



НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРНЫХ НАНОТРУБ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Е.В. Перевалова, И.В. Запороцкова

Введение

Сорбционные свойства тубулярных наноструктур уже давно привлекают внимание широкого круга исследователей. Особо выдающимися характеристиками обладают углеродные нанотрубки [1]. Изучению механизмов адсорбции атомов и молекул на их поверхности (внутренней и внешней) посвящен довольно обширный круг работ, в том числе работы [2; 4; 5; 9; 10]. Принципиальна проблема гидрогенизации поверхностных структур. Это связано с перспективой использования их в качестве эффективного хранилища молекулярного водорода. К настоящему времени экспериментально получены углеродные нанотрубки, насыщенные водородом [1]. Однако поиск структур, обладающих развитой поверхностью и способностью эффективно адсорбировать различные газы (в том числе и водород), продолжается. Именно в этой связи исследование сорбционных характеристик борных нанотрубок является актуальным.

В настоящее время во многих странах стали усиленно заниматься химией бороводородов и их производных. Одна из причин такой активности – интерес к этим веществам, проявленный военными ведомствами. Дальность и скорость полета летательных аппаратов (самолетов или ракет) во многом зависят от теплоты сгорания применяемого горючего. Энергетический «потолок» любого углеводородного топлива не превышает 10,5 тыс. ккал/кг, так как теплотворная способность самого углерода сравнительно невелика – 7 800 ккал/кг. Замена углерода более «калорийными» элементами позволяет получать топливо со значительно лучшими энергетическими характеристиками. Теплота сгорания бора (14 170 ккал/кг) почти вдвое больше, чем углерода. Поэтому замена уг-

леводородных топлив бороводородными может дать очень многое: при заданной дальности полета можно уменьшить габариты самолета, соответственно увеличив его скорость; можно повысить полезную нагрузку; можно сократить разбег при взлете.

Кроме известных традиционных бороводородов, можно предположить возможность создания нанотубулярных бороводородных структур, представляющих собой гидрогенизированные борные нанотрубки. Именно поэтому одной из основных задач, решение которых представлено в настоящей работе, стало изучение механизма адсорбции водорода на поверхности борных нанотрубок. Кроме того, нами изучены механизмы адсорбции некоторых атомов на поверхности В-тубуленов и возможность протонной проводимости борных нанотрубок.

1. Механизмы адсорбции легких атомов на поверхности борной нанотрубки (6, 6)-типа

Исследована возможность присоединения атомов водорода, фтора, хлора и кислорода к внешней поверхности однослойной борной нанотрубки типа (6, 6). Расчеты проводились в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической схемы MNDO [8]. В качестве кластерной модели В-тубулена был выбран фрагмент (расширенная элементарная ячейка РЭЯ), содержащий четыре слоя борных гексагонов вдоль продольной оси трубки. Границы кластера замыкались псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода. Длины связи В-В в тубулене принимались равными 1.4 Å (получено в результате предварительной оптимизации геометрии борных нанотрубок).

Рассмотрены три варианта ориентации адсорбирующихся атомов (адатомов) относительно поверхности нанотрубки: I) над атомом бора, II) над центром связи В-В, III) над центром гексагона (рис. 1).

В первом случае адсорбирующиеся атомы (Сl, F, Н, О) присоединялись к поверхностному атому В, находящемуся примерно в середине кластера борной нанотрубки, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением (с шагом 0.1 Å) адсорбирующихся атомов к атому В поверхности вдоль перпендикуляра, проведенного к продольной оси трубки и проходящего через атом бора, на который происходит адсорбция. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии данных процессов. Анализ энергетических кривых установил, что атомы адсорбируются на поверхности В-тубулена. Следует заметить, что наиболее активно происходит адсорбция атомов, сравнимых с атомом бора по числу электронов, а именно водорода, кислорода и фтора. Энергетические кривые для этих атомов качественно подобны, что проявляется наличием минимума на кривых (рис. 2), который иллюстрирует факт образования химической связи между атомами F, Н, О и атомом бора поверхности трубки, то есть является результатом перекрывания орбиталей атомов В и (F, Н, О) с обменом электронной плотностью между ними. При этом реализуется так называемая химическая адсорбция. Атом хлора также адсорбируется на поверхности, но в отличие от вышеперечисленных атомов хлор будет образовывать с борной нанотрубкой метастабильный адсорбционный комп-

лекс, так как значение энергии адсорбции близко к нулю.

Аналогично моделировались процессы адсорбции для вариантов II и III ориентации адатомов над поверхностью В-тубулена. Адаомы пошагово приближались к фиктивному атому, находящемуся либо над центром связи В-В, либо над центром В-гексагона. Оказалось, что для варианта II реализуется лишь адсорбция атомов водорода и кислорода. Для других же атомов адсорбция в таком положении оказалась невозможной.

Для варианта III возможна только адсорбция атома водорода, для остальных выбранных адатомов адсорбция над центром борного гексагона нанотрубки невозможна.

Оптимальные расстояния адсорбции ($R_{ад}$) и соответствующие им значения энергии адсорбции ($E_{ад}$), а также ширина запрещенной зоны и заряды на атомах для всех выбранных вариантов представлены в таблице 1.

2. Исследование регулярной гидрогенизации борной нанотрубки

Принципиальное значение имеет проблема гидрогенизации поверхностных тубулярных структур. Для углеродных нанотрубок этот вопрос уже достаточно хорошо изучен [1; 2; 4; 5; 9; 10]. Представляет интерес рассмотрение этой проблемы применительно к борным нанотрубкам. Нами был рассчитан гидрид В-тубулена типа (6, 6). РЭЯ такой системы содержала 96 атомов углерода и 24 атома водорода, адсорбирующихся над атомами бора поверхности нанотрубки. Длины связей В-В оставались равными 1.4 Å, а геометрия адсор-

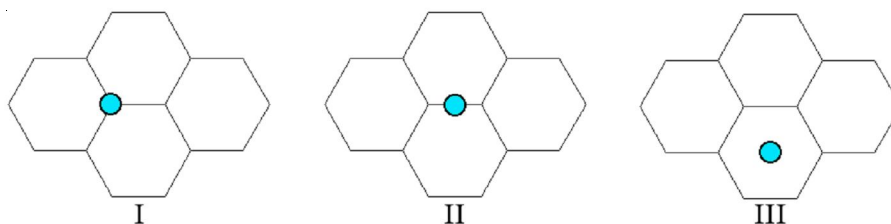


Рис. 1. Три варианта ориентации адатомов относительно поверхности борного тубулена: I – над атомом бора; II – над центром связи В-В; III – над центром гексагона

бционного комплекса оптимизировалась. Расчеты проводились в рамках модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) [6] с использованием полуэмпирической квантово-механической расчетной схемы MNDO [8].

Исследована регулярная гидрогенизация борной нанотрубки. Для определения наиболее вероятной с энергетической точки зрения гидридной структуры были выполнены расчеты двух вариантов присоединения атомов водорода к поверхности нанотрубки: 1) атомы Н расположены над атомами В трех соседних слоев гексагонов (по шесть атомов Н над каждым слоем) так, что кольца сверхрешетки, обра-

зованной адатомами, не смещены друг относительно друга (рис. 3, а); 2) четные кольца адатомов смещены относительно нечетных на длину связи В-В (рис. 3, б). Разность полных энергий этих вариантов $\Delta E = 4$ эВ, причем второй вариант гидридной борной нанотрубной структуры оказалась энергетически более выгодным. То есть с энергетической точки зрения группе атомов водорода наиболее выгодно расположиться над противоположащими вершинами гексагонов (рис. 3, б), а не в виде цепочки (рис. 3, а). Таким образом, можно утверждать, что создание газофазных водородных композитов на основе борных тубуленов возможно.

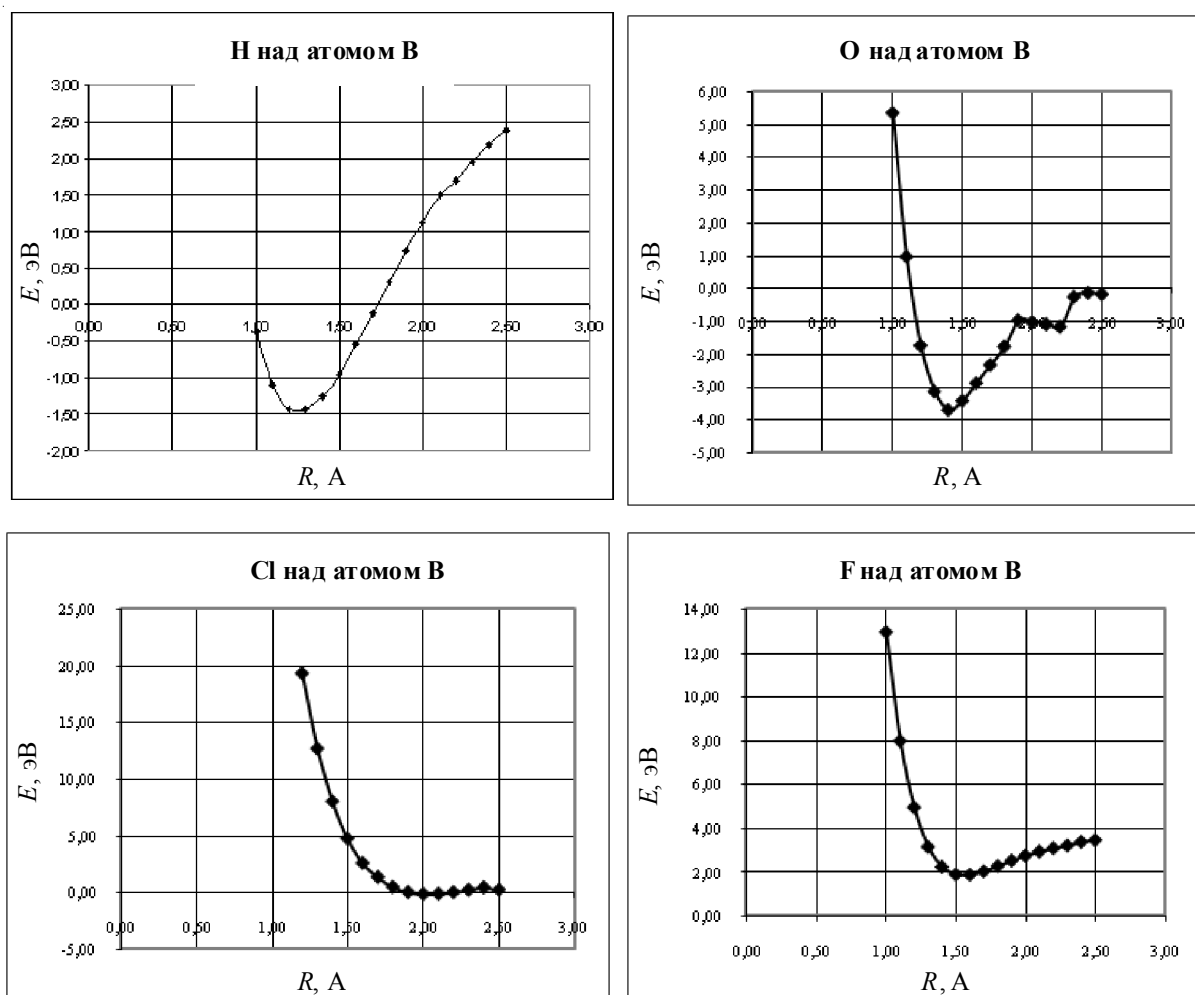


Рис. 2. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомов Н, F, Cl, O с поверхностью борной нанотрубки типа (6, 6); адатомы расположены над атомом бора (вариант I)

Таблица 1

Основные электронно-энергетические характеристики процесса адсорбции атомов H, O, Cl, F на поверхности борной нанотрубки *

Адатом	Характеристики	Варианты ориентации адатомов**		
		I	II	III
Cl	$E_{ад}$, эВ	-0.2	-	-
	$R_{ад}$, Å	2.0	-	-
	E_g , эВ	1.5	-	-
	q_{Cl}	-0.15	-	-
	q_B	-0.08		
H	$E_{ад}$, эВ	-1.43	-0.07	-1.74
	$R_{ад}$, Å	1.2	2.1	2.0
	E_g , эВ	1.2	1.3	1.5
	q_H	0.17	0.18	0.23
	q_B	-0.32	0.17	-0.17
			0.18	-0.21
				0.10
			0.09	
		-0.02		
		-0.02		
O	$E_{ад}$, эВ	-3.7	-1.64	-
	$R_{ад}$, Å	1.4	1.0	-
	E_g , эВ	0.7	0.8	-
	q_O	-0.16	-0.02	-
	q_B	-0.06	0.13	-
		-0.02		
F	$E_{ад}$, эВ	1.86	-	-
	$R_{ад}$, Å	1.6	-	-
	E_g , эВ	1.3	-	-
	q_F	-0.25	-	-
	q_B	-0.01	-	-

* $E_{ад}$ – энергия адсорбции; $R_{ад}$ – расстояние адсорбции; ΔE_g – ширина запрещенной зоны; $q_{F, H, O, Cl}$ – заряды на атомах F, O, H, Cl; q_B – заряд на атоме В.

** Варианты ориентации: I – над атомом бора; II – над центром связи В-В; III – над центром борного гексагона.

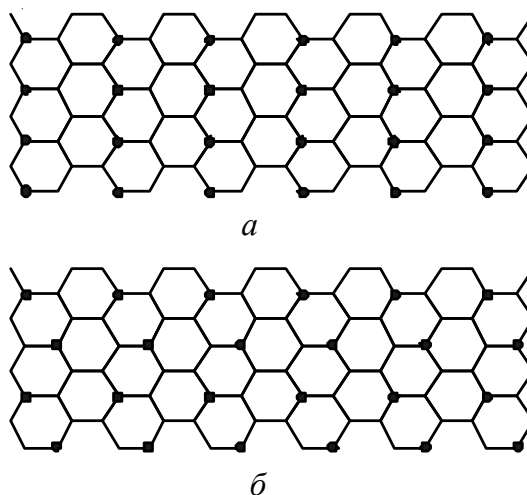


Рис. 3. Развернутые в плоскость РЭЯ борных тубуленов (6, 6) с указанием положений атомов водорода на поверхности:

a – вариант 1; б – вариант 2

3. Исследование процесса протонной проводимости на поверхности однослойной борной нанотрубки типа (6, 6)

Одним из приоритетных направлений развития современной физики и химии является разработка и изучение материалов, обладающих специальными электрическими свойствами, в частности, поиск твердых электролитов с протонной проводимостью. Перспективы их практического применения чрезвычайно интересны. Так, на основе подобных веществ созданы высокоэффективные топливные элементы, использующие реакцию окисления водорода; электролизеры водяного пара; высокочувствительные сенсоры на водород и некоторые другие газы; и т. д. [7]. Все это предопределило широкое развитие работ в области поиска и исследования новых твердых протонпроводящих материалов. В настоящее время установлено, что возможна реализация двух вариантов процесса миграции протона по внешней поверхности углеродной нанотрубки [3].

Представляется интересным выяснить, возможна ли протонная проводимость борной нанотрубки. Наши расчеты показали, что атом Н адсорбируется на поверхности борной нанотрубки, при этом происходит перенос электронной плотности с атома Н на атомы В поверхности, в результате чего водород становится положительно заряженным, или возникает протон.

Для исследования протонной проводимости на поверхности борных нанотрубок типа «arm-chair» рассмотрен тубулен (6, 6). Рассмотрены два варианта (механизма) миграции одиночного протона H^+ вдоль поверхно-

сти нанотрубки между двумя стационарными состояниями адсорбированной частицы:

1) так называемый «прыжковый» механизм, когда протон H^+ движется от одного атома бора поверхности до другого над двумя следующими друг за другом гексагонами (путь I на рис. 4);

2) «эстафетный» механизм, когда протон H^+ перемещается от одного атома бора до другого вдоль соединяющей их связи (путь II на рис. 4).

Для обоих вариантов построены кривые потенциальных энергий процессов миграции протона от одного атома бора до другого (рис. 5). Расстояния между протоном H^+ и поверхностью трубки в начальном и конечном состояниях (над опорными атомами бора поверхности нанотрубки) были выбраны равными 1.2 \AA , что соответствует оптимальному для данного расчетного метода расстоянию адсорбции атомарного водорода на поверхности тубулена. В качестве координаты реакции R выбиралось расстояние между протоном и точкой, соответствующей конечному стационарному состоянию частицы на поверхности трубки. Ион H^+ двигался к конечной точке миграции путем пошагового приближения с изменением координаты на величину $\Delta R = 0.1 \text{ \AA}$.

Установлено, что в обоих случаях на потенциальных кривых (рис. 5) имеется максимум, который отождествляется с энергией активации (E_a). Величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть протону H^+ при продольной поверхностной миграции по пути I, оказалась равной $E_a(I) = 0,77 \text{ эВ}$. Для миграции по пути II – $E_a(II) = 0,22 \text{ эВ}$. Таким образом, можно утверждать, что процесс миграции H^+ по пути II более предпочтителен по сравнению с вариантом I ($\Delta E_a = 0,55 \text{ эВ}$).

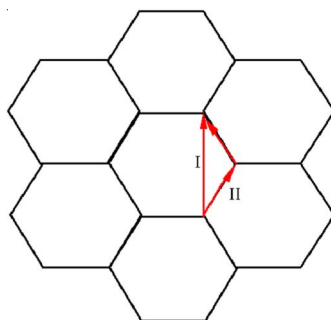
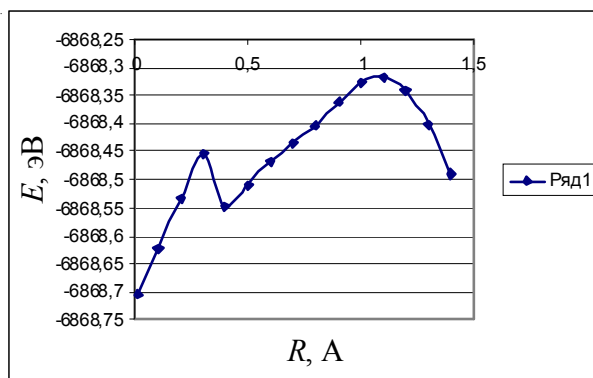
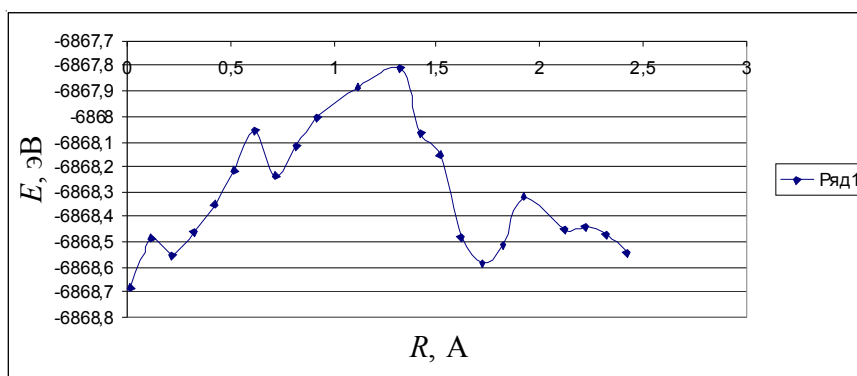


Рис. 4. Пути миграции протона по поверхности нанотрубок типа «arm-chair»; варианты 1 и 2



а



б

Рис. 5. Потенциальная энергия миграции протона по поверхности нанотрубки (а, б):
а – путь II; б – путь I

Анализ зарядового распределения установил, что во время движения вдоль поверхности нанотрубки протон H^+ вызывает возмущение зарядовой плотности на атомах бора поверхности тубулена.

Заключение

Были исследованы механизмы адсорбции атомов водорода, кислорода, хлора и фтора на внешней поверхности борных нанотрубок для трех возможных вариантов их расположения над поверхностью: над атомом В, над центром связи В-В и над центром борного гексагона. Установлено, что атом водорода способен адсорбироваться на поверхности В-тубулена во всех рассмотренных положениях, при этом большей стабильностью обладает адсорбционный комплекс варианта I – когда атом H присоединяется к атому В поверхности. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g

полученных гидридов борной нанотрубки не обнаружил изменения типа их проводимости по сравнению с проводимостью чисто борного тубулена.

Исследования механизмов адсорбции атома кислорода на поверхности В-нанотрубки обнаружили, что атом О способен адсорбироваться лишь в двух положениях: над атомом В и над центром связи В-В. Анализ проводящего состояния оксидированной борной нанотрубки обнаружил изменение типа проводимости в сторону металлизации по сравнению с полупроводящим состоянием чисто борного тубулена.

Установлено, что атом хлора способен адсорбироваться только над атомом бора поверхности нанотрубки. Тип проводимости полученного хлорида борного тубулена не изменяется по сравнению с чисто борной нанотрубкой и сохраняет полупроводящий характер. Однако образующийся комплекс метастабилен.

Изучен процесс регулярной адсорбции атомов водорода на поверхности В-нанотруб и определена наиболее выгодная с энергетической точки зрения гидридная структура борного тубулена.

Выполнены исследования двух механизмов миграции протона H^+ по внешней поверхности однослойной борной нанотрубки типа (6, 6): «эстафетного» и «прыжкового». Установлено, что возможны оба механизма миграции H^+ , но более вероятным является «прыжковый» механизм переноса протона. Построены кривые потенциальной энергии процессов переноса H^+ , иллюстрирующие механизмы возможной протонной проводимости; определены значения энергий активации, которые могут быть использованы при исследовании характера температурной зависимости относительной протонной проводимости борных нанотрубок. Выполнен анализ зарядового распределения на поверхности борного тубулена.

Выполненные исследования доказывают возможность использования борных нанотрубок в качестве новых бороводородов с большей активностью в отношении атомов H, что позволяет предположить их большую эффективность в виде бороводородного топлива. Вторым важным инновационным применением борных тубуленов может оказаться возможность их использования в качестве нового протонпроводящего материала, что открывает новые перспективы для современной наноэлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.

2. Запороцкова, И. В. Механизмы заполнения однослойных углеродных нанотрубок атомарным водородом / И. В. Запороцкова, Н. Г. Лебедев // Химическая физика. – 2006. – Т. 25, № 5. – С. 91–96.

3. Запороцкова, И. В. Протонная проводимость однослойных углеродных нанотрубок: полуэмпирические исследования / И. В. Запороцкова, Н. Г. Лебедев, П. А. Запороцков // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 4. – С. 756–760.

4. Запороцкова, И. В. Особенности сорбции легких атомов на поверхности однослойного углеродного тубулена / И. В. Запороцкова, А. О. Литинский, Л. А. Чернозатонский // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 66. – С. 799–802.

5. Лебедев, Н. Г. Исследование процессов окисления и фторирования однослойных углеродных нанотрубок в приближении MNDO / Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова, Л. А. Чернозатонский // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 3. – С. 464–466.

6. Литинский, А. О. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах / А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69, № 1. – С. 189.

7. Ярославцев, А. Б. Протонная проводимость в твердых телах / А. Б. Ярославцев // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – С. 449.

8. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4906.

9. Lebedev, N. G. Single and regular hydrogenation and oxidation of carbon nanotubes: MNDO calculations / N. G. Lebedev, I. V. Zaporotskova, L. A. Chernozatonskii // International Journal of Quantum Chemistry. – 2003. – Vol. 96, № 2. – P. 149–154.

10. Lebedev, N. G. Fluorination of carbon nanotubes: quantum chemical investigation within MNDO approximation / N. G. Lebedev, I. V. Zaporotskova, L. A. Chernozatonskii // International Journal of Quantum Chemistry. – 2003. – Vol. 96, № 2. – P. 142–148.