

УДК 544.723

ЛОКАЛИЗАЦІЯ ВОДОРОДА В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

В.В. Туров^{1*}, В.М. Гунько^{1,2}, О.П. Козынченко³, С.Р. Теннисон³, С.В. Михаловский²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина

²Школа фармацевтики и биомолекулярных наук Университета Брайтона
Льюис Роуд, Брайтон BN2 4GJ, Великобритания

³MAST Carbon International Ltd.
Хенли Парк, Гилфорд, Суррей GU3 2AF, Великобритания

Методом низкотемпературной ¹H ЯМР-спектроскопии в квазиизобарических условиях ($P = 1,1 \cdot 10^5$ Па) изучена адсорбция водорода на активированных углях (АУ), полученных путем карбонизации пористых фенолформальдегидных смол с последующей активацией CO_2 со степенью обгара 86% (АУ-86) и 47% (АУ-47). Показано, что адсорбция водорода в порах АУ-86 с удельной поверхностью $3463 \text{ см}^2/\text{г}$ в квазиизобарических условиях ($P = 1,1 \cdot 10^5$ Па) увеличивается с ростом концентрации преадсорбированной воды. В случае присутствия в образце $40 \text{ мг}/\text{г}$ H_2O адсорбция водорода достигает $1,4 \text{ мг}/\text{г}$ при $T = 200 \text{ К}$. Установлено, что адсорбированный водород локализован в целевидных микропорах в областях порового пространства, для которых экранирующий эффект поверхности близок к нулю. Полученные результаты объяснены существованием для целевидных пор трех минимумов на сечении поверхности потенциальной энергии адсорбции, два из которых локализованы у стенок пор (где экранирующий эффект поверхности высокий), а третий – в средней части пор (с экранирующим эффектом, близким к нулю). Все адсорбаты (вода, насыщенные углеводороды), кроме водорода, локализуются преимущественно у стенок пор. С понижением температуры часть воды может смещаться в среднюю область пор, что приводит к уменьшению экранирующего эффекта поверхности. Адсорбированный водород локализован в средней области пор в присутствии ко-адсорбатов или в очень узких порах, куда другие адсорбаты не проникают.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее эффективными накопителями водорода являются устройства, на основе химического связывания водорода в металлгидридах [1–3]. Емкость таких накопителей по водороду достигает нескольких процентов от массы основного вещества. Созданию сравнимых с ними адсорбционных накопителей препятствует малая масса молекул водорода, что обуславливает его слабое взаимодействие с поверхностью, которое для большинства типов пористых твердых тел обеспечивается исключительно дисперсионными силами. Наибольшей адсорбционной способностью к молекулярному водороду обладают углеродные мезо- и микропористые материалы [4–9]. Измерения, выполненные на углеродных адсорбентах, разли-

чающихся объемом микропор [7], показали, что их адсорбционная емкость возрастает прямо пропорционально объему. Следовательно, максимальной адсорбции водорода следует ожидать от материалов с наибольшей удельной поверхностью и узкими микропорами.

Наряду с поиском новых типов пористых материалов повышение емкости адсорбционных накопителей можно осуществить путем использования коадсорбатов, которые в порах (совместно с молекулами водорода) образуют супрамолекулярные, кластерные структуры или увеличивают вклад микропор, заполняя часть объема узких мезопор. Так, в [10] была рассмотрена возможность формирования в мезопористом структурно-упорядоченном углеродном адсорбенте клатратов водорода с водой и тетрагидрофураном, и показано, что их образование способно в несколько раз уве-

* контактный автор v_turov@ukr.net

личить адсорбцию водорода. Однако при этом удельная поверхность адсорбента не слишком велика, а значительная часть порового пространства занята молекулами коадсорбатов. Возможность коадсорбции воды и водорода при атмосферном давлении была рассмотрена на примере совместной адсорбции воды и водорода в порах силикалита [11], и показано, что в присутствии 1–2% мас. воды адсорбция водорода возрастает более чем вдвое.

В отличие от структурно-упорядоченных материалов, активированные угли (АУ) характеризуются довольно широким распределением пор по размерам. Большинство АУ, имеющих практическое значение, наряду с микропорами содержат мезопоры и транспортные (макро-) поры [11]. Поскольку при адсорбции водорода большая часть порового пространства АУ остается свободной, возникает вопрос о местах локализации в нем молекул водорода и веществ, сопутствующих его адсорбции. Решение этой задачи сопряжено с трудностью подбора такого спектрального метода, при использовании которого спектральные характеристики адсорбатов зависят от мест их локализации в поровом пространстве.

Ранее, при изучении методом ^1H ЯМР-спектроскопии адсорбции разных типов водородсодержащих веществ в порах углеродных адсорбентов, было обнаружено, что химический сдвиг адсорбированных молекул сильно зависит от типа используемого углеродного материала [12–14]. Систематические исследования, выполненные в этом направлении, показали, что наблюдается смещение химического сдвига молекул разных адсорбатов в область сильных магнитных полей за счет экранирующего влияния кольцевых токов, создаваемых системой конденсированных бензольных ядер, которые формируют углеродную поверхность. Во многих случаях величина экранирующего эффекта поверхности (δ_s) примерно одинакова для различных адсорбатов и определяется характеристиками графеновых кластеров, зазоры между которыми образуют систему щелевидных пор. Максимальная величина δ_s (до -18 м.д.) зарегистрирована для микропористого частично графитизированного активированного угля [13, 14]. В случае, когда АУ имеет микро- и мезопоры, большая величина δ_s регистрируется для микропор. При адсорбции веществ на разупоря-

доченной углеродной решетке $\delta_s \rightarrow 0$. Эти соображения могут быть положены в основу определения мест локализации молекул водорода в поровом пространстве АУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучались синтетические АУ, полученные путем термообработки пористых фенолформальдегидных смол, которые карбонизовали в атмосфере CO_2 . Дополнительное активирование осуществляли при 1183 К [15]. Степень обгара угля в процессе его активирования составляла 86% (АУ-86) и 47% (АУ-47).

Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения "Varian Mercury 400" с рабочей частотой 400 МГц. Температуру регулировали с точностью ± 1 К, используя термоприставку "Bruker VT-1000". Для предотвращения переохлаждения адсорбата спектры ^1H ЯМР незамерзающей воды записывали при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 210 К. Перед приготовлением образцов их дополнительно сушили непосредственно в ампуле ЯМР-спектрометра путем нагревания до 220°C в течение 10 мин. Этого было достаточно, чтобы в спектрах полностью отсутствовал сигнал остаточной воды. После прогрева на край ампулы с горячим адсорбентом и теплой стенкой наносили требуемое количество воды или органического растворителя, ампулу герметизировали, охлаждали и уравнивали при интенсивном встряхивании в течение 10 мин, после чего она помещалась в датчик ЯМР-спектрометра. Эксперименты в среде водорода проводили путем подсоединения измерительной ампулы к резервуару водорода (избыточное давление 0,1 атм.). При понижении температуры в нее могли поступать дополнительные порции водорода, т.е. измерялась адсорбция в квазиизобарических условиях. Методы определения структуры водных полиассоциатов с помощью низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии изложены в [16–18].

Электронная микрофотография одной гранулы такого АУ, изотерма адсорбции азота при температуре 77,4 К и рассчитанные на ее основе распределения пор по размерам приведены на рис. 1.

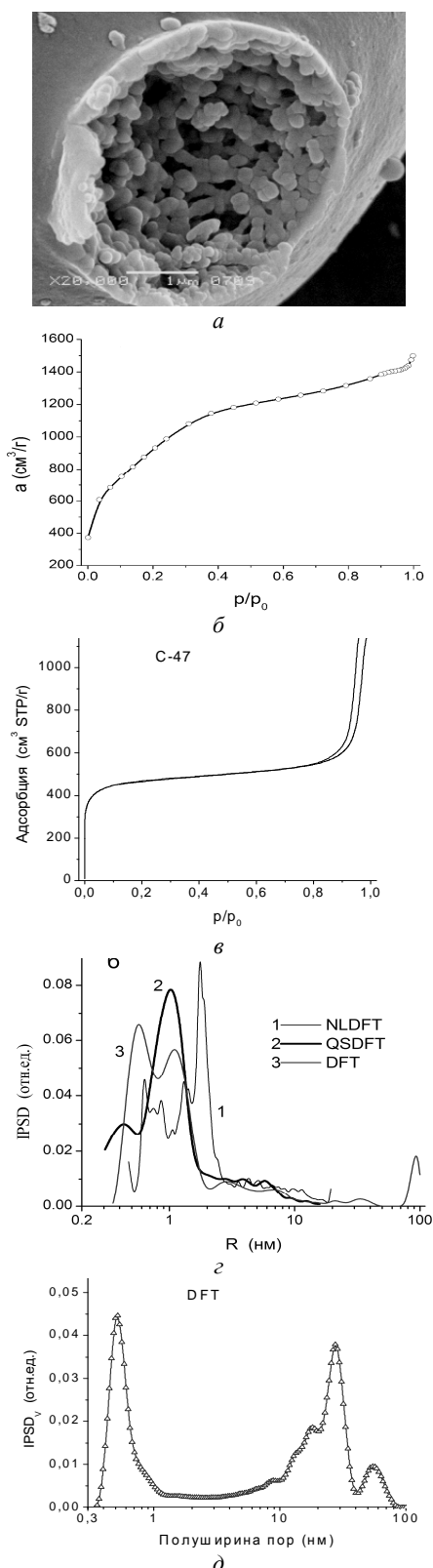


Рис. 1. Электронная микрофотография одной гранулы карбонизата, использованного для получения АУ-86 (а), изотерма адсорбции азота при 77,4 К на АУ-86 (б) и АУ-47 (в); рассчитанные на их основе инкрементальные распределения по размерам пор для АУ-86 (г) и АУ-47 (д)

Гранулы углеродного материала представляют собой сферические частицы, внутри которых упакованы разветвленные цепочки углеродных глобул (рис. 1а). Эта трехмерная структура "унаследована" от структуры исходной пористой фенолформальдегидной смолы. Размер глобул составляет 80–100 нм, а ширина транспортных пор – до 300 нм. Однако, при высоких степенях обгара и эрозии углеродного скелета происходит сжатие гранул сорбента, а в результате – сужение внутренних пустот и уменьшение объема макропор. Удельная поверхность углей составляет $S_{БЭТ} = 3463$ м²/г для АУ-86 и 1615 для АУ-47. Суммарный объем пор для АУ-86 $V_p = 2,04$ см³/г (0,61 и 1,57 см³/г для микро- и мезопор, соответственно) и $V_p = 1,32$ см³/г для АУ-47 (объемы микро- и мезопор 0,75 и 0,41 см³, соответственно). Для АУ-86 на кривых распределения пор по размерам (рис. 1г) идентифицируются несколько максимумов, относящихся в основном к микропорам (полуширина пор $x < 1$ нм) и узким мезопорам ($x < 10$ нм). Пик в области 90–100 нм обусловлен текстурной пористостью – пустотами между наночастицами, формирующими агрегаты и глобулы АУ. Распределение пор по размерам для АУ-47 имеет два основных максимума в области полуширины 0,5 и 11,5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а приведен спектр ¹Н ЯМР хлористого метилена в случае полного заполнения им всего порового пространства и зазоров между гранулами АУ-86. Выбор адсорбата был обусловлен тем, что CH₂Cl₂ не замерзает во всем доступном измерению диапазоне температур. Как видно из рисунка, в спектре присутствуют четыре сигнала, различающихся по интенсивности, ширине и химическому сдвигу. Поскольку общий объем CH₂Cl₂ составил 10 мл/г, можно определить его количество, относящееся к каждому сигналу (результаты показаны на рис. 2а цифрами над соответствующими сигналами). Только у левого сигнала химический сдвиг совпадает с химическим сдвигом жидкого CH₂Cl₂ ($\delta_3 = 0$). Остальные сигналы смещены в область сильных магнитных полей, а, следовательно, ответственные за них молекулы испытывают экранирующий эффект со стороны углеродной поверхности.

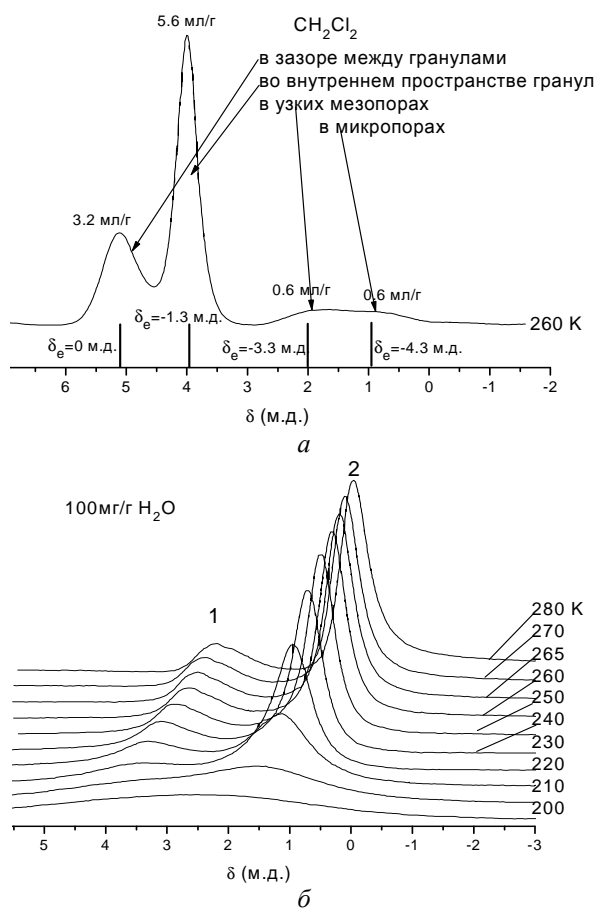


Рис. 2. Спектр ^1H ЯМР суспензии угля в CH_2Cl_2 при 260 К (а) и снятые при различных температурах спектры воды ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ мг/г), адсорбированной на АУ-86

В соответствии с этим максимальную величину δ_3 следует ожидать для вещества, локализованного в щелевидных порах [13]. Как следует из данных рис. 1б,в, в АУ-86 такими порами являются микропоры и узкие мезопоры с полушириной $R = 0,6$ и $R = 1,1$ нм соответственно. Общий объем этих пор составляет около $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$ (рис. 1б), что близко к величине, полученной на основе определения суммарной интенсивности сигналов (рис. 2а). Для них величина экранирующего эффекта составляет $\delta_3 = -3,3$ и $-4,3$ м.д. соответственно. Наиболее интенсивный сигнал на рис. 2а может быть отнесен к веществу, заполняющему пространство внутри гранул АУ. Для него величина экранирующего эффекта поверхности относительно невелика ($\delta_3 = -1,3$), т.к. этот сигнал отвечает не только молекулам CH_2Cl_2 , локализованным около углеродной поверхности, но и удаленным от нее на достаточно большие расстояния (в зазорах между глобулами).

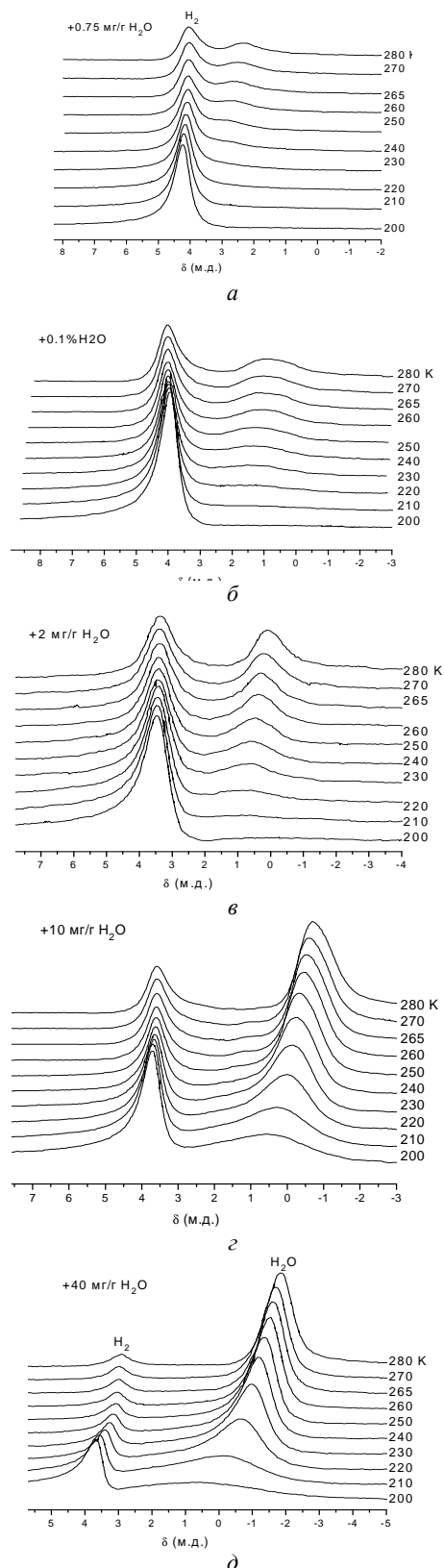


Рис. 3. Снятые при различных температурах спектры воды и водорода при их совместной сорбции в порах АУ-86 при содержании воды: 0,75 (а); 1,5 (б); 2 (в); 10 (г) и 40 мг/г (д)

На рис. 2б приведены снятые при различных температурах спектры ^1H ЯМР воды при заполнении ею лишь небольшой части порового пространства ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$ мас.). Как видно, вода наблюдается в виде двух сигналов (сигналы 1, 2 на рис. 2б), интенсивность которых с понижением температуры уменьшается ввиду частичного замерзания воды, ширина увеличивается благодаря уменьшению молекулярной подвижности, а химические сдвиги смещаются в область слабых магнитных полей. Учитывая, что химический сдвиг для воды в жидком состоянии составляет около 5 м.д., следует заключить, что для адсорбированной воды величина экранирующего эффекта при $T = 280\text{ K}$ составляет -2,5 и -5 м.д. для сигналов 1 и 2 соответственно. Эти сигналы можно отнести к воде, локализованной соответственно в узких мезопорах и микропорах. Наличие сильного роста химического сдвига с понижением температуры для обоих сигналов воды свидетельствует о существовании в порах мест локализации с разной величиной экранирующего эффекта или изменением с температурой структуры кластеров адсорбированной воды, поскольку часть ее может вымораживаться (при $T < 230\text{ K}$). Действительно, для воды величина химического сдвига может изменяться от 1,2 м.д. (неассоциированная вода в газовой фазе или растворе в неполярных растворителях) до 7 м.д. (тетракоординированная вода во льду) [17].

На рис. 3 приведены снятые в диапазоне 200–280 K спектры водорода, адсорбированного на АУ-86 в присутствии различных количеств воды. Водород регистрируется как одиночный сигнал с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}} \approx 4$ м.д., что близко к величине химического сдвига водорода, адсорбированного в квазиизобарических условиях на поверхности других типов адсорбентов [19, 20]. С понижением температуры интенсивность сигнала водорода растет из-за адсорбции дополнительных порций водорода, поступающего в измерительную ампулу из резервуара. Вода наблюдается в виде уширенного сигнала, интенсивность которого уменьшается с понижением температуры ввиду частичного замерзания воды в порах. Химический сдвиг адсорбированной воды уменьшается с ростом ее концентрации от 3 до -1 м.д. При этом для образцов, содержащих 10 и 40 мг/г воды, как и в случае

ее индивидуальной адсорбции на АУ-86 (рис. 2б), наблюдается существенное (на 2 м.д.) увеличение химического сдвига воды с понижением температуры.

Поскольку количество адсорбированных воды и водорода во всех опытах оставалось значительно меньшим, чем объем микропор, можно было бы ожидать, что оба адсорбата будут сосредоточены именно в микропорах. Однако этому противоречит аномально малая (для воды при низких температурах) величина экранирующего эффекта, как для воды, так и для водорода. В соответствии с изложенным, можно заключить, что водород при любой его концентрации, а вода при $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,2\%$ мас., локализованы на разупорядоченной углеродной решетке, т.е. в крупных мезопорах или транспортных порах, что противоречит общим представлениям об адсорбции малых молекул в пористых телах [11, 21]. Для воды это противоречие можно отчасти объяснить ее специфической адсорбцией на окисленных центрах углеродной поверхности, расположенных преимущественно на периферии графеновых кластеров [11]. Адсорбция воды на таких центрах (путем формирования водородносвязанных комплексов) может быть энергетически более выгодной, чем в щелевидных порах. Лишь после их заполнения вода проникает в микропоры. Регистрация в спектрах только одного сигнала воды свидетельствует о быстром (в шкале времени ЯМР) молекулярном обмене воды, локализованной в разных участках поровой системы.

На рис. 4 приведены снятые в квазиизобарических условиях температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (рис. 4а) и адсорбции водорода (рис. 4б) для образцов АУ-86, содержащих разные количества адсорбированной воды. Для воды, в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона [17, 22], рассчитаны также распределения по размерам кластеров адсорбированной воды. Сопоставление температурных зависимостей концентрации адсорбированного водорода (C_{H_2}), снятых при разных величинах $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ показывает, что между ними существует взаимосвязь – с ростом $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает и C_{H_2} . Ранее такая закономерность наблюдалась нами и при изучении совместной адсорбции водорода и воды на микропористом кремнеземном адсорбенте – силикалите [19].

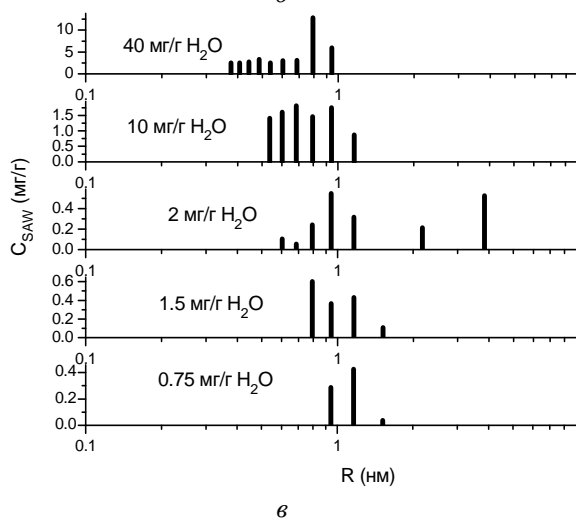
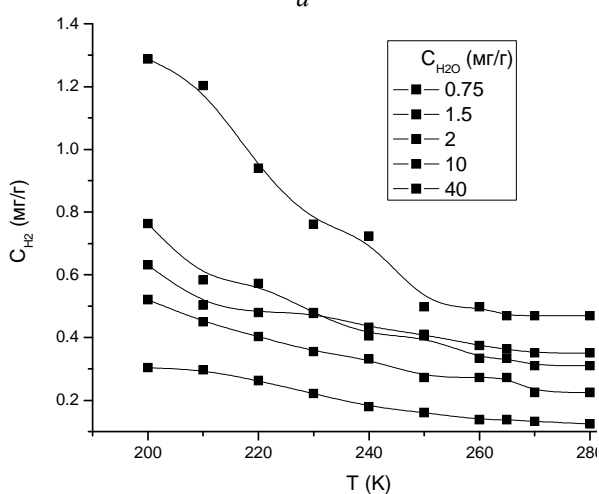
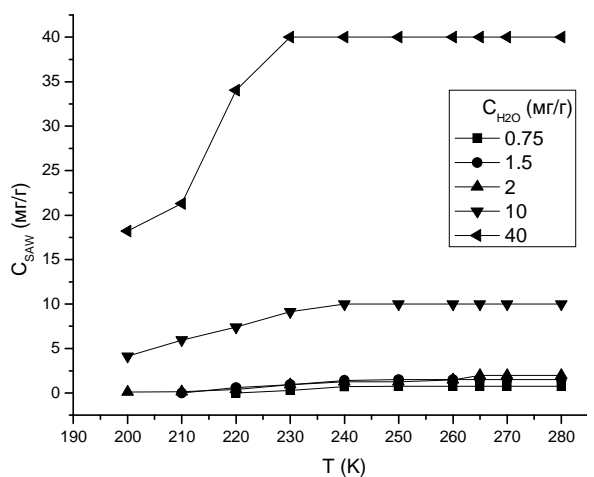


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а) и водорода (б) для образцов АУ-86, содержащих различные количества адсорбированной воды, рассчитанные в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона распределения по размерам кластеров связанной воды (в)

Она объясняется формированием между кластерами адсорбированной воды и поверхностью вторичных микропор, в которых и адсорбируется водород. Тогда на основе данных рис. 4а можно заключить, что в порах АУ-86 независимо от величины C_{H_2O} оба адсорбата сосредоточены в одних и тех же полостях порового пространства.

Распределения по размерам кластеров адсорбированной воды (рис. 4в) показывают, что их средний размер не превышает полуширины узких мезопор, хотя часть адсорбированной воды входит в состав значительно меньших кластеров, которые могут находиться как в мезо-, так и в микропорах. С ростом C_{H_2O} наблюдается тенденция к сдвигу распределения в сторону уменьшения линейных размеров кластеров адсорбированной воды (рис. 4в).

На рис. 5 приведены результаты совместной адсорбции водорода и воды в присутствии небольшого количества слабополярных (неполярных) органических веществ – хлористого метилена и бензола.

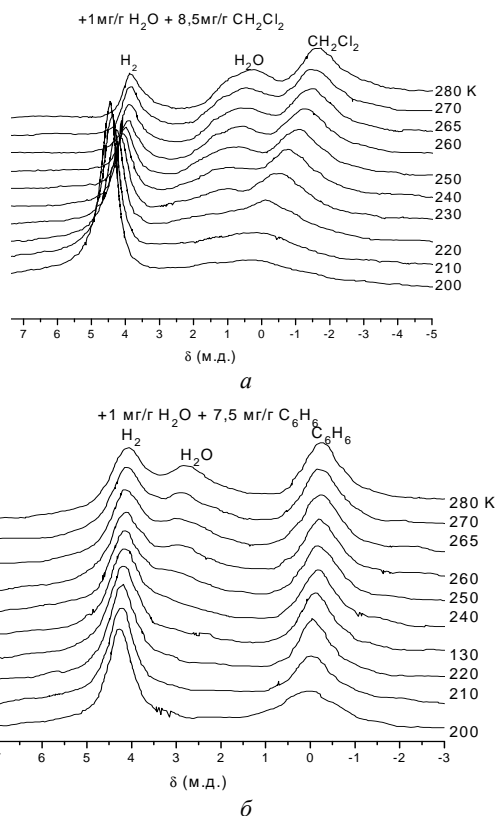


Рис. 5. Спектры совместно адсорбированных на АУ-86 водорода и воды с бензолом (а) и хлористым метиленом (б), снятые при различных температурах

Для них фиксируется большой экранирующий эффект (-6 м.д. для хлористого метилена и -7 м.д. для бензола соответственно). Это позволяет сделать вывод об адсорбции обоих адсорбатов в микропорах АУ-86. Подтверждением служит отсутствие замерзания бензола ($T_{пл} = 280\text{ K}$) во всем доступном измерению диапазоне температур. Для CH_2Cl_2 (рис. 5а), как и для воды, наблюдается смещение сигнала с понижением температуры в область более слабых магнитных полей. Аналогичный, но более слабый эффект фиксируется и для адсорбированного водорода.

В случае адсорбции водорода вне микропор следовало ожидать отсутствия существенного влияния на нее коадсорбции органических веществ, вплоть до заполнения ими всего объема микропор.

На рис. 6 приведены снятые при различных температурах спектры водорода, адсорбированного на АУ-86 в присутствии 30 и 50 мг/г бензола (рис. 6а,б). Оказалось, что, в отличие от воды, адсорбированный бензол, при его совместной адсорбции с водородом несколько уменьшает его адсорбцию даже в том случае, когда большая часть объема микропор остается свободной (рис. 6в). Это можно объяснить отличиями в локализации гидрофобного бензола (в щелевых порах) и воды (вблизи кислородсодержащих групп). Другими словами, бензол, в отличие от воды, не создает дополнительных микропор для водорода, а заполняет микропоры АУ полностью, поэтому адсорбция водорода снижается. Изучение коадсорбции водорода с бензолом и хлористым метиленом при их концентрациях, сравнимых с объемом микропор, затруднительно ввиду большой разницы в интенсивностях сигналов. Поэтому такие измерения были выполнены с участием неполярного апротонного растворителя – четыреххлористого углерода (рис. 6г). В образце присутствовали также небольшие количества воды (2 мг/г) и тетраметилсилана (0,1 мг/г), добавленного в CCl_4 в качестве стандарта. Как видно из этого рисунка, заполнение всего объема микропор органическим веществом (при свободном от адсорбатов поровом пространстве мезопор и транспортных пор) привело к почти полному исчезновению в спектрах ^1H ЯМР сигнала адсорбированного водорода, т.е. водород сорбируется именно в микропорах.

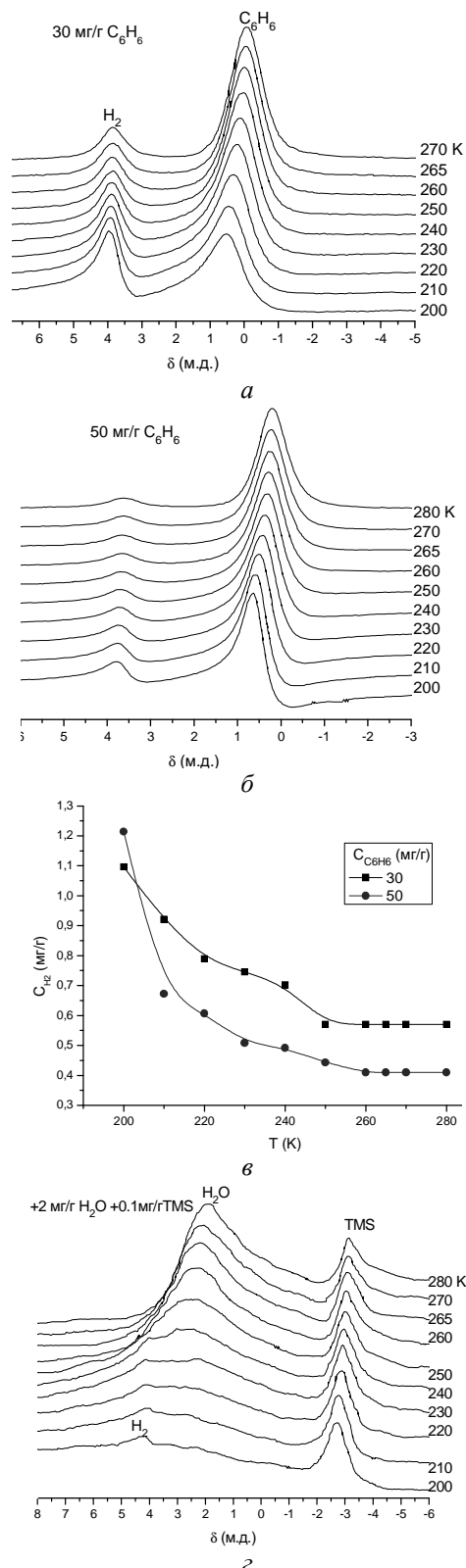


Рис. 6. Снятые при различных температурах спектры ^1H ЯМР водорода при его совместной адсорбции с бензолом (а, б) и CCl_4 (г); зависимость адсорбции водорода от температуры при различных количествах адсорбированного бензола (в)

Другой эксперимент был поставлен с использованием сходного по структуре с АУ-86 активированного угля, в котором значительную часть объема пор составляют широкие мезопоры и макропоры (АУ-47, рис. 7).

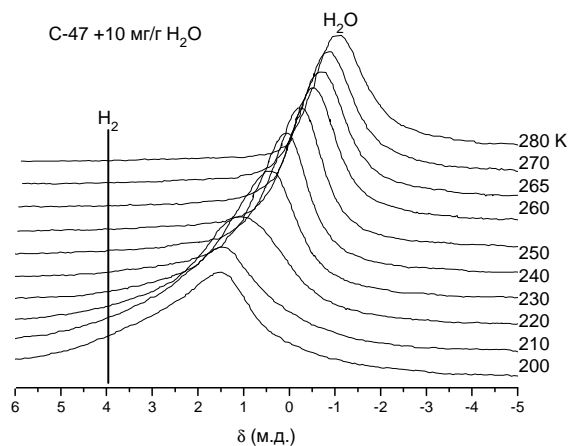


Рис. 7. Снятые при различных температурах спектры ^1H ЯМР водорода и воды при их коадсорбции на АУ-47

Как видно из этого рисунка, при содержании в образце 10 мг/г воды адсорбированный водород фиксируется в спектрах ^1H ЯМР лишь при низких температурах в виде слабоинтенсивного сигнала, находящегося на левом крыле сигнала адсорбированной воды. Для этого угля вода при $T = 280$ К имеет химический сдвиг $\delta_{\text{H}} = -1$ м.д. (экранирующий эффект $\delta_{\text{e}} = -6$ м.д.), который быстро возрастает с понижением температуры. Можно констатировать, что относительное увеличение порового пространства, занятого разупорядоченными углеродными структурами, привело не к росту, а к значительному уменьшению адсорбции водорода.

Таким образом, несмотря на то, что на основании измеряемой величины химического сдвига протонов адсорбированного водорода (нулевой экранирующий эффект) можно предполагать его адсорбцию на разупорядоченной углеродной решетке (в широких мезо- и макропорах), многочисленные эксперименты по адсорбции газов на АУ [11, 21] и данные рис. 5–7 дают основание считать, что адсорбция водорода осуществляется в щелевидных микропорах. Для объяснения полученных экспериментальных результатов можно предположить, что в щелевидных порах АУ на сечении поверхности потенциальной энергии адсорбированных молекул существуют три разделенные потенциальными барьерами минимума, один из которых расположен в средней части пор, а два других –

у поверхности, причем действие кольцевых токов конденсированных ароматических систем графеновых кластеров распространяется не на все пространство пор, а только на узкие зоны, непосредственно граничащие с поверхностью (рис. 8). В зависимости от типа адсорбата и температуры адсорбированные вещества могут локализоваться либо у стенок пор (где экранирующий эффект поверхности большой), либо в их средней части (с практически нулевым экранирующим эффектом).

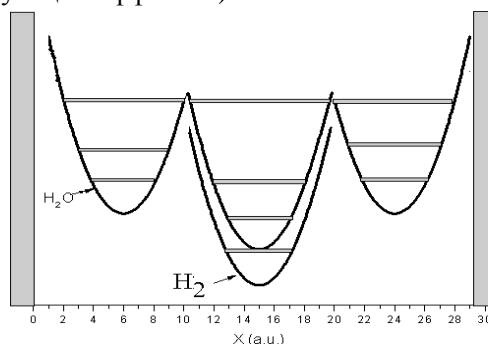


Рис. 8. Схема сечения поверхности потенциальной энергии для адсорбции воды и водорода в щелевидных порах АУ

Для молекул водорода во всем доступном измерению диапазоне температур реализуется одноямная потенциальная кривая с минимумом в средней части пор. Для других адсорбатов (например, воды) адсорбированные молекулы могут располагаться как в средней части пор, так и у поверхности (трехъямная потенциальная кривая), причем вероятность локализации зависит от температуры измерения. Хотя энергетические уровни для минимума, расположенного в средней части пор, имеют и более низкую энергию, их заселенность зависит от кинетической энергии молекул, т.е. от температуры и наличия коадсорбатов. С понижением температуры заселенность нижних уровней возрастает. В результате наблюдается смещение сигналов адсорбированных молекул в область более слабых магнитных полей. Именно такую картину мы наблюдаем для большинства адсорбатов (рис. 2б, рис. 3, рис. 7в). Регистрация в спектрах ^1H ЯМР только одного сигнала для веществ, адсорбированных в порах одного размера, определяется наличием быстрого (в шкале времени ЯМР) молекулярного обмена между состояниями у поверхности и в средней части пор.

Для объяснения наблюдаемого в экспериментах эффекта сильного влияния воды на адсорбцию водорода в порах АУ (рис. 4б) могут

быть рассмотрены две модели (рис. 9): адсорбция в порах сферического кластера сильноассоциированной воды (рис. 9а) и формирование в порах двумерных слоистых полиассоциатов (рис. 9б).

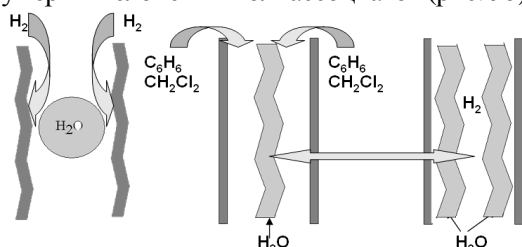


Рис. 9. Схема расположения и структуры ассоциатов воды, адсорбированных в щелевидных порах активированных углей

В соответствии с первой моделью, повышение адсорбции водорода в присутствии воды обусловлено вторичной пористостью, возникающей вследствие формирования узких клиновидных зазоров между сферическими кластерами адсорбированной воды и поверхностью с высоким адсорбционным потенциалом к молекулам водорода, максимум которого расположен у поверхности. Такая модель может реализоваться при формировании сферического кластера сильноассоциированной воды на обогащенной кислородсодержащими группами разупорядоченной углеродной решетке (например, в широких мезопорах или транспортных порах). Вторая модель предполагает адсорбцию водорода в щелевидных порах, которая проходит с участием упорядоченных двумерных структур воды.

В случае реализации модели сферических кластеров в щелевидных порах следует ожидать для молекул адсорбированного водорода большой величины локальной магнитной анизотропии, обусловленной кольцевыми токами. Низкоразмерные водные полиассоциаты (двумерный лед) могут формироваться как у поверхности, так и в средней части щелевидных пор (рис. 9б). В соответствии с данными рис. 3 и 4, максимальная адсорбция водорода на АУ-86 наблюдается для образцов, содержащих 10 и 40 мг/г H_2O , причем для воды фиксируется большой экранирующий эффект (заселенность среднего минимума потенциальных кривых адсорбции мала). Тогда можно предполагать, что вода локализована в виде тонких (двумерных) слоев у поверхности, которые увеличивают адсорбционный потенциал по отношению к молекулам водорода в центральной части пор.

Эта модель позволяет объяснить слабую адсорбцию водорода в присутствии 10 мг/г

воды на АУ-47. Для него при низкой температуре фиксируется сильный рост химического сдвига воды с понижением температуры, который свидетельствует о перемещении воды в среднюю часть пор (повышение заселенности среднего минимума на кривых потенциальной энергии), либо о формировании нанодоменов в мезопорах. При этом вода не обеспечивает рост эффективной микропористости и частично занимает то поровое пространство, в котором может сорбироваться водород, поэтому адсорбция водорода оказывается незначительной.

Таким образом, в отличие от других изученных адсорбатов, для водорода не обнаружена возможность полного заполнения им пор ($T \geq 200$ К). При адсорбции он локализуется преимущественно в узких микропорах. Перспективным направлением повышения адсорбционной емкости накопителей водорода может стать использование таких коадсорбатов, которые влияют на глубину минимума потенциальной энергии адсорбции водорода и создают дополнительные микропоры. К ним относится вода, адсорбция которой в приповерхностных областях щелевидных микропор фактически уменьшает их ширину и существенно повышает адсорбцию водорода. В перспективе могут быть созданы и более сложные трехкомпонентные адсорбционные системы, для которых будет существенной и адсорбция водорода в пристеночной области. О возможности существования подобных веществ свидетельствует влияние на химический сдвиг адсорбированного водорода такого слабополярного вещества как хлористый метилен. Это может стать первым шагом к созданию адсорбционных систем, в которых реализуется объемное заполнение не только микро-, но и мезопор адсорбированным водородом и коадсорбатами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что адсорбция водорода в порах АУ-86 с удельной поверхностью $3463 \text{ см}^2/\text{г}$ в квазиизобарических условиях ($P = 1,1 \cdot 10^5$ Па) увеличивается с ростом концентрации преадсорбированной воды. В случае присутствия в образце 40 мг/г H_2O адсорбция водорода достигает 1,4 мг/г при $T = 200$ К.

Адсорбированный водород локализован в микропорах в областях порового пространства, для которых экранирующий эффект поверхности (обусловленный влиянием кольцевых токов системы конденсированных бен-

зольных колец, формирующих графеновые кластеры) равен нулю, что можно объяснить коадсорбцией воды, которая взаимодействует со стенками пор и создает более узкие микропоры, в которых и адсорбируется водород. Полученные результаты объяснены с точки зрения существования в щелевидных порах трех минимумов на сечении поверхности потенциальной энергии адсорбции, два из которых локализованы у стенок пор (где экранирующий эффект поверхности большой и адсорбирована вода), а третий – в средней части пор (с экранирующим эффектом близким к нулю, где адсорбирован водород). Все адсорбаты, кроме водорода, локализуются преимущественно у стенок пор. С понижением температуры часть воды, замерзая, создает слой двумерного льда у стенок пор, а другая ее часть может смещаться в среднюю область пор, что приводит к уменьшению экранирующего эффекта поверхности. Адсорбированный водород локализован в средней части пор, у стенок которых адсорбирована вода (двумерный лед).

Работа выполнена при поддержке международного гранта 7^{ой} Европейской Рамочной Программы (FP7-IRSES "Compositum"), Marie Curie Action, PEOPLE, International Research Staff Exchange Scheme (IRSES).

ЛИТЕРАТУРА

1. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M. et al. A study of the hydrogen sorption properties, thermal stability and the character of the chemical bonds of Ho and Lu Me–H hydrides through the use of thermodesorption and X-ray absorption spectroscopy // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 490, N 1–2. – P. 68–73.
2. Demircan A. Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in LaNi₅–H₂ reactors // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2005. – V. 30, N 1–2. – P. 1437–1446.
3. Dhaou H., Souahlia A., Mellouli S. et al. Experimental study of a metal hydride vessel based on a finned spiral heat exchanger // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – V. 35, N 4. – P. 1674–1680.
4. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *Усп. физ. наук.* – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
5. Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // *Усп. физ. наук.* – 2006. – Т. 176, № 6. – С. 581–610.
6. Нечаев Ю.С., Алексеев О.К. Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами // *Усп. химии.* – 2004. – Т. 73, № 12. – С. 1309–1337.
7. Huang C-C., Chen H-M., Chen C-H. Hydrogen adsorption on modified activated carbon // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – V. 35, N 7. – P. 2777–2780.
8. Rzepka M., Lamp P., de la Casa-Lillo M.A. Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N 52. – P. 10894–10904.
9. Texier-Mandoki N., Dentzer J., Piquero T. et al. Hydrogen storage in activated carbon materials: role of the nanoporous texture // *Carbon.* – 2004. – V. 42, N 12–13. – P. 2744–2751.
10. Saha D., Deng S. Enhanced hydrogen adsorption in ordered mesoporous carbon through clathrate formation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2009. – V. 34, N 20. – P. 8583–8588.
11. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. – 518 с.
12. Tabony J., White J.W., Delacheume J.C., Coulon M. Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Magnetic and Orientation of Benzene Adsorption upon Graphite // *Surf. Sci. Lett.* – 1980. – V. 95, N 1–2. – P. 282–288.
13. Туров В.В., Лебода Р. ¹H NMR spectroscopy of adsorbed molecules and free surface energy of carbon adsorbents // *Phys. Chem. Carbon.* – 2000. – V. 27. – P. 67–124.
14. Туров В.В., Лебода Р. ¹H NMR chemical shifts of adsorbed molecules on the carbon surface // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 1998. – V. 16, N 10. – P. 837–855.
15. Pat. 7842736 United States, Int. Cl. C08G8/04 Porous carbons / *Tennison S.R., Kozynchenko O.P., Strelko V.V., Blackburn A.J.* – Appl. No. 11/786072, Filed 10.04.2007, Publ. 30.11.2010. – 26 p
16. Gun'ko V.M., Туров В.В., Богатырев В.М. et al. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic Interfaces // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2005 – V. 118, N 1–3. – P. 125–172.
17. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.

18. Turov V.V., Leboda R. Application of ^1H NMR Spectroscopy Method for Determination of Characteristics of Thin Layers of Water Adsorbed on the Surface of Dispersed and Porous Adsorbents // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1999. – V. 79, N 2–3. – P. 173–211.
19. Туров В.В., Гунько В.М., Хоменко К.Н. и др. Адсорбция водорода на силикалите в присутствии воды и бензола. – *Журн. Физ. Химии.* – 2010. – Т. 84. – С. 76–81.
20. Туров В.В., Гунько В.М., Петін А.Ю. та ін. Спільна адсорбція водню та води в наноструктурованих адсорбентах за даними ^1H ЯМР спектроскопії // *Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології.* – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 153–175.
21. Dubinin M.M. Generalization of the theory of volume filling of microporous to nonhomogeneous microporous structures // *Carbon.* – 1985. – V. 23, N. 4. – P. 373–380.
22. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* – 2009. – V. 54, N 2. – P. 97–122.

Поступила 09.12.2010, прийнята 01.02.2011

Локалізація водню в поровому просторі активованого вугілля

В.В. Туров, В.М. Гунько, О.П. Козинченко, С.Р. Теннісон, С.В. Михаловський

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України

вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна, v_turov@ukr.net

Школа фармацевтики та біомолекулярних наук Університету Брайтона

Льюїс Роад, Брайтон BN2 4GJ, Великобританія

MAST Carbon International Ltd., Хенлі Парк, Гілфорд, Суррей GU3 2AF, Великобританія

Методом низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії в квазіізобаричних умовах ($P=1,1\cdot 10^5$ Па) вивчена адсорбція водню на активованих вугіллях (АУ), одержаних шляхом карбонізації пористих фенолформальдегідних смол з наступною активацією CO_2 зі ступенем обгару 86% (АУ-86) і 47% (АУ-47). Показано, що адсорбція водню в порах АУ-86 з питомою поверхнею $3463 \text{ см}^2/\text{г}$ збільшується в п'ять разів із зростанням концентрації преадсорбованої води. У разі присутності в зразку 40 мг/г H_2O адсорбція водню досягає $1,4 \text{ мг/г}$ при $T=200 \text{ К}$. Встановлено, що адсорбований водень, локалізований в циліндроподібних мікропорах в областях порового простору, для яких екрануючий ефект поверхні дорівнює нулю. Одержані результати пояснено з точки зору існування в циліндроподібних порах трьох мінімумів на перетині поверхні потенційної енергії адсорбції, два з яких розташовані у стінок пор (де екрануючий ефект поверхні великий), а третій – в середній частині пор (з екрануючим ефектом близьким до нуля). Всі адсорбати, крім водню (вода, насичені вуглеводні), локалізуються переважно біля стінок пор. З пониженням температури частина води може зміститися в середню область пор, що приводить до зменшення екрануючого ефекту поверхні. Адсорбований водень локалізований лише в середній частині пор в присутності ко-адсорбатів або в дуже вузьких порах, куди інші адсорбати не проникають.

Localization of Hydrogen in Porous Space of Activated Carbon

V.V. Turov, V.M. Gun'ko, O.P. Kozynchenko, S.P. Tennison, S.V. Mikhalovski

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, v_turov@ukr.net

School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, University of Brighton,

Lewes Road, Brighton BN2 4GJ, United Kingdom

MAST Carbon International Ltd., Henley Park, Guildford, Surrey GU3 2AF, United Kingdom

Adsorption of hydrogen on activated carbons (ACs) was studied in quasi-isobaric conditions ($P = 1.1\cdot 10^5$ Pa) using low-temperature ^1H NMR spectroscopy. The ACs were prepared by carbonization of porous phenol-formaldehyde resin beads with subsequent activation by CO_2 with the burn-off degree of 86% (AC-86) and 47% (AC-47). It has been shown that the hydrogen adsorption increases with increasing concentration of water pre-adsorbed in pores of AC-86 (specific surface area $3463 \text{ cm}^2/\text{g}$). In the case of the water adsorption in the amounts of 40 mg/g , the hydrogen adsorption reaches 1.4 mg/g at $T = 200 \text{ K}$. The adsorbed hydrogen was localized in the slit-shaped pores where the zero shielding effect of the surface was shown. The results obtained are explained by the existence of slit-shaped pores with three minima in the cross section curve of the potential energy of adsorption, and two of them are localized near the pore walls (where the shielding effect of the surface is larger) and the third one is in the middle of pores (where the shielding effect is close to zero). All adsorbates with exception of hydrogen (water, saturated hydrocarbons) are localized mainly at the pore walls. A part of water can be moved to the middle of pores with decreasing temperature that reduces the screening effect of the surface. Adsorbed hydrogen is localized in the middle space of the pores with the presence of co-adsorbates or in the narrowest pores where co-adsorbates cannot be adsorbed.