

06.5

Определение оптимальной модели взаимодействия атома водорода с наночастицей платины на поверхности графена с использованием квантово-механических расчетов

© С.А. Смирнов¹, Д.Д. Спасов¹, Р.М. Меншарапов², С.А. Григорьев^{1,3}

¹ Национальный исследовательский университет „МЭИ“, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

³ Северо-Западный университет, Потchefструм, ЮАР

E-mail: GrigoryevSA@mpei.ru

Поступило в Редакцию 2 мая 2023 г.

В окончательной редакции 20 октября 2023 г.

Принято к публикации 20 октября 2023 г.

Рассмотрено взаимодействие поверхности носителя (графена) и нанокластера Pt₃, на который адсорбируется атом водорода. Исследовано две конфигурации начального положения атома водорода: вблизи поверхности графена (угол H–Pt–C равен 90°) и на удалении от поверхности графена (угол H–Pt–C равен 180°). Расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian16. Впервые проведены оптимизация и сравнение геометрий для двух предложенных моделей, рассчитана электронная плотность по SCF-матрице, построены спектры УФ-видимого диапазона, согласующиеся с экспериментальными данными. Полученные данные подтверждают, что при адсорбции водорода на активных центрах платины, расположенных вблизи поверхности графена, атом водорода преимущественно располагается в непосредственной близости от поверхности графена.

Ключевые слова: квантово-механические расчеты, адсорбция водорода на платиновом электрокатализаторе, графен, структура коронена, нестационарная теория функционала плотности.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.02.56977.19613

Особое значение для разработки современных электрокатализаторов для топливных элементов имеет задача определения энергии адсорбции водорода на поверхности активных центров. Известно, что тип углеродного носителя и кристаллическая структура платиновых наночастиц оказывают влияние на энергию адсорбции водорода [1,2]. Существуют различные работы, в которых оцениваются величины энергии адсорбции на разных электрокатализаторах [3], в том числе на платиновых электрокатализаторах на углеродном носителе [4,5]. Одними из перспективных носителей платиновых электрокатализаторов являются графен и графеноподобные наноматериалы. Благодаря высокой стабильности, удельной проводимости и развитой поверхности таких носителей можно существенно снизить содержание драгоценного металла в составе электрокатализатора, не ухудшая его активности и стабильности. Поэтому особенно важно провести оценку влияния присутствия данного носителя на процесс адсорбции водорода на платиновых наночастицах в ходе реакции окисления водорода. В работах [6,7] было рассмотрено взаимодействие протона с нанокластерами платины, однако оценка влияния геометрии адсорбированного протона на стабильность систем графен–платина–протон не проводилась. С применением метода теории функционала плотности (density functional theory, DFT) могут быть рассчитаны параметры электронной плотности и выявлены области неоднородности поверхностей электрон-

ной плотности [8,9]. Для расчета спектров УФ-видимого диапазона комплексов металлов, включая комплексы платины, применялась нестационарная теория функционала плотности (time-dependent density functional theory, TDDFT) [10]. При этом задача определения модели взаимодействия водорода с наименьшей энергией реакции с поверхностью платиновой наночастицы, расположенной на поверхности наноструктурного углеродного носителя — графена, требует детального рассмотрения при помощи описанных методов.

Для исследования влияния присутствия углеродного носителя на механизм адсорбции водорода на наночастице платины нами рассматривались две системы: атом водорода, адсорбированный на нанокластере платины вблизи поверхности графена (угол H–Pt–C равен 90°) и на удалении от поверхности графена (угол H–Pt–C равен 180°). Нанокластер в рамках данной модели состоит из трех атомов платины (Pt₃) и расположен над поверхностью структуры коронена, которая в данном случае выступает в качестве модельного участка поверхности графена [11]. Атом водорода присоединялся к нанокластеру Pt₃ с углом связи H–Pt–C, равным 90° (связь водород–платина располагается параллельно плоскости, в которой лежит структура коронена) (рис. 1, *a*, положение *End*), и с углом связи H–Pt–C, равным 180° (связь водород–платина перпендикулярна плоскости, в которой лежит структура коронена) (рис. 1, *b*, положение *End*). Такие системы демонстри-

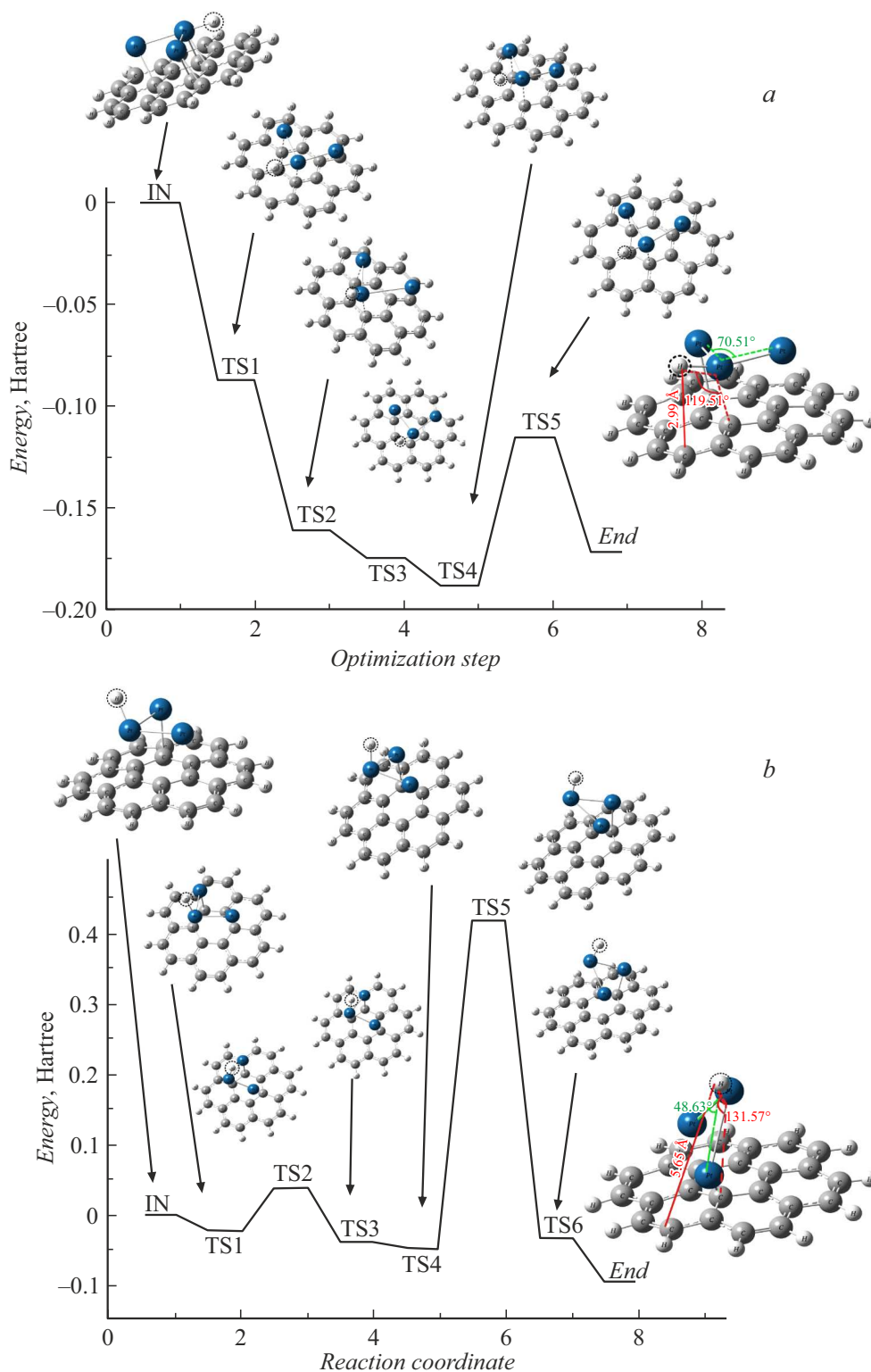


Рис. 1. *a* — шаги оптимизации для системы с водородом, не образующим угол с поверхностью; *b* — шаги оптимизации для геометрии модели с водородом, образующим угол с поверхностью.

руют различные механизмы адсорбции: система с углом H-Pt-C , равным 90° , демонстрирует адсорбцию водорода непосредственно вблизи поверхности, в то время как система с углом H-Pt-C , равным 180° ,

воспроизводит возможность адсорбции водорода при отсутствии значительного взаимодействия между водородом и поверхностью носителя, например на вершине наночастицы платины. Для этих состояний проводились

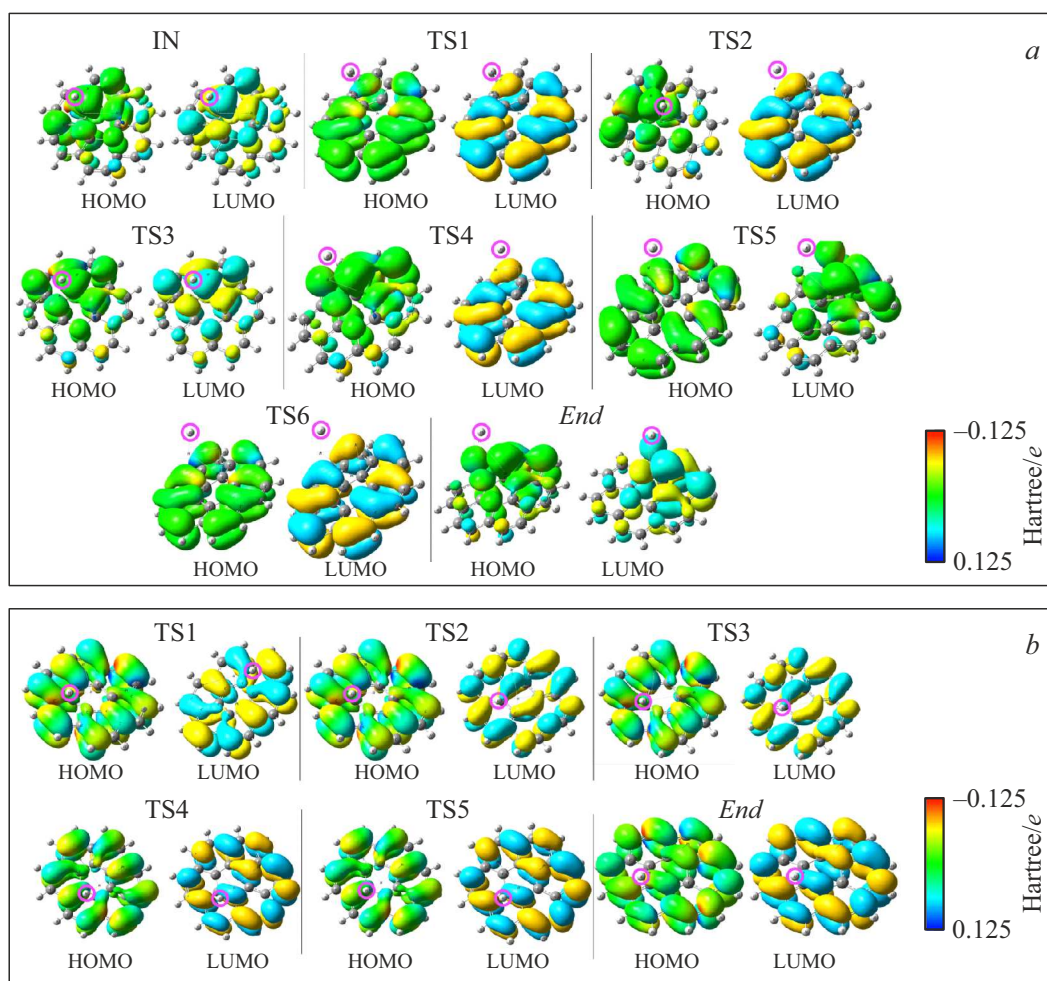


Рис. 2. Изменение электронной плотности для различных шагов оптимизации геометрии (адсорбированный атом водорода обведен кружком). *a* — для модели с углом Н–Pt–С, равным 180°; *b* — для геометрии модели с углом Н–Pt–С, равным 90°.

оптимизация геометрии и расчет спектров УФ-видимого диапазона. Оптимизация геометрии производилась по методу DFT с поиском основного состояния минимума энергии системы. Расчеты спектров УФ-видимого диапазона осуществлялись по методу TDDFT. Все расчеты проводились в программном пакете Gaussian16 [12]. Модель разбивалась по методу ONIOM [13,14] на два уровня:

— уровень расчетов повышенной точности выбирался для атомов платины, использовался функционал B3LYB с базисом LANL2DZ (состоит из двух частей: одна часть представляет собой набор небольших сжатых гауссовых функций, а другая часть представляет собой набор более крупных размытых гауссовых функций) [15,16];

— уровень пониженной детализации выбирался для атомов водорода и углерода, использовался функционал B3LYB с базисом 631+G (включает базисные функции для валентных электронов и дополнительные функции поляризации для учета корреляционных эффектов) [13].

На рис. 1, *a* изображено изменение геометрии системы с углом Н–Pt–С, равным 90°, в ходе ее оптимизации: положение IN — геометрия системы при инициализации расчетов, TS — промежуточные состояния, End — итоговая геометрия системы. В результате оптимизации изменился угол между атомом водорода и нанокластером платины, он составил 119.51° для позиции End; также изменились межатомные расстояния в структуре коронена (для центрального бензольного кольца перестают существовать кратные связи), что свидетельствует о том, что такая система стабильна и структура коронена оказывает воздействие как на частицу платины, так и на присоединенный к платине водород.

На рис. 2, *b* показано изменение карты электростатического потенциала для HOMO (highest occupied molecular orbital — высшая занятая молекулярная орбиталь) и LUMO (lowest unoccupied molecular orbital — низшая валентная молекулярная орбиталь) в процессе оптимизации геометрии для модели с углом Н–Pt–С, равным 90°. Для геометрии системы на каждом шаге

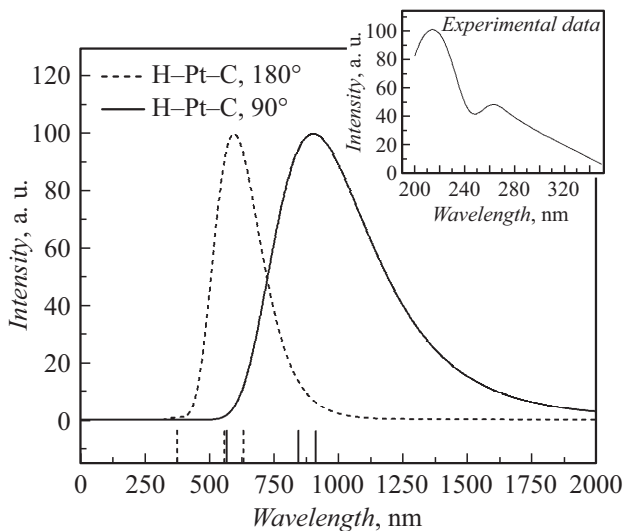


Рис. 3. Расчетные спектры для моделей с углом H-Pt-C , равным 90° (сплошная линия) и 180° (штриховая линия). На вставке изображен экспериментальный спектр [17]. Вертикальными линиями обозначены пики синглетных состояний для расчетных спектров.

оптимизации были построены электронные плотности НОМО и LUMO; для построения молекулярных орбиталей была использована электронная плотность из матрицы самосогласованного поля (SCF). Вся система обладает одним и тем же спином и положительным зарядом (синглетное состояние). Из анализа однородности электронной плотности можно сделать вывод, что такая система является хорошо связанной, а исходя из анализа локализации можно говорить о незначительном изменении распределения заряда по системе при оптимизации геометрии (позиция *End*). Незначительные изменения в пространственном расположении электронной плотности свидетельствуют о слабом изменении геометрии системы при оптимизации, т.е. для хорошего согласования энергии достаточно семи шагов оптимизации (нормализованный градиент составляет $5 \cdot 10^{-3}$ Hartree/Bohr).

На рис. 1, *b* изображены шаги оптимизации геометрии модели, которая была получена оптимизацией исходной конфигурации с углом связи H-Pt-C , равным 180° . Как видно из геометрии, система менее устойчива, поскольку нанокластер платины с водородом удаляется от поверхности структуры коронена в ходе оптимизации; угол между поверхностью и атомом водорода изменился и составил 131.57° .

Расстояние Pt-C для модели с углом H-Pt-C , равным 90° , составляет 1.65 \AA , что свидетельствует о сильной ковалентной связи между атомами платины и графена, в то время как для модели с углом H-Pt-C , равным 180° , наблюдается изменение длины связи Pt-C до 4.27 \AA для атома платины, к которому присоединен водород, что указывает на отсутствие связи между атомом платины и поверхностью графена.

На рис. 2, *a* показано изменение карты электростатического потенциала для НОМО и LUMO для модели с углом H-Pt-C , равным 180° . Явно видна дислокация электронной плотности: отдельно на атомах платины и отдельно на графене. Заряд распределен крайне неравномерно: в области платина–углерод наблюдается локально положительный заряд для орбиталей LUMO и НОМО, смещенный к атому водорода. Анализируя ранее полученные результаты, можно утверждать, что модель с углом H-Pt-C , равным 90° , обладает более однородными молекулярными орбиталями для каждого из шагов оптимизации геометрии, чем модель с углом H-Pt-C , равным 180° .

Полученные расчетные спектры в УФ-видимом диапазоне и экспериментальные данные представлены на рис. 3. Расчетный спектр для модели с углом связи H-Pt-C , равным 90° , лучше согласуется с экспериментальными данными ввиду большей протяженности спектра, чем система с углом связи H-Pt-C , равным 180° . Сравнивая экспериментальные данные [17] с расчетными данными для спектра УФ-видимого диапазона, можно утверждать следующее:

- водород на поверхности платины присутствует в непосредственной близости от поверхности графена;
- нанокластер платины сильно связан с поверхностью графена.

Таким образом, система с водородом с углом связи H-Pt-C , равным 90° , показывает большую стабильность, чем система с углом H-Pt-C , равным 180° . Об этом свидетельствует геометрия рассчитанных систем: для системы с углом H-Pt-C , равным 180° , платина с водородом находится на удалении, т.е. диссоциирует, в то время как система с углом H-Pt-C , равным 90° , находится вблизи поверхности графена. Наибольшую сходимость с экспериментальными данными по спектру УФ-видимого диапазона обеспечивает система с углом связи H-Pt-C , равным 90° . Адсорбцию водорода на активных центрах платиновых наночастиц, расположенных вблизи поверхности носителя (графена), целесообразно рассматривать в приближении, согласно которому атом водорода расположен в непосредственной близости от поверхности графена.

Полученные результаты, свидетельствующие, в частности, о модифицирующем влиянии графенового носителя на свойства наночастиц платины при адсорбции водорода, позволяют сделать вывод о целесообразности проведения детальных квантово-механических расчетов системы водород–платина–графен: определения энергии взаимодействия водорода с платиной, длины связи, спектров ИК- и УФ-видимого диапазонов. Такие расширенные расчеты в свою очередь позволят объяснить различие в энергиях адсорбции водорода на активных центрах платиновых электрокатализаторов на основе различных нанокластерных носителей, повысить их активность, стабильность, а также степень использования платины.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FSWF-2023-0014 в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.M. Mensharapov, D.D. Spasov, N.A. Ivanova, A.A. Zasyrkina, S.A. Smirnov, S.A. Grigoriev, *Inorganics*, **11**, 103 (2023). DOI: 10.3390/inorganics11030103
- [2] H. Yan, H. Lv, H. Yi, W. Liu, Y. Xia, X. Huang, W. Huang, S. Wei, X. Wu, J. Lu, *J. Catal.*, **366**, 70 (2018). DOI: 10.1016/j.jcat.2018.07.033
- [3] X. Zhang, Z. Xia, H. Li, S. Yu, S. Wang, G. Sun, *RSC Adv.*, **9**, 7086 (2019). DOI: 10.1039/c9ra00167k
- [4] R. Habibpour, A. Ahmadi, M. Faghhihnasiri, P. Amani, *Appl. Surf. Sci.*, **528**, 147043 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147043
- [5] A.C. Reber, S.N. Khanna, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 255 (2017). DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00464
- [6] Y. Zhu, P. Tian, H. Jiang, J. Mu, L. Meng, X. Su, Y. Wang, Y. Lin, Y. Zhu, L. Song, H. Li, *CCS Chem.*, **3**, 2539 (2020). DOI: 10.31635/ccschem.020.202000497
- [7] M. Andersen, L. Hornekær, B. Hammer, *Phys. Rev. B*, **86**, 085405 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.085405
- [8] L.F. Tsague, G.W. Ejuh, J.M.B. Ndjaka, *Opt. Quantum Electron.*, **54**, 621 (2022). DOI: 10.1007/s11082-022-03915-1
- [9] S. Zhang, B. Cheng, Z. Jia, X. Jin, Z. Zhao, G. Wu, *Adv. Composit. Hybrid Mater.*, **5**, 1658 (2022). DOI: 10.1007/s42114-022-00514-2
- [10] P. Jena, A.W. Catelman, Jr., *PNAS*, **103**, 10560 (2016). DOI: 10.1073/pnas.0601782103
- [11] S. Kumar, S. Sharma, R. Karmaker, D. Sinha, *Mater. Today Commun.*, **26**, 101755 (2021). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101755
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 16, Revision B.01* (Gaussian, Inc., Wallingford, 2016).
- [13] F. Jensen, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **3**, 273 (2013). DOI: 10.1002/wcms.1123
- [14] L.W. Chung, W.M.C. Sameera, R. Ramozzi, A.J. Page, M. Hatanaka, G.P. Petrova, T.V. Harris, X. Li, Z. Ke, F. Liu, H.-B. Li, L. Ding, K. Morokuma, *Chem. Rev.*, **115**, 5678 (2015). DOI: 10.1021/cr5004419
- [15] C. Garino, L. Salassa, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **371**, 20120134 (2013). DOI: 10.1098/rsta.2012.0134
- [16] T.E.-M. Hosseinejad, F.B. Fatemeh, *RSC Adv.*, **8**, 12232 (2018). DOI: 10.1039/c8ra00283e
- [17] E. Gharibshahi, E. Saion, *Int. J. Mol. Sci.*, **13**, 14723 (2012). DOI: 10.3390/ijms131114723