

УДК 538.9:546.26:519.6

Л. И. Красовская, профессор (БГТУ);
М. А. Брич, ст. науч. сотрудник (Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ ЗАМКНУТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР КАК ГИПОТЕТИЧЕСКИХ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ ВОДОРОДА (НА ПРИМЕРЕ ФУЛЛЕРЕНОВ)

Методом моделирования молекулярной динамики исследовано взаимодействие молекул водорода с углеродными наноструктурами. Показано, что совершенные структуры фуллерена и графена, взаимодействующие со сжатым газом, остаются непроницаемыми для этого газа вплоть до очень высоких значений давления (десятки гигапаскалей).

Interaction of the hydrogen molecules with carbon nanostructures was investigated by means of the molecular dynamics modeling. It has been shown that perfect structures of fullerene and graphene, when subjected with the action of a compressed gas, remain to be impermeable for the gas up to the extremely high value of the gas pressure (several tens of gigapascal).

Введение. Водород является универсальным высокоэффективным и экологически чистым энергоносителем, однако перспективы развития водородной энергетики связаны с решением проблем его хранения и транспортировки. Поиски новых методов аккумуляции водорода привели к изучению возможностей использования для этих целей фуллеренов и их производных, углеродных нановолокон и нанотрубок.

Экспериментально показано, что углеродные наноматериалы обладают высокой сорбционной емкостью по водороду, превышающей для отдельных образцов 10 мас. % [1]. Углеродные наноматериалы, получаемые опытным путем, как правило, представляют собой не какой-то определенный тип нанотрубок или нановолокон, а их комбинации, что затрудняет сопоставление результатов различных авторов и вывод дифференцированной характеристики водородной емкости наноструктур [2]. Расчетные оценки эффективности сорбции водорода однослойными и многослойными нанотрубками дали следующие максимальные значения: 7,7 мас. % для двухслойной нанотрубки с индексами хиральности (5,5) и (10,10) и 14,3 мас. % для однослойной нанотрубки с индексом хиральности (10,10) [1].

Изучение фуллеренов с целью аккумуляции водорода базируется на исследованиях процессов их гидрирования и дегидрирования. Теоретически без разрушения фуллеренового остова фуллерен может гидрироваться до $C_{60}H_{60}$, однако практически восстановлением фуллеренов получены соединения $C_{60}H_x$, содержащие 4,5–6,0 мас. % водорода, причем температуры их дегидрирования выше современных требований, предъявляемых к системам хранения водорода. В связи с этим предлагается их использование в качестве источника водорода только для некоторых специфических процессов [1].

Известно, что гексагональная структура монокристаллического углеродного слоя обладает высокими прочностными характеристиками [3], являясь в то же время непроницаемой для газов. Данные свойства создают принципиальные предпосылки для применения таких слоев в качестве стенок контейнеров, содержащих водород (или другой газ) при повышенном давлении. Способы практической реализации подобных устройств пока не разработаны, однако методы молекулярной динамики позволяют оценить потенциальные характеристики (емкость, герметичность, прочность) такого рода контейнеров. Наиболее просто и наглядно предлагаемый подход может быть опробован на примере фуллеренов.

Методика работы. Исследование проведено методом молекулярной динамики, основанном на интегрировании классических уравнений движения атомов, образующих рассматриваемую систему:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (1)$$

где m – масса атома углерода; $x(t)$ – многомерный вектор координат всех атомов; t – время; $U(x)$ – потенциальная энергия системы атомов как функция их координат.

При описании взаимодействий в системе атомов углерода и водорода использовали потенциальную функцию REBO (reactive empirical bond order potential) [4], достаточно успешно применяемую при изучении поведения ряда углеродных структур и молекул углеводородов. Полная потенциальная энергия системы U представляется как сумма энергий связи всех пар атомов, составляющих систему

$$U = \sum_i \sum_{j>i} (V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})), \quad (2)$$

где $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ – экспоненциальные функции типа потенциала Морзе, описывающие отталкивание и притяжение между атомами; r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами; B_{ij}^* – функция, выражающая зависимость энергии связи между атомами i и j от числа их соседей, углов Θ_{ijk} между связью $i-j$ и всеми соседними связями $i-k, j-k$.

Функции $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ представляются в следующих формах:

$$V_R(r_{ij}) = f(r_{ij}) \left(1 + \frac{Q}{r_{ij}} \right) A e^{-\alpha r_{ij}}, \quad (3)$$

$$V_A(r_{ij}) = f(r_{ij}) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r_{ij}}. \quad (4)$$

Числовые значения полуэмпирических параметров $Q, A, B_n, \alpha, \beta_n$, а также способы параметризации функции B_{ij}^* , входящей в выражение (2), аналогичны описанным в [4].

Результаты расчетов. Начальное состояние системы при моделировании соответствовало одному из следующих фуллеренов: C_{60}, C_{240} или C_{540} . Температура системы поддерживалась постоянной и равной 300 К. Для каждого из рассматриваемых типов фуллеренов проведено моделирование динамики атомов при условии постепенного увеличения числа содержащихся внутри фуллерена атомов водорода, что формально было эквивалентно наличию источника атомов водорода в центре фуллерена. Динамика системы прослеживалась вплоть до критического значения числа атомов водорода, соответствующего разрушению фуллерена.

Пример результатов расчетов для фуллерена C_{240} представлен на рис. 1. По мере увеличения количества водорода, заключенного в фуллерене, его форма постепенно переходит от начальной икосаэдрической (рис. 1, а) к сфероидальной (рис. 1, б). Когда число атомов водорода достигает критического значения, силовое воздействие газа превышает предел прочности межатомных углерод-углеродных связей фуллерена. Это приводит к нарушению целостности оболочки и выходу молекул газа в окружающее пространство (рис. 1, в).

Аналогичный характер динамики систем наблюдался и для фуллеренов C_{60}, C_{540} . Для каждого из трех названных типов фуллеренов определено критическое значение числа атомов водорода и соответствующее ему критическое значение давления, при котором происходит нарушение герметичности (рис. 2).

На рис. 2 показаны также соответствующие критическим параметрам максимальные значения содержания водорода (в массовых процентах) в исследованных системах.

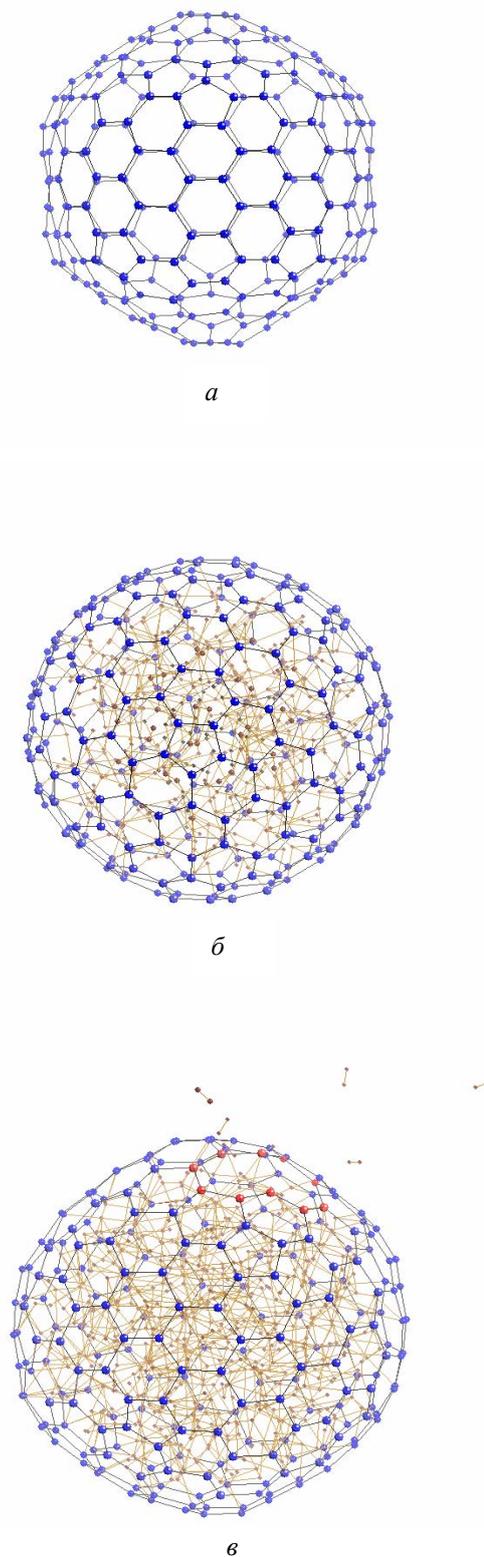


Рис. 1. Фуллерен C_{240} , содержащий различное количество атомов водорода:
а – исходное состояние фуллерена;
б – число атомов водорода 440, давление 40 ГПа;
в – разрушение фуллерена;
число атомов водорода 590, давление 60 ГПа

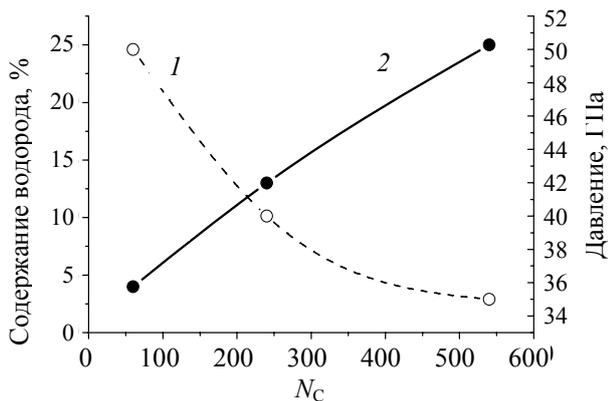


Рис. 2. Зависимость критического давления (1) и предельного массового содержания водорода (2) от размера фуллера (N_c – число атомов углерода в фуллере)

Результаты выполненных расчетов показывают, что моноатомный углеродный слой оболочки фуллера обладает сверхвысокой прочностью и мог бы выдержать высокие давления газа. К сожалению, непосредственная экспериментальная верификация этих результатов невозможна. Учитывая тот факт, что техника экспериментального манипулирования с листами графена уже освоена [5], можно рассчитывать на исследования воздействия газа под высоким давлением на моноатомный углеродный слой с использованием плоской графеновой мембраны, разделяющей два объема, содержащих газ с различным давлением.

Нами проведено моделирование молекулярной динамики для системы, включающей круглый кусок графена радиусом 1,2 нм с зафиксированными периферическими атомами углерода, и водород, находящийся сверху такой мембраны. Результаты расчетов показали, что графен сохраняет свою целостность и остается непроницаемым для водорода вплоть до давлений порядка 15 ГПа при температуре 300 К. Один из вариантов расчетов представлен на рис. 3.

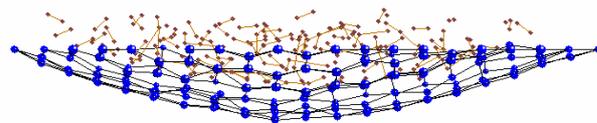


Рис. 3. Состояние системы графеновая мембрана – водород при давлении водорода 7 ГПа

Закключение. Моделирование фуллеренов, содержащих внутри углеродной оболочки водород, показало их высокую прочность и непроницаемость для водорода при давлениях в десятки гигапаскалей. Это свидетельствует о принципиальной возможности рассматривать замкнутые углеродные структуры как достаточно емкие капсулы для размещения в них газов (в частности, водорода).

Литература

1. Тарасов, Б. П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б. П. Тарасов, Н. Ф. Гольдшлегер, А. П. Моравский // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 149–166.
2. Sarkar, A. A quantitative method for characterization of carbon nanotubes for hydrogen storage / A. Sarkar, R. Banerjee // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2004. – P. 1–5.
3. Lee, Ch. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / Ch. Lee, X. Wei, J. W. Kasar, J. Hone // *Science*. – 2008. – Vol. 321. – P. 385–388.
4. A second generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D. W. Brenner [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – Vol. 14. – P. 783–802.
5. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.

Поступила 31.03.2010