

Совет молодых ученых Российской академии наук
Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной
сферах при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и
образованию

ПЯТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
ТОМ I**

СЕКЦИЯ «НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ»
СЕКЦИЯ «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И
КОНСТРУКЦИЙ»
СЕКЦИЯ «БИОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»
СЕКЦИЯ «КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ»

Москва
30 октября - 1 ноября 2019 г

УДК 661.12

ББК 24.95

Н 85

Н85 ПЯТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 30 ОКТЯБРЯ - 1 НОЯБРЯ 2019 г / Сборник материалов. ТОМ I - М: НПП "ИСИС", 2019 г, 809 с.
ISBN 978-5-6043996-1-3

Мероприятие проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 19-08-20132

ISBN 978-5-6043996-1-3



© Коллектив авторов

**САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ –
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ ГАЗОВ
SELF-ORGANIZING SUPRAMOLECULAR STRUCTURES FROM CARBON
NANOTUBES AND HYDROCARBON MOLECULES – PERSPECTIVE MATERIALS
FOR GAS STORAGE**

Школин А.В., Фомкин А.А., Меньшиков И.Е., В.Ю. Яковлев, А.Л. Пулин
Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E., V.Yu. Yakovlev, A.L. Pulin
*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,
shkolin@bk.ru*

Одним из возможных направлений функционального применения углеродных нанотрубок является получение пористых материалов – адсорбентов с высокоразвитой микропористой структурой, которые могут быть использованы для аккумулирования технически важных газов, в частности, метана и водорода, для мобильных источников энергии.

Проведенные исследования показывают, что прямое использование открытых углеродных нанотрубок, для аккумулирования газов не позволяет получить выдающихся результатов, так как адсорбция в таких адсорбционных системах мала, из-за малого объема микропор, и низкой насыпной плотности, однако в случае упорядочивания углеродных нанотрубок в массивы, сформированные в виде упорядоченных пучков, где нанотрубки располагаются на определённых расстояниях друг от друга, таким образом, что адсорбция в большей мере протекает в пустотах между нанотрубками, то есть во вторичной пористости, такие структуры могут быть крайне эффективны для аккумулирования газов, в частности метана и водорода [1-3].

В настоящей работе численным методом молекулярной динамики исследована возможность образования супрамолекулярных структур из углеродных нанотрубок и молекул координаторов – углеводородов нормального, ароматического и циклического ряда. Моделирование проводилось в микроканоническом (N, V, T) ансамбле при постоянной температуре. Ячейка моделирования, представляла собой куб, с гранями 10 нм, края которого ограничены периодическими граничными условиями. Температура эксперимента выбиралась в диапазоне от 200 до 400 К на основе физико-химических свойств исследуемого для координации нанотрубок вещества. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории временем 2×10^{-9} с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с.

В процессе численного моделирования было установлено, что молекулы адсорбата «раздвигают» и ориентируют нанотрубки относительно друг друга, преимущественно в треугольной упаковке. Количество молекул адсорбата и температура опыта при которых происходит самоорганизация углеродных нанотрубок в массив зависит от физико-химических свойств адсорбтива. При этом расстояние между нанотрубками в образованных супрамолекулярных структурах определяются, прежде всего, структурными параметрами и ориентацией относительно поверхности нанотрубок молекул координаторов. Установлено, что линейные молекулы алканов ориентируются планарно поверхности углеродных нанотрубок, поэтому для любого углеводорода нормального ряда C_3+ и выше, способного образовать с нанотрубками супрамолекулярную структуру, среднее расстояние между нанотрубками в массиве будет сохраняться. Различаться массивы нанотрубок будут только количеством молекул-координаторов способных скоординировать и сохранить их от разрушения. Для молекул циклических углеводородов, а также для молекул, имеющих в структуре бензольное кольцо, характерно расположение между нанотрубками преимущественно нормально к их поверхности. В связи с этим существует прямая

зависимость между диаметром молекулы в плоскости углеродного цикла или ароматического кольца и средним расстоянием между нанотрубками.

В таблице 1 представлены результаты расчета предельно возможных параметров дополнительной пористости супрамолекулярных структур образованной при использовании различных молекул координаторов УНТ/МК определенных по данным численного моделирования. Параметры пористой структуры W_0 , E_0 и X_0 , приведенные в таблице 1, соответствуют теории объёмного заполнения микропор М.М. Дубинина [4].

Таблица 1. Предельные параметры пористых супрамолекулярных структур УНТ/МК для разных молекул-координаторов

Молекулы координаторы		W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	X_0 , нм
Наименование	Хим. формула			
Циклопентан	C ₅ H ₁₀	0.84	21.2	1.13
<i>n</i> -пентан	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.76	22.3	1.08
<i>i</i> -пентан	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	1.17	18.0	1.33
Бензол	C ₆ H ₆	0.95	20.0	1.20
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	1.02	19.2	1.25
Метилциклогексан	C ₇ H ₁₄	0.89	20.6	1.17
Этилциклопентан	C ₇ H ₁₄	1.26	17.3	1.39
1,1-диметилциклопентан	C ₇ H ₁₄	0.99	19.5	1.23
<i>n</i> -гептан	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	0.76	22.3	1.08
Кумол	C ₉ H ₁₂	1.17	18.0	1.33
<i>n</i> -нонан	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	0.76	22.3	1.08
Нафталин	C ₁₀ H ₈	1.31	17.0	1.41

где W_0 , см³/г – объем микропор; E_0 , кДж/моль – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола при 293 К; ρ_{ads} , г/см³ – плотность полученного материала, X_0 , нм – эффективный диаметр пор, образованных при использовании молекул координаторов (данный параметр напрямую связан со средним расстоянием между нанотрубками в образованном массиве).

Для оценки предельных адсорбционных свойств, смоделированных супрамолекулярных структур по метану и водороду, использовали основанные на ТОЗМ [4] подходы, предложенные в [5,6] с учетом последних исследований в данной теоретической области [7]. Оценку проводили для предельного случая, когда нанотрубки находятся в массиве, на расстоянии, определенном в численном эксперименте, но без объединяющих их молекул-координаторов в системе моделирования. Результаты анализа представлены на рис. 1 и 2.

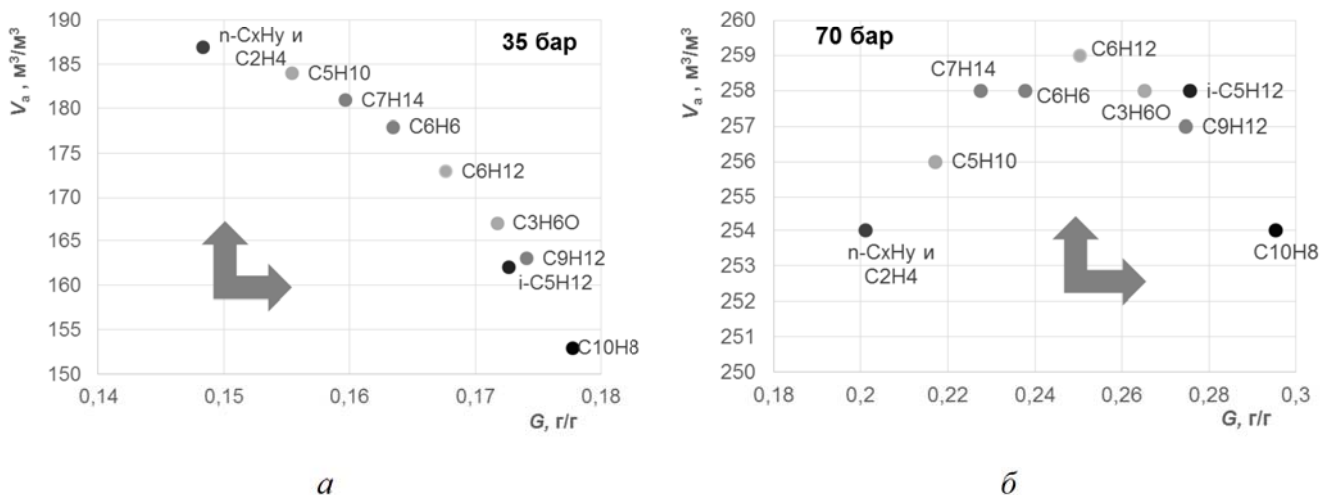


Рис.1 Зависимость предельной объемной плотности V_a , м³/м³ от предельной гравиметрической плотности G , г/г аккумулированного метана на моделируемых супрамолекулярных структурах при температуре 298 К и давлениях, бар: а – 35, б – 70. Стрелками указаны направления повышения эффективности аккумулирования метана по осям. n-C_xH_y – углеводороды нормального ряда, начиная с n-C₅H₁₂.

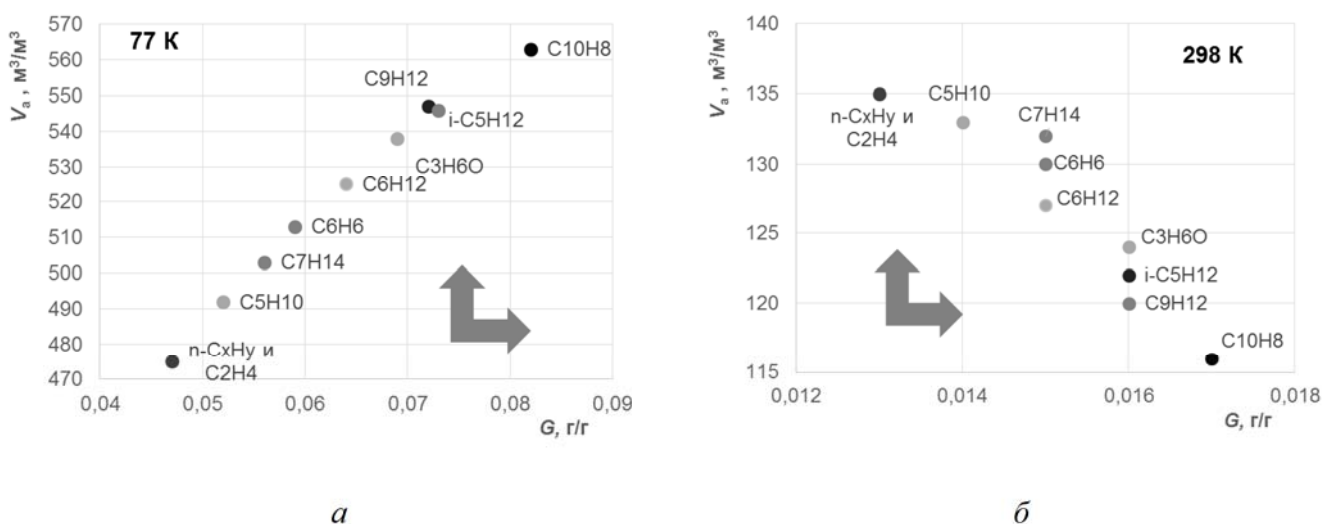


Рис.2 Зависимость предельной объемной плотности V_a , м³/м³ от предельной гравиметрической плотности G , г/г аккумулированного водорода на моделируемых супрамолекулярных структурах при давлении 200 бар и температурах, К: а – 77, б – 298. Стрелками указаны направления повышения эффективности аккумулирования водорода по осям. n-C_xH_y – углеводороды нормального ряда, начиная с n-C₅H₁₂.

В результате анализа было показано, что для разных термодинамических условий аккумулирования газов (температур и давлений), требуются различные пористые структуры, которые формируются при использовании соответствующих молекул-координаторов. Для аккумулирования метана при комнатных температурах и давлениях 3.5 МПа требуется использовать структуры, скоординированные нормальными углеводородами, а при 7.0 МПа циклическими и ароматическими, например, циклогексаном. Для аккумулирования водорода при давлении 200 бар во всем исследованном температурном интервале максимальную

массовую плотность аккумулированного водорода можно получить при координации нанотрубок при использовании углеводородов нафтенового ряда, в анализируемых случаях – нафталина.

Полученные результаты открывают новое направление развития исследований в области синтеза перспективных нанопористых материалов. Помимо перспективных адсорбционных характеристик, предложенные материалы обладают уникальной для адсорбентов возможностью изменения пористой структуры без извлечения из технологической емкости – адсорбера, что в перспективе может позволить менять или восстанавливать свойства адсорбента без извлечения его из технологического оборудования, просто проведя его регенерацию и соответствующую подготовку в адсорбере.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ::

1. A.C. Dillon, T. Gennett, J. L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben Carbon nanotube materials for hydrogen storage // Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
2. S.J. Mahdizadeh, S.F. Tayyari Influence of temperature, pressure, nanotube's diameter and intertube distance on methane adsorption in homogeneous armchair open-ended SWCNT triangular arrays // Theor. Chem. Acc. 2011. V.128 P.231–240.
3. А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов, А.Л. Пулин Адсорбция метана на модельных адсорбентах, сформированных из однослойных углеродных нанотрубок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50. №3. С.227-235.
4. M.M. Dubinin Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V.9. P.1-70.
5. А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов, А.Л. Пулин Адсорбция метана на модельных адсорбентах, сформированных из однослойных углеродных нанотрубок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 227.
6. В.Ю. Яковлев, А.А. Фомкин Адсорбция водорода на модельных адсорбентах с позиции объемного заполнения микропор. Сообщение II. Адсорбция водорода в межтрубном пространстве углеродных однослойных нанотрубок // 2009. Коллоидный журнал. Т. 71. Р. 860-864.
7. В.Ю. Яковлев, А.В. Школин, А.А. Фомкин, И.Е. Меньшиков Адсорбция неона в модельных шелевидных углеродных микропористых адсорбентах // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 444.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТОНКОМ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОМ СТЕРЖНЕ ПРЯМОУГОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ ON THE FEATURES OF A PHASE TRANSITION IN A THIN FERROELASTIC ROD WITH RECTANGULAR PROFILE

Нечаев В.Н., Шуба А.В.
Nechaev V.N., Shuba A.V.

Россия, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина» (г. Воронеж), shanvit@rambler.ru

Как известно [1–3] если фазовый переход (ФП) в материале сопровождается возникновением дальнедействующих полей (электрических, упругих), то при определенных условиях возможно образование неоднородных «доменоподобных» состояний. Отличительной особенностью «доменоподобных» состояний от классических доменов состоит в отсутствии четких границ между полярными областями, в поведении этой структуры во внешнем поле и в достаточно жестких условиях ее возникновения.