

# ALMACENAMIENTO DE H<sub>2</sub> A ESCALA NANOMÉTRICA UN ESTUDIO POR DINÁMICA MOLECULAR

**Eduardo Ariel Crespo\*<sup>1</sup>, Fabián Ulises Braschi<sup>2</sup>, Eduardo Marcial Bringa<sup>3</sup>**

1UTN-FRN, Avenida Rotter s/n, 8318, Plaza Huincul, Neuquén, Argentina.

2FAIN UNCo, Buenos Aires 1400, 8300, Neuquén, Argentina.

3CONICET FI UN Cuyo, Centro Universitario, 5500, Mendoza, Argentina.

*\*Autor a quien se debe dirigir la correspondencia  
cresporama@gmail.com*

## RESUMEN

La nanotecnología molecular es la manipulación en forma precisa de átomos y moléculas para la fabricación de productos en la nanoescala. En futuras aplicaciones puede resultar de interés disponer de nanocontenedores para gas H<sub>2</sub>, por ejemplo, para utilizarlos en celdas de combustible. En este trabajo se estudia empleando dinámica molecular en código LAMMPS, la factibilidad de almacenar H<sub>2</sub> en botellas de grafeno de volumen nanométrico. Se simulan para varias densidades de gas dentro del nanocontenedor como evoluciona la presión con la temperatura, y se estiman los valores máximos de temperatura y presión que soportan. Se calculan las distintas tensiones presentes en el nanocontenedor y se determina que a muy bajas temperaturas el H<sub>2</sub> condensa preferentemente sobre las partes más tensionadas.

**Palabras Claves:** LAMMPS, nano almacenamiento de H<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

Molecular nanotechnology is the precise manipulation of atoms and molecules for the manufacture of products at the nanoscale. In future applications it may be of interest to have nanocontainers for H<sub>2</sub> gas, for example, to be used in fuel cells. In this work we study using molecular dynamics in LAMMPS code, the feasibility of storing H<sub>2</sub> in graphene bottles of nanometric volume. They are simulated for several densities of gas inside the nanocontainer as the pressure evolves with the temperature, and the maximum values of temperature and pressure that they support are estimated. The different tensions present in the nanocontainer are calculated and it is determined that at very low temperatures the H<sub>2</sub> condenses preferentially on the most stressed parts.

**Key-words:** LAMMPS, nano storage of H<sub>2</sub>.

## INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es la manipulación de la materia a escala nanométrica, esto es que alguna de las dimensiones del sistema se encuentre entre 1 a 100 nm (un nanómetro equivale a  $10^{-9}$  de metro). Para estas dimensiones pueden prevalecer efectos cuánticos que brinden al material propiedades novedosas y especiales que puedan resultar de interés tecnológico. La llamada nanotecnología molecular implica la manipulación en forma precisa de átomos y moléculas para la fabricación de productos en nanoescala. Fue Richard Feynmann (Premio Nobel de Física 1965) el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología en una conferencia en el Instituto Tecnológico de California (Caltech) el 29 de diciembre de 1959. El título de la conferencia fue **En el fondo hay espacio de sobra** (There's Plenty of Room at the Bottom), y en ésta se describió la posibilidad de síntesis de la materia vía manipulación directa de los átomos.

Un sistema nanométrico puede presentarse en varias morfologías: nanopartículas, nanofilms, nanotubos, nanohorns, conos, discos, nanofluidos, etc. Estos sistemas en general poseen una proporción de átomos en superficie muy elevada, resultando óptimo para procesos como los controlados por cinética molecular, procesos de difusión, reacciones químicas, detección de hidrógeno en superficies, etc.

En vista a emplear el hidrógeno como combustible resulta de interés almacenarlo, conducirlo, y detectarlo a escala nanométrica. Estamos hablando de manipular hidrógeno en nanotecnología. Por ejemplo, conducirlo en forma gaseosa por nanotubos y almacenarlo en nanobotellas de grafeno (nanohorns). El grafeno es un arquetipo de los materiales nano, resulta 200 veces más resistente que el acero y 5 veces más liviano que el aluminio, además de ser muy flexible elástico y transparente, se trata de una monocapa atómica de C en una red hexagonal.

En otras palabras, el grafeno es una teselación de hexágonos con un C en cada vértice separados entre sí por 1.42 Å y puede empleárselo a modo de tela para construir variedad de cosas como una botella nanométrica.

Las simulaciones atomísticas resultan herramientas fundamentales para estudiar estos sistemas. En particular, la dinámica molecular es muy útil debido a que permite que átomos y moléculas interactúen por un período de tiempo, permitiendo una visualización del movimiento de las partículas. Esta técnica fue concebida dentro de la física teórica y actualmente es ampliamente utilizada en el campo de la biofísica y la ciencia de materiales.

Por medio de dinámica molecular puede estudiarse la interacción del  $H_2$  con nanoestructuras de C, obtenerse datos que pueden ser comparados con valores experimentales, y además obtener información no accesible por vía experimental. La aparición de computadoras de gran capacidad permite, sin excesivo costo, simular nanoestructuras de dimensiones del orden a las sintetizadas en trabajos experimentales.

## DESARROLLO

Lijima (1999) y Bandow (2000) sintetizaron los llamados nanohorns y nanotubos de carbono. Los nanohorns también conocidos por las siglas SWNHs (Single walled nanohorns) son nanoestructuras de grafeno con forma de cuerno y a veces hasta forma de una botella, los nanotubos de carbono SWNTs (Single walled nano tubes) resultan ser tubos de grafeno de diámetro nanométrico,

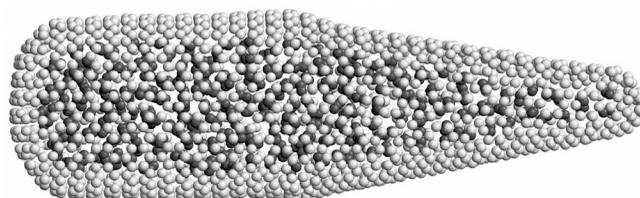
esto significa que sólo una dimensión es macroscópica en este sistema. Los SWNTs y los SWNHs podrían emplearse para transporte y almacenamiento de H<sub>2</sub> a escala nanométrica.

En este trabajo se caracterizan los SWNHs como posibles contenedores de H<sub>2</sub> empleando técnicas de dinámica molecular en código LAMMPS (Plimpton, 1995) con potenciales carbono hidrógeno AIREBO (Stuart, 2000). En la Figura 1 puede observarse el aspecto de uno de estos nanocontenedores; su volumen aproximado de 16 nm<sup>3</sup>, tiene en su interior 304 moléculas de H<sub>2</sub> a una temperatura de 300K, situación en la cual el sistema resulta estable.

Las coordenadas iniciales del SWNH nos fueron suministradas por el Dr. Piotr Kowalczyk del Nanochemistry Research Institute, Curtin University Perth Australia (Kowalczyk, 2014), y se compone de 1516 átomos de C.

Se generaron atmósferas de H<sub>2</sub> dentro del SWNH en seis densidades  $\rho$  que se especifican en la segunda columna de la Tabla 1. En la primera columna se indica el número N de moléculas de H<sub>2</sub> dentro del nanocontenedor para cada valor de densidad.

Se emplea un ensamble NVE (el nanocontenedor con gas en su interior se encuentra dentro de una caja grande de simulación con volumen V constante) y se varía la temperatura.



**Figura 1:** SWNH como nanocontenedor de H<sub>2</sub>. Se compone de 1516 átomos de C y tiene en su interior 304 moléculas de H<sub>2</sub>,  $V = 16 \text{ nm}^3$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

Tabla1: Dentro del SWNH se generan atmósferas de H<sub>2</sub> en seis densidades que se muestran en la segunda columna, en la primera columna se indican para cada una de estas densidades el número N de moléculas de H<sub>2</sub> que hay dentro del nanocontenedor. En la tercera columna se indica para cada densidad la temperatura a la que explota o rompe el nanocontenedor  $T_R$ . La cuarta columna indica el valor de velocidad rms antes de la rotura  $v_{rms}^R$ . En la quinta columna se da una estimación de la presión antes a la explosión.

N	$\rho \text{ (Kg/m}^3\text{)}$	$T_R \text{ (K)}$	$v_{rms}^R \text{ (m/s)}$	$P_R \text{ (atm)}$
9	1.883	539	<b>2582.82</b>	41.32
19	3.975	641	<b>2816.63</b>	103.74
38	7.950	549	<b>2606.67</b>	177.70
76	15.900	515	<b>2524.67</b>	333.40
152	31.801	441	<b>2336.25</b>	571.00
304	63.602	476	<b>2427.19</b>	1232.64

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

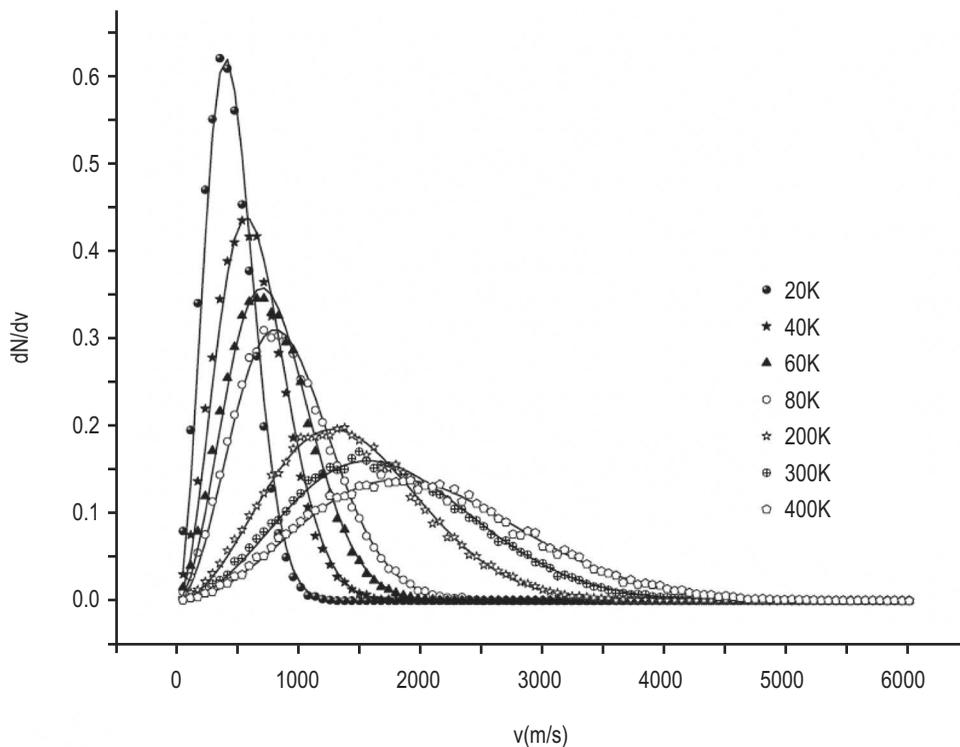
**Cinética de las moléculas de H<sub>2</sub> dentro del SWNH:** En las simulaciones LAMMPS se observa que las moléculas de H<sub>2</sub> se mueven por todo el interior del SWNH colisionando con las paredes y

entre sí, sin nunca escapar, como en un gas dentro de una botella. La velocidad de las moléculas del gas se incrementa al subir la temperatura elevando la presión dentro del SWNH. Para todas las densidades del gas existe una temperatura y presión donde el SWNH estalla liberando su interior. A bajas temperaturas se observa que las moléculas de  $H_2$  disminuyen sus velocidades; para finalmente condensarse sobre las paredes internas del SWNH cuando la temperatura es próxima a 20.27 K que es el punto de ebullición del  $H_2$ .

Como las partículas son distinguibles (Estadística de Boltzmann) puede rotularse cada átomo y de este modo computar posición y velocidad del centro de masa de cada molécula de  $H_2$ . Se observa en estas simulaciones que los átomos de H forman moléculas estables de  $H_2$  para todas las temperaturas hasta la explosión del nanocontenedor cuando algunas de estas se disocian.

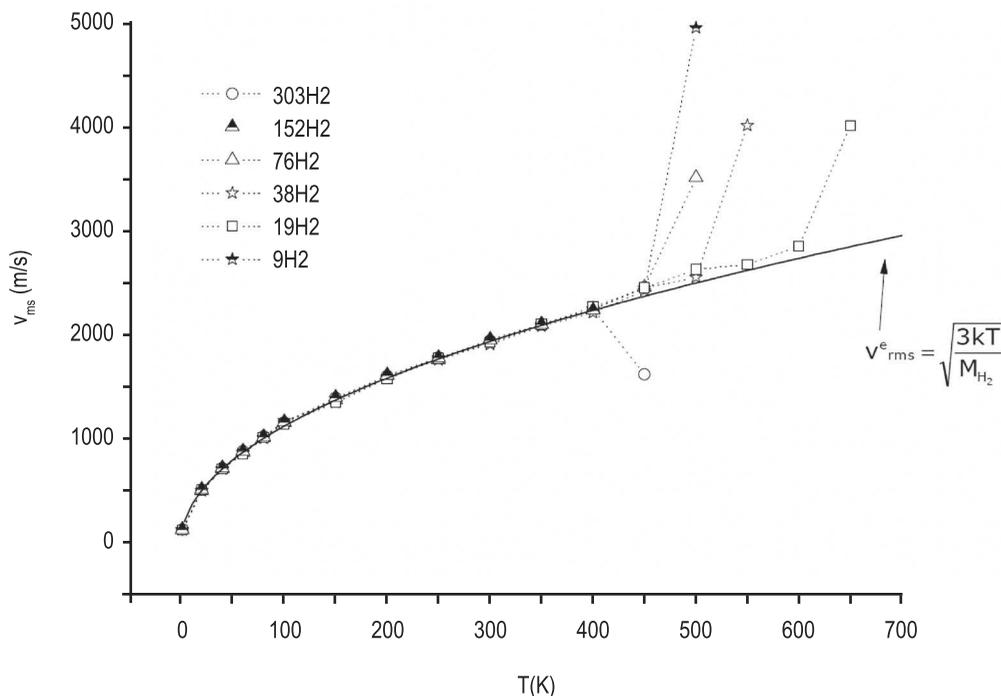
Se calculó la distribución de velocidades de los centros de masas de las moléculas de  $H_2$  para varias temperaturas, y se observa que las mismas se encuentran próximas a la predicha por la distribución de velocidades de Maxwell Boltzmann. En la Figura 2 se grafican los valores obtenidos a partir de los cálculos para una densidad de gas de 63.6 Kg/m<sup>3</sup> dentro del SWNH (puntos); también se muestran las distribuciones de Maxwell Boltzmann para las mismas temperaturas (líneas).

Se calculó además la raíz del valor medio del cuadrado de las velocidades de los centros de masa  $v_{rms}$  de las moléculas de  $H_2$  en función de la temperatura. Estos resultados se muestran en la Figura 3, junto con el valor predicho por la equipartición  $v_{rms}^e$ , que nuevamente son muy próximos para todas las densidades hasta que explota el nanocontenedor y estos valores divergen entre sí.



**Figura 2:** Distribución de velocidades, para varias temperaturas, de los centros de masa de las moléculas de  $H_2$  con puntos, y con línea continua lo predicho por Maxwell Boltzmann. Densidad de gas 63.6 Kg/m<sup>3</sup>,  $V = 16 \text{ nm}^3$ .

**Dinámica de la explosión:** A partir de 441 K, según estos cálculos, todos los nanocontenedores comienzan a explotar independientemente de la cantidad de H<sub>2</sub> que haya en su interior. Para estas temperaturas presumiblemente se iniciarían reacciones químicas entre los átomos de H y de C, reacciones que dañan rápidamente y por completo el SWNH. En la tercera columna de la Tabla 1 se muestran las temperaturas a las que explotan o rompen los nanocontenedores para cada densidad de gas dentro del mismo T<sub>R</sub> (temperatura de rotura). En la cuarta columna se muestra para cada densidad el valor de velocidad rms previo a la rotura v<sup>R</sup><sub>rms</sub>. En la quinta columna se da una estimación de la presión previa a la explosión a través de la fórmula  $P_R = \rho (v_{rms}^R)^{2/3}$ .



**Figura 3:**  $v_{rms}$  de las moléculas de H<sub>2</sub> en función de la temperatura, con puntos valores calculados y con línea continua lo predicho por el teorema de la equipartición.

Se desprende de este análisis que la explosión de los nanocontenedores se activa con la temperatura y no con la presión. Un efecto inesperado en estos nanocontenedores es que soportan más presión antes de estallar mientras más llenos están. Dicho de otro modo, cuando la densidad de gas dentro del SWNH es baja, explotan a una presión menor que si se los llena con más cantidad de gas. Es sugerente pensar la posibilidad de emplearlos como explosivos en una escala nano.

En la Tabla 1 se ve que el parámetro más estable en el momento de la rotura del SWNH es la  $v_{rms}^R$ . Tomando valor medio, la explosión ocurriría cuando la velocidad rms resulta próxima a  $2549 \pm 151$  m/s.

**Condensación del H<sub>2</sub> dentro del SWNH:** A temperaturas cercanas al punto de ebullición del H<sub>2</sub> 20.27 K las moléculas condensan sobre las paredes internas del contenedor y llegando al punto de fusión 14 K éstas pierden casi toda su movilidad. En la Figura 4 se grafica la presión por átomo (Branicio, 2009) en función del eje de simetría z del SWNH a una temperatura de 20K. Se

observa que las moléculas de  $H_2$  se condensan mayoritariamente sobre las zonas más tensionadas del SWNH.

## CONCLUSIONES

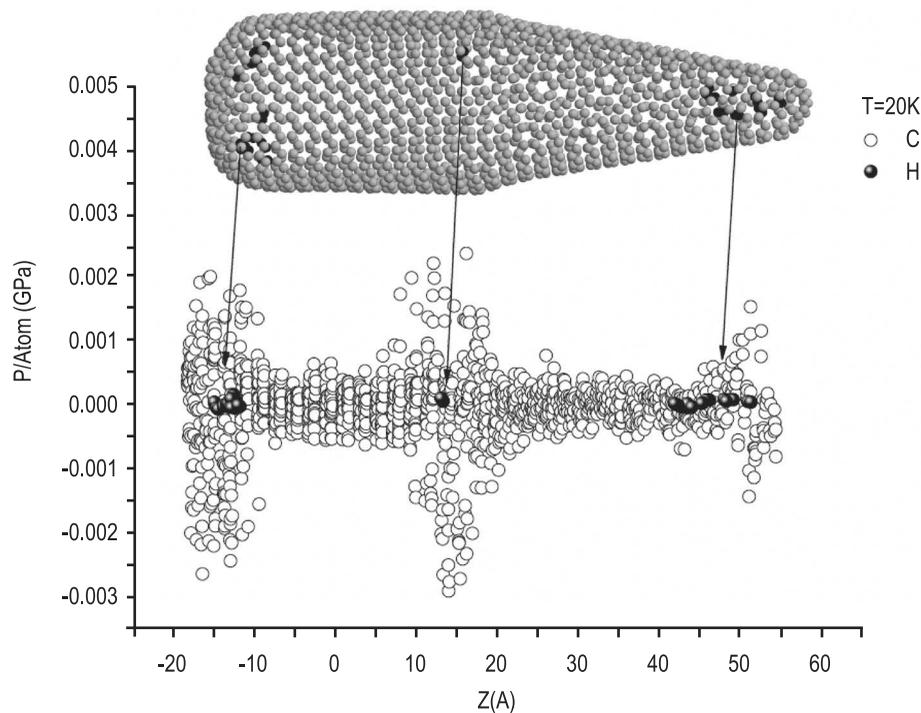
(1) En este trabajo se demuestra que resulta estable el sistema siendo posible emplear los SWNHs como contenedores de gas  $H_2$  a escala nanométrica en un rango amplio de temperaturas. A partir de 441 K aproximadamente pueden iniciarse reacciones químicas entre los átomos de H y C que destruyen el nanocontenedor.

(2) Para las densidades de gas estudiadas dentro del nanocontenedor las moléculas de  $H_2$  resultan estables, y la distribución de velocidades de sus centros de masa resulta cercana a la predicha por la distribución de Maxwell Boltzmann.

(3) La  $v_{rms}$  de las moléculas de  $H_2$  resulta próxima a lo predicho por el teorema de equipartición.

(4) Como la explosión se activa con la temperatura, por debajo de la temperatura de rotura  $T_R$  pueden albergarse dentro del SWNH densidades muy elevadas de  $H_2$ .

(5) A bajas temperaturas se observan efectos de condensación de los  $H_2$  sobre las paredes internas, mayoritariamente sobre las zonas más tensionadas del SWNH.



**Figura 4:** Presión por átomo en función del eje z de simetría del SWNH.

AGRADECIMIENTOS: A las autoridades de la UTN - FRN por hacer posible este trabajo.

## REFERENCIAS

- LIJIMA, S., YUDASAKA, M., YAMADA, R. BANDOW, S., SUENAGA, K., KOKAI, F., TAKAHASHI, K., (1999). "Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns". Chem. Phys. Lett. 309 (1999) 165–170.
- BANDOW, S., KOKAI, F., TAKAHASHI, K., YUDASAKA, M., QIN, L. C., LIJIMA, S., (2000). "Inter-layer spacing anomaly of single-wall carbon nanohorn aggregate". Chem. Phys. Lett. 321 (2000) 514–519.
- PLIMPTON, S.J. (1995) "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics". Comp Phys. 117 (1995) 1-19.
- STUART, S. J., TUTEIN, J. A., HARRISON, A. J., (2000). "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions". J. Chem. Phys. 112 (2000) 6472-6486.
- KOWALCZYK, P., TERZYK, A. P., GAUDEN, P. A., SYLWESTER, F., KATSUMI, K., (2014). "Toward in silico modeling of palladium hydrogen–carbon nanohorn nanocomposites". Phys.Chem. Chem.Phys. 16 (2014) 11763.
- BRANICIO, P. S., SROLOVITZ, D. J., (2009). "Local stress calculation in simulations of multicomponent systems". J Comput Phys. 228 (2009) 8467-8479.