

УДК 519.6+539.2

## Исследование динамики заполнения одиночных углеродных нанотрубок молекулярным водородом

М. А. Слепичева

*Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Украина*

В статье рассматривается дискретно-событийное моделирование адсорбции молекулярного водорода на поверхности одиночных углеродных нанотрубок. Предложено усовершенствование событийного алгоритма для обеспечения возможности моделирования длинных нанотрубок за счет симметризации расчетной области. Продемонстрирована динамика заполнения внутренней части нанотрубок водородом. Проведено исследование сорбционной способности углеродных нанотрубок при наличии дефектов в их структуре.

*Ключевые слова:* событийное моделирование, углеродная нанотрубка, адсорбция молекулярного водорода, дефекты.

У статті розглядається дискретно-подієве моделювання адсорбції молекулярного водню на поверхні одиночних вуглецевих нанотрубок. Запропоновано удосконалення подієвого алгоритму для забезпечення можливості моделювання довгих нанотрубок за рахунок симетризації розрахункової області. Продемонстровано динаміка заповнення внутрішньої частини нанотрубок воднем. Проведено дослідження сорбційної здатності вуглецевих нанотрубок при наявності дефектів в їх структурі.

*Ключові слова:* подієве моделювання, вуглецева нанотрубка, адсорбція молекулярного водню, дефекти.

In the paper we consider discrete event-driven simulation of adsorption of molecular hydrogen on the surface of single-wall carbon nanotubes. We offer improvement of event-driven algorithm to allow modeling of long nanotubes is due to symmetrization of the computational domain. We demonstrate the dynamics of filling the inside of the nanotubes with hydrogen. The sorption capacity of carbon nanotubes in the presence of defects in their structure was investigated.

*Key words:* event-driven modeling, carbon nanotube, adsorption of molecular hydrogen, defects.

### 1. Введение

В настоящее время из-за сокращения энергоресурсов и проблем загрязнения окружающей среды все более актуальной становится водородная энергетика. Для широкого использования водорода в энергетике (в частности, как топливо для транспортных средств) необходима разработка лёгких и надёжных систем хранения. На данный момент ни один из существующих методов хранения водорода (под высоким давлением, в жидком состоянии, в виде гидридов) не обеспечивает безопасное обратимое хранение и компактную транспортировку газообразного водорода. Перспективными объектами для хранения водорода могут служить углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие чрезвычайно высокой пористостью. Поэтому в настоящее время большое количество исследований посвящено изучению особенностей сорбции водорода углеродными нанотрубками [1-2].

В работах [3-5] высказана гипотеза о возможном повышении адсорбционных свойств УНТ посредством искусственного образования дефектов в ее структуре.

Открытым является вопрос о влиянии размеров, типов и количества вносимых дефектов на сорбционную способность УНТ.

## **2. Постановка задачи**

Результаты экспериментальных исследований адсорбционной способности УНТ, полученные разными авторами, как правило, противоречивы. В связи с этим возрастает роль методов численного моделирования процессов адсорбции-десорбции.

Существующие методы моделирования имеют ограничения на размеры расчетной области и длину моделируемой нанотрубки, поскольку их увеличение потребует очень больших затрат времени расчетов на ЭВМ. Обычно путем синтеза получают нанотрубки диаметром 1-5 нм и длиной порядка 200-500 нм. Моделирование процесса адсорбции водорода на очень коротких УНТ (менее 5 нм) не дает правильного распределения молекулярного водорода внутри УНТ. Это приводит к значительным погрешностям при подсчете массовой доли адсорбированного водорода на стенках УНТ.

Кроме того, малоизученным является вопрос о влиянии дефектов-вакансий на способность молекулярного водорода проникать во внутреннюю часть нанотрубки.

Таким образом, в качестве задач, которые следует решить, можно указать следующие:

1. Усовершенствовать метод событийного моделирования, для того, чтобы обеспечить возможность моделирования длинных УНТ.
2. Использовать методы статистической обработки для оценивания времени расчетов.
3. Провести вычислительные эксперименты по адсорбции молекулярного водорода УНТ различных длин с целью изучения динамики заполнения внутренней части нанотрубки.
4. Исследовать влияние внесения дефектов в структуру УНТ на массовую долю адсорбированного водорода.

## **3. Дискретно-событийный метод**

В данной работе для решения поставленных задач используется метод дискретно-событийного моделирования [6].

Моделью молекулярной системы является коллектив модельных частиц, движение которых описывается с помощью уравнения движения Ньютона. Был использован простейший вид кусочно-постоянного потенциала: прямоугольный потенциал [6].

Рассматривается физисорбция молекулярного водорода на поверхности УНТ за счёт сил межмолекулярного Ван-дер-Ваальсова взаимодействия.

Каждая молекула водорода и атом углерода представляет собой двуслойную сферу. Двуслойная структура определяет характер взаимодействия между такими частицами. Столкновение внутренних частей аналогично упругому столкновению твердых сфер. Столкновение внешних частей сопровождается либо внутренним отражением без потери энергии, либо переходом извне во

внутреннюю часть с возрастанием кинетической энергии, либо изнутри во внешнюю часть с потерей кинетической энергии.

Акты взаимодействия модельных частиц считаются событиями. Между двумя событиями координаты и скорости частиц не изменяются. Моменты наступления событий располагаются в порядке их возрастания. Для события, совершающегося в ближайший момент времени после текущего, вычисляются новые скорости обеих модельных частиц в соответствии с требованием сохранения импульса, полной энергии и момента импульса в парном столкновении. Для каждой из частиц, участвовавших в столкновении, вычисляются моменты времени наступления новых событий, в которых она может участвовать. Наименьший из этих моментов времени вставляется в очередь событий.

В процессе имитации эволюция системы в целом прослеживается в реальном масштабе времени. На каждом шаге алгоритма время совпадает с глобальным ведущим параметром, который наращивается дискретно от события к событию с интервалами, равными временной длительности между последовательными событиями.

#### **4. Особенности моделирования адсорбции водорода на УНТ**

Рассматривается наносистема, в которой учитывается только два типа взаимодействий: между молекулами водорода; между молекулами водорода и УНТ.

Взаимодействия между атомами углерода не учитываются. Положение нанотрубки фиксировано в пространстве, причем распределение скоростей атомов углерода предварительно определяется по распределению скоростей в свободной трубке согласно работе [7]. Это значительно сокращает время расчётов и позволяет моделировать достаточно длинные УНТ.

Модельная температура удерживалась на заданном уровне. Давление в вычислительном эксперименте также поддерживается постоянным. Вычисление давления производилось по формуле  $p = nkT$ , причем расчет для плотности – в области, удаленной от УНТ, т.е. в слоях вблизи стенок расчетной области.

Для уменьшения времени расчетов и получения возможности моделировать более длинные УНТ предлагается использовать предположение о симметрии заполнения внутренней части нанотрубки относительно среднего сечения УНТ [8]. Нанотрубка одним концом закрепляется на некоторой грани расчетной области. Граничные условия – отражательные. При обработке статистических данных расчетная область симметрично отображается относительно грани с закреплением. Таким образом, моделируется нанотрубка с вдвое большей длиной. Общее количество вычислений при этом уменьшается в два раза.

### **5. Результаты вычислительных экспериментов**

#### **5.1. Симметризация расчетной области**

Проведено исследование динамики заполнения внутренней части углеродных нанотрубок с хиральностью (10, 10) длинами 20 нм, 40 нм, 60 нм, 80 нм, 100 нм

молекулярным водородом. Расчеты проводились при температуре 80 К и давлении 4 МПа.

Установлено, что процесс заполнения внутренней части происходит в несколько этапов. На первом этапе адсорбированный водород скапливается у открытого конца УНТ, представляя препятствие для последующего заполнения. На следующем этапе образовавшееся сгущение распределяется внутри трубки. Ввиду малой плотности присоединенного водорода продвижение происходит вплоть до центральной части трубки практически беспрепятственно. Таким образом, процесс заполнения существенно нелинеен.

На Рис.1 представлено количественное распределение молекулярного водорода внутри УНТ длиной 100 нм в моменты времени моделирования  $t_1 = 100$  пс,  $t_2 = 3000$  пс и  $t_3 = 7000$  пс.

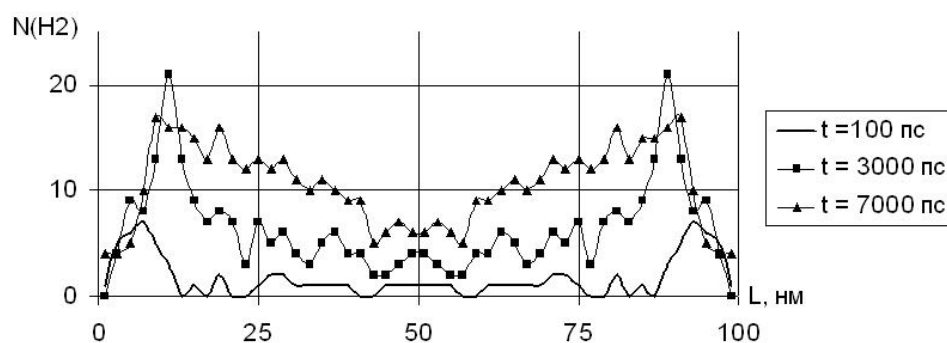


Рис.1. Количественное распределение молекул водорода внутри УНТ длиной 100 нм.

Время численного моделирования можно сократить за счет принятия гипотезы об экспоненциальной зависимости количества адсорбированных молекул водорода внутри УНТ от времени. Эта гипотеза подтверждается как путем использования критерия Пирсона, так и прямыми вычислениями вплоть до 10000 пс. На Рис.2 приведен процесс заполнения внутренней части УНТ в течении 10000 пс.

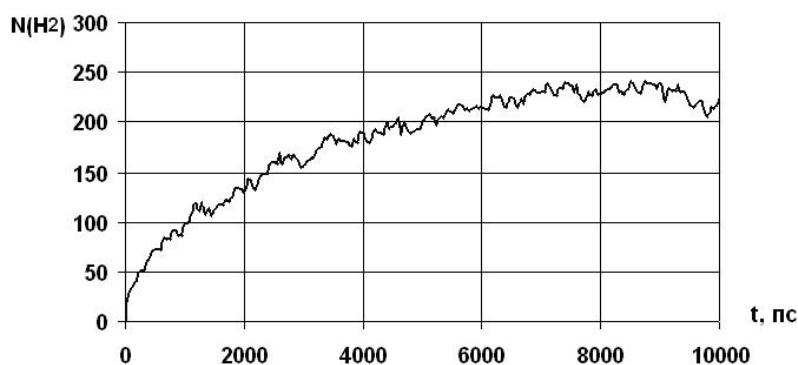


Рис.2. График зависимости количества адсорбированного водорода внутри УНТ от времени.

## 5.2. Влияние вакансий на процесс внутренней адсорбции

После облучения (электронного или ионного) в структуре нанотрубки происходит образование точечных дефектов – вакансий (одиначные вакансии или мультивакансии) (Рис.3).

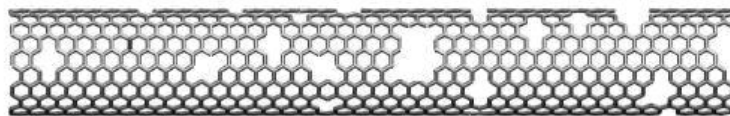


Рис.3. УНТ с дефектами-вакансиями.

Вакансии малых размеров обычно не стабильны. В результате происходит реконструкция атомной сетки УНТ [9]. Например, двойная вакансия превращается в агломерацию пяти и восьмичленных колец. Одиначная вакансия может принять вид метастабильного дефекта Стоуна-Вэлса.

Был проведен следующий вычислительный эксперимент. Одиначная УНТ длиной 50 нм закрепляется в центре расчетной области размерами  $6 \times 50 \times 6$  нм так, что ее открытые концы закрываются гранями расчетной области. Соответственно молекулы водорода не могут проникать внутрь УНТ. В структуру нанотрубки вносятся различные по размерам точечные дефекты. Результаты эксперимента показали, что наличие вакансий малых размеров не способствует проникновению молекул водорода внутрь УНТ за счет физисорбции.

При наличии в атомной сетке УНТ дефекта, полученного удалением 12 атомов углерода (Рис.4), происходит заполнение внутренней части нанотрубки водородом.



Рис.4. Структура дефекта, полученного удалением 12 атомов углерода.

Проведено сравнение динамики заполнения внутренней части УНТ длиной 10 нм, закрепленной одним концом на грани расчетной области, без дефектов и при наличии одного дефекта. Расчеты проводились при температуре 80 К и давлении 14 МПа. Результаты показали, что наличие дефекта, вид которого представлен на Рис.4, увеличивает скорость заполнения внутренней части нанотрубки в 1.1 раз. Максимально возможный процент адсорбированных молекул водорода внутри УНТ при наличии дефекта увеличивается на 0.11%.

Таким образом, наличие дефектов в структуре УНТ способствует увеличению скорости заполнения ее внутренней части. Кроме того, если нанотрубка очень длинная, то с помощью дефектов водород может заполнить средние срезы УНТ с малым количеством водорода и тем самым увеличить процент адсорбированного водорода. Можно предполагать, что увеличение массовой доли адсорбированного водорода в пучках УНТ после облучения [3-5]

происходит за счет того, что водород через дефекты может проникать внутрь нанотрубок и заполнять пространства между нанотрубками в пучке.

### **7. Выводы по результатам и направления дальнейших исследований**

Показано, что ускорения процессов расчетов по адсорбции молекулярного водорода на внутренних частях углеродных нанотрубок можно достичь, приняв предположение о симметричности расположения УНТ в расчетной области.

Согласно представленным расчетам, роль дефектов-вакансий в стенках трубок в процессе внутренней физисорбции может оказаться большой, если размеры дефектов превосходят некоторый предел. Малые дефекты не вносят изменений в процесс адсорбции.

Симметризацию расположения УНТ в расчетной области в дальнейшем предполагается применить для создания моделей пучков нанотрубок.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. // Успехи физических наук. – 1991. – т. 167, № 9. – С.945-972.
2. Park C., Anderson P.E., Chambers A., Tan C.D., Hidago R., Rodriguez N.M. Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103. – P.10572-10581.
3. Obolensky M.A., Basteev A.V., Bazyma L.A. Hydrogen storage in irradiated low-dimensional structures. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2011. – Vol. 19, Issue 1. – P.133-136.
4. Qian W., Chen J., Wei L., Wu L., Chen Q. Gamma-Ray irradiation-induced improvement of hydrogen adsorption in multi-walled carbon nanotubes. // Nano. – 2009. – Vol. 4, Issue 1. – P.7-11.
5. McDaniel F.D., Naaba F.U., Hollanda O.W., Dhoubhadela M., Mitchella L.J., Duggana J.L. Low-energy ion irradiation effects on hydrogen adsorption in carbon nanotubes. // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201, Issue 19-20. – P.8564-8567.
6. Чернышев Ю.К. Событийное программирование. Применение к решению некоторых задач физики. – Х.: ХАИ, 2008. – 68 с.
7. Слепичева М.А., Чернышев Ю.К. Исследование структуры тепловых колебаний средствами событийного моделирования. // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии: сб. науч. тр. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т. «ХАИ», 2010. – Вып. 46. – С.168-173.
8. Слепичева М.А. Событийное моделирование адсорбции молекулярного водорода на поверхности длинных углеродных нанотрубок // Теоретические и прикладные аспекты кибернетики. Материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых. – Киев: Букрек, 2011. – С.294-296.
9. Krasheninnikov A.V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107. – P.071301.