

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НАНОПОРИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

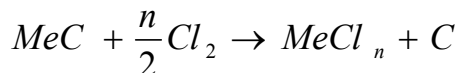
Гордеев С.К.^{а)}, Корчагина С.Б.^{а)}, Кравчик А.Е.^{б)}, Терещенко Г.Ф.^{б)}

^{а)} ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт материалов»,
Санкт-Петербург, Россия

^{б)} Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
Факс: +7-812-271-44-69, E-mail: carbide@pop3.rcm.ru

Введение

Известно, что подавляющее большинство методов получения углеродных материалов базируется на химических реакциях разложения твердых (смолы), жидких (пеки) или газообразных (углеводороды) углеродсодержащих веществ. В отличие от них для получения углерода в качестве углеродсодержащего вещества могут быть выбраны карбиды, а сам процесс осуществлен по реакции замещения:



Такие реакции термодинамически и кинетически допустимы для абсолютного большинства ковалентных и металлоподобных карбидов и могут быть осуществлены при 300-1000°C. Особенностью указанной реакции является постоянство состава и строения взятых исходных компонентов и ее необратимость, обеспечивающая практически 100%-ный выход по углероду.

Реакция хлорирования приводит к полному удалению карбидообразующего элемента из состава карбида. Одновременно с этим происходит перестройка углеродной подрешетки карбидов в новую углеродную структуру, содержащую в себе большое количество открытых нанопор с узким распределением по ширине. Результаты исследования пористости показали, что пористая структура нанопористых углеродных материалов сформирована порами с размером менее 2-4 нм (нанопоры). Объемное содержание нанопор может быть вычислено из условия массового баланса по углероду. Расчеты хорошо согласуются с экспериментом.

При получении нанопористых углеродных материалов (НПУ) не происходит изменение формы и размеров при преобразовании карбидных полуфабрикатов в углерод, а полученный углеродный материал имеет высокую прочность, определяемую образованным в нем углеродным каркасом.

Важной особенностью рассмотренного метода является возможность **получения углеродных веществ, не содержащих водород.**

Это принципиально отличает данный метод от других способов получения углерода, например из углеводородов, пеков, смол, при использовании которых водород обязательно сохраняется в структуре конечного материала.

В работе исследована сорбционная активность по водороду нанопористых углеродных материалов изготовленных из карбидокремниевых материалов с различным морфологическим строением: гранулы, волокна, блоки размером 10 мм.

Экспериментальная часть

Адсорбцию водорода изучали при давлениях до 10 МПа и температурах 220-300K на установке рис.1. Объем загрузки НПУ – 2-6 см³.

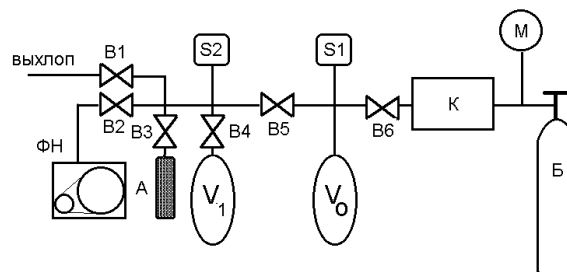


Рис.1. Схема установки для исследования сорбции водорода.

На схеме: B1–B6 – вентили, S1 и S2 – датчики давления, М–манометр, Б–баллон с водородом, А–ампула с образцом (автоклав), V0–дозировующий объем, V1–объем, из которого происходит поглощение (или выделение) водорода, ФН–форвакуумный насос, К–компрессор

В работе определены изотермы сорбции водорода, плотности водорода в объеме, занимаемым сорбентом и рассчитаны сорбционные избытки по водороду. Сорбционные избытки рассчитывали по соотношению:

$$\Gamma_m = (C - D) / M$$

где: C – масса водорода в объеме, занимаемом сорбентом, D – масса водорода в сжатом состоянии в порах сорбента, M – масса сорбента.

Результаты и обсуждение

На рис. 2-4 представлены результаты экспериментов. Видно, что исследованные материалы имеют близкую по величине сорбционную активность (сорбционные избытки – 0,4-1% масс. при давлении 10 МПа) Следует отметить высокую скорость адсорбции водорода.

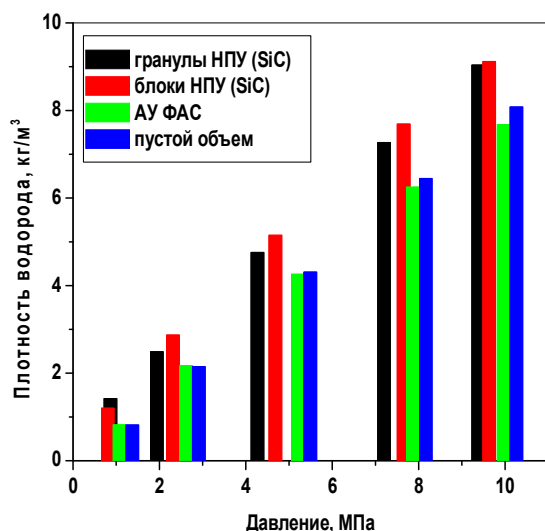


Рис.2. Плотность водорода в пустом объеме и объеме, заполненном НПУ.

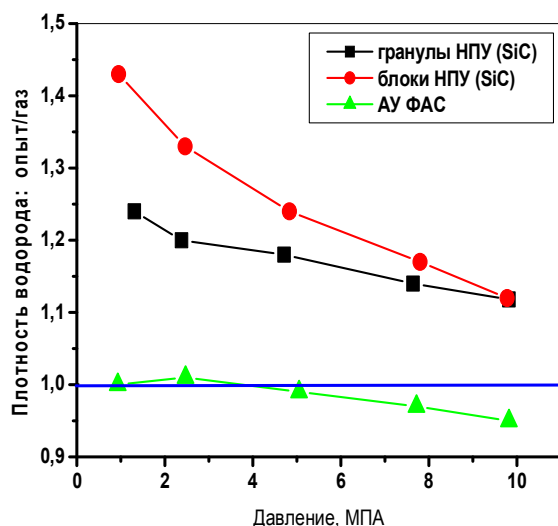


Рис.3. Степень повышения плотности водорода в объеме, заполненном НПУ.

Известный для нанопористых углеродных материалов объем нанопор позволил рассчитать плотность водорода в нанопорах при различных давлениях (табл.). Она оказалась в 2-2.5 раза выше плотности газа при тех же давлениях (для 300K). При понижении температуры (225K) указанное соотношение возрастает до 3-3,5. При

давлении 10 МПа плотность водорода в объеме нанопор превышает 35 кг/м³, что выше критической плотности водорода (31 кг/м³).

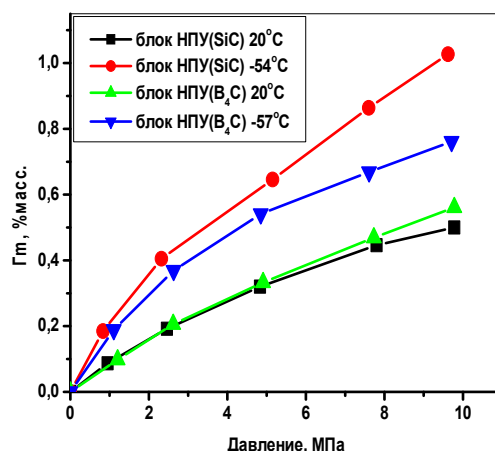


Рис.4. Сорбционные избытки по водороду на НПУ.

Табл. Плотность водорода в нанопорах НПУ

Материал	t, °C	P, МПа	Плотность водорода (газ), кг/м ³	Плотность водорода в нанопорах, кг/м ³	Отношение $\rho_{\text{nano}}/\rho_{\text{gas}}$
Гранулы из SiC (ТХО 1000°C)	21	1,30	1,14	3,05	2,6
	22	9,83	8,06	19,0	2,4
Гранулы из SiC (ТХО 1500°C)	22	1,99	1,73	4,00	2,3
	22	9,77	8,02	16,3	2,0
Блоки из B ₄ C (ТХО 1000°C)	19	4,91	4,22	8,61	2,0
	-57	4,85	5,61	12,7	2,3
Блоки из SiC (ТХО 1000°C)	18	9,78	8,14	20,2	2,5
	-54	9,62	10,53	35,4	3,4

Выводы

Нанопористые углеродные материалы заметно более активны к адсорбции водорода по сравнению с традиционными углеродными сорбентами – активными углями. Плотность водорода в нанопорах в 2-3 раза выше плотности его в газообразном состоянии при том же давлении. Однако, достигаемые сорбционные характеристики далеки от требований, предъявляемых к материалам – аккумуляторам водорода.