

На правах рукописи



Аникина Екатерина Владимировна

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
УГЛЕРОДА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Челябинск – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: Бескачко Валерий Петрович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики наноразмерных систем, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Официальные оппоненты: Тюрин Юрий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Беленков Евгений Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН), г. Екатеринбург

Защита состоится 26 мая 2021 г., в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 1007

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/anikina-ekaterina-vladimirovna>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел.: (351) 2679123. e-mail: [morozovsi@susu.ru](mailto:morozovsi@susu.ru)

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат физ.-мат. наук, доцент



С.И. Морозов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Возрастающие темпы потребления энергии современным обществом остро ставят вопрос об освоении экологически чистых источников энергии, альтернативных углеводородному топливу, т.к. использование последнего в больших количествах, например, в транспортной сфере, ухудшает экологическую обстановку в мире, угрожая здоровью людей [1, 2]. Одной из альтернатив является «водородная экономика», включающая в свой цикл производство водорода (с помощью фотокаталитического расщепления воды, например), его транспортировку и использование в конечных энергопотребляющих устройствах, например, в двигателях внутреннего сгорания. Выбор водорода в качестве альтернативы объясняется рядом его преимуществ по сравнению с ископаемыми видами топлива: неисчерпаемостью запасов, наибольшей энергоемкостью, экологической безопасностью [3]. Одной из серьезных проблем коммерциализации водородных технологий является создание емких, компактных и безопасных хранилищ водорода, в первую очередь – мобильных хранилищ для уже появившихся транспортных средств с водородными двигателями [4]. Наиболее перспективными в этих отношениях считаются твердотельные хранилища с удержанием водорода за счет физической адсорбции. Такой способ аккумуляции водорода является компромиссом между его хранением (компрессия или сжижение), обеспечивающим легкость извлечения топлива, и удержанием водорода посредством хемосорбции, позволяющим достигать высоких значений водородной емкости [5]. Адсорбент должен удовлетворять ряду требований, главными из которых являются достаточная водородная емкость, умеренные термодинамические условия для сорбции/десорбции водорода и хорошая многоцикловая стойкость [6]. Проблема заключается в том, что при физической адсорбции энергия связи молекулярного водорода с поверхностями материалов слишком мала ( $\sim 0,1$  эВ на молекулу водорода [6]) и, следовательно, слишком мала и температура его десорбции. Для обеспечения благоприятных условий протекания

циклических процессов адсорбции/десорбции водорода энергия связи должна лежать в диапазоне 200-600 мэВ [7]. Эту проблему можно попытаться решить путем модификации взаимодействия водорода со структурой-основой до «квазимолекулярного» уровня, промежуточного между химической и физической адсорбцией. Для этого на поверхности сорбента нужно создать более активные центры сорбции посредством декорирования этой поверхности сторонними атомами, например, атомами металлов. При этом желательно, чтобы атомы декора были диспергированы по поверхности основы и не образовывали зародыши (кластеры) непрерывных фаз или сами фазы [8]. В последнем случае многие потенциальные сорбционные центры будут блокированы и будут служить балластом.

Выбор материала-основы составляет другую важную проблему, поскольку его строение во многом определяет итоговую водородную емкость. По причине своей малой плотности, высокой удельной поверхности, пористости, а также механической устойчивости и дешевизны производства, углеродные наноматериалы давно уже привлекают внимание исследователей водородных хранилищ [9]. Способность углеродных структур изменять свою размерность (объемные, плоские, квазилинейные и линейные) дает дополнительные возможности для снижения плотности материала, увеличения его удельной поверхности, пористости и, в итоге, может способствовать увеличению водородной емкости. По этой причине наиболее актуальными на данный момент являются исследования низкоразмерных (одномерных, квазиодномерных и двухмерных) углеродных наноструктур, имеющих множество разнообразных модификаций и предоставляющих множество вариантов для декорирования. Исследовать возникающие здесь варианты выбора материала-основы опытным путем весьма затратно, если вообще возможно. Поэтому для поиска материала с необходимыми свойствами целесообразно использовать современные методы компьютерного моделирования материалов, которые позволят наметить группы наиболее перспективных материалов и избежать затрат на синтез прочих структур.

Высказанные выше соображения определяют **актуальность** и обосновывают **цель диссертационной работы** – исследование методами компьютерного моделирования адсорбции водорода на низкоразмерных углеродных структурах, декорированных атомами металлов, и оценка их параметров как материалов водородных хранилищ. Для достижения данной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. проанализировать возможные варианты углеродных структур и металлов для декорирования и выбрать из них наиболее перспективные;

2. выбрать методы исследования и оптимизировать расчетные и физические параметры моделей для достижения необходимой точности и надежности расчетов за приемлемое время их выполнения;

3. исследовать сорбцию металлов на выбранных структурах, определить энергии связи металл-структура, оценить устойчивость образовавшихся комплексов и склонность адатомов к нуклеации;

4. исследовать адсорбцию водорода на чистых и декорированных углеродных материалах, оценить энергии адсорбции, водородную емкость и температуры десорбции;

5. проанализировать полученные результаты и дать рекомендации по выбору структур для последующего синтеза.

**Научная новизна работы.** Впервые изучено влияние размерных эффектов на энергетические и структурные характеристики водородных комплексов на углеродных нанотрубках, декорированных литием (на внутренней и внешней поверхностях). Впервые исследовано поведение водородных комплексов на карбине, декорированном литием, графдине, декорированным никелем, и ерине с адатомами щелочных металлов (Na, K, Ca), получены оценки водородных емкостей и температур десорбции.

**Научная и практическая ценность.** Продемонстрирована возможность управления сорбционными свойствами углеродных наноструктур по отношению к водороду путем создания на их поверхностях активных центров адсорбции атомами металлов. Получена картина физического взаимодействия

молекулярного водорода с декорированными углеродными наноструктурами, обладающими предельными значениями удельной поверхности: квази-1D структурами – углеродными нанотрубками (УНТ), 1D структурами – карбинами, 2D-структурами – производными графена. Практический интерес представляют результаты оценки водородной емкости рассмотренных структур, особенно структур, имеющих емкость вблизи и выше границы «коммерческой привлекательности» для материалов водородных хранилищ, устанавливаемых на транспортных средствах. При поиске новых материалов за пределами семейства, рассмотренного в работе, практическую ценность представляет также разработанная в диссертации методика первопринципного моделирования, использующая все или почти все возможности для повышения надежности и точности результатов, доступные для использованных в работе программных пакетов.

**Достоверность научных результатов.** Достоверность результатов обеспечивается, во-первых, использованием современных методов расчета структуры и свойств конденсированных тел, базирующихся на методе функционала электронной плотности (DFT) и реализованных в широко известных и тщательно апробированных программных пакетах SIESTA и VASP. Во-вторых, выполнением серии предварительных численных экспериментов для каждого исследованного типа структур с целью определения расчетных параметров, обеспечивающих точность расчета и вытекающую из нее достоверность предсказаний. В-третьих, сравнением с данными экспериментальных и расчетных исследований, полученных и опубликованных другими авторами, везде, где это было возможно. Результаты, полученные в данной работе, согласуются с литературными данными по моделированию, использующими как метод функционала электронной плотности, так и более точные подходы, а также с существующими экспериментальными результатами.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Точность и согласованность результатов расчета параметров физической сорбции водорода на наноразмерных углеродных системах,

полученных в разных реализациях метода DFT, можно повысить, если в реализации, использующей приближение сильной связи (SIESTA), а) оптимизировать базис атомноподобных орбиталей для каждой новой структуры, подлежащей исследованию; б) учесть поправку, компенсирующую ошибку суперпозиции базисных наборов. Тогда предсказания в приближениях сильной (SIESTA) и слабой (VASP) связи (где упомянутая ошибка отсутствует) согласуются с точностью до погрешностей счета.

2. Атомы всех исследованных щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Na, K, Ca), адсорбированные на поверхности рассмотренных углеродных наноструктур, могут служить эффективными центрами физической адсорбции по критериям их надежной связи с углеродным каркасом и несклонности к кластеризации. Последнее, видимо, несправедливо для переходных металлов с высокой энергией когезии, примером чему является рассмотренный в работе никель.

3. Декорирование углеродных наноструктур атомами металлов в разы увеличивает энергии адсорбции молекул водорода по сравнению с чистыми структурами. Однако, этого часто бывает недостаточно для попадания в энергетический интервал «коммерческой привлекательности» материала. Менее всего энергия адсорбции увеличивается на натрии и калии, металлах с ярко выраженными щелочными свойствами, больше всего – на переходном металле никеле, где имеет место скорее хемосорбция, чем физическая адсорбция. В итоге только Li, Ca и Ni удовлетворяют энергетическому критерию. Вторым критерий – достаточная водородная емкость. Его выполнение зависит от геометрии поверхности адсорбции – размерности, морфологии и стерических ограничений.

4. Переходные металлы (никель) имеют высокую энергию когезии и на поверхностях рассмотренных углеродных структур склонны к образованию кластеров. Повысить связь с адсорбентом и уменьшить вероятность кластерообразования можно за счет легирования углеродной структуры электронно-дефицитными примесями (бором). Однако, при высокой энергии адсорбции водорода (за счет образования прочной кубусовской связи) атом

никеля не способен удержать более одной молекулы  $H_2$ , тем самым, не обеспечивая достаточную водородную емкость.

**Личный вклад автора.** Работа выполнялась в Южно-Уральском государственном университете на кафедре физики наноразмерных систем Института естественных и точных наук и в университете Упсалы (Швеция) в течение стажировки в 2018/19 учебном году. В основу диссертации положены результаты научных исследований, полученные автором в период с 2016 г. по 2020 г. Автор принимал непосредственное участие на всех этапах получения представленных в диссертации результатов: 1) в выдвижении и постановке задачи, 2) выборе методов решения, 3) планировании и выполнении расчетов, 4) анализе результатов, 5) подготовке к публикации. Его вклад был абсолютным на этапе 3, основным на этапах 2, 4 и 5, существенным на этапе 1. На этапах 2-5 вклад диссертанта был определяющим.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2016); VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (г. Москва, 2016); IV Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2017)» (г. Новосибирск, 2017); Workshop on Fundamentals on Quantum Transport (г. Триест, Италия, 2017); 7<sup>th</sup> German-Russian Travelling Seminar «Nanomaterials and scattering methods» (Екатеринбург-Казань-Дубна-Москва, 2017); XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2017), LII Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния (г. Санкт-Петербург, 2018); VI научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (г. Москва, 2018); XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2018); 4<sup>th</sup> Hermes Summer School on materials



modelling and science communication (г. Лондон, Великобритания, 2018); Atomic Simulations of Carbon-based Materials workshop (г. Хельсинки, Финляндия, 2019); VII научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (г. Москва, 2019); XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2019); Computational School on Electronic Excitations in Novel Materials Using the Yambo Code (г. Триест, Италия, 2020).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 17 печатных работах, в том числе три [A5-A7] – публикации в рецензируемых научных изданиях и журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, четыре [A1-A4] – в изданиях, входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Она содержит 152 страницы текста, 42 рисунка, 26 таблиц и список использованных литературных источников, включающий 197 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования. Показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

**В первой главе** проведен обзор теоретических и экспериментальных работ по возможным материалам для твердотельных водородных хранилищ.

В разделе 1.1 обоснована актуальность исследования экологически чистых источников энергии, показана перспективность водорода как энергоносителя, а также сформулированы проблемы, которые необходимо решить для коммерциализации водородных технологий.

В разделе 1.2 сформулированы требования, предъявляемые к компактным водородным хранилищам, обсуждаются проблемы существующих технологий хранения водорода (газовая компрессия, сжижение и их гибрид), анализируются возможные варианты взаимодействия молекулярного водорода с адсорбентом.

В разделе 1.3 проведен обзор теоретических и экспериментальных исследований возможных материалов для твердотельных водородных хранилищ; отмечено, что взаимодействие водород-адсорбент должно носить квази-молекулярный характер с энергией взаимодействия 200-600 мэВ на молекулу  $H_2$ ; сделан выбор наиболее перспективных адсорбентов - углеродных наноструктур, благодаря их высокой удельной поверхности, химической и термической устойчивости и относительно низкой стоимости.

В разделе 1.4 рассмотрены различные аллотропные формы углерода и их взаимодействие с водородом. Анализ литературы показал, что чистые углеродные материалы адсорбируют достаточное количество водорода только при криогенных температурах, поэтому необходимо создание более активных центров адсорбции путем декорирования поверхности адсорбента, например, атомами металлов. Обсуждены требования к легирующим элементам (возможность кластеризации, баланс между массой и сорбционными свойствами); подробно рассмотрены низкоразмерные (одномерные,

«квазиодномерные» и двумерные) углеродные структуры из-за их низкой плотности и высокой удельной поверхности. В итоге для исследования выбраны «квазиодномерные» углеродные нанотрубки, одномерный карбин и двумерные структуры: графдин и енин (см. рис. 1).

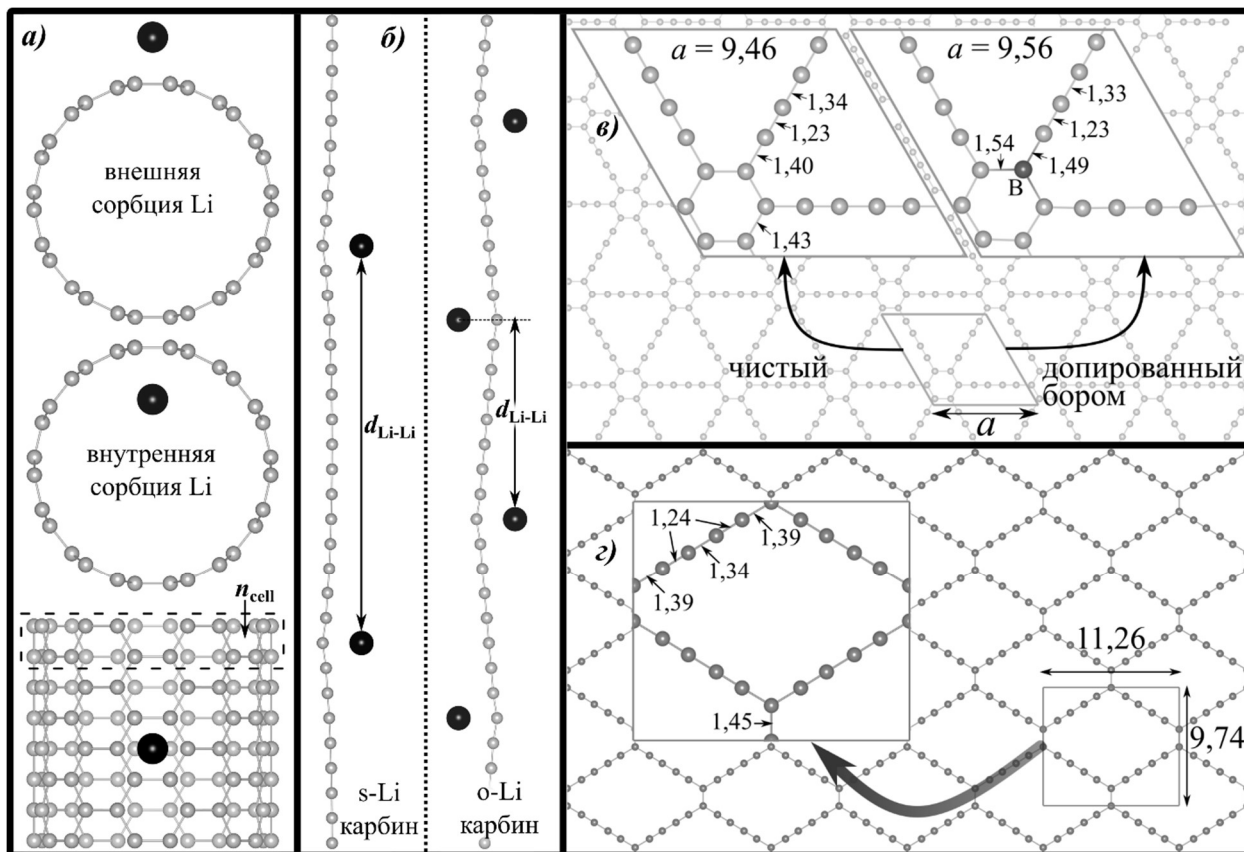


Рисунок 1. Структуры исследованных углеродных наносистем: а) нанотрубка (7,7) с атомом лития внутри и снаружи; б) два вида карбина, декорированного литием; в) чистый и легированный бором графдин; з) чистый енин. Пунктиром на рис. а) обозначены границы элементарной ячейки УНТ, сплошной линией на рис. в) и з) – границы ячейки моделирования. Все геометрические параметры приведены в Å

Во второй главе обсуждаются использованные в диссертации методы моделирования и с помощью численных экспериментов отработывается методика выбора параметров моделирования, обеспечивающая необходимую точность вычислений.

Раздел 2.1 посвящен обсуждению роли компьютерного моделирования в исследованиях материалов, методов моделирования конденсированных фаз и обоснованию их выбора в данном исследовании (методы функционала электронной плотности, DFT, и первопринципной молекулярной динамики, AIMD). Подробно рассматриваются приближения, используемые в методе DFT.

В разделе 2.2 обсуждается влияние выбора приближения для обменно-корреляционного функционала (ОКФ) на оценки энергии связи водород-структура. Поскольку эта связь в основном ван-дер-ваальсова (дисперсионная) и сравнительно слабая, стандартных приближений для ОКФ (PBE-GGA [10] и SA-LDA [11]) недостаточно для корректного учета этого взаимодействия, так что получаемые с их помощью оценки являются оценками сверху и снизу [12]. В настоящее время известны попытки скорректировать эти оценки с помощью поправок, полученных полуэмпирически (например, поправки Гримме 2-го и 3-го поколения – DFT-D2 [13] и DFT-D3 [14]) или аналитически (например, ван-дер-ваальсовый функционал vdW-BH [15, 16]). В этой работе с помощью численных экспериментов выяснено, к каким результатам ведут упомянутые выше возможности в применении к объектам, исследуемым в диссертации. На примере адсорбции молекулы  $H_2$  на чистой и декорированной литием УНТ(7,7) показано, что минимальные оценки энергии связи, как и ожидалось, получились в приближении обобщенных градиентов (GGA [10]), а максимальные – в приближении локальной плотности (LDA, [11]). Учет различных поправок для ван-дер-ваальсова взаимодействия привел к величине  $E_{\text{bind}} H_2$  в промежутке между оценками GGA и LDA, причем ближе к предсказаниям LDA, чем GGA.

Кроме того, в этом разделе показывается, как выбор параметров моделирования влияет на погрешность оценки полной энергии системы (а значит, и на погрешность вычисления энергий связи). Оптимизация этих параметров рассматривается для двух использованных программных пакетов (SIESTA [17] и VASP [18]). Выбранные значения параметров моделирования и получившаяся точность вычисления энергий связи для каждой из исследованных систем представлены в табл. 1.

Особое внимание уделено оптимизации в пакете SIESTA базиса атомноподобных орбиталей и вычислению поправки Бойса-Бернарди, компенсирующей ошибку суперпозиции базисного набора (BSSE). Показано, что после введения этой поправки предсказываемая энергия адсорбции водорода с точностью до погрешностей счета согласуется с таковой, полученной

с помощью базиса плоских волн (пакет VASP), где упомянутая ошибка отсутствует.

Таблица 1.

Параметры моделирования, использованные в исследовании

| Материал      | Приближение для ОКФ                   | Базисный набор<br>(для расчетов в SIESTA<br>данные приведены<br>в формате «орбиталь –<br>радиус обрезки (бор) –<br>параметр SplitNorm»)   | Псевдопотенциалы и<br>валентные электроны  | Разбиение обратного<br>пространства                                    | Разбиение пространства:<br>параметры<br>MeshCutoff (SIESTA) /<br>PREC (VASP) | Критерий сходимости<br>полной энергии | Критерий сходимости<br>силы | Вакуумный слой, Å | Погрешность вычисления<br>энергии связи |
|---------------|---------------------------------------|---|--|--|--|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------|---|
| <b>SIESTA</b> |                                       |   |  |  |  |                                       |                             |                   |   |
| УНТ           | PBE-GGA<br>CA-LDA                     | Li <sup>2s</sup> –10,0–0,15;<br>C <sup>2s</sup> –8,0–0,30;<br>C <sup>2p</sup> –10,1–0,25;<br>H <sup>1s</sup> –6,0–0,50  | Из базы [19]:<br>1s для H;<br>2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> для C;<br>2s для Li;<br>4s для K;<br>3s для Na;<br>4s <sup>2</sup> для Ca  | 1×1×32   | GGA: 360 P6;<br>LDA: 210 P6  | 10 <sup>-6</sup> эВ                   | 10 <sup>-4</sup><br>P6/бор  | 70                | 7-10 мэВ                                |
| Карбин        | PBE-GGA<br>CA-LDA                     | Li <sup>2s</sup> –13,5–0,35;<br>C <sup>2s</sup> –8,0–0,35;<br>C <sup>2p</sup> –7,5–0,25;<br>H <sup>1s</sup> –6,0–0,50   |  | 1×1×32   | GGA: 350 P6;<br>LDA: 210 P6  |                                       | 50                          |                   |   |
| Графдиин      | PBE-GGA<br>CA-LDA<br>PBE+D2<br>BH-vdW | C <sup>2s</sup> –8,0–0,35;<br>C <sup>2p</sup> –9,6–0,20;<br>H <sup>1s</sup> –6,0–0,50   |  | 9×9×1  | GGA, vdW:<br>350 P6;<br>LDA: 210 P6  |                                       | 90                          |                   |   |
| Енин          |                                       | C <sup>2s</sup> –8,7–0,35;<br>C <sup>2p</sup> –7,6–0,25;<br>H <sup>1s</sup> –6,0–0,50;<br>Na <sup>2s</sup> –12,2–0,20;<br>K <sup>3s</sup> –9,1–0,25;<br>Ca <sup>3s</sup> –12,5–0,40 |  | 11×11×1  |  |                                       | 50                          |                   |   |
| <b>VASP</b>   |                                       |   |  |  |  |                                       |                             |                   |   |
| Карбин        | PBE+D3                                | Радиус обрезки<br>плоских волн –<br>800 эВ  | Версия 2012<br>года:<br>1s для H;<br>2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> для C;<br>1s <sup>2</sup> 2s для Li;<br>3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s для K;<br>2p <sup>6</sup> 3s для Na;<br>3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> для Ca;<br>3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> для Ni;<br>2s <sup>2</sup> 2p для B | 1×1×15;<br>1×1×17<br>(8 C в<br>ячейке);<br>1×1×19<br>(4 C в<br>ячейке) | Accurate   | 10 <sup>-6</sup> эВ                   | 10 <sup>-3</sup> эВ/Å       | 20                | 3-5 мэВ                                 |
| Графдиин      | PBE-GGA<br>CA-LDA                     | Радиус обрезки<br>плоских волн –<br>600 эВ  | 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> для Ca;<br>3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> для Ni;<br>2s <sup>2</sup> 2p для B   | 9×9×1  |  |                                       |                             |                   |   |
| Енин          | PBE+D2<br>PBE+D3                      |   |  |  |  |                                       |                             |                   |   |

Энергии связи рассчитывались по следующим формулам:

$$adE_{\text{bind}}(k) = E_{\text{base}+(k-1)\cdot\text{add}} + E_{\text{add}} - E_{\text{base}+k\cdot\text{add}} + E_{\text{CP}},$$

$$avE_{\text{bind}}^{\text{VASP}}(k) = (E_{\text{base}} + kE_{\text{add}} - E_{\text{base}+k\cdot\text{add}})/k, \quad (1)$$

$$avE_{\text{bind}}^{\text{SIESTA}}(k) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k adE_{\text{bind}}(i),$$

где  $E_{\text{base}+k\cdot\text{add}}$  – полная энергия комплекса с  $k$  адсорбированными элементами (в данной работе это или атом металла, или молекула водорода),  $E_{\text{add}}$  – энергия изолированного адсорбированного элемента,  $E_{\text{CP}}$  – поправка Бойса-Бернарди (в случае базиса плоских волн ошибка суперпозиции базисного набора отсутствует, т.е.  $E_{\text{CP}} = 0$ ). Префиксы ad и av указывают, что энергия связи относится к индивидуальному элементу адсорбции или к среднему значению по  $k$  элементам, соответственно. Заметим, что для более удобного графического представления результатов при расчете энергий связи во всей работе использовался порядок слагаемых, обратный традиционному (когда из полной энергии получившейся структуры вычитаются полные энергии исходных структур). Соответственно, если  $E_{\text{bind}} > 0$ , это говорит о связывании молекулы водорода адсорбентом, и чем больше значение  $E_{\text{bind}}$ , тем сильнее эта связь. Если энергия связи для водорода найдена, то можно оценить температуру его десорбции в данных термодинамических условиях с помощью уравнения Вант-Гоффа:

$$T_D = E_{\text{bind}}/k_B [(\Delta S/R) - \ln \frac{p}{p_0}]^{-1}, \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\Delta S$  – изменение энтропии водорода при переходе от молекулярного газа к жидкому состоянию (величина  $\Delta S \approx 13,82R$  была взята из [20]),  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $p$  – равновесное давление,  $p_0$  – нормальное атмосферное давление.

**В третьей главе** изучаются сорбционные свойства одномерных (карбин) и квази-одномерных (УНТ) углеродных материалов, декорированных атомами лития.

В разделе 3.1 рассматривается случай уединенного центра адсорбции, образованного атомом Li на поверхности УНТ (пример структуры приведен на рис. 1a). Здесь сорбционный комплекс  $\text{УНТ}(n,n)\text{@Li} + k\text{H}_2$  изучается с использованием пакета SIESTA и периодических граничных условий (ПГУ). Параметры моделирования приведены в табл. 1. В этом разделе изучается еще один источник неопределенности в оценке структурных и энергетических

свойств рассматриваемых протяженных систем – обусловленные ПГУ размерные эффекты. Они изучены в следующих диапазонах параметров комплексов: индекс хиральности трубки,  $n = 5, 7, 9$ ; количество адсорбированных на атоме Li молекул  $H_2$ ,  $k = 1, 2, \dots 6$ ; длина фрагмента УНТ, измеренная количеством элементарных ячеек в нем,  $N_c = 4, 5, 6$ . В зависимости от выбора этих параметров моделируемый фрагмент комплекса содержал от 80 до 216 атомов углерода.

Показано, что размерные эффекты по-разному проявляют себя при внешней и внутренней адсорбции водорода, особенно это заметно для тонких трубок, начиная с трубки (5,5). При внешней адсорбции водорода размерные эффекты несущественны при всех исследованных значениях  $N_c$ . При внутренней же адсорбции в тонких трубках размерные эффекты проявляют себя как в

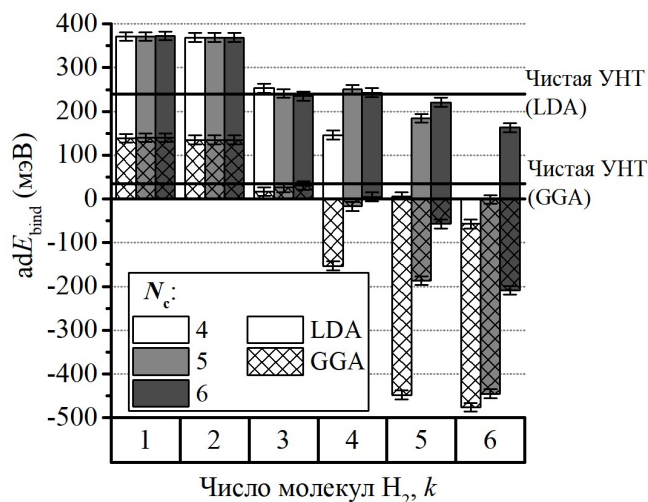


Рисунок 2. Энергия связи молекулы водорода в зависимости от размера  $k$  комплекса УНТ(5,5)@Li+kH<sub>2</sub> для моделей при  $N_c = 4$  (белые столбцы), 5 (серые столбцы) и 6 (темно-серые столбцы) в приближении GGA (штриховка) и LDA (сплошной цвет) при внутренней сорбции

энергетических параметрах адсорбции (см. рис. 2), так и в геометрических параметрах углеродного каркаса, деформируемого адсорбированным водородом. В УНТ более толстых, чем трубка (5,5) размерных эффектов не замечено.

В этом же разделе исследована зависимость энергетических параметров адсорбции водорода от других параметров модели - радиуса кривизны поверхности УНТ и наличия на ней адатома лития. Результаты представлены в табл. 2. На поверхностях чистых УНТ они относятся к адсорбции одиночной молекулы  $H_2$ , а на поверхностях, декорированных литием, являются средним значением энергий связи трех молекул  $H_2$ , связываемых атомом Li (двух молекул при адсорбции внутри трубки (5,5)). Видно, что декорирование литием позволяет

увеличить энергию связи водорода  $E_{\text{bind}}$  на  $\sim 100$  мэВ. По предсказаниям приближения GGA этого недостаточно для попадания  $E_{\text{bind}}$  в желаемый интервал 200-600 мэВ во всех рассмотренных случаях. Оценки в приближении LDA более оптимистичны: энергии связи как при внутренней, так и внешней адсорбции превышают 200 мэВ на молекулу  $\text{H}_2$ . Для трубки УНТ(5,5) это возможно при внутренней адсорбции даже на ее чистой поверхности. Однако, внутренняя полость этой трубки слишком мала и может обеспечить водородную емкость не более 1 масс. %.

Таблица 2

Энергия связи водорода на УНТ,  $E_{\text{bind}}$  (мэВ),

| Радиус трубки, Å | Внешняя сорбция $\text{H}_2$ |     |     |     | Внутренняя сорбция $\text{H}_2$ |     |     |     |
|------------------|------------------------------|-----|-----|-----|---------------------------------|-----|-----|-----|
|                  | Чистая                       |     | +Li |     | Чистая                          |     | +Li |     |
|                  | GGA                          | LDA | GGA | LDA | GGA                             | LDA | GGA | LDA |
| 3,39             | 5                            | 82  | 100 | 202 | 35                              | 238 | 137 | 370 |
| 4,75             | 4                            | 84  | 101 | 208 | 5                               | 129 | 119 | 283 |
| 6,10             | 7                            | 85  | 102 | 211 | 4                               | 112 | 119 | 266 |

В разделе 3.2 изучается чистый и декорированный литием карбин. В присутствии лития он имеет две основные конфигурации – s-Li карбин и o-Li карбин (см. рис. 1б). Параметры моделирования в пакетах SIESTA и VASP представлены в табл. 1. Рассмотрены модели, содержащие 4, 8, 10, 12, 14, 16 и 40 атомов углерода.

Показано, что при концентрациях лития, меньших  $\text{LiC}_4$ , с атома лития на углеродную цепочку переносится заряд почти равный заряду электрона ( $0,9 e$ ), а энергия взаимодействия между атомами лития, адсорбированными на s- и o-Li карбине, хорошо описывается зависимостью  $\sim 1/d_{\text{Li-Li}}$  (см. рис. 3), что указывает на кулоновское отталкивание между ними.

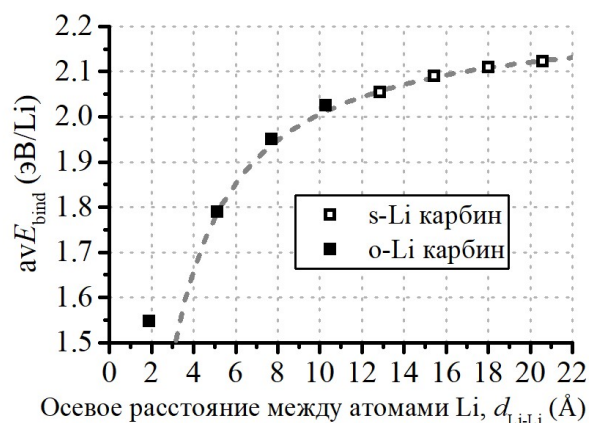


Рисунок 3. Зависимость энергии связи атома лития  $avE_{\text{bind}}$  от расстояния  $d_{\text{Li-Li}}$  между соседними атомами Li в случае s-Li карбина (пустые символы) и o-Li карбина (закрашенные символы). Серый пунктир – аппроксимация функцией  $\sim 1/d_{\text{Li-Li}}$



Чтобы выяснить склонность лития к образованию кластеров при температуре предполагаемой эксплуатации водородных хранилищ (около 300 К), были выполнены численные эксперименты с использованием первопринципной молекулярной динамики (AIMD) *o*-Li карбинов составов  $\text{LiC}_4$  и  $\text{LiC}_6$ . Спустя 3,5 пс после приведения системы в равновесие атомы лития оставались связанными с цепочкой, что указывает на стабильность системы по крайней мере при 300 К. Однако, при составе цепочки  $\text{LiC}_4$  адатомы заметно сблизилась, образуя что-то похожее на димеры, чего не наблюдалось при составе  $\text{LiC}_6$ . Это указывает если не на начало процесса кластеризации лития, то во всяком случае на ухудшение условий для адсорбции водорода. Поэтому адсорбция водорода моделировалась на структурах с концентрацией лития не более  $\text{LiC}_6$ .

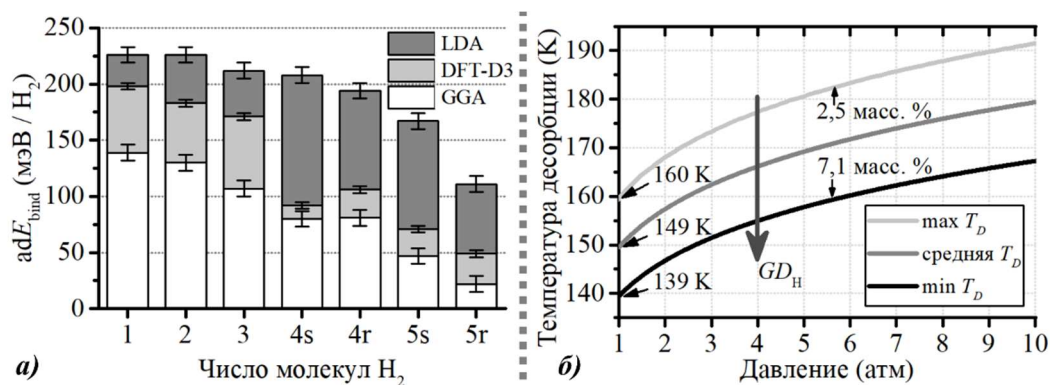


Рисунок 4. Адсорбция водорода на карбине, декорированном литием: *а*) сравнение результатов расчета  $adE_{\text{bind}}$  на *s*-Li карбине (14 атомов углерода в ячейке) в VASP (DFT-D3) и SIESTA (GGA и LDA), «*r*» и «*s*» на оси абсцисс обозначают две разных устойчивых конфигурации водородного комплекса; *б*) зависимость температуры десорбции от равновесного давления для системы *o*-Li карбин  $\text{LiC}_6 + 3\text{H}_2$

Оказалось, что в окрестности атома Li до 5-ти молекул водорода адсорбируются с энергией, превышающей таковую для чистого карбина. Из них до 3-х молекул имеют энергии связи (в приближениях PBE-D3 и LDA, см. рис. 4*а*), близкие к желаемому интервалу 200-600 мэВ/ $\text{H}_2$ , максимально возможная водородная емкость при этом (для структуры *o*-Li карбин  $\text{LiC}_6 + 3\text{H}_2$ ) составляет 7,1 масс. %, что выше границы коммерческой привлекательности для материалов водородных хранилищ [4]. Вычисленные энергии связи водорода были использованы для оценки температуры десорбции  $\text{H}_2$  с помощью уравнения (2). Из рис. 4*б* видно, что эти оценки заметно превышают температуру кипения жидкого азота (77 К) даже при нормальном давлении. Оценки

температуры десорбции были подтверждены методом первопринципной молекулярной динамики.

**В четвертой главе** обсуждаются сорбционные свойства 2D-материалов на основе углерода (графдиин и енина) с адатомами различных металлов.

В разделе 4.1 исследовались структура и сорбционные свойства чистого и допированного бором графдиина, наиболее устойчивого двухмерного аллотропа углерода с ацетиленовыми цепочками; рассматривалось влияние на эти свойства декорирования атомами никеля. Параметры моделирования представлены в табл. 1 и на рис. 1в.

Замещение одного атома углерода в ячейке на атом бора оказалось энергетически затратным, однако моделирование с помощью первопринципной молекулярной динамики показало, что получившаяся структура при 300 К является термически устойчивой. Показано также, что легирование бором приводит к увеличению энергии связи никеля с графдином (см. табл. 3), возможно за счет несколько большего переноса заряда с никеля

Таблица 3  
Энергия связи и заряд атома Ni на чистом и допированном бором GDY

| Позиция Ni        | $E_{\text{bind}}$ , эВ | $Q_{\text{Bader}}$ атома Ni, e |
|-------------------|------------------------|--------------------------------|
| Чистый GDY        |                        |                                |
| Большая пора      | 4,37                   | +0,46                          |
| Углеродное кольцо | 2,21                   | +0,50                          |
| GDY@B             |                        |                                |
| Большая пора      | 4,48                   | +0,53                          |
| Углеродное кольцо | 3,68                   | +0,54                          |

на GDY@B по сравнению с чистым графдином. Основной вклад в связь никеля с графдином дает перенос заряда и гибридизация орбиталей Ni<sup>3d</sup> и C<sup>2p</sup>. Хотя полученные энергии связи никеля с графдином достаточно велики, только в одном случае (Ni в большой поре GDY@B,  $E_{\text{bind}} = 4,48$  эВ) энергия этой связи немного больше энергии когезии никеля ( $|E_{\text{coh}}| = 4,44$  эВ), полученной экспериментально. Однако, как показали расчеты с 2-мя атомами никеля в ячейке моделирования, кулоновское отталкивание между ними может создать более высокий потенциальный барьер между атомами Ni и помешать образованию металлических кластеров.

Декорирование никелем значительно увеличило энергии адсорбции водорода по сравнению с чистым и допированным бором графдином:  $\sim 1$  эВ/H<sub>2</sub>

против  $\sim 70$  мэВ/ $H_2$  (см. табл. 4). Однако атом никеля способен удержать только до 3-х молекул  $H_2$ , когда он располагается над плоскостью графдина, и только одну молекулу  $H_2$ , когда он расположен в большой поре GDY. Кроме того, в процессе десорбции водорода атом Ni перемещается из позиции над углеродным кольцом в большую пору графдина. Вероятно поэтому, даже если комплекс GDY(@B)@Ni адсорбирует 3 молекулы  $H_2$  на атом никеля, после первого же цикла сорбции/десорбции атом никеля переместится в большую пору и далее будет связывать только одну молекулу  $H_2$ .

Допирование графдина бором уменьшает энергию адсорбции водорода, и для конфигурации, в которой атом Ni располагается в большой поре, эта энергия попадает в интервал 200-600 мэВ/ $H_2$ . Оценки температуры десорбции для этой конфигурации составляют 300-500 К. В итоге, каждый

Таблица 4

Средняя энергия адсорбции водорода (PBE-D3) на декорированных никелем GDY и GDY@B

| Позиция Ni         | $k$ | $avE_{bind}$ , эВ |       |
|--------------------|-----|-------------------|-------|
|                    |     | GDY               | GDY@B |
| над плоскостью GDY | 1   | 1,294             | 1,060 |
|                    | 2   | 0,894             | 0,842 |
|                    | 3   | 0,654             | 0,574 |
| в поре             | 1   | 0,666             | 0,531 |

атом Ni из комплекса GDY(@B)@Ni способен удержать только одну молекулу  $H_2$  с желаемой энергией связи. Это дает слишком малую водородную емкость материала (около 1,2 масс. %). С другой стороны, тот факт, что допирование бором эффективно снижает энергии адсорбции водорода, может быть полезен при модификации подобных структур другими переходными металлами.

В разделе 4.2 исследовались структура, электронные и сорбционные свойства енина (SEY), чистого и декорированного атомами Na, K и Ca.

Структура енина и параметры ячейки для PBE-D3 расчетов приведены на рис. 1г. Атомы декора прочно связывались с енином, занимая позицию в его поре (рис. 5б) и перенося на него бóльшую часть валентного заряда. Во всех случаях энергия связи атомов Na, K и Ca с SEY больше энергии когезии объемных фаз этих металлов, что не способствует образованию таких фаз в процессе декорирования, но способствует повышению водородной емкости материала. Для комплекса SEY@Ca состава  $C_{10}Ca$  термическая устойчивость и

отсутствие склонности к кластеризации атомов Ca были подтверждены AIMD моделированием при температуре 300 К. Расчетная суперячейка содержала 80 атомов С и 8 атомов Ca. В течение 5 пс (рис. 5) не наблюдалось разрыва связей Ca с енином, а также образования связей Ca-Ca (кластеров).

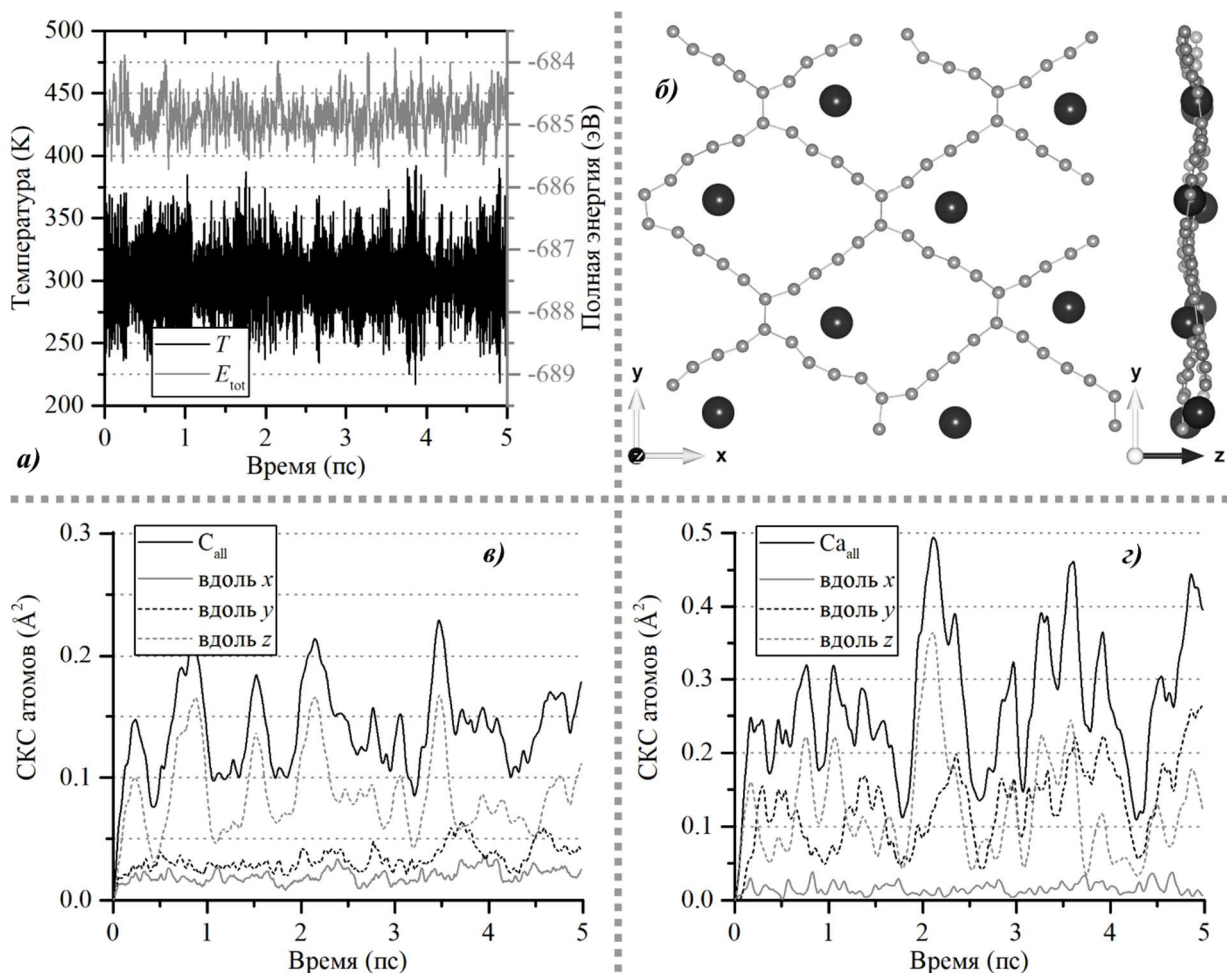


Рисунок 5. AIMD моделирование CEY@Ca ( $C_{10}Ca$ ) при 300 К: *a*) зависимость температуры и полной энергии CEY@Ca от времени; *б*) снимок конфигурации системы (вид сверху и сбоку) после 5 пс (атомы С – серые, Ca – черные); среднеквадратичное смещение атомов *в*) С и *г*) Ca

Моделирование адсорбции водорода показало, что для всех рассмотренных металлов энергия адсорбции  $H_2$  заметно увеличивается по сравнению с чистым енином (рис. 6*a*), а для 5-ти молекул  $H_2$  на атом Ca и одной молекулы  $H_2$  на атом Na DFT-оценки энергии адсорбции близки к желаемому интервалу. Водородная емкость комплексов CEY@Na слишком мала, а для комплексов CEY@Ca она составляет 5,9 и 8,0 масс. % для PBE-D3 и SA-LDA расчетов, соответственно, что превышает требования, выдвигаемые к водородной емкости материалов-хранилищ к 2025 году [4].

Оценки температуры десорбции по уравнению (2) показали, что для комплекса  $\text{CEY@Ca}$  при атмосферном давлении она составляет 155 К (более чем в два раза выше температуры кипения жидкого азота), а для комплексов  $\text{CEY@Na}$  и  $\text{CEY@K}$  она меньше на 40 К и 60 К, соответственно. Полученные для  $\text{CEY@Ca}$  оценки были проверены методом AIMD. Был промоделирован комплекс  $\text{CEY@Ca}$  состава  $\text{C}_{10}\text{Ca}$  с 5-ю молекулами  $\text{H}_2$  на атом кальция. В суперячейке содержалось 80 атомов углерода, 8 атомов кальция и 40 молекул водорода. Поведение системы при 100 К, 200 К и 300 К согласуется с оценками температуры десорбции по уравнению Вант Гоффа. Таким образом, на  $\text{CEY@Ca}$  можно ожидать получения температур десорбции водорода, превосходящих в 2 раза температуру кипения жидкого азота уже при атмосферном давлении.

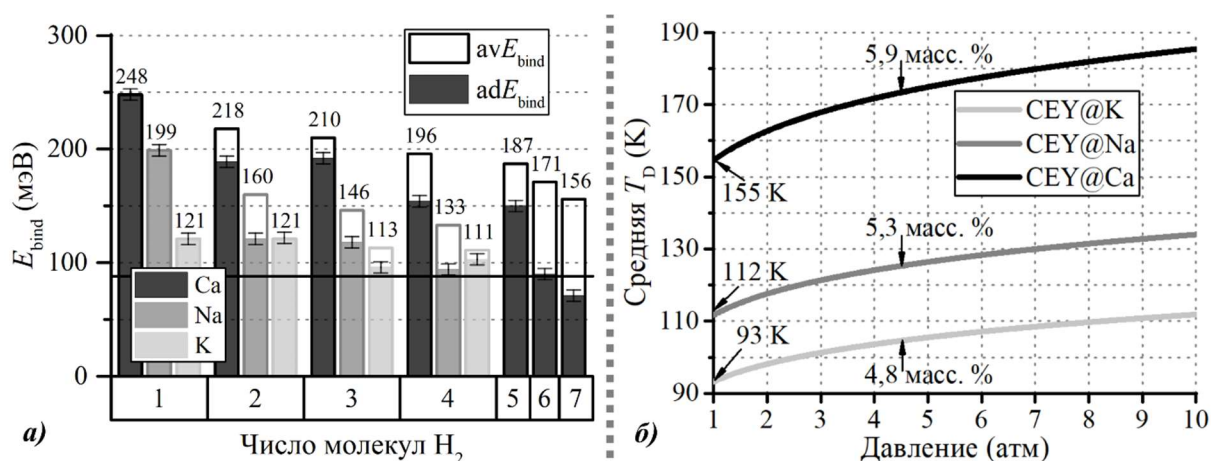


Рисунок 6. Адсорбция  $\text{H}_2$  на декорированном енине: а) зависимость энергий связи  $adE_{bind}$  и  $avE_{bind}$  (расчет по уравнению (1) в приближении РВЕ-D3) от числа молекул  $\text{H}_2$  на атом металла в расчетной ячейке. Величина  $avE_{bind}$  приведена сверху от соответствующего столбца. Горизонтальная черная линия –  $adE_{bind}$  на чистом енине; б) зависимость средней температуры десорбции от равновесного давления

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Расчеты электронной структуры молекулярных систем с помощью двух широко распространенных программных пакетов, реализующих метод DFT, SIESTA и VASP, могут привести к заметно различающимся результатам. Выполненные численные эксперименты показали, что для рассмотренных в работе систем можно добиться их согласия с помощью следующих мероприятий, касающихся, в основном, реализации метода сильной связи в пакете SIESTA:

1) параметры базиса атомноподобных орбиталей следует оптимизировать для каждой новой исследуемой системы (параметры, оптимизированные для расчета нанотрубок, не являются таковыми для карбина); 2) в слабосвязанных системах необходимо корректировать ошибку суперпозиции базисных наборов. Этого достаточно, чтобы при прочих равных условиях результаты расчетов энергий связи «молекулы водорода – углеродная структура» в SIESTA и VASP совпадали точностью до погрешности вычислений. Необходимость оптимизации базиса была также подтверждена расчетами так называемых дельта-параметров для легких элементов, фигурировавших в исследовании (Li, C, Na, K, Mg, Ca). Для всех рассмотренных элементов, за исключением кальция, наблюдалось малое значение дельта-параметра, следовательно, можно ожидать хорошего согласия между результатами моделирования в VASP и SIESTA (при используемых псевдопотенциалах). В случае кальция вероятная причина большого значения дельта-параметра – плохое качество использованного псевдопотенциала.

2. Для атомов всех рассмотренных щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Na, K, Ca) расчетные энергии связи с углеродной структурой превышают их энергии когезии в объемной фазе, что указывает на низкую вероятность образования кластеров. Для Li и Ca это справедливо для всех рассмотренных структур, а для Na и K может зависеть от положения центра адсорбции на данной углеродной структуре, особенно когда на ней присутствуют энергетически неравноценные центры адсорбции (например, большие поры на 2D материале). Вероятность кластеризации адатомов переходных металлов (никеля) ожидается высокой, поскольку здесь большая энергия связи оказывается все-таки меньше энергии когезии. Взаимоотношение между этими энергиями можно обратить путем легирования углеродного каркаса бором. Отсутствие образования кластеров Li и Ca на ряде материалов при комнатной температуре подтверждается также результатами AIMD моделирования.

3. Декорирование атомами металлов значительно (как правило, в несколько раз) увеличивает энергии связи молекул водорода по сравнению с

чистыми углеродными материалами. Наименее эффективны в этом отношении Na и K, слишком эффективен – Ni, где желаемых энергий связи можно добиться только за счет легирования углеродного каркаса бором. В итоге только декорирование атомами Li, Ca и Ni дает энергии связи в желательном диапазоне. При этом, в рассмотренных условиях атом Li может удержать порядка 3 молекул водорода, Ca – 5, а Ni – 1.

4. На энергию связи водорода заметно влияет геометрия адсорбирующей поверхности: на вогнутой поверхности она больше, чем на выпуклой. Если объем, где могут располагаться молекулы H<sub>2</sub> ограничен (например, при внутренней сорбции на углеродных нанотрубках), необходимо тщательно оценивать стерические эффекты, поскольку даже при подходящей энергии связи итоговая водородная емкость может оказаться малой.

5. В итоге, перспективными материалами для водородных хранилищ являются материалы на основе низкоразмерных углеродных структур, декорированных литием, кальцием и никелем. Декорирование никелем позволяет получить идеальные с точки зрения практических применений оценки температуры десорбции (300-400 К при нормальном давлении), но итоговая водородная емкость оказывается меньше 2 масс. %. Декорирование литием и кальцием дает меньшие температуры десорбции (150-200 К при нормальном давлении), но гораздо большие водородные емкости, превышающие требуемые 6,5 масс. % для всех рассмотренных материалов.

#### **Список публикаций автора по теме диссертации:**

*Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации материалов диссертационных работ в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus:*

A1. Li-functionalized Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage: Importance of Size Effects / E.V. Anikina, A. Banerjee, V.P. Beskachko, R. Ahuja // ACS Applied Nano Materials. – 2019. – V. 5, Iss. 2. – P. 3021-3030.

A2. Li-decorated carbyne for hydrogen storage: charge induced polarization and van't Hoff hydrogen desorption temperature / E.V. Anikina, A. Banerjee, V.P. Beskachko, R. Ahuja // Sustainable Energy & Fuels. – 2020. – V. 4. – P. 691-699.

A3. Influence of Kubas-type interaction of B–Ni codoped graphdiyne with hydrogen molecules on desorption temperature and storage efficiency / E.V. Anikina, A. Banerjee, V.P. Beskachko, R. Ahuja // *Materials Today Energy*. – 2020. – V. 16. – P. 100421.

A4. Tuning Hydrogen Storage Properties of Carbon Ene–Yne Nanosheets through Selected Foreign Metal Functionalization / E.V. Anikina, T. Hussain, V.P. Beskachko, H. Bae *et al.* // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V. 124, Iss. 31. – P. 16827-16837.

*в журналах из списка ВАК:*

A5. Аникина, Е.В. Ab initio studies of hydrogen physisorption on clear and Li-doped carbon nanotubes / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 64-71.

A6. Аникина, Е.В. Importance of Atomic-Like Basis Set Optimization for DFT Modelling of Nanomaterials / Е.В. Аникина, И.А. Балякин, В.П. Бескачко // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 44–50.

A7. Аникина, Е.В. Basis Set Superposition Error: Effects of Atomic Basis Set Optimization on Value of Counterpoise Correction / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 55–62.

*Другие публикации:*

A8. Аникина, Е.В. Оптимизация параметров базисного набора для моделирования адсорбции водорода на углеродных мета-нанотрубках в пакете SIESTA / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // *Научный поиск. Материалы девятой научной конференции аспирантов и докторантов*. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – С. 126-134.

A9. Аникина, Е.В. Адсорбция молекулярного водорода чистыми и допированными литием углеродными нанотрубками: ab initio моделирование / Е.В. Аникина // *VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи*. Москва, 22-25 ноября 2016 г. / *Сборник материалов*. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 598-600.

A10. Аникина, Е.В. Изучение влияния адатома лития на энергию адсорбции молекул H<sub>2</sub> углеродными нанотрубками с помощью первопринципного моделирования / Е.В. Аникина // *Тезисы докладов XVII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества*. Екатеринбург, 15-22 ноября 2016 г. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2016. – С. 184.

A11. Аникина, Е.В. First principles investigation of molecular hydrogen physisorption on clear and Li-doped carbon nanotubes / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // *Программа и тезисы докладов IV Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2017)»*. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2017. – С. 35.

A12. Аникина, Е.В. Моделирование физической адсорбции водорода на углеродных мета-нанотрубках / Е.В. Аникина // *Тезисы докладов XVIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного*



состояния вещества. Екатеринбург, 16-23 ноября 2017 г. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2017. – С. 173.

A13. Аникина, Е.В. Адсорбция  $H_2$  углеродными нанотрубками с адатомом лития: DFT моделирование / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // ЛП Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния. Санкт-Петербург, 12-17 марта 2018 г. Сборник тезисов. – Санкт-Петербург: НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ, 2018. – С. 189-190.

A14. Аникина, Е.В. DFT моделирование адсорбции нескольких молекул водорода на легированной атомом лития углеродной нанотрубке (7,7) / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // Сборник тезисов докладов VI научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». Москва, 18-20 апреля 2018 г. – М.: ИХФ РАН, 2018. – С. 6-7.

A15. Аникина, Е.В. DFT study of hydrogen adsorption on pure and functionalized carbon nanotubes / Е.В. Аникина // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Томск, 24-27 апреля 2018 г.): в 7 т. – Т. 1: Физика / Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2018. – С. 12-14.

A16. Аникина, Е.В. 2D углеродные наноматериалы: DFT моделирование физической адсорбции водорода / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // Сборник тезисов докладов VII научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». Москва, 17-19 апреля, 2019 г. – М.: ИХФ РАН, 2019. – С. 8.

A17. Аникина Е.В. Ab initio моделирование адсорбции водорода на карбине, декорированном атомами лития / Е.В. Аникина // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Томск, 23-26 апреля 2019 г.): в 7 т. – Т. 1: Физика / Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2019. – С. 52-54.

### Список цитируемой литературы

1. Nicoletti, G. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels / G. Nicoletti, N. Arcuri, R. Bruno // *Energy Conversion and Management*. – 2015. – V. 89. – P. 205-213.
2. Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies / G.P. Peters, R.M. Andrew, J.G. Canadell *et al.* // *Nature Climate Change*. – 2020. – V. 10, Iss. 1. – P. 3-6.
3. Dutta, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource / S. Dutta // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20, Iss. 4. – P. 1148-1156.
4. DOE technical targets for onboard hydrogen storage for light-duty vehicles. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (дата обращения: 20.01.2020).
5. Annual Progress Report. Hydrogen Storage Program Overview. / N. Stetson [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: [https://www.hydrogen.energy.gov/annual\\_progress13\\_storage.html](https://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress13_storage.html) (дата обращения: 20.01.2020).

6. Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art / Q.W. Lai, M. Paskevicius, D.A. Sheppard *et al.* // *ChemSusChem*. – 2015. – V. 8, Iss. 17. – P. 2789-2825.
7. Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures / J. Li, T. Furuta, H. Goto *et al.* // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 119, Iss. 4. – P. 2376-2385.
8. Clustering of Sc on SWNT and reduction of hydrogen uptake: Ab-initio all-electron calculations / P.O. Krasnov, F. Ding, A.K. Singh, B.I. Yakobson // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111, Iss. 49. – P. 17977-17980.
9. Xia, Y.D. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges / Y.D. Xia, Z.X. Yang, Y.Q. Zhu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1, Iss. 33. – P. 9365-9381.
10. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77, Iss. 18. – P. 3865-3868.
11. Ceperley, D.M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Physical Review Letters*. – 1980. – V. 45, Iss. 7. – P. 566-569.
12. Klimes, J. Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory / J. Klimes, A. Michaelides // *Journal of Chemical Physics*. – 2012. – V. 137, Iss. 12. – P. 120901.
13. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *Journal of Computational Chemistry*. – 2006. – V. 27, Iss. 15. – P. 1787-1799.
14. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 132, Iss. 15. – P. 154104.
15. Van der Waals density functional for general geometries / M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder *et al.* // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92, Iss. 24. – P. 246401.
16. Berland, K. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional / K. Berland, P. Hyldgaard // *Physical Review B*. – 2014. – V. 89, Iss. 3. – P. 035412.
17. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale *et al.* // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 14, Iss. 11. – P. 2745-2779.
18. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // *Physical Review B*. – 1996. – V. 54, Iss. 16. – P. 11169-11186.
19. Abinit's Fritz-Haber-Institute (FHI) pseudo database. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: [https://departments.icmab.es/leem/SIESTA\\_MATERIAL/Databases/Pseudopotentials/periodictable-intro.html](https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIAL/Databases/Pseudopotentials/periodictable-intro.html) (дата обращения: 14.12.2019).
20. Lemmon, E. Handbook of Chemistry and Physics: 96th edition / E. Lemmon, eds W.M. Haynes *et al.* – CRC Press, 2016.