

08,12

## Моделирование химической адсорбции водорода углеродными нанотрубками

© Д.А. Богданова, С.В. Булярский

Ульяновский государственный университет,  
Ульяновск, Россия

E-mail: woodraf@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 17 июля 2012 г.)

Методами квантово-химического компьютерного моделирования изучена водородная хемосорбция на одностенной углеродной нанотрубке (6,6). Рассмотрены различные варианты водородного покрытия трубки и выявлена зависимость энергии адсорбции и энергии деформации трубки от плотности покрытия. Кроме того, рассматривалась адсорбция как на внешней, так и на внутренней поверхности стенки нанотрубки. Установлено также, что некоторые адсорбционные конформации являются нестабильными, что приводит к разрушению нанотрубки.

### 1. Введение

Разветвленная удельная поверхность углеродных нанотрубок (УНТ), достигающая сотен квадратных метров на грамм, определяет их высокую сорбционную способность [1,2]. Она обеспечивает возможность адсорбции больших количеств инертных газов, водорода, металлов, воды и т. д. [3,4]. В связи с этим возникают проблемы максимальной сорбционной способности, устойчивости системы адсорбент-адсорбат, вопрос об энергии связи адсорбируемых атомов в различных положениях и др. Удобным объектом для исследования этих непростых процессов является водород. Адсорбция этого элемента имеет прикладное значение в связи с созданием хранилищ водорода и поэтому исследовалась многими учеными [5–10]. При этом накопилось достаточно много противоречий, разрешение которых позволит лучше понять физическую картину адсорбции углеродными нанотрубками.

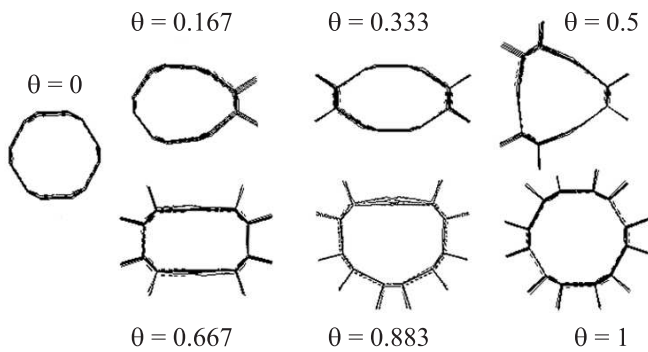
Обращает на себя внимание существенный разброс экспериментальных данных по максимальной сорбционной способности: от 5 wt.% у Дилона [5] до 20% у Чена [10]. Это наводит на мысль о существенной роли структуры трубок, условий их заполнения, а также неэквивалентности различных мест присоединения адсорбата. Результаты большинства существующих на данный момент экспериментальных исследований указывают на то, что в основном имеет место физическая адсорбция водорода. При этом молекулярный водород адсорбируется преимущественно на внешних поверхностях УНТ (межтрубочные каналы, внешняя поверхность образца). Однако с ростом диаметра трубки и плотности водородного покрытия растет и заселенность внутренних центров [11]. При этом было обнаружено, что при высокой плотности внутреннего покрытия из-за отталкивания атомов водорода нанотрубка может быть разорвана [12]. Имеются эксперименты, указывающие на хемосорбцию водорода [13], особенно при высоком давлении [9] и электрхимическом накоплении [14].

Для лучшего понимания процессов адсорбции в настоящей работе проводится квантово-химическое моделирование адсорбции водорода системой УНТ, обладающих идеализированными параметрами: прямые нанотрубки одинаковой хиральности и диаметра без дефектов и примесей. Проводится сопоставление результатов моделирования с экспериментами.

### 2. Результаты квантово-химического моделирования

В настоящей работе методами квантово-химического компьютерного моделирования исследовалась химическая адсорбция водорода одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) типа armchair (6,6). Для нахождения энергий адсорбции, деформации и оптимизации геометрии системы использовались полуэмпирические методы MNDO/AM1. Моделируемая трубка включала 72 атома углерода, что соответствует трем элементарным ячейкам по 24 атома вдоль ее оси. Радиус исследуемой УНТ составляет 4.43 Å. Для всех дальнейших исследований концы трубки (и ее диаметр у концов) были зафиксированы, что имитирует бесконечную нанотрубку, закрепленную на подложке.

Результаты предшествующих исследований показали, что атомы водорода адсорбируются парами [15,16] в одной элементарной ячейке нанотрубки. Поэтому при расчетах рассматривались именно случаи парной адсорбции атомов водорода при различном покрытии ОУНТ. Как показали результаты предварительного моделирования, адсорбция водорода с высокой симметрией расположения атомов является энергетически более выгодной. Поэтому при одинаковой степени покрытия предпочтение отдавалось симметричному расположению атомов водорода. Расчет проводился для ОУНТ с хиральностью (6,6). Были рассмотрены случаи адсорбции 2, 4, 6, 8, 10 и 12 атомов водорода на каждые 12 атомов углеродной нанотрубки. Степень покрытия определялась



**Рис. 1.** Сечение нанотрубки (6,6) для различных степеней внешнего водородного покрытия.  $\theta = N_H/N_C$ .

как отношение числа адсорбированных атомов водорода ( $N_H$ ) к числу атомов углерода в одной элементарной ячейке ( $N_C$ ):  $\theta = N_H/N_C$ . Моделировалась адсорбция как на внешней, так и на внутренней поверхности ОУНТ. Энергии адсорбции и деформации были рассчитаны по формулам

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{tot}}^{(1)} - E_{\text{tot}}^{(2)} - N_H E_H) / N_H, \quad (1)$$

$$E_s = E_{\text{tot}}^{(3)} - E_{\text{tot}}^{(2)}, \quad (2)$$

где  $N_H$  — общее число адсорбированных атомов водорода,  $E_{\text{tot}}^{(1)}$  — полная энергия системы „трубка +  $N_H$  адсорбированных атомов водорода“,  $E_{\text{tot}}^{(2)}$  — полная энергия чистой трубки,  $E_H$  — энергия одного атома водорода,  $E_{\text{tot}}^{(3)}$  — полная энергия чистой трубки в геометрии, деформированной водородной адсорбцией. Энергии  $E_{\text{tot}}^{(1)}$  и  $E_{\text{tot}}^{(2)}$  берутся в полностью оптимизированной геометрии. Далее  $E_s$  приводится в расчете на один атом углерода.

Рассчитанные энергии связи и деформации приведены в таблице. Расчеты показали, что при адсорбции в результате взаимодействия атомов водорода нанотрубка деформируется. На рис. 1 приведены сечения ОУНТ при различной степени покрытия водородом внешней поверхности. Видно, что форма сечения зависит от степени покрытия и может существенно отличаться от круглой. Аналогичные результаты получены и для адсорбции на внутренней поверхности трубки.

Отметим, что если энергия адсорбции (см. таблицу) имеет отрицательное значение, то это указывает на стабильность данной системы. При адсорбции на внешней поверхности нанотрубки система является устойчивой при любой степени покрытия, тогда как при внутренней адсорбции стабильными являются только конфигурации с покрытием  $\theta = 0.167$  (1Н), 0.333 (2Н) и 0.5 (3Н). Все варианты с более плотным водородным покрытием внутренней поверхности ОУНТ имели положительные энергии адсорбции и являлись неустойчивыми. Это может быть объяснено достаточно малым диаметром нанотрубки (6,6). При высокой плотности накопления водорода внутри ее атомы водорода находятся на близком расстоянии друг от друга. С определенного момента ( $\theta > 0.5$

в наших расчетах) начинает играть существенную роль взаимное отталкивание атомов водорода, что приводит к увеличению энергии системы трубка-адсорбат.

Энергия адсорбции на внешней поверхности трубки включает три составляющие: изменение энергии за счет перехода от  $sp^2$ - к  $sp^3$ -гибридизации электронных оболочек, взаимодействие (отталкивание) адсорбированных атомов водорода между собой и энергия растяжения (деформации) углеродного каркаса трубки. С увеличением водородного покрытия происходит следующее. Во-первых, растет число  $sp^3$ -гибридизированных орбиталей, что уменьшает энергию адсорбции. Во-вторых (исключая случай полного покрытия), трубка все сильнее деформируется, растет энергия растяжения, что увеличивает энергию адсорбции. В-третьих, расстояния между адсорбированными атомами Н становятся меньше, а их отталкивание сильнее, что тоже увеличивает энергию адсорбции. При увеличении покрытия от 0 до 0.333 энергия адсорбции уменьшается, т.е. преобладает фактор, связанный с  $sp^3$ -гибридизацией, а деформация и отталкивание атомов водорода играют незначительную роль. При дальнейшем увеличении количества водорода ( $\theta > 0.333$ ) на первый план начинают выходить факторы, связанные с отталкиванием атомов водорода и деформацией трубки, и энергия адсорбции увеличивается.

Адсорбция внутри трубки энергетически менее выгодна, чем на ее внешней поверхности. В случае  $\theta = 0.167$  энергия адсорбции на внешней поверхности на 2.50 eV меньше, чем на внутренней, в случае  $\theta = 0.333$  — на 2.49 eV, а в случае  $\theta = 0.5$  — на 2.33 eV. Это может быть связано с тем, что небольшое пространство внутри трубки приводит к довольно большому отталкиванию водородных атомов уже при не очень плотном покрытии. И уже при внутреннем покрытии  $\theta > 0.5$  система трубка-адсорбат становится неустойчивой, водород „разрывает“ нанотрубку.

В таблице также приведены энергии деформации в зависимости от степени покрытия ОУНТ. Видно, что для внешней адсорбции с ростом степени покрытия энергия деформации вначале растет, но начиная с  $\theta > 0.667$  она падает и становится ниже, чем для степени покрытия  $\theta = 0.5$ . Этот факт можно объяснить с помощью рис. 1.

Энергии адсорбции и деформации для устойчивых конформаций ( $E_{\text{ads}}$  — энергия адсорбции,  $E_s$  — энергия деформации в расчете на один атом С,  $\theta$  — степень покрытия)

Внешняя адсорбция			Внутренняя адсорбция		
$\theta$	$E_{\text{ads}}$ , eV	$E_s$ , eV	$\theta$	$E_{\text{ads}}$ , eV	$E_s$ , eV
0.167	-3.085	0.129	0.167	-0.586	0.113
0.333	-3.327	0.261	0.333	-0.836	0.185
0.5	-3.216	0.401	0.5	-0.883	0.367
0.667	-3.084	0.416	0.667		
0.833	-2.872	0.364	0.833		
1	-2.749	0.359	1		

Как видно, адсорбированный на внешней поверхности трубки водород растягивает и деформирует трубку тем сильнее, чем его больше. Максимально деформированная трубка наблюдается при  $\theta = 0.667$ . При большем покрытии деформация трубки уменьшается, а при  $\theta = 1$  водород равномерно покрывает всю поверхность трубки и равномерно же ее растягивает, сечение трубки остается почти круглым, как у чистой ОУНТ, и энергия деформации меньше, чем у покрытий с меньшей симметрией.

Результаты моделирования, приведенного выше, находятся в согласии с расчетами других авторов, выполненными подобными методами. В работе [12] проводилось моделирование адсорбции атомарного водорода на ОУНТ (3,3) и (5,5). Авторы установили, что полное внешнее покрытие трубок стабильно, тогда как полное внутреннее покрытие разрушает трубку, что находится в согласии с нашими исследованиями для нанотрубок (6,6). Полученные в [12] данные по энергии деформации (5,5) сходны с нашими по порядку величины и общему характеру зависимости, однако в них не наблюдается уменьшения энергии деформации при полном внешнем покрытии, которое мы объяснили выше. Кроме того, максимальная энергия деформации для (5,5) составляет примерно 0.9 eV, тогда как у нас для (6,6) не превышает 0.6 eV. Последнее может объясняться тем, что трубка (5,5) имеет меньший радиус и сильнее деформируется при адсорбции, чем рассмотренная нами трубка (6,6). Зависимость энергии адсорбции (для внешней адсорбции) от покрытия в [12] имеет для (3,3) и (5,5) вид, подобный полученному нами для (6,6), с тем же характерным минимумом при небольшом покрытии. О возможности разрушения трубок (6,6) при определенном рисунке внешнего покрытия (при двух атомах Н, адсорбированных на одном углеродном слое) сообщается в [17]. Имеются данные, показывающие „сращивание“ нанотрубок при повышенной температуре в атмосфере атомарного водорода, что свидетельствует о том, что в некоторых случаях хемосорбция водорода разрывает связи С–С трубок [18]. В [17] энергия адсорбции пары атомов водорода на внешней поверхности ОУНТ равна 3 eV, что находится в хорошем согласии с нашими данными (3.085 eV). Однако для полного покрытия данные расходятся. Во-первых, в отличие от авторов [17] мы получили, что полное внутреннее покрытие нестабильно, что согласуется с данными [12]. Во-вторых, конфигурация с полным внешним покрытием в нашем случае более стабильна в силу более низкой энергии адсорбции.

### 3. Сопоставление квантово-химических расчетов с результатами эксперимента

К сожалению, эксперименты по адсорбции водорода проводились только на многослойных углеродных нанотрубках (МУНТ), тем не менее сопоставление с ними

в определенной степени полезно. Для сопоставления были выбраны результаты термодесорбции водорода, выполненные на МУНТ, полученных CVD-методом и подвергнутых перед адсорбцией водорода отжигу при температуре 2200°C в течение 0.5 h [13]. Такой отжиг позволяет удалить продукты синтеза, загрязняющие нанотрубку, что повышает степень достоверности анализа результатов адсорбции.

Приведенные выше результаты моделирования показывают, что десорбция должна происходить из состояний с различающейся энергией связи. Поэтому в работе проанализирована кинетика десорбции водорода и предложен метод разделения сложных кинетических процессов на составляющие.

Эксперимент по десорбции газов проводится в высоком вакууме при непрерывной откачке [13], поэтому 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

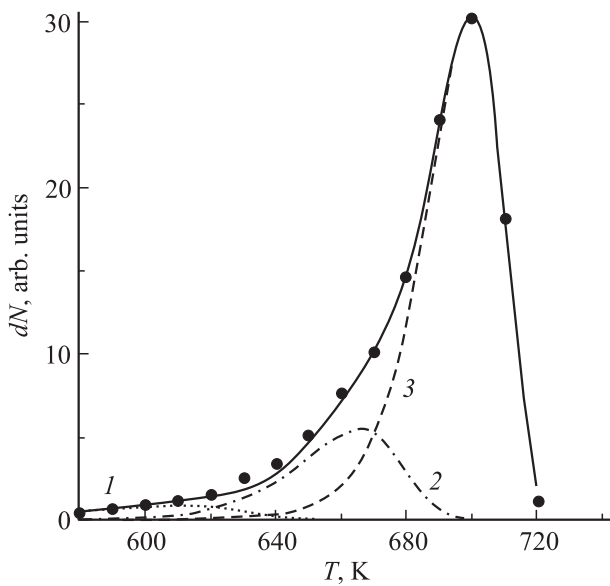
$$\frac{dN_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{dt} = -\nu_{\text{Hi}}^{\text{C}} N_{\text{Hi}}^{\text{C}} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $N_{\text{Hi}}^{\text{C}}$  — концентрация водорода в определенном состоянии,  $\nu_{\text{Hi}}^{\text{C}}$  — кинетический коэффициент процесса адсорбции,  $g_i$  — энергия связи соответствующего состояния. 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 нагревались с постоянной скоростью, например  $\beta = 0.25 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . В этом случае температура образцов изменяется линейно со временем:  $T = T_0 + \beta t$ , где  $T_0$  — температура начала нагрева. Как правило, она выбирается задолго 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 (3) необходимо от аргумента  $t$  (время) перейти к  $T$  (температура). Делая замену переменных, приходим к дифференциальному уравнению

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

где  $\beta$  — скорость нагрева образца.



**Рис. 2.** Разделение десорбционных процессов на составляющие по формуле (8). Точки — экспериментальные результаты работы [13]. Энергии десорбционных процессов, eV: 1 — 1.5, 2 — 2.6, 3 — 3.4.

Решение данного уравнения имеет вид

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

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

Уравнение (5) позволяет находить кинетические коэффициенты:  $g_i$  — энергию связи молекулы,  $\nu_{\text{Hi}}^{\text{C}}$  — 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

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

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

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

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

$$dN = \sum_{i=1}^m \frac{g_i}{k T_{mi}} N_{\text{Hi}}^{\text{C}} Z \exp \left[ -\frac{T^2}{T_{mi}^2} \left( 1 - \frac{2g_i}{k T_{mi}} \right) Z \right], \quad (8)$$

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

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. Процесс разделения приведен на рис. 2. Полученные из кинетических характеристик энергии связи достаточно хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов.

#### 4. Заключение

Подводя итоги квантово-химического компьютерного моделирования для единичной ОУНТ типа armchair (6,6), можно сделать следующие выводы.

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

2. Внешнее покрытие трубки вплоть до полного покрытия дает стабильные конфигурации расположения водорода, тогда как при внутреннем покрытии более шести атомов H на каждые 12 атомов C трубка разрушается.

3. Энергетическая кривая адсорбции имеет характерный минимум, свидетельствующий о преобладании различных вкладов в энергию при разных степенях покрытия.

4. Минимуму энергии адсорбции соответствует содержание водорода в трубке в 2.8 wt.%. При полном покрытии ОУНТ (6,6) эта величина равна 8.4 wt.%. (предельным содержанием для промышленного использования считается 6–7 wt.%).

5. Деформация трубки увеличивается с увеличением водородного покрытия до  $\theta = 0.5$ . При полном внешнем покрытии энергия деформации не выше, чем при половинном, в силу однородности растяжения трубки адсорбатом.

#### Список литературы

- [1] A. Tchernatinsky, S. Desai, G.U. Sumanasekera, C.S. Jayanthi, S.Y. Wu, B. Nagabhirava, B. Alphenaar. J. Appl. Phys. **99**, 034 306 (2006).
- [2] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel. Phys. Rev. B **66**, 075 404 (2002).
- [3] С.В. Булярский, А.С. Басаев. ЖЭТФ **135**, 788 (2009).
- [4] С.В. Булярский. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Стрежень, Ульяновск (2011). 479 с.
- [5] A.C. Dillon, K.M. Jonse, T.A. Bekkedhai, C.H. Kiang. Nature **386**, 377 (1997).

- [6] K.K. Murata, K. Kaneko. *J. Phys. Chem. B* **106**, 1132 (2002).
- [7] V. Gayathri, R. Geetha. *Adsorption* **13**, 53 (2007).
- [8] Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A.G. Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2307 (1999).
- [9] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Conga, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus. *Science* **286**, 1127 (1999).
- [10] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan. *Science* **285**, 91 (1999).
- [11] H. Cheng, A.C. Cooper, G.P. Pez, M.K. Kostov, M.T. Knippenberg, P. Piotrowski, S.J. Stuart. *Molecular materials with specific interactions. V. 4* / Ed. W.A. Sokalski. Springer, Dordrecht, Netherlands. (2007). P. 469.
- [12] S. Jalili, R. Majidi. *J. Iran. Chem. Soc.* **4**, 431 (2007).
- [13] G.Q. Ning, F. Wei, G.Y. Luo, Q.X. Wang, Y.L. Wu, H. Yu. *Appl. Phys. A* **78**, 959 (2004).
- [14] R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* **94**, 8634 (1990).
- [15] K.A. Park, S.J. Kim, K. Seo, Y.H. Lee. *J. Phys. Chem. B* **109**, 8967 (2005).
- [16] C.W. Bauschlicher. *Jr. Chem. Phys. Lett.* **322**, 237 (2000).
- [17] H. Scudder, G. Lu, N. Kioussis. *Phys. Rev. B* **68**, 205416 (2003).
- [18] P. Nikolaev, A. Thess, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* **266**, 422 (1997).