

УДК 533.1, 533.583.2

Особенности взаимодействия молекулярного водорода со стенками в нанопористых материалах. Компьютерное моделирование

К.П. Зольников^{1,2}, А.В. Корчуганов¹, Д.С. Крыжевич^{1,2}, С.Г. Псахье^{1,3,4}¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634055, Россия² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, Россия⁴ Сколковский институт науки и технологий, Сколково, 143025, Россия

На основе молекулярно-динамического моделирования исследована система «нанопористый материал – молекулярный водород». Спецификой исследуемой системы является то, что длина свободного пробега молекул больше, чем характерный размер нанопор. Взаимодействие между молекулами водорода описывалось адаптивным межмолекулярным потенциалом, разработанным для описания углеводородных систем. Рассчитаны радиальные распределения плотности газа и скоростей молекул в нанопорах различного размера. Изучено влияние характера взаимодействия стенок нанопор с молекулярным водородом на кинетические свойства газа и адсорбционные свойства нанопористого материала.

Ключевые слова: нанопоры, адсорбция, кинетика газов, компьютерное моделирование

Molecular hydrogen interaction with walls in nanoporous materials. Computer simulation

K.P. Zolnikov^{1,2}, A.V. Korchuganov¹, D.S. Kryzhevich^{1,2}, and S.G. Psakhie^{1,3,4}¹ Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk, 634055, Russia² National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia³ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia⁴ Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo, 143025, Russia

The nanoporous material – molecular hydrogen system is studied by molecular dynamics simulation. This system is peculiar in that the free path of molecules is larger than the characteristic size of nanopores. Interaction between hydrogen molecules is described by the adaptive intermolecular potential developed for the description of hydrocarbon systems. Radial distributions of gas density and molecule velocity in nanopores of different size are calculated. The influence of the nanopore wall – molecular hydrogen interaction on the kinetic properties of gas and adsorption properties of a nanoporous material is studied.

Keywords: nanopores, adsorption, gas kinetics, computer simulation

1. Введение

В связи с многочисленными техническими приложениями изучение адсорбционных процессов газов в пористых материалах представляет актуальную научную задачу [1–6]. Среди множества различных практических приложений адсорбционных явлений можно назвать очистку и разделение веществ, газовую хроматографию [7, 8], а также использование нанопористых адсорбентов в качестве перспективных хранилищ водорода [9]. Все вышеназванное стимулирует активное изучение адсорбционных явлений на поверхностях раз-

личных материалов и наноструктур. При этом адсорбция в материалах с пористой структурой в значительной степени определяется пористостью, размерами и формами пор [10]. Для обеспечения положительной адсорбции необходимо обеспечить хорошее смачивание поверхности материала. Следует отметить, что методы, используемые для определения количества адсорбированного вещества, широко используются для оценки геометрических параметров нанопористых материалов: объема и размера пор. Для понимания специфики адсорбционных явлений газов в нанопорах необходимо провести моделирование на атомном уровне, которое

позволяет описывать свойства и поведение наносистем различной природы [11–15].

Целью настоящей работы является изучение динамики адсорбционного процесса молекулярного водорода в нанопорах сферической формы и влияния параметров взаимодействия в системе «газ – стенка нанопоры» на адсорбционный процесс на основе компьютерного моделирования. При этом свойства стенки будут описываться посредством задания соответствующих параметров потенциала взаимодействия молекул водорода с поверхностью поры.

2. Формализм

Объектом исследования являлся двухатомный газ водород H_2 , находящийся в нанопорах сферической формы. Межатомное взаимодействие описывалось на основе адаптивного межмолекулярного потенциала, разработанного для описания углеводородных систем [16]. Этот потенциал позволяет достаточно хорошо моделировать как химические реакции, так и межмолекулярное взаимодействие углеводородных систем в газовой, жидкой и твердой фазах. Моделирование поведения газа проводилось на основе метода молекулярной динамики с использованием вычислительного пакета LAMMPS [17].

Диаметр сферических пор, в которых изучалось поведение водорода в газообразной фазе, варьировался в интервале от 4 до 50 нм. Взаимодействие молекул водорода со стенками пор описывалось потенциалом Леннарда-Джонса

$$F = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где ϵ , σ — константы; r — расстояние между атомом и стенкой. Расчеты проводились при начальной температуре 300 К и плотностях газа от $4.5 \cdot 10^{-5}$ г/см³ до $8.99 \cdot 10^{-3}$ г/см³ (плотность при нормальных условиях составляет $8.99 \cdot 10^{-5}$ г/см³). Исходные координаты молекул в поре задавались датчиком случайных чисел, и моделируемая система эволюционировала в течение 500 нс к равновесному состоянию. В процессе эволюции рассчитывались и усреднялись радиальные распределения плотности и температуры газа. Температура определялась выражением

$$T = \frac{\sum_i^N m_i v_i^2}{3Nk},$$

где N — количество молекул в моделируемой системе; k — постоянная Больцмана; m_i , v_i — масса и скорость i -й молекулы. Давление моделируемого газа рассчитывалось по формуле

$$P = \frac{NkT}{V},$$

где V — объем поры.

3. Результаты расчетов и обсуждение

Результаты расчетов показывают, что в процессе достижения системой равновесного состояния потенциальная энергия увеличивается, а температура и давление газа уменьшаются (рис. 1). Такое поведение моделируемого газа связано с процессами адсорбции в области стенки нанопоры. Это хорошо видно из рис. 2, на котором в полярных координатах представлено пространственное распределение молекул в поре в различные моменты времени. Если в начальный момент времени молекулы газа распределены по объему поры равномерно (рис. 2, а), то при дальнейшей эволюции системы концентрация молекул в пристеночной области начинает увеличиваться (рис. 2, б) до тех пор, пока не достигнет равновесного значения (рис. 2, в).

Количественные изменения радиального распределения плотности для газа в порах различного диаметра

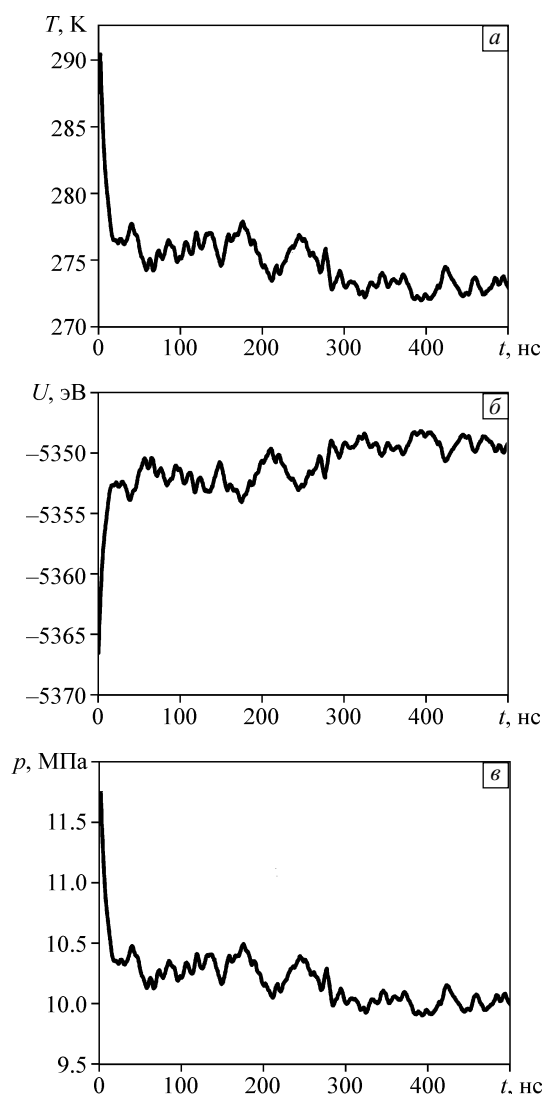


Рис. 1. Зависимость температуры (а), потенциальной энергии (б) и давления газа (в) от времени в нанопоре диаметром 10 нм

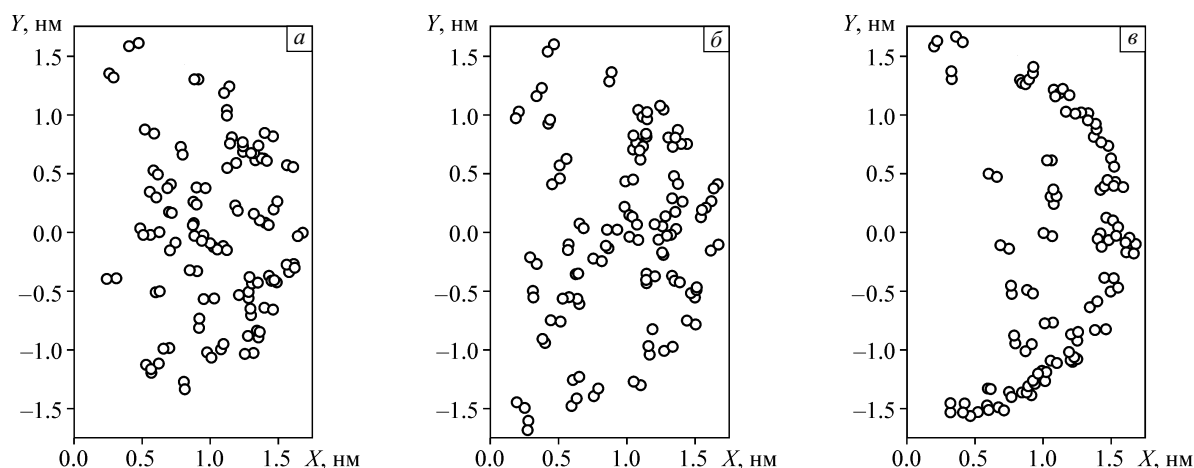


Рис. 2. Положение молекул в нанопоре диаметром 4 нм в полярных координатах в моменты времени: 1 (а), 250 (б), 500 нс (в)

показаны на рис. 3, а. Для вычисления изменения плотности объем поры разбивался на сферические слои объемом 0.5 нм^3 . После достижения состояния близкого к равновесию плотность газа рассчитывалась на основе усреднения данных в течение представительного временного интервала (50 нс). Из рис. 3, а видно, что плотность газа в пристеночной области выше, чем в объеме поры. При этом позиция пика на расчетной кривой соответствует положению минимума потенциала взаимодействия стенки с атомом водорода.

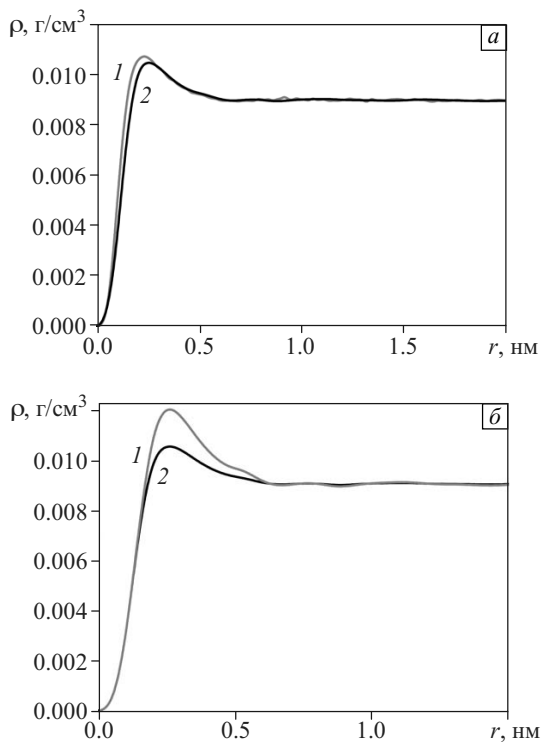


Рис. 3. Распределение плотности газа по сечению нанопор: а — нанопора диаметром 10 (1) и 4 нм (2); б — нанопора диаметром 4 нм для различных значений $\epsilon = 0.01$ (1), 0.002 эВ (2)

Адсорбционные характеристики материала в значительной степени определяются потенциалом взаимодействия стенки поры с молекулами газа. Изменяя параметры потенциала (1), можно варьировать степень адсорбции газа в поре. На рис. 3, б показано радиальное распределение плотности газа для различных значений параметра потенциала ϵ , определяющего глубину потенциальной ямы ($\sigma = 0.3025 \text{ нм}$). При этом чем больше значение ϵ (больше глубина потенциальной ямы), тем выше плотность газа в области стенки.

Проводился также анализ радиального распределения скоростей молекул водорода. Расчеты показывают, что скорости молекул имеют тенденцию уменьшаться в области стенки нанопоры (рис. 4). В определенной степени это обусловлено эффектом адсорбции молекул водорода с меньшими скоростями. Величина этого эффекта будет определяться температурой и давлением газа, а также параметрами взаимодействия «стенка поры – газ», в частности глубиной потенциальной ямы.

Таким образом, молекулярно-динамический подход представляет интерес для изучения особенностей поведения газов в нанопористых материалах. В рамках дан-

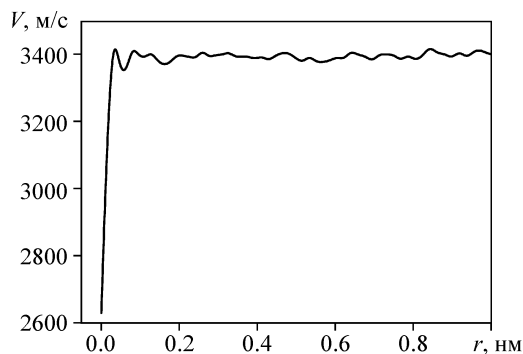


Рис. 4. Распределение скоростей молекул газа по сечению нанопоры диаметром 10 нм

ного подхода, варьируя параметры потенциала, можно достаточно реалистично описывать взаимодействие стенок нанопор с молекулами газа, характер которого определяет адсорбцию газов. Необходимо отметить, что влияние формы и размеров нанопор, которые оказывают существенное влияние на адсорбцию газа, учитывается в подходе естественным образом.

Разработка методики моделирования поведения газа в нанопористых материалах выполнена в Томском политехническом университете и Институте физики прочности и материаловедения СО РАН при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки России (соглашение № 14.578.21.0042, идентификатор проекта RFMEFI57814X0042). Расчет модельной нанопористой структуры выполнен в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы.

Литература

1. Landers J., Gor G.Yu., Neimark A.V. Density functional theory methods for characterization of porous materials // *Colloids Surfaces A*. – 2013. – V. 437. – P. 3–32.
2. Mitsui T., Rose M.K., Fomin E., Ogletree D.F., Salmeron M. Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies // *Lett. Nature*. – 2003. – V. 422. – P. 705–707.
3. Horikawa T., Do D.D., Nicholson D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 169. – P. 40–58.
4. Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinski-Bartkowiak M. Phase separation in confined systems // *Rep. Prog. Phys.* – 1999. – V. 62. – P. 1573–1659.
5. Yürüm Y., Taralp A., Veziroglu T. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 3784–3798.
6. Deng W.-Q., Xu X., Goddard W.A. New alkali doped pillared carbon materials designed to achieve practical reversible hydrogen storage for transportation // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – P. 166103.
7. Hodgkinson J., Tatam R.P. Optical gas sensing: a review // *Measure. Sci. Technol.* – 2013. – V. 24. – P. 012004.
8. Lu T., Goldfield E.M., Gray S.K. Quantum states of hydrogen and its isotopes confined in single-walled carbon nanotubes: dependence on interaction potential and extreme twodimensional confinement // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110(4). – P. 1742–1751.
9. Schlappbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. – 2001. – V. 414(6861). – P. 353–358.
10. Monson P.A. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2012. – V. 160. – P. 47–66.
11. Псахье С.Г., Зольников К.П. Об аномально высокой скорости перемещения границ зерен при высокоскоростном сдвиговом нагружении // *Письма в ЖТФ*. – 1997. – Т. 23. – № 14. – P. 44–48.
Psakh'e S.G., Zol'nikov K.P. Anomalously high rate of grain boundary displacement under fast shear loading // *Tech. Phys. Lett.* – 1997. – V. 23. – No. 7. – P. 555–556.
12. Dmitriev A.I., Zolnikov K.P., Psakhie S.G., Goldin S.V., Panin V.E. Low-density layer formation and «lifting force» effect at micro- and meso-scale levels // *Theor. Appl. Fract. Mech.* – 2005. – V. 43. – P. 324–334.
13. Псахье С.Г., Зольников К.П., Сараев Д.Ю. Нелинейные эффекты при динамическом нагружении материала с дефектными областями // *Письма в ЖТФ*. – 1998. – Т. 24. – № 3. – P. 42–46.
Psakh'e S.G., Zol'nikov K.P., Saraev D.Yu. Nonlinear effects in dynamic loading of a material with defect zones // *Tech. Phys. Lett.* – 1998. – V. 24. – No. 2. – P. 99–101.
14. Псахье С.Г., Зольников К.П., Крыжевич Д.С., Железняков А.В., Чернов В.М. Каскады атомных соударений в кристаллитах ванадия с межзеренными границами // *Физ. мезомех.* – 2008. – Т. 11. – № 4. – С. 5–13.
Psakhie S.G., Zolnikov K.P., Kryzhevich D.S., Zheleznyakov A.V., Chernov V.M. Atomic collision cascades in vanadium crystallites with grain boundaries // *Phys. Mesomech.* – 2009. – V. 12. – No. 1–2. – P. 20–28.
15. Псахье С.Г., Зольников К.П., Дмитриев А.И., Крыжевич Д.С., Никонов А.Ю. Локальные структурные трансформации в ГЦК-решетке в условиях контактного взаимодействия различного типа. Молекулярно-динамическое исследование // *Физ. мезомех.* – 2012. – Т. 15. – № 1. – С. 23–31.
Psakhie S.G., Zolnikov K.P., Dmitriev A.I., Kryzhevich D.S., Nikonov A.Yu. Local structural transformations in the fcc lattice in various contact interaction. Molecular dynamics study // *Phys. Mesomech.* – 2012. – V. 15. – No. 3–4. – P. 147–154.
16. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – P. 6472–6486.
17. Plimton S.J. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comp. Phys.* – 1995. – V. 117. – P. 1–19.

Поступила в редакцию
24.10.2014 г.

Сведения об авторах

Зольников Константин Петрович, д.ф.-м.н., гис ИФПМ СО РАН, kost@ispms.tsc.ru
 Корчуганов Александр Вячеславович, асп. ИФПМ СО РАН, avkor@ispms.tsc.ru
 Крыжевич Дмитрий Сергеевич, к.ф.-м.н., нс ИФПМ СО РАН, kryzhev@ispms.tsc.ru
 Псахье Сергей Григорьевич, д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН, дир. ИФПМ СО РАН, зав. каф. ТПУ, проф. Сколттех, sp@ispms.tsc.ru