

08,12

## Регулярная хемосорбция водорода на ахиральных одностенных углеродных нанотрубках

© Д.А. Богданова, С.В. Булярский

Ульяновский государственный университет,  
Ульяновск, Россия

E-mail: bogdanovaDA8@gmail.com

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2015 г.)

С помощью квантово-химического полуэмпирического метода AM1 исследована регулярная водородная хемосорбция на ахиральных одностенных углеродных нанотрубках. Установлено, что регулярная водородная хемосорбция сильно деформирует нанотрубки, в ряде случаев приводя к устойчивым призматическим модификациям. Найдена зависимость энергии адсорбции от плотности водородного покрытия. Предложена методика определения энергии адсорбции по анализу спектров термостимулированной десорбции.

### Введение

Огромная часть исследований по водородной адсорбции на углеродных нанотрубках (УНТ) связана с перспективой их использования в качестве „контейнеров“ для хранения водородного топлива. Существующие в настоящее время технологии (металлогидридная, криогенно-жидкостная или в виде сжатого газа) неудовлетворительны по многим пунктам, активированный уголь же не дает нужной весовой емкости запасенного газа [1]. Хранение водорода на УНТ — это безопасный и экономически выгодный способ, так как огромная удельная площадь поверхности УНТ, достигающая нескольких сотен  $m^2/g$ , должна обеспечивать большие емкости водородного накопления. Существует множество теоретических и экспериментальных исследований, посвященных накоплению водорода в УНТ-образцах, однако их данные весьма противоречивы и сильно варьируются в зависимости от чистоты и структуры УНТ-образцов, а также метода внедрения в них водорода. Преимущественно низкие проценты емкости накопления водорода в УНТ отвечают физической адсорбции, которая при сравнительной легкости реализации имеет и ряд недостатков: невысокие весовые емкости и возможность утечек уже при комнатной температуре. При более сложной реализации и извлечении адатомов, хемосорбция на УНТ как способ хранения водорода имеет ощутимые преимущества: длительное хранения без утечек при нормальной температуре окружающей среды и значительно более высокие весовые емкости. Возможность стабильной хемосорбции на индивидуальной одностенной УНТ (ОУНТ) экспериментально подтверждена в работах [2–7].

### 1. Результаты квантово-химического моделирования и их анализ

В данной работе мы рассматриваем регулярную (вдоль оси нанотрубки) водородную хемосорбцию на

единичных ахиральных ОУНТ. Квантово-химическое моделирование проводится с помощью полуэмпирического метода AM1. Для исследования были выбраны ОУНТ типов „зигзаг“ и „кресло“ длиной 5 единичных циклов вдоль оси нанотрубки. Результаты моделирования показали, что парная (на соседних углеродных атомах) хемосорбция атомов водорода энергетически более выгодна, чем единичная. Кроме того, при адсорбции более чем одной пары атомов Н на единичную ячейку трубки, при одинаковой плотности покрытия наиболее энергетически выгоден тип (узор) покрытия, отвечающий максимальной симметрии системы.

На рис. 1 в качестве примера представлены оптимизированные (наиболее энергетически выгодные) геометрии для хемосорбции водорода на внешней поверхности нанотрубки (4.4) для различных плотностей водородного покрытия  $\theta$  (плотность покрытия — здесь и далее — отношение числа адатомов водорода на элементарную ячейку,  $N_H$ , к числу атомов углерода в элементарной ячейке,  $N_C$  ( $\theta = \frac{N_H}{N_C}$ )). Видно, что регулярная хемосорбция сильно деформирует нанотрубку и в ряде случаев имеют место призматические модификации последней.

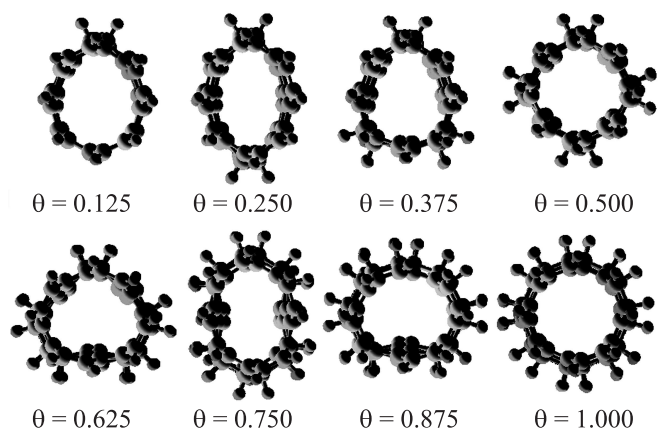
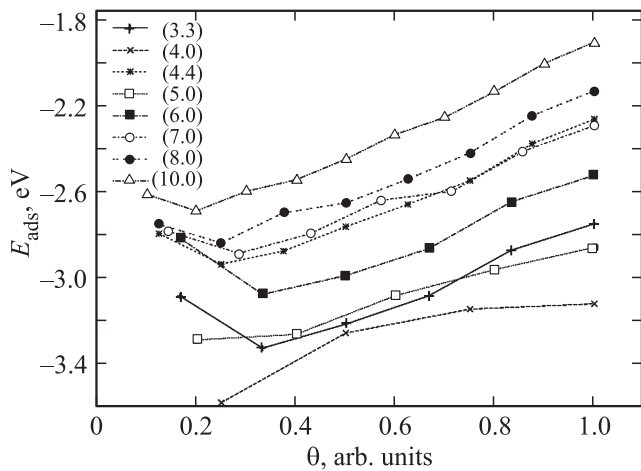


Рис. 1. Оптимизированные геометрии нанотрубки (4.4) для различных плотностей внешнего водородного покрытия ( $\theta$ ).



**Рис. 2.** Зависимость энергии хемосорбции от плотности внешнего водородного покрытия для нанотрубок различной хиральности,  $(n, m)$  — индексы хиральности.

Для всех рассмотренных ОУНТ существует устойчивая конформация при полном внешнем водородном покрытии ( $\theta = 1$ ). При этом весовая емкость запасенного в ОУНТ водорода составляет порядка 8.3 wt.%, что превышает минимальный предел, установленный для промышленного использования — 6–7 wt.%. Водородная хемосорбция на внутренней поверхности ОУНТ дает стабильные конформации только для ахиральных нанотрубок с диаметром больше 0.54 nm. Кроме того, существует ограничение на максимальное количество хемосорбированного на внутренней поверхности ОУНТ водорода, связанное с взаимным отталкиванием адатомов водорода.

На рис. 2 представлена зависимость рассчитанной энергии адсорбции от величины водородного покрытия для внешней хемосорбции на различных ОУНТ. Энергия адсорбции рассчитывалась по формуле

$$E_{\text{ads}} \left[ E_{\text{tot}}(\text{tube} + N_{\text{H}}\text{H}) - E_{\text{tot}}(\text{tube}) - N_{\text{H}}E(\text{H}) \right] / N_{\text{H}}, \quad (1)$$

где  $N_{\text{H}}$  — общее число адсорбированных атомов H,

$E_{\text{tot}}(\text{tube} + N_{\text{H}}\text{H})$  — полная энергия системы „трубка +  $N_{\text{H}}$  адсорбированных атомов H“,

$E_{\text{tot}}(\text{tube})$  — полная энергия чистой трубки,

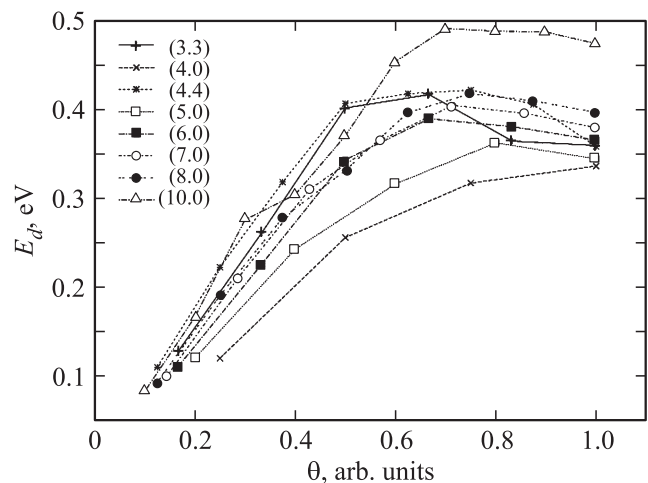
$E_{\text{tot}}(\text{H})$  — энергия одного атома H.

$E_{\text{tot}}(\text{tube} + N_{\text{H}}\text{H})$  и  $E_{\text{tot}}(\text{tube})$  берутся в полностью оптимизированной геометрии.

Анализируя графики рис. 2, можно сделать следующие выводы. Во-первых, тип ОУНТ („кресло“ или „зигзаг“) не влияет на характер зависимости энергии адсорбции от покрытия. Во-вторых, в целом, чем больше диаметр нанотрубки, тем ниже энергия адсорбции. Объяснить это можно большей кривизной поверхности при малых диаметрах ОУНТ, что ведет к более сильному связыванию водорода на трубке. Наконец, для самых узких

трубок, (4.0) и (5.0), энергия адсорбции непрерывно возрастает с ростом покрытия, а у трубок большого диаметра монотонное возрастание нарушается минимумом в области небольших покрытий. Объяснить подобное поведение можно исходя из следующих соображений. Энергия адсорбции адатома на поверхности нанотрубки включает в себя три вклада: изменение энергии за счет  $sp^2-sp^3$ -регибридизации электронных оболочек, взаимное отталкивание адатомов водорода и энергия растяжения углеродного каркаса нанотрубки. С увеличением водородного покрытия происходит следующее. Во-первых, растет число  $sp^3$ -гибридизированных орбиталей, что уменьшает энергию адсорбции. Во-вторых, трубка все сильнее деформируется, растет энергия растяжения, что увеличивает энергию адсорбции. В-третьих, расстояния между адсорбированными H атомами становятся меньше, а их отталкивание сильнее, что тоже увеличивает энергию адсорбции. Для трубок (3.3), (6.0), (4.4), (7.0), (8.0) и (10.0) при увеличении покрытия первоначально энергия адсорбции уменьшается, т. е. преобладает фактор, связанный с  $sp^2-sp^3$ -регибридизацией. При дальнейшем увеличении  $\theta$  на первый план начинают выходить факторы, связанные с отталкиванием атомов водорода и деформацией трубки, и энергия адсорбции увеличивается. Для ОУНТ (4.0) и (5.0), чей диаметр очень мал, деформация и отталкивание адатомов велики уже при малых плотностях покрытия, что приводит к отсутствию минимума на их адсорбционных кривых. Для хемосорбции водорода на внутренней поверхности ОУНТ наблюдаются те же закономерности, но энергии адсорбции для различных нанотрубок варьируются от 0.1 до 1.1 eV.

Как было показано выше, хемосорбированный водород сильно деформирует углеродную нанотрубку. На рис. 3 приведена зависимость энергии деформации от плотности внешнего водородного покрытия для различных



**Рис. 3.** Зависимость энергии деформации от плотности внешнего водородного покрытия для нанотрубок различной хиральности,  $(n, m)$  — индексы хиральности.

ОУНТ. Энергия деформации рассчитывалась по формуле

$$E_d = E_{\text{tot}}(\text{strained tube without H}) - E_{\text{tot}}(\text{tube}), \quad (2)$$

где  $E_{\text{tot}}(\text{tube})$  — полная энергия чистой трубки,

$E_{\text{tot}}(\text{strained tube without H})$  — полная энергия чистой трубки в геометрии, деформированной водородной адсорбцией.  $E_{\text{tot}}(\text{tube})$  берется в полностью оптимизированной геометрии. Далее в таблицах и на графиках  $E_d$  приводится в расчете на один атом С.

Видно, что в целом с ростом плотности покрытия энергия деформации увеличивается. Однако, в области высоких  $\theta$  наблюдается „завал“ кривых для всех нанотрубок, кроме ОУНТ (4.0). Объясняется это тем, что адсорбированный на внешней поверхности водород растягивает и деформирует трубку тем сильнее, чем больше адатомов присоединено. Однако, важный вклад вносит и симметрия конфигурации. При  $\theta = 1$  водород равномерно покрывает всю поверхность трубки, что приводит к круговой форме ее поперечного сечения и меньшим напряжениям. Для случая внутренней хемосорбции энергия деформации растет с увеличением плотности покрытия для всех рассматриваемых ОУНТ и составляет 0.1–0.45 eV.

## 2. Анализ спектров термостимулированной десорбции и сопоставление экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов

Один из способов, позволяющих установить энергетические характеристики адсорбции — исследование спектров термостимулированной десорбции (TDS-спектров). Теория, предлагающая методику анализа TDS-спектров, путем разделения сложных кинетических процессов на составляющие, была предложена в работе [8].

Если эксперимент по десорбции газов проводится в высоком вакууме при непрерывной откачке, то давление адсорбированного газа (концентрация молекул) вне пределов нанотрубки стремится к нулю. В этом случае нет необходимости учитывать обратные захваты десорбированных молекул. Десорбция водорода наблюдается при достаточно высоких температурах. В этом случае концентрации электронов и дырок близки к собственным, достаточно высоки и можно считать, что при каждом акте адсорбции равновесие в электронно-дырочной подсистеме успевает устанавливаться. Тогда, уравнение для десорбции принимает вид

$$\frac{dN_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{dt} = -v_{\text{Hi}}^{\text{C}} N_{\text{Hi}}^{\text{C}} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right). \quad (3)$$

Десорбцию с каждого места можно рассматривать независимо. Поэтому в уравнении (3) достаточно исследовать процесс десорбции с одного типа мест.

Перед началом процесса десорбции образцы насыщались водородом при определенной температуре и давлении газа. После достижения равновесия образцы нагреваются с постоянной скоростью, например:  $\beta = 0.25 \text{ Ks}^{-1}$ . В этом случае температура образцов изменяется линейно со временем:  $T = T_0 + \beta t$ .  $T_0$  — температура начала нагрева. Как правило, она выбирается за долго до начала десорбции. В процессе нагрева тем или иным способом фиксируется количество десорбирующегося вещества. Таким образом, наблюдается термостимулированная десорбция вещества из нанотрубки. Для описания этого процесса в формуле (2) необходимо от аргумента  $t$  (время) перейти к  $T$  (температура). Делая замену переменных, приходим к дифференциальному уравнению

$$\frac{dN_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{N_{\text{Hi}}^{\text{C}}} = -\frac{v_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{\beta} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right) dT, \quad (4)$$

где  $\beta$  — скорость нагрева образца,

$N_{\text{Hi}}^{\text{C}}$  — концентрация водорода в определенном состоянии,

$v_{\text{Hi}}^{\text{C}}$  — кинетический коэффициент процесса десорбции,  $g_i$  — энергия связи соответствующего состояния

Решение данного уравнения имеет вид

$$N_{\text{Hi}}^{\text{C}} = N_{\text{Hi}0}^{\text{C}} \exp\left[-\frac{v_{\text{Hi}}^{\text{C}} T}{\beta} E_2\left(\frac{g_i}{kT}\right)\right], \quad (5)$$

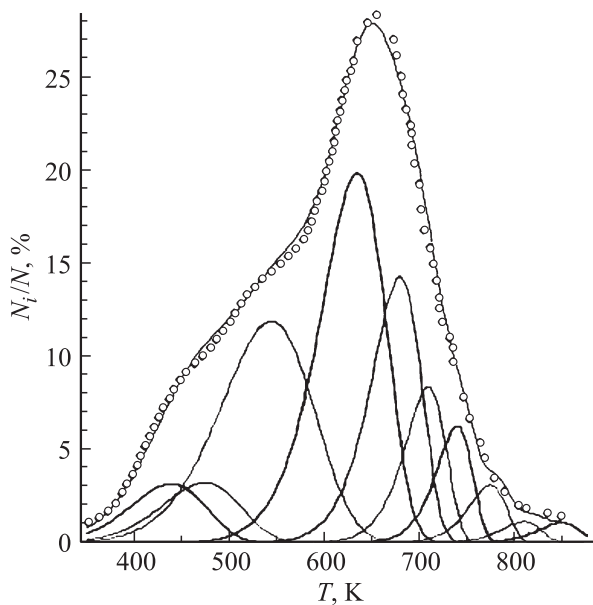
где  $E_2\left(\frac{g_i}{kT}\right)$  — интегральная показательная функция второго порядка.

Уравнение (5) позволяет находить кинетические коэффициенты:  $g_i$  — энергию связи молекулы и  $v_{\text{Hi}}^{\text{C}}$  — вероятность десорбции. Это делается путем сопоставления аналитического выражения с экспериментальными результатами. Однако на практике удобнее воспользоваться производной по температуре от концентрации десорбированных газов, которая для одиночного процесса имеет вид кривой с максимумом, а для суперпозиции процессов — кривой с несколькими максимумами, число которых равно числу независимых процессов десорбции. Производная для суперпозиции нескольких процессов имеет вид:

$$\sum_{i=1}^m \frac{dN_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{dT} = -\sum_{i=1}^m \frac{v_{\text{Hi}}^{\text{C}} N_{\text{Hi}0}^{\text{C}}}{\beta} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right) \times \exp\left[-\frac{v_{\text{Hi}}^{\text{C}} T}{\beta} E_2\left(\frac{g_i}{kT}\right)\right]. \quad (6)$$

Легко видеть, что когда вероятность десорбции молекулы становится сравнима с временем наблюдения, то производная достигает максимума. Вероятность десорбции при температуре максимума с систематической погрешностью порядка  $k^2 T^2 / (g_i)^2$  равна

$$v_{\text{Hi}}^{\text{C}} = \frac{\beta g_i}{k T_m^2} \exp\left(\frac{g_i}{k T_m}\right). \quad (7)$$



**Рис. 4.** Разделение спектра термостимулированной десорбции из [9] (точки) на составляющие по формуле (8). (По оси ординат — относительная концентрация десорбированного водорода в %, по оси абсцисс — абсолютная температура в К).

Подставляя (5) в (6) и, пользуясь аппроксимацией интегральной показательной функции, получаем уравнение

$$dN = \sum_{i=1}^m \frac{g_i}{kT_{mi}} N_{Hi}^C Z \exp \left[ -\frac{T^2}{T_m^2} \left( 1 - \frac{2g_i}{kT_{mi}} \right) Z \right],$$

где

$$Z = \exp \left[ \frac{g_i}{k} \left( \frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (8)$$

Формула (8) позволяет разделить экспериментальную кривую на составляющие, так как она содержит в качестве подгоночных параметров только энергии связи, максимум амплитуды пика можно определить по экспериментальным результатам. Анализ водородного TDS-спектра, полученного в экспериментальной работе [9], приведен на рис. 4. Полученные в ходе анализа характеристики центров десорбции представлены в таблице. Энергия связи варьируется от 0.4 до 2.6 эВ, что соответствует хемосорбции и согласуется с нашими квантово-химическими расчетами.

Параметры разделения спектра термостимулированной десорбции, соответствующие рис. 4

Параметр	<i>i</i>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T_{mi}$ , К	395	430	500	590	635	665	695	730	765	805
$g_i$ , эВ	0.4	0.45	0.5	1.0	1.5	2	2.5	2.6	2.7	2.8
$\frac{N_i}{N}$ , %	3.1	3.1	11.9	19.9	14.4	8.5	6.2	3.2	1.1	1.1

### 3. Выводы

Подводя итоги квантово-химического компьютерного моделирования хемосорбции водорода на единичной ахиральной ОУНТ, можно сделать следующие выводы.

1. Хемосорбция на внешней поверхности нанотрубки энергетически более выгодна, чем адсорбция на ее внутренней поверхности.

2. Возможна устойчивая конфигурация системы „нанотрубка + адсорбированный водород“ при полном однослойном внешнем покрытии. Количество адатомов водорода, хемосорбированных на внутренней поверхности трубки ограничено и зависит от ее диаметра.

3. График зависимости энергии адсорбции от плотности водородного покрытия имеет характерный минимум, связанный с преобладанием различных факторов: регидрилизацией, деформацией и взаимоотталкиванием адатомов.

4. Энергия деформации нанотрубки в целом увеличивается с увеличением водородного покрытия, но имеет место небольшое уменьшение энергии деформации при полном внешнем покрытии, связанное с высокой симметрией данного состояния.

### Список литературы

- [1] R.O. Loutfy, A. Moravsky, A. Franco, E. Veksler. Perspectives of Fullerene Nanotechnology / Ed. by E. Ösawa. Springer, Berlin (2002). 327 p.
- [2] G. Buchs, A.V. Krashennnikov, P. Ruffieux, P. Gröning, A.S. Foster, R.M. Nieminen, O. Gröning. New J. Phys. **9**, 8, 275 (2007).
- [3] A. Allouche, Y. Ferro, T. Angot, C. Thomas, J.-M. Layet. J. Chem. Phys. **123**, 12, 124 701 (2005).
- [4] L. Hornekaer, E. Rauls, Z. Sljivancanin, W. Xu, R. Otero, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher. Phys. Rev. Lett. **97**, 18, 186 102 (2006).
- [5] G. Chiarello, E. Maccallini, R.G. Agostino, T. Caruso, V. Formoso, L. Papagno, E. Colavita, L. Petaccia, R. Larciprete, S. Lizzit, A. Goldoni. Phys. Rev. B **69**, 15, 153 409 (2004).
- [6] A. Nilsson. Nanoengineering of Hybrid Carbon Nanotube-Metal Nanocluster Composite Materials for Hydrogen Storage. Stanford University GCEP Technical Report (2006).
- [7] A. Nikitin, H. Ogasawara, D. Mann, R. Denecke, Z. Zhang, H. Dai, K. Cho, A. Nilsson. Phys. Rev. Lett. **95**, 225 507 (2005).
- [8] С.В. Булярский, А.С. Басаев. ЖТФ **79**, 11, 50 (2009).
- [9] A.C. Dillon, T. Gennett, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben. In: Proc. of the 1999 U.S. DOE Hydrogen, Program Review. Lakewood, Colorado (1999). V. II. P. 422–438. NREL Report N CP-570-32269.