

12,18

Атомная структура энергетически устойчивых композитов углеродные нанотрубки/графен

© О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков, Д.С. Шмыгин

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

E-mail: graphene@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2014 г.

В окончательной редакции 14 ноября 2014 г.)

Исследовано атомное строение энергетически устойчивых композитов на основе углеродных нанотрубок и графена. Энергетическая устойчивость определялась по изменению полной энергии исследуемой системы. Установлено влияние геометрических параметров нанотрубки на устойчивость минимального структурного звена композита. Наибольшей устойчивостью будет обладать структурная конфигурация композита с нанотрубкой armchair диаметром 12.12 Å и длиной 18.44 Å. Показано, что с увеличением числа звеньев в композите его энергетическая устойчивость будет возрастать.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-01-31429, 14-01-31508), Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.1155.2014/К) и Президентской стипендии 2013–2016 гг. (проект № СП-2302.2013.1).

Введение

Актуальной задачей современного материаловедения является создание композитных материалов с уникальными свойствами для разработки на их основе многофункциональных наноустройств. В последние годы появились работы, посвященные синтезу углеродных композитов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и графена [1–4]. Одним из последних достижений в области синтеза таких композитов является технология их выращивания на частицах катализатора с использованием метода дугового разряда [1]. Уникальные возможности современного экспериментального оборудования позволяют создавать композиты разнообразной конфигурации: трубками разной длины, диаметра, киральности и т. д. [3].

Для широкого внедрения углеродных композитов в различные производственные сферы необходимо исследовать их свойства. В настоящее время для изучения свойств композитов используются как экспериментальные методики, так и прогностическое моделирование. В существующих работах по данной теме рассматриваются различные типы композитов, отличающихся конфигурацией структурных элементов и способом их соединения [4–9]. Доказано, что эти структуры характеризуются высокими теплопроводящими [6] и эмиссионными свойствами [10,11], что обуславливает перспективы их использования в качестве элементной базы наноустройств и других прикладных сферах. В частности, данный композитный материал может успешно применяться для хранения атомарного водорода, в качестве фильтра воды [4,13] и суперконденсаторов [14,15].

Для расширения границ применения нанокompозитов УНТ-графен необходимо подобрать конфигурацию композитов таким образом, чтобы повысить устойчивость структур, необходимую, в частности, для уменьшения

энергетических затрат в процессе синтеза композита. Ранее исследования по выявлению зависимости энергетической устойчивости композитов УНТ-графен от геометрии их структурных элементов не проводились. Нами обнаружена лишь одна работа, содержащая результаты теоретического исследования влияния способа соединения графенового листа и нанотрубки на энергетическую устойчивость композита на примере его элементарной ячейки [5].

Целью данной работы является теоретическое исследование влияния геометрических параметров композитов УНТ-графен на их энергетическую устойчивость с помощью молекулярно-механического метода, базирующегося на потенциале REBO. В качестве геометрических параметров были рассмотрены длина и диаметр нанотрубок, а также расстояние между нанотрубками в композите.

Метод исследования

Исследование энергетической устойчивости композита на основе нанотрубки и графена проводилось с помощью эмпирического метода, базирующегося на потенциале Бреннера. В рамках данного подхода полная энергия E_{tot} системы представляется суммой трех слагаемых [16]:

$$E_{\text{tot}} = E_b + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdW}}. \quad (1)$$

Для описания взаимодействий атома с номером i и его окружения топологическую сетку в окрестности выбранного атома удобно разбить на три группы, каждая из которых определяется одним из потенциалов, входящих в выражение (1). Первая группа образована атомами, связанными с i -м химическими связями, вторая группа — атомами, образующими химические связи с атомами первой группы, третья — всеми остальными атомами.

Первое слагаемое E_b представляет собой потенциал Бреннера, характеризующий энергию химически взаимодействующих атомов [17]:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nat} \left(\sum_{j(\neq i)} (V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij})) \right), \quad (2)$$

где $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ представляют парные потенциалы отталкивания и притяжения между атомами первой группы по отношению к i -му, определяемые химическими типами атомов и расстоянием между ними r_{ij} ; i, j — номера атомов, Nat — количество атомов; индекс j пробегает все номера атомов первой группы в окружении i -ого атома. B_{ij} — многочастичный терм, корректирующий энергию взаимодействия пары атомов $i-j$ с учетом специфики взаимодействия σ - и π -электронных облаков.

Слагаемое E_{tors} в (1) представляет энергию торсионного взаимодействия на связи $i-j$, которая определяется величиной угла между двумя гранями, общим ребром которых является связь $i-j$. Таким образом, этот потенциал рассчитывается с учетом атомов первой и второй групп по отношению к i -му. Выражение для энергии E_{tors} можно записать в виде [17]

$$E^{tors} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nat} \left(\sum_{j \neq i} \left(\sum_{k \neq i, j} \left(\sum_{l \neq i, j, k} V_{tors}(\omega_{ijkl}) \right) \right) \right), \quad (3)$$

где торсионный потенциал $V_{tors}(\omega_{ijkl})$ является функцией линейного двугранного угла ω_{ijkl} , построенного на базе атомов i, j, k, l с ребром на связи $i-j$ (k и l — атомы первой группы по отношению к атомам с номерами i и j соответственно):

$$V_{tors}(\omega) = t \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega}{2} \right) - \frac{1}{10} \right]. \quad (4)$$

Здесь t — высота вращательного барьера, которая задается индивидуально для данного типа структуры (для связи типа углерод-углерод $t = 0.3079$ eV [17]).

Терм E_{vdw} (1) описывает ван-дер-ваальсовое взаимодействие несвязанных атомов:

$$E_{vdw} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nat} \left(\sum_{j(\neq i)} V_{vdw}(r_{ij}) \right). \quad (5)$$

Для расчета энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия i -ого атома с атомами третьей группы использовался потенциал Морзе [18]:

$$V_{Morse}(r_{ij}) = D_e \left((1 - \exp(-\beta(r_{ij} - r_e)))^2 - 1 \right) + E_r \exp(-\beta' r_{ij}), \quad (6)$$

где D_e — равновесная энергия связи для данного типа взаимодействующих атомов, r_e — равновесное

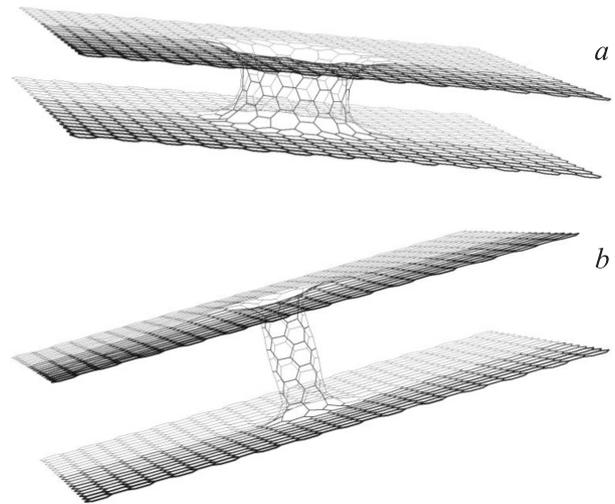


Рис. 1. Минимальное структурное звено композита УНТ-графен: a — диаметр нанотрубки 12.12 Å; b — диаметр нанотрубки 5.24 Å.

расстояние между атомами, E_r — энергия, представляющая межъядерное отталкивание, β и β' — величины, обратные характерным межатомным расстояниям для взаимодействующих атомов (для углеродных структур, подобных графиту, $D_e = 0.0065$ eV, $E_r = 0.00694$ eV, $r_e = 0.405$ nm, $\beta = 10$ nm⁻¹, $\beta' = 40$ nm⁻¹ [19]).

Энергетическая устойчивость композитов на основе УНТ и графена

Отправной точкой исследования энергетической устойчивости композитов на основе УНТ и графена стал поиск структурной конфигурации композитного образования, в котором взаимодействие между составными элементами характеризовалось минимальной энергией. Объектом исследования являлась структура, образованная двумя графеновыми листами длиной 53.96 Å и шириной 46.74 Å, между которыми перпендикулярно графеновой плоскости располагалась углеродная нанотрубка armchair. Тип киральности нанотрубок armchair был выбран исходя из того, что, согласно экспериментальным данным [20], нанотрубки такой киральности обладают высокими проводящими свойствами, а значит, построенный на их основе композит будет являться перспективным материалом для применения в нанoeлектронике. Длина и диаметр трубки варьировались в пределах от 5 до 22 Å и от 5 до 12 Å соответственно, с целью выявления наиболее оптимальной с энергетической точки зрения геометрии будущего композита. Описанная конфигурация является минимальным структурным звеном, из которого в дальнейшем будут строиться многослойные композиты, содержащие N таких звеньев. При построении модели исследуемого композита открытая с обоих концов нанотрубка присо-

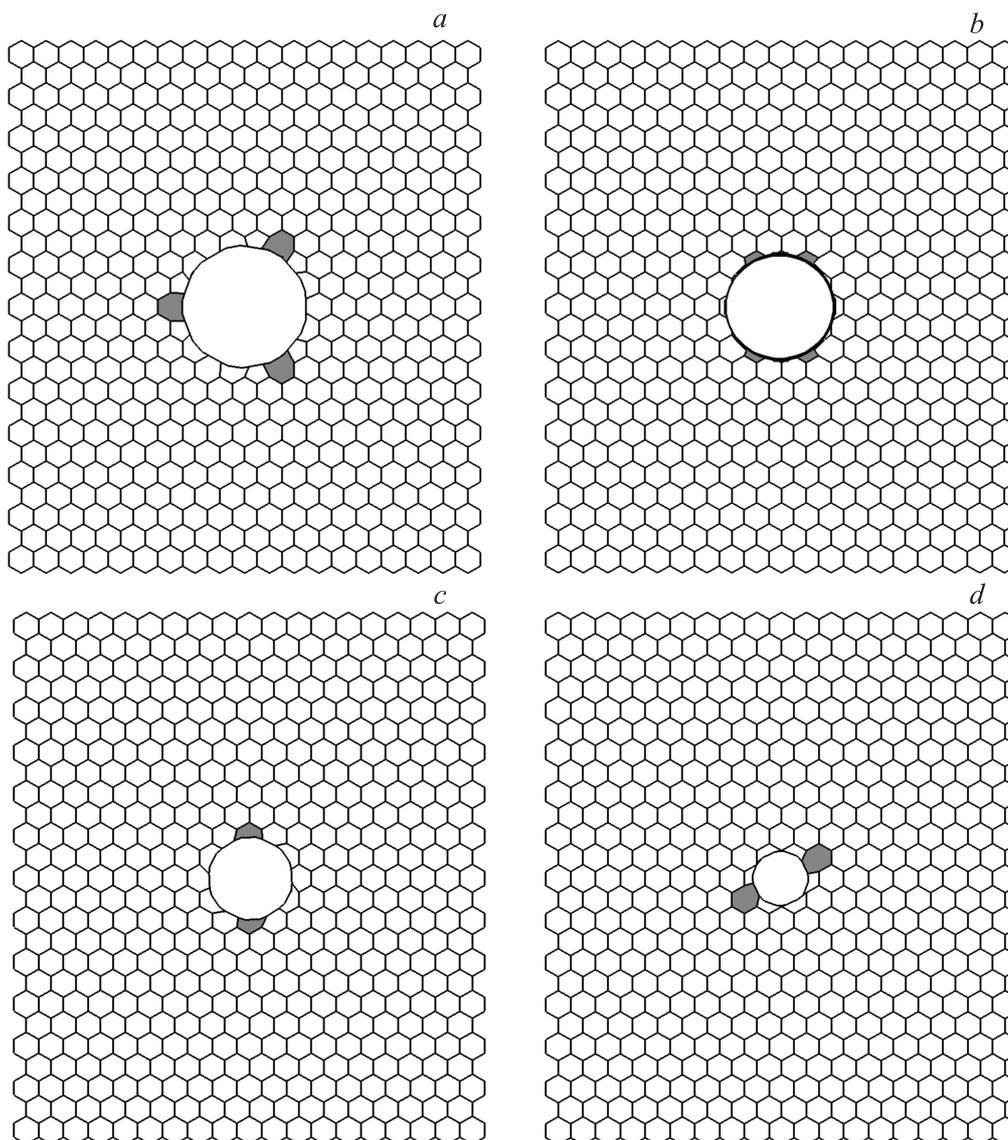


Рис. 2. Структурные модели композитов УНТ-графен, различающиеся диаметром трубок d и числом дефектов атомного каркаса n : a — трубка $d = 12.12 \text{ \AA}$; $n = 3$; b — $d = 10.76 \text{ \AA}$; $n = 4$; c — $d = 8.01 \text{ \AA}$; $n = 2$; d — $d = 5.24 \text{ \AA}$; $n = 2$.

единалась ковалентными связями к графеновому слою, в котором было вырезано отверстие, соответствующее диаметру присоединяемой трубки (рис. 1). Такой способ соединения трубки и графена был выбран на основе результатов прогностического моделирования и данных сканирующей просвечивающей электронной микроскопии [4]. Формирование композитной структуры из нанотрубки и графена сопровождалось возникновением дефектов атомного каркаса в виде двух и более семиугольников, симметричным образом располагающихся вблизи области соединения составных частей композита. Наличие симметрии в расположении дефектов является обязательным условием формирования композита на основе нанотрубки и графена, доказанным экспериментально [4]. На рис. 2 представлены рассматриваемые в данной работе структурные модели композитов, со-

держащие в атомном каркасе дефект в виде семиугольников.

Энергетическую устойчивость композита будем характеризовать изменением полной энергии исследуемой системы E , определяемой формулой

$$E(\text{eV/atom}) = (E_{\text{st}} - E_{\text{gr}} - E_{\text{tube}})/N_{\text{atom}}, \quad (7)$$

где E_{st} — энергия композита, E_{gr} — суммарная энергия частей графена, из которых состоит композит, E_{tube} — суммарная энергия нанотрубок, из которых состоит композит, N_{atom} — количество атомов в композите. Структура композита конфигурировалась таким образом, чтобы полная энергия композита по абсолютной величине была меньше таковой для индивидуальной трубки и графена. Для этого в выбранном диапазоне значений варьировались длина и диаметр присоединяемой трубки. На рис. 3

представлены графики зависимости изменения полной энергии композитов от длины нанотрубок различного диаметра.

Из представленных на графике данных видно, что присоединение к графеновому листу любой из рассматриваемой в данной работе трубок приводит к формированию энергетически устойчивой композитной структуры. Варьирование длиной нанотрубок не вызывает существенного изменения энергетической устойчивости композита, однако, увеличение нанотрубок в диаметре позволяет получать структуры с наиболее выгодной по энергии конфигурацией. Наибольшей энергетической устойчивостью обладают композиты, в состав которых входит нанотрубка диаметром 12.12 Å и длиной 18.44 Å.

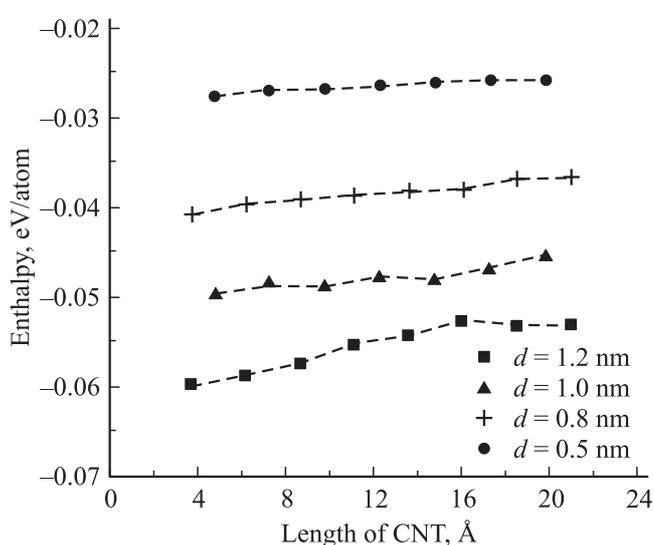


Рис. 3. Зависимость изменения полной структуры композита от длины и диаметра нанотрубок.

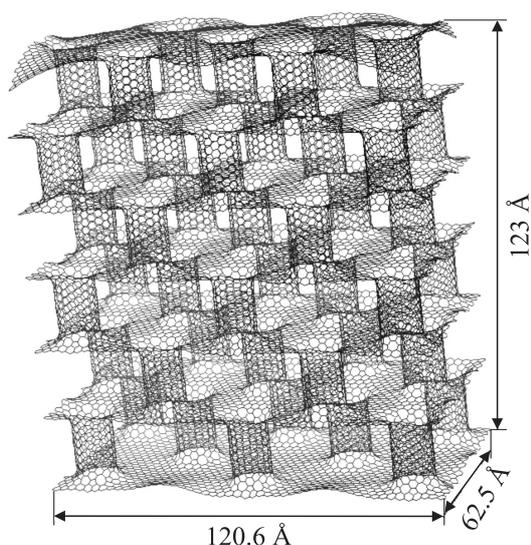


Рис. 4. Оптимизированная структура композита, образованного из УНТ длиной 18.449 Å и диаметром 12.12 Å при интервале между нанотрубками 37.05 Å.

Изменение полной энергии многослойного композита в зависимости от расстояния между нанотрубками в композите

Расстояние между трубками, Å	E , eV/atom
37.09	-0.45
42.01	-0.43
46.93	-0.41
51.85	-0.4
56.77	-0.39

Определив оптимальную геометрию углеродной нанотрубки для формирования энергетически устойчивого соединения трубки и графена, нами было проведено исследование устойчивости многослойного композитного материала. Для построения многослойного композита использовалось структурное звено, состоящее из двух графеновых листов длиной 29.62 Å и шириной 20.82 Å и присоединенной к ним нанотрубки armchair с определенной на предыдущем этапе исследования оптимальной геометрией. Ключевым моментом при формировании многослойной композитной архитектуры являлось выявление оптимальной периодичности расположения нанотрубок между графеновыми слоями. Для решения поставленной задачи нами проведена серия расчетов изменения полной энергии композита в соответствии с формулой (7). Расстояния между нанотрубками в композите варьировались в диапазоне от 37 до 57 Å. Указанный диапазон значений задавался исходя из общей протяженности графенового листа. Следует отметить, что трубки располагались на графене в шахматном порядке, поскольку ранее экспериментально и теоретически было доказано, что конфигурация с попеременным чередованием расположения нанотрубок позволяет достичь высоких значений теплопроводности [6]. Полученные в результате расчетов данные представлены в таблице.

Анализ представленных в таблице данных показал, что с увеличением расстояния между нанотрубками энергетическая устойчивость композита возрастает, однако порядок величины энергии остается неизменным. Сравнение с результатами исследований энергетической устойчивости минимального структурного звена композита и многослойной композитной структуры показало, что многослойная архитектура композита дает выигрыш по энергии в десятки раз, а значит, характеризуется большей энергетической устойчивостью.

Атомная структура наиболее энергетически устойчивого композита из нанотрубок и графена представлена на рис. 4. Результаты численного моделирования показали, что в процессе формирования композита графеновая поверхность приобретает дугообразный характер, причем направление изгиба графенового слоя определяется расположением на нем нанотрубок.

Выводы

В работе представлены результаты теоретического исследования энергетической устойчивости композита на основе углеродных нанотрубок и графена. На примере минимального структурного звена композитного образования показано, что используемый в данной работе способ сшивки графенового листа и нанотрубок с образованием симметричных дефектов атомного каркаса позволяет получать энергетически устойчивые структурные фрагменты. Для придания исследуемой структуре наибольшей энергетической устойчивости определенным образом подбиралась конфигурация присоединяемой нанотрубки. Установлено, что такой конфигурации отвечает нанотрубка armchair диаметром 12.12 Å и длиной 18.44 Å.

Результаты численного моделирования показали, что построенная с помощью минимального структурного звена многослойная композитная структура также характеризуется высокой энергетической устойчивостью. Установлено, что многослойная архитектура дает выигрыш по энергии в десятки раз больше, чем ее минимальный структурный элемент. Добиться улучшения энергетической устойчивости композита можно путем увеличения расстояния между нанотрубками, располагающимися на графеновом листе.

Список литературы

- [1] Y. Wu, T. Zhang, F. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, Y. Huang, Y. Liu, Y. Chen. *Nano Energy* **1**, 820 (2012).
- [2] D. Kondo, S. Sato, Y. Awano. *Applied Physics Express* **1**, 074 003 (2008).
- [3] S.D. Seo, I.S. Hwang, S.H. Lee, H.W. Shim, D.W. Kim. *Ceram. Int.* **38**, 3017 (2012).
- [4] Y. Zhu, L. Li, C. Zhang, G. Casillas, Z. Sun, Z. Yan, G. Ruan, Z. Peng, A.R.O. Raji, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour. *Nature Commun.* **3**, 1 (2012).
- [5] E. Pop, V. Varshney, A.K. Roy. *Mater. Res. Soc.* **37**, 1273 (2012).
- [6] J. Gong, P. Yang. *RSC Adv.* **4**, 19622 (2014).
- [7] J.H. Deng, F.J. Wang, L. Cheng, B. Yu, G.Z. Li, X.G. Hou, D.J. Li, G.A. Cheng. *Mater. Lett.* **124**, 15 (2014).
- [8] Л.А. Чернозатонский, Е.Ф. Шека, А.А. Аргюх. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 412 (2009).
- [9] Y. Wu, T. Zhang, F. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, Y. Huang, Y. Liu, Y. Chen. *Nano Energy* **1**, 820 (2012).
- [10] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.C. Qin. *PCCP* **13**, 17 615 (2011).
- [11] S.D. Seo, I.S. Hwang, S.H. Lee, H.W. Shim, D.W. Kim. *Ceram. Int.* **38**, 3017 (2012).
- [12] G.K. Dimitrakakis, E. Tylianakis, G.E. Froudakis. *Nano Lett.* **8**, 3166 (2008).
- [13] V. Varshney, S.S. Patnaik, A.K. Roy, G. Froudakis, B.L. Farmer. *ACS Nano* **4**, 1153 (2010).
- [14] J. Lin, C. Zhang, Z. Yan, Y. Zhu, Z. Peng, R.H. Hauge, D. Natelson, J.M. Tour. *Nano Lett.* **13**, 72 (2013).
- [15] A.V. Eletskii, G.S. Bocharov. *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 034 013 (2009).
- [16] D.W. Brenner. *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
- [17] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison. *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
- [18] Yang Wang, D. Tomanek, G.F. Bertsh. *Phys. Rev. B* **44**, 6562 (1991).
- [19] R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu. *C.R. Physique.* **4**, 993 (2003).
- [20] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. World Scientific Publ. London (1998). P. 259.