

Научная статья

УДК 544.18

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-3-363-372>



Квантово-химическое моделирование адсорбции водорода в порах: исследование методами DFT, SAPT0 и IGM

Игорь Константинович Петрушенко

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Автор, ответственный за переписку: Петрушенко Игорь Константинович, igor.petrushenko@istu.edu

Аннотация. Привлекательность водорода как универсального энергоносителя определяет значительный интерес к нему со стороны прикладной химии. Одной из центральных проблем, которую необходимо решить для перехода к водородной энергетике, является проблема его хранения. Физическая адсорбция водорода в порах – это практически важный и эффективный метод хранения водорода. Среди существующих адсорбирующих водород материалов углеродные наноструктуры обладают рядом преимуществ: высокой адсорбционной емкостью, значительной прочностью и низким весом. В данной работе с помощью современных методов квантовой химии (DFT, SAPT0, IGM) изучена адсорбция молекулярного водорода в ряде модельных щелевидных углеродных микропор с расстоянием между стенками $d = 4\text{--}10\text{ \AA}$, включая введение молекулы H_2 в пору, наполнение поры этими молекулами и изучение взаимодействий между молекулами H_2 внутри поры. Установлено, что в зависимости от величины параметра d , адсорбированные молекулы водорода образуют один ($d = 6, 7\text{ \AA}$) или два слоя ($d = 8, 9, 10\text{ \AA}$) внутри поры. В то же самое время для пор с малым d наблюдались высокие потенциальные барьеры введения H_2 в пору. Разложение энергии взаимодействия на компоненты показало, что дисперсионные взаимодействия дают основной вклад в энергию притяжения (72–82%), причем с увеличением числа молекул H_2 , адсорбированных в пору, их значимость снижается (вплоть до 61%), а вклад в межмолекулярное притяжение электростатических и индукционных взаимодействий растет. Также были определены значения гравиметрической плотности (GD) для пор с $d = 6, 7, 8, 9, 10\text{ \AA}$, которые равны соответственно 1,98; 2,30; 2,93; 3,25; 4,49 вес.%. Предполагается, что особенности адсорбции водорода в порах, выявленные в этой работе, будут способствовать применению углеродных пористых структур как среды для хранения водорода.

Ключевые слова: адсорбция, водород, DFT, SAPT0, пора, графен

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках НОЦ «Байкал» (FZZS-2021-0007).

Для цитирования: Петрушенко И. К. Квантово-химическое моделирование адсорбции водорода в порах: исследование методами DFT, SAPT0 и IGM // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 3. С. 363–372. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-3-363-372>.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Quantum chemical simulation of hydrogen adsorption in pores: A study by DFT, SAPT0 and IGM methods

Igor K. Petrushenko

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation
Corresponding author: Igor K. Petrushenko, igor.petrushenko@istu.edu

Abstract. Hydrogen as a versatile energy carrier continues to attract research attention in the field of applied chemistry. One of the fundamental issues on the way to hydrogen economy is the difficulty of hydrogen storage. Physical adsorption of hydrogen in pores is a feasible and effective method of hydrogen storage. Among existing hydrogen-adsorbing materials, carbon nanostructures possess a number of advantages due to their high adsorption capacity, significant strength and low weight. In this work, we use the modern methods of quantum chemistry

© Петрушенко И. К., 2022

(DFT, SAPT0 and IGM) to study the adsorption of molecular hydrogen in a series of simulated slit-like carbon micropores with a distance between the walls of $d = 4\text{--}10\text{ \AA}$, including the introduction of an H_2 molecule into a pore, filling pores with these molecules and investigating the interactions between H_2 molecules inside the pores. It was found that, depending on the value of parameter d , adsorbed hydrogen molecules form one ($d = 6, 7\text{ \AA}$) or two layers ($d = 8, 9, 10\text{ \AA}$) inside the pore. At the same time, for pores with small d values, high potential barriers to the introduction of H_2 into a pore were observed. The decomposition of the interaction energy into components showed dispersion interactions to make a major contribution to the energy of attraction (72–82%). Moreover, an increase in the number of H_2 molecules adsorbed in the pore decreases the significance of dispersion interactions (up to 61%) and increases the contribution of electrostatic and induction interactions to intermolecular attraction. Gravimetric density (GD) values were determined for pores with $d = 6, 7, 8, 9, 10\text{ \AA}$, comprising 1.98, 2.30, 2.93, 3.25 and 4.49 wt%, respectively. It is assumed that the revealed peculiarities of hydrogen adsorption in pores will contribute to the use of carbon porous structures as a medium for hydrogen storage.

Keywords: adsorption, hydrogen, DFT, SAPT0, pore, graphene

Funding. This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of Scientific and educational center “Baikal” (FZZS-2021-0007).

For citation: Petrushenko I. K. Quantum chemical simulation of hydrogen adsorption in pores: A study by DFT, SAPT0 and IGM methods. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(3):363-372. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-3-363-372>.

ВВЕДЕНИЕ

Привлекательность водорода как универсального энергоносителя обуславливается рядом факторов, включающих неисчерпаемость его запасов и экологическую чистоту. В настоящее время водород считается топливом будущего для использования на транспорте: при его сгорании не выделяются загрязняющие вещества, теплота его сгорания велика, кроме того, водород можно производить с помощью возобновляемых источников энергии [1]. Однако одной из основных проблем использования водорода в качестве топлива является его хранение, которое в настоящее время не может удовлетворить всех коммерческих потребностей [2]. Способы хранения подразделяются на сжижение водорода и хранение его в жидком виде, хранение в баллонах в сжатом виде, химическая и физическая адсорбция на твердых телах [3]. Проблемы хранения/аккумулирования водорода являются центральными для прикладной химии.

Физисорбция водорода – простой, но практически важный метод хранения H_2 . В разное время многие материалы были всесторонне исследованы в качестве кандидатов для твердотельного хранения водорода: гидриды металлов [4], нанопористые материалы, в основном пористый углерод [5] и металлоорганические каркасы (MOF) [6], графен [7, 8], углеродные нанотрубки (УНТ) [9, 10] и различные наноструктуры [11–13]. Графен рассматривается как потенциальная среда для хранения водорода из-за своей доступности и относительно низкой стоимости, высоких механических характеристик, низкой плотности, высокой площади поверхности [14], но низкие энергии взаимодействия H_2 /графен (порядка 1 ккал/моль) [15] не позволяют утверждать о высокой способности к хранению водорода при комнатной температуре. В последнее время рассматриваются такие способы увеличения взаимодействия систем типа

«водород–графен», как введение структурных неоднородностей, химическая модификация (например, атомами бора и азота) и «декорирование» (атомами и катионами лития, натрия и кальция) [16–20]. Кроме того, такие углеродные материалы, как щелевидные поры, цилиндры, «наносвитки», были также тщательно изучены в последнее время как среды для хранения водорода [21, 22].

Адсорбция водорода в пористых структурах является фокусом для исследований как экспериментаторов, так и теоретиков. С точки зрения использования методов молекулярного моделирования первопринципные *ab initio* методы, а также расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) являются удобными и точными методами изучения свойств подобных систем. Однако затраты машинного времени в этих случаях достаточно велики. В то же самое время адсорбция водорода в пористых структурах часто исследуется методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (GCMC). Этот метод позволяет построить изотермы адсорбции, что способствует получению ценных данных об адсорбционной емкости исследуемых структур. В основополагающей работе В. Ванга и Дж. К. Джонсона изучалась физисорбция водорода на графите и углеродных щелевидных порах, была установлена массовая доля адсорбированного водорода в 2 весовых процента (вес.%) при температуре 20 К [23]. В статье М. Ржепки и соавторов исследовалась адсорбция водорода в микропорах и УНТ [24]. Было установлено, что щелевидные модели являются более перспективными сорбентами H_2 по сравнению с УНТ (5 и 2 вес.% соответственно). В ряде работ П. Ковальчук с соавторами определили методом GCMC гравиметрическую плотность адсорбированного водорода от 2 (303 К) до 8 (77 К) вес.% [25, 26].

В то же время применение небольших модельных систем позволяет без потери общности

использовать первопринципные методы. В данной работе с применением метода DFT, а также адаптированной на симметрию теории возмущений (SAPT0), были получены данные об особенностях «вхождения» молекул водорода в пору, о накоплении водорода в пору, а также взаимодействии молекул внутри поры. Визуализация нековалентных взаимодействий проводилась с помощью метода независимой градиентной модели (Independent Gradient Model (IGM)). Описание этого метода приведено в работах С. Лефебра и соавторов [27, 28]. Данная связка методов уже успешно применялась для изучения различных адсорбентов [7, 19, 29], она помогает всесторонне исследовать адсорбцию H_2 на различных наноструктурах, а также предсказать особенности взаимодействия в системах H_2 /пора.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В соответствии с работой [30], нанопора на основе графена моделировалась как щель со стенками, образованными молекулами коронена ($C_{24}H_{12}$). Расстояния между ними варьировались от 4 до 10 Å, что примерно соответствует 1–3 межплоскостным расстояниям в графите (3,35 Å) (рис. 1). Использование молекулы коронена в качестве стенок нанопоры позволяет нам, с одной стороны, учитывать возможные взаимодействия между молекулой адсорбата и большим количеством атомов, образующих стенку, а с другой стороны, требует небольшого количества машинного времени для расчета.

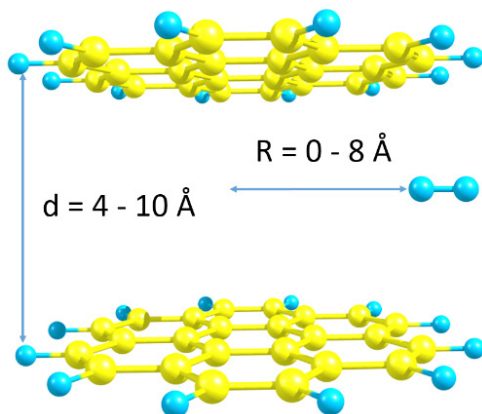


Рис. 1. Схематическое изображение поры и введения в пору молекулы водорода.

Цветовая схема: углерод – желтый, водород – голубой

Fig. 1. Schematic pore representation as well as introducing a hydrogen molecule into the pore.
 Color code: carbon – yellow, hydrogen – light-blue

Расчеты оптимальной геометрии проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) на уровне теории BLYP/def2-SVP [31, 32] (с исполь-

зованием дисперсионной поправки С. Гримме [33]). Они были выполнены в программе ORCA 4.2.1 [34]. В то же время адаптированная по симметрии теория возмущений (SAPT0/jun-cc-pVDZ) [35] использовалась для определения энергии взаимодействия и ее компонент. Данные расчеты проводились в пакете Psi4 (v.1.2) [36]. Оптимизация структуры пор осуществлялась полностью, однако расстояния между стенками были жестко фиксированы. Потенциальные барьеры для «входа» молекул в пору, а также изменения компонент энергии взаимодействия в зависимости от расстояния проводились путем пошагового приближения молекулы водорода с расстояния 8 Å до центра поры (шаг равнялся 0,2 Å) (см. рис. 1). Молекула вводилась в пору таким образом, что расстояния между нею и обеими стенками были равны. Данные вычисления выполнялись без оптимизации геометрии пор, вычислялись лишь значения энергии в точке.

Метод SAPT0 позволяет проводить прямые вычисления нековалентных взаимодействий между двумя молекулами. Другими словами, энергия взаимодействия определяется без вычисления полной энергии мономеров или димера. Следовательно, результат не содержит так называемой ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE). Кроме того, метод SAPT0 позволяет проводить разложение энергии взаимодействия (E_{int}) на физически значимые компоненты: электростатическую (E_{el}), обменную (E_{ex}), индукционную (поляризационную) (E_{ind}) и дисперсионную (E_{disp}). В методе SAPT0 гамильтониан димера раскладывается на вклады от каждого мономера и потенциал взаимодействия:

$$H = F_A + W_A + F_B + W_B + V,$$

где гамильтониан (H) записывается в виде суммы обычных операторов Фока (F) для мономеров, флуктуационного потенциала каждого мономера (W) и потенциала взаимодействия (V). Операторы Фока рассматриваются как гамильтониан нулевого порядка, а энергия взаимодействия оценивается через разложение в рамках теории возмущений V , W_A и W_B . Через первый порядок по V включаются электростатические и обменные взаимодействия, индукция и дисперсия сначала появляются во втором порядке по V . Энергия в рамках SAPT0 определяется следующим уравнением [37]:

$$E_{SAPT} = E_{elst}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)} + \delta_{HF}^{(2)}.$$

В этих обозначениях член $E^{(vw)}$ определяет порядок в V и в $W_A + W_B$; нижний индекс (resp) указывает на то, что включены эффекты орбитальной релаксации. Член $\delta_{HF}^{(2)}$ учитывает эффекты индукции более высокого порядка и включен в определение терминов SAPT0. В стандартном виде члены энергии взаимодействия вычисляются как:

$$E_{int} = E_{el} + E_{ex} + E_{ind} + E_{disp},$$

$$\text{где } E_{el} = E_{elst}^{(10)}, E_{ex} = E_{exch}^{(10)}, E_{ind} = E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + \delta_{HF}^{(2)}, E_{disp} = E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)}.$$

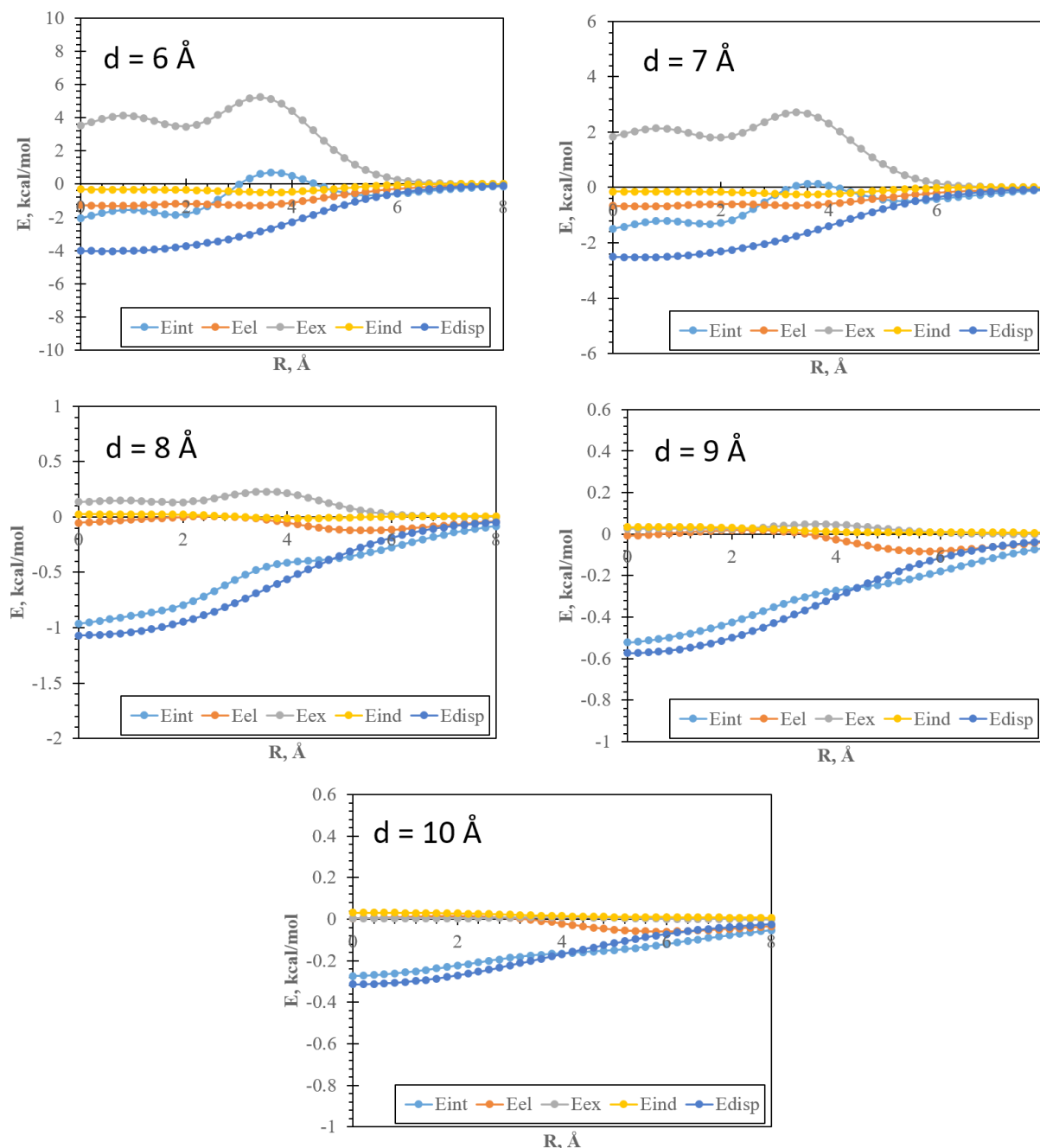


Рис. 2. Графики зависимости энергетических компонент E (ккал/моль) от расстояния R (Å) для введения молекулы H_2 в пору ($d = 6\text{--}10 \text{ Å}$)

Fig. 2. E (kcal/mol) vs. R (Å) graphs for H_2 introduction into the pore ($d = 6\text{--}10 \text{ Å}$)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим сначала процесс введения молекулы водорода в пору. Для пор наименьшего размера ($d = 4$ и 5 Å) существует значительный энергетический барьер для попадания молекул H_2 (42,26 и 8,26 ккал/моль для пор $d = 4, 5 \text{ Å}$ соответственно), поэтому в дальнейшем они будут исключены из рассмотрения. Следовательно, начнем с анализа пор с $d = 6$ и 7 Å , поскольку поведение компонент энергии при введении H_2 в пору для них схоже (рис. 2).

Дисперсионный (E_{disp}), индукционный (E_{ind}) и электростатический (E_{el}) члены определяют притягивающий характер полной энергии взаимодействия,

в то время как обменный член Паули (E_{ex}) всегда ответствен за отталкивающий характер энергии взаимодействия (всегда положителен). При расстоянии молекулы водорода от центра поры $R = 6\text{--}8 \text{ Å}$ все исследуемые компоненты энергии примерно равны нулю, однако при дальнейшем приближении их характер становится различным. В целом, как и ожидалось, сильно положительный член E_{ex} обуславливает поведение энергии взаимодействия. В противовес ему выступают в порядке убывания E_{ind} , E_{el} и E_{disp} . Наблюдаются энергетические барьеры входа молекулы в пору при $R = 3,6 \text{ Å}$ для обеих пор. Кроме того, существуют ярко выраженные миниму-

мы при $R = 0$ и $1,8 \text{ \AA}$ от центра поры для поры $d = 6 \text{ \AA}$ и менее выраженные минимумы при тех же R для поры $d = 7 \text{ \AA}$. В целом последняя пора характеризуется смещением всех исследуемых кривых к оси абсцисс по сравнению с порой $d = 6 \text{ \AA}$.

Для поры $d = 8 \text{ \AA}$ уже не наблюдается барьера для входа в пору, наибольший вклад в энергию притяжения опять вносит дисперсионный член. Однако в сравнении с предыдущими случаями, его абсолютное значение уменьшается $\sim -4,0$; $-2,5$ и $-1,0$ ккал/моль для пор с $d = 6, 7$ и $8 \text{ \AA}$ соответственно. Это обусловливается увеличением расстояния между стенками поры, поскольку E_{disp} зависит от числа близлежащих атомов, как это было показано в [38]. Максимальное значение энергии взаимодействия E_{int} составляет ~ -1 ккал/моль при $R = 0$.

Далее был исследован случай поры с $d = 9 \text{ \AA}$, для которой также наблюдается безбарьерный вход в пору, при этом при $R > 6 \text{ \AA}$ электростатические и дисперсионные взаимодействия дают примерно одинаковый вклад в стабилизирующее молекулы притяжение, в то время как при $R < 6 \text{ \AA}$ дисперсионная компонента опять становится преобладающей.

В целом происходит дальнейшее смещение кривых зависимостей E от R в сторону оси абсцисс. В данном случае максимальное значение энергии взаимодействия E_{int} составляет $\sim -0,5$ ккал/моль при $R = 0$.

Наконец, для наибольшей поры с $d = 10 \text{ \AA}$ по аналогии с предыдущим случаем наблюдается безбарьерный вход молекулы водорода в пору, при этом значимые величины принимает только энергетический член E_{disp} , в то время как остальные члены при малых значениях R примерно равны нулю. Наибольшее значение энергии взаимодействия E_{int} составляет $\sim -0,3$ ккал/моль при $R = 0$.

В дальнейшем исследовалась емкость пор по водороду. Для этого добавляли по одной молекуле внутрь поры и оптимизировали геометрию системы после каждого шага. Все поры наполняли до момента «выхода» молекул водорода за края поры. Иными словами, исследуемые молекулы H_2 не выходят за краевые атомы поры при рассмотрении поры сверху. На рис. 3 показаны оптимальные геометрии пор с максимальным наполнением и число молекул водорода, адсорбированных в каждой поре.

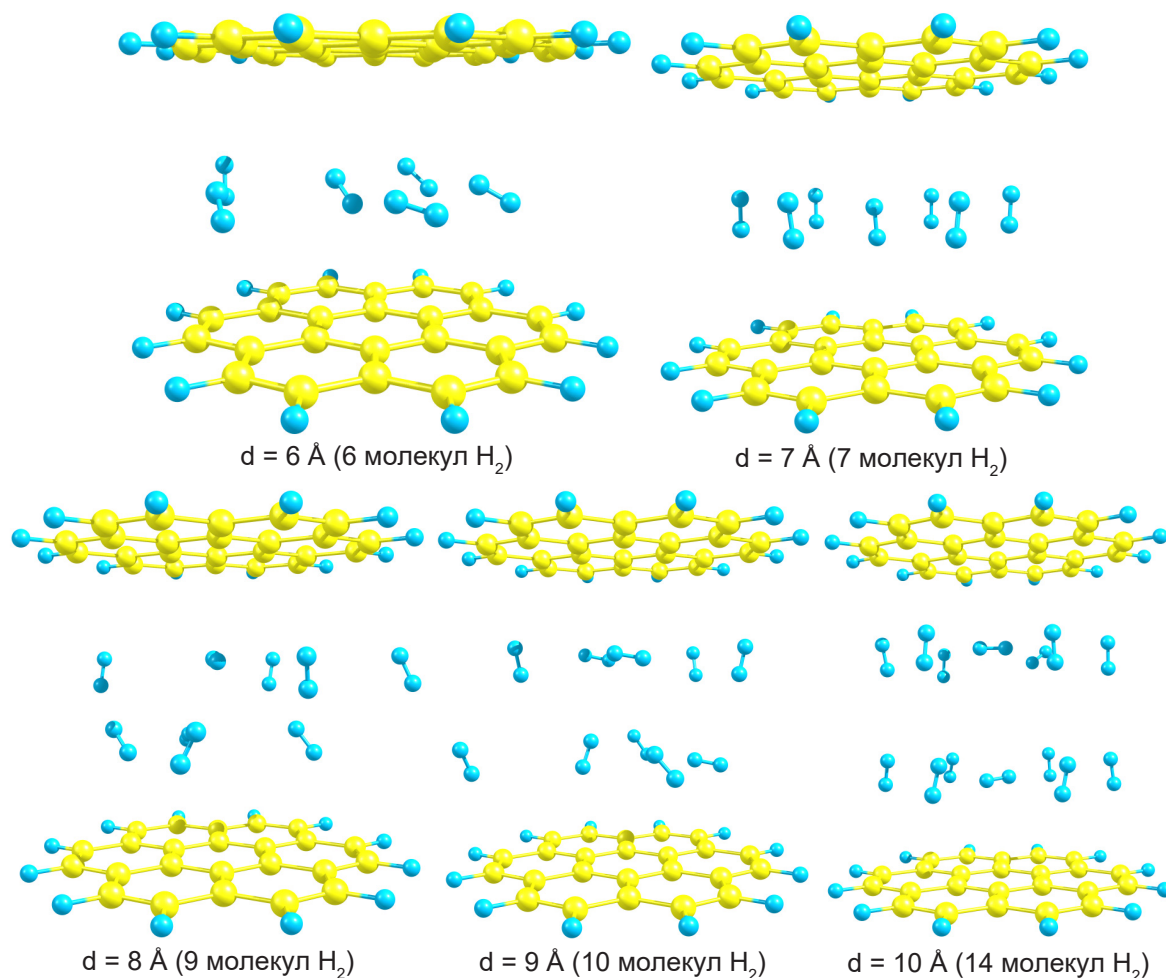


Рис. 3. Поры различных размеров, исследуемые в данной работе. Показаны оптимальные геометрии пор с максимальным количеством адсорбированных молекул водорода.

Цветовая схема: углерод – желтый, водород – голубой

Fig. 3. Pores of different sizes studied in the present work. The optimal geometries with maximal quantity of H_2 molecules adsorbed are shown. Color code: carbon – yellow, hydrogen – light-blue

Энергии, рассчитанные методом SAPT0/jun-cc-pVDZ (ккал/моль), для молекул H₂ в порах (d = 6–10)
 Energies calculated at the SAPT0/jun-cc-pVDZ (kcal/mol) level for H₂ molecules inside the pores (d = 6–10)

Номер молекулы H ₂	E _{el}	E _{ex}	E _{ind}	E _{disp}	E _{int}
d = 6 Å					
1 H ₂	-1,29 (21)	3,98	-0,44 (7)	-4,31 (72)	-2,07
6 H ₂	-1,66 (29)	5,08	-0,6 (10)	-3,57 (61)	-0,74
d = 7 Å					
1 H ₂	-0,40 (15)	1,17	-0,08 (3)	-2,23 (82)	-1,54
7 H ₂	-0,77 (24)	1,85	-0,24 (8)	-2,18 (68)	-1,33
d = 8 Å					
1 H ₂	-0,44 (19)	1,33	-0,09 (4)	-1,79 (77)	-0,98
9 H ₂	-0,79 (27)	2,08	-0,25 (8)	-1,94 (65)	-0,90
d = 9 Å					
1 H ₂	-0,42 (19)	1,13	-0,08 (4)	-1,66 (77)	-1,04
10 H ₂	-0,79 (27)	2,0	-0,22 (8)	-1,92 (65)	-0,89
d = 10 Å					
1 H ₂	-0,43 (20)	1,27	-0,09 (4)	-1,64 (76)	-0,89
14 H ₂	-0,69 (26)	2,03	-0,28 (10)	-1,74 (64)	-0,68

Примечание. Величины в скобках обозначают процентный вклад в энергию притяжения.

Для выявления особенностей адсорбции были рассчитаны энергии взаимодействия и их компоненты методом SAPT0/jun-cc-pVDZ для оптимальных геометрий систем, соответствующих первой и последней адсорбированной молекуле водорода в поре. Результаты расчетов приведены в таблице.

Перейдем к анализу энергий взаимодействия и их компонент для различных пор. Во-первых, отметим значительную величину энергии взаимодействия E_{int} = -2,07 ккал/моль для первой молекулы H₂, адсорбированной в поре с d = 6 Å (см. табл.). Для остальных пор эти значения существенно ниже. Такое значительное превышение обусловливается высоким численным значением члена E_{disp}, которое отражает тот факт, что обе стенки поры с небольшим межплоскостным расстоянием участвуют во взаимодействии с молекулой водорода. При увеличении загрузки поры молекулами наблюдается уменьшение относительного вклада дисперсионных взаимодействий и одновременное увеличение вкладов индукционных и электростатических взаимодействий в энергию притяжения молекул. При этом отметим тот факт, что E_{disp} все еще является доминирующим (72 и 61% для 1-й и 6-й молекул H₂ в поре соответственно). Электростатические взаимодействия дают следующий по важности вклад в полную энергию взаимодействия E_{int}.

Для следующей поры с d = 7 Å наблюдается снижение значения E_{int} для 1-й молекулы и одно-

временное повышение E_{int} для последней. Разность членов E_{int} для этих молекул составляет примерно 0,2 ккал/моль, причем эта разность сохраняется и для более широких пор, как это будет видно далее (см. табл.). В целом соотношение компонент, дающих вклад в притяжение, аналогично предыдущему случаю: E_{disp} > E_{el} > E_{ind}.

Все «шаблоны» распределения молекул внутри пор разной ширины отличны. Оптимизация геометрии пор, наполненных водородом, показала, что в поре d = 6 Å все молекулы занимают наклонные положения, в то время как для поры d = 7 Å оптимальным является вертикальное положение адсорбированных молекул. Для более широких пор становится ясным формирование 2-х рядов адсорбированных молекул. Для пор с d = 7 и 8 Å оптимальным является наклонное положение H₂, а для самой широкой исследуемой поры можно отметить 2 явных слоя с преобладающим вертикальным распределением адсорбированных молекул. Хорошо заметно, что для пор d = 6 и 7 Å энергия взаимодействия для 1-й адсорбированной молекулы H₂ значительно выше, чем для пор большего размера. Это обусловливается взаимодействием молекул водорода сразу с обеими стенками поры. Что касается последующих адсорбированных молекул, то вклад в энергию взаимодействия начинают вносить силы межмолекулярного отталкивания между молекулами во-

дорода. Поэтому E_{int} для последующих молекул в поре становятся значительно меньше. Сравним теперь значения E_{int} , найденные в настоящей работе, с полученными ранее. Так, для адсорбции водорода на «чистом» графене и на графене, допированном атомами бора и азота, значение E_{int} составляет примерно ~ 1 ккал/моль [39], а емкость листа графена по водороду – примерно 3,3% [15]. Таким образом, удвоение энергии взаимодействия свидетельствует о предпочтительном использовании пористых структур для хранения водорода. В то же самое время для пор с $d = 8\text{--}10$ Å наблюдается такая тенденция: значение E_{int} стремится к ~ 1 ккал/моль как для первой, так и для последней молекул водорода, помещенных в пору. Это говорит о формировании в поре мономолекулярных слоев по аналогии с листом графена. Дисперсионные взаимодействия и в этом случае играют значительную роль (вклад в притяжение составляет 76–77% для 1-й адсорбированной молекулы H_2 и 64–65% для последней) (см. табл.). Электростатические взаимодействия дают вклад в 19–27%, в то время как индукционные – 4–10%.

Полезной методикой определения существования нековалентных взаимодействий является модель независимого градиента IGM. На рис. 4 приведены изоповерхности IGM для всех исследуемых пор. В соответствии с этим методом си-

ний, зеленый и красный цвета отражают сильное и слабое притяжение, а также отталкивающие взаимодействия соответственно.

На основании данных рис. 4 можно сделать вывод, что для более узких пор обе стенки поры делают вклад в стабилизирующие молекулы водорода взаимодействия (две зеленых изоповерхности по обе стороны адсорбированных молекул). Напротив, для широких пор происходит обратная ситуация: для каждого адсорбционного слоя вклад в энергию взаимодействия дает только одна стенка. Данное наблюдение находится в согласии с расчетными данными, приведенными в таблицах, где показано постепенное уменьшение значений E_{int} в ряду пор при следовании от узких ($d = 6$ Å) к широким ($d = 10$ Å).

Теперь оценим адсорбционную емкость (GD, вес.%) исследуемых пор по водороду. Для этого воспользуемся формулой:

$$GD = \frac{M_{nH_2}}{M_{nH_2} + M_{pore}} \times 100\%,$$

где – это M_{nH_2} – масса n адсорбированных молекул H_2 , а M_{pore} – масса исследуемой поры. Вычисленные значения GD для пор с $d = 6, 7, 8, 9, 10$ Å равны соответственно 1,98; 2,30; 2,93; 3,25; 4,49 вес.%. Теперь сравним полученные величины GD с литературными данными. Здесь приведем значения для тех сред, которые предполагают хранение водорода на основе физической адсорбции. Как было указано выше, это значение для чистого графена составляет 3,3 вес.%, что превышает вычисленные значения для узких пор, но наибольшая пора с $d = 10$ Å имеет большее значение GD. Для планарных N-замещенных графенов были получены следующие величины: значения E_{int} составляли от -1,25 до -1,38 ккал/моль, в то время как величина GD была оценена в 3,43% [11].

В экспериментальных работах [40, 41] приведены соответственно следующие величины для хранения водорода на допированных кислородом планарных листах BN ($E_{int} = -1,5$ ккал/моль, $GD = 5,7\%$) и нанопористых нитридах BC ($GD = 1,07\%$). В работе Д. Бонифаци и соавторов экспериментально определено значение $GD = 1,75\%$ для гетероструктур BNC [42]. Хотя некоторые работы демонстрируют поразительные результаты, полученные при низких температурах (например, MOF-210 показывает высокое значение GD для хранения водорода в 17,6 вес.% при $T = 77$ K и $P = 80$ бар) [43], хранение при н.у. до сих пор показывает умеренные значения GD. Так, Ru-декорированный допированный бором углерод демонстрирует GD для водорода, равное 1,26% [44]. Недавно определенная емкость по водороду кораннулена составляет всего 0,1% [45].

В то же время теоретические работы устанавливают значительно более высокие значения GD для наноструктур, особенно «декорированных» атомами и катионами (присоединение катионов происходит по так называемому механизму катион-π взаимодействий [46]). Так, например, декорированный Li^+ кластер тетрабензопентацена де-

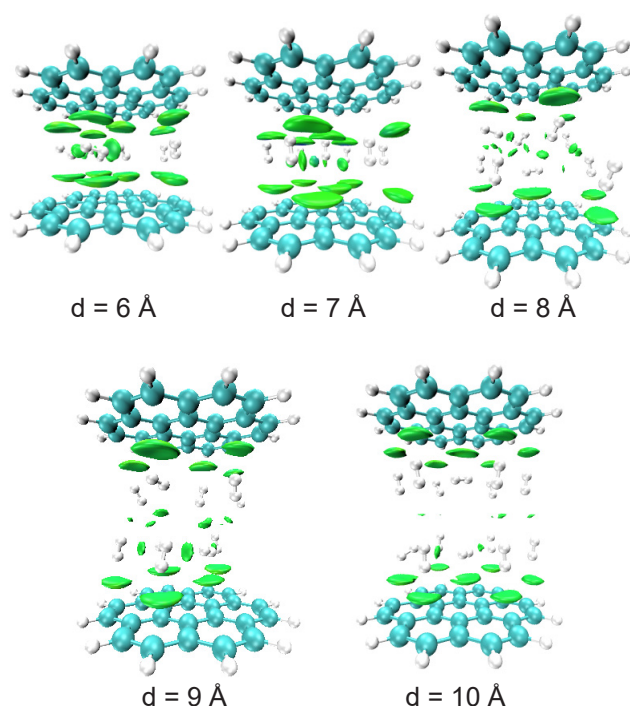


Рис. 4. Изоповерхности нековалентных взаимодействий, полученных в рамках модели IGM. Зеленые изоповерхности обозначают области ван-дер-ваальсовских взаимодействий. Цветовая схема для обозначения атомов:

голубой – углерод, белый – водород

Fig. 4. Isosurfaces of noncovalent interactions obtained by the IGM method. Green isosurfaces denote van der Waals interactions. Color code: carbon – light-green, hydrogen – white

монстрирует емкость по водороду в 4,8% [29]. При этом декорированный Li кластер $(\text{BN})_x\text{C}_{1-x}$ ($x = 1; 0,25; 0,5; 0,75; 0$) демонстрирует емкость по водороду в 8,7% [47]. Декорированные Li^+ неорганические бензолы как предшественники систем для хранения водорода показывают еще большую емкость GD, равную приблизительно 10% [19]. Однако существуют трудности с практической реализацией подобных систем, поэтому пористые углеродные наноструктуры являются удобными кандидатами в качестве систем хранения. Следует отметить, что необходимо тщательно отбирать структуры по размерам пор, потому что, как показано выше, расстояние между стенками пор является ключевым параметром, определяющим характер физической адсорбции, а следовательно, и возможность хранения водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с помощью современных методов квантовой химии (DFT, SAPT0, IGM) была изучена адсорбция молекулярного водорода в ряде модельных щелевидных углеродных пор. Вычисленные значения энергетических барьеров введения молекулы H_2 в поры с минимальными расстояниями между стенками ($d = 4, 5 \text{ \AA}$) не позволяют использовать их в качестве эффективных сорбентов водорода. Для пор большего раз-

мера установлено, что в зависимости от расстояния между стенками адсорбированные молекулы водорода образуют один ($d = 6, 7 \text{ \AA}$) или два слоя ($d = 8, 9, 10 \text{ \AA}$) внутри поры.

Методом SAPT0 получены значения энергии взаимодействия (E_{int}) между молекулами, адсорбированными в поре, и ее стенками. Установлено, что значение E_{int} максимально для самой малой поры ($-2,07 \text{ ккал/моль}$, $d = 6 \text{ \AA}$) и минимально для самой большой ($-0,89 \text{ ккал/моль}$, $d = 10 \text{ \AA}$). С помощью метода IGM удалось определить факт одновременного влияния обеих стенок поры на каждую адсорбированную молекулу H_2 в случае поры с $d = 6 \text{ \AA}$ и влияния только одной стенки в случае поры с $d = 10 \text{ \AA}$.

Разложение энергии взаимодействия на компоненты с помощью метода SAPT0 показало, что дисперсионные взаимодействия дают основной вклад в энергию притяжения, причем с увеличением числа молекул H_2 , адсорбированных в поре, их значимость падает, а вклад в притяжение электростатических и индукционных взаимодействий растёт.

Также были вычислены значения гравиметрической плотности GD для пор с $d = 6, 7, 8, 9, 10 \text{ \AA}$, они равны соответственно 1,98; 2,30; 2,93; 3,25; 4,49 вес.%. Полученные результаты важны для разработки пористых материалов для хранения водорода.

REFERENCES

1. Staffell I., Scamman D., Velazquez Abad A., Balcombe P., Dodds P. E., Ekins P., et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science*. 2019;(12):463-491. <https://doi.org/10.1039/c8ee01157e>.
2. Glenk G., Reichelstein S. Reversible Power-to-Gas systems for energy conversion and storage. *Nature Communications*. 2022;(13):2010. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29520-0>.
3. Karki S., Chakraborty S. N. A Monte Carlo simulation study of hydrogen adsorption in slit-shaped pores. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;317:110970. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110970>.
4. Modi P., Aguey-Zinsou K.-F. Room temperature metal hydrides for stationary and heat storage applications: a review. *Frontiers in Energy Research*. 2021;(9). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.616115>.
5. Petrushenko I. K., Petrushenko K. B. DFT study of single-walled carbon hollows as media for hydrogen storage. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2018;1140:80-85. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.08.001>.
6. Murray L. J., Dinca M., Long J. R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009;38:1294-1314. <https://doi.org/10.1039/b802256a>.
7. Petrushenko I. K., Petrushenko K. B. Adsorption of diatomic molecules on nitrogenated holey graphene: theoretical insights. *Surfaces and Interfaces*. 2021;27:101446. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101446>.
8. Singla M., Jaggi N. Theoretical investigations of hydrogen gas sensing and storage capacity of graphene-based materials: a review. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021;332:113118. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113118>.
9. Petrushenko I. K. DFT calculations of hydrogen adsorption inside single-walled carbon nanotubes. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018;1-6. <https://doi.org/10.1155/2018/9876015>.
10. Petrushenko I. K., Petrushenko K. B. Physical adsorption of hydrogen molecules on single-walled carbon nanotubes and carbon-boron-nitrogen heteronanotubes: a comparative DFT study. *Vacuum*. 2019;167:280-286. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.021>.
11. Petrushenko I. K., Petrushenko K. B. Hydrogen physisorption on nitrogen-doped graphene and graphene-like boron nitride-carbon heterostructures: a DFT study. *Surfaces and Interfaces*. 2019;17:100355. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100355>.
12. Tachikawa H., Iyama T. Mechanism of hydrogen storage in the graphene nanoflake-lithium- H_2 system. *Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(14):8709-8716. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01152>.
13. Tachikawa H. Hydrogen atom addition to the surface of graphene nanoflakes: a density functional theory study. *Applied Surface Science*. 2017;396:1335-1342. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2016.11.158>.

14. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007;(6):183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
15. Züttel A., Sudan P., Mauron P., Kiyobayashi T., Emmenegger C., Schlapbach L. Hydrogen storage in carbon nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002;27:203-212. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(01\)00108-2](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(01)00108-2).
16. Wang F., Zhang T., Hou X., Zhang W., Tang S., Sun H., et al. Li-decorated porous graphene as a high-performance hydrogen storage material: a first-principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:10099-10108. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.121>.
17. Wang L., Chen X., Du H., Yuan Y., Qu H., Zou M. First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene. *Applied Surface Science*. 2018;427:1030-1037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.126>.
18. Akilan R., Ravichandran D., Vinnarasi S., Shankar R. Adsorption of H₂ and CO₂ gas molecules on Li/Na decorated Si₂BN nano-sheet for energy harvesting applications – a density functional study. *Materials Letters*. 2020;279:128487. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128487>.
19. Petrushenko I. K., Bettinger H. F. Hydrogen adsorption on inorganic benzenes decorated with alkali metal cations: theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23:5315-5324. <https://doi.org/10.1039/d1cp00025j>.
20. Tavhare P., Chaudhari A. Ti decorated heterocyclic rings for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47:3948-3960. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.031>.
21. Kumar R., Suresh V. M., Maji T. K., Rao C. N. Porous graphene frameworks pillared by organic linkers with tunable surface area and gas storage properties. *Chemical Communications*. 2014;50:2015-2017. <https://doi.org/10.1039/c3cc46907g>.
22. Xia K., Xiong R., Chen Y., Liu D., Tian Q., Gao Q., et al. Tuning the pore structure and surface chemistry of porous graphene for CO₂ capture and H₂ storage. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;622:126640. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126640>.
23. Wang Q., Johnson J. K. Hydrogen adsorption on graphite and in carbon slit pores from path integral simulations. *Molecular Physics*. 2009;95:299-309. <https://doi.org/10.1080/00268979809483162>.
24. Rzepka M., Lamp P., de la Casa-Lillo M. A. Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102:10894-10898. <https://doi.org/10.1021/jp9829602>.
25. Kowalczyk P., Tanaka H., Holyst R., Kaneko K., Ohmori T., Miyamoto J. Storage of hydrogen at 303 K in graphite slitlike pores from grand canonical Monte Carlo simulation. *Journal of physical chemistry B*. 2005;109:17174-17183. <https://doi.org/10.1021/jp0529063>.
26. Kowalczyk P., Gauden P. A., Terzyk A. P., Bhatia S. K. Thermodynamics of hydrogen adsorption in slit-like carbon nanopores at 77 K. Classical versus path-integral Monte Carlo simulations. *Langmuir*. 2007;23(7):3666-3672. <https://doi.org/10.1021/la062572o>.
27. Lefebvre C., Rubez G., Khartabil H., Boisson J.-C., Contreras-García J., Hénon E. Accurately extracting the signature of intermolecular interactions present in the NCI plot of the reduced density gradient versus electron density. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;19(27):17928-17936. <https://doi.org/10.1039/c7cp02110k>.
28. Lefebvre C., Khartabil H., Boisson J.-C., Contreras-García J., Piquemal J.-P., Hénon E. The Independent gradient model: a new approach for probing strong and weak interactions in molecules from wave function calculations. *ChemPhysChem*. 2018;19(6):724-735. <https://doi.org/10.1002/cphc.201701325>.
29. Petrushenko I. K., Tsar'kova A. I., Petrushenko K. B. Hydrogen adsorption on BN-embedded tetrabenzopentacene as a promising nanoflake for energy storage: theoretical insights. *Diamond and Related Materials*. 2020;108:107968. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107968>.
30. Tolmachev A. M., Firsov D. A., Kuznetsova T. A., Anuchin K. M. DFT modeling of the adsorption of benzene, methanol, and ethanol molecules in activated carbon nanopores. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009;45:163-168. <https://doi.org/10.1134/s2070205109020063>.
31. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*. 1988;37:785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
32. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. 1988;38:3098-3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
33. Grimme S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*. 2004;25:1463-1473. <https://doi.org/10.1002/jcc.20078>.
34. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. *Journal of Chemical Physics*. 2020;152:224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>.
35. Jeziorski B., Moszynski R., Szalewicz K. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes. *Chemical Reviews*. 1994;94:1887-1930. <https://doi.org/10.1021/cr00031a008>.
36. Turney J. M., Simmonett A. C., Parrish R. M., Hohenstein E. G., Evangelista F. A., Fermann J. T., et al. Psi4: an open-source ab initio electronic structure program. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2012;(2):556-565. <https://doi.org/10.1002/wcms.93>.
37. Patkowski K. Recent developments in symmetry-adapted perturbation theory. *WIREs Computational Molecular Science*. 2019;10(3):e1452. <https://doi.org/10.1002/wcms.1452>.
38. Okamoto Y., Miyamoto Y. Ab Initio investiga-

tion of physisorption of molecular hydrogen on planar and curved graphenes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(17):3470-3474. <https://doi.org/10.1021/jp003435h>.

39. Petrushenko I. K., Petrushenko K. B. Adsorption of diatomic molecules on graphene, h-BN and their BNC heterostructures: DFT study. *Diamond and Related Materials*. 2019;100:107575. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107575>.

40. Lei W., Zhang H., Wu Y., Zhang B., Liu D., Qin S., et al. Oxygen-doped boron nitride nanosheets with excellent performance in hydrogen storage. *Nano Energy*. 2014;(6):219-224. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.004>.

41. Portehault D., Giordano C., Gervais C., Senkovska I., Kaskel S., Sanchez C., et al. High-surface-area nanoporous boron carbon nitrides for hydrogen storage. *Advanced Functional Materials*. 2010;20:1827-1833. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000281>.

42. Bonifazi D., Fasano F., Lorenzo-Garcia M. M., Marinelli D., Oubaha H., Tasseroul J. Boron-nitrogen doped carbon scaffolding: organic chemistry, self-assembly and materials applications of borazine and its de-

rivatives. *Chemical Communications*. 2015;51:15222-15236. <https://doi.org/10.1039/c5cc06611e>.

43. Hirscher M. Hydrogen storage by cryoadsorption in ultrahigh-porosity metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie*. 2011;50:581-582. <https://doi.org/10.1002/anie.201006913>.

44. Wang L., Yang R. T. Hydrogen storage properties of N-doped microporous carbon. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113:21883-21888. <https://doi.org/10.1021/jp908156v>.

45. Gaboardi M., Pratt F., Milanese C., Taylor J., Siegel J., Fernandez-Alonso F. The interaction of hydrogen with corannulene, a promising new platform for energy storage. *Carbon*. 2019;155:432-437. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.087>.

46. Ma J. C., Dougherty D. A. The cation- π interaction. *Chemical Reviews*. 1997;97:1303-1324. <https://doi.org/10.1021/cr9603744>.

47. Hu Z. Y., Shao X., Wang D., Liu L. M., Johnson J. K. A first-principles study of lithium-decorated hybrid boron nitride and graphene domains for hydrogen storage. *Journal of Chemical Physics*. 2014;141:084711. <https://doi.org/10.1063/1.4893177>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

И. К. Петрушенко,

к.х.н., заведующий лабораторией КПОЭМК,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
igor.petrushenko@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-0860-8913>

Вклад автора

Автор выполнил исследовательскую работу,
на основании полученных результатов провел
обобщение, подготовил рукопись к печати.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта
интересов.

Автор прочел и одобрил окончательный
вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 01.03.2022.
Одобрена после рецензирования 28.04.2022.
Принята к публикации 15.09.2022.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Igor K. Petrushenko,

Cand. Sci. (Chemistry), Head of the laboratory
KPOEMK,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., 664074, Irkutsk,
Russian Federation,
igor.petrushenko@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-0860-8913>

Contribution of the author

The author performed the research, made a
generalization on the basis of the results obtained
and prepared the copyright for publication.

Conflict interests

The author declares no conflict of interests
regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved
by the author.

Information about the article

The article was submitted 01.03.2022.
Approved after reviewing 28.04.2022.
Accepted for publication 15.09.2022.