

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Видяев Д.Г., Селянин А.С., Сидоркин А.С.

Научный руководитель: Видяев Д.Г., д.т.н., доцент

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: [AnSeL@tpu.ru](mailto:AnSeL@tpu.ru)

### Введение

Открытие высокоорганизованных аллотропных модификаций углерода, таких как фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (НВ), дало возможность для создания множества новых перспективных наноматериалов. Исследования по поиску областей их применения активно ведутся по всему миру.

В последние годы установлено, что материалы на основе указанных наноструктур проявляют уникальными свойствами по адсорбированию газов [1]. Таким образом, актуальными являются исследования направленные на изучение сорбционной способности фуллеренов, УНТ и НВ по отношению к различным газам.

В настоящей работе приведены результаты теоретических исследований процессов химической и физической адсорбции водорода перечисленными углеродными наноструктурами и дана оценка возможности и эффективности их использования в качестве сорбента водорода.

### Результаты по химической сорбции водорода углеродными наноструктурами

Наиболее распространенными методами численного моделирования электронной и атомной структурой сложных систем различных размеров являются методы квантовой химии и молекулярной динамики. Наиболее доступно использование этих методов обеспечивает известная молекулярно-динамическая и квантово-химическая программа HyperChem.

Нами с использованием программы HyperChem проведены исследования процесса химической адсорбции водорода фуллеренами, УНТ и НВ методом кванто-химического компьютерного моделирования.

Для нахождения энергии адсорбции и оптимизации геометрии системы использовали полуэмпирический метод MNDO (модифицированное пренебрежение двухатомным перекрытием). После моделирования и оптимизации геометрии рассматриваемой системы проводилось химическое присоединение атомов водорода к атомам рассматриваемых наноструктур. Степень покрытия определялась как отношение числа адсорбированных атомов водорода к числу атомов рассматриваемой наноструктуры [2]:

$$\theta = \frac{N_H}{N_N}, \quad (1)$$

где  $\theta$  – степень покрытия рассматриваемой наноструктуры водородом;  $N_H$  – число

адсорбированных атомов водорода;  $N_N$  – количество атомов рассматриваемой наноструктуры.

Удельная энергия адсорбции рассчитывалась по формуле[3]:

$$E_{адс} = \frac{(E_{сис} - E_N - N_H E_H)}{N_H}, \quad (2)$$

где  $E_{адс}$  – удельная энергия адсорбции водорода;  $E_{сис}$  – полная энергия системы “наноструктура – адорбат”;  $E_N$  – полная энергия свободной наноструктуры;  $E_H$  – энергия одного атома водорода;  $N_H$  – общее число адсорбированных атомов водорода.

Энергии  $E_{сис}$  и  $E_N$  брались для полностью оптимизированной геометрии. Результатом получалась энергия адсорбции на один атом водорода. При этом, если энергия адсорбции имеет отрицательное значение, то рассматриваемая система считалась стабильной.

После определения зависимости энергии адсорбции от степени покрытия и стабильных конформаций системы, определялась предельная сорбционная емкость по водороду из формулы:

$$\eta_H = \frac{m_H}{m_H + m_N} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $\eta_H$  – предельная сорбционная емкость по водороду, мас.%;  $m_H$  – масса адсорбированного водорода;  $m_N$  – масса свободной наноструктуры.

Предварительные расчеты показали, что атомы водорода адсорбируются парами, так как это энергетически выгодно. Поэтому при расчетах рассматривались именно случаи парной адсорбции атомов водорода.

Кроме того отметим, что расчеты проводились для одной частицы наноструктуры, так как количество адсорбированного водорода зависит от расстояния между частицами и достигает максимального значения, когда влияние соседних частиц мало и адсорбцию водорода можно рассматривать как на одну изолированную частицу.

Рассчитанная энергия адсорбции в зависимости от степени покрытия молекулы фуллерена  $C_{60}$  атомами водорода приведена в таблице 1.

Таблица 1. Энергия адсорбции водорода фуллеренами.

Степень покрытия	Энергия адсорбции, эВ	Степень покрытия	Энергия адсорбции, Эв
0,033	-2,453	0,567	-2,695
0,100	-2,520	0,633	-2,614

0,167	-2,840	0,700	-2,574
0,233	-2,642	0,767	-2,548
0,3	-2,641	0,833	-2,552
0,367	-2,748	0,900	-2,604
0,433	-2,667	0,967	-2,614
0,500	-2,704	1,000	-2,658

Из результатов квантово-химического расчета видно, что одиночная молекула фуллерена C<sub>60</sub> в пределе может адсорбировать на себя до 60 атомов водорода. Вычисленная для данного случая сорбционная емкость составила 7,7 мас. %.

Смоделированная нами одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) включала в себя 72 атома углерода, что соответствует трем элементарным ячейкам по 24 атома вдоль оси. Расчет проводился для ОУНТ с хиральностью (6,6). Для данной ОУНТ также были рассмотрены случаи химической адсорбции водорода на внутренней поверхности, когда на каждые 6 атомов углеродной трубки химически адсорбировались 1, 2 и 3 атома водорода. Рассчитанная энергия адсорбции в зависимости от степени покрытия ОУНТ атомами водорода для устойчивых конформаций приведена в таблице 2.

Таблица 2. Энергия адсорбции водорода ОУНТ

Внешняя адсорбция		Внутренняя адсорбция	
Степень покрытия	Энергия адсорбции, эВ	Степень покрытия	Энергия адсорбции, эВ
0,083	-3,349	0,167	-0,228
0,250	-3,236	0,333	-1,335
0,417	-3,976	0,500	-0,871
0,583	-2,635		
0,750	-2,870		
0,917	-2,829		
1,000	-2,807		

Вычисленное для случая внешней адсорбции максимальное значение сорбционная емкость составила 7,7 мас.%. а для случая внутренней адсорбции – 4 мас. %.

Для расчета сорбционной емкости графенового слоя НВ был выбран слой, состоящий из 30 атомов углерода. Рассчитанная энергия адсорбции в зависимости от степени покрытия слоя нановолокна атомами водорода приведена в таблице 3.

Таблица 3. Энергия адсорбции водорода нановолокном

Степень покрытия	Энергия адсорбции, эВ	Степень покрытия	Энергия адсорбции, эВ
0,067	-4,795	0,667	-4,166
0,133	-4,763	0,733	-3,986
0,200	-4,757	0,800	-3,849
0,267	-4,781	0,867	-3,637
0,333	-4,893	0,933	-3,598
0,400	-5,058	1,000	-3,534
0,467	-5,142	1,067	-3,507
0,533	-4,754	1,133	-3,485

0,600	-4,310	1,200	-3,453
-------	--------	-------	--------

Из результатов расчета установлено, что графеновый слой может адсорбировать на себя до 36 атомов водорода, при этом предельная сорбционная емкость составит 9,1 мас. %.

#### Результаты расчета физической сорбции водорода углеродными наноструктурами

С помощью пакета программ HyperChem провели расчет процесса физической адсорбции водорода углеродными наноструктурами методом молекулярной динамики с использованием силового поля Amber 94.

Для молекулы фуллерена C<sub>60</sub> значение сорбционной емкости по водороду при температуре 80 К и давлении водорода 0,1 МПа, 1 МПа и 10 МПа составило 0,9 масс.%, 2,7 масс.% и 7 масс.%, соответственно; а при T = 300 К и давлении 10 МПа – 3,3 мас. %.

В случае ОУНТ (6,6), состоящей из 72 атомов углерода, значение сорбционной емкости по водороду при температуре 80 К и давлении водорода 0,1 МПа, 1 МПа и 10 МПа составило соответственно 0,2 масс.%, 1,1 масс.% и 5,3 масс.%. При T = 300 К и давлении водорода 10 МПа сорбционная емкость равнялась 2,3 мас. %.

Для графенового слоя НВ, состоящего из 30 атомов углерода, значение сорбционной емкости по водороду при температуре 80 К и давлении водорода 0,1 МПа, 1 МПа и 10 МПа составило 1 масс.%, 3,2 масс.% и 9 масс.%; а при температуре 300 К и давлении водорода 10 МПа – 4,7 мас. %.

Из полученных данных видно, что возрастание давления способствует увеличению сорбционной емкости. В тоже время, рост температуры наоборот приводит к падению величины весовой процентной сорбционной емкости по водороду.

#### Заключение

Таким образом, результаты расчетов показали теоретическую возможность и перспективность использования для накопления водорода всех исследованных систем, а в особенности графенового слоя нановолокна, обладающего согласно полученным данным наибольшими значениями сорбционной емкости по водороду.

#### Список литературы

1. Hirscher M., Becher M., Haluska M. et al. Hydrogen storage in carbon nanostructures // J. of Alloys and Compounds. – 2002. Vol. 330–332. – P. 654–658.
2. Калажиков З.Х., Калажиков Х.Х., Пономаренко Н.С., Таова Т.М. Кинетика мономолекулярной адсорбции молекул газовой среды на металлической поверхности: методические разработки – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 2004. – 37с.
3. Попов З.И., Кузубов А.А., Федоров А.С. Теоретическое исследование геометрической и электронной структуры неуглеродных фуллеренов состава Me<sub>30</sub>B<sub>60</sub> {Me=Ti, Sc}, а также адсорбции водорода на их поверхности // Журнал Сибирского федерального университета Серия «Математика и физика». – 2011. – Т.4. – №2. – С. 168-174.