

АДСОРБЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ БОРНИТРИДНЫХ НАНОТРУБОК

Маргулис Вл.А.*, Мuryмин Е.Е., Томилин О.Б.

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
ул. Большевикская 68, Саранск, 430000 Россия

*E-mail: 612033@inbox.ru

Введение

В последние годы значительный интерес вызывают исследования борнитридных нанотрубок (БННТ), которые представляют собой неорганические аналоги углеродных нанотрубок. Этот интерес частично мотивирован потенциальной важностью этих систем в области нанотехнологий. В частности, полагают, что БННТ, аналогично углеродным нанотрубкам, являются перспективными материалами для накопления водорода. Недавно сообщалось о нескольких экспериментальных и теоретических исследованиях адсорбции водорода на БННТ [1-5]. Однако специфика адсорбции атомарного водорода на БННТ до конца не выяснена. В этой связи систематическое изучение этой проблемы представляется актуальным.

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбции одиночного атома Н на внешней поверхности однослойных БННТ с помощью полумпирического метода AM1 (Austin Model). Основная цель исследования – выявить предпочтительные узлы адсорбции и рассчитать энергии адсорбции для различных зигзаг БННТ. Мы ограничились рассмотрением БННТ с хиральным индексом $(n,0)$ поскольку экспериментальные исследования показали, что именно зигзаг конфигурация преимущественно образуется в процессе роста БННТ.

Результаты и обсуждение

При расчете процесса адсорбции атома Н на боковой стенке зигзаг БННТ $(n,0)$ предполага-

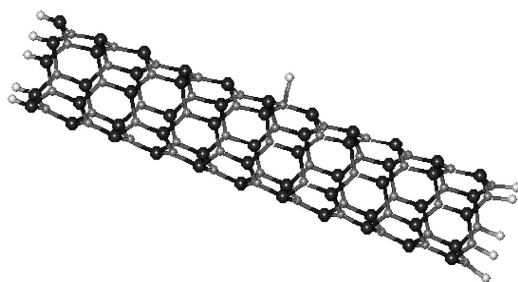


Рис.1. БННТ (5,0) с атомом водорода адсорбированным на ее поверхности.

лось, что концы нанотрубок закрыты атомами водорода. Мы провели вычисления величин,

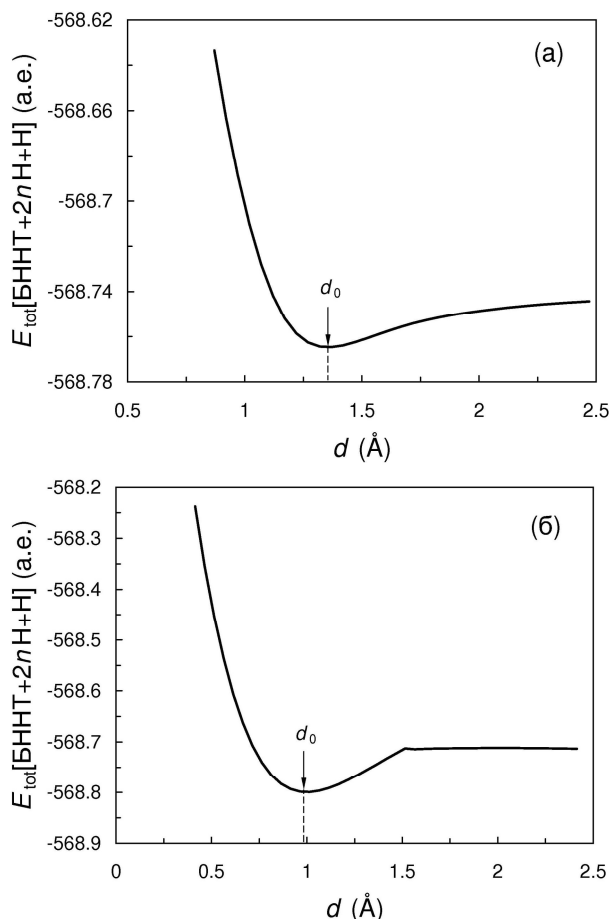


Рис.2. Полная энергия E_{tot} БННТ (5,0) с закрытыми водородом концами и с атомом Н, адсорбированным на атоме В (а) или на атоме N (б), как функция расстояния d между адатомом и трубкой.

характеризующих адсорбцию, для БННТ $(n, 0)$ с $n = 5-10$. Моделируемая трубка (5,0), показанная на Рис.1, содержит 55 атомов бора и 55 атомов азота в оболочке трубки и 10 атомов водорода на ее концах, а также 1 атом водорода, адсорбируемый на ее внешней поверхности. Таким образом, эта трубка, имеющая наименьший радиус из всех рассмотренных нами, содержит достаточно большое количество атомов, чтобы можно было пренебречь влиянием концов нанотрубки на взаимодействие БННТ с адатомом, находящимся на достаточном удалении от ее концов. Это тем более справедливо

для самой большой моделируемой нами нанотрубки (10,0), которая содержит 240 атомов. Адсорбция на центре В–N гексагона не рассматривалась, так как не ожидается, что он является активным узлом для адсорбции Н.

Чтобы исследовать процесс адсорбции, мы вначале оптимизировали геометрическую структуру всех рассматриваемых БННТ без адатома. Далее для каждой нанотрубки мы нашли оптимальное адсорбционное расстояние d_0 между атомом Н и трубкой. С этой целью мы рассчитали полную энергию $E_{\text{tot}}[\text{БННТ} + 2n\text{H} + \text{H}]$ БННТ с закрытыми водородом концами и с адатомом Н, расположенном либо над атомом В, либо над атомом N, как функцию расстояния d между адатомом и трубкой. В качестве типичного примера на Рис. 2 показан результат такого расчета для трубки (5,0). Приведенные на этом рисунке кривые характеризуются наличием глобального энергетического минимума в точке $d = d_0$. Отрицательные значения $E_{\text{tot}}[\text{БННТ} + 2n\text{H} + \text{H}]$ в этой точке свидетельствуют о формировании химической связи между атомом Н и трубкой. Сравнения кривых на Рис. 2 показывает также, что адсорбция Н на атоме N энергетически более предпочтительна, чем на атоме В.

Энергия адсорбции атома Н на поверхности БННТ может быть рассчитана с помощью формулы

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}[\text{БННТ} + 2n\text{H} + \text{H}] - \\ - E_{\text{tot}}[\text{БННТ} + 2n\text{H}] - E_{\text{tot}}[\text{H}],$$

где $E_{\text{tot}}[\text{БННТ} + 2n\text{H}]$ – полная энергия БННТ с закрытыми водородом концами без адатома Н и $E_{\text{tot}}[\text{H}]$ – полная энергия свободного атома водорода.

Полученная зависимость энергии адсорбции от радиуса трубки R приведена на Рис. 3, как функция радиуса трубки R . Как видно из рисунка, атом Н предпочтительно адсорбируется на атоме азота. Видно также, что E_{ads} монотонно увеличивается с ростом R . Таким образом, мы приходим к неожиданному выводу, что для увеличения накопления водорода в БННТ следует использовать трубки наименьшего радиуса.

Мы нашли, что по мере приближения адатома Н к поверхности БННТ он приобретает положительный заряд за счет переноса заряда на ближайший соседний атом БННТ. Наши расчеты показали, что наибольший перенос за-

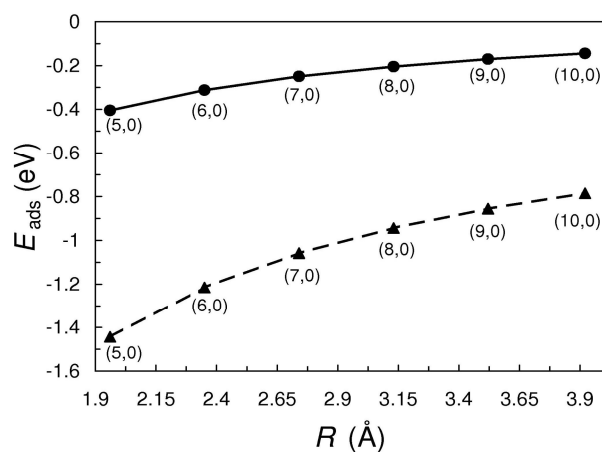


Рис.3. Рассчитанная энергия адсорбции E_{ads} одиночного атома Н на зигзаг БННТ $(n,0)$ с $n = 5-10$, как функция радиуса трубки R . Кружки и треугольники относятся к адсорбции на атомах В и N соответственно.

ряда с адатома на нанотрубку имеет место, когда атом водорода адсорбируется на атоме N (в этом случае перенос заряда для рассмотренных нанотрубок составляет примерно 0.23 – 0.25 заряда электрона). Это обстоятельство не особенно удивительно, поскольку, как хорошо известно, атомы азота более электроотрицательны, чем атомы бора. Таким образом, можно сделать вывод, что одиночный атом Н, адсорбированный на БННТ, существует в катионном состоянии.

Литература

1. Ma R., Bando Y., Zhu H.W., Sato T., Xu C., Wu D. Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 2002; 124(26):7672-7673.
2. Tang C.C., Bando Y., Ding X.X., Qi S.R., Golberg D. Catalyzed collapse and enhanced hydrogen storage of BN nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2002;124(49):14550-14551.
3. Wu X., Yang J., Hou J.G., Zhu Q. Deformation-induced site selectivity for hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes. *Physio Rev. B* 2004; 69(15):153411-153414.
4. Jhi S-H., Kwon Y-K. Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: A path to room-temperature hydrogen storage. *Phys. Rev. B* 2004;69(24):245407-245410.
5. Wu X., Yang J., Hou J.G., Zhu Q. Hydrogen adsorption on zigzag (8,0) boron nitride nanotubes. *J. Chem. Phys.* 2004; 121(17):8481-8485.