Моделирование взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами водорода

У.Б. Улжаев[1], Д.В. Алябьев[1], И.Д. Ядгаров[*,1], У.Б. Халилов[1,2]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2]Исследовательская группа PLASMANT, Центр передового опыта NANOLab, Химический факультет, Университет Антверпена, Universiteitsplein 1, 2610, Антверпен, Бельгия.

Получена 21.10.2021

* Corresponding author: e-mail uub1988@mail.ru

Методами молекулярной. динамики (ReaxFF, LAMMPS) проведены модельные эксперименты по рассеянию атомов водорода поверхностью углеродной нанотрубки (температура нанотрубки – 300 К, 600 К). В частности, наблюдаются процессы адсорбции, инкапсуляции рассеиваемых атомов. Показано, что характер протекающих процессов зависит как от энергии рассеиваемых атомов, так и от температуры нанотрубки. Кроме того, процессы адсорбции и инкапсуляции зависят от количества водорода, поступающего в нанотрубку, и угла падения. Показано, что при энергии атомов водорода 50 эВ, атомы в основном адсорбируются поверхностью нанотрубки, а при энергии 90 эВ лишь часть атомов водорода адсорбируется поверхностью нанотрубки, другая часть атомов адсорбируется внутри нанотрубки.

Ключевые слова: атом углерода, углеродная нанотрубка, наноструктура, численное моделирование, диаметр нанотрубки, графен, имплантация, адсорбция, взаимодействия водорода, хиральность, рассеяние.

Model experiments on the scattering of hydrogen atoms by the surface of a carbon nanotube (nanotube temperature 300 K, 600 K) were carried out using molecular dynamics methods (ReaxFF, LAMMPS). In particular, the processes of adsorption and encapsulation of scattered atoms are observed. It is shown that the nature of these processes depends on both the energy of the scattered atoms and the temperature of the nanotube. In addition, the processes of adsorption and encapsulation depend on the amount of hydrogen falling on the nanotube and the angle of incidence. It is shown that at the energy of hydrogen atoms of 50 eV, atoms mainly adsorb on the surface of a nanotube, and at the energy of 90 eV, some of the hydrogen atoms adsorbs by the surface of the nanotube, and some of the atoms adsorbs inside the nanotube.

Keywords: carbon atom, carbon nanotube, nanostructure, numerical simulation, nanotube diameter, graphene, implantation, adsorption, hydrogen interactions, chirality, scattering.

DOI: PACS number(s): 00.00.Xx, 00.00.Xx Copyright line will be provided by the publisher

I. Введение

В настоящее время во всем мире проводятся широкие исследования по изучению взаимодействия атомов с углеродными наноструктурами [1-5]. В частности, изучение взаимодействия атомов водорода с углеродными нанотрубками представляет интерес для создания новых наноустройств. Углеродная нанотрубка – это аллотропная модификация углерода, представляющая собой полую цилиндрическую структуру

диаметром от десяти до десятков нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров [6]. Как показано в работах [7, 8], углеродные нанотрубки с имплантированными внутри атомами имеют специфические свойства. По этой причине рассеяние атомов на углеродных нанотрубках представляет интерес как способ их модификации [7]. Для рассмотрения углеродных нанотрубок как объектов для хранения водорода необходимо понимание процессов взаимодействия водорода с углеродными нанотрубками [8, 9].

Водород был признан идеальным носителем энергии, но пока не используется как таковой в значительной степени. Одна из основных проблем – сложность эффективного хранения. Вначале тестировались металлические сплавы для использования в качестве резервуаров для хранения, но они дороги и тяжелы для коммерческого производства, ориентированного на мобильные приложения.

Однослойные углеродные нанотрубки (ОСНТ), которые обычно имеют диаметр в несколько нанометров, были предложены в качестве подходящего устройства для хранения газа [10]. Поскольку поры молекулярных размеров могут адсорбировать большие количества газа, водород может конденсироваться до высокой плотности внутри узких ОУНТ даже при комнатной температуре [11]. Высокое поглощение водорода нанотрубками позволяет предположить, что они могут быть использованы в качестве устройств для хранения водорода в электромобилях, а именно, в топливных элемен-тах электромобилей [12–14]. Однако для создания водородной энергетической системы, особенно в транспортном секторе, необходимо значительно усовершенствовать технологии хранения водорода.

Водород может поступать на борт транспортных средств в контейнерах со сжатым или сжиженным H_2, в гидридах металлов, путем хранения химических веществ или путем адсорбции газа твердым телом. Хотя каждый метод обладает желаемыми характеристиками, ни один подход не удовлетворяет всем требованиям к эффективности, размеру, весу, стоимости и безопасности при транспортировке или использовании в коммунальных службах. Адсорбция газа в твердом теле – это безопасный по своей природе метод хранения водорода с потенциально высокой плотностью энергии, который может быть чрезвычайно энергоэффективным [12].

II. Описание объекта и методов исследования

Методами молекулярной динамики проведено численное моделирование взаимодействия атомов водорода с углеродной нанотрубкой. Объектом моделирования выбрана однослойная углеродная нанотрубка хиральностью 5.5, диаметром 0.693 нм. Численное значение диаметра нанотрубки в целом совпадает с экспериментальными результатами, в которых внутренний диаметр нанотрубки d лежит в диапазоне 0.63–0.79 нм.

При формировании нанотрубок одним из параметров, их характеризующих, является т.н. хиральность. Любую однослойную углеродную нанотрубку, развернутую в лист, можно представить как пример поверхности графена (правильная гексагональная сетка с атомами углерода), заданной парой чисел (n, m), называемых индексами хиральности, т.е. это координаты радиус-вектора r в криволинейной системе координат (рис. 1).

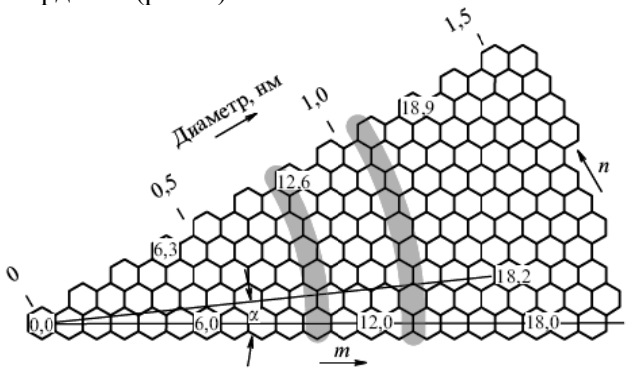


Рисунок 1. Формирование нанотрубки по хиральности.

Для проведения модельных экспериментов по рассеянию атомов водорода поверхностью углеродной нанотрубки использован программный пакет LAMMPS. Был выбран ReaxFF потенциал, который широко используется для моделирования подобных атомно-молекулярных систем. Такие методы моделирования, как теория функционала плотности (DFT) или молекулярная динамика (MD), могут быть полезны для детального понимания процесса рассеяния [15, 16].

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

По структуре углеродные нанотрубки делятся на два больших класса – одностенные и многостенные. Для одностенных нанотрубок был введен термин хиральность, однозначно определяющий геометрию отдельно взятой нанотрубки с заданным диаметром.

Хиральность нанотрубок обозначается парой чисел (m, n), указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Второй способ определения хиральности состоит во введении угла α, образованного направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону, в этом случае также необходимо указывать диаметр нанотрубки. Индексы хиральности однозначно определяют диаметр нанотрубки:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + nm}\,\frac{\sqrt{3}d_0}{\pi},$$

где d_0 = 0.142 нм – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности и углом α дается выражением:

$$\sin\alpha = \frac{3m}{\sqrt{m^2 + n^2 + nm}}.$$

Среди возможных направлений сворачивания выделяют важные частные случаи: armchair трубки (α=0) и zigzag трубки (α=30°).

III. Описание и анализ результатов

Мы изучаем процесс взаимодействия атомов водорода (H) с углеродными нанотрубками в реактивной молекулярной динамике (MD), используя моделирование и расчеты теории функционала плотности (DFT). При численном моделировании МД мы используем потенциал ReaxFF и параметры, разработанные Zou и др. [17]. Объект моделирования – углеродная нанотрубка (5.5) диаметром 0.693 нм (рис. 2).

Изучаемая нами модель изначально была приведена к желаемой температуре применением термостата Берендсена в ансамбле NpT [18]. Затем было наложено термостатирование Бусси [19] для управления температурой в ансамбле NVT. В процессе моделирования атомы H осаждали на нанотрубку при пониженной (300 K)

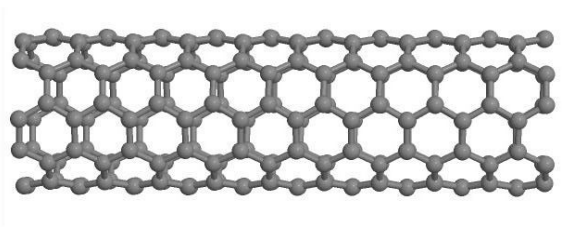


Рисунок 2. Однослойная углеродная нанотрубка хиральностью (5.5), диаметром 0.693 нм.

и повышенной (600 K) температурах от 0 пикосекунды до 200 пикосекунд соответственно. Согласно результатам расчетов методами МД при адсорбции атома H связь HC-CH удлиняется до 15%, тогда как методы DFT дают диапазон изменения длины связи от 6.5% до 15.5% соответственно [20], ориентация связи при этом меняется в направлении от 0 до 90°. Кроме того, мы обнаружили, что длина связи C-H у связи HC-CH лежит в диапазоне (2.14–2.23 Å).

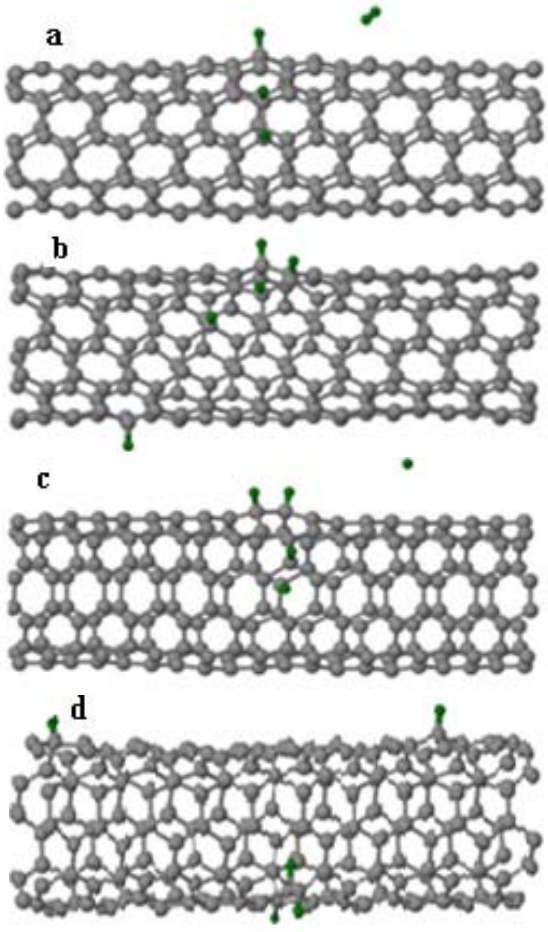


Рисунок 3. Адсорбция атомов водорода, рассеянных с различными энергиями (от 15 эВ до 120 эВ) углеродной нанотрубкой.

© Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

На рис. 3 приведены результаты по нормальному рассеянию атомов водорода различных энергий на поверхности нанотрубки. Наблюдаются процесы адсорбции атомов водорода (с начальной энергией 15 эВ) поверхностью нанотрубки (рис. 3a)–часть атомов адсорбируется нанотрубкой, часть рассеивается.

При энергии атомов водорода 50 эВ, атомы в основном адсорбируют (рис. 3b). При энергии 90 эВ часть атомов водорода адсорбируется поверхностью нанотрубки, часть атомов адсорбируется внутри нанотрубки (рис 3c). При энергии атомов водорода в 120 эВ, атомы проходят сквозь стенки нанотрубки (рис. 3d).

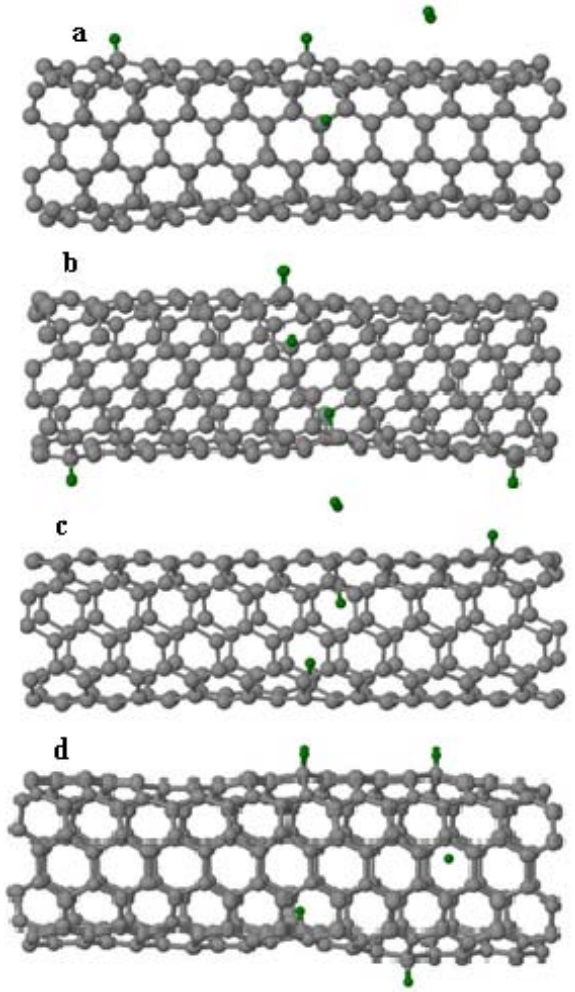


Рисунок 4. Адсорбция атомов водорода, рассеянных с различными энергиями на углеродной на-нотрубке при повышенной (600 K) температуре.

На рис. 4 приведены результаты по нормальному рассеянию атомов водорода различных энергий поверхностью нанотрубки при повышенной (600 K) температуре. Наблюдаются процесы адсорбции атомов водорода (с начальной энергией 15 эВ) поверхностью нанотрубки (рис. 4a) – часть атомов адсорбируется нанотрубкой, часть рассеивается. При энергии атомов водорода 50 эВ они в основном адсорбируют на поверхности нанотрубки (рис. 4b). При энергии 90 эВ, часть атомов водорода проникает внутрь нанотрубки (рис. 4c). При энергии атомов водорода в 120 эВ атомы проходят сквозь стенки нанотрубки, и происходит деформация нанотрубки (рис. 4d).

IV. Заключение

Методами молекулярной динамики были проведены модельные эксперименты по рассеянию атомов водорода поверхностью углеродной нанотрубки (потенциал ReaxFF, температура нанотрубки 300 K и 600 K). Результаты показывают, что характер процессов зависит как от температуры нанотрубки, так и от энергии рассеиваемых атомов, наблюдаются процессы адсорбции, инкапсуляции рассеиваемых атомов. Установлено, что при энергии атомов водорода 50 эВ, атомы в основном адсорбируют на поверхности нанотрубки, а при энергии 90 эВ часть атомов водорода адсорбирует на поверхности нанотрубки, часть атомов адсорбирует внутри нанотрубки.

Метаданные

Modeling the interaction of carbon nanotubes with hydrogen atoms

U.B. Uljaev[1], I.D. Yadgarov[1], D.V. Alyabev[1], U.B. Khalilov[1,2]

[1]Institute of Ion-Plasma and Laser Technologie, Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2]Research Group PLASMANT, NANOLab Center of Excellence, Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610, Antwerp, Belgium.

Model experiments on the scattering of hydrogen atoms by the surface of a carbon nanotube (nanotube temperature 300 K, 600 K) were carried out using molecular dynamics methods (ReaxFF, LAMMPS). In particular, the processes of adsorption and encapsulation of scattered atoms are observed. It is shown that the nature of these processes depends on both the energy of the scattered atoms and the temperature of the nanotube. In addition, the processes of adsorption

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

and encapsulation depend on the amount of hydrogen falling on the nanotube and the angle of incidence. It is shown that at the energy of hydrogen atoms of 50 eV, atoms mainly adsorb on the surface of a nanotube, and at the energy of 90 eV, some of the hydrogen atoms adsorbs by the surface of the nanotube, and some of the atoms adsorbs inside the nanotube.

Keywords: carbon atom, carbon nanotube, nanostructure, numerical simulation, nanotube diameter, graphene, implantation, adsorption, hydrogen interactions, chirality, scattering.

Литература (References)

[1] S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. Nature **363**, 603-605 (1993). http://dx.doi.org/10.1038/363603a0
[2] A. Attanasio, E. Ceretti, I. Fassi and C. Pagano Experimental study on micro manufacturing of carbon nanotube (CNT) plastic composites. Adv. Manufac. Technol **92,** 1721 (2017).
[3] M. Chwał and A. Muc Modeling of atomic interactions in carbon nanotubes, Compos B **88**, 295 (2016)
[4] K. Tserpes and P. Papanikos Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes, Compos B **36**, 468 (2005).
[5] A.B. Belosludtsev. Simmetriya i elektronnye svoystva uglerodnykh nanotrubok. Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata fiziko-matemat nauk (Izhevsk, 2017).
[6] Noriaki Hamada, Shin Ichi Sawada, Atsushi Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubes. Physical Review Letters **68**(10) 1579-1581 (1992)
[7] I.V. Sukhno, V.Yu. Buzko. Carbon nanotubes. Conference NASA Tech Briefs National Nano Engineering. Conference (November 14, 2007)
[8] Timo Vehviläinen. Hydrogen interaction with carbon nanostructures. University publication series. Doctoral dissertations **5**. (2012).
[9] K.V. Agrawal et all. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes. Nature Nanotechnology. Advance online publication **254** (2016), http:/ dx.doi:10.1038/nnano2016.
[10] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, D.S. Bethune, and M.J. Heben. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. Nature **386**, 377–379 (1997).
[11] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, and M.S. Dresselhaus. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. Science **286** 1127–1129 (1999). http//doi:10.1126/science.286.5442.1127
[12] A.C. Dillon, M.J. Heben. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **72**(2), 133–142 (2001).
[13] U. Bünger, W. Zittel. Hydrogen storage in carbon nanostructures-sill a long road from science to commerce? Appl. Phys. A: Mater Sci. Process **72**, 147-151 (2001).
[14] R.G. Ding, G.Q. Lu, Z. F. Yan, and M.A. Wilson. Recent advances in the preparation and utilization of carbon nanotubes for hydrogen storage. J. Nanosci. Nanotechnol. **1**, 7-29 (2001).
[15] K.A. Dubey, S. Agrawal, T.R. Rao and J. Jose. A theoretical investigation of elastic scattering of H atom by C_{60} and kr@C_{60}. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **52**, 035203 (2019).
[16] T.T. Vehviläinen, M.G. Ganchenkova, L.E. Oikkonen, and R.M. Nieminen. Hydrogen interaction with fullerenes: from C_{20} to grapheme. Physical Review **84**, 085447 (2011).
[17] C. Zou, Y.K. Shin, A.C.T. van Duin, H. Fang, Z.-K. Liu. Molecular dynamics simulations of the effects of vacancies on nickel self-diffusion, oxygen diffusion and oxidation initiation in nickel, using the ReaxFF reactive force field. Acta Mater. **83**, 102-112 (2015).
[18] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. Di Nola, J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. J. Chem. Phys. **81** 3684-3690 (1984).
[19] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling, J. Chem. Phys. **126**, 014101 (2007).
[20] J. Le Bourlot, F.Le Petit, C. Pinto, E. Roueff, and F. Roy. Surface chemistry in the interstellar medium. H_2 formation by Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal mechanisms. Astronomy Astrophysics. DOI: 10.1051 / 0004-6361 / 201118126

Углерод нанотрубкаларининг водород атомлари билан ўзаро таъсирини моделлаштириш

Ў.Б. Ўлжаев[1], Д.В. Алябьев[1], И.Д. Ядгаров[1], Ш.А. Муминова[2]

[1]Ўзбекистон Фанлар Академияси Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Research Group PLASMANT, NANOLab Center of Excellence, Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610, Antwerp, Belgium.

Водород атомларининг углерод нанотрубкаси сиртидан сочилиши бўйича намунавий тажрибалар (нанотрубка ҳарорати 300 К, 600 К) молекуляр динамика усуллари (ReaxFF, LAMMPS) ёрдамида амалга оширилди. Содир бўлаётган жараёнларнинг характери сочилган атомларнинг энергиясига ҳам, нанотрубка ҳароратига ҳам боғлиқ эканлиги кўрсатилган. Жумладан атомларнинг адсорбцияси ва инкапсуляцияси жараёнлари кузатилади. Бундан ташқари, адсорбция ва инкапсуляция жараёнлари нанотрубкага кираётган водород миқдори ва тушиш бурчагига боғлиқ. 50 эВ водород атомларининг энергиясида атомлар асосан нанотрубка юзасида адсорбцияланиши кўрсатилган ва 90 эВ энергияда водород атомларининг бир қисми нанотрубка юзасида, бир қисми эса нанотрубка ичида адсорбцияланади.

Калит сўзлар: углерод, атом, углерод нанотрубкаси, наноструктура, рақамли моделлаштириш, нанотрубка

© Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.