

2. Аррипага Дж., Брэдли Д., Боджер П. Гармоники в электрических системах: пер.с англ. – М: Энергоатомиздат, 1990.
3. Куско А., Томпсон М. Качество энергии в электрических сетях: пер. с англ. – М.: Додэка-XXI, 2008. – 336 с.
4. Розанов Ю.К., Рябчицкий М.В., Кваснюк А.А. Силовая электроника: учеб. для вузов. – М.: Изд. дом МЭИ, 2009. – 632 с.
5. Жежеленко И.В., Плешков П.Г., Лю Г.П. Исследование уровней высших гармоник в сельских электрических сетях // Механизация и электрификация с.х. – 1985. – № 1. – С. 57–59.
6. ГОСТ 13109-97. Электрическая энергия. Совместимость технических средств электромагнитная. Нормы качества электрической энергии в системах электроснабжения общего назначения. – М.: Госстандарт, 1997.



УДК 538.971.544.7

Л.Ю. Антипина, Т.П. Сорокина,
П.Б. Сорокин, О.П. Квашнина

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ГРАФАНЕ, ДОПИРОВАННОМ АТОМАМИ ЛИТИЯ

В статье рассмотрен механизм сорбции молекулярного водорода на систему Li-графан. Показано, что данная система может сорбировать до 12 % вес. молекулярного водорода. Данный результат соответствует общепризнанным требованиям американского энергетического департамента (DOE) содержания адсорбированного водорода для его промышленного использования на транспорте (6–7 % вес.).

Ключевые слова: графан, сорбция, водород, литий.

L.Yu. Antipina, T.P. Sorokina,
P.B. Sorokin, O.P. Kvashnina

THEORETICAL RESEARCH OF THE MOLECULAR HYDROGEN ADSORPTION ON THE GRAPHANE WHICH IS DOPED BY THE LITHIUM ATOMS

The mechanism of the molecular hydrogen adsorption to the Li-graphane system is considered in the article. It is shown that such system can adsorb up to 12 % WT of the molecular hydrogen. The result meets the generally accepted standards of the American Department of Energy (DOE) on the adsorbed hydrogen storage for its industrial use in transportation (6-7 % WT).

Key words: graphane, sorption, hydrogen, lithium.

Введение. Отсутствие материала для эффективного хранения водорода – одна из основных проблем для его использования в качестве экологически чистого альтернативного топлива. Возможным решением этой проблемы является использования в качестве сорбента для водорода углеродных наноструктур в связи с их малым весом и большой удельной площади поверхности. Так, были опубликованы работы, посвященные исследованию нанотрубок [1,2], графена [3,4] и фуллеренов [5] как возможных эффективных сорбентов водорода. Однако данные системы показывают слишком маленькую энергию связи с адсорбированным водородом (~0,05 эВ/Н₂), в то время как для эффективного использования в водородной энергетике значение энергии связи должно находиться в диапазоне 0,2 ~ 0,4 эВ/Н₂.

С другой стороны, углеродные наноструктуры с адсорбированными на них атомами щелочных (Li, Na, K) [6–9] металлов (металлоорганические комплексы) показывают хорошую энергию адсорбции молекулярного водорода на атом металла (~0,2–0,6 eV), делая их перспективными в качестве объекта сорбции. В на-

стоящее время опубликован ряд работ по исследованию стабильности металлоорганических комплексов, состоящих из щелочных и щелочноземельных металлов и таких углеродных наноструктур, как фуллерен [10], нанотрубки [11,12], графен [6–9]. Для последнего в числе всего прочего было получено, что атомы Li, Na и K образуют с ним прочную связь с энергией связывания порядка 1 эВ.

Атомы металла в данных металлоорганических комплексах играют роль сорбента для молекул водорода, тогда как углеродная структура служит для них подложкой. Таким образом, уменьшение в размере материала подложки увеличит массовую долю и плотность адсорбции водорода. Следует также заметить, что ограничением в выборе подложки является, кроме необходимости ее малого веса, также запрет на кластеризацию атомов металла, так было показано в [13–15] в случае использования комплекса УНТ-Sr, малый барьер диффузии атомов металла на поверхности нанотрубки приводит к их агрегации в кластеры и значительному снижению потенциальной водородной сорбции материала.

При данном подходе перспективным материалом для подложки может выступать графен (Gr) [16]. Графен был впервые предсказан в работе Софо и др. [17], его атомная структура представляет собой лист графена, в котором каждый атом углерода химически связан с атомом водорода. Все углерод-углеродные связи в структуре sp^3 гибридизованы, таким образом в системе отсутствуют π -связи, отвечающие за проводимость, что приводит к тому, что в отличие от графена, графен проявляет диэлектрические свойства и является тончайшей алмазной пленкой. Сделанные теоретические предсказания были подтверждены экспериментом [18], в котором был проведен синтез графана и изучена его проводимость.

В данной работе проводилось исследование органометаллических комплексов графана с литием (Li-Gr) как возможных перспективных объектов для хранения водорода. В исследуемой системе атом металла замещал часть атомов водорода, присоединенных к углероду, формируя таким образом прочную ковалентную связь. Нами были найдены наиболее энергетически стабильные конфигурации Li-Gr с энергией связи, достаточной для их использования в качестве основы для последующей сорбции молекулярного водорода. Следует заметить, что проблема агрегации металлов на графене отсутствует в связи с тем, что каждый атом углерода, окружающего атом металла, связан с водородом, таким образом металл не может диффундировать по поверхности Gr.

Изучение термодинамики сорбции водорода на предложенных комплексах показало, что система Li-Gr может адсорбировать до 4 молекул водорода на атом лития с энергией связывания порядка 0,2 эВ, таким образом, предел содержания водорода в предложенной структуре составляет 12,2 % вес. Данный результат соответствует общепризнанным требованиям американского энергетического департамента (DOE) содержания адсорбированного водорода для его промышленного использования на транспорте (6–7 % вес.)

Параметры моделирования. Все представленные в работе расчеты были выполнены в рамках теории DFT с приближением LDA в параметризации Пердюю-Зунгера [19] с использованием пакета Quantum Espresso [20]. Прежде чем проводить исследования, были проведены тестовые расчеты адсорбции атома лития на кластере адамантане, имеющего структуру алмаза, родственную графану. Полученное значение энергии связи лития с графеном (-1,52 эВ) находится в хорошем соответствии с результатами работы (-1,46 эВ) [20], поэтому можно ожидать такой же точности в расчете исследуемых структур. Параметры, которые использовались при проведении расчетов, были следующие: энергия обрезания 30 Ридберг, количество k -точек – (8x8x1).

Результаты и их обсуждение. Нами была проанализирована стабильность комплексов Li-Gr с различными концентрациями адсорбированного металла, чтобы выяснить, система с какой концентрацией и конфигурацией является наиболее энергетически стабильной. Расчет энергии связи проводился по формуле

$$E_{bind}(Me) \approx [E_{C-Me} - nE_{Me} - E_C] / n, \quad (1)$$

где E_{C-Me} , E_C , и E_{Me} – значения энергии системы Li-графан, графана без n атомов водорода, отдельно атома металла, соответственно;

n – количество атомов металла в элементарной ячейке.

На рисунке 1 представлен график энергии связывания атомов лития с графеном в зависимости от их концентрации, при этом на графике каждая точка соответствует наиболее выгодной конфигурации атомов на поверхности для данной концентрации.

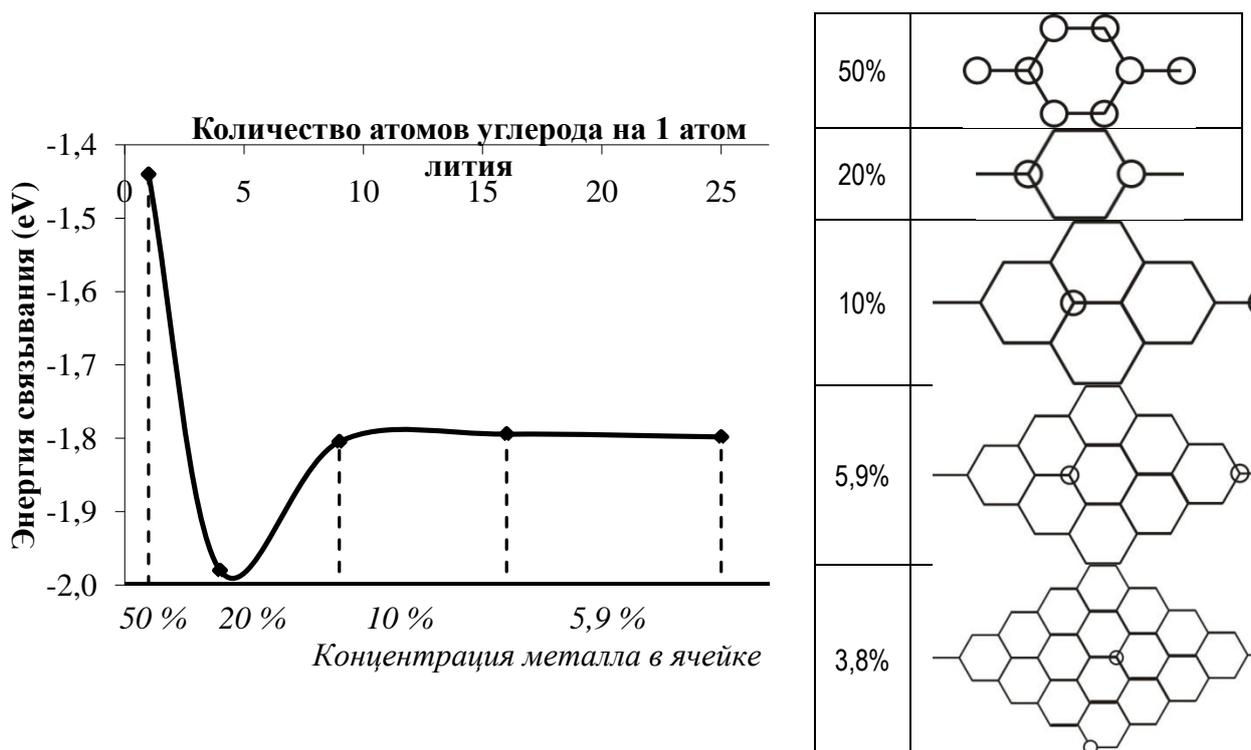


Рис. 1. Энергия связывания лития с графеном и схематичное отображение наиболее энергетически выгодного расположения атомов металла на графене для данной концентрации. Атомы углерода и водорода схематично изображены линиями, в то время как атомы металла изображены кружками (пустой кружок – атом лития находится над поверхностью графана, кружок с крестом – атом находится под поверхностью графана)

Заметим, что энергия связи атома лития с графеном для концентрации 50% (атом лития сорбирован на каждом атоме углерода) находится в хорошем соответствии с работой [21], в которой энергия составила 1,4 эВ. В структуре с концентрацией 50% атомы металла находятся слишком близко (~4 Å) и из-за взаимного кулоновского расталкивания повышают энергию системы.

Структура с концентрацией металла 20% является наиболее энергетически выгодной для всех структур, при этом энергия связи -2 эВ свидетельствует о высокой стабильности системы, сравнимой с энергией связи лития с графеном [6] и фуллереном [10]. При дальнейшем уменьшении концентрации металла происходит увеличение энергии до -1,8 эВ, при этом энергия практически перестает изменяться и выходит на плато. Таким образом можно сделать вывод, что при концентрациях менее 20% атомы металлов уже не взаимодействуют друг с другом и перестают стабилизировать структуру. Таким образом, для дальнейшего изучения сорбции молекулярного водорода на щелочных металлах мы рассматривали только концентрацию с наименьшей энергией (20%).

На рисунке 2 представлен график изменения энергии связывания молекул водорода в зависимости от их количества.

$$E_{bind}(\text{H}_2) \approx E_{Gr-Me+n\text{H}_2} - E_{Gr-Me} - 2 \times E_{\text{H}_2} \quad (2)$$

где $E_{Gr-Me+n\text{H}_2}$, E_{Gr-Me} и E_{H_2} – значения энергии системы Li-графан с n молекулами водорода, системы Li-графан с $(n-2)$ молекулами водорода и энергия отдельной молекулы водорода соответственно; n – количество молекул водорода в системе.

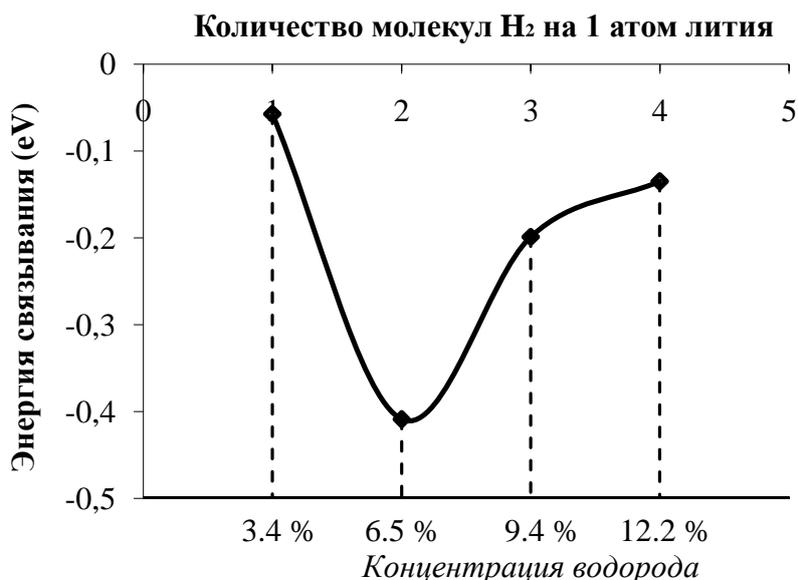


Рис. 2. Энергия связывания молекулы водорода с системой Li-Gr в зависимости от количества H₂ на атом металла

Из представленных расчетов видно, что адсорбции уже 3 молекул водорода (9,5 % вес.) на атом металла достаточно для удовлетворения требований DOE. При связывании 3-й и 4-й молекул водорода происходит спад энергии связывания. При этом связывания с литием 4-й молекулы практически не происходит, поскольку она располагается на расстоянии 3,68 Å.

Интересно рассмотреть механизм связывания графена с металлом и адсорбции водорода на комплексе. При связывании графеном атомов металла на углероде увеличивается отрицательный заряд (табл.) в связи с тем, что атом лития отдает свой электрон на атом углерода как менее электроотрицательный элемент ($X_{Li} = 0,98$, $X_C = 2,55$ по Полингу) с образованием полярной ковалентной связи. На металле при этом появляется положительный заряд (+0,22e). Однако при присоединении молекулярного водорода к литию заряд на нем уменьшается (до 0,03e при присоединении 4-х молекул H₂).

Заряды на атомах (по Левдину, в единицах e) в системе Li-Gr с различной концентрациями адсорбированного водорода

Графен				Графен+Li			
C _i	-0,12	H _i	0,16	C _i	-0,09	H _i	0,14
				C _{Li}	-0,24	Li _i	0,22
1 H ₂							
C _i	-0,08	H _i	0,13	H _{mol}	0,06		
C _{Li}	-0,21	Li _i	0,10				
2 H ₂							
C _i	-0,08	H _i	0,14	H _{mol}	0,05		
C _{Li}	-0,22	Li _i	0,05				
3 H ₂							
C _i	-0,09	H _i	0,13	H _{mol}	0,05		
C _{Li}	-0,22	Li _i	0,04				
4 H ₂							
C _i	-0,08	H _i	0,12	H _{mol}	0,02 — 0,05		
C _{Li}	-0,21	Li _i	0,03				

Примечание. C_i – средний заряд атомов углерода, H_i – средний заряд атомов водорода химически связанных с атомами углерода, C_{Li} – средний заряд атомов углерода связанных с атомами лития, Li_i – средний заряд атомов лития, H_{mol} – средний заряд адсорбированных молекул водорода.

Присоединение лития приводит к тому, что его орбитали примешиваются в запрещенную зону графена, переводя его из диэлектрического состояния в металлическое. При этом происходит делокализация электронов между уровнями углерода и металла, обеспечивая, таким образом, более стабильную разреженную систему. При присоединении молекул водорода их орбитали занимают орбитали лития и упираются в запрещенную зону. Не занятые до этого орбитали лития образуют связь с молекулами водорода по донорно-акцепторному механизму с понижением их энергии. Смешиваясь с орбиталями H₂, они уходят на более низкие энергии. Однако при присоединении 3-й молекулы H₂ орбитали лития насыщаются электронами, уменьшается запрещенная зона и стабильность структуры уменьшается, таким образом, третьей молекуле водорода становится сложнее присоединиться к комплексу. Присоединение же 4-й молекулы будет происходить по кулоновскому взаимодействию со значительным ослаблением энергии связывания.

Выводы

Была проанализирована стабильность комплексов Li-графан при различных концентрациях лития, получено, что наиболее система наиболее энергетически стабильна при значении концентрации 20 %. Было проведено изучение адсорбции молекулярного водорода на таком комплексе и получено, что его сорбционная емкость составляет 9.5 % вес., при этом энергией сорбции H₂ составляет 0,2 эВ на молекулу водорода, что позволяет говорить о комплексе Li-графан как о перспективном материале для хранения молекулярного водорода.

Литература

1. Fedorov A., Sorokin P. Kuzubov A. Ab initio study of hydrogen chemical adsorption on platinum surface/carbon nanotube join system // *Phys. Status Solidi (b)* – 2008. – №245. – С. 1546–1546.
2. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature / C. Liu [et al.] // *Science*. – 1999. – №286. – С. 1127–1129.
3. Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen / S. Patchkovskii [et al.] // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 2005. – №102. – С. 10439–10444.
4. Singh A.K., Ribas M.A. Yakobson B.I. H-Spillover through the Catalyst Saturation: An Ab Initio Thermodynamics Study // *ACS Nano*. – 2009. – №3. – С. 1657–1662.
5. Pypysheva O. V., Farajian, A.A. Yakobson, B.I. Fullerene Nanocage Capacity for Hydrogen Storage // *Nano Lett.* – 2007. – №8. – С. 767–774.
6. Interaction of lithium with graphene: An ab initio study / M. Khantha [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2004. – №70. – С. 125422.
7. Lugo-Solis A., Vasiliev I. Ab initio study of K adsorption on graphene and carbon nanotubes: Role of long-range ionic forces // *Phys. Rev. B*. – 2007. – №76 – С. 235431.
8. Choi S., Jhi S. Electronic property of Na-doped epitaxial graphenes on SiC // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – №94. – С. 153108.
9. Choi S.M., Jhi S.H. Self-Assembled Metal Atom Chains on Graphene Nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – №101. – С. 266105.
10. Chandrakumar K. R. S. Ghosh S.K. Alkali-Metal-Induced Enhancement of Hydrogen Adsorption in C60 Fullerene: An ab Initio Study // *Nano Lett.* – 2007. – №8. – С. 13–19.
11. P. Chen [et al.] H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures // *Science*. – 1999. – №285. – С. 91.
12. Froudakis G.E. Why Alkali-Metal-Doped Carbon Nanotubes Possess High Hydrogen Uptake // *Nano Lett.* – 2001. – №1. – С. 531–533.
13. Clustering of Sc on SWNT and Reduction of Hydrogen Uptake: Ab-Initio All-Electron Calculations / P.O. Krasnov [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – №111. – С. 17977–17980.
14. Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal atom adsorbed graphene and graphene nanoribbons / H. Sevinçli [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2008. – №77. – С. 195434.
15. Armstrong G. Graphene: Here comes graphane? // *Nature Chemistry*. – 2009.
16. Sofo J.O., Chaudhari A.S. Barber G.D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon // *Phys. Rev. B*. – 2007. – №75. – С. 4.

17. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D. Elias [et al.] // *Science*. – 2009. – №323. – С. 610–613.
18. *Perdew J. P., Zunger A.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B*. – 1981. – №23.
19. I. others QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / *M. Calandra* [et al.] // *J. Phys.: Cond. Matter*. – 2009. – №21. – С. 395502.
20. Chemical engineering of adamantane by lithium functionalization: A first-principles density functional theory study / *A. Ranjbar* [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2011. – №83. – С. 8.
21. *Yang C.* A metallic graphene layer adsorbed with lithium // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – №94. – С. 163115.

