

03;06

## Термическая десорбция водорода из графана

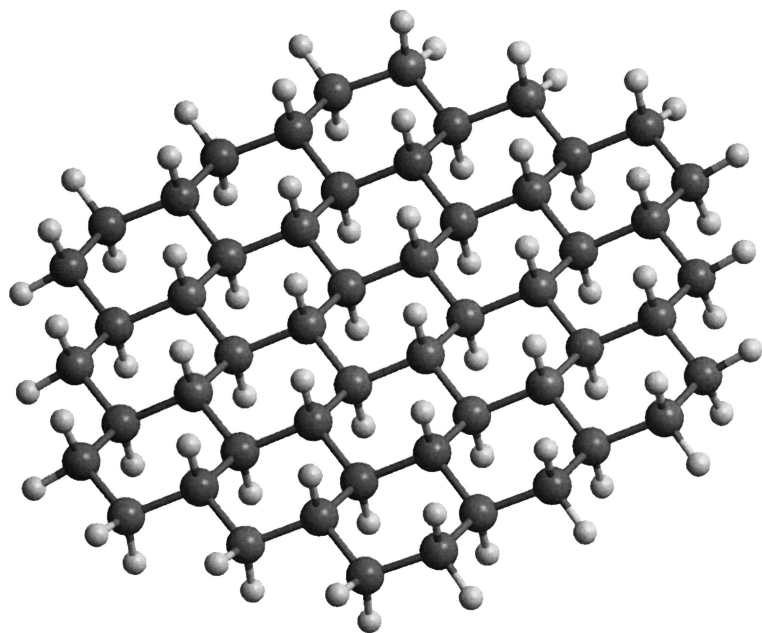
© Л.А. Опенов, А.И. Подливаев

Московский инженерно-физический институт  
(Государственный университет)  
E-mail: LAOpenov@mephi.ru

*В окончательной редакции 2 сентября 2009 г.*

Методом молекулярной динамики численно изучен процесс десорбции водорода из графана — монослоя графена, полностью насыщенного водородом с обеих сторон. Непосредственно рассчитаны температурные зависимости времени начала десорбции при различной степени покрытия графена водородом. Определены соответствующие значения энергий активации в формуле Аррениуса. Показано, что термическая устойчивость графана достаточно высокая для его использования в двумерной электронике даже при комнатной температуре. По этой же причине графан вряд ли можно всерьез рассматривать как перспективный аккумулятор водорода для топливных элементов.

Графен (graphene) — монослой из атомов углерода — привлекает к себе внимание как с фундаментальной (безмассовые дираковские фермионы), так и с практической (нанoeлектроника) точек зрения [1]. Большой интерес представляют исследования различных производных графена (например, нанолент [2]), в том числе полученных путем его химической модификации (полимерами, азотом, водородом и пр.). В работе [3] было теоретически предсказано существование графана (graphane) — монослоя графена, полностью насыщенного водородом с обеих сторон. Совсем недавно это предсказание подтверждено экспериментально [4]. Графан (в отличие от графена) является диэлектриком и, в принципе, может использоваться в нанoeлектронных устройствах наравне с графеном. Кроме того, большое относительное содержание водорода в графане (7.7 mass.%) не исключает его применения в водородной энергетике. При анализе возможности практического использования графана необходимо в первую очередь изучить его термическую устойчивость относительно десорбции водорода и определить соответствующий (зависящий от направления предполагаемого приме-



**Рис. 1.** Кластер  $C_{54}H_{72}$  — фрагмент графана. Большие и маленькие шарики — атомы углерода и водорода соответственно.

нения) диапазон допустимых рабочих температур. В настоящей работе представлены результаты численного моделирования такой десорбции методом молекулярной динамики.

Исходный образец графена мы моделировали 54-атомным фрагментом гексагонального углеродного монослоя, пассивированного по краям водородом с целью насытить „болтающиеся“ связи у  $sp$ -гибридизованных атомов углерода для ослабления эффектов конечных размеров. Фрагмент графана получается из него путем попеременного присоединения к каждому атому углерода одного атома водорода с той или иной стороны от плоскости исходного монослоя. В результате мы имеем изображенный на рис. 1 кластер  $C_{54}H_{72}$ , моделирующий графан. В этом кластере все атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии [4] (в отличие от  $sp^2$ -гибридизации в графене) и смещены

в поперечном направлении на  $0.2\text{--}0.3 \text{ \AA}$  — в зависимости от расположения атома относительно центра кластера. Длины связей C–H и C–C составляют 1.10 и  $1.50\text{--}1.53 \text{ \AA}$  в соответствии с [3]. Следует различать атомы водорода, использующиеся для пассивации (18 атомов) и атомы водорода, формирующие собственно графан (54 атома): первые присутствуют в модельных образцах и графена, и графана, а вторые — только в графене. В макроскопическом образце графена относительная доля первых стремится к нулю, а вторых — к единице.

Наша задача состояла в определении температурной зависимости времени, требуемого для отрыва одного из 54 формирующих графан атомов водорода от кластера  $C_{54}H_{72}$ , что соответствует десорбции  $1/54 \approx 2\%$  атомов водорода из макроскопического образца графана, т. е. формированию в последнем сравнительно большого (достаточного для существенного изменения электрических характеристик) количества дефектов. Для решения этой задачи мы использовали метод молекулярной динамики [5,6]. В начальный момент времени каждому атому сообщались случайные скорости и смещения так, чтобы импульс и момент импульса кластера были равны нулю. Затем вычислялись действующие на атомы силы. Классические уравнения движения Ньютона интегрировались численно с использованием алгоритма скоростей Верле (velocity Verlet method). Шаг по времени составлял  $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ . Полная энергия системы (сумма потенциальной и кинетической энергии) в процессе моделирования оставалась неизменной, что отвечает микроканоническому ансамблю (система не находится в состоянии теплового равновесия с окружением) [5,6]. При этом „динамическая“ температура  $T$  является мерой энергии относительного движения атомов и вычисляется по формуле [6]  $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2}k_B T(3n-6)$ , где  $\langle E_{kin} \rangle$  — усредненная по времени кинетическая энергия системы,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $n$  — число атомов в системе. Ранее такой подход позволил нам количественно объяснить экспериментальные данные по фрагментации фуллерена  $C_{60}$  [6].

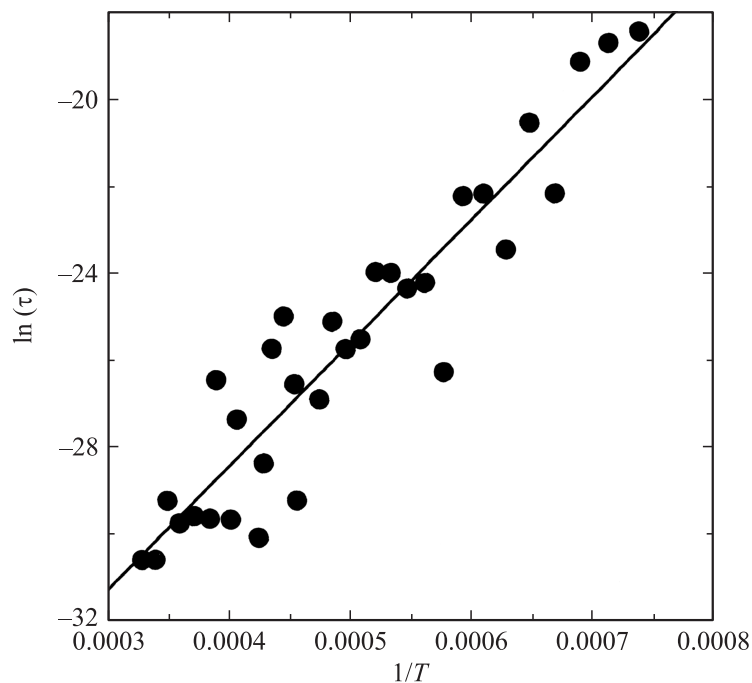
Важный вопрос заключается в том, каким способом на каждом шаге молекулярной динамики вычислять действующие на атомы силы. Фактически он сводится к расчету полной энергии системы как функции координат составляющих ее атомов. Использование для этой цели первопринципных (*ab initio*) методов требует очень больших затрат компьютерных ресурсов и поэтому позволяет изучить эволюцию системы из  $\sim 100$  атомов в течение весьма непродолжительного (недоста-

точного для набора необходимой статистики) времени  $\sim 10$  ps. По этой причине мы использовали для расчетов неортогональную модель сильной связи [7], которая представляет собой разумный компромисс между более строгими *ab initio* методами и чрезмерно упрощенными классическими потенциалами межатомного взаимодействия. Эта модель достаточно хорошо описывает как небольшие углеродные (например, фуллерены [7]) и углеводородные (например, кубан  $C_8H_8$  [8]) кластеры, так и макроскопические системы [7]. Мы полагаем, что метод молекулярной динамики в комбинации с потенциалом сильной связи позволяет получить достаточно адекватные данные о термической устойчивости графана, подобно тому как это было сделано в работе [8] для углеводородного кубана с использованием точно такого же подхода.

Мы исследовали эволюцию кластера  $C_{54}H_{72}$  до момента отрыва от него одного атома водорода в диапазоне температур  $T = 1300\text{--}3000$  К. Полученные результаты представлены на рис. 2. Видно, что при понижении температуры время десорбции  $\tau$  экспоненциально возрастает от  $\sim 0.1$  ps до  $\sim 10$  ns. Зависимость логарифма  $\tau$  от обратной температуры достаточно хорошо аппроксимируется прямой линией, что говорит о применимости к описанию десорбции водорода стандартной формулы Аррениуса

$$\tau^{-1}(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

с независимым (или слабо зависящим) от температуры частотным фактором  $A$  и энергией активации  $E_a$ , определяемой по углу наклона прямой на рис. 2. Статистический анализ результатов моделирования дает  $E_a = (2.46 \pm 0.17)$  eV и  $A = (2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ . Подстановка этих значений  $E_a$  и  $A$  в формулу (1) позволяет определить величину  $\tau$  при низких температурах, не доступных для „компьютерного эксперимента“ из-за чрезмерной длительности расчетов. При  $T = 300$  К величина  $\tau$  оказывается макроскопической ( $\sim 10^{24}$  s), что говорит о возможности использования графана в нанoeлектронных устройствах с комнатной рабочей температурой. Повышение температуры до 600 К приводит к уменьшению  $\tau$  до  $\sim 1000$  s. Наши результаты не противоречат экспериментальным данным работы [4], в которой для полной десорбции водорода из графана последний отжигали в атмосфере аргона при  $T = 700$  К в течение суток. Нужно, конечно, иметь в виду, что из-за экспоненциального вида зависимости (1) уточнение величины  $E_a$



**Рис. 2.** Зависимость логарифма времени десорбции  $\tau$  одного атома водорода из кластера  $C_{54}H_{72}$  (s) от обратной температуры  $T$  (K). Точки — результаты расчета. Сплошная линия — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов.

может привести к довольно существенному изменению  $\tau$ , поэтому приведенные выше значения  $\tau$  при различных температурах следует рассматривать как оценочные.

Детальный анализ эволюции кластера  $C_{54}H_{72}$  показал, что десорбция водорода из различных участков кластера происходит с примерно одинаковой вероятностью. Это согласуется с расчетами высот препятствующих десорбции энергетических барьеров  $U$ , которые мы определили путем исследования гиперповерхности потенциальной энергии кластера как функции координат составляющих его атомов (см. [9]). Величина  $U$  составляет 2.4 eV в центре кластера и увеличивается до 2.7 eV на его

периферии. Эти значения  $U$  близки к энергии активации  $E_a$ , что и следовало ожидать. Заметим, что два раза мы наблюдали десорбцию не атомарного водорода, а молекулы  $H_2$ .

С целью выяснения вопроса о зависимости скорости десорбции от степени покрытия графена водородом (графан соответствует полному покрытию: число „непассивирующих“ атомов водорода  $N_H$  равно числу атомов углерода  $N_C$ ) мы также рассчитали зависимость  $\tau$  от  $T$  для двух других „реперных точек“: при половинном покрытии ( $N_H = N_C/2$ , кластер  $C_{54}H_{45}$ ) и при наличии единственного „лишнего“ атома водорода ( $N_H = 1$ , кластер  $C_{54}H_{19}$ ). Значения  $E_a = (1.74 \pm 0.17)$  eV и  $E_a = (1.86 \pm 0.14)$  eV соответственно оказались меньше, чем для исходного фрагмента графана, что согласуется с более низкими барьерами, препятствующими десорбции,  $U = (1.2-1.9)$  eV (на периферии величина  $U$  больше) и соответствует общей тенденции понижения термодинамической устойчивости углеводородных соединений при уменьшении относительного содержания водорода [3]. Это говорит о том, что время полной десорбции водорода из графана определяется преимущественно временем начального этапа, на котором содержание водорода уменьшается на 1–10%.

Интересно, что при моделировании кластеров  $C_{54}H_{45}$  и  $C_{54}H_{19}$  мы неоднократно наблюдали разрушение углеродного каркаса задолго до акта десорбции. Это соответствует данным экспериментальной работы [4], авторы которой обнаружили, что повышение температуры отжига графана выше некоторой определенной величины приводит к повреждению графенового остова. Принимая во внимание 1) отсутствие такого эффекта в кластере  $C_{54}H_{72}$  и 2) увеличение скорости десорбции по мере уменьшения содержания водорода, можно порекомендовать проводить начальную стадию отжига при более высокой температуре, после чего несколько охлаждать образец.

В заключение обсудим кратко вопрос о возможности использования графана в топливных элементах автомобильных двигателей. Помимо выполняющихся для графана требований высокого содержания водорода ( $> 6$  mass.%) и устойчивости при комнатной температуре необходимым условием является также быстрая (в течение  $\sim 1$  s) и почти полная десорбция водорода при температуре не выше 400 K [10]. Как следует из полученных нами результатов, для графана это условие не выполняется. Причина, очевидно, заключается в прочных ковалентных связях C–H, которые, с одной стороны, обеспечивают высокую тер-

мическую устойчивость водорода, хемисорбированного на углеродных наноструктурах [10], а с другой — резко замедляют процесс десорбции. Таким образом, наиболее перспективным направлением практического применения графана нам видится наноэлектроника. В дальнейшем представляет интерес изучить эффект термоактивированной миграции атомов водорода через границу раздела графен/графан. Если окажется, что при не слишком низких температурах эта граница остается атомарно резкой, то можно попытаться изготовить наноэлектронные устройства различного типа путем селективной сорбции водорода на графене или графеновых нанолентах.

Работа выполнена в рамках реализации проекта ФЦН „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы (Государственный контракт № П416).

## Список литературы

- [1] Geim A.K., Novoselov K.S. // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 183.
- [2] Chen Z., Lin Y.-M., Rooks M.J., Avouris P. // *Physica E.* 2007. V. 40. P. 228.
- [3] Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 153 401.
- [4] Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. // *Science.* 2009. V. 323. P. 610.
- [5] Давыдов И.В., Подливаев А.И., Опенов Л.А. // *ФТТ.* 2005. Т. 47. С. 751.
- [6] Опенов Л.А., Подливаев А.И. // *Письма в ЖЭТФ.* 2006. Т. 84. С. 73.
- [7] Maslov M.M., Podlivaev A.I., Openov L.A. // *Phys. Lett. A.* 2009. V. 373. P. 1653.
- [8] Маслов М.М., Лобанов Д.А., Подливаев А.И., Опенов Л.А. // *ФТТ.* 2009. Т. 51. С. 609.
- [9] Подливаев А.И., Опенов Л.А. // *Письма в ЖЭТФ.* 2005. Т. 81. С. 656.
- [10] Li J., Furuta T., Goto H., Ohashi T., Fujiwara Y., Yip S. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 2376.