

УДК 536.7; 538.956; 541.12; 541.67

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ОПИСАНИИ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ

Ю. В. Аграфонов¹, М. А. Казарян, И. Г. Просекина^{1,2}, М. Ю. Просекин^{1,2},
И. С. Петрушин¹, В. И. Сачков²

Ближний порядок при адсорбции газа микропорами может быть описан на основе интегральных уравнений статистической механики для частичных функций распределения. Рассмотрены необходимые для корректного анализа физической сорбции предположения и проведен расчет адсорбционных характеристик углеродных нановолокон по отношению к водороду.

Равновесные свойства адсорбции на наноразмерных материалах, находящихся в газовой среде, в значительной степени определяются поверхностными явлениями на границе раздела двух фаз. В зависимости от вида адсорбции и типа адсорбента поверхностные структуры углерода существенно изменяют упругие, оптические и электрические параметры [1]. В этом случае характерный размер структуры (диаметр нанотрубки или фуллерена, ширина поры нановолокна) сопоставим с длиной межмолекулярных корреляций. Необычные физико-химические свойства данных материалов могут быть использованы во многих технических устройствах нового поколения. Работы по поиску технических применений активно ведутся во всем мире.

Огромное научное и прикладное значение имеют разработки по водородной энергетике. Одной из наиболее перспективных в этом направлении является создание систем хранения и транспортировки водорода, основанное на физической сорбции [2].

¹Физический факультет Иркутского государственного университета.

²НОЦ "Физика и химия высокоэнергетических систем", Томский государственный университет.

Именно при таком характере адсорбции возможны многократные процессы заполнения топливных систем водородом. Преимущества физической адсорбции по сравнению с химической адсорбцией проявляются в том, что она характерна для любых систем типа твердая фаза/флюид (специфичные молекулярные взаимодействия возникают за счет особых геометрических или электронных свойств адсорбента или адсорбтива, при этом признаки нарушения электронных состояний адсорбента и адсорбата являются минимальными). Энергия взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента имеет тот же порядок значений, но обычно больше, чем энергия конденсации флюида. При физической адсорбции устанавливается равновесие между адсорбатом и флюидной фазой. В системах твердая фаза/газ при не очень высоких давлениях степень физической адсорбции возрастает с ростом давления газа и обычно уменьшается с ростом температуры. В случае систем с гистерезисом равновесие может быть метастабильным. При определенных температурах и давлениях молекулы газовой фазы могут адсорбироваться в избытке по сравнению с числом молекул, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью (полимолекулярная адсорбция или объемное заполнение микропор).

Методы исследования свойств молекулярных систем в ограниченных объемах (граничные слои жидкости, полости, капилляры, нановолокна и нанотрубки, заполненные газообразными и жидкими веществами) сегодня все более востребованы. Статистическое описание всех вышеперечисленных объектов базируется на бесконечной цепочке уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ). Однако для конденсированных сред приходится решать бесконечную цепочку уравнений для бесконечного числа искоемых функций. Поэтому предварительно необходимо преобразовать цепочку уравнений ББГКИ в обобщенную систему уравнений Орнштейна–Цернике (ОЦ), в которую входят только две функции распределения – одночастичная и двухчастичная [3, 4]. Эти уравнения удобно записать для $w_i, (\vec{r}_1)$ – одночастичного термического потенциала, учитывающего воздействие на выделенную частицу со стороны окружения и для $h_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ – парной корреляционной функции, описывающей пространственную корреляцию произвольной пары частиц в среде:

$$w_1 = n \int G_2 C_{12}^{(1)} d(2) + \ln a,$$

$$h_{12} = C_{12}^{(2)} + n \int G_3 C_{13}^{(2)} h_{23} d(3), \quad (1)$$

где интегрирование ведется по координатам i -й частицы: $d(i) \equiv d^3 r_i$, $n(z/\sigma) = \frac{N(z/\sigma)}{V} \sigma^3$ – приведенная концентрация, m – масса, σ – диаметр молекулы, V – объем, занимаемый молекулами (для газов и жидкостей приведенная концентрация n изменяется

в пределах $0 \leq n \leq 1$), a – коэффициент активности (см. ниже (2)). Двухчастичная функция распределения определяется как $G_{ij} = G_i G_j (1 + h_{ij})$, где $G_i(\vec{r}) = \exp(-\Phi_i/kT + w_i(\vec{r}_i))$ есть одночастичная функция распределения, которая определяет неоднородность системы во внешнем потенциальном поле $\Phi_i(\vec{r}_i)$. $C_{12}^{(i)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ – прямые корреляционные функции. Парная корреляционная функция $h_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ складывается из прямого взаимодействия $w_i(\vec{r}_1)$ и опосредованного через третью частицу, по которой ведется интегрирование $C_{13}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Отметим, что корреляционные функции в свободном пространстве и вблизи ограничивающих поверхностей отличаются. Для пространственно неоднородных систем $w_i(\vec{r}_1)$ не равна нулю и прямая корреляционная функция $C_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ описывает воздействие окружающей среды на выбранную частицу [4].

Особенностью данной системы уравнений является незамкнутость, из-за чего необходимо привлечение дополнительных соотношений, связывающих функции $h_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ и $C_{12}^{(i)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ [5]. Выбор способа замыкания для конкретной физической системы является нетривиальной задачей. В случае пространственно-однородных жидкостей и газов дальний порядок отсутствует; соответственно в первом уравнении системы полагается $w_1 = \Phi_1 = 0$, $G_i \equiv 1$ и уравнение сводится к определению логарифма коэффициента активности

$$\ln a = -n \int_V C_{12}^{(1)} d2 = \frac{\mu}{kT} \quad (2)$$

или химического потенциала (μ). Это означает переход к термодинамическому пределу: $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $n = \text{const}$, что позволяет не учитывать конечные размеры, форму тела и существенно упрощает вычисления. На этом приближении базируется вся современная физика объемных жидкостей, позволяющая с высокой степенью точности рассчитывать двухчастичную функцию распределения и термодинамические свойства [6].

В случае адсорбции в микропорах на состав и свойства поверхностных слоев существенно влияют характер межмолекулярного взаимодействия и геометрия самой поверхности. На сегодняшний день установлены некоторые общие закономерности, характерные для сорбции газов различными поверхностными структурами углерода. В то же время остаются открытыми вопросы о термодинамических условиях возникновения физической и химической сорбции, роли внутренних полостей наноструктур, предельных оценках емкостных характеристик и способах увеличения устойчивости и т.п. Уравнения обобщенной системы ОЦ можно применить для расчета микроструктуры вещества вблизи поверхностей разной геометрии с учётом соответствующей модификации:

1. Для адсорбции газов нановолокнами с толщиной пор H и нанотрубками с диаметром d необходимо переопределить константу $\ln a$, проводя интегрирование по огра-

ниченному объёму. В результате логарифм активности будет параметрически зависеть от данного параметра.

2. Для газов или жидкости, граничащих с твердой поверхностью, двухчастичная функция распределения $G_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ зависит от взаимного расстояния между центрами частиц r_{12} и удаления каждой из частиц от поверхности z_1, z_2 . Численное решение системы нелинейных интегральных уравнений для функций многих переменных практически невозможно. Поэтому необходимо использовать какое-либо физически обоснованное допущение. В качестве такового можно использовать синглетное приближение: вместо двухчастичной функции $G_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ (и соответственно h_{12}), использовать ее предельное объемное значение $G_{12}(r_{12})$, зависящее только от взаимного расстояния между частицами. Такая замена означает, что мы пренебрегаем изменением ближнего порядка в приграничном слое, однако локальная плотность по-прежнему будет отличаться от объемного значения. В результате второе уравнение сводится к уравнению ОЦ для объемной жидкости с плотностью n . Тем самым прямые корреляционные функции, параметрически зависящие от n , считаются известными; одночастичную функцию можно вычислить из первого уравнения системы (1).

3. Уточнить синглетное приближение можно, воспользовавшись асимптотическим поведением функции $G_{12}(z_1, z_2, r_{12})$ при больших удалениях частиц от поверхности z_1, z_2 . Такую асимптотику можно найти из второго уравнения системы (1). В результате также получается уравнение для одночастичной функции распределения в надсинглетном приближении.

Образующиеся в результате взаимодействия со стенками молекулярные структуры имеют ряд принципиальных отличий от объемных. Знание локальной плотности $\rho(z/\sigma) = \frac{n(z/\sigma)M_{\text{gas}}}{\sigma^3 N_a}$ или микроструктуры вещества позволяет рассчитать все макроскопические характеристики данной системы. В частности, для рассматриваемой задачи так были получены значения емкостей и изотермы физической сорбции в углеродных нановолокнах. Нановолокна представляют интерес для изучения предельной адсорбционной способности по отношению к газам, обусловленной именно влиянием твердых поверхностей на локальную микроструктуру вещества.

Рассмотрим молекулярную систему, граничащую с твердой плоской поверхностью. Одночастичная функция распределения $G_1(z_1)$, в силу аксиальной симметрии, зависит от одной переменной – расстояния от частицы до поверхности. Двухчастичная функция распределения $G_{12}(r_{12}, z_1, z_2)$ – зависит от трех переменных: расстояния между частицами – r_{12} и удаления каждой из частиц от поверхности – z_1, z_2 . Обе эти функции вы-

числятся из обобщенной системы уравнений Орнштейна–Цернике в синглетном приближении. Для нахождения двухчастичной функции распределения применяем одно из наиболее простых замыканий – гиперцепное- ($C_{12}^1 = C_{12}^2 - \frac{1}{2}h_{12}w_{12}$). Важно, что для низких и средних значений приведенных концентраций $n < 0.5$, все известные замыкания дают согласующиеся результаты; расхождения начинаются при более высоких плотностях [2]. Для газов и жидкостей приведенная концентрация n изменяется в пределах $0 \leq n \leq 1$.

В нановолокнах при давлениях до 35 МПа и температурах 100–300 К наблюдаемые концентрации газа – средние и низкие $n < 0.3$, что дает возможность воспользоваться вышеуказанными приближениями и получить следующее уравнение для одночастичного термического потенциала внутри зазора (поры) ширины H :

$$w_1(z_1, H) = 2\pi n_0 \int_0^{H-\sigma} [G_1(z_1 + z_{12}) - 1] dz_{12} \int_{|z_{12}|}^{\infty} C_{12}^{(2)}(r, z_1, z_2, H) r dr, \quad (3)$$

где σ – газокинетический диаметр молекулы адсорбента. В первом приближении мы используем потенциал твердых сфер и синглетное приближение. Численное решение данного уравнения проведено для различных значений H и приведенной концентрации n_0 . Численное решение уравнения (1) выполнено для различных значений ширины зазора и приведенной концентрации. Все расстояния измеряются в единицах диаметра молекулы σ . Полученные оценки справедливы для бездефектных систем с максимальной величиной удельной поверхности $2634 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$. На основании полученных данных о профиле плотности или приведенной концентрации $n(z/\sigma)$ были рассчитаны сорбционные параметры различных нановолокон. В зависимости от величины отношения H/σ качественно меняется вид профиля плотности; стенки активнее всего влияют на локальную структуру вещества при значениях $H/\sigma < 3$ [7]. При дальнейшем увеличении ширины зазора значение локальной плотности стремится к своему объемному значению.

В настоящее время существует несколько определений сорбционной способности материала [8, 9]. При анализе экспериментальных данных наиболее удобно определение избыточной гравиметрической (или запасенной) емкости, поскольку в эксперименте непосредственно измеряются масса углеродного наноматериала, масса адсорбированного и десорбированного газа. Полная (total) – η_{tot} гравиметрическая емкость и избыточная (excess) – η_{esc} , определяются как

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{m_{\text{ad}}}{m_{\text{ad}} + m_c} \times 100\%, \quad \eta_{\text{esc}} = \frac{m_{\text{ad}} - m^0}{m_{\text{ad}} - m^0 + m_c} \times 100\%, \quad (4)$$

где масса углеродной поверхности $m_c = \frac{\langle N_c \rangle}{N_a} \times 12.011 \times 10^{-3}$ кг/моль; полная масса адсорбированного газа $m_{ad} = \frac{\langle N_{ad} \rangle M_{gas}}{N_a}$, N_a – число Авогадро, $\langle N \rangle$ – среднее число частиц в системе, M_{gas} – молярная масса газа-адсорбата; m^0 – масса объема газа, равного объему волокон. При расчетах мы переходим к плотностям и вычисляем зависимость величины $\langle N \rangle / V$ от ширины поры согласно следующему соотношению:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{n_0}{H} \frac{1}{\sigma^2} \int_0^{H-\sigma} \left(G_1 \left(\frac{z}{\sigma} \right) - 1 \right) d \left(\frac{z}{\sigma} \right). \quad (5)$$

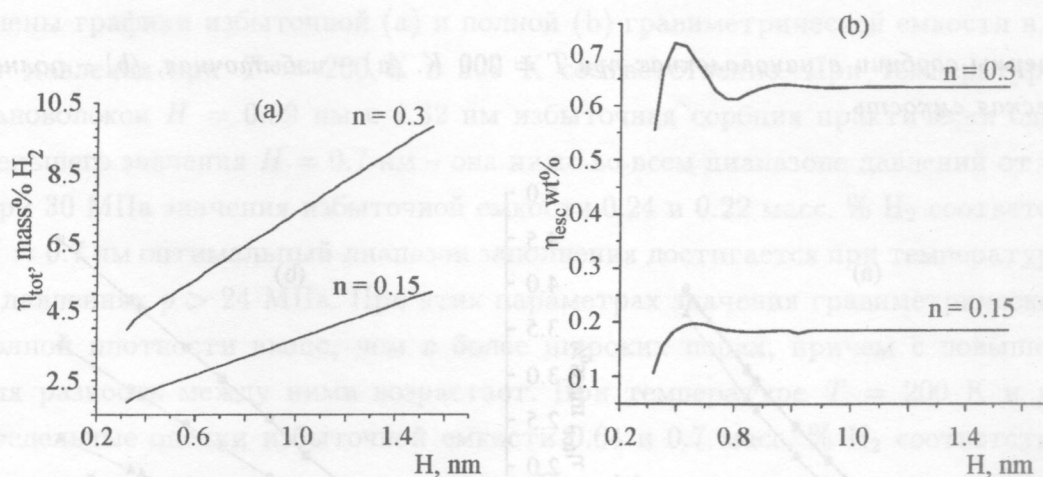


Рис. 1. Полная гравиметрическая (а) и избыточная (б) емкости.

На рис. 1 приведены полученные в данном расчете значения для полной (а) и избыточной (б) водородсорбционной емкости в зависимости от ширины поры и концентрации газа. Значения параметра z/σ изменяются от 1.1 до 5.35. Для водорода избыточная емкость достигает максимального значения в достаточно узких порах, что отражено в табл. 1 для двух значений приведенных концентраций. С увеличением концентрации максимум смещается в сторону более узких пор и пик становится более острым. В литературе оптимальные значения зазора обычно указываются с учетом толщины графитовой стенки (0.335 нм). Для адсорбции водорода ($\sigma = 0.289$ нм) получаются соответствующие значения $H' = (0.795 \pm 0.07)$ нм при ($n_0 = 0.15$) и $H' = (0.725 \pm 0.07)$ нм при ($n_0 = 0.3$). Как показал наш расчет, наблюдаемый максимум избыточной емкости обусловлен именно влиянием твердых стенок на микроструктуру вещества внутри поры.

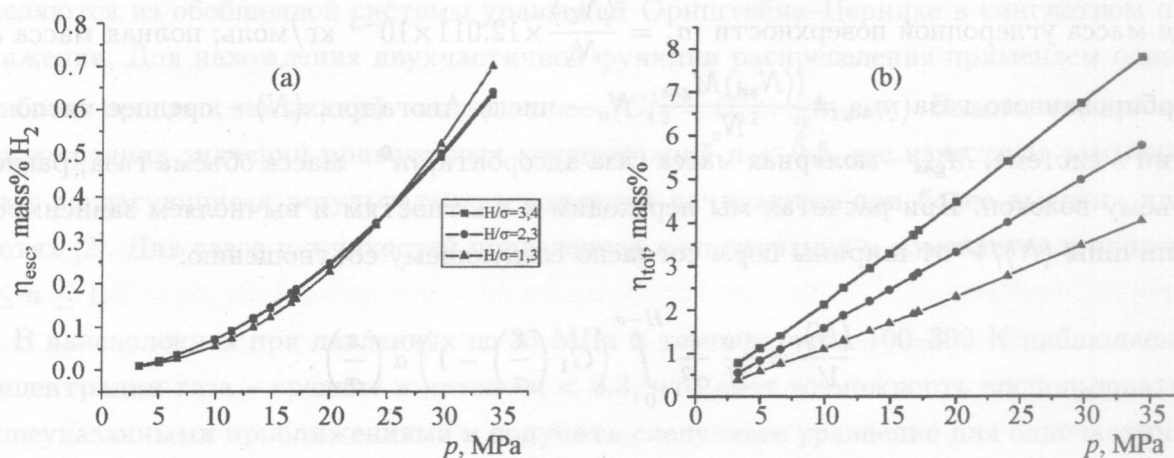


Рис. 2. Изотермы сорбции в нановолокнах при $T = 200$ К. (а) – избыточная, (б) – полная гравиметрическая емкость.

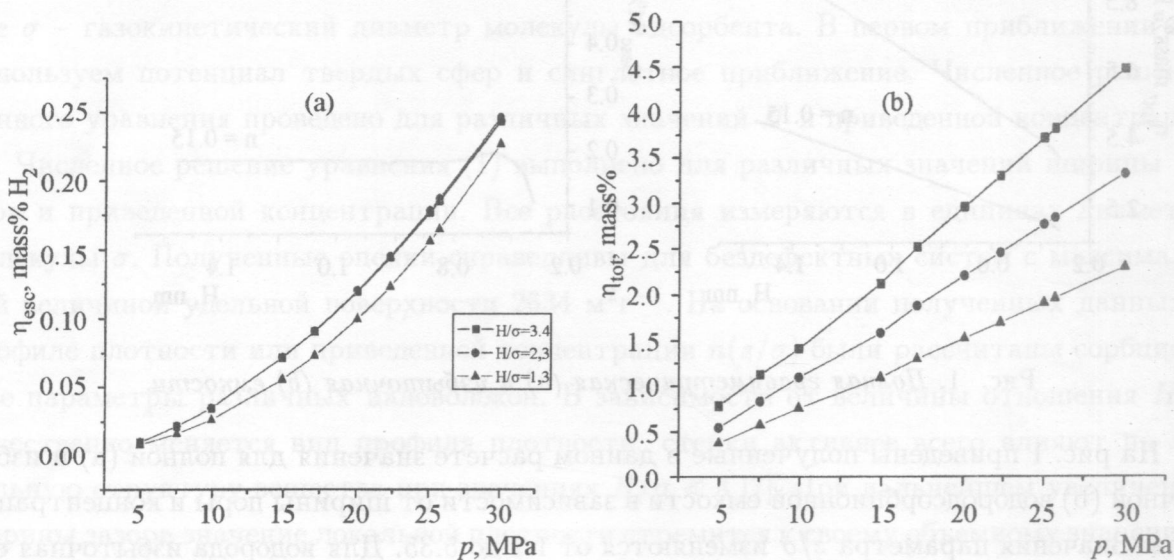


Рис. 3. Изотермы сорбции в нановолокнах при $T = 300$ К. (а) – избыточная, (б) – полная гравиметрическая емкость.

При этом достигается максимум плотности заполнения; при дальнейшем увеличении межстеночного расстояния превышение над средним значением плотности стремится к нулю.

Т а б л и ц а 1

Начальная приведенная концентрация	Макс. значение избыточной емкости	Значение ширины зазора
$n_0 = 0.3$	0.716 масс. % H_2	$H/\sigma = 1.35 \pm 0.25$
$n_0 = 0.15$	0.198 масс. % H_2	$H/\sigma = 1.6 \pm 0.25$

Для определения оптимальных термодинамических параметров были рассчитаны изотермы сорбции при температурах $T = 200$ К и 300 К. Выбиралось три отношения $H/\sigma = 1.3, 2.3$ и 3.4 в диапазоне давлений от 3 до 34 МПа. На рис. 2 и 3 представлены графики избыточной (а) и полной (б) гравиметрической емкости в зависимости от давления при $T = 200$ К и 300 К соответственно. При температуре 300 К для нановолокон $H = 0.99$ нм и 1.32 нм избыточная сорбция практически одинакова, для меньшего значения $H = 0.7$ нм – она ниже во всем диапазоне давлений от 5 до 30 МПа. При 30 МПа значения избыточной емкости 0.24 и 0.22 масс. % H_2 соответственно. При $H = 0.7$ нм оптимальный диапазон заполнения достигается при температуре $T = 200$ К и давлениях $p > 24$ МПа. При этих параметрах значения гравиметрической емкости и полной плотности выше, чем в более широких порах, причем с повышением давления разность между ними возрастает. При температуре $T = 200$ К и $p = 34$ МПа предельные оценки избыточной емкости 0.64 и 0.7 масс. % H_2 соответственно. Оптимальный режим заполнения, связанный с эффектом структурирования в более узких порах, практически не влияет на полную гравиметрическую емкость. Это связано с тем, что масса атома углерода примерно в 6 раз больше массы молекулы водорода и при увеличении зазора между графитовыми плоскостями масса углеродного контейнера, при том же объеме, много меньше. Учет только простейшего потенциала межмолекулярного взаимодействия – твердых сфер – позволил получить оптимальные значения пор такие же, как и в моделях молекулярной динамики с потенциалом притяжения [10–12]. Благодаря данному расчету становится возможным разделить вклад, который дает притягивающая часть потенциала взаимодействия, и вклад структурирования у твердых ограничивающих поверхностей.

Таким образом, моделирование процесса физической сорбции газов на основе уравнений статистической физики позволяет установить локальную микроструктуру, характеристики сорбции, оптимальные размеры и технологические параметры. В заключение отметим, что предложенный подход, основанный на функциях распределения, применим

для любых частных задач описания поведения молекулярных систем, поперечный размер которых сопоставим с длиной корреляций.

Работа выполнена в рамках тем ГРНТИ-091-03-106, поддержана грантами РНП 2.2.1.3297, РНП.2.2.2.3.8059, РНП.2.2.2.3.8060 и CRDF Y5-H-16-07, Y5-H-16-08.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Э. Г. Раков, *Нанотрубки и фуллерены* (М., Логос, 2006).
- [2] Б. П. Тарасов, Н. Ф. Гольдшлегер, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, N 3, 20 (2002).
- [3] G. A. Martynov, *Molecular Physics* **42**(2), 329 (1981).
- [4] D. A. Tikhonov, O. E. Kiselyov, G. A. Martynov, G. N. Sarkisov, *Journal of Molecular Liquid* **82**, 13 (1999).
- [5] Г. Н. Саркисов, *УФН* **169**, 625 (1999).
- [6] Ю. В. Аграфонов, *Физика конденсированного состояния вещества. Метод функций распределения* (Изд-во ИГУ, Иркутск, 1994).
- [7] Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин, И. Г. Просекина и др., *Известия РАН, Серия физическая*, **71**(2), 186 (2007).
- [8] C. M. Cheng, C. Liu, Y. Y. Fan, et. al., *Carbon* **91**, 306 (2000).
- [9] A. C. Dillon, M. J. Heben, *Applied Phys. A* **72**, 133 (2000).
- [10] M. Rzepka, P. Lamp, M. A. Casa-Lillo, *Journ. Phys. Chem. B* **102**, 10894 (1998).
- [11] R. F. Cracknell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2091 (2001).
- [12] Q. Wang, J. K. Johnson, *Journ. Phys. Chem. B* **110**, 577 (1999).

Поступила в редакцию 19 ноября 2008 г.