
ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА НА МОНОСЛОЙНОМ TiS_3 , ДЕКОРИРОВАННОМ КАТИОНАМИ Mg

© 2021 г. М. В. Калинина¹, *, М. Ю. Арсентьев¹, С. В. Балабанов¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199155 Россия*

**e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 22.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

В данной работе методом теории функционала электронной плотности были получены карты распределения электронной плотности для монослойного TiS_3 . Исследована адсорбция молекул H_2 на поверхности монослойного TiS_3 , декорированного катионами Mg. Энергия адсорбции составила -0.156 эВ/молекулу, что является достаточно высоким значением, и позволяет рассматривать данный материал в качестве перспективного для создания устройств хранения водорода.

Ключевые слова: двумерные материалы, метод теории функционала электронной плотности, трисульфид титана, сотовые структуры, хранение водорода

DOI: 10.31857/S0132665121030045

ВВЕДЕНИЕ

Водород считается экологически чистой альтернативой ископаемым видам топлива. Кроме того, высокое значение отношения энергии к массе водорода по сравнению с существующими источниками энергии делает его эффективным для использования в энергетике [1].

В настоящее время внимание исследователей направлено на поиск материалов, которые могли бы служить материалом для создания устройств хранения водорода [2–4]. К данным материалам предъявляются следующие требования: 1) гравиметрическая емкость и емкость на единицу объема должны быть не менее 7.5 мас. % и 70 г/л соответственно, 2) диапазон рабочих температур от -40 до 60°C , 3) безопасность и долговечность (1500 рабочих циклов) [5, 6]. Кроме того, значения энергии адсорбции должны находиться в диапазоне 0.2 – 0.7 эВ/ H_2 . Данный диапазон значений энергии адсорбции является промежуточным между физической адсорбцией и хемосорбцией и идеально подходит для хранения водорода при атмосферном давлении и температуре. Для хранения H_2 были предложены различные материалы [7–9], такие как молекулярные кластеры и комплексы и гидриды металлов. Среди них двумерные (2D) материалы особенно интересны, вследствие большого отношения площади поверхности к объему. Однако отмечается, что энергия связи молекулярного H_2 к “чистым” монослойным материалам имеет невысокое значение [10]. Для увеличения энергии связи молекулярного H_2 используют декорирование катионами щелочных, щелочноземельных и переходных металлов [2, 11, 12]. Вместе с тем, свойства множества двумерных

материалов остаются неизученными. Одним из таких материалов является монослойный TiS_3 , декорированный Mg.

Пористые структуры, смоделированные с использованием методов теории функционала электронной плотности, по своей морфологии очень близки к трижды периодическим поверхностям минимальной энергии (ТППМЭ) [13]. Как указано в работе [14], структуры с ТППМЭ обладают высокими механическими характеристиками. Из-за схожей геометрии вышеупомянутых поверхностей и ТППМЭ, можно ожидать высокие механические свойства структур, смоделированных с использованием методов теории функционала электронной плотности. Использование таких пористых структур позволяет достичь ряд преимуществ, таких как высокая удельная прочность, низкая теплопроводность, высокая ударопоглощающая способность и др. [15–17]. Полученная в работе поверхность может быть использована для воспроизведения новых топологий ячеистых материалов в макромасштабе.

В работе Schnering и др. предложен метод нахождения новых ТППМЭ с использованием расчета поверхности нулевого кулоновского потенциала для ряда различных кристаллических веществ [18]. Однако использование для расчета поверхностей метода расчета валентной электронной плотности в настоящее время нам не известно.

Целью данного исследования является исследование адсорбции молекул H_2 на поверхности монослойного TiS_3 , декорированного катионами Mg.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты из первого принципа выполнялись с использованием методов теории функционала электронной плотности в приближении обобщенного градиента в схеме Пердю–Бурке–Эрнзерхова (GGA-PBE) [19], реализованных в программном пакете Quantum ESPRESSO [20]. В расчетах использовалась энергия обрезания 50 Ry. Энергия обрезания – критерий, который ограничивает число плоских волновых функций. Данные функции используются в качестве базисных функций для представления волновой функции в расчете. Теоретически, для получения точного ответа требуется бесконечное число базисных функций. Однако это неосуществимо в вычислительном отношении, и в расчетах вводится ограничение, которое задается энергией обрезания. Полная энергия системы рассчитывалась с точностью 6.2×10^{-5} эВ атом⁻¹. Оптимизацию геометрии проводили до тех пор, пока все силы, действующие на отрелаксированные атомы, не становились меньше 0.05 эВ/Å. Интеграция зон Бриллюэна проводилась с использованием сетки k-точек размером $6 \times 6 \times 1$ по методу Монкхорста–Пака [21].

Построение карт распределения электронной плотности производилось с использованием программного пакета VESTA [22].

Для выбора наиболее энергетически выгодных позиций для размещения молекул H_2 использовались алгоритмы случайного поиска структуры [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 представлен внешний вид релаксированной структуры монослойного TiS_3 и соответствующее данному материалу распределение валентной электронной плотности. Из анализа внешнего вида данной поверхности можно отметить несколько свойств: гладкость, непрерывность, замкнутость. Если произвести сравнение свойств полученной нами поверхности со свойствами поверхностей, полученных ранее Шнерингом, то можно отметить сходство в обладании свойством ориентируемости. Таким образом, особенность, присущая ленте Мёбиуса, не обнаруживается, а именно отсутствует возможность непрерывного перемещения с положительной на отрицательную

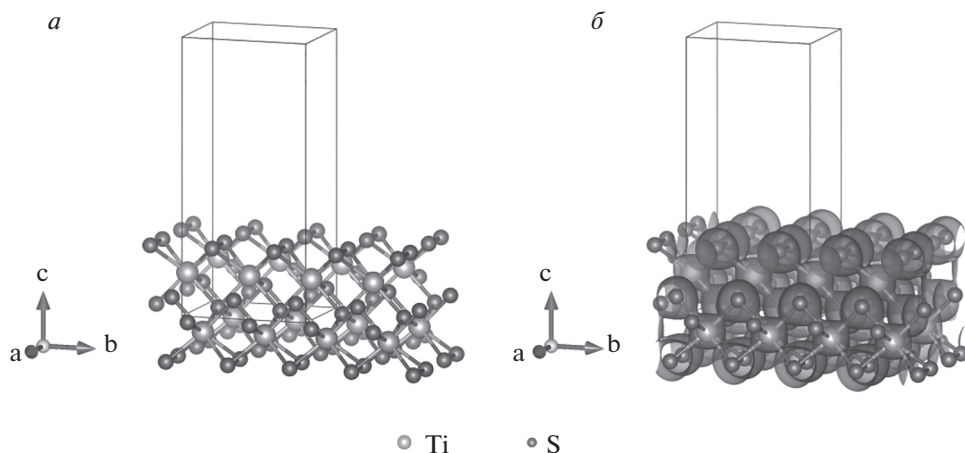


Рис. 1. Внешний вид релаксированной структуры монослойного TiS_3 (а) и соответствующее данному материалу распределение валентной электронной плотности (б). Изоповерхность построена для $0.34 e \text{ \AA}^{-3}$.

сторону поверхности. Очевидно, это вызвано тем, что изоэлектронная поверхность разделяет области пространства кристалла с положительным и отрицательным зарядом аналогично тому, как поверхности нулевого кулоновского потенциала разделяют области с положительным и отрицательным потенциалом.

Если рассматривать адсорбцию изолированного атома Mg по отношению к поверхности монослойного TiS_3 , то можно отметить, что энергия связи имеет существенную величину (-1.063 эВ/атом). Если сопоставить данное значение со значением энергии когезии в металлическом Mg, то можно отметить, что энергия связи на 0.108 эВ/атом меньше и следует ожидать агломерации атомов Mg. Однако, данное значение (0.108 эВ/атом) способно преодолеваться тепловыми флуктуациями, поскольку значение 0.4 эВ примерно соответствует порогу миграции адсорбированных частиц при комнатной температуре [23]. Внешний вид релаксированной структуры без адсорбированных атомов Mg и с адсорбированными атомами Mg представлен на рис. 2а, б. Видно, что адсорбция способствует разделению монослоя на ленты/полоски. Аналогичные эффекты ранее наблюдались при адсорбции Li, Na на монослойном TiS_3 [23, 24], а также для ZrS_3 [25].

С использованием методов и алгоритмов случайного поиска структуры, описанных в работе [26], сравнительно недавно было произведено детальное исследование адсорбции молекулярного водорода на монослойном MoS_2 , декорированном Li [2]. С использованием данного метода нами исследована адсорбция молекулярного водорода для материала, структура которого представлена на рис. 2. По результатам исследования энергия адсорбции составляет -0.156 эВ/молекулу (рис. 3), что является достаточно высоким значением, и позволяет рассматривать данный материал в качестве перспективного для создания устройств хранения водорода. Внешний вид конфигурации с адсорбированной молекулой водорода, соответствующий минимуму энергии адсорбции представлен на рис. 4. Согласно данным результатам, молекула водорода смещена в направлении Mg, однако не полностью, наблюдается некоторая ориентация соседними атомами Mg.

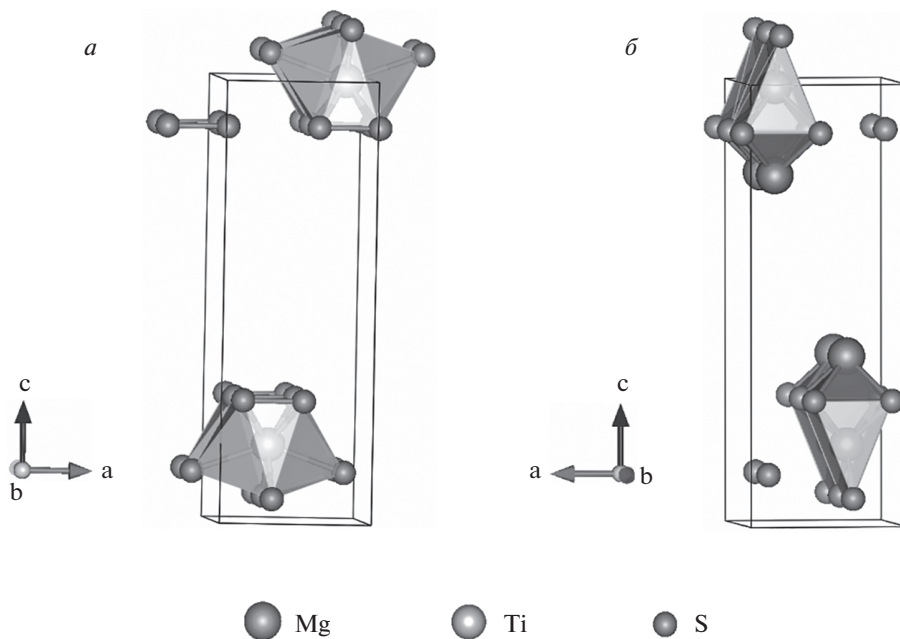


Рис. 2. Внешний вид релаксированной структуры исходного монослойного TiS₃ (а) и монослойного TiS₃ с адсорбированным атомом Mg (б).

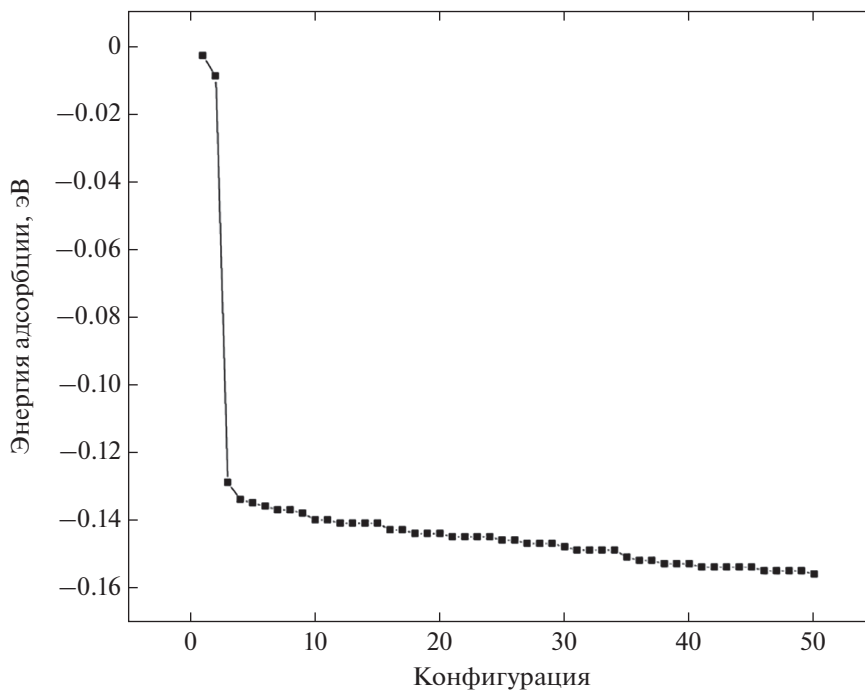


Рис. 3. Результаты исследования адсорбции молекулярного водорода на поверхности монослойного TiS₃, декорированного Mg, с использованием алгоритма случайного поиска структуры методом *ab initio* [27].

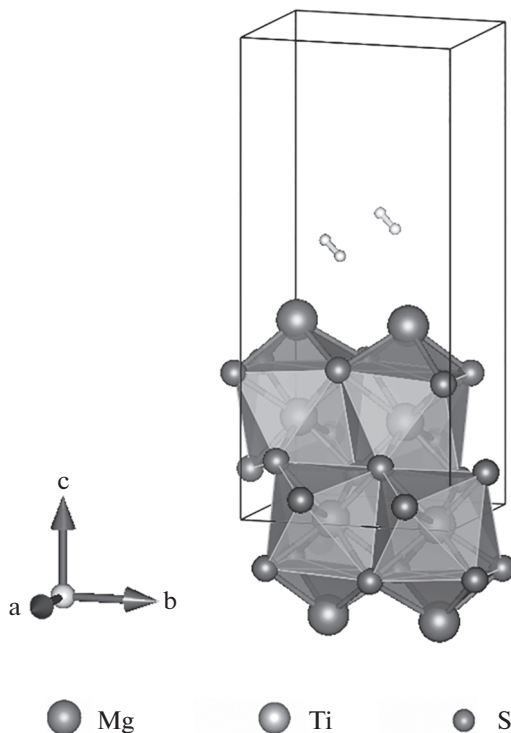


Рис. 4. Вид конфигурации с адсорбированной молекулой водорода, соответствующий минимуму энергии адсорбции (рис. 2).

Затем мы проанализировали взаимодействие между молекулой H_2 и атомом Mg, адсорбированном на TiS_3 , используя результаты исследования электронной структуры данной системы с помощью кривых плотности состояний (рис. 5, 6). На рис. 5, 6 в области ~ -7.3 эВ можно отметить наличие слабой гибридизации между Mg-1s, Mg-2p и H-1s орбиталями, что указывает на передачу части электронов от Mg молекуле H_2 . Данное свойство может приводить к увеличению энергии адсорбции водорода и удельной емкости по водороду, что подтверждается нашими значениями энергии адсорбции H_2 . Поскольку связывающие состояния H_2 расположены ниже уровня Ферми, то они заполнены электронами, в отличие от несвязывающих, что указывает на отсутствие удлинения связи молекулы H–H, наблюдавшегося ранее, например, для системы Mg/ γ -графин [25]. Отсутствие удлинения связи молекулы H–H подтверждается также нашими непосредственными измерениями. Анализируя кривые плотности состояний для монослойного TiS_3 далее можно обнаружить реализацию допирования p-типа, осуществляемого с использованием электронов, передаваемых Mg. Наличие оборванных связей при реализации расслаивания монослоя на ленты вследствие адсорбции Mg приводит к появлению множества дефектов в запрещенной зоне вблизи уровня Ферми (рис. 5). Отчетливо наблюдается наличие гибридизации между Ti-5d и S-2p орбиталями, указывая на присутствие сильной ковалентной связи между Ti и S атомами. Слабый вклад Mg-1s орбиталей в полную плотность состояний в области -0.84 – 1.55 эВ указывает на наличие слабого ковалентного связывания Mg с поверхно-

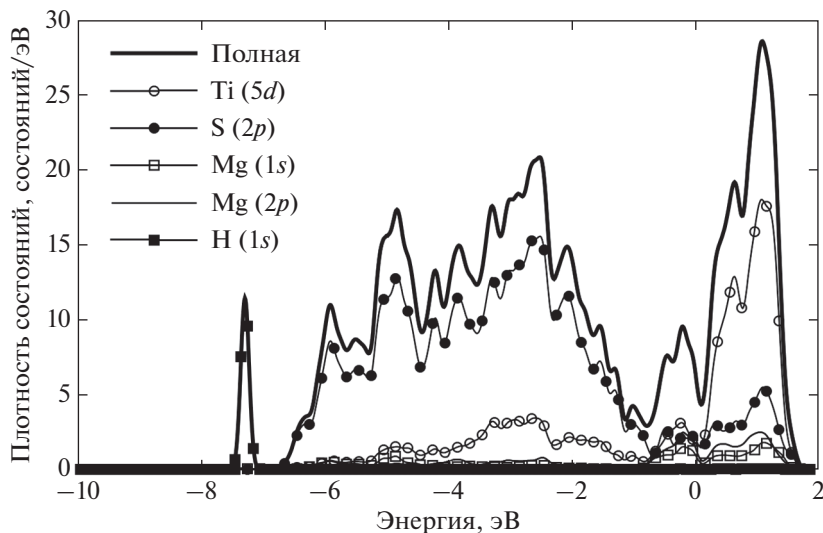


Рис. 5. Полная и парциальная плотность состояний для монослойного TiS_3 , декорированного Mg с молекулой H_2 , адсорбированной на нем. Значения энергии приведены относительно значения уровня энергии Ферми.

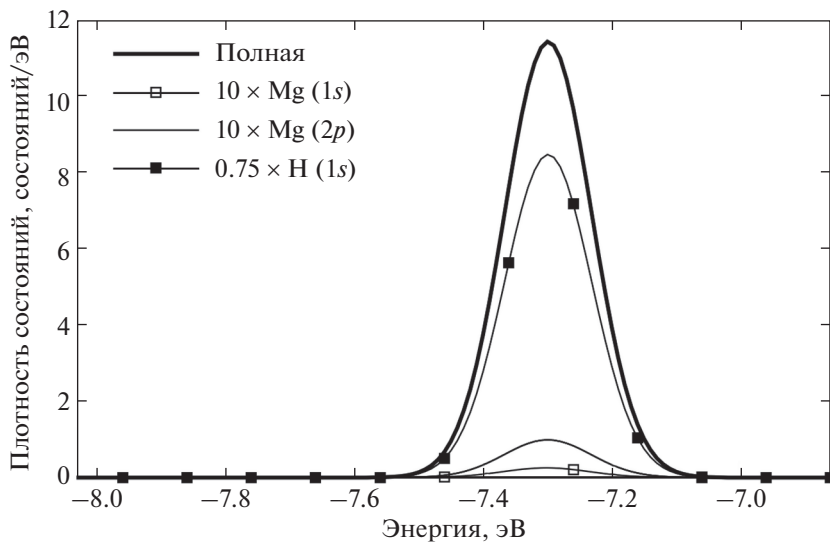


Рис. 6. Полная и парциальная плотность состояний для монослойного TiS_3 , декорированного Mg с молекулой H_2 , адсорбированной на нем (увеличенная область рис. 4). Значения энергии приведены относительно значения уровня энергии Ферми.

стью монослойного TiS_3 . Аналогичный анализ проводился нами в работах [24, 28]. Предположительно образуется связь преимущественно ионного характера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства поверхности, полученной на основе карты распределения электронной плотности для монослойного TiS₃. Исследована адсорбция катионов Mg на поверхности монослойного TiS₃. Обнаружено, что адсорбция способствует разделению монослоя TiS₃ на ленты/полоски. Методом компьютерного моделирования с использованием методов и алгоритмов случайного поиска структуры исследована адсорбция молекулярного водорода на поверхности монослойного TiS₃, декорированного Mg. По результатам исследования энергия адсорбции составляет -0.156 эВ/молекулу, что является достаточно высоким значением, и позволяет рассматривать данный материал в качестве перспективного для создания устройств хранения и транспортировки водорода. Кроме этого полученная нами поверхность может быть использована для генерации новых топологий ячеистых материалов в макромасштабе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dunn S.* Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2002. V. 27. № 3. P. 235–264.
2. *Putungan D.B., Lin S.H., Wei C.M., Kuo J.L.* Li adsorption, hydrogen storage and dissociation using monolayer MoS₂: an ab initio random structure searching approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 17. P. 11367–11374.
3. *Bhatia S.K., Myers A.L.* Optimum conditions for adsorptive storage // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 4. P. 1688–1700.
4. *Park N., Choi K., Hwang J., Kim D.W., Kim D.O., Ihm J.* Progress on first-principles-based materials design for hydrogen storage // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2012. V. 109. № 49. P. 19893–19899.
5. *Карпова С.С., Компан М.Е., Максимов А.И.* Основы водородной энергетики: 2-е издание. СПб: СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2011. 288 с.
6. *Dou Z.A., Ao S., Xu Z., Jiang Q., Wang G.* Hydrogen storage in porous graphene with Al decoration // *J. Hydrogen Energ.* 2014. 39, 16244–1625.
7. *Reardon H., Hanlon J.M., Hughes R.W., Godula-Jopek A., Mandal T.K., Gregory D.H.* Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: The role of nanomaterials design // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 3. P. 5951–5979.
8. *Van den Berg A.W.C., Areán C.O.* Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives // *Chem. Commun.* 2008. № 6. P. 668–681.
9. *Samanta A., Furuta T., Li J.* Theoretical assessment of the elastic constants and hydrogen storage capacity of some metal-organic framework materials // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. № 8. P. 084714.
10. *Ataca C., Aktürk E., Ciraci S., Ustunel H.* High-capacity hydrogen storage by metallized graphene // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. № 4. P. 103109.
11. *Haldar S., Mukherjee S., Ahmed F., Veer C.* ScienceDirect A first principles study of hydrogen storage in lithium decorated defective phosphorene // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. P. 1–10.
12. *Hashmi A., Farooq M. U., Khan I., Son J., Hong J.* Ultra-high capacity hydrogen storage in a Li decorated two-dimensional C₂N layer // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 6. P. 2821–2828.
13. *Schoen A.H.* Reflections concerning triply-periodic minimal surfaces // *Interface Focus*. 2012. V. 2. № 5. P. 658–668.
14. *Сычев М.М., Глезер А.М., Груздков А.А., Лапишин А.Е., Шевченко В.Я., Лебедев Л.А.* Полимерные структуры с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43. № 6. С. 644–648.
15. *Mohsenizadeh M., Gasbarri F., Munther M., Beheshti A., Davami K.* Additively-manufactured lightweight Metamaterials for energy absorption // *Mater. Des.* 2018. V. 139. P. 521–530.
16. *Lu T.J., Stone H.A., Ashby M.F.* Heat transfer in open-cell metal foams // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 10. P. 3619–3635.
17. *Yuan S., Shen F., Bai J., Chua C. K., Wei J., Zhou K.* 3D soft auxetic lattice structures fabricated by selective laser sintering: TPU powder evaluation and process optimization // *Mater. Des.* 2017. V. 120. P. 317–327.
18. *Von Schnering H.G., Nesper R.* How Nature Adapts Chemical Structures to Curved Surfaces // *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 1987. V. 26. № 11. P. 1059–1080.

19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
20. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Ismaila Dabo, Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R. M.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 39. P. 395502.
21. *Pack J.D., Monkhorst H.J.* Special Points for Brillouin Zone Integrations // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 16. № 4. P. 1748–1749.
22. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. № 6. P. 1272–1276.
23. *Ishii A., Yamamoto M., Asano H., Fujiwara K.* {DFT} calculation for adatom adsorption on graphene sheet as a prototype of carbon nanotube functionalization // *J. Phys. Conf. Ser.*, 2008. V. 100. № 5. P. 52087, Mar.
24. *Arsentev M.Y., Petrov A.V., Missyul A.B., Hammouri M.* Exfoliation, point defects and hydrogen storage properties of monolayer TiS₃: an ab initio study // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 46. P. 26169–26179.
25. *Zhang Y., Wu X., Tao Y., Mao C., Zhu J.* Fabrication and field-emission performance of zirconium disulfide nanobelt arrays // *Chem. Commun.* 2008. № 23. P. 2683–2685.
26. *Pickard C.J., Needs R.J.* Ab initio random structure searching // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011. V. 23. № 5. P. 0953–8984.
27. *Liu P., Zhang H., Cheng X., Tang Y.* External electric field: An effective way to prevent aggregation of Mg atoms on γ -graphyne for high hydrogen storage capacity // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 371. P. 44–49.
28. *Arsentev M., Hammouri M., Missyul A., Petrov A.* Complex interaction of hydrogen with the monolayer TiS₂ decorated with Li and Li₂O clusters: an ab initio random structure searching approach // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 39. P. 21988–21998.