



УДК 541.16:539.2:514.11

© 2011

А. А. Крикля, В. В. Каргузов

## Математическое моделирование структуры и свойств нанопористого углерода

(Представлено академиком НАН Украины С. А. Фирстовым)

*Представлено модель структуры нанопористого вуглецю, що реалізована в пакеті комп'ютерних програм. На основі методів молекулярної динаміки, Монте-Карло і Вороного-Делоне проводиться моделювання структури і розрахунок властивостей нанопористого вуглецю, отриманого з карбідів Si, Ti, Zr та ін. Для різних температур синтезу обчислюються: радіальні функції розподілу для атомів, кількість сусідів, довжини зв'язків, відношення кількості  $sp^3/sp^2$  зв'язків, пористість, об'єм пор, розподіл пор за розмірами, питома площа поверхні, фрактальність, воднева ємність, функція радіального розподілу пор, об'ємна карта пор.*

Современные наноструктурные углеродные материалы, в частности, нанопористый углерод, полученный из карбидов Si, Ti, Zr и др. [1], являются перспективными материалами для использования в качестве систем для хранения водорода, селективных адсорбентов биоактивных материалов и др. В соответствии с идеей конструирования структуры материала с заданными свойствами разрабатываются материалы с заданной пористостью, распределением пор по размерам, удельной площадью поверхности, размером пор и т. д. [1]. Неотъемлемой частью этой задачи является определение численных значений ключевых параметров исследуемой системы (функций радиального распределения для атомов, количеств соседей, длин связей, отношения количества  $sp^3/sp^2$  связей, пористости, объема пор, распределения пор по размерам, удельной площади поверхности, фрактальности, водородной емкости, функций радиального распределения пор, объемной карты пор, перколяционного порога, характерных параметров открытых и закрытых пор) посредством моделирования.

Пористые углеродные материалы являются неупорядоченными, они не проявляют структуру графита или алмаза во всем объеме вещества. Их точная структура не известна, а процессы синтеза включают много химических реакций, детали которых в большинстве своем также не известны. В силу этого подавляющее количество работ по моделированию

нанопористого углерода представляют модели реконструкции [2]. Метод реконструкции направлен на получение молекулярной модели, структурные параметры которой соответствуют полученным экспериментальным данным. Для создания качественных моделей такими параметрами могут быть визуальные фотоснимки трансмиссионной электронной микроскопии. Промежуточное звено занимают методы [2], использующие модель одинарной поры, позволяющей точный расчет, но без учета топологии пор. Более адекватны стохастические методы реконструкции, основанные на обратном методе Монте-Карло [2], моделирующие системы, у которых структурный фактор (или радиальная функция распределения) или визуальная картина отвечают данным рассеяния. Преимуществом таких методов является возможность построения различной топологии пор, недостатком — отсутствие энергетического обоснования, базирующегося на учете взаимодействия атомов вещества. Чтобы учесть такое взаимодействие на самом общем уровне, необходимо построить решение квантово-механической задачи из первых принципов. Для атомных систем с помощью компьютерной реализации модели такое решение вычислительно не осуществимо для размеров образца вещества, проявляющего материаловедческие свойства. Поэтому существует другой подход, состоящий в описании взаимодействия в системе с помощью полуэмпирических потенциалов. Такой подход позволяет моделировать системы размером в десятки тысяч атомов на мощных компьютерах. Использование этих потенциалов делает результаты, полученные расчетными методами, более адекватными. Для взаимодействия углерод — углерод и углерод — кремний хорошо зарекомендовал себя трехчастичный потенциал, разработанный Терсоффом [3], который учитывает атомное окружение. С другой стороны, существуют подходы упрощения квантово-механических расчетов, одним из которых является метод сильной связи. Этот метод применяется в совокупности с методами молекулярной динамики либо для уточнения полуэмпирических потенциалов для конкретных условий, либо для моделирования некоторой очень малой части системы методом сильной связи (гибридный метод), в то время как большая часть системы моделируется методом молекулярной динамики, либо существенно упрощая форму квантово-механического потенциала, задавая потенциал для моделирования методом молекулярной динамики [2]. В последнем случае его применение аналогично полуэмпирическим потенциалам. Ни один из методов не предлагает адекватного решения стоящей задачи, в каждом случае решение создается специально, и не существует общего подхода для определения структуры и свойств нанопористого углерода. Очевидно, что методы реконструкции должны развиваться совместно с использованием энергетических методов расчета для описания физически реальных структур.

В данной работе представлен метод реконструкции структуры нанопористого углерода. В основу его положено конструирование разветвленной пористой сети с удельным размером пор и удельной площадью поверхности, равными экспериментальным. Отличительной особенностью этого метода является использование методов молекулярной динамики с потенциалами Терсоффа для получения энергетически стабильных физически реальных структур. Моделирование структуры и свойств нанопористого углерода, полученного из карбидов, проводится на примере карбида кремния и может быть расширено для других карбидов. Для реконструированной структуры проводится вычисление параметров порового пространства. Реконструированный объект описывает следующие характеристики реального объекта [4]:

- 1) размеры атомов кремния и углерода;
- 2) температуру и давление образования нанопористого углерода;
- 3) форму исходного карбида;

- 4) подложку из карбида, на которой образуется нанопористый углерод;
- 5) плотность, соответствующую экспериментальной.

В дополнение к этому задана структура порового пространства нанопористого углерода, полученного из карбида кремния в виде трехмерной ортогональной сети каналов, удовлетворяющая следующим экспериментальным фактам:

- 1) размер пор соответствует максимуму распределения объема пор по размеру;
- 2) удельная площадь поверхности пор соответствует экспериментальной;
- 3) равномерное распределение пор по объему образца.

Первоначальная структура состоит из транслируемых параллельно осям координат элементарных ячеек SiC в форме бруса:  $6,54 \times 6,54 \times 5,67$  нм ( $15 \times 15 \times 14$  элементарных ячеек SiC) для 11700 атомов углерода и  $6,54 \times 4,36 \times 4,36$  нм ( $15 \times 10 \times 10$  элементарных ячеек SiC) для 5400 атомов углерода. Кластер задан трехмерными координатами атомов кремния и углерода, аналогичным координатам в решетке карбида кремния. Координаты этих атомов дают структуру физического кластера SiC. По двум пространственным границам (оси  $X$  и  $Y$ ) включены периодические граничные условия. Нижние по оси  $Z$  10% атомов образца фиксируются и не изменяются в процессе моделирования. Они соответствуют так называемой подложке, на которой формируется нанопористый углерод, — той части основной массы SiC, которая не подвергается изменениям в процессе химической реакции.

В эксперименте [4] объем образца после изъятия Si химической реакцией с  $Cl_2$  не изменился. Структура нанопористого углерода над подложкой (по  $Z$ ) образована следующим образом. Были удалены все атомы кремния. Производится образование пространства  $\Omega(b, l)$  вырезанием сети трехмерных перпендикулярных каналов пор со стороной  $b$  и расстоянием между центрами пор  $l$  таким образом, что внутри  $\Omega$  не находится ни одного атома. В геометрический объем исходного кластера, за исключением области подложки и пространства пор  $\Omega$ , равномерно добавлены атомы углерода. Их количество равно количеству атомов углерода, находившихся в пространстве пор  $\Omega$  перед вырезанием. Структуру образца образованного нанопористого углерода моделировали методом молекулярной динамики в программе XMD [5] с потенциалами Терсоффа [3] для кремния и углерода. Моделирование образованной структуры проводили при температурах 300, 600, 800 и 1200 К. По достижению постоянства энергии системы в пределах 1% структура считалась образованной. Значения  $d$  и расстояния между каналами  $l$  вычислялись так, чтобы было соответствие экспериментальным данным по интегральным характеристикам порового пространства [6]: размер пор соответствует максимуму распределения объема пор по размеру, а удельная площадь поверхности пор — экспериментальной [7]. А также брались соседние значения для исследования близлежащей области. В этом случае канал сети имеет физический смысл поры, его диаметр принимается равным пиковому размеру пор из экспериментального распределения пор по размерам. Каналы равномерно распределены по объему кластера, расстояние между каналами одинаково по всем осям координат. Сечения каналов: квадрат, круг, шести- и восьмиугольник.

Такой подход позволяет получить структуры с четкой упорядоченной геометрией пористого пространства, удобные для дальнейших исследований. После релаксации структуры являются термодинамически стабильными: атомы не разлетелись, кластеры не диссоциировали, каналы остались свободны, атомы углерода имеют от двух до четырех соседей в пределах длины связи. Поэтому далее вычисляются параметры полученных кластеров. При численном подсчете подложка отсекается и результаты представлены для чистого нанопористого углерода. В разработанных программах для различных температур синтеза

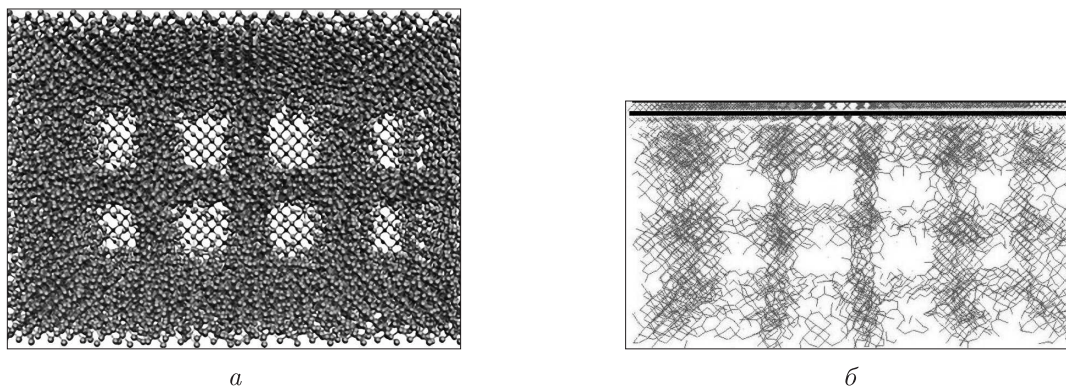


Рис. 1. Вид кластера до и после релаксации: *a* — вдоль оси *Z*; *б* — вдоль оси *Y*; серый цвет соответствует атомам углерода, черные линии — ряды атомов кремния. Визуализация производилась с помощью программы Molekel [9]

вычисляются: радиальные функции распределения для атомов, количество соседей, длины связей, отношение количества  $sp^3/sp^2$  связей; с помощью методов как Монте-Карло, так и Вороного–Делоне [8], вычисляются пористость, объем пор, распределение пор по размерам, удельная площадь поверхности, фрактальность, водородная емкость. На основе метода Вороного–Делоне вычисляются: функция радиального распределения пор, объемная карта пор, перколяционный порог протекания, отношение объемов открытых и закрытых пор. Визуализированная структура изображена на рис. 1.

Суть реконструкции — в создании модельного объекта, который в заданных рамках описывает реальную структуру нанопористого углерода. На этом объекте проводятся модельные эксперименты по изучению водорода, а также можно изучать сорбцию и диффузию газов и биоактивных веществ, электролитов. Использование модели позволяет сэкономить время и деньги на дорогостоящих экспериментах, а также указать направления исследования.

Значения  $d$  и  $l$ : 3, 6, 9, 12, 15 и 18 Å выбраны так, чтобы охватить область нанопористости. Поры больше 20 Å проявляют микропористые свойства, а поры меньше 3 Å уже не могут вместить молекулу водорода. Моделирование методом молекулярной динамики позволило отсеять неустойчивые структуры. Устойчивые пары  $d : l$ : 3 : 6, 9, 12, 15, 18, 6 : 12, 15, 18; 9 : 18. Согласно расчетам [6], минимум потенциала для взаимодействия между одиночным слоем графита и водородом находится на расстоянии 0,322 нм от слоя графита, что приблизительно равно эффективному диаметру молекулы водорода (0,306 нм). Поэтому наибольшую водородную емкость будет иметь пора, в которой молекулы поместятся вплотную к атомам углерода, т. е. в один слой. Размер поры 6 Å соответствует такому требованию, причем пара 6 : 12 имеет наибольший объем пор среди всех пар. Поэтому дальнейшие расчеты приведены для этой пары и температуры 800 К (характерная температура эксперимента).

Результаты вычислительных экспериментов для кластеров приведены в табл. 1. Данные для разных сечений отличаются менее чем на 2%, поэтому результаты представлены для круговых сечений. Фрактальность кластеров равна 2,6. Гибридизация определялась по количеству соседей в радиусе 1,6 Å. Отношение  $sp^2/sp$  в кластере равно 0,77, количество  $sp^3$  гибридизированных связей — 3%. Это означает, что в кластере находится приблизительно одинаковое количество углеродных атомов с двумя и тремя связями, т. е. в образце

присутствуют графитовые кольца и их части, причем атомы с *sp* гибридизацией, вероятно, расположены на внутренних стенках пор. Это соответствует плотности структуры вне системы пор кластера, так называемой истинной плотности (см. табл. 1), которая близка к плотности графита ( $2,26 \text{ г/см}^3$ ).

Значения пористости, доступной молекулам водорода близки к значениям пористости системы  $6 : 12 - 29,43\%$ , т.е. весь объем поровых каналов доступен для молекул водорода после релаксации системы методом молекулярной динамики. Вычисленное по методу Монте-Карло значение пористости составляет  $54\%$  для обоих кластеров, но доступный для молекул водорода объем находится только внутри поровых каналов. Скачки значения плотности (в пределах  $14\%$ ) связаны с относительно небольшими количествами атомов в нанокластере, из-за чего происходит небольшое сжатие образца в модельном эксперименте по сравнению с реальным. Удельная площадь поверхности находится в согласии с экспериментом в пределах  $34\%$  [6] и наблюдается тенденция снижения расхождения с увеличением количества атомов в кластере. Модельное вычисление плотности водорода в порах [6] показало, что плотность водорода в щелевых порах равна  $0,08 \text{ г/см}^3$ , что больше плотности жидкого водорода ( $0,071 \text{ г/см}^3$ ) и меньше плотности твердого ( $0,088 \text{ г/см}^3$ ). На основании данного значения плотности вычислена масса водорода в образце. Экспериментальные значения водородной емкости для нанопористого углерода, полученного из карбида кремния, находятся в интервале от  $1,8$  до  $2,2\%$  (мас.) [6]. Вычисленное значение для модели для большего кластера находится в этом интервале, а для меньшего слегка превосходит. Эти значения хорошо отражают экспериментальные данные по водородной емкости. Полученные кластеры термодинамически устойчивы. Это означает, что, используя такой подход, можно моделировать структуры нанопористого углерода, и дальнейшие исследования будут направлены на создание модельных структур нанопористого углерода с требуемой водородной емкостью ( $6\%$  (мас.)).

На рис. 2 представлена рассчитанная с использованием метода Вороного–Делоне система пор, доступных молекуле водорода, где точками (без соответствия размеру молекулы водорода, для ясности изображения) показаны центры полостей, в которых может находиться одна и более молекул водорода. Видно, что расположение пор повторяет расположение каналов заданной пористой системы  $\Omega$  и что кластеры содержат водород, в основном, внутри поровых каналов, и практически не содержат водород внутри подкластеров углерода между каналами. На рис. 3 изображена карта пор, где центры пор соединены отрезками, вдоль которых может перемещаться молекула водорода. Видно, что кластер является перколяционным для молекулы водорода.

Технология получения рис. 2, 3 позволяет визуализировать заполнение пор, распределение пор по объему и связи между порами, открытые и закрытые поры.

Таблица 1. Интегральные характеристики для кластера с диаметром каналов  $0,6 \text{ нм}$  и расстояниями между каналами  $0,12 \text{ нм}$ , определенные методом Вороного–Делоне

Количество атомов углерода	5400	11700
Объем исходного кластера, $\text{нм}^3$	114,34	279,73
Объем конечного кластера, $\text{нм}^3$	105,37	212,72
Плотность, $\text{г/см}^3$	1,01	1,09
Истинная плотность, $\text{г/см}^3$	2,24	2,41
Объем пор, %	29,75	26,30
Доля водорода, % (мас.)	2,36	1,93
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	3999,31	3316,27

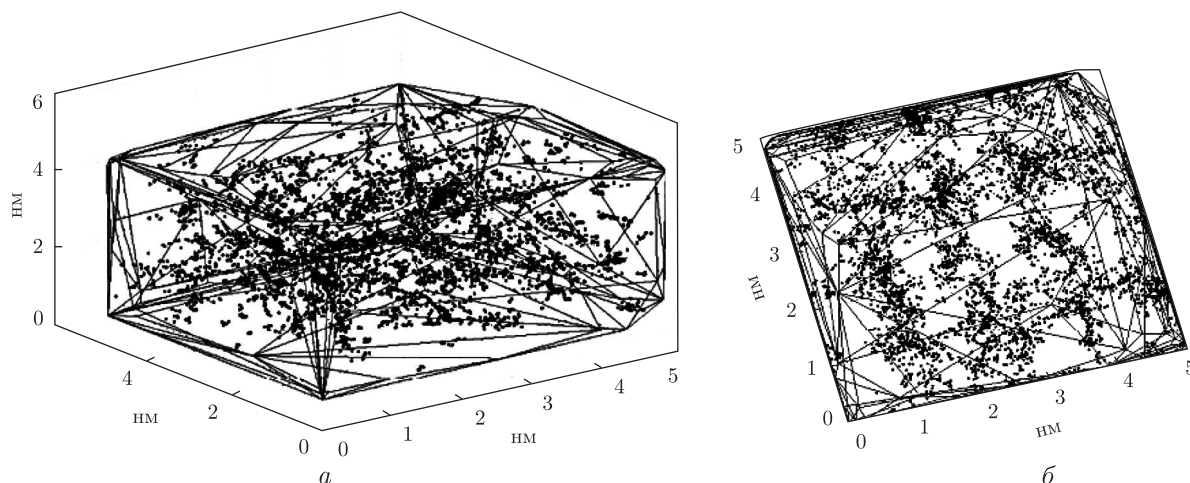


Рис. 2. Сферы в центрах тетраэдров, доступных молекуле водорода, внутри выпуклой оболочки для кластера из 5400 атомов углерода: *a* — вид сбоку; *б* — вид сверху

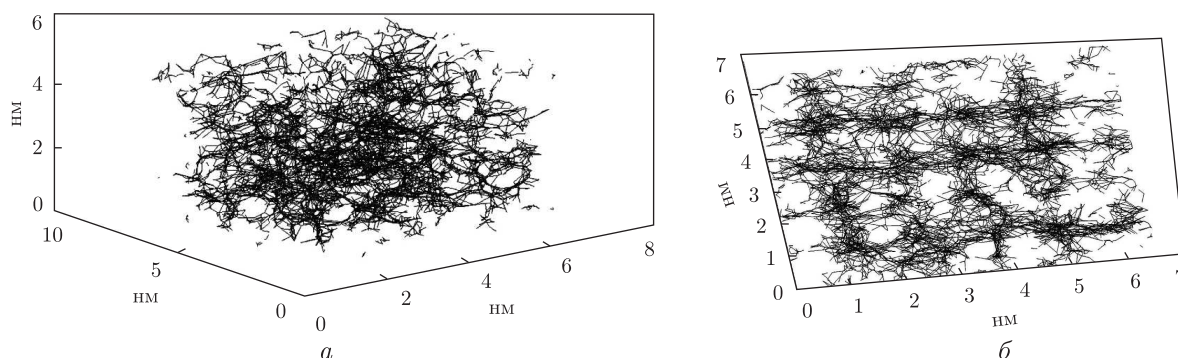


Рис. 3. Карта пор для молекулы водорода для кластера из 11700 атомов: *a* — вид сбоку; *б* — вид сверху

Параметры полученных структур соответствуют экспериментальным данным (по значениям пористости, удельной площади поверхности, плотности, водородной емкости [6]), поэтому они могут репрезентовать структуры нанопористого углерода. В целом совокупность данных методов, реализованных в программном коде, позволяет проводить вычислительные эксперименты с нанопористым углеродом и определять его характеристики.

1. Nikitin A., Gogotsi Y. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Ed. by H.S. Nalwa. – American Scientific Publishers, 2004. – V. 7, CA. – P. 553–574.
2. Bandosz T. G., Biggs M. G., Gubbins K. E. et al. Chemistry and physics of carbon / Ed. by L. Radovic. – New York: Marcel Dekker, 2003. – V. 28. – 188 p.
3. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems // Phys. Rev. B. – 1989. – **39**, No 8. – P. 5566–5568.
4. Gogotsi Y., Nikitin A., Yushin G. Carbide derived carbon // Nanomaterials Handbook / Ed. by Y. Gogotsi. – CRC Press, 2006. – P. 237–280.
5. Molecular dynamics program, xmd. sf. net.
6. Ranjan K. D. Nanoporous Carbons Derived from Binary Carbides and their Optimization for Hydrogen Storage: Ph. D. thesis. – Philadelphia: Drexel University, 2006. – 188 p.
7. Кармузов В. В., Крикля А. А. Компьютерная имитация структуры пор нанопористого углерода // Математ. модели и вычислит. эксперимент в материаловедении. – 2007. – **9**. – С. 69–77.

8. *Медведев Н.* Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Наука, 2000. – 214 с.
9. *Opensource (GPL) multiplatform molecular visualization program.* – Swiss National Supercomputing Centre, [www.cscs.ch/molekel](http://www.cscs.ch/molekel).

*Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 06.07.2010*

**A. A. Kryklia, V. V. Kartuzov**

### **Mathematical modeling of the structure and properties of nanoporous carbon**

*A model of structure of nanoporous carbon implemented in a package of computer programs is presented. On the basis of molecular dynamics and the Monte Carlo and Voronoi–Delaunay methods, the simulation of a structure and the calculation of properties of nanoporous carbon obtained from carbides of Si, Ti, Zr, and others are conducted. For different synthesis temperatures, the radial distribution function for atoms, the number of neighbors, bond lengths,  $sp^3/sp^2$  ratio, porosity, pore volume, pore size distribution, specific surface area, fractality, the hydrogen capacity, radial distribution function of pores, and a spatial map of pores are calculated.*