## — НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА —

УДК 54-185:544.6.018.23

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ AgI|Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> В ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2025 г. А. В. Петров<sup>1,\*</sup>, И. В. Мурин<sup>1</sup>, А. К. Иванов-Шиц<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия <sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

> \*E-mail: a.petrov@spbu.ru Поступила в редакцию 26.06.2024 г. После доработки 19.08.2024 г. Принята к публикации 19.08.2024 г.

Методом молекулярной динамики проведено моделирование гетеронаноструктур, образующихся при заполнении иодидом серебра и наночастицами оксида кремния одностенных углеродных нанотрубок типа "кресло" (12,12). Результаты компьютерного моделирования показывают, что в таких трубках возможно образование устойчивых наноструктурированных "внутренних нанокомпозитов" с включениями AgI и кластеров оксида кремния различной конфигурации. Кластеры Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> линейного и планарного типа в различной степени влияют на подвижность ионов серебра в исследуемых сложных гетеронаноструктурах AgI|Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>@OCYHT.

DOI: 10.31857/S0023476125010169, EDN: IRZPTD

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Среди наноматериалов, особенно композиционных, повышенный интерес вызывают нанокристаллические структуры, состоящие из неорганических кластеров, распределенных в кристаллической, стеклообразной или полиморфной матрице, или заполняющих нанотрубки различного состава и природы (одно-, многослойные, различной хиральности и длины и т.п.) [1–8]. Большой цикл работ посвящен неорганическим наноструктурам, формирующимся в углеродных нанотрубках (**УНТ**) [9–15]. УНТ, в том числе в составе нанокомпозитов, находят широкое применение в разнообразных твердотельных электрохимических устройствах в качестве электродных материалов [16–18], как анодов [19–21], так и катодов [22].

Наряду с экспериментальными методами изучения наноструктур (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, спектроскопия комбинационного рассеяния и др.) активно используются методы компьютерного моделирования — молекулярная статика и динамика, метод Монте-Карло. Такие подходы позволяют рассчитывать как структурные, энергетические характеристики, так и динамические свойства (массо- и электроперенос) исследуемых наносистем [23–26].

Классическое молекулярно-динамическое (МД) моделирование применяли для изучения

формирования нанокристаллических структур в одностенных углеродных нанотрубках (**OCYHT**) и свойств образующихся нанокомпозитных систем в [26–29].

Ранее были изучены модельные структуры AgX@OCУHT (X = I, Br) [30–33] и SnF<sub>2</sub>@OCУHT [34]. Показано, что наноструктуры иодида серебра в ОСУНТ могут иметь вид нанотубулярных структур на основе гексагональной сетки, однако в ряде случаев было отмечено образование нанотрубок AgI на основе квадратной сетки. Гетероструктуры AgI@OCУНТ показывают меньшие значения коэффициентов диффузии ионов серебра по сравнению с объемной фазой иодида серебра. Для структур с заполнением ОСУНТ бромидом серебра фиксировали образование как нанотрубок на основе квадратной или гексагональной сетки, так и фрагментов объемной структуры типа NaCl. В системе SnF<sub>2</sub>@OCУНТ в модельных УНТ разного размера воспроизводится как упорядоченная структура в виде внутренней нанотрубки SnF<sub>2</sub>, так и заметно разупорядоченная (стеклообразная) фаза. При нагревании модельной системы SnF<sub>2</sub>@OCУНТ обнаружено состояние, характеризующееся заметной подвижностью ионов фтора. Хорошо известен эффект изменения (в большую или меньшую сторону) ионной проводимости в двухфазных композитных системах [35], а в [36] удалось показать возрастание ионной проводимости фторпроводящих твердых растворов при добавлении инертных частиц оксида кремния.

Цель настоящей работы — моделирование процессов образования сложных гетероструктур, состоящих из наноструктур AgI|Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> внутри ОСУНТ, определение структурных и динамических характеристик полученных систем.

#### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ

Получение сложного композиционного материала на основе нанотрубок с одновременным их заполнением иодидом серебра и оксидом кремния осложняется тем, что температуры плавления иодида и оксида сильно различаются. Поэтому предлагаем вводить в нанотрубки предварительно сформированные кластеры Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

Оксид кремния  $SiO_2$  может быть задан в виде нанокластера  $Si_3O_6$ , однако, как показали наши более ранние работы, выбор формы даже такого кластера является неоднозначной задачей. В рамках *ab initio*-расчетов были получены зарядовые состояния и равновесные оптимизированные геометрии [37, 38] нанокластеров двух различных типов — линейного и планарного (рис. 1).

Рассчитанные электронные и структурные характеристики линейной и планарной форм нанокластеров Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> затем использовали при совместном заполнении ОСУНТ ионами серебра и иода для моделирования динамических свойств композиционного материала внутри нанотрубки.

Для моделирования динамических и структурных характеристик изучаемых систем методом МД применялся модуль Forcite программного пакета Materials Studio [39].

На предварительной стадии исследования было показано, что тип углеродной трубки ("зигзаг" или "кресло") в слабой степени влияет на формирование нанокомпозита. Поэтому выбрали ОСУНТ типа "кресло" (12,12), имеющие диаметр 16.27 Å.

Создание ОСУНТ и заполнение ее атомами, молекулами, частицами является стандартной процедурой в пакете Materials Studio [39]. В созданной ОСУНТ длиной 40 Å случайным образом располагались 30 рассчитанных ранее наночастиц Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> либо линейной, либо планарной формы (случай смешанного заполнения не рассматривался). На следующем шаге проводили дополнительное заполнение трубки ионами I (с зарядом -0.79*e*) и Ад (с зарядом +0.79е), взятыми в стехиометрическом соотношении. Эту процедуру осуществляли с помошью модуля Amorphous Cell, входящего в пакет Materials Studio, при этом ионы располагались случайным образом, однако "запрещалось" размещение ионов вблизи внутренней поверхности трубки на расстоянии ~3 Å. Число ионов иода и серебра определяли по оценочной плотности композита  $5.5 \, \Gamma/cm^3$ . Заполненная AgI и Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> углеродная трубка была помещена в расчетную ячейку с периодическими граничными условиями.

В МД-расчетах использовали потенциалы межатомного взаимодействия типа Universal Force Field. Заряды ионов были рассчитаны методом теории функционала плотности в программе DMol3. Моделирование осуществляли в режиме NVT с использованием термостата Нозе–Хувера; расчетный шаг – 0.1 фс ( $10^{-16}$  с), длительность расчетов – до 100 пс (для ряда контрольных расчетов – до 1 нс); температурный диапазон – от комнатной до температуры плавления.

Для анализа структурных особенностей моделируемой системы строили радиальные парные корреляционные функции (РПКФ)

$$g_{ij}(r) = \frac{\left\langle n_{ij}(r) \right\rangle}{0 \cdot 4\pi r^2 dr},\tag{1}$$

где n — среднее число частиц *j*-типа в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от частицы типа *i*;  $\rho$  — среднее значение атомной плотности моделируемой системы.



Рис. 1. Длины связей и зарядовые состояния линейной (а) и планарной (б) формы наночастицы Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

Подвижность частиц характеризовали с помощью функций среднеквадратичных смещений (**СКС**):

$$\langle r^{2}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \left( \left[ x_{k}(t) - x_{k}(0) \right]^{2} + \left[ y_{k}(t) - y_{k}(0) \right]^{2} + \left[ z_{k}(t) - z_{k}(0) \right]^{2} \right),$$

$$(2)$$

где  $x_k(t)$ ,  $y_k(t)$  и  $z_k(t)$  – координаты k-ой частицы в момент времени t. Временные зависимости  $\langle r^2(t) \rangle$ (за исключением начального участка) аппроксимировали прямыми, из величины тангенса угла наклона которых рассчитывали коэффициенты диффузии ионов (D), используя соотношение Эйнштейна:

$$\left\langle r^{2}\left(t\right)\right\rangle = 6Dt + B,\tag{3}$$

где коэффициент *В* описывает тепловые колебания частиц около положения равновесия.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурные характеристики. На рис. 2, 3 схематично показаны структуры полученных композитов AgI|Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>@OCУHT (12,12). Видно, что введение в трубку наночастиц оксида кремния Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> с разной формой приводит к различной реализации состояния сложного нанокомпозита внутри УНТ.



**Рис. 2.** Продольное (начальное (а) и конечные (б) состояния) и поперечные сечения (в–д) ОСУНТ, заполненной иодидом серебра и линейными наночастицами Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Расчеты при 900 К; поперечные "сечения" представляют собой слой толщиной 12–15 Å; цифры на рис. 6 указывают сечения на рис. в–д.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 1 2025



**Рис. 3.** Продольное (начальное (а) и конечные (б) состояния) и поперечные (в–д) сечения ОСУНТ, заполненной иодидом серебра и планарными наночастицами Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Расчеты при 900 К; поперечные "сечения" представляют собой слой толщиной 12–15 Å; цифры на рис. б указывают сечения на рис. в–д.

Как видно из рис. 2а, 26 и 3а, 36, в результате расчетов происходят небольшая деформация трубок и существенное перераспределение атомов Ag и I, в то время как нанокластеры оксида кремния испытывают лишь небольшие искажения и смещения. Кроме того, из этих рисунков следует, что, несмотря на задаваемое случайное распределение по объему частиц Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> при заполнении трубок, в них наблюдаются "пустые" и " уплотненные" области с агломератами наночастиц. Анализ распределениях различного типа областей (рис. 2, 3в–3д) позволяет считать, что даже в уплотненных местах остается достаточно свободного пространства для возможного транспорта ионов Ag и I.

На рис. 4 в качестве примера приведены РПКФ различных пар ионов при 900 К. Проведенный анализ РПКФ для AgI внутри нанотрубки показал, что форма нанокластеров оксида кремния не оказывает заметного влияния на распределение ионов серебра и иода в нанотрубке, несколько изменяется лишь g(r) для пар серебро—серебро, что вместе с размытием пиков говорит о лабильности катионной подсистемы.

Отметим, что по мере повышения температуры вид РПКФ принципиально не изменяется, происходят лишь уширение пиков и небольшой сдвиг вправо максимумов пиков, что связано с температурным расширением системы. Таким образом, можно предположить, что в трубке при низких



Рис. 4. РПКФ пар Ag–I (1), I–I (2) и Ag–Ag (3) в трубках с линейными (а) и планарными (б) нанокластерами при 900 К.



**Рис. 5.** Временные зависимости СКС ионов в трубках, заполненных наночастицами  $Si_3O_6$  планарной (1 - Ag, 3 - I, 4 - Si) и линейной (2 - Ag, 5 - I, 6 - Si) форм (при 900 K).

температурах образуются цепочки иодистого серебра в разупорядоченной по серебру фазе, а затем происходит "аморфизация" AgI, причем подвижность обоих типов ионов достаточно высока, хотя катионы серебра более подвижны. Для подтверждения этого тезиса были изучены динамические характеристики составляющих нанокомпозит AgI[Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

Динамические характеристики. Для оценки подвижности ионов серебра и иода использовали временные зависимости СКС, представленные на рис. 5 в качестве примера при 900 К.

Из наклона СКС следует, что наибольшая подвижность отмечается для катионов серебра в трубках с планарными частицами Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Рассчитанные коэффициенты диффузии ионов серебра и иода для структур с различными типами кластеров Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> представлены на рис. 6. Для сравнения показаны результаты расчетов диффузии Ag<sup>+</sup> и I<sup>-</sup> в ОСУНТ без введения

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 1 2025



Рис. 6. Диффузия ионов серебра и иода в трубках: ■ – Ад в ОСУНТ с линейным кластером  $Si_3O_6$ , □ – I в ОСУНТ с линейным кластером  $Si_3O_6$ , • – Ад в ОСУНТ с планарным кластером  $Si_3O_6$ , • – Ag в ОСУНТ с планарным кластером  $Si_3O_6$ , • – I в ОСУНТ с линейным кластером  $Si_3O_6$ ,  $\overset{}{\sim}$  – Ag в ОСУНТ (11,11) [31], ★ – I в ОСУНТ (11,11) [31].

наночастиц оксида кремния [31]. Из данных рис. 6 следует, что при температурах ~800—900 К наблюдается плавление иодистого серебра, в то время как в "чистой" нанотрубке эффекта плавления AgI не наблюдается. Однако наночастицы Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> примерно на порядок понижают значения коэффициентов диффузии серебра и иода.

Проведенный анализ СКС наряду с результатами рис. 2, 3 свидетельствует, что нанокластеры  $Si_3O_6$  участвуют лишь во "вращательно-поступательном" движении как целом, однако трансляционного движения практически не наблюдается.

Таким образом, изменение концентрации и типа нанокластеров  $Si_3O_6$  позволяет существенно контролировать подвижность ионов серебра в гетероструктуре AgI $Si_3O_6$ @ОСУНТ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное компьютерное моделирование позволяет утверждать, что для OCУHT (12,12) длиной 40 Å с включениями иодида серебра образуются устойчивые наноструктурированные "внутренние нанокомпозиты" с включениями кластеров оксида кремния  $Si_3O_6$  различной конфигурации — линейной и планарной. Сложноорганизованные композиты могут переходить в состояние с квазирасплавленными (аморфными) "цепочками" иодистого серебра. Полученные результаты подтверждают возможность управления высокой ионной проводимостью в сложных гетеронаноструктурах AgI|Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>@ OCУHT с помощью выбора как формы, так и концентрации нанокластеров оксида кремния.

Работа выполнена в рамках инициативного проекта СПбГУ в 2024 г. № 116881298 с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного центра "Вычислительный центр СПбГУ" (http://cc.spbu.ru) и по Государственному заданию НИЦ "Курчатовский институт".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Mekuye B., Abera B. //* Nano Select. 2023. V. 4. P. 486.
  - https://doi.org/10.1002/nano.202300038
- Baig N., Kammakakam I., Falath W. // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 1821. https://doi.org/ 10.1039/d0ma00807a
- Saleh H.M., Hassan A.I. // Sustainability. 2023. V. 15. № 14. P. 10891. https://doi.org/10.3390/su151410891
- Rizvi M., Gerengi H., Gupta P. // ACS Symp. Ser. 2022. V. 1418. P. 1. https://doi.org/10.1021/bk-2022-1418.ch001
- Rao R., Pint C.L., Islam A.E. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. P. 11756. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06511
- Zhang Y., Rhee K.Y., Hui D. et al. // Compos. B. Eng. 2018. V. 143. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.028
- Jadoun S., Chauhan N.P.S., Chinnam S. et al. // Biomedical Materials Devices. 2023. V. 1. P. 351. https://doi.org/10.1007/s44174-022-00009-0
- Barbaros I., Yang Y., Safaei B. et al. // Nanotechnol. Rev. 2022. V. 11. P. 321. https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0017
- Ilie A., Crampin S., Karlsson L., Wilson M. // Nano Res. 2012. V. 5. P. 833. https://doi.org/10.1007/s12274-012-0267-5
- 10. *Eatemadi M., Daraee H., Karimkhanloo H. et al. //* Nanoscale Res. Let. 2014. V. 9. P. 393. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393
- Rakhi R.B. // Nanocarbon and its Composites / Eds. Khan A. et al. Woodhead Publishing, 2019. P. 489. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102509-3.00016-X

- 12. Sandoval S., Tobias G., Flahaut E. // Inorganica Chim. Acta. 2019. V. 492. P. 66. https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.004
- Ates M., Eker A.A., Eker B. // J. Adhesion Sci. Technol. 2017. V. 31. P. 1. https://doi.org/10.1080/01694243.2017.1295625
- Poudel Y.R., Li W. // Mater. Today Phys. 2018. V. 7. P. 74. https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2018.10.002
- 15. *Kharlamova M.V., Kramberger C.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2863. https://doi.org/10.3390/nano11112863
- Li L., Yang H., Zhou D. et al. // J. Nanomater. 2014.
   V. 2014. Art. 187891. https://doi.org/10.1155/2014/187891
- Nwanno C.E., Li W. // Nano Res. 2023. V. 16. P. 12384. https://doi.org/10.1007/s12274-023-6006-2
- Xiong J.Z., Yang Z.C., Guo X.L. et al. // Tungsten. 2024. V. 6. P. 174. https://doi.org/10.1007/s42864-022-00177-v
- Zhang D., Ye Z., Liu Z. et al. // Energy Storage Sci. Technol. 2023. V. 12. P. 2095. https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0178
- 20. *Hou Z.-d., Gao Y.-y., Zhang Y. et al.* // New Carbon Mater. 2023. V. 38. P. 230. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(23)60725-5
- 21. *Thauer E., Ottmann A., Schneider P. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. P. 1064. https://doi.org/10.3390/molecules25051064
- Babkin A.V., Kubarkov A.V., Drozhzhin O.A. et al. // Dokl. Chem. 2023. V. 508. P. 1. https://doi.org/10.1134/S001250082360013X
- Enyashin A.N. // Comput. Mater. Discovery. 2018.
   P. 352. https://doi.org/10.1039/9781788010122-00352
- 24. Shunaev V.V., Petrunin A.A., Zhan H. et al. // Materials. 2023. V. 16. P. 3270. https://doi.org/10.3390/ma16083270.
- Zare Y., Yop Rhee K., Park S.-J. // Results Phys. 2019.
   V. 15. P. 102562. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102562
- Vivanco-Benavides L.E., Martínez-González C.L., Mercado-Zúñiga C. et al. // Comput. Mater. Sci. 2022. V. 201. P. 110939. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110939
- 27. Eliseev A.A., Yashina L.V., Brzhezinskaya M.M. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2708. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.037
- Baldoni M., Leoni S., Sgamellott A.I. et al. // Small. 2007. V. 3. P. 1730. https://doi.org/10.1002/smll.200700296
- Kumar S., Nehra M., Kedia D. et al. // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 64. P. 219. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.10.005

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 1 2025

- 30. Готлиб И.Ю., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. и др. // 35. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электро-Неорган. матер. 2010. Т. 46. С. 1509.
- 31. Gotlib Yu., Ivanov-Schitz A.K., Murin I.V. et al. // Solid State Ionics. 2011. V. 188. P. 6. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.11.020
- 32. Готлиб И.Ю., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 2256.
- 33. Gotlib I.Yu., Ivanov-Schitz A.K., Murin I.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 19554. https://doi.org/10.1021/jp305518t
- 34. Готлиб И.Ю., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. и др. // ΦTT. 2014. T. 56. № 7. C. 1420.

- литы. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2008. 258 с.
- 36. Petrov A.V., Salamatov M.S., Ivanov-Schitz A.K. et al. // Ionics. 2021. V. 27. P. 1255. https://doi.org/10.1007/s11581-020-03710-6
- 37. Петров А.В., Мурин И.В., Иванов-Шиц А.К. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 1062.
- 38. Mekky H. Preprint. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3951310/v1
- 39. Rappé A.K., Casewit C.J., Colwell K.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10024. https://doi.org/10.1021/ja00051a040

# COMPUTER SIMULATION OF AgI|Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> COMPLEX NANOCOMPOSITES IN SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES

# A. V. Petrov<sup>*a*,\*</sup>, I. V. Murin<sup>*a*</sup>, A. K. Ivanov-Schitz<sup>*b*</sup>

<sup>a</sup>St.-Petersburg State University, St-Petersburg, Russia

<sup>b</sup>Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

\*E-mail: a.petrov@spbu.ru

Abstract. The method of molecular dynamics has been used to simulate heteronanostructures formed when silver iodide and silicon oxide nanoparticles are filling single-walled carbon nanotubes of the "armchair" type (12,12). The results of computer modeling show that stable nanostructured "internal nanocomposites" with AgI inclusions and silicon oxide clusters of various configurations can be formed in such tubes.  $Si_3O_6$  clusters of linear and planar types have varying degrees of influence on the mobility of silver ions in the studied complex heteronanostructures of AgI|Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>@SWCNT.