

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 539,544

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОТРУБ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА
И ХИРАЛЬНОСТИ**

© 2009 г. **А. А. Кузубов***, Р. П. Аврамов**, М. А. Раимова*, М. Н. Попов**,
Ю. М. Милютина*, Т. А. Кожевникова*, П. В. Аргюшенко***

**Сибирский федеральный университет, Красноярск*

***Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск*

****Сибирский государственный технологический университет, Красноярск*

E-mail: max.n.porov@gmail.com

Поступила в редакцию 21.12.2007 г.

Работа посвящена моделированию процесса диффузии атомарного водорода на поверхности углеродных нанотрубок, отличающихся размером и хиральностью. Расчеты основаны на оценке энергии активации методом функционала плотности и применении теории переходного состояния.

Один из механизмов адсорбции водорода – образование гидридов с *d*-металлами, особенно с палладием и его сплавами. При этом вследствие большой атомной массы применяемых металлов весовые характеристики не позволяют использовать их для хранения водорода с последующим применением в транспорте. Кроме того, такие соединения достаточно дороги [1].

Другими перспективными сорбентами водорода считаются углеродные нанотрубки (УНТ), экспериментально обнаруженные в 1991 г. [2]. Нанометровый масштаб и периодичность в одном измерении, присущая УНТ, обеспечили открытие в них интересных механических, химических и электрических свойств [3]. Одно из интересных примеров практического использования УНТ – возможность адсорбирования в них различных атомов или молекул. Удельная площадь поверхности УНТ, достигающая ~1000 м²/г, теоретически обеспечивает возможность удерживания в них больших количеств водорода, впрочем, как и инертных газов, металлов, воды и т.д. В первой известной работе по адсорбции в УНТ [4] обсуждался вопрос о возможности адсорбирования молекул HF в нанотрубке. Однако имеющиеся экспериментальные данные по адсорбции водорода в УНТ до сих пор весьма противоречивы.

Так, в пионерской экспериментальной работе [5] было сообщено о возможности 5–10% содержания водорода в однослойных углеродных нанотрубках (ОУНТ) при комнатной температуре и давлении 4×10^4 Па. В работах [6, 7] было показано, что количество адсорбированного водорода достигает 8.25 мас. % при 80 К и давлении 10 МПа и 4.2 мас. % при комнатной температуре и 10

МПа. Согласно [8, 9], возможно адсорбировать от 0.4 до 4% водорода в УНТ электрохимическим путем. В теоретической работе [10], а также в ее продолжении [11] рассматривался механизм физической адсорбции водорода с учетом температурных и квантовых эффектов. В данных работах было показано, что хотя квантовые эффекты обычно опускаются при описании физической сорбции водорода, они важны для корректного описания адсорбции таких легких молекул. При этом было установлено, что предел количества физически адсорбированного водорода на поверхности УНТ составляет ~1.8% (при $T = 150$ К и давлении 450 бар). Такая низкая величина объясняется низким значением энергии адсорбции молекулы H₂ на поверхности ОУНТ (~0.09 эВ [12]).

Идея о возможном использовании допирующихся атомов легких металлов на поверхности УНТ как центров физической адсорбции водорода хорошо известна. Так, например, по сообщению Чена и др. [13] в допированных литием нанотрубках может содержаться от 10 до 20% водорода. Методом инфракрасной спектроскопии (FTIR) авторы установили предпочтительное образование связей Li–H по сравнению со связями C–H. Это свидетельствует о том, что атомы Li выступают как каталитические центры физической, причем частично и диссоциативной адсорбции водорода. В случае замещения лития на калий емкость комплекса K–УНТ может достигать 21%, хотя такие трубки химически нестабильны [14]. Неясным остается также вопрос о возможности устойчивого адсорбирования одиночных атомов металла на поверхности углерода, так как в некоторых работах показано [15], что атомы метал-

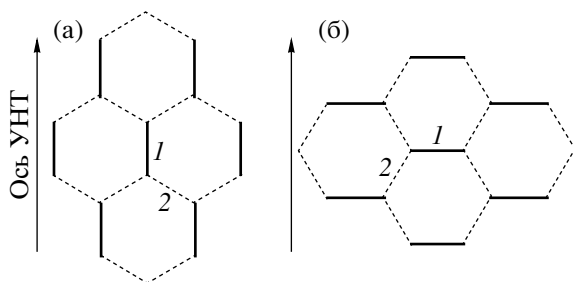


Рис. 1. Положение неэквивалентных связей С–С в углеродных нанотрубках: а – труба $(n, 0)$: 1 – аксиальная связь, 2 – неаксиальная связь; б – труба (n, n) : 1 – связь, перпендикулярная аксиальному направлению, 2 – связь, неперпендикулярная аксиальному направлению.

лов предпочитают образовывать кластеры на поверхности углеродных наноструктур, при этом наблюдается резкое уменьшение количества адсорбированного водорода.

В данной работе исследуется один из аспектов проблемы применения металлов в качестве катализаторов диссоциации молекул водорода с последующим их “переливанием” на поверхность УНТ. Идея использования сторонней поверхности для облегчения адсорбции не нова. Термин “переливание” (spillover) был введен более полувека назад [16, 17]. Суть этого эффекта состоит в том, что если молекулы адсорбируются на поверхность с низкой вероятностью (например, вследствие малой вероятности их диссоциации или большой величины потенциального барьера), то для облегчения этого процесса в качестве промежуточной может быть использована адсорбция на поверхности другого материала. Например, в случае молекулярного водорода он вначале может быть диссоциирован на атомарный водород на поверхности металла-катализатора, а затем атомы водорода уже могут переходить на другую адсорбирующую поверхность. Для успешного применения эффекта “переливания” необходимо изучить возможность протекания диффузии атомарного водорода на поверхности УНТ.

В данной работе исследован процесс диффузии адсорбированного водорода на УНТ.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В связи с тем, что в экспериментах чаще всего получают УНТ с диаметром $\sim 10\text{--}12$ Å, исследована диффузия на трубке с хиральностью (8.8) и диаметром 10.84 Å. Для изучения влияния радиуса кривизны УНТ на передвижение водорода был проведен подобный расчет с трубкой (5.5) с диаметром 6.78 Å, а для изучения влияния хиральности рассматривалась трубка (8.0) с диаметром 6.26 Å.

Все расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [18, 19] с ис-

пользованием пакета VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) [20–22]. Данная программа для *ab initio* расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербиля (Vanderbilt) [23]. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке атома водорода по поверхности УНТ был применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [24].

Константы скорости перескоков атомов водорода по поверхности рассчитывались с помощью теории переходного состояния с учетом энергии E_0 нулевых колебаний атомов с частотами ν_i по формуле:

$$k = A \exp(-E_0/kT), \quad (1)$$

где

$$A = \frac{kT}{h} \times \left(\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^\#}{kT}\right) \right) / \prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - \exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right) \right), \quad (2)$$

T – температура, E_0 – высота потенциального барьера (с учетом энергии нулевых колебаний) при перескоке атома. Расчет энергии нулевых колебаний проводился по формулам:

для переходного комплекса

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{h\nu_i^\#}{2}, \quad (3)$$

для основного состояния

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{2}. \quad (4)$$

Частоты колебаний атомов Н на поверхности вычислялись исходя из численно определенной динамической матрицы смещений атомов Н и ближайших к нему атомов углеродной поверхности.

Процесс диффузии исследовался на трубках с индексами хиральности (8.0), (8.8), (5.5). Последние определяют способ и степень изгиба углеродной плоскости в углеродной структуре. С топологической точки зрения, в каждой из труб можно выделить две неэквивалентно расположенные связи С–С (рис. 1). Структура (8.0) является представителем семейства труб $(n, 0)$ – зигзаг; одна из связей направлена вдоль оси трубы, а вторая под углом 60° к оси. Подобным образом в трубках семейства (n, n) можно выделить связи, перпендикулярные аксиальному направлению, и связи, неперпендикулярные аксиальному направлению. Предварительно

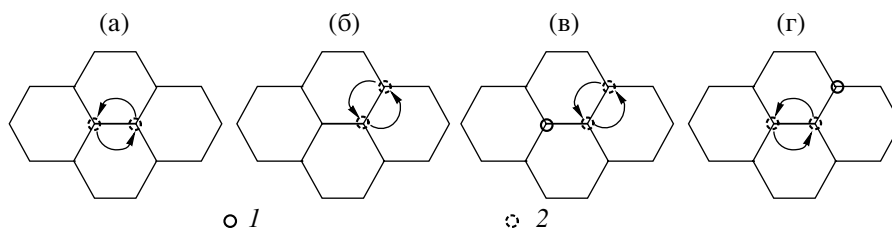


Рис. 2. Возможные пути реакции перескока атома водорода на поверхности труб вдоль различных связей: а, б – без присутствия соседей водородов, в, г – в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода; 1 – неподвижный атом, 2 – подвижный.

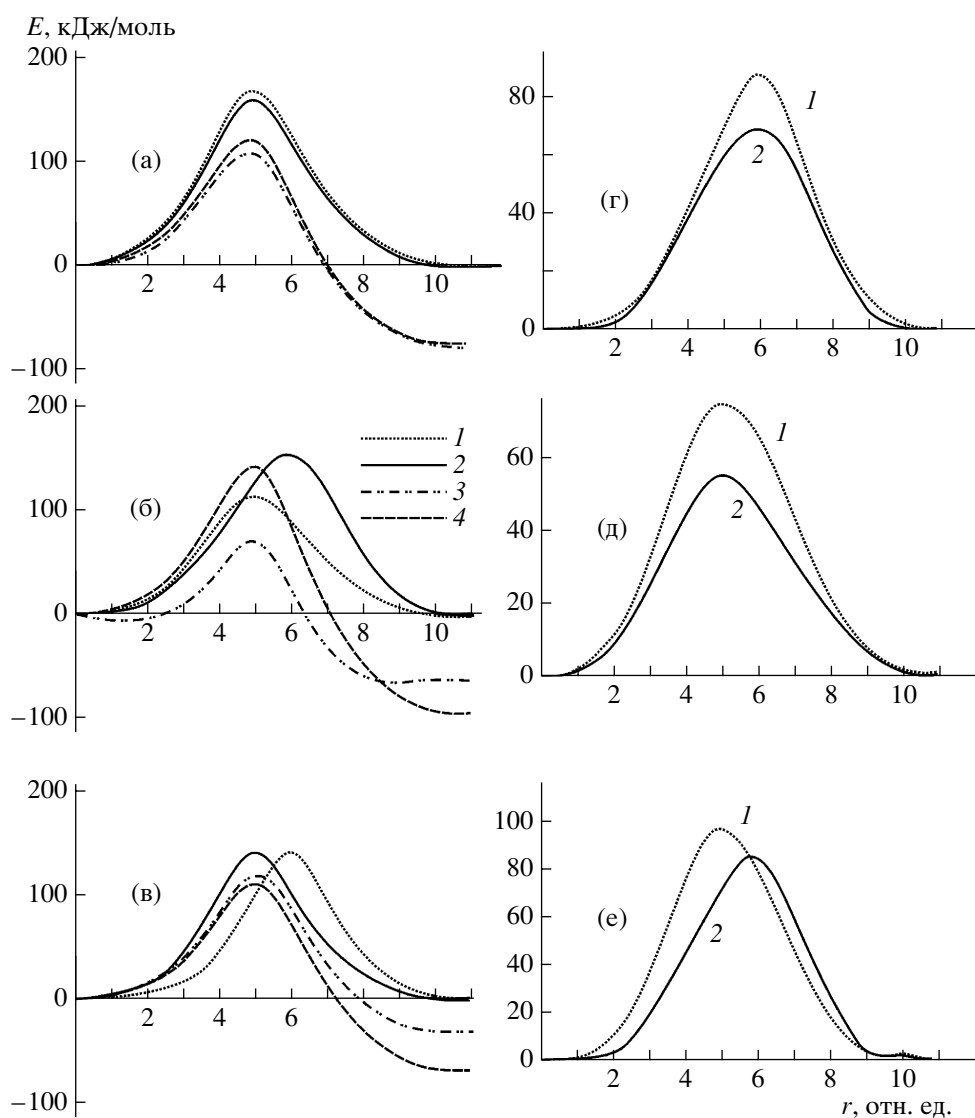


Рис. 3. Энергетические барьеры реакции перескока атома водорода на поверхности труб вдоль различных связей: а–в – внешняя поверхность трубы, г–е – внутренняя поверхность трубы; а – труба (5.5), 1 – в отсутствие соседей водородов по связи 2, 2 – по связи 1, 3 – в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи 2, 4 – по связи 1; б – труба (8.0), 1 – в отсутствие соседей водородов по связи 1, 2 – по связи 2, 3 – в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи 1, 4 – по связи 2; в – труба (8.8), 1–4 – то же, что и для рис. 3а; г – труба (5.5), 1 – в отсутствие соседей по связи 2, 2 – по связи 1; д – труба (8.0), 1 – в отсутствие соседей по связи 1, 2 – по связи 2; е – труба (8.8), 1 – в отсутствие соседей по связи 1, 2 – по связи 2; r – координата реакции.

Таблица 1. Энергии активации (E_a , кДж/моль) и константы скорости перескока атомов водорода по поверхности УНТ (k , с^{-1})

Параметр	(5.5) рax	(5.5) пpax	(8.8) рax	(8.8) пpax	(8.0) ax	(8.0) пax
Перескок одного атома водорода снаружи трубы						
E_a	153.833	147.924	127.601	125.913	99.741	139.481
k (298)	7.1×10^{-15}	7.8×10^{-14}	2.8×10^{-10}	5.4×10^{-10}	2.1×10^{-5}	2.4×10^{-12}
k (600)	1.9×10^4	4.2×10^4	6.5×10^5	8.3×10^5	2.6×10^7	1.5×10^5
Перескок одного атома водорода внутри трубы						
E_a	58.156	76.651	74.438	86.933	44.234	59.460
k (298)	405.568	0.235	0.0335	1.4×10^{-4}	1.0×10^5	227.1
k (600)	1.0×10^8	2.5×10^6	3.8×10^6	3.3×10^5	1.6×10^9	7.4×10^9
Перескок атома водорода в присутствии другого, атомы приближаются						
E_a	11.651	98.969	98.867	105.567	58.054	129.507
k (298)	1.7×10^{-7}	2.8×10^{-5}	2.9×10^{-5}	2.0×10^{-6}	366.0	1.3×10^{-10}
k (600)	2.2×10^3	2.7×10^4	2.7×10^4	7.0×10^3	8.0×10^7	62.0
Перескок атома водорода в присутствии другого, атомы удаляются						
E_a	185.951	185.951	163.910	133.740	114.606	221.601
k (298)	1.8×10^{-20}	1.4×10^{-17}	1.3×10^{-16}	2.4×10^{-11}	5.3×10^{-8}	1.0×10^{-26}
k (600)	8.5×10^{-4}	2.2×10^{-2}	0.068	27.0	1.2×10^3	7.1×10^{-7}

Таблица 2. Константы равновесия процесса приближения – удаления атома водорода к узлу поверхности УНТ, занятому другим атомом водорода

T , К	(5.5) рax	(5.5) пpax	(8.8) рax	(8.8) пpax	(8.0) ax	(8.0) пax
298	9.66×10^{12}	2.0×10^{12}	2.30×10^{11}	8.26×10^4	6.94×10^9	1.25×10^{16}
600	2.54×10^6	1.20×10^6	3.93×10^5	2.54×10^2	6.57×10^4	8.79×10^7

проводилась оптимизация геометрии систем, состоящей из атома водорода и углеродной нанотрубы. Результат оптимизации показал, что равновесным состоянием для атома водорода является его положение возле углеродного атома (расстояние С–Н ~ 1.1 Å), при этом геометрия трубы существенно не меняется.

Для того чтобы выяснить путь движения атома водорода по поверхности нанотрубы были построены карты потенциальной энергии при условии стационарности углеродного каркаса. Анализ карт потенциальной энергии показывает, что наиболее вероятным направлением диффузии водорода будет его миграция вдоль направлений с минимальной энергией, т.е. вдоль связей С–С.

В дальнейшем в работе рассчитывался путь реакции перескока атома водорода с одного углерода поверхности трубы на другой вдоль различных связей (рис. 2). Перемещение водорода рассчитывалось как с внешней, так и с внутренней стороны УНТ. При расчете диффузии на внешней поверхности моделировался перескок водорода в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода. В данном случае начальное

и конечное положения водорода в ходе перескока не эквивалентны, поэтому дополнительно были рассчитаны константы равновесия, определяющие вероятность протекания прямой и обратной реакций. Константы равновесия вычислялись как отношение констант скорости процесса сближения и удаления атомов водорода:

$$K = k_{\text{app}}/k_{\text{rem}}. \quad (5)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате расчетов получены энергетические барьеры и константы скоростей и равновесия для процесса диффузии атома водорода по поверхности УНТ (рис. 3, табл. 1, 2). Рассчитанные константы скорости показывают, что процесс диффузии при стандартной температуре с внешней стороны трубы протекает с малой скоростью ($k_{\text{max}} < 10^{-4} \text{ с}^{-1}$), в то же время с внутренней стороны данный процесс осуществляется гораздо быстрее ($k_{\text{max}} \sim 10^5 \text{ с}^{-1}$). Однако при повышении температуры скорость миграции водорода по углеродной поверхности значительно возрастает. Для труб с одинаковой хиральностью и различ-

ным диаметром ((5.5) и (8.8)) с увеличением диаметра трубы происходит увеличение константы скорости диффузии по внешней поверхности. На внутренней поверхности УНТ наблюдается обратная ситуация: с увеличением диаметра трубы происходит уменьшение константы скорости. В трубах с одинаковым диаметром, но разной хиральностью ((5.5) и (8.0)) скорость диффузии различна (в случае трубы типа “зигзаг” (8.0) она выше). Если диаметр трубы мал, наблюдается различие констант скорости для различных типов связей в углеродной трубе, для УНТ типа “зигзаг” (8.0) она более существенна, чем в трубе (5.5). Для трубы с большим диаметром (8.8) различия в константах скорости для неэквивалентных связей не прослеживаются.

Анализ констант равновесия процесса приближение–удаление атома водорода к узлу поверхности УНТ, занятым другим атомом водорода, показывает, что независимо от диаметра трубы и ее хиральности атомом водорода более выгодно находиться на соседних узловых углеродах нанотруб. Однако с повышением температуры данный эффект начинает нивелироваться, и все узлы УНТ стремятся стать эквивалентными, о чем свидетельствует уменьшение констант равновесия с ростом температуры.

Таким образом, можно сделать предварительное заключение о возможности применения углеродных нанотруб в качестве хранилища водорода. При этом водород должен находиться в химически связанном атомарном состоянии. Процесс насыщения УНТ водородом необходимо проводить при повышенной температуре и наличии катализатора, который будет переводить водород в атомарное состояние. Высокая температура способствует диффузии, что должно приводить к равномерному распределению водорода по углеродной поверхности. При стандартной температуре миграция атомов водорода существенно затруднена. Для извлечения из системы водорода необходимо повысить температуру системы, что приведет к повышению скорости диффузии и, как следствие, увеличению вероятности процесса ассоциативной десорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nejat Veziroglu T.* (Ed.). *Metal–Hydrogen Systems Oxford: Pergamon, 1981.*
2. *Pohl H.W.* (Ed.). *Hydrogen and Other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation (Chichester: Wiley, N.Y.: 1995.*
3. *Ijima S.* // *Nature.* 1991. V. 354. P. 56.
4. *Ajayan P.M. and Ebbesen T.W.* // *Rep. Prog. Phys.* 1997. V. 60. P. 1025.
5. *Pederson M.R. and Broughton J.Q.* // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 2689.
6. *Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A. et al.* // *Nature.* 1997. V. 386. P. 377.
7. *Ye Y., Ahn C., Witham C. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 199. V. 74. P. 2307.
8. *Liu C., Fan Y.Y., Liu M. et al.* // *Sci.* 1999. V. 286. P. 1127.
9. *Nützenadel C., Zuttel H., Chartouni D. and Schlaphach L.* // *Electrochem. Solid State Lett.* 1999. V. 2. P. 30.
10. *Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S., Govindaraj A. and Satishkumar B.C.* // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 4511.
11. *Fedorov A.S. and Ovchinnikov S.G.* // *Physics of the Solid State* 46, 584(2004).
12. *Fedorov A.S. and Sorokin P.B.* // *Phys. Solid State.* 2006. V. 48. P. 377.
13. *Stan G. and Cole M.W.* // *J. Low Temp. Phys.* 1998. V. 110. P. 539.
14. *Chen P., Wu X., Lin J. and Tan K.L.* // *Sci.* 1999. V. 285. P. 91.
15. *Yang R.T.* // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 623.
16. *Sun Q., Wang Q., Jena P. and Kawazoe Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 14582.
17. *Conner W.C. Jr. and Falconer J.L.* // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 759.
18. *Hohenberg P. and Kohn W.* // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. P. B864.
19. *Kohn W. and Sham L.J.* // *Ibid.* 1965. V 140. P. A1133.
20. *Kresse G. and Hafner J.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 558.
21. *Kresse G. and Hafner J.* // *Ibid.* B. 1994. V. 49. P. 14251.
22. *Kresse G. and Furthmuller J.* // *Ibid.* B. 1996. V. 54. P. 11169.
23. *Vanderbilt D.* // *Ibid.* B. 1990. V. 41. P. 7892.
24. *Henkelman G., Uberuaga B.P. and Jónsson H.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 9901.