

ВПЛИВ АТОМІВ НІТРОГЕНУ І БОРУ, ВПРОВАДЖЕНИХ В ГРАФЕНОПОДІБНУ МАТРИЦЮ, НА АДСОРБЦІЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ

Є.М. Дем'яненко, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк, О.С. Карпенко, М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: Demianenko_en@ukr.net*

*Методами квантової хімії (ТФГ, B3LYP, 6-31G**) досліджені закономірності взаємодії молекул водню з графеноподібними площинами, в яких два атоми Карбону заміщені атомами Нітрогену, чи Бору. Для врахування дисперсійних внесків в енергію утворення міжмолекулярних комплексів, які виникають при формуванні адсорбційних супрамолекулярних структур, задіяна дисперсійна поправка Грімме – D3.*

Для дослідження впливу розміру графеноподібного кластера на енергетику хемосорбції молекулярного водню за моделі наночастинок графена взято поліароматичні молекули (ПАМ) пірену, коронену (Кор) та ту, що складається з 54 атомів Карбону, а також їх азот- та борвмісні аналоги, в яких атоми Нітрогену і Бору розміщені в пароположенні один відносно одного, в так званій піперазиновій конфігурації атомів Нітрогену або Бору.

Рівноважні просторові структури молекул реагентів, утворених комплексів з фізичною і хімічною адсорбцією молекули H_2 , та продуктів дисоціативної хемосорбції знайдено мінімізацією норми градієнту повної енергії. Важливою стадією перетворення фізично сорбованої молекули H_2 на поверхні переважної більшості вуглецевих матеріалів є її розпад на два атома Гідрогену, які можуть зв'язуватися з різними атомами Карбону. При цьому утворюється значна кількість різних продуктів реакції однакового бруто-складу. Найнижчою енергією серед них має той, в якому атоми Гідрогену зв'язані з атомами Карбону, що є сусідніми до атомів Нітрогену або Бору. Встановлено, що, незалежно від розміру вуглецевої ПАМ, величина енергії хемосорбції в усіх випадках має позитивне значення і є більшою 100 кДж/моль. Енергії хемосорбції молекули водню під дією ПАМ, яка містить гетероатоми, залежить від розміру молекули, положення атомів Нітрогену або Бору і, здебільшого, має незначні від'ємні значення (до -35 кДж/моль), що свідчить про самочинність відповідного процесу. Розрахунки показали, що найменша енергія активації реакції молекули H_2 має місце з борвмісною ПАМ, а найбільша – для чистих вуглецевих ПАМ, незалежно від розміру моделей. Природа гетероатома змінює будову перехідного стану і механізм хемосорбції.

Аналіз результатів квантовохімічних розрахунків засвідчив про найвищу екзотермічність дисоціативної адсорбції молекули H_2 на борвмісних графеноподібних молекулах. Для азотвмісних ПАМ екзотермічність згаданої реакції децю нижча, для яких також показана можливість десорбції атомарного водню з поверхні останніх з подальшою рекомбінацією в газовій фазі. В той же час, для моделей чистого графеноподібного шару отримані дані свідчать про неможливість хемосорбції молекулярного водню. Без повного аналізу результатів відносно всіх можливих розміщень пари атомів Гідрогену (утворених при дисоціації молекули H_2) при їх зв'язуванні азотовмісними поліароматичними молекулами можна зазначити, що дисоціативна хемосорбція молекули H_2 , незалежно від природи гетероатома в складі ПАМ, термодинамічно більш ймовірніша на периферії модельних молекул, ніж в їх центрі.

Ключові слова: молекулярний водень, адсорбція, графеноподібна площина, метод теорії функціоналу густини, кластерне наближення, енергія активації, енергетичний ефект реакції дисоціативна хемосорбція, поліароматичні молекули, їх азот- та борвмісні ароматичні молекули.

Вступ

На сьогоднішній день, у зв'язку з виснаженням запасів викопних енергетичних ресурсів все частіше, як альтернативний, відновлюваний, енергетичний носій розглядається молекулярний водень [1, 2].

Однак, перехід на перспективну водневу енергетику неможливий без розробки надійних методів добування, транспортування та зберігання водню у великих кількостях [3, 4].

Для ефективного та безпечного зберігання водню одним із найперспективніших методів є адсорбція його на вуглецевих матеріалах [5]. Серед адсорбентів, які найбільш придатні для фізичної адсорбції молекулярного водню розглядаються вуглецеві нановолокна, вуглецеві нанотрубки та похідні графену [6, 7].

Вуглецеві нановолокна (ВНВ) являють собою шаруваті наноматеріали графіту. Сорбційна ємність за воднем при кімнатній температурі не модифікованих ВНВ досягає лише 0.7 % (мас.) при високому тиску порядку 10 МПа [8]. Для підвищення ємності за воднем використовують різні способи попередньої обробки і модифікації ВНВ. Так, активація ВНВ водяною парою призводить до суттєвого зростання їх питомої поверхні (від 116 до 1758 м²/г). Їх сорбційна ємність за воднем може бути збільшена до 3.5 % (мас.), що відповідає покриттю 60 % поверхні ВНВ воднем (77.3 К, 0.65 МПа).

В даний час до найбільш перспективних вуглецевих матеріалів для зберігання водню відносяться вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [9 – 11], системи з високою щільністю мікропор, що являють собою згорнуті листи графену. π -Система електронів зовнішньої стінки ВНТ характеризується меншим ступенем спряження в порівнянні з пласким графеном і, внаслідок цього, більш низьким адсорбційним потенціалом поверхні щодо фізичної сорбції молекулярного водню. Навпаки, внутрішнім стінкам притаманний більш високий адсорбційний потенціал – адсорбційні центри внутрішньої поверхні ВНТ відзначаються досить високою енергією фізичної сорбції (до 30 кДж/моль). Це пов'язано з перекриванням потенціальних полів протилежних стінок ВНТ внаслідок дуже малого розміру мікропор, що збільшує енергію взаємодії з адсорбованими молекулами в порівнянні з пласкою поверхнею.

На сьогодні для адсорбції водню використовують одностінні і багатостінні ВНТ, істотним недоліком яких є застосування криогенних умов для фізичної сорбції. В одностінних нанотрубках ємність за воднем при атмосферному тиску досягає ~ 5 % (мас.) при 77 К і <1 % (мас.) при кімнатній температурі і високому тиску, а при використанні багатостінних нанотрубок – 2.27 % (мас.) при 77 К і 0.3 % (мас.) при кімнатній температурі. Для зразка ВНТ з питомою поверхнею 2560 м²/г експериментально була досягнута ємність за воднем 4.5 % (мас.) при 77 К. Слід зазначити, що максимально можлива площа поверхні ВНТ становить 2630 м²/г, що відповідає двосторонньому покриттю поверхні графенового листа.

Зацікавленість у дослідженні взаємодії водню з вуглецевими наноструктурами значно зросла з появою графену, оскільки для одношарового графену будь-який взаємодіючий з ним атом можна вважати адатомом. Інтерес цей викликаний двома основними причинами: по-перше, при певній концентрації адатомів водню в системі відбувається перехід напівметал-напівпровідник (в спектрі графену відкривається щілина); по-друге, графен перспективний з точки зору водневої енергетики як зручний об'єкт для зберігання водню [12 – 14].

Метою даної роботи є встановлення закономірностей взаємодії молекул водню з моделями графеноподібних площин, в яких декілька атомів Карбону заміщені на атоми, які мають відмінну від атомів С електронегативність, зокрема були вибрані атоми Нітрогену (більша електронегативність) або Бору (менша електронегативність).

Методи дослідження

Усі розрахунки виконані з використанням програми GAMESS (US) [15] методом теорії функціонала густини (DFT) з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [16, 17] і базисним набором 6-31G(d,p)

Для врахування дисперсійних внесків в енергію утворення міжмолекулярних комплексів [18, 19], які обумовлюють формування супрамолекулярних структур, застосована дисперсійна поправка Грімме – D3 [20, 21].

Вибір методу DFT з функціоналом B3LYP-D3 обумовлений тим, що його застосування потребує меншого часу в порівнянні з розрахунками, в яких використовується функціонали B97D чи wB97XD, при тому, що, як свідчать літературні данні [22], всі три функціонали дають аналогічні результати щодо геометричних параметрів і енергії зв'язування для об'єктів, які подібні до розглянутих в роботі.

За моделі наночастинок графену взято поліароматичні молекули (ПАР) пірену (рис. 1, *a*), коронену (Кор) (рис. 1, *б*) та молекулу більшого розміру складом $C_{54}H_{18}$ (рис. 1, *в*). Аналогічну будову мали бор- і азотвмісні аналоги пірену (рис. 1, *з*, *д*). Для дослідження впливу атомів Нітрогену або Бору на адсорбцію водню були вибрані структури, отримані із вищезгаданих, у яких два атоми Карбону замінені гетероатомами (оскільки атоми Бору і Нітрогену мають непарну кількість електронів, тому, для збереження загальної системи в синглетному стані, необхідно впровадити в графенову сітку по два атоми даних елементів).

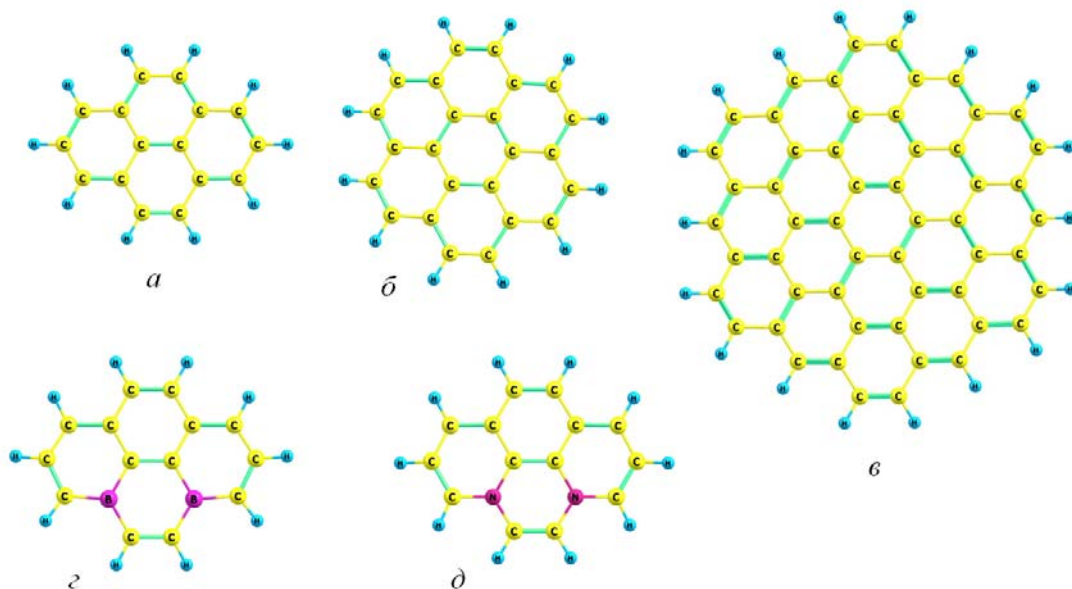


Рис. 1. Молекули пірену (*a*); коронену (*б*); поліароматична молекула складом $C_{54}H_{18}$ (*в*); бор- (*з*) і азотвмісний (*д*) аналоги пірену, які моделюють графеноподібні наночастинки з гетеро атомами.

Для молекули Кор можливе впровадження гетероатомів в різні положення. Необхідні моделі для подальших розрахунків були вибрати при порівняння повної енергії найбільш ймовірних моделей азот- і борвмісних графеноподібних частинок. Як свідчать результати оптимізації просторової будови азотвмісних аналогів молекули Кор, для

структури, що зображена на рис. 2, *a*, повна енергія становить -954.5289692, а для структур, наведених на рис. 2, *б* і *в*, -954.5110171 та -954.5344694 ат.од. відповідно. Порівняння величин повної енергії трьох азотвмісних аналогів Кор засвідчило, що найнижче її значення буде для молекули, у якої атоми Нітрогену розміщені в *para*-положенні один відносно одного (NN(1-4) Кор), в так званій піперазиновій конфігурації (див. рис. 2, *в*). Для борвмісних аналогів молекули коронену має місце аналогічна картина – найнижча повна енергія (-889.9057155 ат. од) притаманна структурі, в якій атоми Бору знаходяться в *para*-положенні один відносно одного (BB(1-4) Кор), (рис. 2, *e*). Дві інші структури (рис. 2, *г* і *д*) є енергетично менш ймовірні (-889.8934244 і -889.8717995 ат.од.).

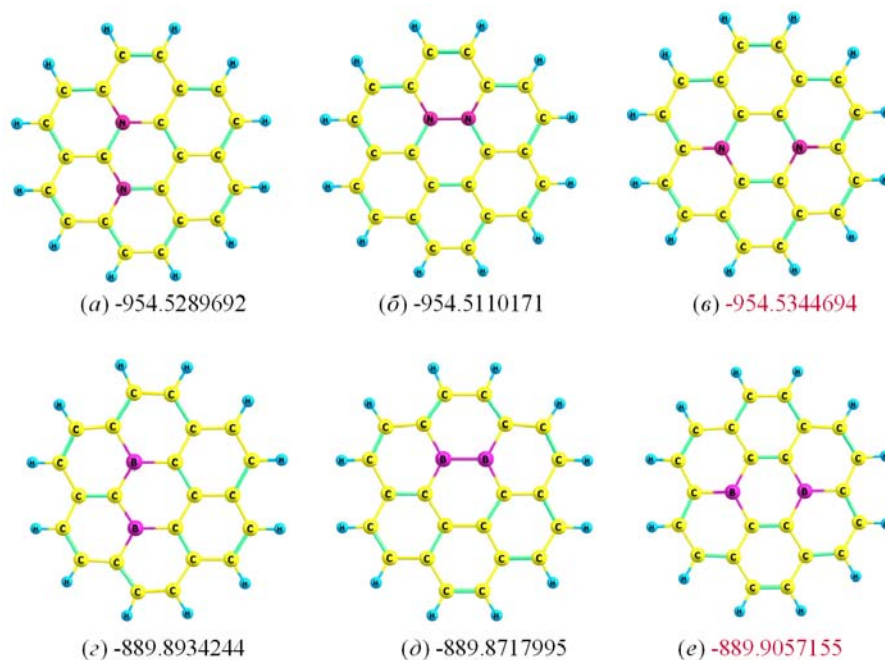


Рис. 2. Аналоги коронену: азотвмісні (*a-в*); борвмісні (*г-е*).

Тому в подальших розрахунках було використано саме ці моделі графенових площин, тобто молекули NN(1-4) Кор і BB(1-4) Кор. Крім того, для врахування впливу розмірного ефекту і місць локалізації атомів Нітрогену чи Бору на енергію адсорбції молекулярного водню з моделями графенових площин, крім вище описаних (рис. 2), були задіяні вуглецева ПАМ більшого розміру, яка містить 52 атоми Карбону, та декілька її азот- та борвмісних аналогів з різним положенням гетероатомів.

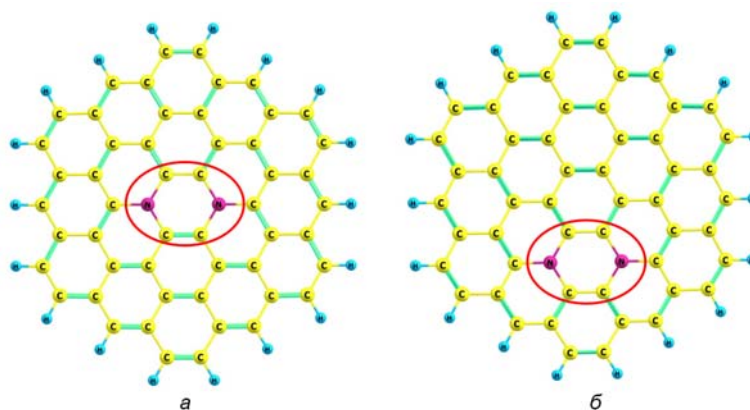


Рис. 3. ПАМ $C_{52}N_2H_{18}$ з різною локалізацією (виділено овалами) атомів Нітрогену (або Бору): *a* – в центральній частині молекули, *б* – на її периферії.

Атоми Нітрогену розміщувались як в центральній частині ПАМ $C_{52}N_2H_{18}$ (рис. 3, *a*), так і на її периферії (рис. 3, *б*). Згідно виконаних розрахунків для моделі, в якій атоми Нітрогену розміщені в центрі, повна енергія нижча (-2089,4305039 ат. од.), ніж для моделі, в якій атоми Нітрогену знаходяться на периферії (-2089,4112309 ат. од.). Реально гетероатоми можуть бути розміщені як в центрі графеноподібної площини, так і ближче до периферії, тому важливо дослідити здатність до адсорбції молекулярного водню двох згаданих моделей.

За аналогією з азотовмісними моделями були також побудовані борвмісні ПАМ. Енергія борвмісної структури з атомами Бору в центрі, як і в попередньому випадку, нижча (-2030.0269163 ат.од.), ніж у структури з атомами Бору на периферії (-2030.0069518 ат.од.).

Рівноважні просторові структури молекул реагентів, продуктів реакцій, а також конфігурації перехідних станів були знайдені мінімізацією норми градієнту повної енергії. Стаціонарність точок, які відповідають мінімумам оптимізованих структур доведена відсутністю від'ємних власних значень матриць Гессе (матриць силових постійних), тоді як наявність перехідних станів підтверджувалася існуванням перехідного вектора ($i\nu$), згідно теореми Маррелла–Лейдлера [23]. Відповідність між структурами передреакційного комплексу, перехідного стану та продуктів реакції встановлена розрахунками методом внутрішньої координати реакції (IRC) [24].

Розрахунок енергії фізичної адсорбції ($\Delta E_{ph.ads.}$) молекули H_2 з газової фази проводився згідно формули (1):

$$\Delta E_{ph.ads.} = E(ph. ads. compl.) - (E(surf.) + E(H_2)), \quad (1)$$

де $E(ph. ads. compl.)$ – повна енергія комплексу з фізично сорбованою молекулою H_2 , $E(surf.)$ і $E(H_2)$ – повні енергії графеноподібного кластера і молекули водню відповідно.

Енергія хемосорбції водню розглядалась в рамках двох підходів. Згідно першого, при дослідженні механізму дисоціативної хемосорбції H_2 , ця енергія визначалась як енергетичний ефект реакції ($E_{react.}$) за формулою (2). Ця величина враховує витрату енергії на розрив зв'язку Н–Н і стабілізаційний внесок, обумовлений утворенням двох нових зв'язків С–Н:

$$\Delta E_{react} = E(ch.ads.compl.) - E(ph.ads.compl.), \quad (2)$$

де $E(ch.ads.compl.)$ – повна енергія комплексу з хімічно сорбованою молекулою H_2 .

Крім цього, так звана повна енергія хемосорбції, визначалась як енергія, що виділяється при взаємодії молекули водню з газової фази з графеноподібними кластерами ($\Delta E_{ch.ads.}$) аналогічно до формули (1):

$$\Delta E_{ch.ads.} = E(ch.ads.compl.) - (E(surf.) + E(H_2)). \quad (3)$$

Енергія активації реакцій ($E_{act.}$) визначалась як різниця між значеннями повної енергії перехідного стану і комплексу з фізично сорбованою молекулою H_2 $E(ph.ads.compl.)$:

$$E_{act.} = E(TS) - E(ph.ads.compl.) \quad (4)$$

де $E(TS)$ – повна енергія комплексу перехідного стану між станами з фізично- і хімічно сорбованою молекулою H_2 .

Результати і обговорення

Фізична адсорбція молекулярного водню на графеноподібній площині

В результаті оптимізації просторової структури фізичносорбційних комплексів молекули водню з молекулою пірену та її азот- і борвмісним аналогами отримані

структури, які представлені на рис. 4. З рисунку видно, що вони подібні між собою, а саме, в усіх міжмолекулярних комплексах молекула H_2 розташовується перпендикулярно до графеноподібної площини. З'ясовано, що найкоротша міжмолекулярна відстань $C \cdots H$ (2.66 Å) в комплексі з піреном (рис. 4, *a*), а найдовша (2.89 Å) – для комплексу з борвмісним похідним пірену (рис. 4, *в*).

Розраховані значення енергії фізичної адсорбції ($\Delta E_{ph.ads.}$) для цих комплексів за формулою (1) свідчить, що для всіх трьох випадків $\Delta E_{ph.ads.}$ майже однакова і має незначні від'ємні значення. Для пірену і його азотвмісного аналога вона становить -8.5 кДж/моль, а для борвмісного -8.3 кДж/моль.

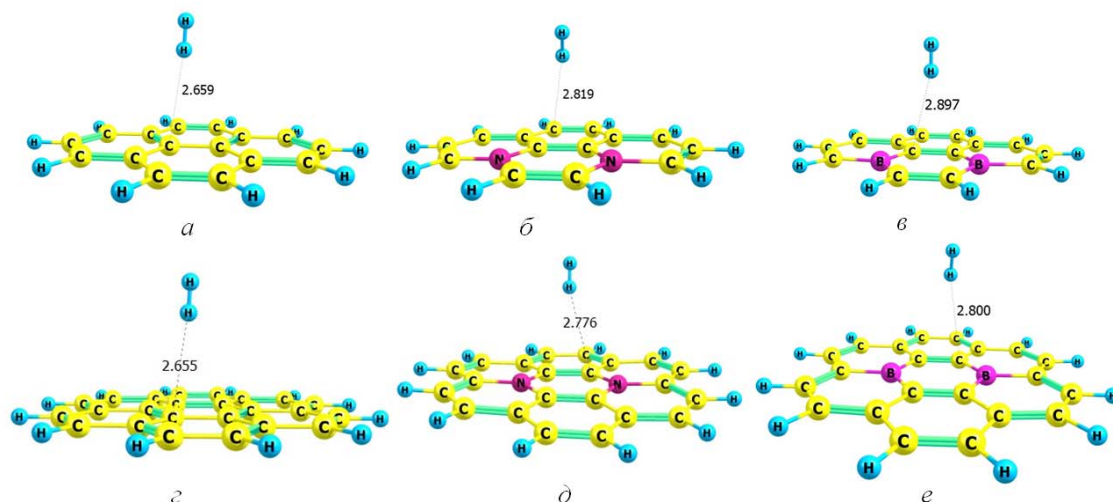


Рис. 4. Рівноважна просторова будова комплексів з фізично сорбованою молекулою водню з піреном (*a*) і його азот- (*б*) і борвмісними (*в*) аналогами, з короненом (*г*), з NN(1-4)Кор (*д*) та BB(1-4) Кор (*е*). Тут і в наступних рисунках відстані між атомами наведені в Å.

При збільшенні розміру графеноподібної площини в адсорбційному комплексі від пірену до коронену і його гетероатомних похідних, видно, що просторова будова всіх міжмолекулярних комплексів подібна до розглянутих вище (рис. 4, *г-е*). Відстані $C \cdots H$ дещо коротші для всіх комплексів з молекулою коронену (на 0.1 Å) від аналогічних відстаней в адсорбційних комплексів з похідними пірену, а для комплексів з піреном і з короненом ця величина практично однакова (2.6 Å). Разом із зменшенням міжмолекулярної відстані, в комплексах з короненом і його азотвмісним похідним, зростає і енергія фізичної адсорбції приблизно на 1 кДж/моль (-9.9 кДж/моль для коронену і -9.8 кДж/моль для NN(1-4)Кор), крім комплексу з борвмісним похідним коронену, для якого ця характеристика зменшилась з -8.3 до -7.1 кДж/моль.

Подальше збільшення розміру ПАМ не призводить до суттєвої зміни структурних і енергетичних параметрів фізичносорбційних комплексів. Відстань між молекулою водню і ПАМ $C_{54}H_{18}$ (рис. 5, *a*) така ж, як і в раніше розглянутих комплексах з короненом і піреном, і становить 2.65 Å. А $\Delta E_{ph.ads.}$ менша на 2 кДж/моль від аналогічної характеристики для коронену і складає -8.1 кДж/моль.

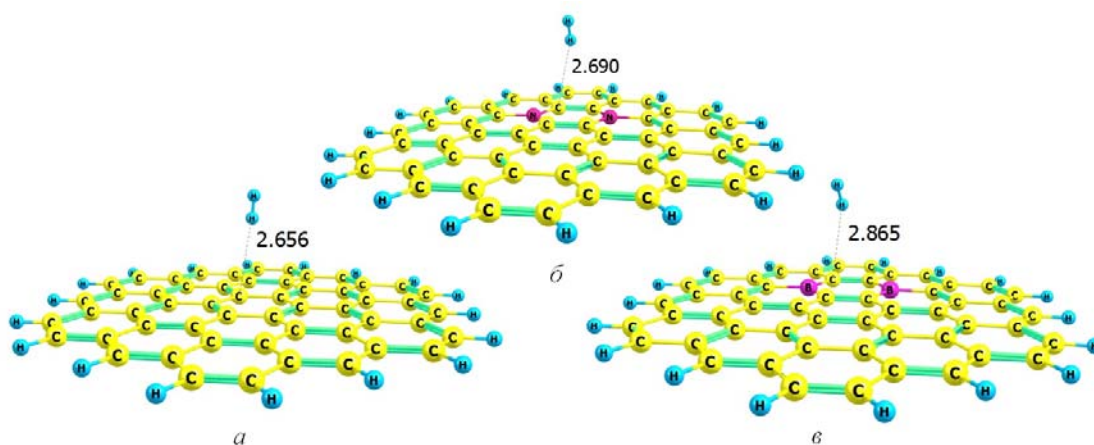


Рис. 5. Структура комплексів ПАМ складом $C_{54}H_{18}$ з фізичносорбованою молекули водню (а), на азотвмісній $C_{52}N_2H_{18}$ (б) та на борвмісній графеноподібних площинах (в).

Для азотвмісних ПАМ збільшення розміру від піреноподібної до $C_{52}N_2H_{18}$ призводить до монотонного незначного зменшення міжмолекулярної відстані $C \cdots H$ від 2.82 до 2.69 Å, що корелює з незначним зростає енергії фізичної адсорбції з -8.5 до -10.0 кДж/моль.

При подальшому збільшенні розміру борвмісної ПАМ до $C_{52}B_2H_{18}$ (рис. 5, в) міжмолекулярна відстань неістотно збільшилась з 2.80 (рис. 4, е) до 2.87 Å. Це визначилось також і на значенні $\Delta E_{ph.ads.}$, яка не очікувано збільшилась на 1 кДж/моль до -8.2 кДж/моль.

Отже, аналіз розрахунків комплексів з фізично сорбованою молекулою водню показав, що розмір ПАМ і природа гетероатомів в них слабо впливають на фізичну адсорбцію молекули водню на вуглецевих матеріалах, однак, незалежно від розміру ПАМ, найкраще молекула водню фізично адсорбується на борвмісному графеноподібному матеріалі.

Дисоціативна хемосорбція молекулярного водню на графеноподібній площині

При подальшому зближення ПАМ з молекулою водню з наступає її хемосорбція з утворенням хімічних зв'язків $C-H$ і розривом зв'язку $H-H$, як це показано на прикладі пірену (рис. 6, а) і його похідних з атомами Нітрогену і Бору (рис. 6, б і в). Геометричні параметри для всіх трьох комплексів майже однакові, однак, слід відзначити, що найдовші зв'язки $C-H$ у комплексі з борвмісним піреном (1.119 Å) а найкоротші для пірену (1.097 Å), Відстань $H \cdots H$ для цих трьох комплексів більше 2 Å.

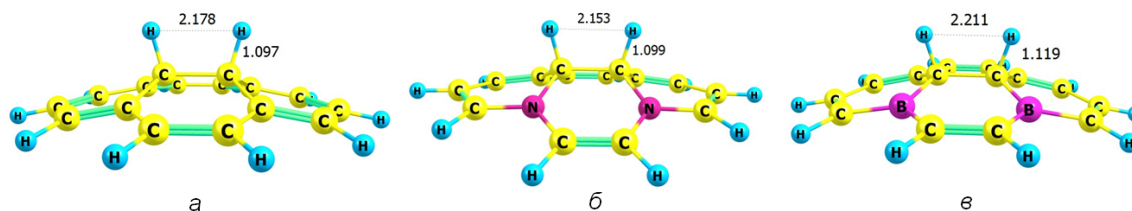


Рис. 6. Структура комплексів з хімічносорбованою молекулою водню на молекулі пірену (а) і його азот- (б) та борвмісних похідних (в).

Аналіз результатів розрахунків свідчить, що величини повної енергії хемосорбції, отримані за формулою (3), для цих трьох структур суттєво різняться. Зокрема, для пірену $\Delta E_{ch.ads.}$ є найвищою і становить +154.1 кДж/моль. Заміна в молекулі пірену двох атомів Карбону на два атома Нітрогену призводить до суттєвого зниження енергії хемосорбції

(-74.5 кДж/моль), а для борвмісного похідного (рис. 6, в) $\Delta E_{ch.ads.}$ є найнижчою і становить -119.0 кДж/моль.

Важливо відмітити, що просторова будова перехідного стану для пірену і його азот- та борвмісних похідних (рис. 7), суттєво відрізняються, що свідчить про те, що природа гетероатома впливає на механізм хемосорбції молекулярного водню на графеноподібній площині.

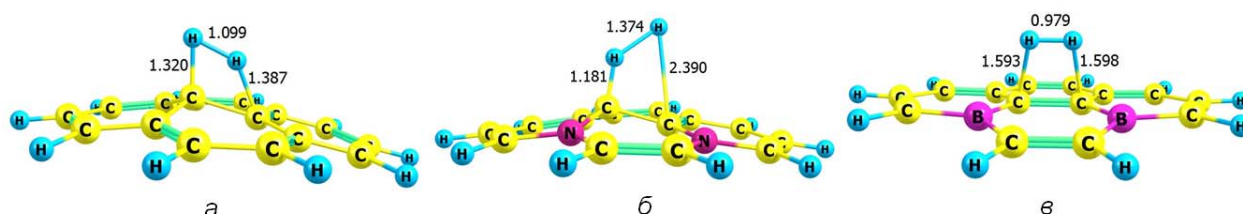


Рис. 7. Просторова будова комплексів перехідного стану хемосорбції молекули водню на пірені (а) і його азот- (б) та борвмісному аналогах (в).

Зокрема, методом IRC з'ясовано, що під час зближення молекули водню з атомами Карбону молекули пірену, спочатку один із атомів Карбону пірену виходить із площини молекули пірену, змінюючи тип гібридизацію своїх атомних орбіталей з sp^2 на sp^3 при відстані $C \cdots H$ 1.320 Å. При цьому відстань між другим атомом Гідрогену молекули H_2 і сусіднім атомом Карбону молекули пірену синхронно зменшується. Цей атом Карбону виходить з площини молекули пірену, відстань $H \cdots H$ продовжує збільшуватись і утворюється структура, зображена на рис. 6, а. Підтвердженням того, що ця структура відповідає перехідному стану є наявність перехідного вектора з уявною коливальною модою з хвильовим числом $i2412.58 \text{ cm}^{-1}$. Розрахована енергія активації за формулою (4) становить +484.7 кДж/моль. Енергетичний ефект реакції згідно (2) має ще більшу величину (+162.4 кДж/моль) в порівнянні із значенням, отриманим за формулою (3) $\Delta E_{ch.ads.}$ (+154.1 кДж/моль) за рахунок нехтування енергією фізичної адсорбції (близько 8 кДж/моль).

Для азотвмісного пірену будова перехідного стану (рис. 7, б) значно відрізняється від попереднього. Також відрізняється механізм хемосорбції молекулярного водню за участі цієї ПАМ. Спочатку починається зближення одного атома Гідрогену молекули H_2 з одним із атомів Карбону, останній виходить із площини молекули пірену і одночасно з цим зростає відстань $H \cdots H$. Після утворення хімічного зв'язку $C-H$ між атомом Гідрогену, що залишився незадіяним, та іншим атомом Карбону починає утворювати ще один зв'язок $C-H$. Відповідний перехідний стан характеризується перехідним вектором з хвильовим числом $i986.98 \text{ cm}^{-1}$. Енергія активації в цьому випадку в два рази менша в порівнянні з піреном, і становить +242.6 кДж/моль. Енергетичний ефект даної реакції від'ємний (-65.9 кДж/моль), що свідчить про самочинність цього процесу, на відміну від раніше розглянутого з молекулою пірену.

Зовсім іншу, симетричну будову, має перехідний стан при взаємодії молекули H_2 з борвмісним аналогом пірену (рис. 7, в). Особливостями механізму хемосорбції є те, що при зближенні молекули водню по лінії, перпендикулярній до площини молекули борпохідного пірену (рис. 5, в) у передреакційному комплексі, на відстані $C \cdots H$ приблизно 1.6 Å молекула H_2 повертається на 90° і розміщується паралельно до графенової площини похідного пірену. Після цього відбувається подальше зближення атомів Гідрогену молекули H_2 з атомами Карбону з одночасним розривом хімічного зв'язку в молекулі водню. Енергія активації цього процесу є найменшою з усіх трьох розглянутих випадків і становить +182.2 кДж/моль. Разом з тим, енергетичний ефект

реакції також є найнижчим (-110.7 кДж/моль). Наявність перехідного стану підтверджується перехідним вектором з хвильовим числом $i1959.02 \text{ см}^{-1}$.

Наступним кроком було з'ясування впливу гетероатомів на хемосорбцію молекули водню при збільшенні розмірів ПАМ до коронену. Як і при дослідженні фізичної сорбції молекули водню, для цього випадку вибрано відповідні структури азот- і борзаміщених графеноподібних молекул (див. рис. 2, в і е).

При хемосорбцію за участі азот- і борвмісного аналогів коронена може утворитись значна кількість різних продуктів реакції різної будови, але однакового бруто-складу, у яких два атоми Гідрогену можуть зв'язуватися з різними атомами Карбону модельних молекул. Найнижчу енергію серед них має та, в якій атоми Гідрогену приєднані до атомів Карбону, що є сусідніми до атомів Нітрогену, як показано на рис. 8.

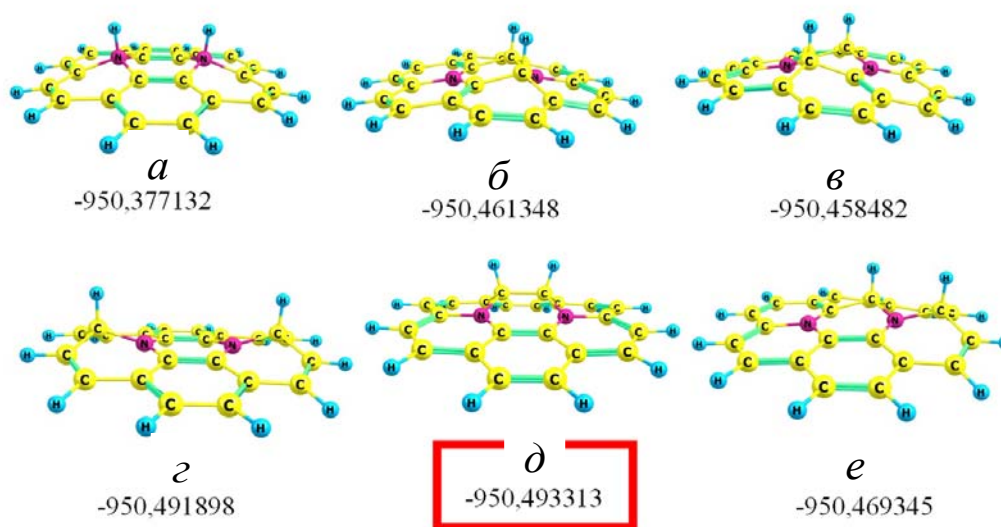


Рис. 8. Рівноважна просторова структура найбільш ймовірних комплексів, утворених при дисоціативній хемосорбції молекули H_2 на азотовмісній ПАМ NN(1-4) Кор.

Для борвмісної ПАМ, аналогічно до попереднього випадку, найнижча енергія буде для хемосорбованого комплексу, у якому атоми Гідрогену утворюють хімічні зв'язки у структурі ВВ (1-4) Кор, що аналогічна азотовмісному комплексу, наведеному на рис. 8, д. Також, для порівняння, був локалізований хемосорбційний комплекс з молекулою коронену ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$), в якому атоми Гідрогену утворюють зв'язки Н–С таким чином, як це має місце в комплексі, зображеному на рис. 8, д. Розрахунки за формулою (3) для цих трьох комплексів молекули коронену і її гетероатомвмісних аналогів показали, що найнижче значення $\Delta E_{ch,ads}$ є для борвмісного комплексу (-52.5 кДж/моль). Ця енергія складає -47.3 кДж/моль. Для азотовмісного аналога молекули коронену (рис. 8, д) вона становить +148.4 кДж/моль.

Після з'ясування будови фізично- та хімічносорбційних комплексів були локалізовані комплекси перехідних станів реакції хімічної взаємодії молекулярного водню з короненом і його гетероатомними похідними. Як видно з рис. 9, структура всіх перехідних станів подібна до структури комплексів з піреном і його гетероатомних похідних (рис. 7). Для них мають місце хвильові числа перехідних векторів, які становлять $i2476.63 \text{ см}^{-1}$, $i1166.15 \text{ см}^{-1}$ і $i1839.65 \text{ см}^{-1}$ відповідно.

Енергія активації (482.8 кДж/моль) і енергетичний ефект реакції (+158.4 кДж/моль) є найвищими для хемосорбції H_2 на молекулі коронену. Найнижчі абсолютні значення E_{act} (224.4 кДж/моль) і ΔE_{react} (-45.4 кДж/моль) мають місце для борвмісного похідного (ВВ(1-4)Кор). Однак слід відмітити, що ці значення дещо вищі в порівнянні з раніше розглянутим випадком борвмісного пірену ($E_{act} = 182.2$, $\Delta E_{react} = -110.8$ кДж/моль). Також

вищими є значення енергії активації (304.4) і енергетичного ефекту реакції хемосорбції (-37.5 кДж/моль) для NN(1-4)Кор, в порівнянні з аналогічними параметрами для ВВ(1-4) Кор.

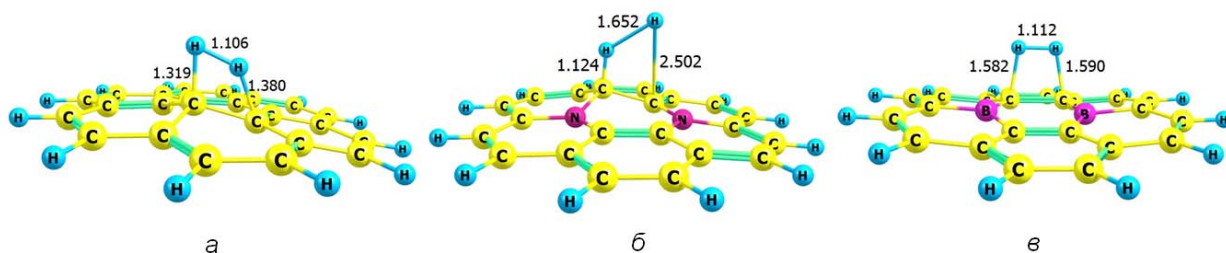


Рис. 9. Будова комплексів перехідного стану хемосорбції молекули водню на коронені (а) і його азот- (б) та борвмісного похідних (в).

При дослідженні впливу розміру графеноподібного кластера на енергетику хемосорбції водню, крім молекул пірену і Кор були задіяні ПАМ $C_{54}H_{18}$ та її азот- і борвмісні похідні, в яких гетероатоми розміщені в центрі молекули і на її периферії (рис. 3). На рис. 10 наведені структури хемосорбційних комплексів з молекулою водню як в центрі, так і ближче до периферії ПАМ.

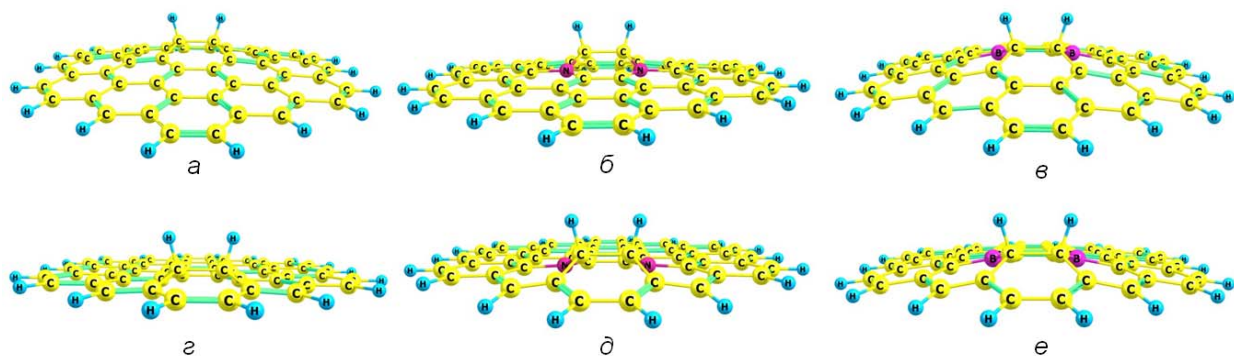


Рис. 10. Рівноважна просторова структура хемосорбційних комплексів, як продуктів взаємодії молекули H_2 з ПАМ $C_{54}H_{18}$ (а і г), $C_{52}N_2H_{18}$ (б і д) та $C_{52}B_2H_{18}$ (в і е).

Для структури бруто-сладу $C_{54}H_{18}$ отримана величина $\Delta E_{ch.ads.}$, яка розрахована за формулою (3), вказує на те, що, не залежно від положення хемосорбованої молекули водню (рис. 10, а і г), величина енергії хемосорбції в усіх випадках має позитивне значення і становить більше 100 кДж/моль (+125.5 для комплексу рис. 10, а; +153.1 кДж/моль, для структури, яка наведена на рис. 10, г), що корелює з аналогічними величинами $\Delta E_{ch.ads.}$ для вуглецьвмісних ПАМ меншого розміру (коронен: +148.5 кДж/моль; пірен: +154.1 кДж/моль). Це свідчить про малу термодинамічну ймовірність хемосорбції молекули водню на вуглецевих кластерах за звичайних умов, яка можлива лише при підвищених температурах.

Зовсім інша картина спостерігається для гетероатомних похідних ПАМ. Зокрема, для $C_{52}N_2H_{18}$, в якому атоми Нітрогену розміщені в центрі ПАМ (рис. 10, б), повна енергія хемосорбції становить +6.5 кДж/моль, а для ПАМ, аналогічного бруто-сладу, в якому атоми Нітрогену знаходяться ближче до периферії кластера графеноподібної поверхні (рис. 10, д), $\Delta E_{ch.ads.}$ має від'ємне значення (-35.2 кДж/моль), як і для попередніх азотвмісних ПАМ меншого розміру (для $\Delta E_{ch.ads.}(C_{14}N_2H_{10}) = -74.5$, $\Delta E_{ch.ads.}(C_{22}N_2H_{12}) = -47.3$ кДж/моль). Це є доказом більшої термодинамічної ймовірності хемосорбції за звичайних умов молекули водню біля периферійних атомів Нітрогену ПАМ в порівнянні з центральними.

Аналогічно до вище розглянутих комплексів, було досліджено вплив локалізації атомів Бору в графеноподібному кластері, що складається з 52 атомів Карбону, на повну енергію хемосорбції молекулярного водню (рис. 10, *в* і *е*). З'ясовано, що незалежно від положення атомів Бору в кластері ($C_{52}B_2H_{18}$), $\Delta E_{ch.ads.}$ має негативне значення. При цьому, подібно до двох попередніх ($C_{54}H_{18}$ і $(C_{52}N_2H_{18})$) випадків, хемосорбція на периферії більш ймовірна (-54.9 кДж/моль), ніж в центрі ПАМ (-12.3 кДж/моль), а знак енергії хемосорбції співпадає із знаком раніше розглянутих випадків для борвмісних ПАМ меншого розміру (для $\Delta E_{ch.ads.}(C_{14}B_2H_{10}) = -119.0$ кДж/моль, $\Delta E_{ch.ads.}(C_{22}B_2H_{12}) = -52.5$ кДж/моль).

За будовою локалізовані комплекси перехідного стану, що зображені на рис. 11, подібні до вище розглянутих (рис. 7, 9). Для них, як для раніше обговорених, також є наявні перехідні вектори зі значними величинами хвильового числа: $i2679.34$ cm^{-1} для вуглецьвмісного перехідного стану, $i1380.43$ cm^{-1} – для азотвмісного і $i1976.01$ cm^{-1} - для борвмісного відповідно. Це свідчить про те що збільшення розмірів ПАМ не змінює механізм хемосорбції молекули водню, а вирішальним для механізму є природа гетероатома в складі графеноподібної площини.

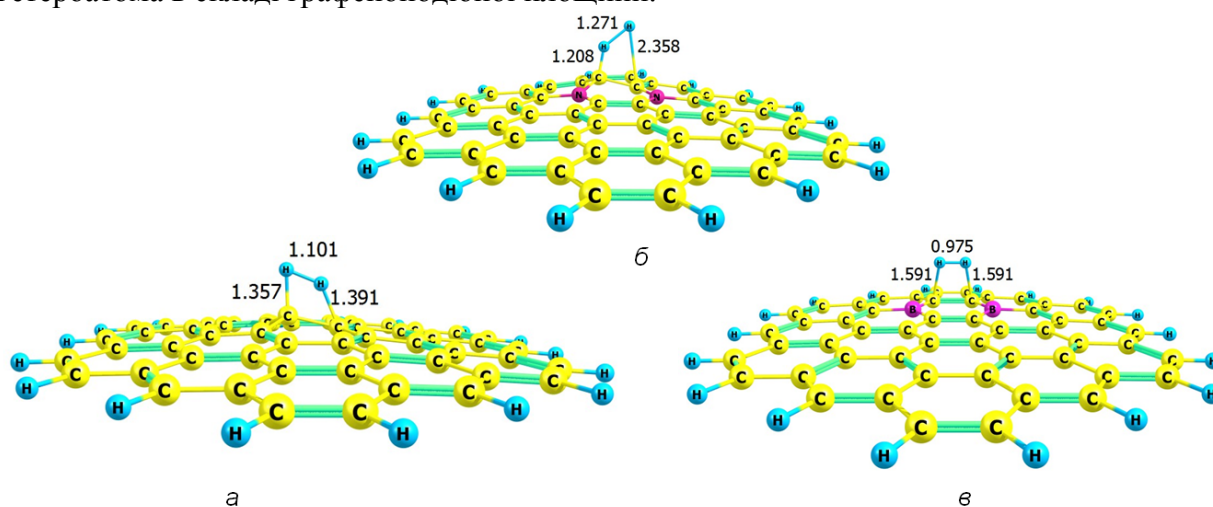


Рис. 11. Будова комплексів перехідного стану хемосорбції молекули водню на ПАМ $C_{54}H_{18}$ (*а*) і його азот- ($C_{52}N_2H_{18}$) (*б*) та борвмісного похідного ($C_{52}B_2H_{18}$) (*в*).

Розраховане значення енергії активації для борвмісного похідного ($C_{52}B_2H_{18}$) становить 270.2 кДж/моль, що є найвищим в порівнянні з раніше розглянутими борвмісними ПАМ (182.3 для $C_{14}B_2H_{10}$, 224.4 кДж/моль для $C_{22}B_2H_{12}$). Енергетичний ефект ΔE_{react} для $C_{52}B_2H_{18}$ має негативне значення (-46.7 кДж/моль), що є подібним до аналогічної величини для хемосорбції на ВВ(1-4)Кор (-45.4 кДж/моль), однак значно відрізняється від ΔE_{react} для борвмісного пірену (-110.8 кДж/моль). Видно, що збільшення розмірів борвмісної ПАМ приводить до зростання енергії активації і зменшення абсолютного значення ΔE_{react} .

Дещо вище значення E_{act} виявилось для хемосорбції на $C_{52}N_2H_{18}$, яке становить 305.6 кДж/моль, що є майже таким, як і за участі NN(1-4)Кор (304.4 кДж/моль), і значно вищим ніж у випадку піреноподібного азотвмісного кластера ($C_{14}N_2H_{10}$), для якого $E_{act} = 242.6$ кДж/моль. Енергетичний ефект хемосорбції на $C_{52}N_2H_{18}$ є негативним і становить -26.5 кДж/моль, що є найнижчим в порівнянні з пірено- і короненоподібними з атомами Нітрогену ПАМ (-65.9 і -37.5 кДж/моль). Отже (див. табл. 1), збільшення розміру азотвмісної ПАМ призводить до незначного зростання енергії активації і зменшення абсолютного значення енергетичного ефекту реакції.

Енергія активації хемосорбції H_2 на $C_{54}H_{18}$ має значення 466.6 кДж/моль, що є найнижчим в порівнянні з раніше розглянутими аналогічними значеннями для пірену і коронену (484.8 і 482.8 кДж/моль). Таке ж саме зниження значень енергетичного ефекту

реакції спостерігається і при хемосорбції молекулярного водню на пірені (+162.6 кДж/моль), коронені (+158.4 кДж/моль) і на $C_{54}H_{18}$ (+133.6 кДж/моль). Це свідчить про те, що збільшення розміру чистого вуглецьвмісного графеноподібного кластера незначно зменшує абсолютне значення енергії активації і енергетичного ефекту реакції. Однак, незважаючи на розмір вуглецьвмісної ПАМ, значення енергії активації і енергетичного ефекту реакції є найвищими.

Процес взаємодії молекули водню з ПАМ можна розглядати як міжмолекулярний окисно-відновний, при якому атоми ПАМ відновлюються, а молекула водню окиснюється. При цьому, зміна ступенів окиснення атомів реагуючої системи, відбувається при перенесенні атомів водню від молекули відновника (молекула водню) до атомів графеноподібної площини [25]. Тому, якщо молекулу ПАМ розглядати як окисник, то головна його характеристика – це здатність до приєднання електронної густини, а саме спорідненість до електрона, яка згідно теореми Купманса [26, 27] характеризується енергією нижньої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО).

Таблиця. Енергія фізичної та хімічної адсорбції (в кДж/моль) молекулярного водню на різного розміру вуглецевих, азот- та борвмісних графеноподібних кластерах, а також енергія НВМО (в еВ) для відповідних ПАМ

Брутто-склад адсорбентів	C			N			B		
	$C_{16}H_{10}$	$C_{24}H_{12}$	$C_{54}H_{18}$	$C_{14}N_2H_{10}$	$C_{22}N_2H_{12}$	$C_{52}N_2H_{18}$	$C_{14}B_2H_{10}$	$C_{22}B_2H_{12}$	$C_{52}B_2H_{18}$
E(НВМО)	-1.46	-1.40	-2.16	-1.65	-1.70	-2.20	-4.14	-4.03	-3.75
$\Delta E_{ph.ads}$	-8.5	-9.9	-8.1	-8.5	-9.8	-10.0	-8.3	-7.1	-8.2
$\Delta E_{ch.ads}$	154.1	148.4	125.5	-74.5	-47.3	-36.5	-119.0	-52.5	-54.9
E_{act}	484.8	482.8	466.6	242.6	304.4	305.6	182.2	224.4	270.2
ΔE_{react}	162.6	158.4	133.6	-65.9	-37.5	-26.5	-110.8	-45.4	-46.7

Як видно з таблиці, енергія нижньої вакантної орбіталі корелює з енергетичними параметрами хемосорбції молекули водню.

Встановлено, що незалежно від розміру поліароматичної молекули, для чистого вуглецевого аналога, значення енергії нижньої вакантної молекулярної орбіталі має найменше абсолютне значення, а найбільше - для борвмісного, що свідчить про найбільшу електронпоприймаючу здатність, а значить окисню здатність по відношенні до молекули водню, як відновника.

Висновки

Аналіз результатів квантовохімічних розрахунків засвідчив про екзотермічність дисоціативної адсорбції молекулярного водню на азотвмісних і борвмісних графеноподібних матеріалах. В той же час, для моделей чистого вуглецевого графеноподібного шару розрахункові дані вказують на малу ймовірність хімічної адсорбції молекулярного водню на ньому за звичайних умов.

Дисоціативна хемосорбція молекули водню, не залежно від природи гетероатома в поліароматичній молекулі, термодинамічно більш ймовірніша на периферії модельних молекул, ніж в їх центрі.

Розраховані енергія активації і енергія хемосорбції молекули водню, незалежно від розміру поліароматичної молекули, є найнижчою для її борвмісного аналога.

Енергія хемосорбції молекули водню залежить від розміру моделі і положення атомів Бору і Нітрогену, має від'ємні значення, що свідчить про самочинність відповідного процесу.

Для всіх розглянутих випадків, енергетичні параметри хемосорбції вказують на неефективність використання чистого вуглецевого матеріалу для хімічної адсорбції молекулярного водню в порівнянні з азот- і борвмісним. Однак використання як багаторазового адсорбента водню борвмісного вуглецевого матеріалу недоцільно, в зв'язку з його значно від'ємними значеннями енергії хемосорбції, і, отже, необоротності процесу адсорбції-десорбції водню.

Робота виконана за фінансової підтримки цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій»

Література

1. *Niaz S., Manzoor T., Pandith A. H.* Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2015. – V. 50. – P. 457-469.
2. *Uyar T. S. D. Beşikci* Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2017. – V. 42, N 4. – P 2453-2456.
3. *Qi J., Zhang W., Cao R.* Solar to Hydrogen Energy Conversion Based on Water Splitting // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – V. 8, N 5. – P. 1701620-1-1701620-16.
4. *Ross D.K.* Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars // *Vacuum* 2006. – V. 80. – P. 1084-1089.
5. *Nagar R., Vinayan B.P., Samantaray S.S. et al.* Recent advances in hydrogen storage using catalytically and chemically modified graphene nanocomposites // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5. – P. 22897-22912.
6. *Rajaura R.S., Srivastava S., Sharma P.K. et al* Structural and surface modification of carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage density // *Nano-Structures & Nano-Objects.* – 2018. – V. 14. – P. 57-65.
7. *Arjunan A., Viswanathan B., Nandhakumar V.* Nitrogen-incorporated carbon nanotube derived from polystyrene and polypyrrole as hydrogen storage material // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2018. – V. 43. – P. 5077-5088.
8. *Chambers A, Park C., Baker R.T.K. et al.* Hydrogen storage in graphite nanofibers // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 4253-4256.
9. *Murata K.K., Kaneko K.* Adsorption mechanism of supercritical hydrogen in internal and interstitial nanospaces of single-wall carbon nanohorn assembly // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 1132-1138.
10. *Gayathri V., Geetha R.* Hydrogen adsorption in defect carbon nanotubes // *Adsorption.* – 2007. – V. 13. – P. 53-59.
11. *Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedalh T.A. et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // *Nature.* – 1997. – V. 386. – P. 377-380.
12. *McKay H., Wales D.J., Jenkins S.J. et al.* Hydrogen on graphene under stress: Molecular dissociation and gap opening // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 075425-075429.
13. *Lee H., Ihm J., Cohen M.L. et al.* Calcium decorated carbon nanotubes for high capacity hydrogen storage: First principles calculations // *Nano Let.* – 2010. – V. 10. – P. 793-798.
14. *Ao Z.M., Peeters F.M.* High-capacity hydrogen storage in Al-adsorbed grapheme // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 205406-205410.

15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347-1363.
16. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652.
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785-789.
18. Jackson K., Jaffar S.K., Paton R.S. Computational Organic Chemistry // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* – 2013. – V. 109. – P. 235-255.
19. Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 16866-16881.
20. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory // *J. Comput. Chem.* - 2011. - V. 32. - P. 1456-1465.
21. Grimme S. Density functional theory with London dispersion corrections. *Wires. Comput. Mol. Sci.* - 2011. - V. 1. - P. 211-228.
22. Alrawashdeh A.I., Lagowski J.B. The role of the solvent and the size of the nanotube in the non-covalent dispersion of carbon nanotubes with short organic oligomers – a DFT study. *RSC Adv.* – 2018. – V. 8. – P. 30520-30529.
23. Wales D. J., Berry R. S. Limitations of the Murrell-Laidler theorem // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 543-544.
24. Fukui K. The path of chemical reactions – the IRC approach // *Acc. Chem. Res.* – 1981. – V. 14. – P. 363-368.
25. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W. et al. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. - V. 39. - P. 228–240.
26. Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms // *Physica.* - 1934. – V. 1, N 1-6. - P. 104-113.
27. Bellafont N. P., Illas F., Bagus P. S. Validation of Koopmans' theorem for density functional theory binding energies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 4015-4019.

References

1. Niaz S., Manzoor T., Pandith A.H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2015. **50**: 457.
2. Uyar T.S.D. Beşikci Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2017. **42**(4): 2453.
3. Qi J., Zhang W., Cao R. Solar to Hydrogen Energy Conversion Based on Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* 2018. **8**(5): 1701620.
4. Ross D.K. Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. *Vacuum.* 2006. **80**(10): 1084.
5. Nagar R., Vinayan B.P., Samantaray S.S., Ramaprabhu S. Recent advances in hydrogen storage using catalytically and chemically modified graphene nanocomposites. *J. Mater. Chem. A.* 2017. **5**(44): 22897.
6. Rajaura R.S., Srivastava S., Sharma P.K., Mathur Sh., Shrivastava R., Sharma S.S., Vijay Y.K. Structural and surface modification of carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage density. *Nano-Structures & Nano-Objects.* 2018. **14**: 57.
7. Arjunan A., Viswanathan B., Nandhakumar V. Nitrogen-incorporated carbon nanotube derived from polystyrene and polypyrrole as hydrogen storage material. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2018. **43**(10): 5077.
8. Chambers A, Park C, Baker R.T.K., Rodriguez N.M. Hydrogen storage in graphite nanofibers. *J. Phys. Chem. B.* 1998. **102**(22): 4253.

9. Murata K.K., Kaneko K., Kanoh H., Kasuya D., Takahashi K., Kokai F., Yudasaka M., Iijima S. Adsorption mechanism of supercritical hydrogen in internal and interstitial nanospaces of single-wall carbon nanohorn assembly. *J. Phys. Chem. B.* 2002. **106**(43): 1132.
10. Gayathri V., Geetha R. Hydrogen adsorption in defect carbon nanotubes. *Adsorption.* 2007. **13**(1): 53.
11. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedalh T.A., C.-H. Kiang Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature.* 1997. **386**(6623): 377.
12. McKay H., Wales D.J., Jenkins S.J., Verges J.A., de Andres P.L. Hydrogen on graphene under stress: Molecular dissociation and gap opening. *Phys. Rev. B.* 2010. **81**: 075425.
13. Lee H., Ihm J., Cohen M.L. Calcium decorated carbon nanotubes for high capacity hydrogen storage: First principles calculations. *Nano Lett.* 2010. **10**: 793.
14. Ao Z.M., Peeters F.M. High-capacity hydrogen storage in Al-adsorbed graphene. *Phys. Rev. B.* 2010. **81**(20): 205406.
15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki Sh., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su Sh., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**(11): 1347.
16. Becke A.D. Density functional thermo-chemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. **98**(7): 5648.
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. **37**(2): 785.
18. Jackson K., Jaffar S. K., Paton R.S. Computational Organic Chemistry. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* 2013. **109**: 235.
19. Hutchison G.R., Ratner M.A., Marks T.J. Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. **127**(48): 16866.
20. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* 2011. **32**(7): 1456.
21. Grimme S. Density functional theory with London dispersion corrections. *Wires Comput. Mol. Sci.* 2011. **1**(2): 211.
22. Alrawashdeh A.I., Lagowski J.B. The role of the solvent and the size of the nanotube in the non-covalent dispersion of carbon nanotubes with short organic oligomers – a DFT study. *RSC Adv.* 2018. **8**(53): 30520.
23. Wales D.J., Berry R.S. Limitations of the Murrell-Laidler theorem. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. **88**(4): 543.
24. Fukui K. The path of chemical reactions – the IRC approach. *Acc. Chem. Res.* 1981. **14**(12): 363.
25. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. **39**(1): 228.
26. Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica.* 1934. **1**: 104.
27. Bellafont N.P., Illas F., Bagus P.S. Validation of Koopmans' theorem for density functional theory binding energies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. **17**(6): 4015.

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ АЗОТА И БОРА, ВНЕДРЕННЫХ В ГРАФЕНОПОДОБНУЮ МАТРИЦУ, НА АДСОРБЦИЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

Е.Н. Демяненко, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк, О.С. Карпенко, Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: Demianenko_en@ukr.net*

*Методами квантовой химии (ТФГ, V3LYP, 6-31G**) изучены закономерности взаимодействия молекулы водорода с графеноподобными плоскостями, в которых два атома углерода замещены атомами азота или бора. Для учета дисперсионных вкладов в энергию образования межмолекулярных комплексов, которые возникают при формировании адсорбционных супрамолекулярных структур, задействована дисперсионная поправка Гримме – D3.*

Для исследования влияния размера графеноподобного кластера на энергетику хемосорбции молекулы водорода в качестве модели наночастиц графена взято полиароматические молекулы (ПАМ) пирена, коронена (Кор) и ПАМ, состоящую из 54 атомов углерода, а также их азот- и борсодержащие аналоги, в которых атомы азота и бора размещены в пара-положении друг относительно друга, в так называемой пиперазиновой конфигурации.

Равновесные пространственные структуры молекул реагентов, образованных при физической и химической адсорбции молекулы водорода комплексов, и продуктов диссоциативной хемосорбции молекулы H_2 найдены минимизацией нормы градиента полной энергии. Важной стадией превращения физически сорбированной молекулы H_2 на поверхности подавляющего большинства углеродных материалов является ее распад на два атома водорода, которые могут связываться с различными атомами углерода модельных молекул. При этом образуется значительное количество различных продуктов реакции одинакового брутто-состава.

Наиболее низкой энергией среди них обладает тот продукт, в котором атомы водорода связаны с атомами углерода, соседними с атомам азота или бора. Установлено, что, независимо от размера углеродных ПАМ, величина энергии физической сорбции во всех случаях имеет положительное значение и составляет более 100 кДж/моль, а величина энергии хемосорбции молекулы H_2 зависит от размера модели, положение атомов азота или бору и, в основном, имеет незначительные отрицательные значения (до -35 кДж/моль), что свидетельствует о самопроизвольности соответствующего процесса. Наименьшая энергия активации для реакции водорода с борсодержащей ПАМ, а наибольшая – для чистых углеродных ПАМ, независимо от размера моделей. Природа гетероатома меняет строение переходного состояния и механизм хемосорбции.

Анализ результатов квантовохимических расчетов засвидетельствовал о наиболее высокой экзотермичности диссоциативной адсорбции молекулярного водорода на борсодержащих графеноподобных материалах. Для азотсодержащих ПАМ, экзотермичность реакции несколько ниже, в то же время, для моделей чистого графеноподобного слоя расчетные данные свидетельствуют о невозможности хемосорбции молекулярного водорода. Без полного анализа результатов относительно всех возможных размещений пары атомов водорода при их связывании атомами азотсодержащими полиароматическими молекулами, можно отметить, что диссоциативная хемосорбция молекулы водорода, независимо от природы гетероатома в составе ПАМ, термодинамически более вероятна на периферии модельных молекул, чем в их центре.

Ключевые слова: молекулярный водород, адсорбция, графеноподобная плоскость, метод теории функционала плотности, кластерное приближение, энергия активации, энергетический эффект реакции, диссоциативная адсорбция, полиароматические молекулы, азот- и борсодержащие ароматические молекулы.

INFLUENCE OF ATOMS OF NITROGEN AND BORON ATOMS INSERTED INTO GRAPHENE-LIKE MATRIX ON MOLECULAR HYDROGEN ADSORPTION

E.M. Demyanenko, V.V. Lobanov, A.G. Grebenyuk, O.S. Karpenko, M.T. Kartel

O.O.Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov street, Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: Demianenko_en@ukr.net

*The features of the interaction of hydrogen molecules with graphene-like planes in which two carbon atoms are replaced by nitrogen or boron atoms are investigated by methods of quantum chemistry (DFT, B3LYP, 6-31G**). To take into account the dispersion contributions to the energy of the formation of intermolecular complexes that arise in the formation of adsorption supramolecular structures, the dispersion correction Grimme-D3 is used.*

To study the influence of the size of the graphene-like cluster on the molecular hydrogen chemisorption energy in the model of graphene nanoparticles, polyaromatic molecules (PAM) pyrene, coronene (Cor) and that of 54 carbon atoms, as well as their nitrogen and boron-containing analogues, in which the atoms of nitrogen and boron are placed in a para-position in relation to one another, in the so-called piperazine configuration of the atoms of nitrogen or boron.

Equilibrium spatial structures of reagent molecules, formed complexes and products of dissociative chemisorption of hydrogen molecules were found by minimizing the norm of a gradient of total energy. An important stage in the transformation of physically sorbed H₂ molecules on the surface of the most carbon materials is its decomposition into two hydrogen atoms that can bind to different carbon atoms of model molecules. In this case, a significant number of different reaction products of the same gross composition is formed. The lowest energy among them is related to one where the atoms of the hydrogen are bound to carbon atoms that are adjacent to the nitrogen or boron atoms. It has been found that, regardless of the size of the carbon PAM, the value of the chemisorption energy in all cases has a positive value and is greater than 100 kJ/mol. The chemisorption energy of the hydrogen molecule by PAM with heteroatoms depends on the size of the model, the position of the atoms of nitrogen and boron and, for the most part, has a small negative value (up to -35 kJ/mole), which indicates the spontaneity of the corresponding process. Calculations have shown that the lowest activation energy of the reaction of the H₂ molecule with boron PAM, and the most - for pure carbon PAM, regardless of the size of the models. The nature of the heteroatom changes the structure of the transition state and the mechanism of chemisorption.

Analysis of the results of quantum chemical calculations showed the highest exothermicity of dissociative adsorption of H₂ molecule on boron-containing graphene-like molecules. For nitrogen-containing surfactants, the reaction is slightly less exothermic, as well as the possibility of desorption of atomic hydrogen from the surface of the latter with subsequent recombination in the gas phase. At the same time, for the models of pure graphene-like layer, these data indicate that chemisorption of molecular hydrogen is impossible. Without a total analysis of the results

of all possible placements of a pair of hydrogen atoms (formed by the dissociation of the H₂ molecule) when they are bound to nitrogen-containing polyaromatic molecules, it can be noted that the dissociation chemisorption of the H₂ molecule, regardless of the nature of the heteroatom in the PAM, is thermodynamically more probable at the periphery of the model molecules than in their center.

Keywords: *molecular hydrogen, adsorption, graphene-like cluster, density functional theory method, cluster approach, activation energy, energy effect of reaction, dissociative chemisorption, polyaromatic molecules, nitrogen- and boron-containing aromatics*