

Лабораторная работа №5

Углеродные нанотрубки для водородной энергетики. Системы УНТ

Цель: изучить характеристики нанотрубок, заполненных водородом с точки зрения применения их в водородной энергетики. Исследовать поведение системы УНТ в при разных температурах.

Теоретическая часть

УНТ полые и заполненные другими атомами

В настоящее время применение УНТ широко распространено в различных областях промышленности. В частности при этом задействованы особенности механического поведения УНТ и их химические свойства. Для любой конструкции, которая поглощает энергию при изгибе, эффективным способом увеличения плотности поглощения энергии является повышение ее прочности на изгиб и напряжения после изгиба. Таким образом, предполагается, что если УНТ заполнены внутри жидкостью, эффективность поглощения энергии может быть увеличена. Транспорт жидкости в УНТ подтверждает возможность использования системы УНТ, заполненной водой для различных применений. Помимо одиночных нанотрубок большой интерес представляют системы УНТ (англ. Nanotube bundles).

В работе [1] показано отличие в деформировании УНТ, заполненных водой, и пустых. Один из важнейших параметров, влияющих на поведение УНТ при сжатии, является соотношения между длиной L и радиусом нанотрубки R (англ. aspect ratio L/R) и между радиусом и $t_0 = 0.34$ нм – толщиной стенки нанотрубки. В данном случае, как и во многих других работах, за толщину нанотрубки (а также и толщину листа графена) принимается межслойное расстояние в графите. На рис. 1 показана зависимость критического усилия от параметров нанотрубки. Для тонких нанотрубок (с малым соотношение R/t_0 и большим L/R) P_{cr} уменьшается нелинейно с увеличением L/R ; в то время как для коротких систем (с большим R/t_0 и малым L/R) P_{cr} остается почти независимым от длины. Усилие необходимое для УНТ, заполненной водой, значительно выше, чем для полой УНТ.

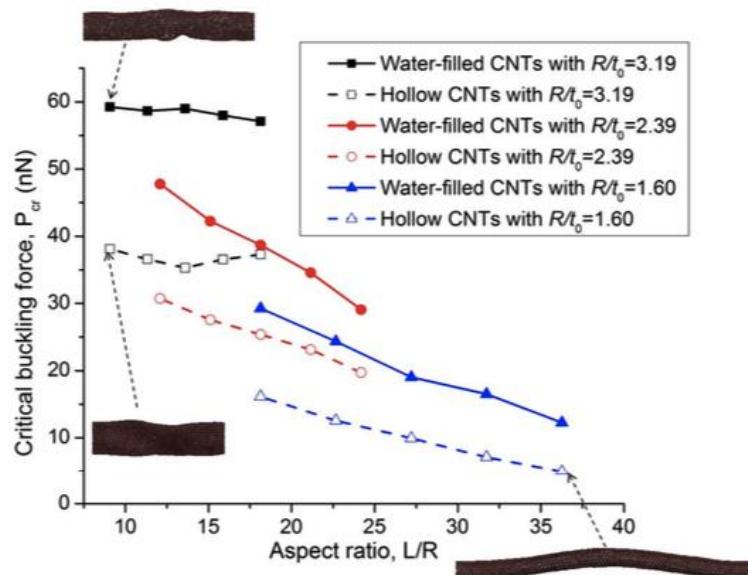


Рис. 1. Критические усилия продольного изгиба как для полых, так и для заполненных водой УНТ с различными соотношениями длины и радиуса; типичные конфигурации потери устойчивости для полых УНТ показаны в соответствующих точках кривых [1].

На рис. 2 (а) показана атомистическая модель нанотрубки, заполненной водородом. Атомы углерода взаимодействуют с молекулами водорода внутри УНТ через силы Ван-дер-Ваальса, в то время как молекулы водорода также взаимодействуют через силы Ван-дер-Ваальса между собой.

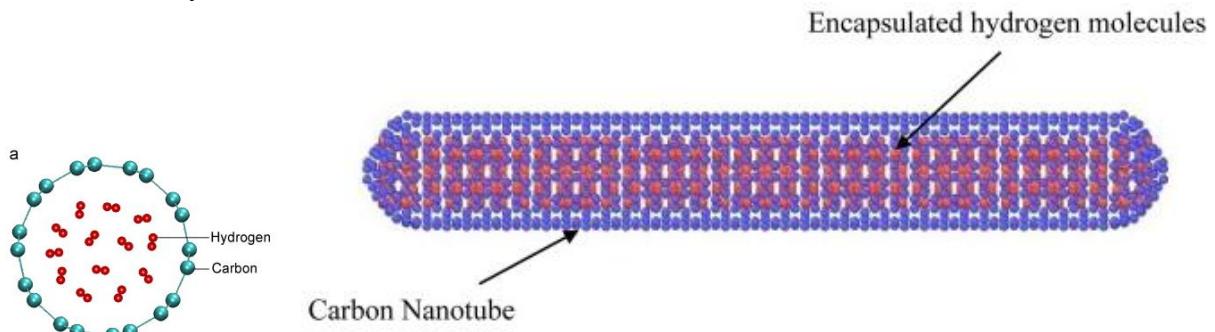


Рис. 2. Атомистическая модель нанотрубки, заполненной водородом.

Морфологические изменения после выпучивания ОУНТ, подвергнутой сжатию с различными концентрациями накопленного водорода, приведены на рис. 3. Видно, что увеличение концентрации водорода в ОУНТ существенно увеличивает напряжение, действующее на атомы углерода ОУНТ, то есть, водород «распирает» нанотрубку. Это увеличение внутреннего давления приводит к увеличению сопротивления сжатию, приложенному к трубке, что приводит к более высокой максимальной силе сжатия хранящихся в водороде ОУНТ, подобно тому, как увеличивается прочность на сжатие для УНТ, заполненных водой.

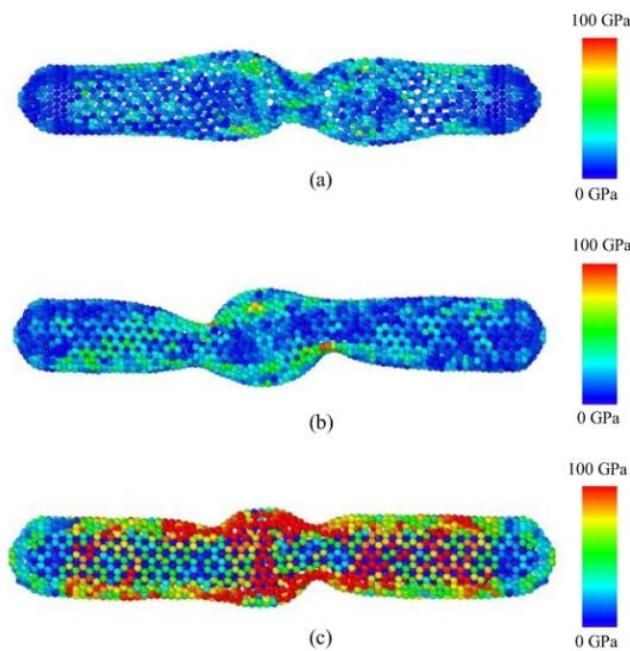


Рис. 3. УНТ после сжатия для (а) 0 мас.%, (Б) 4,28 мас.% И (в) 8,56 мас.% водорода, хранимого ОУНТ. Можно видеть, что увеличение концентрации накопления водорода внутри ОУНТ увеличивает нагрузку на атомы углерода, что видно по ярко-оранжевому цвету.

Пучок УНТ

Когда УНТ образуют пучок (где трубы ориентированы параллельно друг другу до деформации), критическая сила растяжения увеличивается вследствие повышения жесткости при изгибе. На рис. 4 (а и б), соответственно, показаны начальные структуры, где расстояние между трубками установлено равным равновесному расстоянию 0.34 нм.

Как критическое усилие изгиба, так и усилие после изгиба повышаются (по сравнению со случаем одиночной УНТ), и прирост является более заметным для заполненных водой УНТ. Пучок также демонстрирует большую жесткость (следовательно, меньшую деформацию изгиба) благодаря связи Ван-дер-Ваальса между трубками.

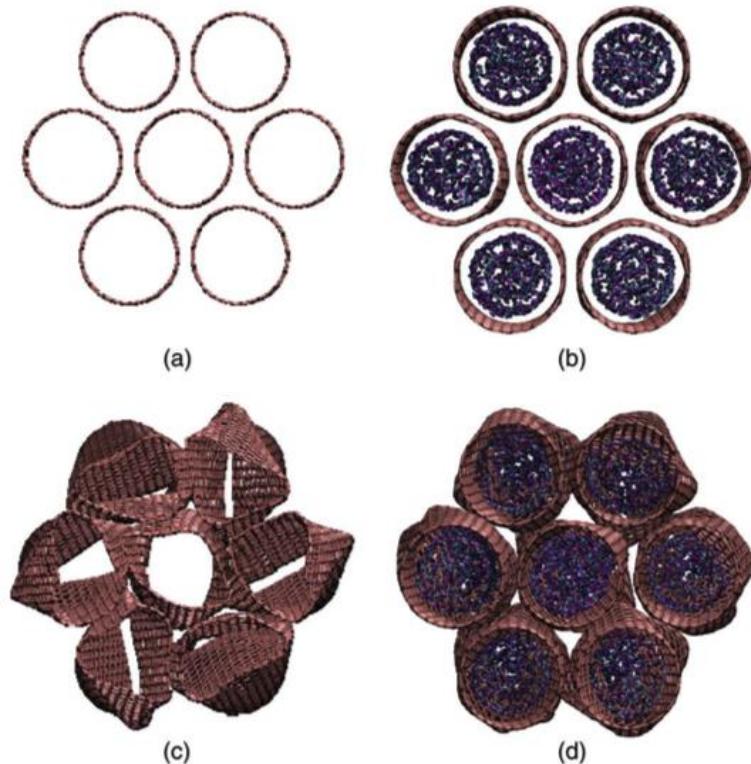


Рис. 4. Пучок УНТ: (а) начальная структура; (б) начальная структура заполненного водой пучка УНТ; (с) сжатая структура при $\epsilon = 25\%$ для полого пучка УНТ; (д) сжатая структура при $\epsilon = 25\%$ для наполненного водой пучка УНТ.

Экспериментальные результаты, полученные при оценке водородной емкости углеродных нанотрубок, значительно различаются в зависимости от группы исследователей. Некоторые группы получили результаты, свидетельствующие о том, что этот материал позволяет достичь достаточно высокой плотности наводораживания. Другие же указывают на обратное. Например, показано, что углеродные одностенные нанотрубки могут хранить от 0,22% до 0,79% по массе (от 3,95 до 7,94 кг/м) водорода при комнатной температуре и под давлением 10 МПа.

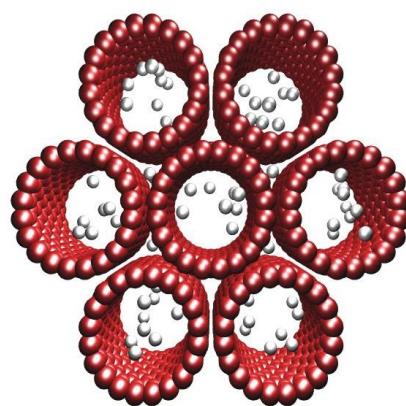


Рис. 5. Пучок нанотрубок с атомами водорода внутри

Лес нанотрубок

Для леса нанотрубок механическое поведение снова меняется. Средние критические усилия продольного изгиба для леса УНТ значительно выше из-за наличия окружающих УНТ. Между тем критическая деформация леса УНТ меньше, поскольку его эффективная жесткость достаточно большая. Поскольку УНТ в виде пучка могут быть довольно легко получены экспериментально, перспектива использования таких структур на практике заслуживает пристального внимания.

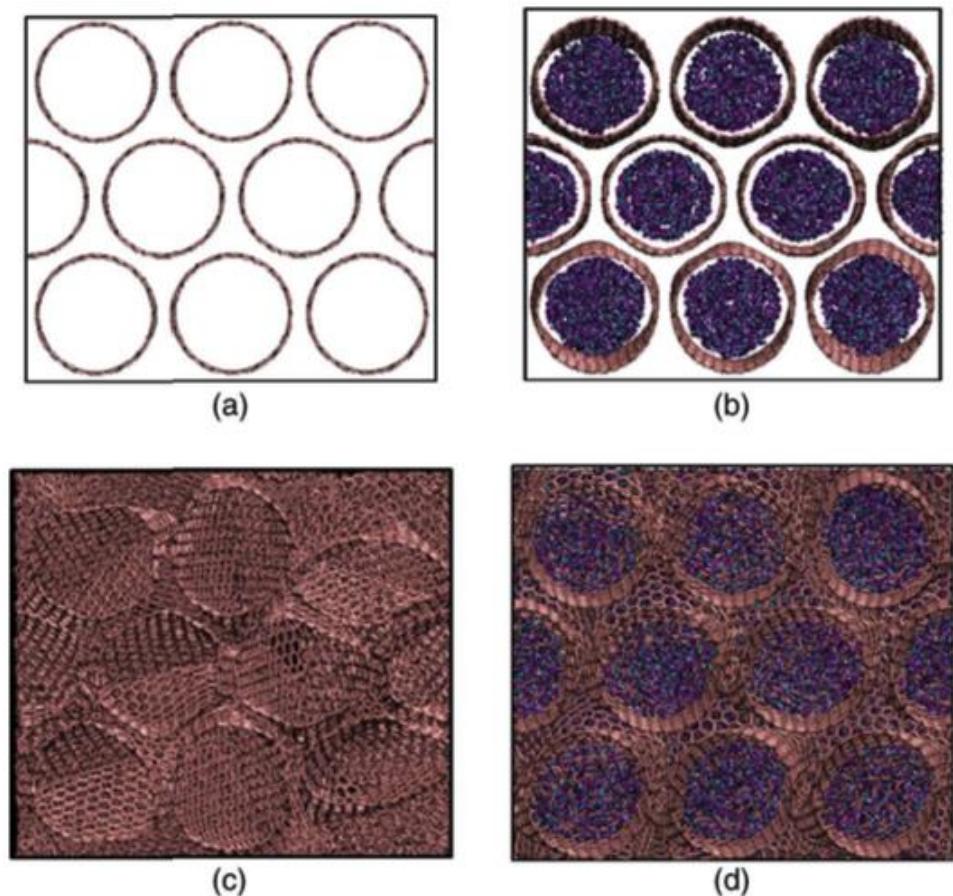


Рис. 6. Лес УНТ: (a,b) начальная структура; (c,d) структура сжатая при $\varepsilon = 25\%$

Из-за уникальной полой трубчатой структуры, большой площади поверхности и хорошей химической и термической устойчивости УНТ рассматриваются в качестве перспективного кандидата для адсорбции газа (рис.7). Однако, экспериментальные результаты по хранению водорода в углеродных наноматериалах различаются на несколько порядков. В 1997 году было сообщено, что одностенные УНТ могут хранить ~ 10 мас.% водорода при комнатной температуре, и предсказана возможность выполнения контрольных показателей, установленных для бортовых систем хранения водорода. Вскоре после этой работы были опубликованы другие оптимистичные результаты хранения водорода в УНТ, поэтому данная отрасль науки стала бурно развиваться в последующие годы. Но спустя несколько лет стали появляться данные по очень низкой емкости хранения водорода в УНТ, в частности, экспериментально полученные при комнатной температуре: ниже 0,1 мас.%. Было отмечено, что применение УНТ для хранения водорода является довольно противоречивой областью исследования, воспроизводимость результатов плохая, и механизм хранения водорода в УНТ остается неясным. Таким образом, количество водорода, которое может храниться в УНТ составляет менее 1,7 мас.% при давлении около 12 МПа и при комнатной температуре. Хотя были продемонстрированы и более высокие значения гидрирования атомов углерода (примерно 5,1 мас.%), а также обратимость процесса гидрирования.

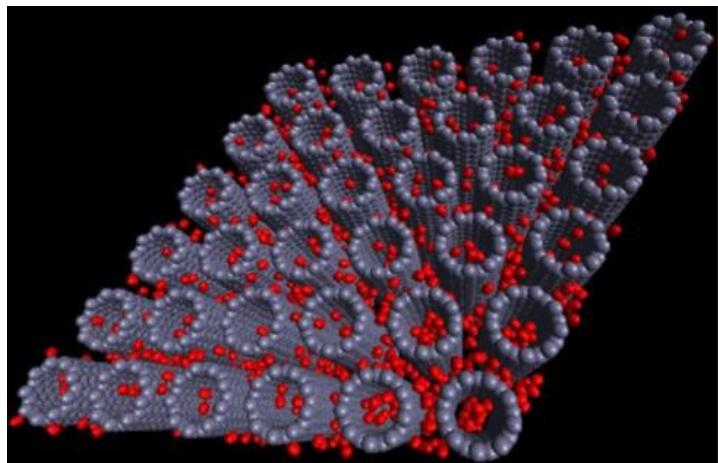


Рис. 7. Газообразный водород (красный) адсорбированный в массиве (лесе) углеродных нанотрубок (серый цвет). Водород внутри нанотрубок и в межузельных каналах имеет гораздо большую плотность, чем объемный газ [51].

Упражнение 1.

Рассмотреть поведение УНТ, заполненной водородом при трех температурах. Изучить файлы со структурой `nanotubeHv_NK.lammpstrj` (нанотрубка, заполненная водородом). Проанализируйте начальные структуры, определить параметры нанотрубок (длина, диаметр, хиральность, количество водорода), в отчете представьте изображения двух структур в двух проекциях. Отображение в `Representation` выберите `Dynamic bonds` для атомов с номером 1 и `CMD` для атомов с номером 2 (см. видео https://www.youtube.com/watch?v=X_AJKuU1wYw). Проанализируйте поведение водорода при разных температурах.

Примечание! Для всех вариантов процесс происходил в течение 30000 шагов по времени (в VMD это 60 шагов, поскольку запись идет каждые 500 шагов, имеем $30000/500=60$), а температура при которой происходил процесс включена в название файла, например `nanotubeH1_150K.lammpstrj`.

Упражнение 2.

Используя файл `CNTbundle.lammpstrj` проанализируйте структурные изменения в системе нанотрубок, заполненных водородом. Запишите параметры начальной структуры: количество нанотрубок, количество атомов водорода в системе, размер структуры вдоль трех направлений, расстояние между нанотрубками.

Из файла `nanobundle.txt` постройте зависимость температуры (2 столбец) от времени (1 столбец).

С помощью VMD сделайте изображения структуры при $T = 0$ К, $T = 100$ К, $T = 300$ К, $T = 600$ К и $T = 1000$ К.

Поскольку это задание не по вариантам, рисунки в отчетах должны отличаться цветом или чем-то еще! Среди отчетов с одинаковыми рисунками буду принимать тот, что прислали первым. Отчет озаглавить фамилией, номером лабораторной работы и сохранить в формате PDF.

Сформулируйте вывод о проделанной работе:

- проанализируйте как происходил процесс разводораживания нанотрубки, например, какие структурные изменения происходит, быстро или медленно идет процесс и тд;
- проанализируйте какие факторы влияют на механические характеристики УНТ.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Могут ли УНТ быть использованы в водородной энергетике?
2. Что такое лес нанотрубок?
3. Какими силами связаны атомы водорода, атомы водорода и углерода и атомы углерода в УНТ, заполненной водородом?
4. Как температура влияет на процесс разводораживания УНТ?
5. Как можно размещать водород в структуре леса УНТ?
6. Является ли процесс разводораживания системы УНТ обратимым?
7. Существуют ли какие-то обязательные требования по накоплению водорода разными структурами?
8. Для чего используются леса нанотрубок?

Литература:

1. P. Guay, B. L. Stansfield and A. Rochefort, On the Control of Carbon Nanostructures for Hydrogen Storage Applications, *Carbon* 42 (2004), 2187-2193.
2. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022509608001270>
3. https://www.researchgate.net/publication/257924806_Hydrogen_Storage_for_Energy_Application/figures?lo=1
4. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092702561830048X>
5. <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/nanotube/nanotube.html>

Отчет по лабораторной работе №5

Цель: изучить характеристики нанотрубок, заполненных водородом с точки зрения применения их в водородной энергетики. Исследовать поведение системы УНТ в разных устойчивых состояниях.

Упражнение 1.

Проанализируем подвижность атомов водорода в нанотрубке диаметром 13.5 Å и длиной 50.5 Å, выдержанной в течение 30000 шагов по времени при температуре 300 К. На рис. 1 представлена начальная структура. Серым показаны атомы углерода, красным – атомы водорода.

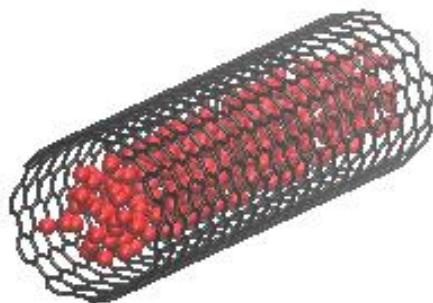


Рис. 1. Углеродная нанотрубка, заполненная атомами водорода – начальная структура.

На рис. 2 показан процесс разводораживания углеродной нанотрубки при 300 К. Так, например, при $t = 6000$ (а) первый атом водорода покинул полость УНТ. Далее процесс развивался довольно активно, поэтому в качестве характерных времен были выбраны три: $t = 10000$ (б), когда УНТ покинули только часть атомов, $t = 15000$ (в) и $t = 30000$ (г) – в эти моменты времени атомы и молекулы водорода беспорядочно и свободно двигались по ячейке моделирования, то покидая нанотрубку, то возвращаясь внутрь УНТ.

На рис. 3 показан процесс разводораживания углеродной нанотрубки при 100 К при времени моделирования Обнаружено, что

На рис. 4 показан процесс разводораживания углеродной нанотрубки при 1 К при времени моделирования Обнаружено, что

Из сравнения рис. 2-4 видно, что температура оказывает сильное влияние на процесс разводораживания УНТ. Так, например, при температуре ... происходит ... поскольку ...

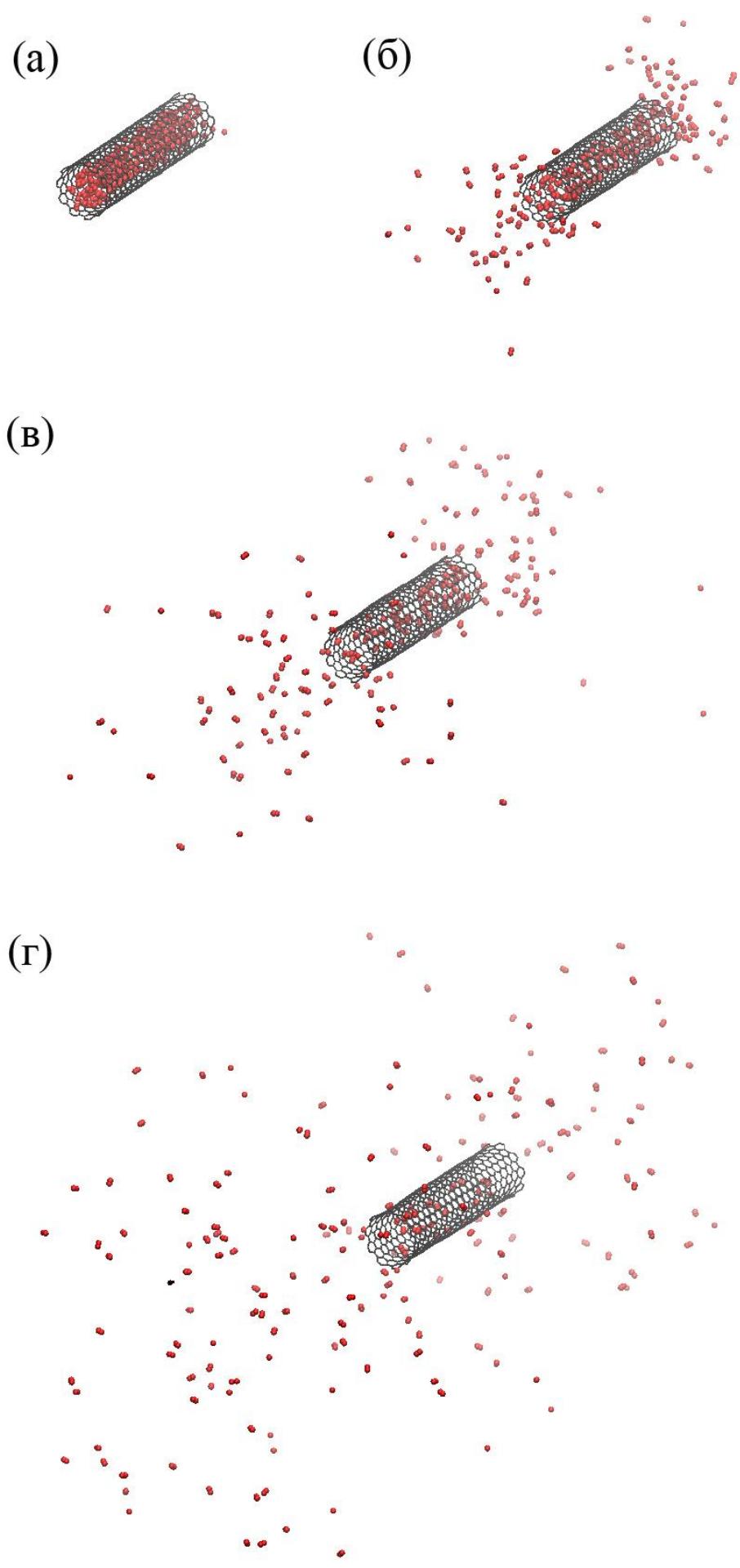


Рис. 2. Процесс разводораживания УНТ при 300 К в разные моменты времени.

Задание 2.

Начальная структура системы нанотрубок, содержащих водород, показана на рис. 5 в двух проекциях. Размеры структуры: $a =$; $b =$; $c =$; $a_1 =$; $b_1 =$

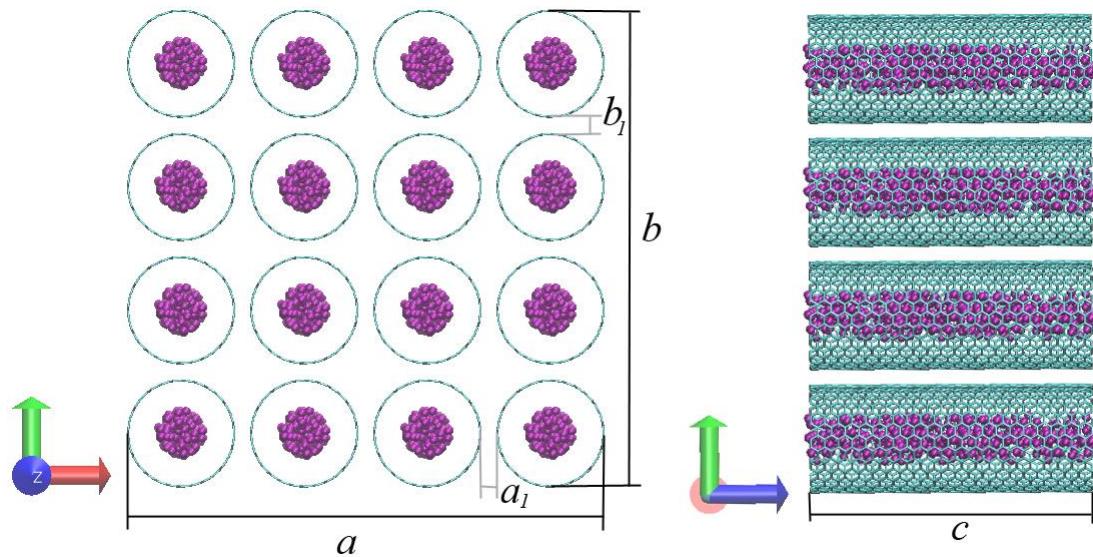


Рис. 5. Начальная структура системы нанотрубок, содержащих водород

На рис. 6 показан график зависимости температуры от времени моделирования (в единицах VMD).

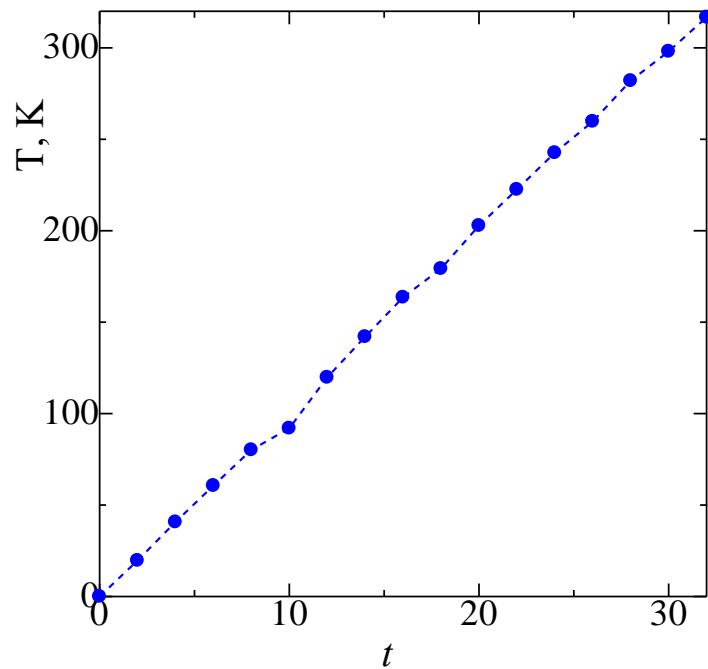


Рис. 6. График зависимости температуры от времени моделирования.

На рис. 7 показано состояние структуры при $T = 0$ К (а), $T =$ К (б), $T = \dots$

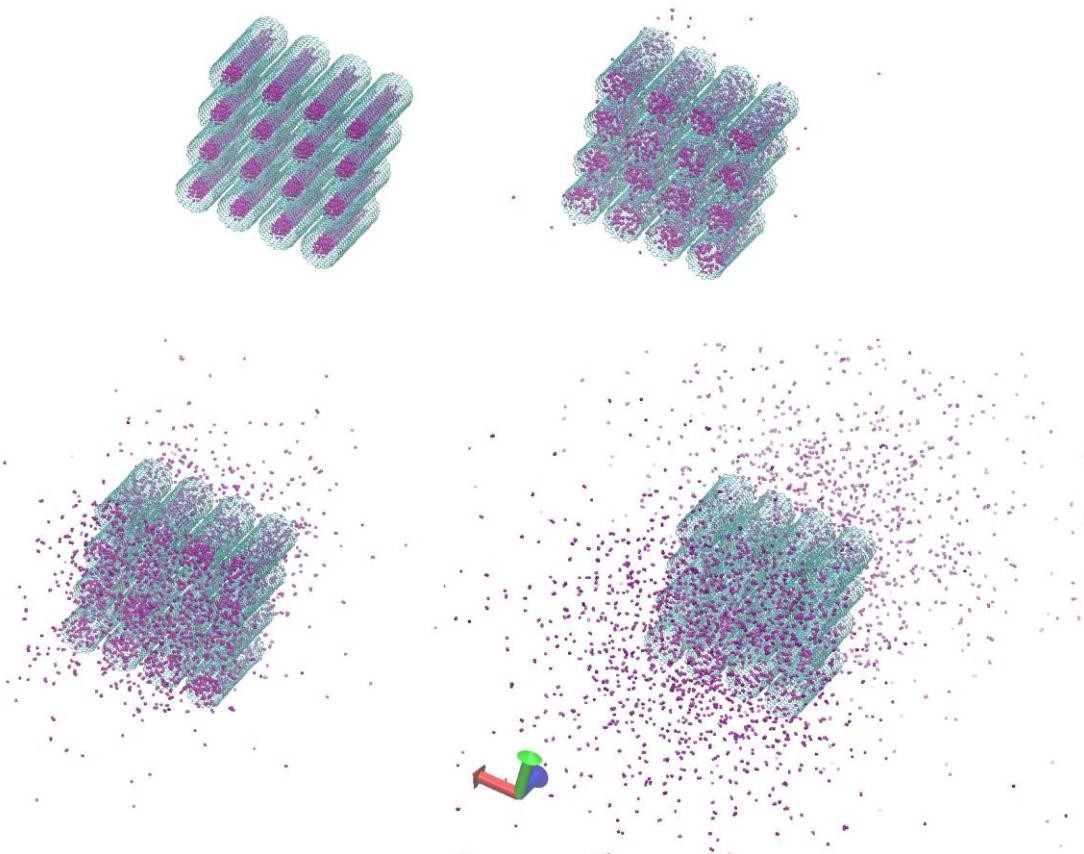


Рис. 7. Структурное состояние системы нанотрубок, заполненных водородом при разных температурах.

Вывод:

В данной работе исследовано ...

Обнаружено, что ...

Процесс разводораживания протекает следующим образом ...

Температура влияет на процесс разводораживания следующим образом ...