

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ НА НАНОПОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 67-78 К

Бондаренко С.Д., Алексеев И.А.*

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН
188350, г. Гатчина, Ленинградская область, Россия

* Fax +7-(81371)-31985 E-mail: aleksiv@pnpi.spb.ru

Введение

Изучению сорбции водорода на нанопористых углеродных материалах посвящено значительное количество работ. В ряде работ изучалась высокотемпературная сорбция, которая является обычно активированным процессом и приводит к хемосорбированному состоянию связанного водорода [1, 2]. В работах [3, 4] приводятся данные по физической адсорбции водорода природного изотопного состава при комнатных и низких температурах.

В работах [5, 6] сделаны теоретические расчеты, предсказывающие высокую избирательную способность нанотрубок при низких температурах (вплоть до 100000 при 20 К) по отношению к тяжелым изотопам водорода (дейтерию и тритию) при их адсорбции из изотопных смесей. Но экспериментальные сведения об изотермах адсорбции и коэффициентах разделения изотопных модификаций водорода на нанопористых материалах при низких температурах в литературе отсутствуют, и их получение представляет несомненный интерес.

В настоящей работе изучались образцы нанопористого углерода (НПУ), полученные термохимической обработкой карбидов кремния и титана в хлоре. Образцы НПУ, использованные в работе произведены в виде тел цилиндрической формы с достаточно высокой механической прочностью. Образцы материалов характеризуются развитой структурой пор, которая включает два типа пор: микропоры (с размером в несколько микрон) и нанопоры (размером около 0,8 нм). Площадь поверхности и сорбционный объем пор НПУ с матрицей из SiC - 900 м²/г и 0,44 см³/г, из TiC - 1200 м²/г и 0,39 см³/г соответственно [7].

Результаты и их обсуждение

В качестве адсорбата в экспериментах использовались водород природного изотопного состава (протий), дейтерий (атомная доля дейтерия 99,9%) и их смесь.

Анализ водорода на изотопный состав и содержание примесей проводился методом газовой хроматографии. Содержание примесей в рабочем газе не превышало 3·10⁻⁴ % об. Абсолютная погрешность определения атомной

концентрации дейтерия в газе в области высоких концентраций дейтерия (> 98 %) составляет 0,05%, в широкой области концентраций – до 0,5 %.

Образцы нанопористого углерода, измельченные до размеров 1-5 мм, помещались в адсорбционную ячейку и предварительно дегидратировались при нагреве до 680 К с одновременной вакуумной откачкой до 1 Па в течение 4 часов. Перед каждым циклом измерений проводилась регенерация образцов – нагрев адсорбента и вакуумирование всего объема установки до остаточного давления ~0,1 Па в течение двух часов. Фоновое (остаточное) давление в системе при охлаждении адсорбента до температуры кипения жидкого азота (без подачи адсорбата) не превышало 8·10⁻³ Па.

Равновесные изотермы адсорбции протия и дейтерия были измерены объемным методом в интервале температур 67-78 К и давлении от 10 Па до 0,2 МПа. Адсорбционная ячейка охлаждалась жидким азотом, кипящим под вакуумом. Ошибка определения адсорбционной емкости не превышает ±2 см³.

Коэффициент разделения молекул Н₂, HD и D₂ при адсорбции смеси изотопов водорода на образцах НПУ определен методом однократного уравнивания газовой и адсорбционной фаз. Изотопный состав газовой и адсорбированной фаз измерялся газовым хроматографом. Измерение изотопного состава адсорбированной фазы проводилось после удаления газовой фазы и десорбции газа из НПУ. Коэффициент разделения компонентов 1 и 2 рассчитывался по формуле:

$$\alpha_{1-2} = A_1 G_2 / A_2 G_1 \quad (1)$$

где A_i и G_i – концентрации i-компонента в адсорбированной и газовой фазах, соответственно.

Было проведено несколько серий измерений, результаты которых хорошо совпали между собой. Установлено, что температура регенерации образца в пределах 473-673 К не влияет на величину адсорбции протия и дейтерия. Водород и дейтерий практически полностью десорбируются из образца при его отогреве до температуры 470-480 К. Адсорбционная ем-

кость образцов НПУ при комнатной температуре и атмосферном давлении составила 10-15 см³ водорода на 1 г адсорбента. Изотермы адсорбции протия и дейтерия на образцах НПУ при температурах 67-78 К показаны на рисунках 1 и 2. Емкость нанопористого углеродного адсорбента по дейтерию немного превышает емкость по протию во всем исследованном диапазоне давлений. Разность между величинами адсорбции дейтерия и водорода увеличивается с ростом давления.

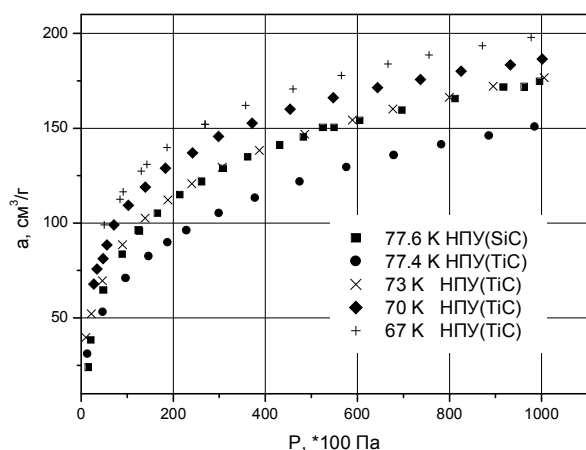


Рис. 1. Изотермы адсорбции протия на НПУ

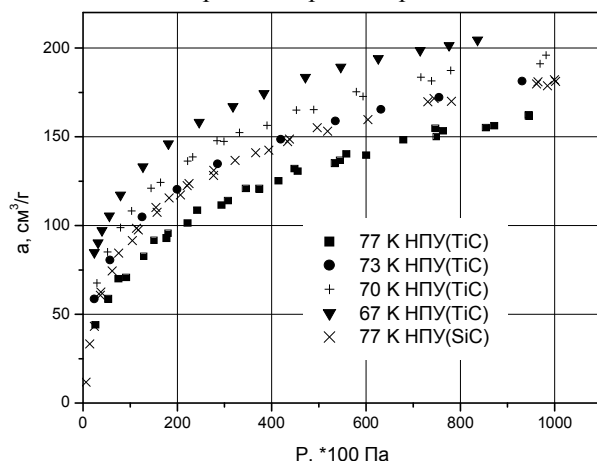


Рис. 2. Изотермы адсорбции дейтерия на НПУ

В настоящей работе впервые были измерены коэффициенты разделения молекул H₂, HD, D₂ при адсорбции на образцах НПУ при температуре 68 К и 78 К и давлении около 100 кПа. Усредненные результаты нескольких серий измерений приведены в таблице.

Коэффициенты разделения на НПУ

NPC	T, K	D ₂ -H ₂	D ₂ -HD	HD-D ₂
SiC	78	1,35±0,25		
TiC	78	1,32±0,03	1,15±0,04	1,14±0,04
	68	1,43±0,02	1,18±0,02	1,21±0,02

Коэффициенты разделения изотопов водорода на НПУ немного выше, чем на промышленных активированных углях при тех же температурах, но меньше чем на цеолитах.

Закключение

Получены изотермы адсорбции чистых водорода и дейтерия на образцах нанопористого углерода (НПУ) в диапазоне температур 67-78 К. Адсорбционная емкость образцов НПУ по отношению к дейтерию больше чем по отношению к водороду, при этом адсорбционная емкость образцов НПУ выше, чем данная величина для обычных сорбентов, таких как цеолиты и активированные угли.

Определены коэффициенты разделения протия (H₂), дейтериеводорода (HD) и дейтерия (D₂) при адсорбции смеси изотопов водорода на образцах НПУ при температурах 68 К и 78 К. Их значения не велики, и близки к значениям коэффициентов разделения на активированных углях.

Авторы выражают глубокую благодарность С.К. Гордееву за предоставленные для исследования образцы НПУ.

Работа выполнена при поддержке фонда «ИНТЕГРАЦИЯ», грант И0656/2141

Литература

1. Тарасов Б.П. Механизм гидрирования фуллерит-металлических композиций. Журн. общей химии. 1998, 68 (8): 1245-1248.
2. Евард Е.А., Габис И.Е., Гордеев С.К., Исследование сорбции водорода нанопористым углеродом. В сб.: Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Сборник научных трудов, Минск, БГУ, 2000, с. 34-40.
3. Liu C., Fan Y.Y., Liu M. et al., Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, Science, 1999, 286 (5): 1127-1129.
4. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A. et al., Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, Nature, 1997, 386 (27): 377-379.
5. Wang Q., Challa S. R., Sholl D. S., Johnson J. K., Quantum Sieving in Carbon Nanotubes and Zeolites, Physical Review Letters, 1999, 82 (5): 956-959.
6. Challa S.R., Sholl D.S., Johnson J.K., Adsorption and separation of hydrogen isotopes in carbon nanotubes: Multicomponent grand canonical Monte Carlo simulations, J. Chem. Physics, 2002, 116 (2): 814-824.
7. Gordeev S.K. Nanoporous and nanofragmental carbon composite materials. In G. Benedek et al. (eds.) Nanostructured carbon for advanced applications, Kluwer Academic Publishers, 2001, p. 71-88.