

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА И СКАНДИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

© 2009 г. А. А. Кузубов^{1,2,3}, П. О. Краснов^{2,3}, Т. А. Кожевникова¹, М. Н. Попов²

¹Институт естественных и гуманитарных наук Сибирского федерального университета, Красноярск

²Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск

³Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: kaa@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 31.07.2008

Исследованы комплексы углеродных нанотрубок (УНТ) типа “зигзаг” с переходными металлами — скандием и титаном. Показано, что энергия связи атомов обоих металлов с углеродной поверхностью нанотрубок уменьшается, а скорость их диффузии по поверхности растет с увеличением диаметра УНТ. Константа скорости движения атома скандия по поверхности УНТ на несколько порядков превышает константу скорости движения атома титана, что обусловлено меньшим значением энергии связи первого элемента с углеродной поверхностью, чем второго.

ВВЕДЕНИЕ

Использование молекулярного водорода в качестве топлива — экономически более выгодный способ получения энергии, чем применение различных производных углеводородов. При этом следует отметить и отсутствие загрязнения окружающей среды продуктами сгорания водорода в отличие от нефтепродуктов.

Несмотря на очевидные преимущества водородной энергетики, остается ряд проблем ее реализации в промышленности. Одна из них — отсутствие способов эффективного хранения молекулярного водорода с достаточно высокими значениями объемных и гравиметрических соотношений газа и материала, используемого для его удерживания. В последнее десятилетие в качестве подобного материала особый интерес вызывали углеродные нанотрубки (УНТ) [1–3]. Однако в настоящее время известно, что значения энергии физической сорбции молекулярного водорода поверхностью УНТ слишком низки (~0.03 эВ) для эффективного использования данных объектов [4], поскольку не позволяют создавать в них требуемый запас газа.

Сильный резонанс получили работы [5–11], в которых было предложено использовать в качестве сорбентов водорода углеродные наноструктуры (фуллерены, нанотрубки и др.), покрытые слоем переходных металлов. Идея подобного метода заключалась в специфическом взаимодействии предложенных материалов с молекулярным водородом, приводящим к образованию так называемых комплексов Кубаса (Kubas) [5, 12, 13]. В данных комплексах водород имеет структуру, близкую к молекулярной, поскольку фактиче-

ски не происходит его диссоциации на атомы. При этом энергия связи молекул газа с одиночными атомами металла на поверхности УНТ находится в интервале 0.2–0.5 эВ [5–7], что на порядок превышает энергию физической сорбции, с одной стороны, а с другой — меньше энергии химической связи, что предполагает десорбцию водорода в нежестких условиях. Предпосылкой для проведения данных работ стали экспериментальные [14, 15] и вычислительные [16–19] исследования, показавшие возможность покрытия УНТ переходными металлами. При этом стоит отметить, что только титан и предположительно скандий способны непосредственно взаимодействовать с поверхностью УНТ, образуя на ней металлический слой. Атомы других переходных элементов не могут взаимодействовать с нанотрубками аналогичным образом. Покрытие ими может быть осуществлено лишь через промежуточный слой скандия или титана.

Проведенные исследования взаимодействия молекулярного водорода с предложенными материалами имеют существенный недостаток. В них не учитывалась возможность агрегации атомов металла на поверхности углеродных наноструктур в кластеры, а процесс взаимодействия молекул газа рассматривался фактически с одиночными атомами металла. Вполне очевидно, что функции металлических кластеров отличаются от функций отдельных атомов. Было показано [20], что агрегация скандия на поверхности УНТ в значительной степени снижает полезные для хранения водорода адсорбционные свойства данных материалов. Во-первых, происходит диссоциация практически всех связанных молекул водорода. Во-вторых, в значительной степени уменьша-

ется доля адсорбированного газа. В-третьих, сильно уменьшается энергия связи недиссоциированных молекул водорода до значений энергии физической сорбции.

Основными причинами кластеризации атомов металла на поверхности УНТ являются их высокая энергия взаимодействия между собой, сопоставимая с энергией связи с нанотрубками, и, возможно, низкие значения потенциальных барьеров их перемещения вдоль углеродной поверхности. Исследованию данных двух факторов посвящена настоящая работа. Ее целью было теоретическое исследование энергий связи скандия и титана с нанотрубками различного диаметра с хиральностью $(n, 0)$, а также энергетических и кинетических характеристик процесса миграции атомов данных металлов вдоль поверхности УНТ.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты комплексов Sc и Ti с УНТ, имеющими индексы хиральности $(n, 0)$, где $n = 5-15$, проводились с учетом периодических условий. Параметры суперячейки выбирались так, чтобы исключить взаимодействие между структурами из различных суперячеек: в плоскости, перпендикулярной к оси труб — 14.5–17 Å на 14.5–17 Å (в зависимости от типа трубы), а вдоль оси трубы — 7–8 Å. Таким образом, суперячейка содержала сегмент УНТ и атом металла.

Вычисления выполнялись в рамках формализма функционала локальной плотности (DFT) [21, 22] с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [23–25]. Данная программа для *ab initio* расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций в базисе плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербиля [26].

Энергии связи (E_{bond}) металлов с УНТ оценивались по формуле

$$E_{bond} = E_{CNT} - E_{CNT+Me} - E_{Me},$$

где E_{CNT+Me} — энергия равновесного состояния комплекса металла с углеродной нанотрубкой, E_{CNT} — энергия равновесного состояния трубы, E_{Me} — энергия металла.

Направления диффузии атомов скандия и титана, пути реакций и кинетические параметры (константа скорости, предэкспоненциальный множитель и энергия активации) были рассчитаны для труб с хиральностями $(9, 0)$ и $(10, 0)$.

Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке атома металла по поверхности УНТ был применен метод

упругой ленты (nudged elastic band) [27]. Для равновесного и переходного состояний проводился расчет колебательного спектра. Частоты колебаний атомов металлов (Me) на поверхностях вычислялись, исходя из численно определенных динамических матриц смещений самих Me и ближайших к ним атомов углеродной поверхности.

Константы скорости (k) перескоков атома металла по поверхности УНТ рассчитывались на основе теории переходного состояния по формуле

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

где

$$A = \frac{k_B T}{h} \left\{ \prod_{i=1}^{3N-7} \left[1 - \exp\left(\frac{h\nu_i^\#}{k_B T}\right) \right] \right\} \times \left\{ \prod_{i=1}^{3N-6} \left[1 - \exp\left(\frac{h\nu_i}{k_B T}\right) \right] \right\}^{-1}.$$

Здесь T — температура; ν и $\nu^\#$ — частоты колебаний, рассчитанные для равновесного состояния и переходного комплекса соответственно. Знаменатель в последнем выражении рассчитывался для оптимального состояния атома металла в локальных минимумах, а числитель — для переходного состояния. Энергия активации E_a определялась как разница энергий между минимумом и вершиной потенциального барьера с учетом энергий нулевых колебаний системы УНТ–Me в основном,

$$E_0 = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-6} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \approx \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{2},$$

и в переходном,

$$E_0^{TS} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-7} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i^\# \approx \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{h\nu_i^\#}{2},$$

состояниях, где n — колебательное квантовое число. Оправданием приближения ($n = 0$), указанного в последних двух формулах, служит результат предварительного расчета на основе распределения Гиббса, который показал, что даже при температуре 600 К заселенность возбужденных колебательных уровней не превышает 3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет наиболее выгодного положения атомов скандия и титана на поверхностях углеродных нанотруб показал, что положение Me в центре углеродного шестиугольника соответствует минимуму энергии. При этом из-за искажения гексагона два атома углерода, расположенные вдоль оси

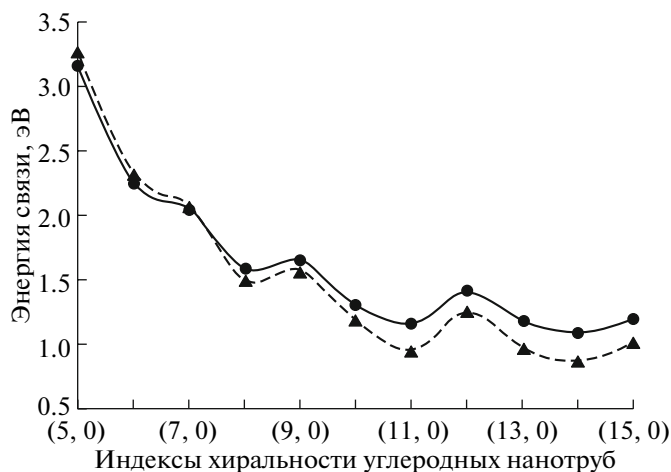


Рис. 1. Зависимость энергий связи комплексов металлов с нанотрубками различной хиральности; \blacktriangle — Sc, \bullet — Ti.

трубы, находились ближе к атому металла. В системах УНТ–Sc расстояния C–Me для различных нанотруб принимают значения в интервалах 2.17–2.24 Å для одной и 2.42–2.54 Å для другой связей. Аналогичные расстояния в системах УНТ–Ti составляют 2.07–2.15 и 2.29–2.43 Å, соответственно.

По полученным результатам построена зависимость энергии связи комплексов металлов с УНТ от хиральности последних (рис. 1). Показано, что данная зависимость является периодической, при этом ее значение растет, а величина осцилляции энергии связи уменьшается с увеличением диаметра нанотрубки. В пределе для УНТ большого диаметра энергия связи металла и нанотрубки становится равной энергии связи металла и графитовой поверхности [20]. Локальные максимумы энергии связи наблюдаются в комплексах с трубами, для электронных структур которых характерна малая ширина энергетической

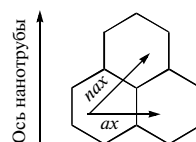


Рис. 2. Возможные пути перемещения атома металла на поверхности труб.

щели (например, для труб с хиральностью (9, 0), (12, 0) и т.д.).

Наиболее вероятным направлением диффузии атома Me по поверхностям УНТ (9, 0) и (10, 0) будет направление его миграции из центра одного шестиугольника в другой. Причем возможны два пути протекания данного процесса: переход через связь C–C, направленную вдоль оси трубы (*ax*), и переход через связь C–C, направленную под углом к оси трубы (*nax*), (рис. 2).

Для каждого перехода были рассчитаны пути реакций (рис. 3) и кинетические параметры — константы скорости, предэкспоненциальные множители и энергии активации (таблица). Путь реакции при перемещении атома в направлении *ax* рассчитывался только до связи C–C, поскольку в этом положении (над связью) существует локальный минимум.

Сравнивая константы скорости, мы можем прийти к заключению, что процесс диффузии металла наиболее вероятен на трубе с хиральностью (10, 0). Это связано с большей энергией связи с УНТ (9, 0), чем с УНТ (10, 0), что уменьшает подвижность металла.

При сравнении вероятностей процесса миграции металлов видно, что для Sc константы скоростей на несколько порядков больше, чем для Ti, и, следовательно, процесс перехода будет осуществляться значительно легче. Это объясняется меньшим значением энергии связи Sc с трубой, что приводит к уменьшению энергетического барьера

Кинетические параметры миграции атомов переходных металлов по поверхностям УНТ с хиральностями УНТ (9, 0) и (10, 0)

УНТ	Me	Направление перехода	$A, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{эВ}$	$k, \text{с}^{-1}$
(9, 0)	Sc	<i>ax</i>	$1.07 \cdot 10^{13}$	0.79	0.5984
		<i>nax</i>	$8.35 \cdot 10^{12}$	0.73	4.1794
	Ti	<i>ax</i>	$1.55 \cdot 10^{13}$	0.87	0.0312
		<i>nax</i>	$2.28 \cdot 10^{13}$	0.84	0.1397
(10, 0)	Sc	<i>ax</i>	$1.67 \cdot 10^{13}$	0.66	$3.60 \cdot 10^9$
		<i>nax</i>	$9.26 \cdot 10^{12}$	0.66	$1.94 \cdot 10^9$
	Ti	<i>ax</i>	$1.09 \cdot 10^{13}$	1.03	$2.06 \cdot 10^7$
		<i>nax</i>	$8.76 \cdot 10^{12}$	0.86	$1.46 \cdot 10^8$

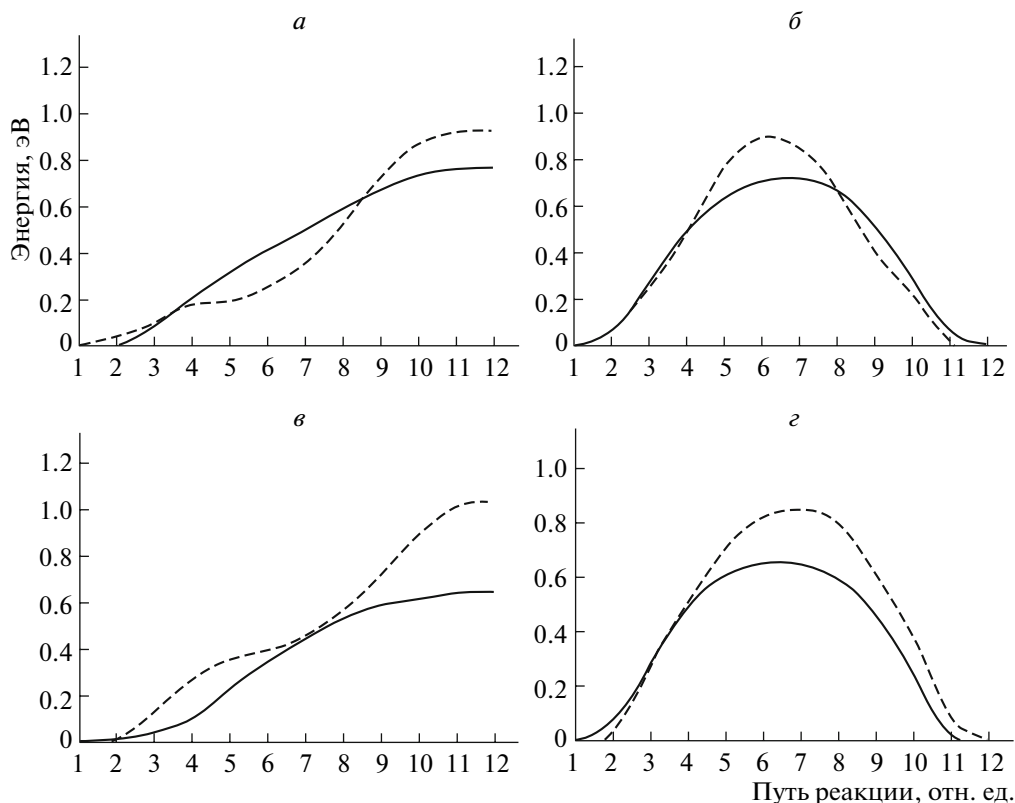


Рис. 3. Энергетические барьеры перехода атомов металла (Sc – сплошная линия, Ti – штриховая линия) по нанотрубе с хиральностью – *a* – (9, 0) при переходе через связь C–C, направленную вдоль оси трубы (*ax*); *б* – (9, 0) при переходе через связь C–C, направленную под углом к оси трубы (*nax*); *в* – (10, 0) при переходе через связь C–C, направленную вдоль оси трубы (*ax*); *г* – (10, 0) при переходе через связь C–C, направленную под углом к оси трубы (*nax*).

ра, и, следовательно, к увеличению скорости перехода.

При рассмотрении направлений диффузии атома металла можно сделать вывод, что переход через связь C–C, расположенную под углом к оси трубы, в большинстве случаев (за исключением Sc на УНТ с хиральностью (10, 0)) будет проходить в наиболее вероятной степени, нежели переход через связь C–C, расположенную вдоль оси трубы. Данная особенность в последнем случае объясняется попаданием атома скандия в локальный минимум, расположенный над связью. Это увеличивает время жизни системы в данном состоянии, что приводит к уменьшению константы скорости миграции. Данное предположение подтверждается расчетами колебательного спектра, отсутствие комплексных частот в котором свидетельствует о наличии локального минимума над связью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По полученным данным можно сделать вывод, что энергия связи атомов скандия и титана с углеродными нанотрубками типа “зигзаг” имеет периодическую зависимость, при этом ее значение растет, а величина осцилляции энергии связи

уменьшается с увеличением диаметра нанотрубы. Нанотрубы с хиральностью (*n*, 0), где *n* кратно трем, способны взаимодействовать с переходными металлами с образованием прочных комплексов. Скорость диффузии металла по поверхности УНТ возрастает с увеличением диаметра последних. Скорость движения атома скандия значительно больше, чем скорость движения атома титана. Переход атома металла будет, по всей вероятности, происходить через связь углерод–углерод, направленную вдоль оси трубы.

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление возможности использования кластерного компьютера, на котором были проведены квантовохимические расчеты.

Работа выполнена при поддержке АВЦП “Развитие научного потенциала высшей школы – (2009–2010)” регистрационный номер 2.1.1.2584) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 09-02-00324-а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A. et al. // Nature. 1997. V. 386. № 6623. P. 377.

2. Liu C., Fan Y.Y., Liu M. et al. // Science. 1999. V. 286. № 1127. P. 1127.
3. Ye Y., Ahn C.C., Witham C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. № 16. P. 2307.
4. Vidali G., Ihm G., Kim H.-Y., Cole M.W. // Surf. Sci. Rep. 1991. V. 12. № 4. P. 135.
5. Zhao Y., Kim Y.-H., Dillon A.C., Heben M.J., Zhang S.B. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. № 15. P. 155504.
6. Yildirim T., Iñiguez J., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 15. P. 153403.
7. Yildirim T., Ciraci S. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. № 17. P. 175501.
8. Durgun E., Ciraci S., Zhou W., Yildirim T. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. № 22. P. 226102.
9. Shin W.H., Yang S.H., Goddard III W.A., Kang J.K. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 5. P. 053111.
10. Han S.S., Goddard III W.A. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 27. P. 8422.
11. Sun Q., Jena P., Wang Q., Marquez M. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 30. P. 9741.
12. Kubas G.J., Ryan R.R., Swanson B.I., Vergamini P.J., Wasserman H.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 2. P. 451.
13. Kubas G.J. // Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. № 3. P. 120.
14. Zhang Y., Dai H. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 19. P. 3015.
15. Zhang Y., Franklin N.W., Chen R.J., Dai H. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 331. № 1. P. 35.
16. Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 11. P. 116802.
17. Yang C.K., Zhao J., Lu J.P. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 4. P. 041403.
18. Durgun E., Dag S., Bagci V.M. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 20. P. 201401.
19. Dag S., Durgun E., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 12. P. 121407.
20. Krasnov P.O., Ding F., Singh A.K., Yakobson B.I. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 49. P. 17977.
21. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. № 3B. P. B864.
22. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. № 4A. P. A1133.
23. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558.
24. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 20. P. 14251.
25. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
26. Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 11. P. 7892.
27. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 22. P. 9901.

Сдано в набор 14.05.2009 г.

Подписано к печати 29.06.2009 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 12.0

Усл. кр.-отт. 2.0 тыс.

Уч.-изд. л. 11.9

Бум. л. 6.0

Тираж 159 экз.

Зак. 591

Учредители: Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Сеченова РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6