

01;03;05

Применение метода функционала плотности к исследованию проблемы создания водородного адсорбционного топливного элемента

© В.М. Самсонов, В.В. Зубков, И.В. Гринев

Тверской государственный университет
E-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2010 г.

Профили локальной плотности для молекулярного водорода, адсорбированного при температуре 20.3 К в плоскопараллельной поре графитового адсорбента, рассчитывались с использованием метода функционала плотности. Показано, что наиболее оптимальными для хранения водорода являются пористые графиты, у которых ширина пор отвечает 5–6 удаленным слоям графена.

В последние годы большой интерес проявляется к развитию водородной энергетики. Актуальной является проблема хранения водорода. По оценкам, представленным в [1], для обеспечения 500-километрового пробега автомобиля необходимо 3.1 kg молекулярного водорода. Предложенные методы концентрирования водорода [1] имеют ряд недостатков. Вместе с тем, согласно [2–7], физическая адсорбция может рассматриваться как перспективный метод аккумулялирования водорода. К настоящему времени уже разработаны технологии синтеза микропористых адсорбентов с щелевидными порами [8]. Адсорбция газов в таких адсорбентах исследовалась экспериментально в работе [9].

Целью данной работы является применение метода функционала плотности к расчету изотерм адсорбции водорода в плоскопараллельной поре графитового адсорбента при низкой, т.е. докритической температуре $T = 20.3$ К, отвечающей температуре кипения водорода. Суть метода функционала плотности (МФП) сводится к тому, что возможно полное и точное описание основного состояния системы через локальную плотность числа молекул $\rho(\mathbf{r})$. Соответственно большой потенциал $\Omega_u(\rho)$ системы или энергия Гельмгольца $F_u(\rho)$ рассматриваются как функционалы локальной плотности. Варьированием функционала

находят основное уравнение для определения плотности равновесного состояния системы. При этом возможны различные приближения МФП, связанные с тем или иным выбором выражения для энергии Гельмгольца (и, как следствие, для большого потенциала). Среди различных вариантов можно отметить МФП в локальном приближении, в рамках которого получается интегральное уравнение, применяемое для описания слабонеоднородных систем (например, капля–пар), и МФП в приближении с весовыми множителями. Этот вариант МФП приводит к интегральному уравнению [10,11]

$$\rho(\mathbf{r}) = \Lambda^{-3} \exp \left[-\frac{1}{\theta} \left(\int \rho(\mathbf{r}') \Delta \psi'(\bar{\rho}(\mathbf{r}')) d^3 \mathbf{r}' \frac{\omega(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \bar{\rho}(\mathbf{r}'))}{1 - \bar{\rho}_1(\mathbf{r}') - 2\bar{\rho}_2(\mathbf{r}')\bar{\rho}(\mathbf{r}')} + \Delta \psi(\bar{\rho}(\mathbf{r})) + \int d^3 \mathbf{r}' u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + u_{ext}(\mathbf{r}) - \mu \right) \right], \quad (1)$$

которое применимо для сильно неоднородных систем (например, слоям жидкости на подложке). Здесь μ_h — химический потенциал системы твердых сфер, ω — весовая (взвешенная) функция, $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ — весовая плотностная функция.

Для адсорбента в виде монослоя (двумерного континуума) аналог адсорбционного потенциала поверхности трехмерного континуума [12] запишется в виде

$$u_{sl}(z) = 2\pi \varepsilon_l \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_l}} \rho_{surf}^* \sigma_s^2 \frac{\sigma_s}{\sigma_l} \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_l} \right)^3 \left(\frac{\sigma_l}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_l}{z} \right)^4 \right\}, \quad (2)$$

где z — расстояние от подложки, σ_l и ε_l — размерный и энергетический параметры потенциала Леннарда–Джонса, отвечающие молекулам адсорбционного слоя и пара, σ_s и ε_s — соответствующие параметры, характеризующие взаимодействие между молекулами (атомами) подложки, $\rho_s^* = \rho_s \sigma_s^3 = 4.48$ — приведенная плотность вещества подложки, $\rho_{surf}^* = \rho_{surf} \sigma_s^2 = 4.413$ — приведенная поверхностная плотность (в интересующем нас случае ρ_{surf} — число атомов углерода в расчете на единицу площади слоя графена). Основная трудность, связанная с применением потенциала (2), заключается в том, что атомы углерода в графите связаны ковалентными химическими связями, тогда как потенциал Леннарда–Джонса был предложен для описания

ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Однако эта трудность может быть преодолена путем адекватного выбора параметров потенциала.

Структура графита хорошо изучена [13] и отвечает гексагональной кристаллической решетке, состоящей из параллельных слоев, образованных правильными шестиугольниками, составленными из атомов углерода. Примечательно, что межатомное расстояние в пределах слоя (0.142 nm) намного меньше межслоевого расстояния (0.335 nm). Таким образом, можно считать, что в графите проявляются два типа межатомного взаимодействия: в пределах слоя оно может рассматриваться как химическое, а силы, действующие между слоями, соответствуют ван-дер-ваальсовым взаимодействиям. Согласно [14], при нахождении адсорбционного потенциала $C-C$ взаимодействие в графите также можно описать потенциалом Леннарда–Джонса. Примечательно, что рекомендуемое в [14] значение параметра парного потенциала σ_s , характеризующего эффективный диаметр атома углерода в графите ($\sigma_s = 0.340$ nm), практически совпадает с межслойным расстоянием, что согласуется с интерпретацией межслойного взаимодействия в графите как ван-дер-ваальсова. Эти параметры должны совпадать в идеализированном предельном случае, когда атомы представлены жесткими сферами диаметром σ_s . Столь высокое значение параметра σ_s приводит к высокому значению приведенной двумерной плотности атомов слоя ρ_{surf}^* (см. выше).

Мы будем полагать, что пора представляет собой выжженную в графите область шириной H , из которой удалили несколько слоев графена. Молекула адсорбата (водорода), находящаяся в поре, подвергается воздействию адсорбционных сил со стороны двух плоскостей (условно верхней и нижней). Суммарный адсорбционный потенциал с учетом двух стенок рассматриваемой модельной нанопоры запишется следующим образом:

$$u_{ext}(z) = u_{sl}(z) + u_{sl}(H - z), \quad (3)$$

где u_{sl} — потенциал вида (2). Выразим далее поверхностную плотность адсорбента (графена) через эффективный диаметр атома углерода σ_s и параметр b , отвечающий расстоянию между ближайшими атомами углерода в монослое графена. Если обозначить через N_s число атомов адсорбента, через A — площадь монослоя графена, то поверхностная плотность $\rho_{surf} = N_{surf}/A$ запишется в виде

$$\rho_{surf}^* = \rho_{surf} \sigma_s^2 = \frac{N_{surf}}{A} \sigma_s^2 = \frac{2\sigma_s^2}{A} = \frac{2\sigma_s^2 b^2}{Ab^2} = 2 \left(\frac{\sigma_s}{b} \right)^2 \frac{1}{A}, \quad (4)$$

где $A^* = A/b^2$ — приведенная площадь поверхности, равная $3\sqrt{3}/2$. В результате получим

$$\rho_{surf}^* = \frac{4\sqrt{3}}{9} \left(\frac{\sigma_s}{b}\right)^2. \quad (5)$$

С учетом (5) потенциал (2) примет вид

$$u_{sl}(z) = \frac{8\pi\sqrt{3}}{9} \varepsilon_l \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_l}} \left(\frac{\sigma_s}{b}\right)^2 \frac{\sigma_s}{\sigma_l} \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_l}\right)^3 \left(\frac{\sigma_l}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_l}{z}\right)^4 \right\}. \quad (6)$$

Расчеты плотности проводились в рамках МФП в приближении весовых множителей. Профили плотности в модельной нанопоре для разных ее толщин H представлены на рис. 1 и 2. Вычисления проводились для случаев, соответствующих нескольким удаленным слоям N , число которых варьировалось от четырех до двадцати. Приведенная абсолютная адсорбция определяется соотношением

$$\Gamma^* = \int_0^H \rho^*(z^*) dz^* = \Gamma \sigma_l^2. \quad (7)$$

Распределение плотности в модельных порах большой толщины (рис. 1, *a*, отвечающий семи удаленным слоям графена) эквивалентно двум кривым, соответствующим отдельным плоскостям графена. Соответственно пики примерно одинаковой высоты расположены симметрично по отношению к плоскости, проведенной через середину поры. С учетом собственного объема атомов углерода, толщина поры составляет в данном случае 2.4 nm. Шести удаленным слоям графена (рис. 2, *b*) отвечает ситуация, когда силовые поля стенок поры начинают перекрываться. Это проявляется в появлении слабого центрального максимума на профиле плотности. Примечательно, что отвечающая этому случаю ширина поры (2.0 nm) в точности соответствует границе между нано- и мезопорами [15]. При $N = 5$ (рис. 1, *c*) вместо центрального максимума появляются два пика большей высоты (всего — 4 максимума, расположенных симметрично по отношению к осевой линии сечения поры), а при $N = 4$ два центральных максимума снова сливаются, образуя пик, отвечающий осевой линии сечения поры (рис. 1, *d*).

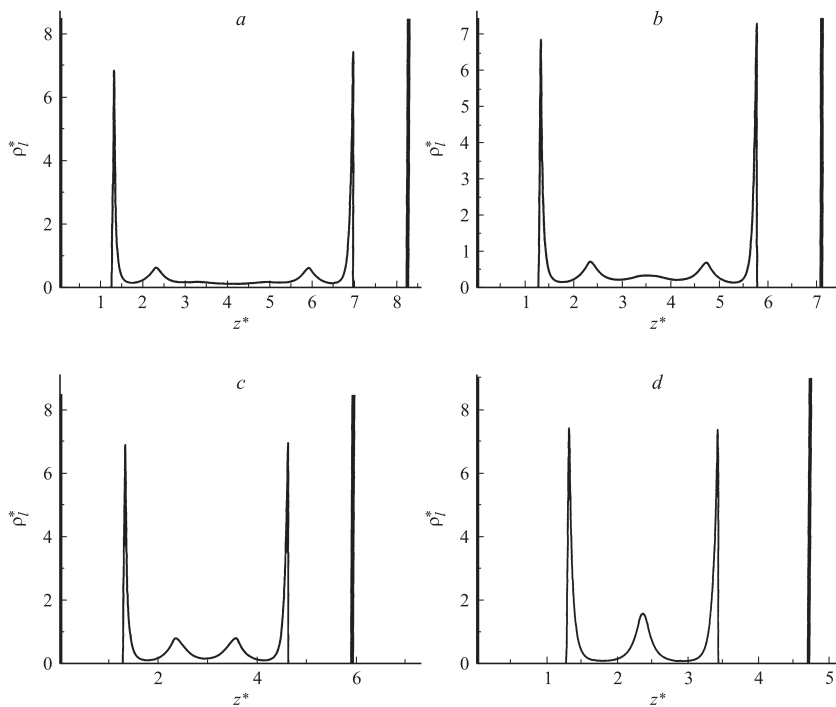


Рис. 1. Профили плотности в мезопоре, отвечающей нескольким удаленным слоям графита: *a* — $N = 7$, *b* — $N = 6$, *c* — $N = 5$, *d* — $N = 4$. Жирные линии соответствуют графитовым плоскостям.

Применительно к проблеме водородного топливного элемента больший интерес представляет величина абсолютной адсорбции

$$\Gamma_m = \frac{v_l}{m_s} = \frac{1}{M_s} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_l} \right)^2 \frac{\Gamma^*}{4\sqrt{3}\sigma_s^2/9b^2} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{1}{M_s} \left(\frac{b}{\sigma_l} \right)^2 \Gamma^*$$

в mole/kg. Подставляя в эту формулу численные значения входных параметров, получим

$$\Gamma_m = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{1}{12 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1.42}{2.87} \right)^2 \Gamma^* \approx 45.4 \Gamma^* \text{ (mole/kg)}.$$

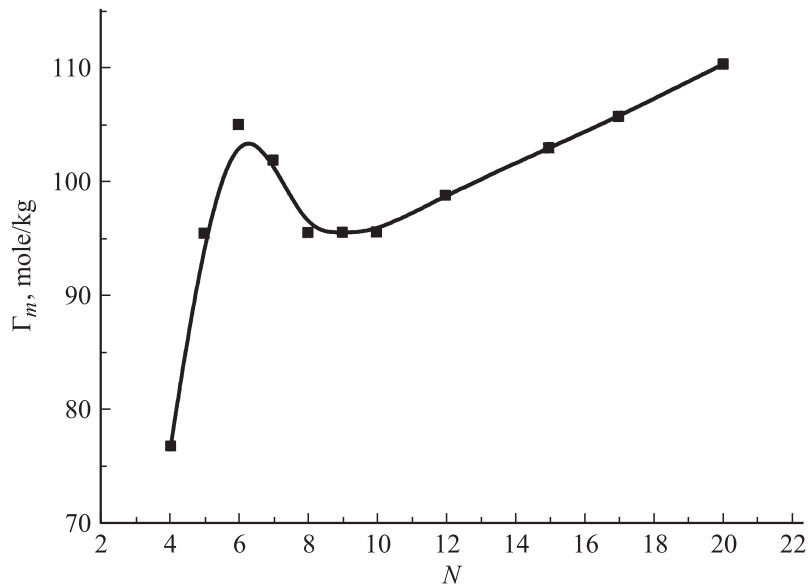


Рис. 2. Зависимость адсорбции водорода в графитовой поре от числа удаленных монослоев графена.

Соответствующая зависимость, отвечающая температуре кипения водорода, представлена на рис. 2.

На основании рис. 2 можно сделать вывод, что графитовые адсорбенты, отвечающие $\langle N \rangle = 5-6$, т. е. 5–6 удаленным монослоям графита, наиболее оптимальны для создания водородных топливных элементов (аккумуляторов водорода), поскольку дальнейшее увеличение N затруднительно и привело бы как к существенному увеличению размеров топливных элементов, так и к уменьшению прочности адсорбента. В свою очередь, использование адсорбентов с порами с очень малой толщиной ($N \leq 4$) привело бы к резкому уменьшению адсорбционной емкости пористого графитового материала в расчете на единицу массы.

Величины адсорбции, найденные нами для $T = 20.3$ К, т. е. для температуры кипения водорода, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [9]. Согласно [9], предельное значение адсорбции в пористом адсорбенте ФАС-1-05 при той же температуре

равно 56.64 mole/kg. Результаты наших расчетов предсказывают значения Γ_m , превышающие указанное выше экспериментальное значение. Необходимо отметить, что пористый адсорбент ФАС-1-05 характеризуется средней шириной пор, отвечающей трем удаленным монослоям графена. Мы же проводили расчеты, начиная с четырех удаленных слоев, поскольку при меньшей толщине нахождение профилей локальной плотности становится затруднительным. В соответствии с рис. 2 четырем удаленным монослоям графена отвечает адсорбция, приблизительно равная 77 mole/kg. Однако оптимальная ширина поры отвечает максимуму адсорбционной кривой, т.е. $N \sim 5$. При такой ширине пор наши расчеты предсказывают величину адсорбции порядка 100 mole/kg. Иными словами, при температуре кипения водорода 1 kg пористого адсорбента может адсорбировать 0.2 kg молекулярного водорода, а 20 kg адсорбента — 4 kg водорода, т.е. такое его количество, которое обеспечивает 500-километровый пробег автомобиля. Необходимо также оценить объем такого топливного элемента. Если, ограничиваясь грубой оценкой, принять, что плотность пористого адсорбента отвечает половине плотности непористого графита, равной $(1.9-2.3) \cdot 10^3$ kg/m³ [16], то находим, что объем 20-килограммового топливного элемента будет равен $10 \cdot 10^{-3}$ m³, что вполне реализуемо с технической точки зрения. При этом стоит особо отметить, что при 20 К давление насыщенного пара p_{sat} водорода примерно равно $p_{sat} = 0.92 \cdot 10^5$ Pa [17]. Таким образом, такой низкотемпературный водородный аккумулятор должен быть взрывобезопасным. Извлечение водорода можно обеспечить путем постепенного повышения температуры адсорбента.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы“ и при поддержке РФФИ (грант № 10-03-97501-р-центр-а).

Список литературы

- [1] *Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J.* // Nature. 1997. V. 386. P. 377–379.
- [2] *Hynek S., Fuller W., Bentley J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 1997. V. 22. P. 601–610.
- [3] *Carpetis C., Peschka W.* // Int. J. Hydrogen Energy. 1980. V. 5. P. 539–554.
- [4] *Chambers A., Park C., Baker R.T., Rodriguez N.M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4253–4256.

- [5] *Darkim F., Levesque D.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 4981–4984.
- [6] *Yin Y.F., Mays T., McEnan B.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 10 521–10 527.
- [7] *Murata K., Kaneko K., Kanoh H., Kasuya D., Takahashi K., Kokai F., Yudasaka M., Iijima S.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 11 132–11 138.
- [8] *Дубинин М.М.* // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 100.
- [9] *Фомкин А.А., Синецын В.А., Гурьянов В.В.* // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. В. 3. С. 372–376.
- [10] *Tarazona P.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. N 4. P. 2672–2679.
- [11] *Tarazona P., Marconi U.M.B., Evans R.* // Molecular Physics. 1987. V. 60. N 3. P. 573–595.
- [12] *Самсонов В.М., Жукова Н.А., Дронников В.В.* // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. В. 6. С. 817–828.
- [13] *Химическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. И.Н. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1988. С. 607.*
- [14] *Do D.D.* Adsorption analysis: equilibrian and kinetics. London: Imperial College Press, 1998. 892 p.
- [15] *Дубинин М.М.* // Успехи химии. 1955. Т. 24. С. 3–33.
- [16] *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 100.*
- [17] *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 721 с.