

Pd 负载共价有机骨架 COF-108 上氢溢流机理的密度泛函理论研究

刘秀英 李晓凤 于景新 李晓东

Density functional theory study of hydrogen spillover mechanism on Pd doped covalent organic frameworks COF-108

Liu Xiu-Ying Li Xiao-Feng Yu Jing-Xin Li Xiao-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 157302 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.157302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的半经验哈密顿方法

Material modeling for large scale and complex nanostructures: A semi-empirical Hamiltonian method

物理学报.2015, 64(18): 187302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187302>

剪切形变对硼氮掺杂碳纳米管超晶格电子结构和光学性能的影响

Influences of shear deformation on electronic structure and optical properties of B, N doped carbon nanotube superlattices

物理学报.2015, 64(14): 147304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147304>

α -碳锺炔稳定性及性质模拟

Molecular dynamics study on the stability and properties of α -Cgeyne

物理学报.2014, 63(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207303>

La, Ce, Nd 掺杂对单层 MoS₂ 电子结构的影响

Effects of La, Ce and Nd doping on the electronic structure of monolayer MoS₂

物理学报.2014, 63(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067301>

Ag-ZnO 纳米复合热电材料的制备及其性能研究

Preparation and thermoelectric properties of Ag-ZnO nanocomposites synthesized by means of sol-gel

物理学报.2013, 62(9): 097301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097301>

Pd负载共价有机骨架COF-108上氢溢流机理的密度泛函理论研究*

刘秀英^{1)†} 李晓凤²⁾ 于景新¹⁾ 李晓东¹⁾

1)(河南工业大学理学院, 郑州 450000)

2)(洛阳师范学院物理与电子信息学院, 洛阳 471022)

(2016年4月23日收到; 2016年5月27日收到修改稿)

使用密度泛函理论研究了Pd负载共价有机骨架COF-108上的氢溢流机理, 主要包括Pd₄团簇在COF-108上的各种沉积构型, H₂分子在Pd₄@COF-108中Pd₄团簇上的吸附和解离, H原子从Pd₄团簇向COF-108上的迁移以及H原子在COF-108表面的扩散. 研究结果表明: 1) Pd原子与H₂或TBPM接触的数目越多, 束缚能越大, 沉积取向对束缚能的影响不大; 2) H₂分子在Pd₄团簇上的解离过程是自动进行的, 满足氢溢流发生的条件; 3) 只有位于Pd₄团簇桥位上的H原子能够迁移到基底表面上, 迁移过程为吸热反应, 稳定性较差, 这表明H原子将在基底表面进一步扩散; 4) 过渡金属Pd的引入可大大降低H原子在基底表面的扩散势垒, 使H原子在基底表面的扩散更容易进行. 这些研究结果有助于理解氢溢流对COFs储氢性能影响的微观机理, 进而为实验上定向制备性能优异的COFs基底材料提供有益指导.

关键词: 共价有机骨架, 密度泛函理论, 氢溢流, 氢吸附

PACS: 73.22.-f, 36.40.-c, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.65.157302

1 引言

氢能作为一种理想的能源载体一直没有被商业化使用, 其主要原因是难以寻找储氢量高、低廉和安全有效的氢存储材料. 共价有机骨架材料(COFs)是一种新型的多孔纳米材料, 完全由B, C, O, N, Si等轻元素以共价键形式(B—C, B—O, C—C, C—N, C—Si)组成, 具有良好的稳定性、大的表面积、高的孔隙率和超低密度等优点, 自从2005年合成之日起就引起了人们的广泛关注^[1]. 最近几年, 人们已经合成了大量的COFs材料, 并对其储氢性能进行了大量的实验和理论研究^[2-8]. 与人们期望的一致, COFs在低温下显示出非常优异的氢存储性能, 然而室温和中等压力下的储氢量却远远低于美国能源部2010年制定的6 wt%的氢

存储目标.

氢溢流被证明是提高多孔材料室温下储氢性能的有效方法之一, 它是指氢首先通过化学吸附作用吸附到金属催化剂表面上, 然后从金属中心以氢原子或离子的形式迁移与扩散到载体上. Yang等率先将氢溢流技术应用到活性炭^[9]、单臂碳纳米管^[9]、多臂碳纳米管^[10]、沸石^[11,12]、金属有机骨架(MOFs)^[13-15]和COFs等^[15]多孔材料中, 大大提高了这些多孔材料在室温下的储氢性能. 目前氢溢流技术主要应用于MOFs中, 对于COFs材料, 由于其结构非常复杂, 实验条件难以控制, 而且氢溢流实验的样品制备也非常困难, 所以目前只有COF-1被用于氢溢流的实验研究^[15]. 理论上, Ganz等^[16,17]分别于2009和2012年使用密度泛函理论(DFT)方法研究了氢溢流作用后的若干MOFs及二维COF-1和COF-5的储氢性能, 预测

* 国家自然科学基金(批准号: 11304079, 11304140, 11404094, 11504088)、中国国家留学基金(批准号: 201508410255)、河南省高等学校青年骨干教师和河南省省属高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuxiuyingzx@126.com

了其饱和氢存储能力,发现氢溢流作用确实能够提高其室温下的储氢能力.不过他们仅研究了氢溢流对这两种COFs饱和氢存储能力的影响,改善其储氢性能的微观机理并未涉及. Guo等^[18]使用DFT方法研究了金属Pt负载COFs的氢溢流机理,他们指出,尽管氢溢流能够提高COFs的氢存储能力,但氢原子在COFs表面具有较强的吸附稳定性,解离过程需要较高的势能,需要寻找新的金属催化剂来降低氢气的迁移势垒和解吸附势垒.由此可见,尽管氢溢流技术能提高COFs室温下的储氢性能,但关于氢溢流过程的许多基本问题还没有得到解决,这在很大程度上阻碍了其实际应用.

鉴于此,本文使用DFT方法研究了H₂分子在金属Pd负载COF-108上的溢流机理.我们之所以选择COF-108,是因为它是最具代表性的COFs之一,具有最高的氢存储能力,其在77 K和100 bar条件下的储氢量可达21 wt%^[3],研究COF-108可以为理解其他COFs的氢溢流机理提供有益参考.首先我们研究了具有正四面体结构的Pd₄团簇是如何沉积在COF-108上的,即Pd₄团簇在COF-108上的各种沉积构型.然后研究了H₂分子在Pd₄负载COF-108上的整个氢溢流过程,获得了Pd₄团簇对H₂分子的平均化学吸附能,H原子从Pd团簇向基底表面的迁移势垒及在基底表面的扩散势垒等物理量,分析了H₂分子在HHTTP和TBPM团簇中的溢流过程具有不同行为的原因.这些研究结果有助于理解氢溢流对COFs储氢性能影响的微观本质,进而能够为实验上定向制备性能优异的COFs基底材料提供理论指导.

2 模型和计算方法

2.1 模型

由于COF-108的原胞较大,采用周期性结构计算COF-108是非常消耗计算资源的,因此我们利用其结构单元HHTTP和TBPM来代表COF-108的整体结构. HHTTP和TBPM团簇模型从优化后的COF-108原胞中截取,在断键处我们用H原子进行饱和,如图1所示.优化时,只让后添加的H原子进行弛豫,而从原胞中截取来的团簇固定,这样能更好地找到后添加H原子的稳定位置.

之所以选Pd催化剂,是因为它与H原子的作用比较弱,有利于H从Pd团簇上脱附. Zhou等^[19]指出,当H₂饱和和吸附时,H原子从上面脱附所需要

消耗的能量受催化剂大小的影响很小,所以我们选择具有最小三维结构的正四面体Pd₄团簇,这样既可以降低计算量,又不牺牲计算的精确度.

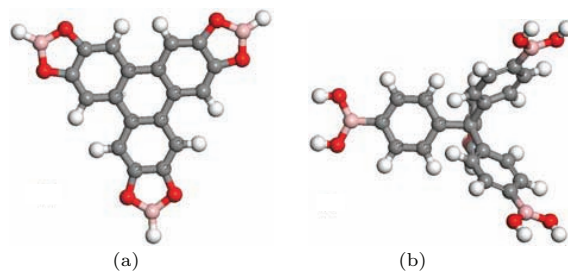


图1 (网刊彩色) 优化后的代表COF-108结构单元的HHTTP(a)和TBPM(b)团簇模型,其中红色、粉色、灰色和白色原子分别表示O, B, C和H

Fig. 1. (color online) The optimized structures of HHTTP(a) and TBPM(b) cluster models to represent the building units of COF-108. Red, pink, gray and white atoms represent O, B, C and H, respectively.

2.2 计算方法

本文所有计算都是在基于第一性原理计算的VASP模拟软件包下完成的^[20,21],分别使用广义梯度近似GGA (generalized gradient approximation) 中的PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 方法和投影缀加波PAW (projector augmented waves) 方法描述电子之间的交换关联函数^[22]和电子与原子核之间的相互作用^[23,24]. 为了避免相邻周期中团簇间的相互作用,团簇模型被放置在 $25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}^3$ 的晶胞中. Brillouin区格点取样采用MP (Monkhorst-Pack) 方案^[25],网格密度为 $2 \times 2 \times 2$. 为确保总能量达到很好地收敛,平面波截断能取500 eV. 采用依据Helleman-Feymann力的共轭梯度算法进行原子平衡位置的搜索,当每个原子上受力低于 0.03 eV/\AA 时弛豫结束. 使用CI-NEB (climbing image nudged elastic band) 方法^[26]来确定H原子从Pd₄团簇向基底迁移的迁移势垒和在基底表面扩散的扩散势垒,计算中所采用的初态和末态均为优化后的最佳构型,为了获得较平滑的势能曲线,初态和末态之间选取6个构像.

3 结果和讨论

3.1 Pd₄在HHTTP和TBPM团簇附近沉积的各种构型

为了研究Pd₄团簇是如何沉积在COF-108上的,我们考虑了三种可能的沉积构型,即Pd₄分别

以顶点、棱和面的形式与HHTP和TBPM团簇接触,并考虑了不同的沉积取向. Pd₄沉积在团簇上的束缚能为

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Pd}_4@cluster} \\ = E_{\text{cluster}} + E_{\text{Pd}_4} - E_{\text{Pd}_4@cluster}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 E_{cluster} , E_{Pd_4} 和 $E_{\text{Pd}_4@cluster}$ 分别为HHTP或TBPM团簇、Pd₄和Pd₄沉积在HHTP或TBPM团簇附近时的总能量.

对于HHTP团簇,我们考虑了Pd₄各种可能的沉积构型.点接触有两种构型:即一个Pd原子分别位于中央苯环(记为RI)和与B-O环相邻的苯环(记为RII)的中心,这两种构型分别标记为cfg11和cfg12.对于棱接触,根据Pd-Pd棱的不同取向,共考虑了8种构型:(i)Pd-Pd棱平行于C1-C2棱,记为cfg21;(ii)Pd-Pd棱平行于C1-C3棱,记为cfg22;(iii)Pd-Pd棱平行于C1-C4棱,记为cfg23;(iv)Pd-Pd棱平行于C4-C5棱,记为cfg24;(v)Pd-Pd棱平行于C5-C6棱,记为cfg25;(vi)Pd-Pd棱垂直于C1-C9,记为cfg26;(vii)Pd-Pd棱垂直于C4-C7,记为cfg27;(viii)Pd-Pd棱垂直于C1-C6,记为cfg28.面接触考虑了两种构型,即Pd₄团簇的一个面分别与RI和RII环平行,记为cfg31和cfg32.

对于以上所有构型,我们根据(1)式计算了HHTP团簇对Pd₄的束缚能,如表1所列.从表1中可以看出:1)点、棱和面接触对应的束缚能分别为0.51—0.53,0.90—0.99和1.27—1.29 eV,由

此可见,Pd原子与碳环接触的数目越多,束缚能越大,所以面接触时结构最稳定;2)当沉积构型相同时,不同沉积取向对应的束缚能差别不大,均小于0.1 eV,尤其是棱接触,很多构型优化后都趋于一致,这表明沉积取向对束缚能的影响不大,在后面的计算中我们将不再考虑沉积取向的影响.将cfg11, cfg25和cfg31分别作为点、棱和面接触的代表构型,重新标记为cfg1, cfg2和cfg3,如图2所示.

表1 Pd₄沉积在HHTP和TBPM团簇上不同构型的束缚能

Table 1. The binding energies of different configurations of Pd₄ deposited on HHTP and TBPM clusters.

构型	$\Delta E_{\text{Pd}_4@cluster}/\text{eV}$		构型	$\Delta E_{\text{Pd}_4@cluster}/\text{eV}$	
	HHTP	TBPM		HHTP	TBPM
cfg11	0.53	1.55	cfg25	0.90	1.87
cfg12	0.51	none	cfg26	0.94	1.81
cfg21	0.93	1.87	cfg27	0.97	1.89
cfg22	0.90	1.89	cfg28	0.93	1.83
cfg23	0.91	1.87	cfg31	1.29	1.96
cfg24	0.99	1.86	cfg32	1.27	none

我们也考虑了Pd₄在TBPM团簇中的不同构型和沉积取向,计算了不同构型上的束缚能(详见表1),并与HHTP团簇进行了对比.由于TBPM只有一类碳环,所以点和面接触都只有一种构型,

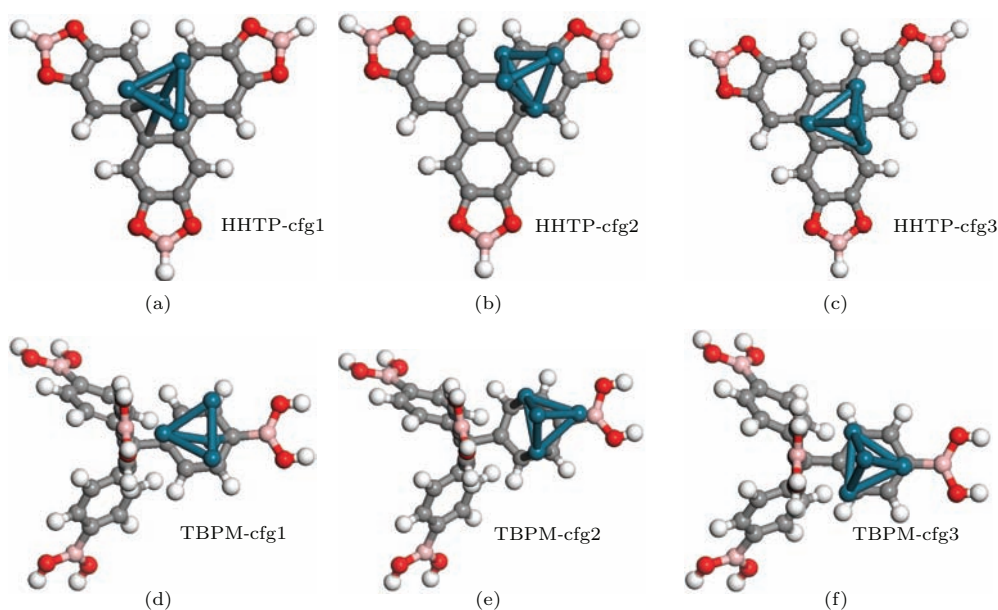


图2 (网刊彩色) 优化后的Pd₄团簇在COF-108上的沉积构型

Fig. 2. (color online) The optimized deposited configurations of Pd₄ on COF-108.

分别标记为 cfg1 和 cfg2; 对于棱接触, 根据 Pd-Pd 棱的不同取向, 我们考虑了 8 种构型, 分别标记为 cfg21-cfg28. 从表 1 中可知, TBPM 与 HHTP 对 Pd₄ 表现出两点相似之处: 1) Pd₄ 团簇与 TBPM 接触的数目越多, 束缚能越大, 面接触时最稳定, 具体而言, 点、棱和面接触构型的束缚能分别为 1.55, 1.81—1.89 和 1.96 eV; 2) 与 HHTP 相同, 棱接触时的沉积取向对束缚能的影响也不大, 于是将 cfg25 作为棱接触的代表构型, 重新标记为 cfg2, 见图 2.

不同的是, 对所有构型而言, TBPM 对 Pd₄ 团簇的束缚能均大于 HHTP 对 Pd₄ 团簇的束缚能, 这表明前者对 Pd₄ 团簇的束缚更强, 主要是因为前者是三维正四面体结构单元, 而后者是二维三角形结构单元, 所以前者有更多的 C 或 B 原子与 Pd 原子相互作用, 故对 Pd 原子的束缚也更强一些. 由此可得结论: Pd₄ 优先沉积在 TBPM 团簇附近, 而且更倾向于以面接触的方式.

3.2 H₂ 在 Pd₄@COF-108 中 Pd₄ 上的吸附和解离

在氢溢流过程中, H₂ 分子首先通过与 Pd₄ 催化剂的相互作用分解成 H 原子, 分布在 Pd₄ 催化剂的周围, 然后迁移到 COF-108 基底材料上, 并继续扩散到整个基底表面上. 所以氢溢流发生的条件是: 1) 吸附到 Pd₄ 团簇上的 H₂ 分子能够解离成 H 原子; 2) 解离的 H 原子能够克服足够低的能垒

从 Pd₄ 团簇迁移到 COF-108 上; 3) H 原子能够在 COF-108 表面进一步扩散.

首先我们考虑 H₂ 分子在 Pd₄ 上的吸附和解离过程. H₂ 分子在 Pd₄ 上的饱和吸附构型即为氢溢流的初态, 于是我们在 Pd₄ 团簇附近依次增加 H₂ 分子, 当分别增加到 8 个和 7 个 H₂ 分子时, Pd₄@HHTP 和 Pd₄@TBPM 中 Pd₄ 团簇达到饱和状态, 且此时完全以 H 原子的形式吸附在 Pd₄ 团簇上, 均吸附在 Pd 原子的顶位或桥位 (如图 3 所示), 这说明 H₂ 分子的解离过程是自动进行的, 这与文献 [27] 的结果是一致的, 满足氢溢流发生的条件 1).

Pd₄@substrate 饱和状态对 H₂ 分子的平均化学吸附能由下式确定:

$$\Delta E_{\text{ads}} = \frac{1}{n} (E_{\text{Pd}_4@substrate} + nE_{\text{H}_2} - E_{\text{Pd}_4@substrate+n\text{H}_2}), \quad (2)$$

其中 $E_{\text{Pd}_4@substrate}$, E_{H_2} 和 $E_{\text{Pd}_4@substrate+n\text{H}_2}$ 分别代表 Pd₄@substrate, 1 个 H₂ 分子和吸附有 n 个 H₂ 分子的 Pd₄@substrate 的总能量, n 为 Pd₄ 团簇上饱和吸附的 H₂ 分子的数目.

我们根据 (2) 式计算了 Pd₄@HHTP 和 Pd₄@TBPM 团簇的不同构型在饱和状态时 Pd₄ 对 H₂ 分子的平均化学吸附能, 列于表 2. 从表 2 可以看出: 1) 在 Pd₄@HHTP 和 Pd₄@TBPM 团簇中 Pd₄ 对 H₂ 分子的平均化学吸附能分别为 0.63—

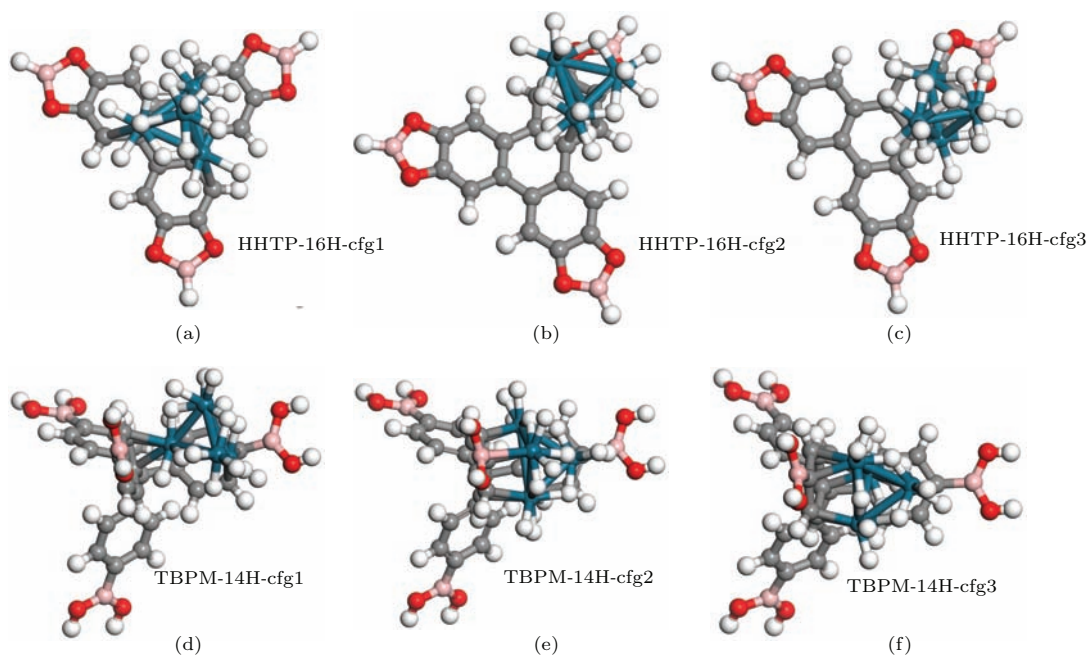


图 3 (网刊彩色) H₂ 分子在 Pd₄@COF-108 中 Pd₄ 上的饱和吸附构型

Fig. 3. (color online) The saturated adsorption configurations of H₂ on Pd₄ clusters of Pd₄@COF-108.

0.75 eV/H₂ 和 0.59—0.66 eV/H₂, 并且前者的吸附能大于后者, 这说明, Pd 原子与基底的相互作用越强, 相应地对 H 原子的相互作用就越弱; 2) 无论 Pd₄@HHTP 还是 Pd₄@TBPM 团簇, 相对于 cfg1 和 cfg2 构型来说, cfg3 构型的平均化学吸附能均最小, 这表明 Pd 原子与基底接触的数目越多, 其对 H 原子的束缚越小, 越有利于氢原子向基底迁移. 由此可知, 相对于 HHTP 团簇而言, TBPM 团簇更有利于 H 原子向基底迁移; 对于 Pd₄ 在基底团簇上的不同沉淀构型, 面接触构型更有利于 H 原子的迁移.

表 2 H₂ 分子在 Pd₄@COF-108 中 Pd₄ 上饱和和吸附时的平均化学吸附能

Table 2. The average adsorption energies of H₂ adsorbed on Pd₄ of Pd₄@COF-108 in a saturated level.

构型	$\Delta E_{\text{ads}}/\text{eV}/\text{H}_2$	
	HHTP	TBPM
cfg1	0.75	0.66
cfg2	0.68	0.61
cfg3	0.63	0.59

3.3 H 原子从 Pd₄ 向 HHTP 和 TBPM 团簇的迁移过程

H 原子如何迁移到基底表面以及迁移能垒是否足够低以能够在室温下获得快速反应动力学也是氢溢流过程的关键环节, 为此我们研究了 H 原子从 Pd₄ 向 COF-108 表面的迁移过程. H 原子在 Pd₄ 团簇的吸附位置可以分为顶位 (以 Pd—H 键形式吸附在 Pd 的顶部) 和桥位 (以 Pd—H—Pd 键形式吸附在 Pd—Pd 键上). 研究表明, 只有桥位的 H 原子能够迁移到基底表面上; 而处于顶位的 H 原子即使将其拖动到 HHTP 或 TBPM 团簇的表面上, 优化后仍将回到 Pd₄ 团簇上. 这主要是因为 Pd₄ 团簇对顶位 H 原子比对桥位 H 原子的作用要强, 所以前者不容易发生迁移 [19]. Wu 等 [28] 在研究 H 原子从 Pt₄ 团簇上向 B 掺杂石墨烯表面迁移时也发现了此现象.

由 3.2 节可知, 对于 Pd₄ 在基底上的不同沉积构型, 面接触构型更有利于 H 原子向基底迁移, 所以我们以 cfg3 构型为例, 使用 CI-NEB 过渡态搜索方法研究了 H 原子从 Pd₄ 团簇向 HHTP 和 TBPM 表面迁移的最低能量路径, 如图 4 所示, 对应的初

态、末态和过渡态均列在其中. 从图 4 可以看出, H 原子向 HHTP 和 TBPM 表面迁移的迁移势垒分别是 1.82 和 1.68 eV, 这说明相应的迁移过程为吸热反应. HHTP 和 TBPM 团簇的末态能量只比过渡态能量低 0.17 和 0.21 eV, 所以稳定性较差, 这表明迁移到基底表面的 H 原子还会沿着表面继续扩散, 从而使 H 原子分布在整个表面上. 当 Pd-Pd 桥位的 H 原子 (标记为 1) 迁移到基底表面后, 另一个位于顶位的 H 原子 (标记为 2) 会自动迁移到该桥位上, 从而使迁移过程可以持续进行, 满足 3.2 节中氢溢流发生的第 (2) 个条件.

从图 4 中还可以看出, H 原子从 Pd₄ 团簇向 TBPM 表面 B 原子上迁移的势垒比向 HHTP 表面 C 原子上迁移的势垒更低, 这表明前者的迁移过程更容易发生, 这与 3.2 节的讨论是一致的. 从 3.2 节我们得知, Pd₄@TBPM 团簇对 H 原子的束缚作用比 Pd₄@HHTP 团簇更弱, 所以 H 原子从 Pd₄ 上迁移时需要的能量就更低, 故迁移势垒更低.

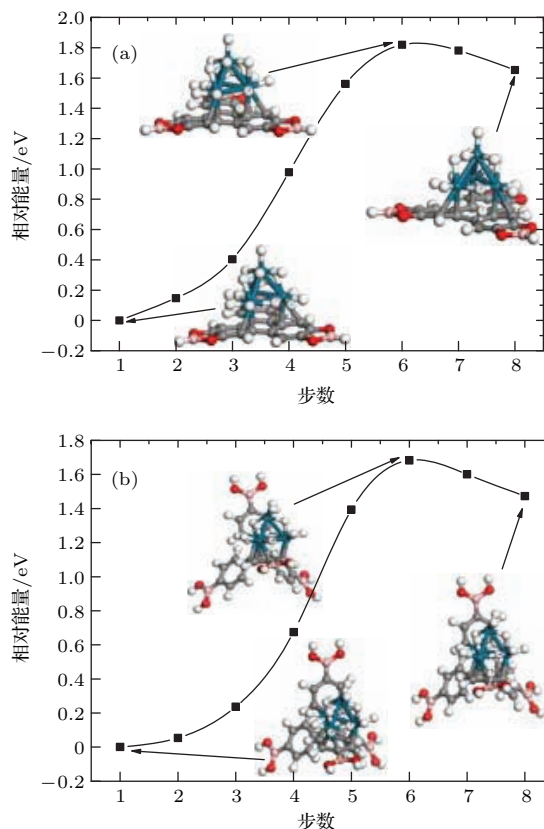


图 4 (网刊彩色) H 原子从 Pd₄ 团簇向 HHTP (a) 和 TBPM (b) 表面迁移的最小能量路径

Fig. 4. (color online) The minimum migration energy pathways of H atom from Pd₄ cluster toward HHTP (a) and TBPM (b) surfaces, respectively.

3.4 H原子在COF-108和Pd₄@COF-108表面的扩散过程

我们对比研究了在有Pd₄负载和未有Pd₄负载时H原子在COF-108基底表面的扩散过程, 获得了它们的最小扩散能量路径, 如图5所示. 从图5可以看出, 无Pd₄负载时, H原子从HHTP和TBPM表面的扩散能垒分别为1.17和0.95 eV, 如此高的扩散势垒不利于H原子在COF-108基底表面的扩散, 这表明H原子可以稳定地吸附在表面上, 只有在较高温度时扩散过程才有可能发生. 但是, 有Pd₄负载时, H原子从HHTP和TBPM表面的扩散能垒分别为0.56和0.18 eV, 和无Pd₄负载的情形相比, 扩散势垒明显降低, 这说明过渡金属Pd的存在, 使得H原子的扩散过程更容易发生. 从图5还可以看出, 无论是否有Pd₄负载在HHTP和TBPM表面上, H原子在TBPM表面的扩散能垒都比HHTP表面更低, 这说明H原子在TBPM

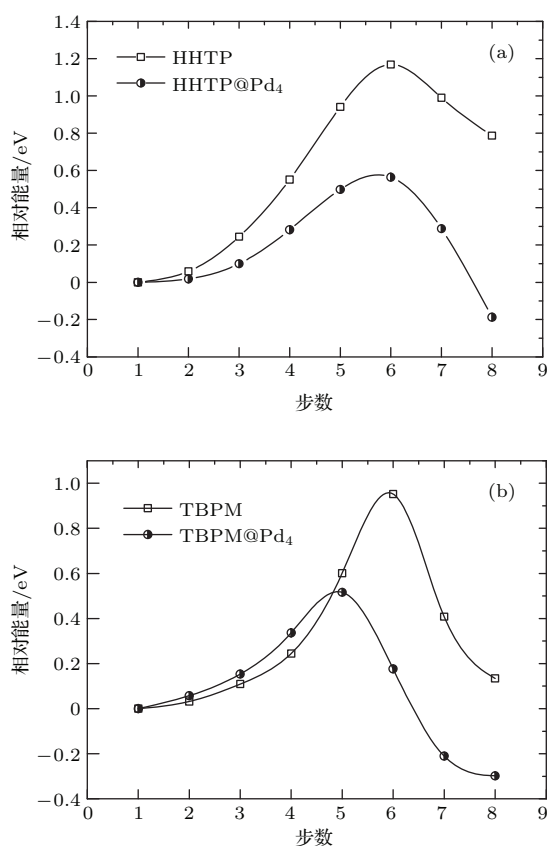


图5 H原子在COF-108表面扩散时的最小能量路径 (a) HHTP表面扩散路径沿着相邻的C-C方向; (b) TBPM表面扩散路径为B-C方向

Fig. 5. The minimum diffusion energy pathways of H atom along the COF-108 surface. Where the diffusion pathways are the adjacent C-C direction on HHTP (a) and B-C direction on TBPM (b), respectively.

表面的扩散过程更容易发生, 这与前面的讨论是一致的.

4 总结

本文使用DFT方法研究了H₂分子在Pd负载COF-108上的溢流机理, 模拟了H₂分子在HHTP和TBPM团簇中的整个氢溢流过程: H₂分子在Pd₄上的吸附和解离, H原子从Pd₄团簇向基底表面的迁移和在基底表面的扩散等过程. 研究结果表明: H₂分子在Pd₄团簇上的解离过程是自动进行的, 只有位于Pd₄团簇桥位上的H原子能够迁移到基底表面上; 尽管顶位上的H原子不能直接迁移到基底表面上, 但当桥位上的H原子迁移后, 它将自动迁移到该桥位上, 从而使迁移过程持续进行; 迁移过程为吸热反应, 且稳定性较差, 这说明H原子将在基底表面进一步扩散; 过渡金属Pd的引入可大大降低H原子在基底表面的扩散势垒, 使H原子在基底表面的扩散更容易进行. 和HHTP相比, TBPM对Pd₄的束缚作用更强, 使Pd₄对H原子的束缚更弱, 从而使H原子从Pd₄向TBPM的迁移势垒以及在TBPM表面的扩散势垒更低.

参考文献

- [1] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, O'Keeffe M, Matzger A J, Yaghi O M 2005 *Science* **310** 1166
- [2] Han S S, Furukawa H, Yaghi O M, Goddard III W A 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 11580
- [3] Klontzas E, Tylianakis E, Froudakis G E 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 9095
- [4] Furukawa H, Yaghi O M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 8875
- [5] Klontzas E, Tylianakis E, Froudakis G E 2010 *Nano. Lett.* **10** 452
- [6] Tylianakis E, Klontzas E, Froudakis G E 2011 *Nanoscale* **3** 856
- [7] Kim D, Jung D H, Kim K H, Guk H, Han S S, Choi K, Choi S H 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 1479
- [8] Liu X Y, He J, Yu J X, Li Z X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 067303
- [9] Lachawiec Jr A J, Qi G, Yang R T 2005 *Langmuir* **21** 11418
- [10] Lueking A, Yang R T 2002 *J. Catal.* **206** 165
- [11] Li Y W, Yang R T 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17175
- [12] Liu X Y, Li X F, Zhang L Y, Fan Z Q, Ma X K 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 146802 (in Chinese) [刘秀英, 李晓凤, 张丽英, 樊志琴, 马兴科 2012 物理学报 **61** 146802]
- [13] Li Y W, Yang R T 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 726
- [14] Li Y W, Yang R T 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 8136
- [15] Li Y W, Yang R T 2008 *AIChE* **54** 269

- [16] Suri M, Dornfeld M, Ganz E 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 174703
- [17] Ganz E, Dornfeld M 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 3661
- [18] Guo J H, Zhang H, Tang Y J, Cheng X L 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 2873
- [19] Zhou C G, Wu J P, Nie A H, Forrey R C, Tachibana A, Cheng H S 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12773
- [20] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [21] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [24] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [27] Psfogiannakis G M, Froudakis G E 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 14908
- [28] Wu H Y, Fan X F, Kuo J L, Deng W Q 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 9241

Density functional theory study of hydrogen spillover mechanism on Pd doped covalent organic frameworks COF-108*

Liu Xiu-Ying^{1)†} Li Xiao-Feng²⁾ Yu Jing-Xin¹⁾ Li Xiao-Dong¹⁾

1) (College of Science, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China)

2) (College of Physical and Electronic Information, Luoyang Normal University, Luoyang 471022, China)

(Received 23 April 2016; revised manuscript received 27 May 2016)

Abstract

Hydrogen storage remains one of the main challenges in the implementation of a hydrogen-based energy economy. Among various porous materials, hydrogen storage in covalent-organic frameworks (COFs) has attracted the most significant attention since they were first synthesized due to good stability, large surface area, porosity and extremely low density. Although COFs exhibit promising hydrogen storage properties at very low temperatures, their hydrogen storage capacity is not satisfactory at room temperature, which is too low to meet the uptake target set by US-DOE, thereby being unable to have practical applications. Remarkably, hydrogen spillover has been experimentally demonstrated as an effective approach to improving the hydrogen storage capacity on porous materials at ambient temperature. In some of the most promising results the metal-organic frameworks (MOFs) and COFs have been used as substrates. However, the structures of many COFs materials are quite complex and the experimental condition is difficult to control. Furthermore, the sample preparations for these hydrogen spillover experiments are also very difficult. Therefore, only COF-1 is used in experimental study of hydrogen spillover. Although some theoretical work has contributed to understanding the hydrogen spillover mechanism of COFs, many basic problems about hydrogen spillover have not been solved, which hinders its practical application to a large extent.

Based on the above reasons, the hydrogen spillover mechanism of Pd doped COF-108 is studied by using density functional theory method, which mainly includes the various deposited configurations of Pd₄ cluster on COF-108, the adsorption and dissociation of H₂ on Pd₄ cluster of Pd₄@COF-108, the migration of H atom from Pd₄ cluster toward the COF-108 and the diffusion of H atom on COF-108 surface. The results show as follows. 1) The larger the number of Pd atoms interacting with HHTP or TBPM cluster, the greater the binding energy of Pd₄ deposited on them is.

* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11304079, 11304140, 11404094, 11504088), the China National Scholarship Fund (Grant No. 201508410255), the Foundation for University Key Teachers from Henan Province of China and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Henan Province of China.

† Corresponding author. E-mail: liuxiuyingzx@126.com

Deposited configuration orientation has little effect on binding energy. The binding energies of all deposition configurations for TBPM cluster are larger than those for HHTP cluster, so Pd₄ cluster prefers to deposit on TBPM cluster with face-contact configuration. (2) H₂ molecules spontaneously dissociated into Pd₄ cluster, i.e., a barrierless H₂ dissociation process takes place, which meets the first condition required by hydrogen spillover. 3) Only H atom located at the bridge site may migrate to the substrate surface, and the migration process is an endothermic reaction and less stable, which indicates that H atoms will further diffuse on the substrate surface. Although H atoms located at the top site may not migrate directly to the substrate surface, it will automatically migrate to the bridge site after the H atom on the bridge site has migrated to the substrate surface, so the migration process may proceed continuously. (4) The introduction of transition metal Pd can greatly reduce the diffusion energy barrier of H atoms on substrate surface, which makes it easier for H atoms to diffuse on substrate. These results may help us understand the microscopic mechanism of hydrogen spillover influencing the properties of hydrogen storage on COFs and provide useful guidance for targeted preparing the COFs materials with excellent hydrogen storage properties experimentally.

Keywords: covalent organic frameworks, density functional theory, hydrogen spillover, hydrogen adsorption

PACS: 73.22.-f, 36.40.-c, 71.15.Mb

DOI: [10.7498/aps.65.157302](https://doi.org/10.7498/aps.65.157302)