

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Чурилов Г.Н.*, Федоров А.С., Марченко С.А.⁽¹⁾, Костиневич Е.М.⁽¹⁾,
Булина Н.В., Gedanken A.⁽²⁾

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 Россия

⁽¹⁾ Красноярский государственный технический университет, ул. Киренского 26,
Красноярск, 660074 Россия

⁽²⁾ Bar-Ilan University, Ramat-Gan, 52900 Israel

* Fax: (3912) 438923 E-mail: churilov@iph.krasn.ru

Введение

В литературе часто можно встретить статьи, содержащие противоречивые сведения о количестве запасенного водорода одними и теми же углеродными веществами, полученными разными авторами [1-3]. Это может быть вызвано тем, что вещества имеют незначительные различия в структуре, составе или дефектах, которые и приводят к значительному расхождению данных. В этой работе мы приводим результаты экспериментальных исследований физисорбции водорода различными углеродными веществами, образующимися в потоке углеродно-гелиевой плазмы при атмосферном давлении. Эти результаты хорошо согласуются с результатами проведенных нами теоретических расчетов.

Результаты и обсуждение

Разработанная нами установка для измерения количества сорбированного водорода позволяет в экспресс-режиме исследовать адсорбцию водорода в диапазоне температур 77K ÷ 773K при давлении, достигающем $1.5 \cdot 10^7$ Па.

Проведено исследование адсорбционных свойств образцов: термолизный остаток (Т), фуллереновая сажа, собранная со стенок камеры (S2) и уловленная на выходе из камеры (S1), фуллерены (F). Все образцы получены в установке для синтеза фуллеренов по методике, описанной нами в работах [4-5]. Проводились так же исследования адсорбции водорода графитизированным сорбентом Al_2O_3 (А), который получался по оригинальной плазменной методике [6].

Каждый образец нагревался до 773K с одновременной вакуумизацией до 10^{-2} Па. Вакуумизация осуществлялась форвакуумным и диффузионным насосами через азотную ловушку. Далее насосы отключались и водород запускался при давлении 10^7 Па. Сохраняя давление водорода, образец охлаждался до 77K и выдерживался при этих условиях в течении 20 мин. Для регистрации десорбированного

водорода образец плавно нагревался. Максимальное значение температуры для образцов было различно в связи с их разной стабильностью. При нагреве регистрировался объем выделившегося водорода.

Полученные температурные зависимости массы десорбированного из образцов водорода показали, что во всех углеродных образцах с ростом температуры наблюдается рост количества выделившегося водорода (рис. 1). Максимальный выход водорода (0.92 вес. %) зарегистрирован в саже, уловленной на выходе из камеры для синтеза фуллеренов. Как показали наши исследования, данный образец содержит 9% фуллеренов и более 40% одностеночных нанотруб (SWCNT).

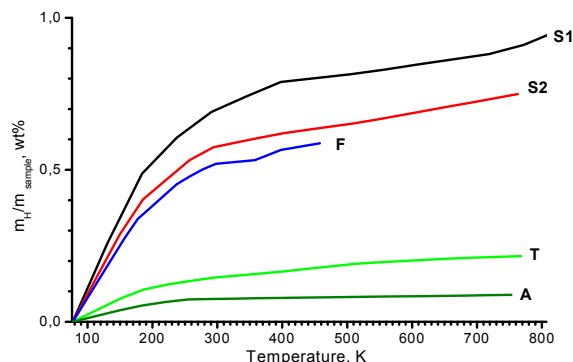


Рис. 1. Температурная зависимость массы десорбированного из образцов водорода

Для моделирования адсорбции водорода нанотрубками нами был предложен оригинальный метод, который в полной мере позволяет учитывать квантовые и температурные эффекты, а также использует потенциал взаимодействия адсорбированных молекул с учетом сил Ван-дер-Ваальсовой природы. Данный метод является высокоэффективным и применим к системам с любым количеством атомов при любой температуре. В основе метода лежит решение уравнения Шредингера для адсорбированной молекулы, движущейся в потенциале, создаваемом окружающими молекулами и атомами, составляющими стенку нанотрубки.

На основе данного подхода была вычислена термодинамика водорода, адсорбированного внутри и снаружи SWCNT вида (10, 10) (диаметр $D=13.56 \text{ \AA}$) и (20,20) ($D=27.13 \text{ \AA}$) в стандартной нотации. Была вычислена зависимость свободной энергии F , а также термодинамического потенциала H в зависимости от приложенного давления P и температуры T . Из этих данных были рассчитаны зависимости процентного содержания $m(P,T)$ адсорбированного водорода в нанотрубках от давления и температуры. Данные зависимости $m(P,T)$ с учетом квантовых эффектов и сил Ван-дер-Ваальса были вычислены впервые.

Расчеты показали, что плотность адсорбированного водорода на поверхности SWNT может изменяться скачком, т.е. испытывать фазовый переход. При этом плотность адсорбированного водорода увеличивается при увеличении давления и уменьшении температуры.

Было установлено, что адсорбция на внешней поверхности нанотруб менее эффективна, чем на внутренней, из-за ослабления эффективного потенциала притяжения, действующего на молекулу H_2 со стороны атомов углеродной стенки (рис. 2). При увеличении диаметра SWCNT адсорбция на поверхности также уменьшается из-за ослабления эффективного притяжения молекулы H_2 . Расчеты показали, что максимальная суммарная сорбция обеими сторонами нанотруб не превосходит 3% при давлении до $5 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

Кроме того, в работе мы исследовали возможность химической адсорбции водорода на поверхности SWCNT за счет диссоциации молекул водорода на атомы. С помощью пакета VASP, было установлено, что энергия термической диссоциации молекулы H_2 при

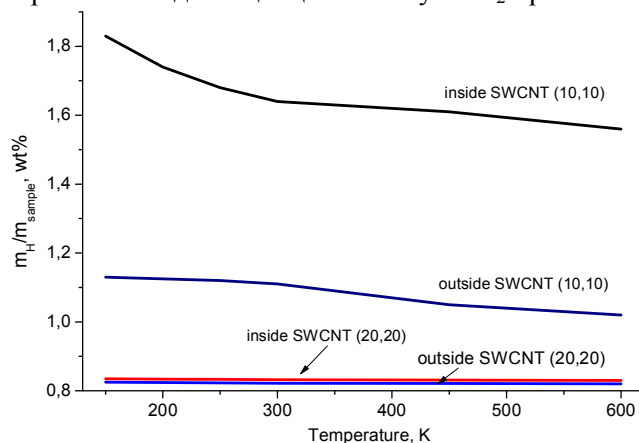


Рис. 2. Рассчитанная температурная зависимость массы десорбированного водорода при 10^7 Па .

приближении ее к поверхности SWCNT или фуллерену изменяется незначительно и остается $\sim 6 \text{ эВ}$, поэтому вероятность хемисорбции водорода на поверхности SWCNT без действия катализатора весьма мала.

Заключение

Проведенные нами теоретические и экспериментальные исследования углеродных продуктов позволили сделать вывод о том, что вопрос эффективного хранения водорода в них не может быть решен только на основе механизма физической сорбции. Необходимо направить усилия на исследование механизмов химической сорбции и на поиск эффективно действующих катализаторов.

Работа выполнена при поддержке фондов INTAS (проект 01-2399), РФФИ (проект 03-03-32326) и Министерства образования и науки (программа «Развитие научного потенциала высшей школы»).

Литература

1. Zhou L., Zhou Y.-P., Sun Y. A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes. Работы Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Судак, Украина, 2003. с. 768-769.
2. Gupta B.K. and Srivastava O.N. Investigation on the carbon special from graphitic nanofibres as a hydrogen storage materials. Работы Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Судак, Украина, 2003. с. 794-795.
3. Башкин И.О., Антонов В.Е., Баженов А.В. и др. Углеродные материалы, гидрированные под высоким давлением// Работы Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Судак, Украина, 2003. с. 796-797.
4. Churilov G.N., Soloviev L.A., Churilova Ya.N., Chupina O.V., Maltseva S.S. Fullerenes and other structures of carbon plasma jet under helium flow. Carbon 1999; 37: 427-431.
5. Чурилов Г.Н. Плазменный синтез фуллеренов. Приборы и техника эксперимента 2000; 1: 5-15.
6. Churilov G.N., Petrakovskaya E.A., Bulina N.V., Marachevsky A.V., Gryaznova S.A., Vnukova N.G., Novikov P.V. Composite clusters obtained in carbon-helium plasma at atmospheric pressure by injection of doping elements. International symposium on carbon of catalysis. Lausanne, 2004. p. 181-182.