(1985), 162–163.
- [12] Dasari L.V.K.Prasad, Eluvathingal D. Jemmis, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **771**(2006), 111–115.
- [13] Y.F.Zhao, Y.H.Kim, A.C.Dillon, M.J.Heben, S.B.Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **94**(2005), 155504.
- [14] T.Yildirim, S.Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **94**(2005), 175501.
- [15] R.S.Ruoff, A.L.Ruoff, *Nature*, **350**(1991), 663.

Theoretical Investigation of Electronic and Geometric Structure of $\text{Me}_{30}\text{B}_{60}$ {Me=Ti,Sc} Noncarbon Fullerenes and Hydrogen Adsorption on their Surface

Zakhar I.Popov
Alexander A.Kuzubov
Alexander S.Fedorov

Electronic and geometric structure of $\text{Me}_{30}\text{B}_{60}$ {Me=Ti,Sc} noncarbon fullerenes is investigated by DFT calculations. The hydrogen adsorption values on the fullerene surfaces are calculated. It is shown that every metal atom in the fullerene can hold up to 2 hydrogen molecules. At that the value of the hydrogen adsorption energy is contained inside desirable interval 0.2–0.4 eV/(molecule H_2) and the total amount of the hydrogen correspond to 5.4–5.6 % (mass.). It is established that $\text{Sc}_{30}\text{B}_{60}$ fullerenes form the molecular crystal, but $\text{Ti}_{30}\text{B}_{60}$ fullerenes form the covalent crystal structures.

Keywords: hydrogen energy, adsorption, noncarbon fullerenes, diborides, ab-initio calculations.