

УДК 539.2:544.723

© А. А. Вахрушев, А. В. Вахрушев,
А. М. Липанов, М. В. Суетин
makaveli.lcf@gmail.com, postmaster@ntm.udm.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ФУЛЛЕРЕНАМИ¹

Ключевые слова: адсорбция, молекулярная динамика, фуллерены.

Abstract. Simulation of adsorption of hydrogen molecules on alone fullerenes under different thermodynamic conditions is done by method of molecular dynamics. Adsorption isotherms are calculated. Thermodynamic conditions essential for hydrogen accumulation by fullerenes are established. Kinetics of adsorption and desorption processes are investigated and maximum value of adsorbed hydrogen molecules are defined.

Введение

Быстрое истощение источников углеводородного сырья и всё возрастающие проблемы окружающей среды обусловили начало широкомасштабных исследований альтернативных видов топлив, одним из которых может быть водород. С недавнего времени установлено, что перспективными объектами исследования для хранения водорода являются различные углеродные наноэлементы: нанотрубки, нановолокна, наноконусы и др. - обладающие уникальными свойствами по адсорбированию различных газов [1].

¹Работа поддержана комплексной программой фундаментальных исследований Президиума РАН N 26 "Водородная энергетика", гос. контракт N 10002-251/П-26/117-383/290404-138 и грантом молодых учёных и аспирантов УрО РАН 2005 г.

§ 1. Постановка задачи

Для моделирования взаимодействия фуллерена с молекулами водорода рассмотрим расчётную ячейку с периодическими граничными условиями (рис. 1.1).

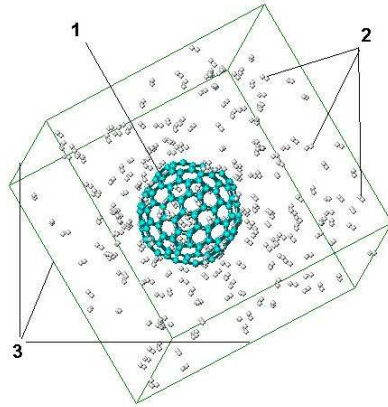


Рис. 1.1: Расчетная схема: 1 - фуллерен, 2 - молекулы водорода, 3 - ячейка с периодическими граничными условиями

Движение атомов данной наноструктуры, включающей фуллерен и молекулы водорода, определяется системой дифференциальных уравнений, классических для метода молекулярной динамики.

На границах расчетной области (рис. 1.1, позиция 3) заданы периодические граничные условия Борна-Кармана [2].

Термодинамические параметры системы фуллерен – молекулы водорода вычислялись по следующим формулам (1.1)-(1.2):

$$T = \frac{2}{3n \cdot k_{\text{Б}}} \sum_{i=1}^n \frac{m_i \tilde{\mathbf{V}}_i^2}{2}, \quad (1.1)$$

$$P = \frac{1}{3W} \left(2 \sum_{i=1}^n \frac{m_i \tilde{\mathbf{V}}_i^2}{2} - \sum_{i,j} (\tilde{\mathbf{r}}_j - \tilde{\mathbf{r}}_i) \tilde{\mathbf{F}}_{i,j} \right) \quad (1.2)$$

где k_B - константа Больцмана; W - объем расчетной ячейки.

Здесь \hat{j} означает, что наряду с j -ым атомом рассматриваются также все его образы в соседних ячейках и выбираются координаты того, который оказался ближе всего к i -му атому; $\vec{F}_{i\hat{j}}$ - сила, действующая на i -ый атом со стороны \hat{j} -го.

§ 2. Результаты расчетов

Семейство адсорбционных изотерм показано на рис. 2.1, на котором явно видно, что максимальная адсорбция водорода может быть достигнута при $T=40\text{ K}$ и давлении 6 МПа, что составляет примерно 15,5 %. Дальнейшее увеличение давления не приводит к существенному увеличению количества адсорбированного водорода, т.к. кривая изотермы выходит на “плато”. Однако в диапазоне давлений от 0.1 МПа до 3 МПа влияние изменения давления велико, и наблюдается резкое увеличение количества адсорбированного водорода.

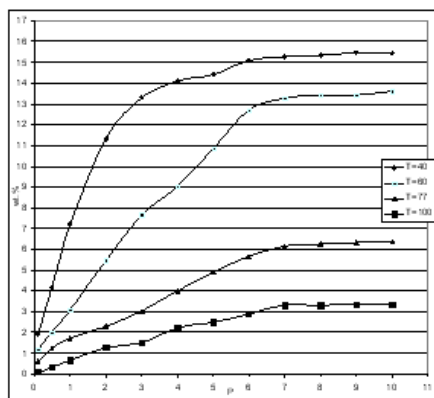


Рис. 2.1: Семейство адсорбционных изотерм для температур: 40, 60, 77 и 100 K соответственно

Кривая изотермы $T=60\text{ K}$ в целом похожа на предыдущую

изотерму, но есть и отличия. Изотерма не такая крутая, как изотерма $T=40\text{ K}^{\circ}$, и накопление водорода в диапазоне изменения давления от 0.1 МПа до 6 МПа происходит более равномерно с последующим выходом на “плато” насыщения. Максимальное количество адсорбированного водорода при $T=60\text{ K}^{\circ}$ равно $\sim 13,6\%$. Изотерма $T=77\text{ K}^{\circ}$ более пологая, чем изотерма $T=60\text{ K}^{\circ}$, и накопление водорода, как и предыдущей изотермы, происходит в диапазоне давлений от 0.1 МПа до 6 МПа. Далее изотерма выходит на “плато” при повышении давления. Изотерма $T=100\text{ K}^{\circ}$ в отличие от остальных изотерм растёт более равномерно, и выходит на плато при давлении 6 – 7 МПа. Выявлена общая характерная черта всех изотермам – они выходят на плато при достижении давления 6-7 МПа. Температура является более важным фактором при хранении водорода, чем давление.

Выводы

Проведенные расчеты позволили выявить влияние термодинамических параметров на процесс адсорбции молекул водорода фуллеренами. Количество адсорбированного водорода при температуре 77К и 5,0 МПа достигает величины 4,94% и при 10,0 МПа 6.38%. Численные исследования показывают, что фуллерены могут являться эффективными элементарными ячейками аккумуляторов водорода, работающих в циклическом режиме: поглощение, хранение и выделение водорода.

* * *

1. Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., Choi Y.-M., Dettlaff-Weglikowska U., Roth S., Stepanek I., Bernier P., Leonhardt A., Fink J. Hydrogen storage in carbon nanostructures // Journal of Alloys and Compounds. Vol. 330-332. 2002. P. 654-658.
2. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в статистической физике. М.: Наука, 1990. 176 с.