

02;06;11

О предельной физической адсорбции водорода в углеродных материалах

© А.А. Богданов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.bogdanov@ioffe.mail.ru

(Поступило в Редакцию 10 ноября 2004 г.)

Обсуждаются особенности адсорбции водорода (а также других газов) при сверхкритических температурах: отсутствие капиллярной конденсации и полимолекулярной адсорбции, появление максимума на изотерме адсорбции в диапазоне 1–10 МПа. Адсорбция водорода уменьшается в 10 раз при росте температуры от критической до комнатной. На основе опубликованных экспериментальных изотерм адсорбции в сверхкритической области получен критерий, позволяющий определить предельную адсорбцию водорода при разных температурах. Качественно рассмотрены углеродные адсорбенты разных типов (одиночные одностенные нанотрубки, пучки таких трубок, многостенные нанотрубки, углеродные волокна). Показано, что предельная адсорбция водорода для модели одиночной графитовой плоскости составляет 5 mass% при 77 К и 1 mass% при 293 К. К этим значениям может приблизиться только адсорбция в материале из одиночных одностенных нанотрубок. Предложены способы возможного увеличения адсорбции.

Адсорбция водорода в разных материалах является одним из способов хранения водорода и может быть использована при создании систем хранения водорода для транспортных энергетических установок [1]. С появлением новых углеродных материалов (фуллерены, нанотрубки, нановолокна) ежегодное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных адсорбции водорода, резко возросло [2–5]. Однако результаты и выводы, полученные в этих работах, часто не согласуются друг с другом. Целью настоящей работы является получение простого и надежного критерия для определения предельной адсорбционной способности различных углеродных материалов. Вывод этого критерия основан на экспериментальных изотермах адсорбции водорода и других газов в сверхкритической области.

Хранение водорода с помощью физической адсорбции экономически и технологически оправдано лишь при температурах $T > 77$ К, значительно превышающих критическую температуру водорода $T_{cr}(\text{H}_2) = 33$ К (приведенная температура $T^* = T/T_{cr}(\text{H}_2) > 2.3$). При переходе через T_{cr} на изотермах адсорбции разных газов исчезает ветвь полимолекулярной адсорбции и появляется максимум в диапазоне 1–10 МПа [6–10]. При дальнейшем росте T изотермы монотонно опускаются к оси давлений, а максимум сдвигается в сторону больших давлений [6–10]. При таких температурах естественно не может идти речь о капиллярной конденсации водорода в мезопорах.

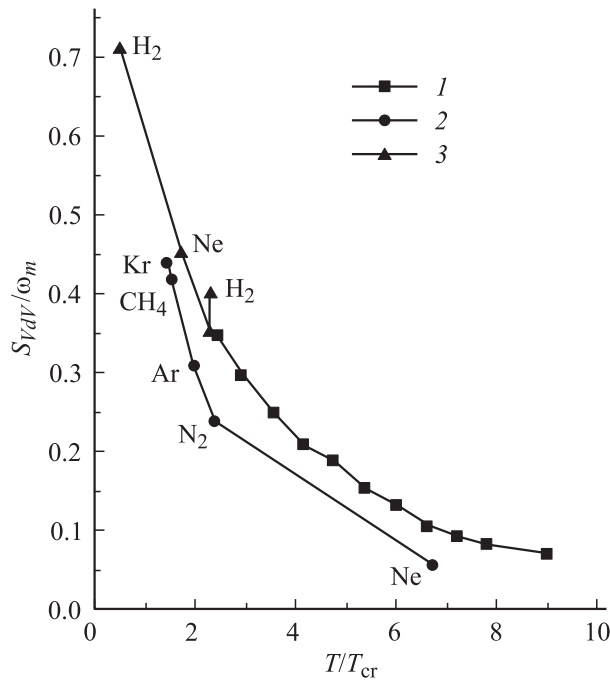
Объемное заполнение микропор при $T^* < 1$ обусловлено значительным усилением потенциала взаимодействия молекул со стенками узких пор. В щелевидных порах такое усиление заметно до $d/\sigma = 1.5$ –2, в цилиндрических — до $d/\sigma = 3$ (d — поперечник микропоры, σ — ван-дер-ваальсов размер молекулы) [11,12]. В более широких микропорах (супермикропорах) до $d/\sigma = 5$ –6

объемное заполнение объясняется кооперативным эффектом [12–14]. Так называется усиление процесса кластеризации молекул в пространстве супермикропоры после адсорбции первого монослоя. При $T^* > 1$, а тем более при $T^* > 2.3$ процессы кластеризации практически отсутствуют, следовательно, отсутствует объемное заполнение супермикропор, с ростом давления происходит лишь постепенное заполнение первого монослоя. Объемное заполнение узких микропор, где существует усиление потенциала взаимодействия, по предельной емкости адсорбции практически идентично поверхностной адсорбции.

Величина удельной адсорбции a_m (mol/g) при монослойном покрытии связана с площадью удельной поверхности адсорбента A следующим соотношением [12,15,16]:

$$A = a_m N \omega_m. \quad (1)$$

Здесь N — число Авогадро; ω_m — площадь, приходящаяся на одну молекулу адсорбата в монослое. В [15,17] указано, что в реальных жидкостях и монослоях плотность молекул значительно меньше, чем в случае плотнейшей упаковки. Это означает, что доля не занятой молекулами поверхности в монослое ε_S намного превышает значение $\varepsilon_{S0} = 0.093$ для случая плотнейшей упаковки сферических молекул на поверхности. В [17] для ряда газов (Ar, Kr, Xe, CO₂, C₆H₆, C₆H₁₄, CH₃OH, CCl₄, H₂O) определены значения $\varepsilon_S = 1 - S_{V,dV}/\omega_m$, где $S_{V,dV}$ — площади проекции молекул различных адсорбатов ($S_{V,dV}$ вычислялись с использованием ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих молекул). Оказалось, что ε_S для всех перечисленных газов лежит в интервале от 0.32 до 0.38 со средним значением 0.35. Отметим, что все измерения для указанных газов проводились при температурах, близких к $T = 77$ К, т.е. намного ниже их критических температур T_{cr} .



Экспериментальные значения $S_{V,dV}/\omega_m$ по данным работ [6,8,9]: 1 — [8], 2 — [9], 3 — [6].

В работах [6,8,9] были измерены изотермы адсорбции различных газов, в том числе и водорода в углеродных материалах и синтетическом цеолите в области сверхкритических температур. Для использованных материалов была известна площадь удельной поверхности A . Из этих изотерм по (1) были вычислены $\omega_m(T^*)$ в максимумах и определены значения $S_{V,dV}/\omega_m(T^*)$ (рис. 1). Площади проекции частиц $S_{V,dV}$ были вычислены с использованием значений ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, рекомендованных в [18–20]: 0.202, 0.188, 0.154, 0.171, 0.150, 0.116 nm для Kr, Ar, Ne, C, N и H. Площади $S_{V,dV}$ составили 0.128, 0.139, 0.111, 0.104, 0.074 и 0.059 nm² для Kr, CH₄, Ar, N₂, Ne и H₂ соответственно. Отметим, что в оценках на основе результатов работы [8] было учтено, что в этих экспериментах использовался порошкообразный активный углерод AX-21 с $A = 2800 \text{ m}^2/\text{g}$ и плотностью $\rho = 0.3 \text{ g/cm}^3$ [21]. По точкам для водорода можно провести кривую $f(T^*)$, монотонно спадающую с ростом T^* (см. рисунок). Точки для других газов (Ne, Ar, Kr, H₂, CH₄) лишь незначительно отклоняются от этой кривой. Подобные оценки $S_{V,dV}/\omega_m$ были сделаны также по результатам работы [22] для адсорбции водорода на ряде углеродных материалов и цеолите при 77 К и давлении водорода 0.1 МПа. Площадь удельной поверхности материалов (S_{BET}), взятых для оценки, лежала в диапазоне 431–2029 m²/g. Для получения a_m в максимуме изотермы была сделана экстраполяция (экспериментальные значения a_m были увеличены на 30% в соответствии с изотермами [8]). Значения $S_{V,dV}/\omega_m$ для всех материалов оказались в диапазоне 0.24–0.47. Учитывая грубость экстраполяции,

это хорошо совпадает со значением 0.35, полученным на основании полной изотермы работы [8].

Функция $f(T^*) = S_{V,dV}/\omega_m(T^*)$ позволяет оценить по формуле (1) предельную емкость различных адсорбентов. Для водорода $S_{V,dV} = 0.059 \text{ nm}^2$ и, следовательно, $a_m = 5.67 \cdot 10^{-2} \cdot f(T^*) \cdot A [\text{g}(\text{H}_2)/\text{g}]$, $A [10^3 \text{ m}^2/\text{g}]$. Для углеродных адсорбентов, построенных на основе того или иного сочетания фрагментов графитовой плоскости (точнее, графитовой сетки), можно оценить максимальную удельную поверхность A_{max} , рассмотрев идеализированный случай адсорбции водорода на обеих сторонах одиночной графитовой плоскости. В этом случае $A_{\text{max}} = 2630 \text{ m}^2/\text{g}$, поэтому для $T = 77 \text{ K}$ ($f(T^*) = 0.35$) максимальная адсорбция составляет $a_{\text{max}}(77) = 0.052 \text{ g/g}$ или 5 mass%, для 293 К ($f(T^*) = 0.072$) $a_{\text{max}}(293) = 0.0107 \text{ g/g}$ или 1.06 mass%. При этом предельное объемное содержание водорода составит 50 и 10 g/l.

Если учесть ван-дер-ваальсовы размеры молекулы водорода (0.31 × 0.232 nm) и атома углерода (0.34 nm), то усиление потенциала взаимодействия будет наблюдаться в углеродных нанотрубках диаметром, меньшим 1.1 nm. Для трубок с большим диаметром усиление потенциала несущественно, и характер адсорбции в таких трубках при сверхкритических температурах практически не будет отличаться от адсорбции на графитовой плоскости. Сказанное относится к большей части одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), которые получают при электродуговом и лазерном синтезе, поскольку их диаметры лежат в диапазоне 1–1.5 nm [23–25].

Для одиночных ОУНТ суммарная удельная поверхность (внутренняя и наружная) такая же, как и для графитовой плоскости [26]. Поэтому для одиночных ОУНТ справедливы оценки a_{max} , приведенные выше. Объемное содержание водорода в одиночных ОУНТ будет меньше, чем при адсорбции на графитовой плоскости. Оно будет определяться плотностью упаковки таких трубок в образце и соотношением среднего диаметра трубок в образце и диаметра молекулы водорода. Однако в процессе синтеза образуются кабели из десятков слипшихся нанотрубок, разделить которые трудно. Полная удельная поверхность кабелей из ОУНТ существенно меньше A_{max} (до 2 раз) [26], поэтому и предельная a_m для них пропорционально меньше.

Расстояние между соседними коаксиальными трубками в многостенной нанотрубке определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием атомов углерода в соседних трубках и составляет 0.34 nm, что близко к межплоскостному расстоянию в графите (0.335 nm). Естественно, что в результате слабого адсорбционного притяжения молекулы водорода не могут проникать в пространство между коаксиальными трубками (равно как и между плоскостями в графите). В противном случае им пришлось бы сблизиться с углеродными сетками на столь малые расстояния, которые соответствуют области очень сильного отталкивания. Поэтому в многостенных УНТ адсорбция может происходить

только на поверхности внутреннего канала и на внешней поверхности нанотрубки. Это должно приводить к резкому уменьшению максимальной адсорбции водорода в многостенных трубках (обратно пропорционально числу слоев в многостенной УНТ). Изложенные соображения применимы к различного рода углеродным волокнам (tubular, platelet and herringbone graphite nanofibers), составленным из фрагментов графитовых плоскостей, расположенных под тем или иным углом к оси волокна. В работе [27] сообщалось о „фантастической“ адсорбции водорода в таких волокнах даже при комнатной температуре (до 67 mass%). Для объяснения этих результатов авторы предложили не менее „фантастические“ гипотезы о том, что в процессе адсорбции водорода фрагменты графитовых плоскостей раздвигаются и водород запасается между этими плоскостями в виде многослойной конфигурации, что при этом происходит фазовый переход и капиллярная конденсация при аномально высоких температурах. Значение $a_m = 67 \text{ mass\%}$ превосходит на 2–3 порядка приведенные выше оценки для одностенных и многостенных нанотрубок. Не случайно оно не было повторено в других лабораториях.

Из приведенных выше оценок видно, что в настоящий момент все углеродные адсорбенты не удовлетворяют общепризнанным критериям практической пригодности: содержание водорода по массе не менее 6.5 mass% и по объему не менее 62 g/l [28]. Даже для идеального случая с максимальной удельной поверхностью 2630 m²/g адсорбция составляет 0.052 g/g при 77 К. Объемное содержание водорода при этом составляет 50 g/l. Для реальных адсорбентов, в том числе нанотрубок и волокон, и при комнатной температуре характеристики адсорбции намного меньше. К тому же стоимость одностенных нанотрубок, очищенных до 60–80%, составляет в настоящий момент 250 \$/g (см., например, [29]). Указанные обстоятельства делают применение ОУНТ для хранения водорода весьма проблематичным в обозримой перспективе.

Можно предложить следующие способы увеличения адсорбции в углеродных адсорбентах. Известно, что плотность упаковки адсорбированных молекул разных газов в монослое весьма значительно меняется в зависимости от природы поверхности адсорбента. Это обсуждается и экспериментально обосновывается, в частности, в [16] на примере аргона, азота и криптона при $T^* < 1$. Как указывается в [16], определяющим фактором в этой зависимости является энергия адсорбции, которая может варьироваться как из-за качественного изменения взаимодействия адсорбат–адсорбент, так и из-за количественной характеристики адсорбента (изменения концентрации силовых центров на поверхности). В связи с этим можно предположить, что использование адсорбентов с оптимальным поперечным размером микропор, когда осуществляется заметное усиление адсорбционного потенциала, приведет к более плотной упаковке водорода (уменьшится ω_m) даже при $T^* > 1$. Очевидно, что в щелевидных микропорах это явление будет значительно

более выражено, поскольку в нанотрубках усиление потенциала проявляется только внутри нанотрубки. Ясно, что для проверки указанной возможности увеличения адсорбции необходимо уметь синтезировать адсорбенты с заданным средним поперечным размером щелевидных микропор (0.8–1.5 nm) и очень узким распределением пор по размерам.

Другой способ связан с синтезом адсорбентов (не обязательно чисто углеродных), у которых число атомов адсорбента на единицу поверхности пор будет уменьшено по сравнению с графитом и поэтому их удельная поверхность возрастет. Пример синтеза таких адсорбентов (metal-organic frameworks) дан в работе [30], где описан адсорбент MOF-177 с удельной поверхностью 4500 m²/g и диаметрами пор 1.18 и 1.08 nm. Следует отметить, что этот способ увеличения A ведет к уменьшению теплоты адсорбции, поскольку каждая молекула адсорбата взаимодействует с меньшим числом атомов адсорбента (плотность атомов адсорбента в стенках пор уменьшается). Для точного расчета совместного действия указанных факторов нет полного набора данных, поэтому необходим эксперимент для проверки адсорбционной способности по водороду нового класса адсорбентов при сверхкритических температурах.

Благодарю Pierre Bénard за полезную дискуссию и за сообщение некоторых деталей экспериментов в [9], а также David F. Quinn за интересное обсуждение проблем, связанных с углеродными адсорбентами.

Список литературы

- [1] Schlappbach L., Züttel A. // Nature. 2001. Vol. 414. P. 353–358.
- [2] Bünger U., Züttel W. // Appl. Phys. A. Vol. 72. 2001. P. 147–151.
- [3] Züttel A., Nützenadel Ch., Sudan P. et al. // J. Alloys Comp. 2002. Vol. 330–332. P. 676–682.
- [4] Hirscher M., Becher M., Haluska M. et al. // J. Alloys Comp. 2003. Vol. 356–357. P. 433–437.
- [5] Züttel A., Sudan P., Mauron P. et al. // Appl. Phys. A. 2004. Vol. 78. P. 941–946.
- [6] Kidnay A.J., Hiza M.J. // Adv. Cryog. Eng. 1967. Vol. 12. P. 730–740.
- [7] Li Zhou, Yaping Zhou, Shupe Bai et al. // J. Coll. Int. Sci. 2002. Vol. 253. P. 9–15.
- [8] Poirier E., Chahine R., Benard P. et al. // Appl. Phys. A. 2004. Vol. 78. P. 961–967.
- [9] Malbrunot P., Vodal D., Vermesse L. et al. // Langmuir. 1992. Vol. 8. P. 577–580.
- [10] Quinn D.F. // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 2767–2773.
- [11] Everett D.H., Powl J.C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. Vol. 72. N 3. P. 619–636.
- [12] Грез С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2 изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
- [13] Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
- [14] Гребенников С.Ф., Серпинский В.В., Пахомов Ю.И. и др. // Изв. АН СССР, Сер. Хим. 1983. С. 498.

- [15] Карнаухов А.П. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 6. С. 1439–1448.
- [16] Буянова Н.Е., Заграфская Р.В., Карнаухов А.П. и др. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1187–1193.
- [17] Zagrafskaya R.V., Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B. // *Reakt. Kinet. Catal. Lett.* 1981. Vol. 16. N 2–3. P. 223–227.
- [18] Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // *Успехи химии*. 1989. Т. 58. Вып. 5. С. 713–746.
- [19] Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. Ван-дер ваальсовы радиусы атомов в кристаллохимии и структурной химии (исторический очерк).
<http://www.chemnet.ru/rus/cryst/cryshist/vanderw.htm>
- [20] Gadd G.E., Evans P.J., Kennedy S. et al. // *Fullerene Sci. Technol.* 1999. Vol. 7. N 6. P. 1043–1143.
- [21] Bénard P. Частное сообщение.
- [22] Nijkamp M.G., Raaymakers J.E.M.J., van Dillen A.J., de Jong K.P. // *Appl. Phys. A*. 2001. Vol. 72. P. 619–623.
- [23] Bandow S., Asaka S., Saito Y. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. N 17. P. 3779–3782.
- [24] Jost O., Gorbunov A.A., Pompe W. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75. N 15. P. 2217–2219.
- [25] Farhat S., deLa Chapelle M.L., Loiseau A. et al. // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. N 14. P. 6752–6759.
- [26] Williams K.A., Eklund P.C. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 320. P. 352–358.
- [27] Chambers A., Park C., Baker R.T.K. and Rodriguez N.M. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102. N 22. P. 4253–4256.
- [28] http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/pdfs/technical_targets.pdf
- [29] <http://www.carbonsolution.com/index.htm>
- [30] Chae H.K., Siberio-Perez D.Y., Kim Y. et al. // *Nature*. 2004. Vol. 427. 5 February. P. 523–527.