МИНОБРНАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
Российской академии наук

На правах рукописи

ШКОЛИН АНДРЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ НА ДЕФОРМИРУЮЩИХСЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

1.4.4 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант
доктор физико-математических наук
А. А. Фомкин

Москва, 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 6
ГЛАВА I. АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ НА НАНОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ 24
Введение 24
1.1 Термодинамическое описание адсорбционных систем 25
1.2 Адсорбция и структура адсорбированного вещества в микропорах в широком интервале температур и давлений 42
1.3 Деформация нанопористых адсорбентов, стимулированная адсорбцией 55
1.4 Теории адсорбционно-стимулированной деформации 71
1.4.1 Феноменологические теории 72
1.4.2 Полуэмпирические подходы 84
1.4.3 Подходы к описанию адсорбционной деформации, основанные на численных методах молекулярного моделирования 85
1.5 Деформация нанопористых адсорбентов стимулированная температурой 87
Выводы 95
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 98
2.1 Объекты исследования 100
2.1.1 Адсорбенты 100
2.1.2 Адсорбтивы 109
2.2 Методы исследования 111
2.2.1 Методы исследования морфологических и структурных свойств адсорбентов 111
2.2.2 Методы исследования адсорбции газов 119
2.2.3 Методы исследования деформации адсорбентов, стимулированной адсорбцией газов и температурой 129
ГЛАВА III. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ 142
3.1 Морфологические и структурные свойства адсорбентов 142
3.1.1 Анализ структуры адсорбентов *143*
3.1.2 Анализ пористой структуры адсорбентов *159*
3.2 Модель структуры углеродных адсорбентов 166
3.3 Температурная зависимость структуры и свойств исследуемых адсорбентов 170
ГЛАВА IV. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ В МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ В ШИРОКИХ ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ 205
4.1 Адсорбция газов в широких интервалах температур и давлений 205
4.1.1 Описание адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах в до- и сверхкритической области состояния адсорбтива 206

4.1.2. Экспериментальное исследование адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах давлений и температур 216
4.2 Общие закономерности адсорбции газов в углеродных адсорбентах . 244
4.3 Численное моделирование структуры адсорбата в модельных щелевидных микропорах 263
4.3.1 Численное моделирование адсорбции одной молекулы углеводорода в модельной щелевидной микропоре углеродного адсорбента..... 267
4.3.2 Численное моделирование адсорбции молекул углеводородов в микропорах модельного углеродного адсорбента при предельных заполнениях 288
4.4 Параметрическое моделирование адсорбции газов и паров в модельных микропористых углеродных адсорбентов, образованных графеновыми слоистыми структурами 299
4.4.1 Модель щелевидных микропор, образованных графеновыми слоистыми структурами 301
4.4.2 Подход к расчету адсорбции газов и паров в модельных щелевидных микропорах, образованных графеновыми слоистыми структурами 307
4.4.3 Адсорбция энергетических газов в модельных щелевидных микропорах, образованных графеновыми слоистыми структурами 320
ГЛАВА V. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ В ШИРОКИХ ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ 331
5.1 Экспериментальные исследования деформации микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов..... 333
5.1.1 Обратимость и изотропность деформации гранул микропористых углеродных адсорбентов 333
5.1.2 Экспериментальные исследования деформации микропористых углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией газов в широком интервале давлений и температур 338
5.2 Фундаментальные закономерности адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов 355
5.2.1 Деформация микропористых углеродных адсорбентов в широком интервале температур и давлений 355
5.2.2 Связь между структурой адсорбата в микропорах и деформационными эффектами микропористых углеродных адсорбентов 392
5.2.3 Классификация проявлений адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов 399
5.3 Подход к описанию деформации в микропористых материалах с использованием теории объемного заполнения микропор 407
ГЛАВА VI. ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ 428

6.1 Определение термодинамических функций процесса адсорбции с учетом неинертности адсорбента и неидеальности газовой фазы..... 429
6.2 Описание тепловых эффектов при заправке и выдаче природного газа из систем адсорбционного хранения..... 462
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 470
ЛИТЕРАТУРА 474

СОКРАЩЕНИЯ

АПГ	–	адсорбированный природный газ
АУ	–	активированный уголь
БЭТ	–	метод определения площади удельной поверхности, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером
ДМФА	–	диметилформамид
ДСК	–	дифференциальная сканирующая калориметрия
ЕМЗ	–	единичные микропористые зоны
КПГ	–	компримированный природный газ
КР	–	комбинационное рассеяние
КТР	–	коэффициент термического расширения
ЛКТР	–	линейный коэффициент термического расширения
МОКП	–	металлорганический координационный полимер
МУА	–	микропористый углеродный адсорбент
МУРР	–	малоугловое рентгеновское рассеяние
РКМА	–	манометрический кварцевый резонатор абсолютного давления
СЭМ	–	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	–	термогравиметрический анализ
ТКПА	–	термический коэффициент предельной адсорбции
ТОЗМ	–	теория объемного заполнения микропор
ЭНАС	–	Энергонасыщенные адсорбционные системы
ЯМР	–	ядерный магнитный резонанс
BDC	–	1,4-бензолдикарбоксилат
CCS/CCU	–	процессы улавливания и хранения/использования диоксида углерода
DFT	–	теория функционала плотности
EDX	–	энергодисперсионный анализ состава поверхности
NC	–	система терморегулирования с естественным теплообменом
TM	–	система терморегулирования с принудительным теплообменом
XRD	–	метод порошковой рентгеновской дифракции

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Адсорбционные технологии широко применяются в различных отраслях промышленности, среди которых можно выделить химическую, нефтехимическую, газовую, атомную, космическую отрасли, а также медицину [1–3]. Наиболее распространенные адсорбционные технологии связаны с очисткой и селективным выделением примесных компонентов из газовых и жидких потоков, аккумулированием газов при повышенных давлениях, а также разделением газовых смесей. Исторически именно необходимость очистки жидких и газовых технологических потоков стимулировала развитие адсорбционных технологий, а развитие энергетики привело к интенсификации разработки адсорбционных процессов для решения задач газоразделения и концентрирования в нефте- и газопереработке, а также улавливания радиоактивных газов в атомной энергетике и др. Прогресс в химической и нефтехимической отраслях в середине XX века определил развитие и внедрение адсорбционных технологий хранения, транспортировки и разделения газов в области повышенных давлений. Развитие металлургии также активизировало разработку адсорбционных процессов разделения и очистки газов, продуктов разделения воздуха. Системообразующие изменения в энергетике, обусловленные обострением экологических проблем, связанных с повышенной эмиссией диоксида углерода, стимулировали переход от использования нефтепродуктов к газовой энергетике и возобновляемым источникам энергии, включая водородную энергетику. При этом акцент в развитии адсорбционных технологий сместился в область решения задач газовой энергетики, повышения энергоэффективности и снижения углеродного следа. В результате появились новые области применения адсорбционных процессов в области высоких давлений, связанные с решением задач газовой энергетики: хранения и транспортировки газов в

адсорбированном виде, включая газовое топливо – метан и водород [4-8], разделения и очистки газов, таких как, например, природный газ и биогаз [9], улавливания и хранения или использования двуокиси углерода (CCS/CCU) [10], молекулярно-ситового разделения газов [11].

Адсорбционные технологии газовой энергетики, работающие при повышенных давлениях, предполагают использование энергонасыщенных адсорбционных систем (ЭНАС), в которых концентрируется газы с высокой плотностью, что существенно повышает эксплуатационную гибкость энергетических сетей за счет возможности создания распределенных и мобильных систем доставки газового топлива. В то же время особенности использования ЭНАС предъявляют ряд требований к обеспечению их эффективной работы, включая широкий интервал рабочих температур: от минус 40 °С до плюс 50 °С, что позволит их эксплуатацию в различных климатических зонах, высокую устойчивость к циклическим адсорбционным нагрузкам в интервале давлений до 100 бар, а также механическую прочность адсорбентов, позволяющую исключить риски их разрушения при транспортировке.

Комплекс задач, решение которых позволит достичь прогресса в адсорбционных технологиях для газовой энергетики, а также необходимость расчета параметров ЭНАС в широком интервале изменения термодинамических параметров, включая области до- и сверхкритического состояния рабочей среды, определяет важность и актуальность постоянного развития исследований, связанных с описанием адсорбционных процессов, развитием моделей для прогнозирования адсорбции, а также учета свойств газовой фазы при высоких давлениях и деформации адсорбентов, стимулированной адсорбцией и температурой.

Эффективность применения ЭНАС определяется характером изотермы адсорбции по целевому веществу, обеспечивающей максимальные заполнения микропор в требуемых термодинамических условиях, что, прежде всего, зависит от структуры и свойств адсорбентов. Среди многообразия

существующих адсорбентов наибольшей технологической готовностью и эффективностью использования в ЭНАС отличаются микропористые углеродные адсорбенты. Преимуществом использования углеродных адсорбентов является их высокая адсорбционная способность при оптимальных механических свойствах, обеспечивающих циклическую стабильность, а также гидрофобность. Образование в процессе синтеза и активации широкого распределения пор по размерам в углеродных адсорбентах обеспечивает высокую адсорбционную способность к газам за счет наличия значительного объема микропор и развитой поверхности. В микропорах углеродных адсорбентов молекулы адсорбата находятся под действием поля, создаваемого противоположными стенками твердого тела, при этом количество молекул адсорбата в одной поре не превышает нескольких десятков. В результате, диспергированное состояние вещества, адсорбированного в порах, характеризуется свойствами адсорбата, отличными от свойств объемной фазы, особенностями поведения термодинамических функций адсорбции, а также проявлением эффектов деформации адсорбента.

Несмотря на интенсивное развитие как экспериментальных, так и теоретических исследований в области адсорбции, получение информации о свойствах адсорбционных систем, работающих в широких интервалах давлений и температур, до настоящего времени представляет собой трудоемкий процесс, особенно для газов в сверхкритической области состояния адсорбируемого вещества. Проявление эффектов адсорбционной деформации, с одной стороны, повышает неопределенность в расчетах параметров проектируемых адсорбционных установок и режима эксплуатации, а, с другой стороны, без учета адсорбционной и температурной деформации адсорбентов в широкой области давлений и температур невозможно точно оценить термодинамические функции адсорбции. Кроме того, следует констатировать, что в настоящее время отсутствует универсальная теория, которая способна объяснить многообразие

деформационных эффектов, возникающих в процессе адсорбции в разных термодинамических условиях.

Актуальность задач оценки и учета вкладов от неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента при расчетах термодинамических функций ЭНАС обусловлены требованиями к повышению точности описания адсорбционных процессов, являющихся неотъемлемой частью технологий, направленных на снижение ресурсо- и энергопотребления. Для решения этих задач необходимо проведение комплексных исследований адсорбции, адсорбционной деформации и термодинамики адсорбционных систем, как экспериментальными, так и численными методами, в широких интервалах изменения температур и давлений. Развитие фундаментальных основ адсорбции газов при высоких давлениях открывает дополнительные возможности для внедрения инноваций и совершенствования энергонасыщенных адсорбционных систем для масштабного развития технологий в области газовой энергетики.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на сравнительно долгий период исследований явления адсорбции и разнообразие подходов к его описанию, представления о структуре и свойствах адсорбата в порах различного типа в полной мере не сформированы, особенно для адсорбции в микропорах, в том числе в области высоких давлений, что, в свою очередь, ограничивает возможность прогнозирования параметров процессов адсорбции газов в широкой области изменения термодинамических параметров.

В существующих теориях адсорбции, как правило, адсорбент представляется инертным «участником» процесса. Однако экспериментально обнаружено, что твердое тело испытывает деформацию при адсорбции, что, в свою очередь, существенно влияет на термодинамические функции процесса адсорбции. Хотя явления адсорбции и деформации модельных микропор интенсивно исследуются, в том числе, с использованием численных методов,

до сих пор не разработано строгих теорий, позволяющих количественно охарактеризовать и предсказать адсорбцию газов и сопутствующую ей деформацию микропористых адсорбентов в широком диапазоне термодинамических параметров. Предложенные к настоящему времени подходы к описанию деформаций пористых тел ограничены и не позволяют прогнозировать деформационное поведение конкретных адсорбционных систем. Это объясняется влиянием на деформацию адсорбента множества факторов, связанных со структурой и свойствами твердого тела, особенностями взаимодействия адсорбент-адсорбат в микропорах, а также обусловлено недостатком надежных методов измерений деформации пористых материалов, стимулированной адсорбцией и температурой. Большинство исследований проведены в ограниченных диапазонах температур и давлений, что ограничивает использование их результатов для установления универсальных закономерностей указанных явлений.

Как следствие вышеперечисленных причин возникает неопределенность при расчете термодинамических функций ЭНАС, что существенно затрудняет проектирование новых адсорбционных процессов и технологий, особенно в области высоких давлений. Очевидно, что имеющийся объем информации недостаточен для оценки влияния деформации микропористых материалов и точного расчета термодинамических функций адсорбционных систем в широких интервалах температур и давлений.

Следует также отметить, что в настоящее время практически отсутствуют сведения о влиянии адсорбции первых молекул адсорбата на изменения в структуре и свойствах адсорбентов, которые необходимы для расчетов адсорбционных процессов с вакуумированием адсорбента как для предотвращения его преждевременного разрушения, так и для учета тепловых эффектов, связанных с адсорбционной деформацией.

Цель работы

Установление общих закономерностей физической адсорбции, деформации адсорбентов и термодинамики адсорбции газов на

микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах давлений и температур, включающих до- и сверхкритические области состояния адсорбтива для решения задач в области газовой энергетики.

Задачи исследования

1. Исследовать структуру и свойства микропористых углеродных адсорбентов, включая их температурные зависимости в широких интервалах от 213 до 573 K, в условиях минимального влияния адсорбата на исследуемые свойства. Установить взаимосвязи между структурными изменениями в адсорбенте под действием температуры на микро- и макроуровнях. Осуществить выбор модели для описания структуры микропористых углеродных адсорбентов, оптимальной для использования при разработке прогностического моделирования адсорбции газов в энергонасыщенных адсорбционных системах.

2. Выполнить комплекс экспериментальных и теоретических исследований физической адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах давлений и температур. Выявить общие закономерности физической адсорбции газов в микропорах углеродных адсорбентов в широких интервалах изменения состояний адсорбционных равновесий, включая области до- ($T < T_{cr}$) и сверхкритических температур адсорбтивов (вплоть до $T > T_{cr}$+300K). На основании полученных данных разработать подходы к описанию и прогнозированию равновесной адсорбции газов на микропористых адсорбентах в широких интервалах давлений и температур по минимальному набору стандартных параметров, характеризующих пористую структуру адсорбента, и предложить подходы к выбору оптимальных параметров микропористой структуры углеродных адсорбентов для хранения и транспортировки газов в заданных термодинамических условиях.

3. Установить общие закономерности адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов в

широких интервалах давлений (вплоть до 100 бар) и температур (от 213 до 393K). Предложить подходы к описанию и прогнозированию адсорбционно-стимулированной деформации газов на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах изменения давлений и температур.

4. Выявить общие закономерности термодинамики адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в области до- и сверхкритического состояния адсорбтива. Оценить влияние неидеальности газовой фазы и деформации адсорбентов на термодинамические функции адсорбции в широком интервале температур и давлений.

Научная новизна

1. Впервые обнаружено, что термическое поведение микропористых углеродных адсорбентов в области температур 230–290 К характеризуется структурной перестройкой, аналогичной фазовому переходу второго рода, которая проявляется в смене знака линейного коэффициента термического расширения с отрицательного на положительный. Причиной указанных структурных переходов являются сдвиговые деформации единичных микропористых зон адсорбента, происходящие из-за термической активации внеплоскостных колебаний атомов в графеноподобных слоях углерода. Для исследованных микропористых углеродных адсорбентов при температурах выше 290 К линейный коэффициент термического расширения в вакууме возрастает от 3 до 30,6·10–6 К–1 с увеличением средней ширины микропоры от 0,8 до 1,4 нм.

2. Предложено развитие теории объемного заполнения микропор М. М. Дубинина с использованием в качестве основного термического уравнения адсорбции – уравнения Дубинина-Астахова. Экспериментально показана температурная инвариантность параметров E и n уравнения и уточнен их физический смысл: параметр n отражает неидеальность распределения микропор по размерам, и определяется только свойствами адсорбента, а характеристическая энергия E характеризует интегральное взаимодействие

«адсорбент–адсорбат». Получен массив экспериментальных данных по адсорбции метана и диоксида углерода на микропористых углеродных адсорбентах, использование которого впервые позволило установить полуэмпирические зависимости для определения параметров E и n уравнения Дубинина-Астахова в зависимости от параметров пористой структуры определенной по изотерме стандартного пара азота или бензола.

3. Впервые получен комплекс экспериментальных измерений адсорбционно-стимулированной деформации серии микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов в широких интервалах температур от 213 до 393 K и давлений до 100 МПа. Продемонстрирована универсальность свойств обратимости и изотропности их деформации на макроуровне, которая рассматривается как следствие равновероятного распределения по координатным осям ориентаций углеродных нанокристаллитов с щелевидными микропорами в объеме адсорбента. Показано, что адсорбент в зависимости от температуры и величины адсорбции проявляет немонотонные знакопеременные деформационные эффекты. Впервые в области малых заполнений (в среднем ~1 молекула на микропору) обнаружен и описан деформационный стресс-эффект, амплитуда которого соизмерима с деформацией в области высоких давлений. Показано, что данный эффект на микроуровне обусловлен сдвиговыми деформациями единичных микропористых зон.

4. Установлено влияние деформации адсорбента на дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции в широком интервале температур и давлений. Впервые показано, что начальный деформационный «стресс-эффект» при адсорбции первых молекул газов на микропористых углеродных адсорбентах приводит к резким изменениям теплоты адсорбции. Количественно доказано, что суммарный эффект деформируемости адсорбента и неидеальности газовой фазы может вносить поправку в определение теплоты адсорбции при высоких давлениях до 80 %, что делает их учет обязательным для корректного моделирования процессов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Развиты теоретические представления о термодинамике и структурной динамике микропористых углеродных материалов в отсутствие адсорбированной фазы. На основе результатов исследований методом КР-спектроскопии на микроуровне и термоанализа на макроуровне показано, что данные адсорбенты претерпевают структурную перестройку, аналогичную фазовому переходу второго рода, что связано с изменением характера колебаний атомов углерода, составляющих графеноподобные слои стенок нанокристаллитов.

Предложен подход к соотнесению свойств реальных адсорбентов с модельными. На основе теории объемного заполнения микропор М. М. Дубинина и комплекса экспериментальных исследований адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах предложен подход к прогнозированию адсорбции в широких интервалах температур и давлений. Дополнительно к этому разработана модель образования микропор в углеродном адсорбенте, связанная с последовательным выгоранием слоев углерода из графита, и подход к соотнесению свойств реальных адсорбентов с модельными. Предложенные модель позволили помимо прямого прогнозирования адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах, решать и обратные задачи определения оптимальных параметров пористой структуры углеродных адсорбентов при расчете адсорбционных процессов в заданных термодинамических условиях.

Развиты представления о механизмах адсорбционно-стимулированной деформации: состояние углеродного адсорбента при соответствующей температуре определяет характер его деформации на начальной стадии адсорбции, т. е. знак и амплитуду деформации; молекулы газов сорбируются преимущественно в графеноподобных щелевидных микропорах, а адсорбат, являясь участником коллективных колебаний атомов, составляющих твердое тело, выступает в качестве стабилизатора углеродного каркаса, ограничивая возможность колебаний графеноподобных слоев, приводя тем самым к

снижению эффектов температурной деформации, вплоть до препятствия структурной перестройке нанокристаллитов, задерживая наступление перехода аналогичного фазовому переходу второго рода.

На основе дилатометрических исследований в широких интервалах температур и давлений установлено многообразие эффектов адсорбционной деформации микропористых углеродных адсорбентов, которые отражаются на характере изостерической теплоты адсорбции. Предложено физическое объяснение всех наблюдаемых в эксперименте деформационных эффектов, что позволило разработать новый метод классификации кривых адсорбционно-стимулированной деформации.

Разработанные методы измерения физических величин защищены патентами: 1) Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом и способ его эксплуатации (патент РФ 2732199); 2) Способы и стенд для измерения деформации гранул нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией или температурой дилатометрическим методом (патент РФ №2766188). Полученные научные и технические решения использованы при разработке следующих изобретений: 1) в области хранения газов в различных системах и термодинамических условиях (патенты RU2823822, RU278763, RU2670635, RU2650012, 2616140), а также «Способ наземного адсорбционного хранения природного газа, метана и комплекс для его осуществления (варианты)» (патенты RU2781395, JP7649323, CA3223054, US20240218979, CN117083441, KR20230173177 и EP418260); 2) в области разработки углеродных и композитных материалов с оптимальными пористыми структурами (патенты RU2782932, JP7710086, US20240269648, CN117460577, KR20240049854, EP4337378, RU2744400, RU2714350, RU26256071).

На основе подходов к исследованию адсорбции газов и прогнозированию свойств адсорбентов по изотермам адсорбции стандартных веществ разработаны нормативы обеспечения безопасности атомных станций с реакторными установками ВВЭР в части подтверждения работоспособности

фильтрующего элемента фильтров-адсорберов систем спецгазоочистки АЭС при продлении срока службы и закреплены в СТО 1.1.1.03.004.1633-2019 «Определение допустимого количества фильтроциклов и оценка остаточного срока службы фильтрующего элемента фильтров адсорберов системы спецгазоочистки», МИ-02699292-005-2019 «Адсорбция и влажность пористых материалов.

Методология и методы исследования

В работе были использованы: термодинамический метод, численный метод молекулярной динамики, а также методы предметного аналитического моделирования структуры и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов. Определение характеристик адсорбционных процессов в исследуемых системах проводились в рамках термодинамического метода Гуггингейма и его развития, предложенного Бакаевым В. А., с использованием численного метода молекулярной динамики, а также методов аналитического моделирования структуры и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов. Анализ термодинамических характеристик (функций) адсорбции проводили, используя результаты расчетов по уравнению Бакаева В. А., которое учитывает неидеальность газовой фазы и деформацию адсорбента.

Экспериментальные измерения адсорбции проводились с помощью гравиметрического и объемного методов определения адсорбции как полного содержания. Деформацию адсорбентов, стимулированную как адсорбцией, так и температурой, оценивали по данным, полученным с помощью макроскопического дилатометрического метода. Комплекс методов, использованных для исследования структуры и свойств микропористых углеродных адсорбентов, включал: низкотемпературную адсорбцию азота, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, а также методы термического анализа.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования структуры и свойств микропористых углеродных адсорбентов, включая результаты экспериментальных исследований коэффициента термического расширения углеродных адсорбентов.

2. Результаты определения адсорбции газов (метана, диоксида углерода, азота, кислорода, и инертных газов) на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах температур и давлений. Закономерности адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах. Результаты исследования состояния молекул газов и молекул нормальных и ароматических углеводородов в модельных щелевидных порах углеродных адсорбентов.

3. Подход к прогнозированию адсорбции метана и диоксида углерода в до- и сверхкритических условиях на микропористых углеродных адсорбентах с использованием уравнения Дубинина-Астахова.

4. Методика определения оптимальных параметров микропористой структуры углеродных адсорбентов для адсорбционных систем аккумулирования газов, работающих в заданных термодинамических условиях.

5. Результаты определения деформации микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов (метана, диоксида углерода, азота, кислорода, и инертных газов) в интервале температур от 213 до 393 K и давлений вплоть до 100 МПа. Зависимости адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов от термодинамических параметров адсорбционной системы и структуры адсорбентов. Подход к прогнозированию амплитуды и знака адсорбционно-стимулированной деформации по изотерме стандартного пара азота.

6. Результаты исследования зависимости термодинамических функций адсорбции газов от параметров адсорбционного равновесия на микропористых

углеродных адсорбентах. Оценка влияния адсорбционно-стимулированной деформации на термодинамические функции процесса адсорбции.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Для выполнения комплекса физических измерений использовали современное оборудование, достоверность результатов измерения подтверждалось воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений.

Для измерения адсорбции и адсорбционной деформации использовали оригинальное запатентованное оборудование СТ-5.001-АГМ «Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом» [12] и СТ-6.001-Д «Стенд для измерения деформации пористых материалов, стимулированной температурой и адсорбцией газов и паров» [13]. Оценку точности измерений проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 34100.3-2017 [14]. Калибровка индукционного датчика дилатометра проводилась по ГОСТ Р ИСО 11095-2007 [15]. Подтверждение сходимости измерений проводилось по серии из двух не последовательных измерений.

Личный вклад автора:

Определение целей и постановка задач научного исследования, разработка оборудования и методик измерения, постановка численных экспериментов, проведение экспериментальных измерений, выполнение аналитических расчетов, анализ полученных результатов и разработка теоретических моделей проведены автором лично или при участии соавторов совместных научных публикаций.

Теоретические работы в области развития модели прогнозирования адсорбционной деформации нанопористых углеродных адсорбентов при адсорбции метана и диоксида углерода проведены с использованием подходов профессора, д.х.н. Неймарка А. В. (Университет Rutgers, США). Экспериментальные измерения: адсорбции водорода при давлениях до 20

МПа выполнены совместно с к.х.н. Прибыловым А. А. (ИФХЭ РАН, Россия), деформации углеродного адсорбента АУК при адсорбции азота, кислорода, криптона и ксенона выполнены совместно с Потаповым С. В. (ИФХЭ РАН, Россия), рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ выполнены д.х.н. Ширяевым А. А. (ИФХЭ РАН, Россия), сканирующая электронная микроскопия и элементный анализ поверхности адсорбентов выполнен к.ф.-м.н. Алиевым А. Д. (ИФХЭ РАН, Россия), термический анализ адсорбентов выполнен к.х.н. Сенчихиным И. Н. (ИФХЭ РАН, Россия), измерения методом комбинационного рассеяния света к.х.н. Авериным А. Н. (ИФХЭ РАН, Россия).

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях, форумах, семинарах и симпозиумах: Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Москва, г. Троицк, Россия, 2020-2025 г.); Всероссийский семинар Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем (г. Москва, Россия, 2022); Всероссийский симпозиум с международным участием «Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке» (г. Москва, Россия, 2021); Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийская конференция с международным участием (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина) (г. Москва, Россия, 2021); Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (г. Иваново, Россия, 2018, 2025); International Conference "Advanced Carbon NanoStructures" (ACNS), (г. Санкт-Петербург, Россия, 2019, 2021); 13th BRAZILIAN MEETING ON ADSORPTION (г. Форталеза, Бразилия, 2020); Всероссийский интернет-симпозиум с международным участием, посвященный 160-летию Н.Д. Зелинского «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ И

ТЕХНОЛОГИИ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ» (г. Москва, Россия, 2020); Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2017, 2018); Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, Россия, 2019); The 13th International Conference on Fundamentals of Adsorption (13FOA) (г. Кернс, Австралия, 2019); 16-th V.A. Fock Meeting on Quantum, Theoretical and Computational Chemistry (г. Сочи, Россия, 2018); The World Conference on Carbon (г. Мадрид, Испания, 2018); The 3rd PyroMaN workshop, The Carbon 2018 Satellite Workshop on Bulk Carbon Materials (г. Мадрид, Испания, 2018); Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Клязьма, Москва, Россия, 2014-2026).

Публикации

По результатам научной работы опубликовано более 50 статей в перечне изданий, рекомендованных ВАК, более 60 тезисов докладов конференций, получено 12 патентов РФ на изобретение.

Диссертация выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в Институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, в рамках государственного задания Минобрнауки РФ №125012200583-5, №122011300053-8 и №01201353185, соглашения ФЦП №14.607.21.0079, а также гранта Президента Российской Федерации № МК-3616.2012.3.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы. Научная работа изложена на 515 страницах текста, содержит 183 рисунка, 41 таблица и список литературы из 387 наименований.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует направлениям исследований, изложенным в паспорте специальности 1.4.4. Физическая химия, так как включает определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз; изучение физико-химических свойств молекулярных соединений; экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров молекулярных соединений.

Основные публикации по теме диссертации:

1. *Shkolin A. V., Grinchenko A. E., Solovtsova O. V. et al.* In situ dilatometry measurements of deformation of zirconium terephthalate metal-organic framework induced by methane adsorption under storage application conditions // Microporous and Mesoporous Materials. – 2025. – V. 398. – P. 113811.

2. *Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е.* Стресс-эффект адсорбционной деформации углеродного адсорбента на основе каменноугольного сырья при адсорбции метана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60, № 3. – С. 227–240.

3. *Shelyakin I. D., Men'shchikov I. E., Shkolin, A. V., et al.* Simulation of the Cyclic Adsorption–Desorption Processes in an Adsorbed Natural Gas Storage System Loaded by a Peat-Derived Nanoporous Carbon Adsorbent //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2024. – V. 60. – №. 5. – P. 807-826.

4. *Men'shchikov I. E., Shkolin, A. V., Khozina, E. V., et al.* Mesoporous carbon xerogel as a promising adsorbent for capture and storage of liquified natural gas vapors // Adsorption. – 2023. – V. 29. – №. 5. – P. 255-273.

5. *Shkolin A. V., Men'shchikov I. E., Khozina E. V., Fomkin A. A.* In situ dilatometry measurements of deformation of microporous carbon induced by temperature and carbon dioxide adsorption under high pressures // Colloids and Interfaces. – 2023. – V. 7. – №. 2. – P. 46.

6. *Shkolin A. V., Men'shchikov I. E., Khozina E. V., Yakovlev V. Y., et al.* Isotropic and anisotropic properties of adsorption-induced deformation of porous carbon materials // Adsorption. – 2023. – V. 29. – №. 5. – P. 237-253.

7. *Shkolin A. V., Men'shchikov I. E., Khozina E. V., Yakovlev V. Y., et al.* Deformation of Microporous Carbon Adsorbent Sorbonorit-4 during Methane Adsorption // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2022. – V. 67. – №. 7. – P. 1699–1714.

8. *Школин А.В., Меньщиков И. Е., Фомкин А.А.* Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров // Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 6, – С. 522–531.

9. *Men'shchikov I., Shiryaev A., Shkolin A., Vysotskii V., et al.* Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2021. – V. 38. – P. 276-291.

10. *Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е.* Развитие подхода к оценке предельных величин адсорбционно-стимулированной деформации микропористых адсорбентов // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 13 (248). – С. 104-105.

11. *Яковлев В. Ю., Школин А. В., Фомкин А. А., Гореликов В. Н., и др.* Адсорбция диоксида углерода (CO2) в модельных углеродных структурах с щелевидными микропорами // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2021. – Т. 57, № 6. – С. 563–567.

12. *Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Khozina E.V.* Thermodynamics of methane adsorption on carbon adsorbent prepared from mineral coal // Adsorption. – 2021. – T. 27. – №. 7. – C. 1095-1107.

13. *Fomkin A.A., Pribylov A.A., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V. etc.* Adsorption-Based Hydrogen Storage in Activated Carbons and Model Carbon Structures // Reactions. – 2021. – V. 2. – №. 3. – P. 209-226.

14. Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е., Пулин А. Л., и др. Адсорбционная и термическая деформация микропористого углеродного

адсорбента при адсорбции н-октана // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81. – №. 6. – С. 795-802.

15. *Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E., Strizhenov E.M., et al.* Monolithic microporous carbon adsorbent for low-temperature natural gas storage // Adsorption. – 2019. – V. 25. – P. 1559-1573.

16. *Фомкин А. А., Школин А. В., Пулин А. Л., Меньщиков И. Е., и др.* Адсорбционная деформация адсорбентов // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – №. 5. – С. 610-619.

17. *Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Школин А. В., Яковлев В. Ю., и др.* Оптимизация структурно-энергетических характеристик адсорбентов для хранения метана // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 10. – С. 1814-1822.

18. *Школин А. В., Фомкин А. А., Цивадзе А. Ю., Анучин К. М., и др.* Экспериментальное исследование и численное моделирование адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте в докритической и сверхкритической областях температур // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – №. 6. – С. 563-571.

19. *Школин А. В., Фомкин А. А.* Описание адсорбционно-стимулированной деформации микропористых адсорбентов на основе обобщенного потенциала межмолекулярного взаимодействия 6–n // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – №. 2. – С. 135-141.

20. *Фомкин А. А., Школин А. В., Меньщиков И. Е., Пулин А. Л., и др.* Измерение адсорбции метана при высоких давлениях для систем альтернативной энергетики // Измерительная техника. – 2015. – №. 12. – С. 55-58.

ГЛАВА I. АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ НА НАНОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Введение

Глобальные вызовы, связанные с обострением экологических проблем, стимулированных деятельностью человека, стали катализатором изменения технологического уклада, в основе которого лежит стремление к достижению нулевого углеродного следа и рационального использования энергоресурсов. В таких условиях среди перспективных трендов развития в адсорбционных технологиях приобретают особую актуальность системы газовой энергетики, предназначенные для получения, хранения, транспортировки и переработки газового топлива, прежде всего, метана и водорода [5, 9], сорбционного улавливания и хранения диоксида углерода [11], а также выделения редких инертных газов из воздуха и технологических потоков.

Развитие отрасли газовой энергетики предполагает создание новых безопасных и энергоэффективных технологий. В этом контексте ведется активная разработка и внедрение адсорбционных технологий, направленных на решение задач хранения газов при повышенных давлениях, их разделения и очистки. Однако такие процессы осуществляют в нетрадиционной для адсорбционных технологий области широких интервалов температур и высоких давлений. Разработки инженерных систем для эксплуатации в указанной области термодинамических параметров невозможны без решения научных задач, связанных с представлениями о состоянии молекул газа, адсорбированного в микропорах, и их распределении в порах разных размеров, повышением точности описания и прогнозирования адсорбции, особенно в области сверхкритического состояния адсорбтива, учетом влияния неидеальности газовой фазы и деформации адсорбентов на термодинамические функции процесса адсорбции.

Адсорбционные системы газовой энергетики, работающие в широких интервалах температур и давлений, включая до- и сверхкритическое состояния адсорбтива, должны рассматриваться как отдельный класс – энергонасыщенных адсорбционных систем (ЭНАС), которые требуют особых подходов к их описанию. Очевидно, чтобы прогнозировать свойства ЭНАС, необходимо учитывать специфические особенности адсорбционных процессов в условиях высоких давлений и вносить соответствующие корректировки в известные термодинамические подходы к описанию адсорбционных явлений, разработанные ранее для более умеренных термодинамических условий.

1.1 Термодинамическое описание адсорбционных систем

Физическая адсорбция (далее, адсорбция) представляет собой явление самопроизвольного увеличения плотности вещества вблизи границы раздела между газовой фазой и твердым телом, обусловленного дисбалансом сил межмолекулярного взаимодействия, т. е. избытка свободной поверхностной энергии. Эффективность адсорбции зависит от степени развития площади поверхности пористого твердого тела. Адсорбционно активные материалы, применяемые в промышленных адсорбционных и каталитических процессах, относятся к нанопористым материалам, ширина пор которых не превышает 100 нм [16].

Однако при исследовании фундаментальных закономерностей адсорбционных явлений термин «нанопоры» является недостаточным, так как объединяет микро-, мезо- и макропоры, адсорбция в которых происходит по существенно разным механизмам. Поэтому целесообразно ввести классификацию, основанную именно на различиях в механизме адсорбции.

К микропорам относят поры, средняя эффективная ширина X_0 которых меньше 3,0…3,2 нм (согласно классификации, разработанной в отделе сорбционных процессов ИФХ АН СССР под руководством академика М. М.

Дубинина [18]) или X_0 < 2,0 нм (согласно классификации IUPAC [16]). В микропорах адсорбция в области высоких заполнений пористого пространства протекает по механизму объемного заполнения [17, 18]. В свою очередь, микропоры разделяют по эквивалентным диаметрам (или их ширине для щелевидной модели пор) на микропоры (X_0 < 1,2…1,4 нм) и супермикропоры (1,2…1,4 нм < X_0 < 3,0…3,2 нм) [18]. Концепция механизма объемного заполнения микропор [18] основана на особенностях термодинамического описания процесса адсорбции в различных микропористых структурах. Согласно данным [18] значения теплоты адсорбции в микропорах значительно отличаются от теплоты конденсации соответствующего адсорбтива в жидкость, что можно объяснить особым состоянием вещества, адсорбированного в данном типе пор, которое отличается от состояния в жидкой фазе. В микропорах не наблюдаются эффекты, которые характерны для мезопор и связаны с капиллярной конденсацией адсорбата при давлениях, близких к давлению насыщенного пара p_S [20].

Согласно классификации [16], к мезопорам относят поры шириной от 3 до 50 нм, в которых происходит образование жидкой фазы в области давления насыщенного пара адсорбтива. Для некоторых типов мезопор, например, щелевидных или цилиндрических, конденсация адсорбтива проявляется в виде эффекта капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции - десорбции.

Поры, размер которых превышает 50 нм, относят к макропорам [16]. Адсорбция на поверхности макропор проходит по механизму моно- или полимолекулярной адсорбции.

В случае адсорбции газов, находящихся в сверхкритическом состоянии при определенных термодинамических условиях, конденсации вещества в мезопорах не происходит, а адсорбция протекает, как и в макропорах, по моно- или полимолекулярному механизму. По этой причине использование мезо- и макропористых адсорбентов для задач аккумулирования газов при сверхкритических температурах адсорбтива неэффективно. Как было

показано в [20], наибольшей плотности адсорбированного вещества можно добиться, если ширина поры не превышает 2–3 кинетических диаметров молекулы адсорбата. Следовательно, только адсорбенты с преимущественной долей микропор в общей пористости способны обеспечить максимальную адсорбцию газов, находящихся в сверхкритическом состоянии в заданных термодинамических условиях. В этом случае величина адсорбции газов, как и структура адсорбированных молекул в микропорах, будут определяться, прежде всего, объемом микропор и распределением микропор по размерам, а также химическими свойствами поверхности.

Механизм адсорбции влияет не только на структуру молекул адсорбата в порах, но и определяет комплекс тепловых и механических эффектов, возникающих в процессе адсорбции. Обычно при изучении адсорбции исследователи фокусируются на влиянии поля твердого тела (адсорбента) на изменение плотности адсорбированного вещества (адсорбата) относительно газовой фазы, и термодинамических эффектах этого процесса. При этом адсорбент в большинстве случаев рассматривается как недеформируемое твердое тело, которое является источником постоянного поля адсорбционных сил. Однако при адсорбции неизбежно обратное действие: адсорбат оказывает влияние на твердое тело, вызывая его деформацию. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористых адсорбентов сильно зависит от температуры и давления адсорбтива, и ее проявление особенно заметно в области высоких давлений [21]. В свою очередь, деформационные эффекты могут оказывать значительное влияние на термодинамические функции процесса адсорбции. Так, например, при адсорбции ксенона на цеолите NaX вклад в величину теплоты адсорбции от деформации адсорбента достигал 30 % [22].

Таким образом, очевидно, что пористая структура адсорбентов определяет механизмы адсорбции и сопутствующие термодинамические и механические эффекты. В то же время для микропористых материалов неопределенность в разграничении адсорбированной и свободной фаз будет

оказывать существенное влияние на оценки величин адсорбции и плотности адсорбата, и соответственно тепловых эффектов, сопутствующих адсорбционному процессу. Поэтому задача определения границ адсорбционной системы в теории адсорбции является основой термодинамического анализа.

В большинстве научных исследований физическую адсорбцию рассматривают с позиции определения адсорбции как избыточной величины или как полного содержания, т. е. абсолютной адсорбции, иногда рассматривают как слой адсорбированных молекул конечной толщины [23]. Различия в этих подходах к определению адсорбции состоят в построении границы раздела адсорбционной и свободной (газовой) фаз.

Определение адсорбции как избыточной величины впервые было дано Гиббсом [24], который предложил термодинамически строгое описание свойств всей системы без разделения на адсорбционную и объемную фазы. Величина адсорбции определялась как избыток вещества у адсорбирующей поверхности относительно его содержания в объемной фазе при отсутствии поля адсорбционных сил. В случае адсорбции на твердом теле с идеальной энергетически однородной поверхностью этот избыток определяется по (1.1):

$$n_s = A \int (\rho(z) - \rho) \mathrm{d}z \,, \qquad (1.1)$$

где ρ и $\rho(z)$ – плотности равновесной фазы и флюида в зависимости от расстояния z до поверхности площадью A, соответственно.

Таким образом, удельная избыточная адсорбция определяется как отношение избыточной адсорбции n_s на данном образце адсорбента к его массе m_a. В реальном эксперименте при условии, что известна только масса адсорбента, измеряется только избыточная адсорбция.

Перечислим основные допущения, принимаемые в представлении Гиббса об адсорбции как избыточной величине:

- адсорбированное вещество находится на границе на гипотетической разделяющей поверхности, проведенной таким образом, чтобы ее нормаль

была параллельна градиенту плотности или иных изменяющихся параметров в переходном слое;

- объем и толщина адсорбционного слоя равны нулю;
- твердое тело в процессе адсорбции остается инертным и не деформируется.

Метод слоя конечной толщины основан на представлении Гиббса о гипотетической однородной адсорбционной фазе. Отличие от метода избытков состоит в том, что адсорбированная фаза имеет отличный от нуля объем, что, несомненно, ближе к реальной картине адсорбционных явлений. Тем не менее, как метод избытков Гиббса, так и метод слоя конечной толщины, могут применяться для описания адсорбционных процессов весьма ограниченно, особенно в ЭНАС, так как не отражают реальных особенностей процесса адсорбции в условиях высоких давлений. Особенно велика неопределенность в оценках термодинамических функций процесса адсорбции.

Следует отметить значительную погрешность в определении избыточной адсорбции именно в микропористых адсорбентах, например, в углеродных, в которых «абстрактная» разделительная поверхность Гиббса характеризуется большой кривизной. С целью устранения неоднозначности метода избыточной адсорбции был разработан обобщенный метод Гиббса. Он опирается на термодинамический формализм Гиббса, но отказывается от геометрической разделяющей поверхности и рассматривает адсорбированную фазу как самостоятельную термодинамическую систему, находящуюся в равновесии с газовой фазой. Это позволяет исключить проблемы, связанные с неопределенностью определения кривизны поверхности раздела в микропорах. Впервые обобщенный метод Гиббса был применен для термодинамического анализа адсорбции однокомпонентного газа на твердом адсорбенте [25], а затем положен в основу формулировки общей термодинамики адсорбции [26].

В обобщённом методе Гиббса при определении термодинамических функций адсорбционной системы рассматривается идеализированный недеформируемый адсорбент, который находится в равновесии с абстрактным не адсорбирующимся веществом при давлении и температуре, соответствующих реальному эксперименту. Абстрактность такого представления является основным недостатком метода.

Более строгое и близкое к реальным системам определение адсорбции предлагается в методе полного содержания, который предполагает существование адсорбционной фазы со своими физическими и термодинамическими характеристиками, абсолютными значениями концентраций компонентов, химическими потенциалами. Размер адсорбционной фазы или полное содержание адсорбированного вещества определяется на основе моделей, связанных с полем адсорбционных сил. Понятие адсорбированной фазы используется в теориях адсорбции Ленгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), Френкеля-Хелси-Хилла, а также в разработанной Дубининым теории объемного заполнения микропор (далее, ТОЗМ). Важно отметить, что в методе полного содержания объем адсорбента включает объем адсорбирующих пор (объем адсорбционного поля).

В случае адсорбента, пористая структура которого образована только микропорами, внешней поверхностью можно пренебречь и считать, что все адсорбционное поле находится внутри микропор. В пикнометрических измерениях оценки доступного объема микропор будут зависеть от формы и размера молекул адсорбируемого вещества, а потому результаты измерений для одного и того же адсорбента, полученные при использовании разных адсорбатов, могут не совпадать.

В термодинамической системе с объемом V, в котором находится N молей газа и адсорбент массой m_a и объемом $V_a(a, p, T)$, который включает объем микропор и учитывает изменение объема твердого тела в процессе адсорбции, то есть адсорбционную деформацию, при температуре T и

давлении p, величина адсорбции полного содержания будет определяться по (1.2):

$$a = \frac{N - \left(V - V_{\mathrm{a}}(a,p,T)\right) \times \upsilon_{\mathrm{g}}(p,T)}{m_{\mathrm{a}}}, \qquad (1.2)$$

где υ_{g} – удельный объем газа.

Таким образом, адсорбцию полного содержания обычно определяют как количество адсорбированного вещества, отнесенное к массе адсорбента.

Основная проблема определения адсорбции как полного (абсолютного) содержания адсорбированного вещества связана с оценкой объема твердого тела вместе с порами, создающими адсорбционное поле. Это условие должно соблюдаться независимо от метода измерения адсорбции, как для весового, так и для объемного методов, и особенно в случае измерений адсорбции в области высоких давлений, когда плотность равновесной фазы велика. Очевидно, что для адсорбентов, имеющих широкие мезо- или макропоры, не представляется возможным точно определить границы приповерхностного слоя, на который распространяется поле адсорбента, хотя такие попытки предпринимались, например в работе [27]. Однако в случае микропористых адсорбентов, адсорбционное поле, создаваемое стенками микропор, пронизывает весь объем и существенно увеличивает энергию адсорбции. В результате, как отмечалось в [21], молекулы, адсорбированные в микропорах, оказываются в особом нанодиспергированном состоянии. Объем твердого тела с микропорами может быть определен разными способами. Объем адсорбентов, не обладающих совершенной кристаллической структурой, например, углеродных адсорбентов, может быть определен методом гелиевой пикнометрии [28]. Объем кристаллических адсорбентов, например цеолитов [29] или металлорганических координационных полимеров (далее, МОКП), можно рассчитать, используя данные о химическом составе и параметрах кристаллической решетки, полученных с помощью рентгеновской дифракции. Следует отметить, что результаты этих расчетов точны для монокристалла, но будут приближенными в случае оценок объема гранулы адсорбента на основе

цеолита или МОКП. Помимо указанных методов, объем микропор адсорбента можно рассчитать по данным низкотемпературной адсорбции азота с достаточной точностью (~1–2%), используя уравнения ТОЗМ [30] или теории функционала плотности [31].

Таким образом, определение адсорбции как полного содержания, не только обладает физическим смыслом, но и позволяет определять термодинамические параметры высокоэнергетических адсорбционных систем, а также прогнозировать адсорбцию и сопутствующие ей эффекты, в том числе в области высоких давлений и сверхкритических температур.

Для интерпретации результатов исследований в области термодинамики равновесной адсорбции применяют четыре подхода [32]: метод Гиббса (1); термодинамика растворов (2); термодинамика адсорбции, в которой адсорбат определяется как отдельная фаза (3); метод Гуггингейма (4).

Как было сказано выше, метод Гиббса обладает рядом недостатков, которые не позволяют его использовать для описания адсорбционных равновесий в области высоких давлений, а также расчета термодинамических функций процесса адсорбции, поэтому для практических приложений наиболее распространены остальные три метода.

Хотя уравнения термодинамики растворов часто используют для описания адсорбционных процессов, тем не менее их применение возможно в ограниченных термодинамических интервалах изменения параметров. Например, Майерс предложил рассматривать адсорбцию в микропористых адсорбентах как частный случай термодинамики раствора, в котором растворителем является твердый адсорбент [33], но при этом не учитывается ключевое различие между адсорбированными и объемными жидкостями, которое состоит в оценке влияния межфазной области. В парожидкостном равновесии две макроскопические фазы разделены межфазной областью газ-жидкость, вкладом которой в термодинамические свойства каждой из фаз можно пренебречь. В адсорбционном равновесии две макроскопические фазы, газ и твердый адсорбент, разделены межфазной областью газ-твердое тело,

которая содержит больше молекул, чем объемная газовая фаза, и, соответственно, ее влияние на термодинамические свойства фазы существенно. Таким образом, подход Майерса не дает адекватного определения термодинамической системы, и соответственно, неприемлем для описания термодинамики процесса адсорбции в области высоких давлений.

В работе [34] предприняты попытки разработать теорию термодинамики адсорбции, в которой адсорбат определяется как отдельная фаза. Однако ввиду отсутствия возможности строгого выделения адсорбата как отдельной фазы, оценки адсорбционных параметров в области высоких давлений на основании этого подхода весьма приближены.

Таким образом, отсутствие четкого определения границы конденсированной фазы, ее объем, а также другие экстенсивные параметры этой фазы ограничивают применение этих двух методов областью низких давлений.

Более приемлемым для описания адсорбции газов, паров и жидкостей на микропористых адсорбентах представляется метод Гуггингейма [35], согласно которому влиянием внешней поверхности можно пренебречь, что позволяет избежать ошибок, которые свойственны методу Гиббса и связаны с определением искривлённой поверхности для нанопористых адсорбентов.

Наиболее распространен подход Гуггингейма, связанный с операционным определением адсорбции, согласно которому ее величина оценивается по кажущемуся изменению массы навески на адсорбционных весах без поправки на плавучесть. Однако в измерениях адсорбции весовым методом при высоких давлениях или низких температурах поправка на плавучесть достигает заметных величин, которыми нельзя пренебрегать. Исходя из этого факта, можно заключить, что определение экстенсивных параметров в термодинамике адсорбции по Гуггингейму, как и в обобщенном методе Гиббса, не согласуется с наиболее распространенными экспериментальными методами измерений адсорбции.

Следующим шагом в развитии подходов к описанию термодинамики адсорбции стал подход Бакаева, который предложил переход от абстрактного представления адсорбционной системы к реальной, хотя и с некоторыми приближениями, а также применение метода замены переменных для перехода к общим уравнениям термодинамики от величин экстенсивных параметров, измеряемых в эксперименте [36]. Согласно подходу Бакаева значения параметров термодинамики адсорбции получают из общих уравнений, записанных для конкретной адсорбционной системы, путем замены на переменные, рассчитанные с помощью уравнений, применяемых в обработке данных первичных измерений. Метод замены переменных представляется наиболее строгим подходом к термодинамике адсорбции и может использоваться для описания адсорбционных процессов в области высоких давлений.

Следует остановиться подробнее на необходимости учета неинертности адсорбента для определения термодинамических функций процесса адсорбции, особенно в области высоких давлений. Например, как было показано в [37], деформация адсорбента может быть причиной меньшего значения теплоты адсорбции по сравнению со значением теплоты конденсации адсорбтива при температуре эксперимента.

Кроме того, как было показано, в [38], рисунок 1.1, между термодинамическими функциями процесса адсорбции, в частности, теплотой адсорбции и деформацией адсорбента существует корреляционная зависимость, которая свидетельствуют о вероятности перестройки структуры адсорбата в порах и образования молекулярных ассоциатов.

Таким образом, учет деформации адсорбента в термодинамическом описании адсорбционных систем крайне важен для корректного описания адсорбционных процессов, что объясняет исследовательский интерес к этому явлению на протяжении длительного времени.

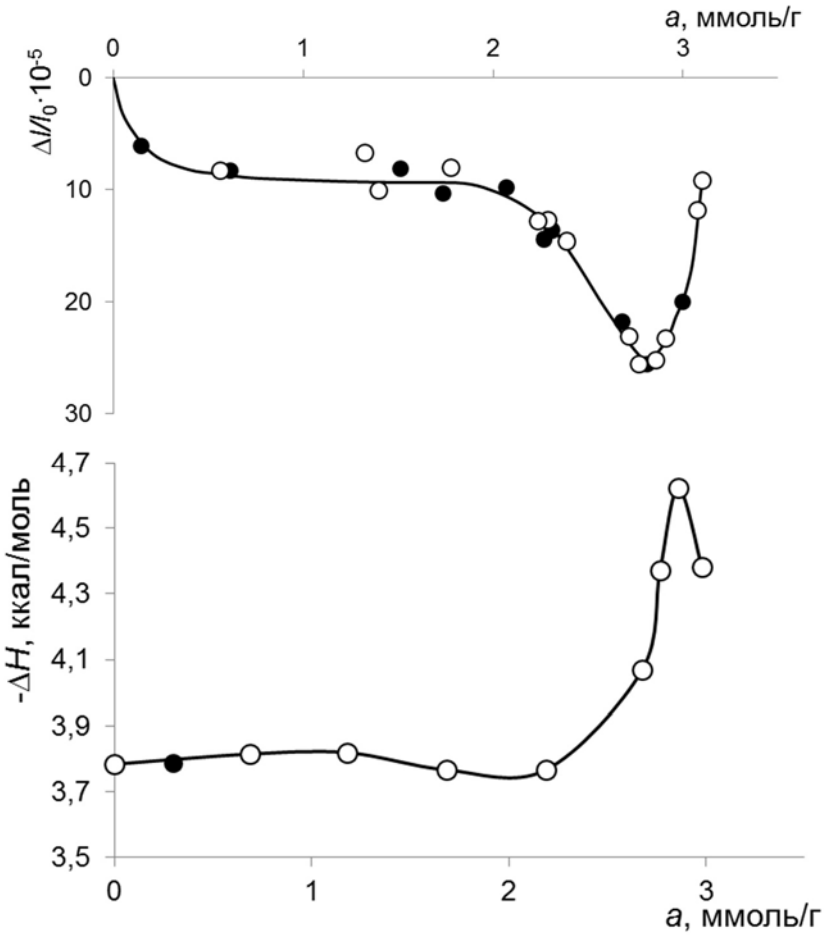


Рисунок 1.1 – Изостерическая теплота адсорбции криптона на цеолите NaX (1) и относительное изменение длины гранулы цеолита NaX (2) при адсорбции криптона. [38]

Термодинамический анализ проблемы инертности адсорбентов был проведен в работах [34, 39], авторы которых рассматривали термодинамику адсорбционных систем в области давлений до давления насыщенного пара для двух крайних случаев: неинертных непористых или макропористых адсорбентов, и для микропористых адсорбентов. Было показано, что в случае макропористых неинертных адсорбентов, когда термодинамические переменные: энергию конденсированной фазы E^s, свободную энергию Гельмгольца F^s и свободную энергию Гиббса G^s поверхности раздела для поверхностного слоя, можно интерпретировать как функции свойств адсорбированных молекул, уравнение термодинамики адсорбции сводится к изотерме адсорбции Гиббса:

$$A\mathrm{d}\pi = n_1\mathrm{d}\mu_1 \quad (\text{при } T = \text{const}) \qquad (1.3)$$

где A – внешняя поверхность адсорбента, π – поверхностное давление, n_1 – количество молей адсорбата; μ_1 – химический потенциал адсорбата.

Для микропористых адсорбентов определение инертности адсорбента не выполняется, а уравнение термодинамики адсорбции сводится к уравнению Гиббса – Дюгема:

$$n_a d\mu_a + n_1 d\mu_1 = 0 \quad (\text{при } T = \text{const}) \tag{1.4}$$

где n_a, n_1 – количество молей адсорбента и адсорбата, соответственно; μ_a, μ_1 – химический потенциал адсорбента и адсорбата, соответственно.

Таким образом, важным выводом работ [34, 39] является создание единого подхода к описанию термодинамики адсорбции для непористых и микропористых адсорбентов. Авторы отмечают, что описанные два крайних случая: термодинамика растворов применительно к инертным адсорбентам и термодинамика адсорбции для микропористых инертных адсорбентов являются частями общей термодинамической трактовки адсорбции. Однако из-за ограниченности областью малых заполнений метод не может быть применен для описания реальных адсорбционных процессов, большинство из которых происходят при высоких давлениях.

Березин Г. И. и Козлов А.А. [40] при рассмотрении термодинамики деформации адсорбента в процессе адсорбции ввели понятия обобщенной силы Π, представляющей собой сумму внутреннего и внешнего давления, действующих на каркас адсорбента (в описываемом в работе случае – цеолита) в процессе адсорбции. Для описания элементарной ячейки цеолита предложена модель ящика с плоскопараллельными стенками объемом W_0, расстояние между стенками которого выбрано таким образом, чтобы молекулярное поле внутри ящика в присутствии n молей адсорбированного вещества соответствовало усредненному молекулярному полю в реальном кристалле цеолита. Система представлена в виде идеального поршня, для перемещения которого с уменьшением объема на бесконечно малую величину dW_0 необходимо приложить силу P. В результате в системе выделяется тепло δQ. На основе этой модели авторами предложено уравнение (1.5), которое при

условии независимости теплоты адсорбции от величины адсорбции, т.е. для непористых материалов, переходит в уравнение для поверхностного давления адсорбционного нелокализованного слоя, полученного Бангамом [41].

$$\Pi = \frac{\theta}{b}\left(\bar{Q}_{\mathrm{m}} - \frac{1}{\theta}\int_0^{\theta} \bar{Q}_{\mathrm{m}}\,\mathrm{d}\theta + \frac{RT}{\theta}\int_0^{p} \frac{\theta}{p}\,\mathrm{d}p \right) \qquad (1.5)$$

где p – давление адсорбата в газовой фазе, находящегося в равновесии с n молями вещества, заполняющего пространство W_0 кристалла цеолита; $\bar{Q}_{\mathrm{m}}$ – дифференциальная теплота адсорбции; $\theta = n/n_{\mathrm{m}}$ – степень заполнения пространства W_0 кристалла цеолита адсорбатом.

Связь обобщенной силы с относительной линейной деформацией адсорбента описывается как:

$$\Pi = E\,\Delta l/l_0\,, \qquad (1.6)$$

где E – модуль Юнга системы адсорбент – адсорбат.

Авторы рассчитали величины обобщенного давления для экспериментальной системы цеолит NaX – ксенон при 180 K и сравнили с экспериментальными данными. Было показано, что с помощью предложенных в работе уравнений по известным изотермам и значениям теплоты адсорбции вещества можно рассчитать давление, действующее на адсорбционную систему, и предсказать характер изменения адсорбционной деформации для кристаллического адсорбента, а также его температурную зависимость. Однако данный подход рассматривает только деформацию расширения, что, в принципе, неверно, и может быть применен для отдельных случаев описания только в узком интервале температур и давлений.

Обсуждаемые подходы имеют физический смысл при описании термодинамических функций для докритического состояния адсорбтива, но ограничивает их использование для прогнозирования адсорбционных процессов в области высоких давлений и сверхкритических температур, что характерно для режимов эксплуатации ЭНАС.

Наиболее полный и строгий подход к описанию термодинамики процесса адсорбции с учетом деформации адсорбента, стимулированной адсорбцией и температурой, предложен Бакаевым В. А. [36, 42]. Как отмечалось выше, для определения термодинамической адсорбционной системы он опирался на формулировку Гуггингейма, а в выводе основных уравнений использовал методы замены переменных и определителей Якоби. Бакаевым предложено описание всех термодинамических функций процесса адсорбции, но наиболее значимым является формула для расчета теплоты адсорбции, которая отражает характер межмолекулярных взаимодействий и энергетику адсорбционного процесса. Существуют различные определения теплот адсорбции, однако для задач изучения адсорбционных равновесий наиболее важными являются равновесные теплоты, получаемые из равновесных экспериментальных данных по уравнению фазового равновесия типа Клаузиуса-Клапейрона.

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции определяется как разность между мольной энтальпией равновесного газа h_g и дифференциальной мольной изостерической энтальпией системы «адсорбент – адсорбат» $(\partial H_1/\partial a)_T$ [26, 32].

$$q_{st} = h_g - (\partial H_1/\partial a)_T \qquad (1.7)$$

Для широкой области изменения термодинамических параметров, когда необходим учет неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента, выражение для дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции как полного содержания, определяемое по методу Бакаева имеет вид (1.8)

$$q_{ST} = -Rz\left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_a\left(1 - \left(\frac{\partial v(a)}{\partial a}\right)_T / v_g\right) - \left(\frac{\partial p}{\partial a}\right)_T\left(v(a) - T\left(\frac{\partial v(T)}{\partial T}\right)_a\right) \qquad (1.8)$$

где $z = pv_g/RT$ - коэффициент сжимаемости газовой фазы при давлении p, температуре T, удельном объеме газовой фазы v_g; R – универсальная газовая постоянная; $v(a,T) = V_1(a,T)/m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы «адсорбент-адсорбат» (m_0 – масса регенерированного

адсорбента); a - адсорбция, определяемая как полное содержание вещества в поле микропористого адсорбента.

Из (1.8) следует, что теплота адсорбции зависит не только от наклона изостеры адсорбции $(\partial \ln p/\partial(1/T))_a$, но и от неидеальности газовой фазы $z(p,T)$, деформации системы (пористого материала): адсорбционной $(\partial v(a)/\partial a)_T$ и термической $(\partial v(a)/\partial T)_a$, а также от крутизны наклона изотермы $(\partial p/\partial a)_T$.

Как правило, наибольшее влияние на величину теплоты адсорбции оказывает неидеальность газовой фазы $z(p,T)$ и крутизна изотермы адсорбции $(\partial p/\partial a)_T$. В зависимости от свойств адсорбата суммарный вклад от указанных параметров может достигать 80% [43]. Согласно данным работ [43, 44] вклад от адсорбционной деформации $(\partial v(a)/\partial a)_T$ в теплоту адсорбции для жестких углеродных адсорбентов обычно не превышает 10%. Вклад от термической деформации адсорбента $(\partial v/\partial T)_a$ в исследуемых интервалах температур, как правило, достигает нескольких процентов за счет непропорционального влияния удельного объема адсорбционной системы $v(a) >> T\times(\partial v/\partial T)_a$.

Считая деформацию микропористого углеродного адсорбента изотропной, в первом приближении, можно оценить вклад температурной деформации адсорбента по уравнению (1.9):

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_a = 3v_0\left(\frac{\partial l(T)/l_0}{\partial T}\right)_a = \frac{3v_0}{l_0}\left(\frac{\partial l(T)}{\partial T}\right)_a = 3\pi r_0^2\alpha \;\Big|\; (\partial l(T))_a = \text{const} \qquad (1.9)$$

где $\alpha = (1/l_o)\ (\partial l(T)/\partial T)_a$ – коэффициент термического расширения адсорбента; l_o – размер образца адсорбента в направлении измерения при $a = 0$; r_o – радиус гранулы образца адсорбента.

С помощью уравнения Бакаева, в котором учтены неидеальность газовой фазы и неинертность адсорбента, были рассчитаны теплоты адсорбции диоксида углерода CO_2 на цеолите NaX [45], метана [46] и криптона [47] на микропористом углеродном адсорбенте АУК, и ксенона Xe на цеолите NaX [21]. В работе [21] приведены зависимости изостерической теплоты адсорбции ксенона Xe на цеолите NaX, рисунок 1.2. Как следует из рисунка

1.2, согласно результатам расчета по уравнению (1.8) дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции зависит от температуры, что наиболее заметно проявляется в области высоких давлений газовой фазы и температур. При этом в начальной области заполнений, т. е. при низких давлениях, различия в теплотах адсорбции при разных температурах минимальны. Теплоты адсорбции растут во всем температурном интервале до определенной величины, после чего происходит их резкое падение. Как следует из рисунка 1.2, при расчете без учета адсорбционной деформации наблюдается рост теплот адсорбции в области максимальных заполнений, наблюдаемый на кривых 5, 6 и 7, что не поддается термодинамическому объяснению.

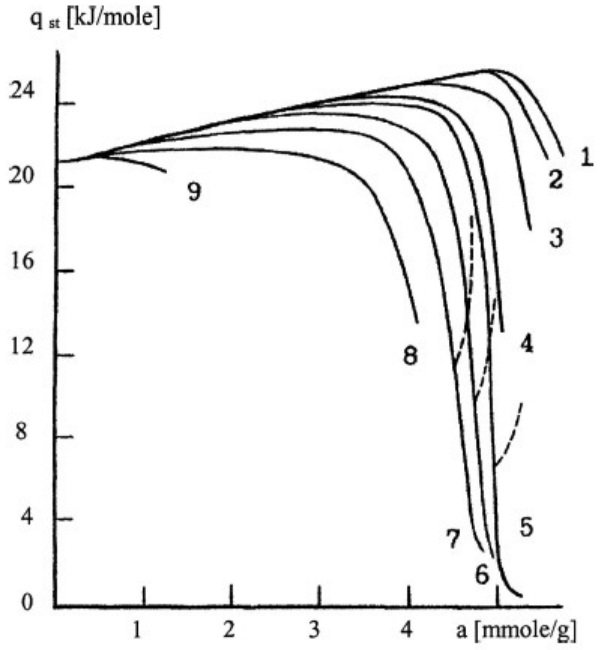


Рисунок 1.2 – Дифференциальные мольные теплоты адсорбции как функция абсолютной адсорбции ксенона Xe на цеолите NaX (сплошные линии) рассчитанные с учетом адсорбционной деформации при (1) 150, (2) 210, (3) 240, (4) 280, (5) 295, (6) 310, (7) 330, (8) 420 и (9) 600 К. (Пунктиром обозначены кривые, рассчитанные без учета адсорбционной деформации).

Данный пример наглядно показывает, что исследование адсорбционной деформации наряду с исследованием адсорбции является актуальной научной задачей. Поправка на неинертность адсорбента в теплоту адсорбции при

высоких давлениях может достигать 70 % [48]. Кроме того, из практики известно, что деформация промышленных адсорбентов при адсорбции должна учитываться при их использовании, например, в каталитических процессах, где важным параметром является долговечность катализатора, а также в очистке от примесей природного газа метана, газов в криогенной технике, в энергетике, в биохимических процессах, при очистке воды и воздуха.

При расчете равновесных теплот адсорбции по экспериментальным изостерам адсорбции различают теплоты, характеризующиеся способом определения адсорбции – теплоты избыточной адсорбции [49–51], и теплоты абсолютной адсорбции (теплоты полного содержания) [46, 47, 52, 53].

Уравнение для теплоты адсорбции (1.8) Бакаева было выведено для теплот адсорбции полного содержания. Следует отметить, что аналогичная работа – вывод основных уравнений для описания термодинамических функций процесса адсорбции, определяемых как избыточные величины, была проведена в [54]. Однако, как было отмечено выше, определение адсорбции как полного содержания, и, соответственно, термодинамических параметров состояния, является более строгим и имеет физический смысл. Поэтому для корректного описания высокоэнергетических адсорбционных систем необходимо применять именно формулу Бакаева (1.8).

Анализ термодинамических функций процесса адсорбции имеет существенное значение для понимания процесса адсорбции и представления об энергетике адсорбционного процесса, определяемой характером межмолекулярных взаимодействий «адсорбат–адсорбент» и соотношением с межмолекулярными взаимодействиями в адсорбате. При этом термодинамический анализ адсорбции должен включать эффекты, связанные с неинертностью адсорбента, т. е. деформации адсорбента, стимулированной адсорбцией и температурой, что особенно важно для прогнозирования процессов в ЭНАС, эксплуатируемых в широких интервалах температур и давлений.

1.2 Адсорбция и структура адсорбированного вещества в микропорах в широком интервале температур и давлений

Развитие адсорбционных технологий привело к новому вектору в исследованиях адсорбции веществ при высоких давлениях и сверхкритических температурах, которым до настоящего времени не уделялось большого внимания, в основном, ввиду отсутствия значимых прикладных задач. Как известно, традиционные области применения адсорбции, такие как очистка газов и жидкостей, связаны с проведением адсорбционных процессов в области термодинамических параметров, характеризующихся сравнительно низкими давлениями, не превышающие нескольких атмосфер и докритической областью температур улавливаемого (целевого) компонента.

Особенно актуальным направление адсорбции газов при высоких давлениях в широком температурном интервале оказалось для создания ЭНАС, предназначенных для аккумулирования газов, таких как метан, диоксид углерода, водород, кислород, ксенон. Задачам адсорбционного аккумулирования природного газа в широкой области параметров адсорбционного равновесия посвящены обзоры [18, 55–56], водорода – [57, 58]. Анализ экспериментальных и теоретических исследований по аккумулированию диоксида углерода в газоносных пластах для повышения нефте- и газоотдачи приведен в работе [59]. Данные изучения процессов утилизации диоксида углерода путем закачки в углеродные пласты до давлений 20 МПа представлены в [60]. Адсорбционные процессы и пористые материалы, применяемые в процессах для разделения ксенона и криптона, обсуждаются в [61–62].

Результаты многочисленных работ показали, что успешному решению задачи создания высокоэнергетических адсорбционных систем и процессов препятствует ряд научно-технических проблем, связанных с недостаточным пониманием структуры и свойств адсорбированного вещества и их изменением с заполнением микропор, что приводит к низкой точности

описания адсорбции в широких интервалах температур и давлений при использовании существующих подходов. Несмотря на сравнительно продолжительную историю развития этого направления, фундаментальные принципы построения высокоэнергетических адсорбционных систем не разработаны в полном объеме. Появляются публикации, в которых описание и интерпретация интересных и новых результатов исследований сопровождается выводами, которые не имеют методический и универсальный характер или противоречат основным принципам ЭНАС. Например, в работе [63] отмечалось, что количество аккумулированного метана при давлении 3,5 МПа и температуре окружающей среды прямо пропорционально удельной поверхности адсорбента по БЭТ. В то же время широко известно, что увеличение поверхности по БЭТ в микропористых адсорбентах является индикатором развития пористости, связанной с увеличением ширин микропор, что, в свою очередь, после превышения определенных величин поверхности приводит к падению характеристической энергии адсорбции и, соответственно, снижению величины адсорбции. Другими словами, на зависимости количества аккумулируемого газа от удельной поверхности адсорбента в определенных термодинамических условиях должен наблюдаться максимум.

Работы в области высокоэнергетических адсорбционных систем ведутся по разным направлениям, начиная от численного моделирования адсорбционных процессов на уровне межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, заканчивая масштабированными опытными адсорбционными установками [64–65]. При этом важно установить специфические характеристики ЭНАС и происходящих в них процессов.

Адсорбция энергетически важных газов в пористых материалах в широких интервалах температур и давлений требует более детального изучения. Первые работы в этой области связаны с экспериментальными исследованиями и описанием оборудования для их проведения. Наиболее

известной является работа Бриттона и Мак-Бена 1930 года, посвященная экспериментальному изучению адсорбции азота, оксида азота и этилена на древесном угле при давлениях до 6 МПа [66]. Результаты работы состояли в установлении факта увеличения адсорбции с ростом давления и обратимости изотерм адсорбции.

Развитие экспериментальных исследований и построение фундаментальных основ направления адсорбции при высоких давлениях началось во второй половине 20 века советскими и американскими исследователями: Жуковым, Фомкиным, Меноном, Файнднеггом и Васильевым [67–71]. Наибольшее внимание уделялось исследованию микропористых адсорбентов, активных углей и молекулярных сит, что было обусловлено высоким потенциалом их применения. Научные работы имели поисковый характер по выявлению новых эффектов, формировались основы теоретических подходов к описанию адсорбционных равновесий, расчету термодинамических состояний. Рассмотрение адсорбционных систем, работающих при высоких давлениях, как отдельного нового направления в исследованиях поверхностных явлений не осуществлялось.

Наиболее важные выводы об особенностях адсорбционных эффектах в широкой области давлений и температур были сделаны в [54]. Для различных адсорбтивов на цеолите NaX и микропористом углеродном адсорбенте ПАУ-10 было показано, что изостеры адсорбции в координатах $\ln p = f(1/T)$ при a = const линейны в широком интервале изменения термодинамических параметров, при чем их наклон не меняется при переходе через критическую температуру. Позднее линейность изостер была доказана в экспериментальных исследованиях, результаты которых описаны в работах [72, 73]. При объяснении полученных данных авторы указывали на тот факт, что вещество, адсорбированное в микропорах, находится в условиях, качественно отличных от случая адсорбции на открытых поверхностях. Отличие состоит в том, что адсорбат в микропорах находится в адсорбционном поле, создаваемом адсорбентом, молекулы адсорбата при этом

могут взаимодействовать между собой в поле адсорбционных сил. В противоположность этому, адсорбат на открытой поверхности находится в поле, созданном как адсорбентом, так и равновесной объемной фазой (адсорбтивом). Поэтому естественно считать, что состояние адсорбированных молекул в микропорах зависит не от агрегатного состояния объемной фазы, а только от химического потенциала адсорбента. Отсюда следует, что, если принять химический потенциал за независимую переменную, то изотерма адсорбции должна быть единой при адсорбции в микропорах ненасыщенного пара, насыщенного пара, газа (выше его критической температуры), жидкости, находящейся под давлением своего насыщенного пара, и жидкости под избыточным гидростатическим давлением. Экспериментальным доказательством этих выводов послужили результаты измерения адсорбции в микропорах паров и жидкостей, находящихся под высоким гидростатическим давлением, которые были опубликованы в работе [54] и приведены на рисунке 1.3. Изостеры адсорбции для тех же адсорбционных систем представлены на рисунке 1.4. Из анализа рисунка следует, что изостеры остаются линейными независимо от агрегатного состояния равновесной фазы: пар или жидкость. Таким образом, данные, представленные на рисунках 1.3 и 1.4, подтверждают вывод о единстве с точки зрения термодинамики явлений адсорбции пара, газа и жидкости в микропорах.

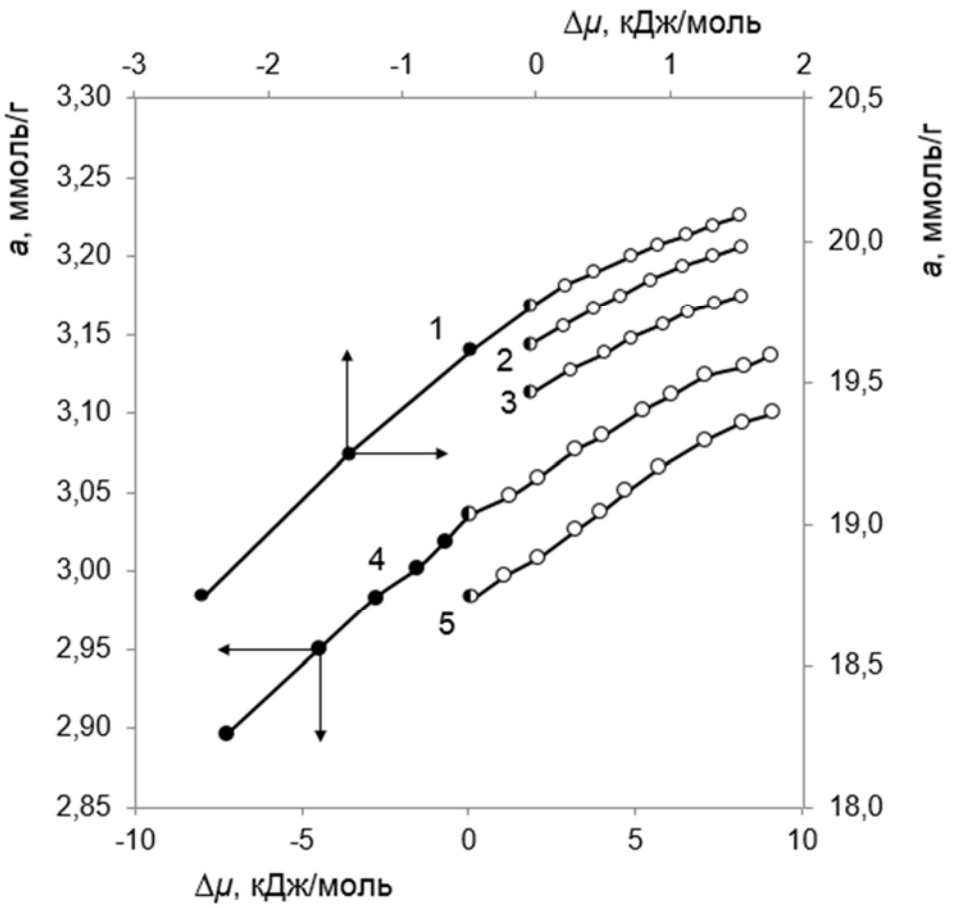


Рисунок 1.3 – Изотермы адсорбции воды и бензола на цеолите NaX. Адсорбция воды исследовалась при температурах, K: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323; бензола при температурах, K: 4 – 303, 5 – 323. ● – адсорбция пара; ◍ – адсорбция жидкости на линии насыщения; ○ – адсорбция жидкости при высоких давлениях.

Коэффициенты сжимаемости адсорбатов по абсолютной величине много меньше сжимаемости соответствующей жидкости. Это можно объяснить тем, что адсорбционное поле эквивалентно высокому гидростатическому давлению. Особенно интересны данные для адсорбированной воды. Как известно, температурная зависимость жидкой воды на линии давления насыщенного пара аномальна. Сжимаемость воды с ростом температуры от 0 до 4 °C уменьшается, что объясняется разрушением рыхлой льдоподобной структуры воды. Однако температурная зависимость сжимаемости адсорбированной воды подобна той, что наблюдается для любой "нормальной" жидкости. Таким образом, важным выводом работы [54] для построения высокоэнергетических адсорбционных систем является вывод о

том, что адсорбированное вещество в микропорах можно рассматривать как флюид, который находится в особом состоянии.

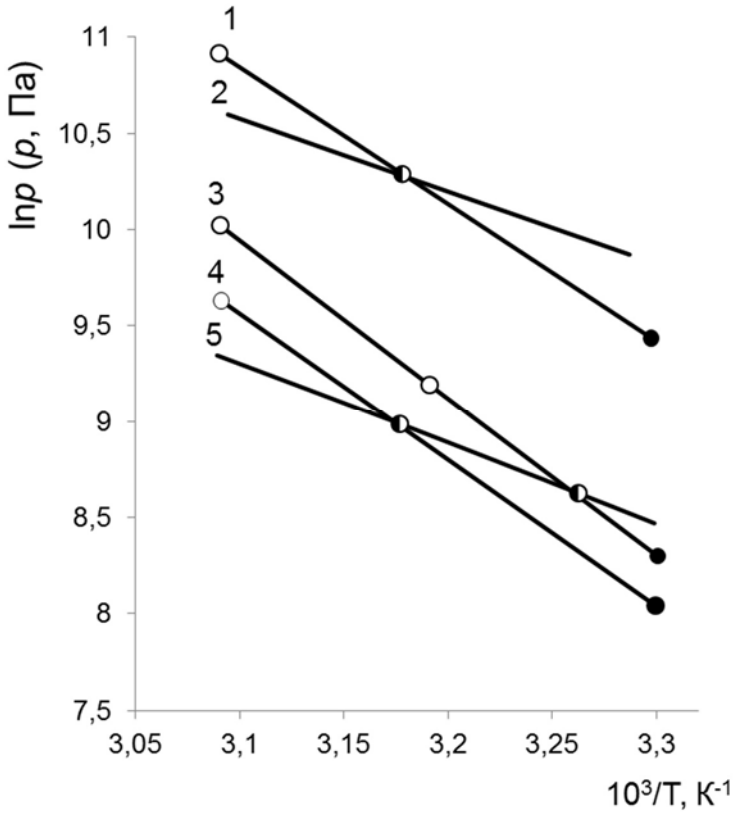


Рисунок 1.4 – Изостеры адсорбции бензола и воды на цеолите NaX. Адсорбция, ммоль/г: 1 – 3,05 (бензол); 2 – $\ln p_S = f\,(1000/T)$ (бензол); 3 – 19,9 (вода); 4 – 19,7 (вода); 5 – $\ln p_S = f\,(1000/T)$ (вода). Построено по данным [54].

Этот фундаментальный вывод об особом состоянии предполагает, что адсорбат в микропорах имеет особую структуру, которая должна учитываться при построении эффективных адсорбционных процессов на основе высокоэнергетических адсорбционных систем. Среди немногочисленных экспериментальных методов изучения структуры адсорбатов в микропорах можно отметить метод аннигиляции позитронов [74], который позволяет определять пустоты размером вплоть до 1 A^3, но только в микропорах с заведомо известными структурными параметрами. Например, можно определить наиболее вероятное положение молекул адсорбата в цеолитах и качественно оценить его структуру [75]. Качественный и количественный анализ изменения энергетических характеристик адсорбционных систем в

зависимости от объема заполнения микропористого пространства возможен также при использовании метода ЯМР [76]. Однако эти исследования, как правило, позволяют оценить усредненные диффузионные характеристики молекул адсорбата в микропорах, которые недостаточны для полного представления о структуре адсорбированного вещества.

В данном направлении можно выделить работы, связанные с экспериментальным определением плотности адсорбированного вещества на линии давления насыщенного пара, например [77]. Несмотря на то, что результаты этих исследований не дают возможности определить структуру адсорбированного вещества, тем не менее, появляется возможность сравнить плотность адсорбата с плотностью жидкости, и тем самым подтвердить или опровергнуть суждение об особом состоянии вещества в микропорах. В [54] было обнаружено, что на линии насыщения плотность адсорбата может существенно отличаться от плотности жидкости, и лишь при температурах, близких к $0{,}8T_{CR}$, плотности адсорбата и адсорбтива близки по величине.

Однако результаты были получены для отдельных адсорбционных систем и их недостаточно для установления общих представлений о состоянии адсорбированного вещества в микропорах. Кроме того, численно равные плотности адсорбата и адсорбтива не дают основания делать выводы о эквивалентности структур адсорбированной и свободной жидкой фазы.

В настоящее время наиболее эффективными представляются методы компьютерного моделирования, включая метод молекулярной динамики, Монте-Карло для большого канонического ансамбля [78] и метод теории функционала плотности [79], которые позволяют получить количественную информацию о состоянии адсорбата в микропорах.

При исследовании структуры адсорбата в микропорах МУА численными методами обычно рассматривается конфигурация щелевидных пор, как наиболее простая модель, которая имеет при этом реальное физическое обоснование. Действительно, если представить исходный углеродный материал, из которого синтезируется адсорбент в виде большого

массива графитоподобных нанокристаллитов, то в процессе активации происходит последовательное выгорание (удаление) плоских углеродных слоев (например, графита), что и приводит к образованию пористости. Варьируя способы и режимы активации, возможно получение пор различной ширины и, следовательно, различной адсорбционной активности материала. Первыми работами, посвященными исследованию адсорбции метана в щелевидных порах, образованных плоскими гексагональными слоями углерода, являются работы Тана [80]. В результате использования методов Монте-Карло и нелокальную теорию функционала плотности, было показано, что для каждой температуры, при которой происходит адсорбция метана, имеется оптимальная ширина пор, обеспечивающая максимальную избыточную адсорбцию. Было обнаружено, что при температуре ~ 273 K оптимальная для адсорбции метана ширина пор находится в пределах от 1,22 до 1,64 нм. Согласно данным работы [80] при температурах 298–303 K в области давлений 3–4 МПа плотность метана в микропорах варьируется в пределах от 250 до 270 кг/м^3.

В работе Анучина [81] представлены результаты численного моделирования плотности метана в модельных щелевидных микропорах шириной от 0,6 до 1,7 нм при температуре 273 К и давлениях до 7 МПа. Было показано, что наиболее плотное состояние метана в указанных условиях достигается в порах шириной 1…1,2 нм, которые разделены одной графеновой стенкой, рисунок 1.5. Флуктуации плотности адсорбата при увеличении ширины поры связаны с укладкой целого числа молекул в поре. При давлении 7 МПа и температуре 273 К плотность метана в порах с эффективной шириной около 0,7–0,8 нм (ширина с учетом радиуса атома углерода 1,0…1,1 нм) достигает 370 кг/м^3, что всего на 15% ниже плотности жидкого метана, составляющей 420 кг/м^3 при температуре кипения [82].

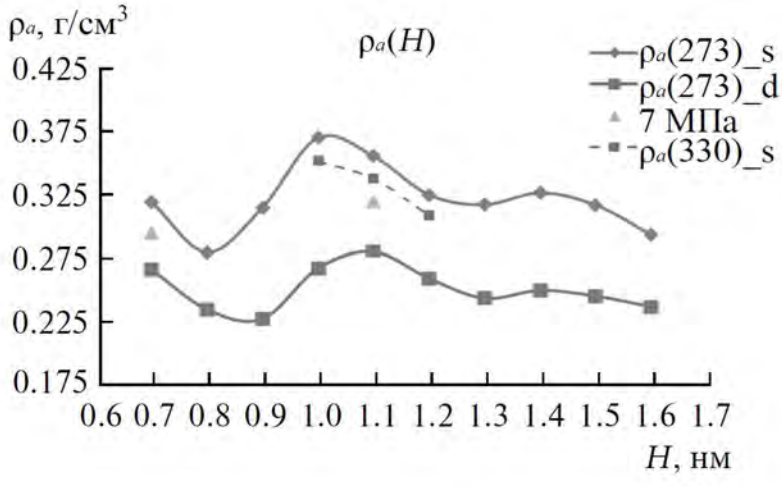


Рисунок 1.5 – Зависимость плотности метана в щелевидных порах со стенками из одного [ρ_a(273)_s], [ρ_a(330)_s] и двух [ρ_a(273)_d] слоев графена при температуре 273 (сплошные линии) и 330 (пунктирная линия) K от их ширины [81]. Символ-треугольник – плотность метана при 7 МПа и 273 K.

В [83] методом Монте-Карло были проведены расчеты изостерических теплот адсорбции метана в модельных порах различной ширины при давлениях от 0,1 до 10 МПа и температуре 303 K в рамках модели щелевидных пор с дефектами структуры [84]. В работе определена зависимость теплоты адсорбции метана от ширины поры $q_{st} = f(H_{eff})$, рисунок 1.6. Показано, что теплоты адсорбции достигают максимальных величин при значениях ширины поры, равных 0,7 и 1,1 нм, что соответствует наиболее плотному заполнению пор молекулами метана. Таким образом, по характеру и величине зависимости теплоты адсорбции от размера поры можно судить об эффективности аккумулирования газа в адсорбционных системах с тем или иным адсорбентом для газовой энергетики.

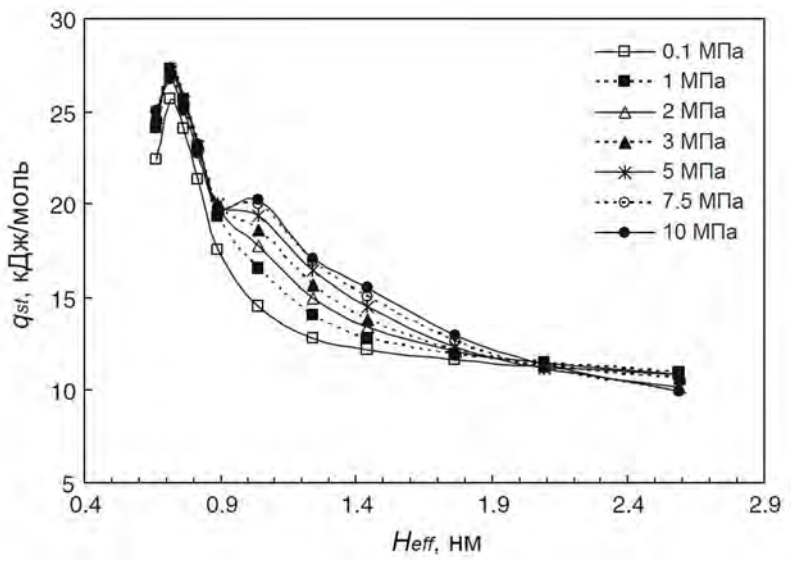
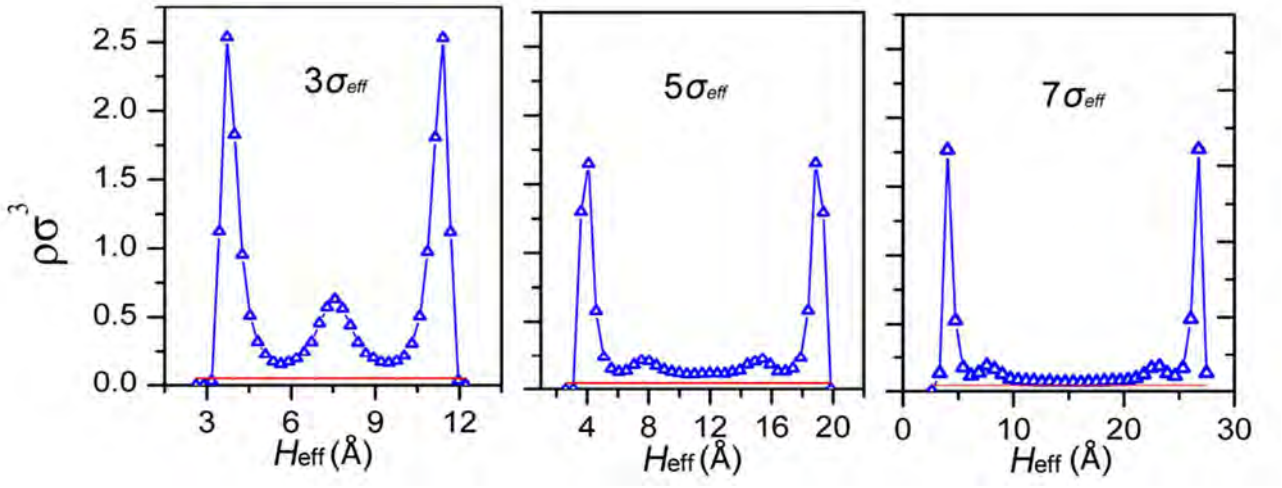


Рисунок 1.6 – Зависимости изостерической теплоты q_{st} адсорбции метана в щелевидных порах от их эффективной ширины H_{eff} при температуре 303 К и давлениях 0,1-10 МПа [83].

Существенный вклад в исследования адсорбции методами численного моделирования внесла работа Танаки [85], в которой были установлены критерии оптимальной геометрии щелевидных микропор углеродных материалов для эффективного аккумулирования газов. С помощью теории функционала плотности были определены изотермы адсорбции метана в порах различной ширины от 0,381 до 3,81 нм. Расчеты показали, что максимальная плотность адсорбата в порах зависит от количества молекулярных слоев, а флуктуации плотности связаны с отличием количества расчетных слоев молекул в поре от целочисленного. Например, при ширине поры, равной 1,14 нм, в поре может сформироваться два слоя молекул метана, что и обеспечит достижение максимальной величину адсорбции. Было также обнаружено, что адсорбция в щелевидных микропорах шириной более 2,292 нм достигает тех же значений, что и на открытой поверхности графита.

Для достижения наиболее плотного состояния адсорбата в порах необходимо, чтобы расстояние между стенками поры и молекулами соответствовало минимуму потенциала взаимодействия Леннард-Джонса «адсорбент-адсорбат» [86]. Из чего следует вывод, что наибольшей адсорбционной активностью обладают адсорбенты с размером пор, равным

нескольким целым диаметрам молекул метана. На рисунке 1.7 представлены профили плотности молекул метана в щелевидных порах различной ширины при 3,5 МПа, полученные в результате расчетов методом Монте-Карло.



а *б* *в*

Рисунок 1.7 – Профили «эффективной плотности молекул метана $\rho\sigma^3$» в щелевидных микропорах H_{eff} (*а* – 8 Å, *б* – 18 Å, *в* – 26 Å) при 3.5 МПа, рассчитанные методом Монте-Карло [86].

Из рисунка 1.7 следует, что при увеличении эффективной ширины поры от 0,8 до 2,6 нм, плотность адсорбата в первых адсорбционных слоях снижается на 20–25%, а формирования адсорбционных слоев в центральной части поры вообще не происходит. Аналогичные результаты были получены в работе [87].

В [88] при использовании потенциала Леннард-Джонса «адсорбент-адсорбат» для исследования адсорбции в МОКП было обнаружено, что в наиболее плотной упаковке молекулы метана находятся на расстоянии 0,36 нм от стенки поры. Дальнейшее отдаление молекул от стенок приводит к резкому снижению энергии взаимодействия в системе «адсорбент-адсорбат», величины которой недостаточно для формирования второго адсорбционного слоя, и, как следствие, локальная плотность адсорбата снижается вплоть до величин, типичных для газовой фазы.

Значительный интерес представляют работы по численному моделированию адсорбции метана в массивах углеродных нанотрубок, в

которых была проведена оптимизация их диаметра и взаимного расположения (параметров упаковки) [85, 89–90]. Особенностью таких работ является геометрия пор, отличная от характерной для МУА: цилиндрические полости внутри нанотрубок и межтрубное пространство, имеющее форму ромбовидного параллелепипеда. Показано, что молекулы метана сорбируются преимущественно в один слой. Только при повышении давления выше 20 бар в трубках диаметром от 1,628 нм начинает формироваться многослойная структура адсорбата. В [91] представлены результаты аналогичных исследований адсорбционного аккумулирования водорода с применением численного метода Монте-Карло. На основании полученных данных авторы пришли к общему выводу о том, что гравиметрическая избыточная адсорбция возрастает с увеличением диаметра нанотрубок, если учитывать адсорбцию только внутри нанотрубок. При этом во всех упомянутых работах отмечается превосходящий вклад адсорбции на внешней стороне нанотрубок (для изолированных нанотрубок искусственно размещенных в массив) в суммарную адсорбционную емкость, однако при комнатных температурах использование массивов нанотрубок не имеет существенной выгоды в адсорбционной способности материала относительно МУА.

В [20] проведен анализ плотности метана, которая может быть достигнута при насыщении модельных щелевидных микропор углеродного адсорбента, в сравнении с плотностью жидкого и твердого метана, рисунок 1.8. Показано, что плотности твердой и жидкой фаз объемного метана постепенно уменьшаются при повышении температуры. Напротив, при температуре около 156 K плотность адсорбированного метана достигает максимального значения, которая ниже критической и значительно превышает плотность объемной жидкости: в порах шириной 0,7 нм – максимально в 1,8 раза, а в порах шириной 1,2 нм – в 1,5 раза. Вблизи критической температуры плотность адсорбированного метана в 2–2,5 раза превышает критическое значение, и приближается к нему только при температурах выше 300 K. На основании этих данных авторы предполагают наличие особого

«квазипарового» состояния сверхкритического газа в микропорах, объясняющегося наличием глубокого поля потенциала взаимодействия.

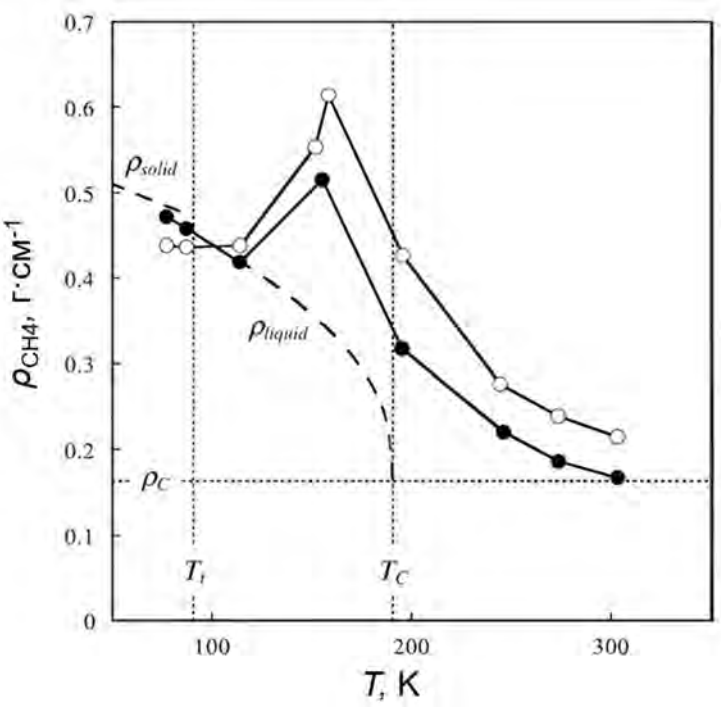


Рисунок 1.8 – Температурная зависимость плотности твердого, жидкого, вещества и адсорбированного в модельных щелевидных углеродных нанопорах метана. Поры шириной: ○ – 0,7 нм; ● – 1,1 нм [20]. Тройная точка T_t, критическая температура T_C (190,5K) и критическая плотность ρ_C объемного метана показаны пунктирными линиями.

Таким образом, важным выводом из результатов приведенных исследований является предположение об особом состоянии адсорбата в микропорах, характеризующимся плотностью и распределением в поре, которые отличаются от плотности и структуры жидкости, пара или сверхкритического флюида, что обусловлено действием поля адсорбционных сил, которое, в свою очередь, зависит от как от структурных свойств поры, так и от всей пористой структуры адсорбента. Очевидно, что разработка адсорбционных процессов на основе ЭНАС требует учета как пористой структуры адсорбента, включая форму и размеры микропор, так и структуры адсорбата в микропорах.

1.3 Деформация нанопористых адсорбентов, стимулированная адсорбцией

Как было показано выше, помимо термодинамических параметров, состояние адсорбата в твердом теле определяется множеством факторов, включая пористость и химический состав поверхности твердого тела, а также упругопластические свойства самого твердого тела.

В последние десятилетия в области исследования деформации нанопористых материалов наблюдается значительный прогресс, обусловленный разработкой новых и совершенствованием существующих методов экспериментального исследования и численного моделирования. Весьма подробно вопросы исследования адсорбционно стимулированной деформации нанопористых материалов освящены в обзорах [92–93]. Возросший интерес к деформации пористых тел обусловлен необходимостью решения ряда актуальных прикладных задач. В геологии это связано с оценкой рисков разрушения угольных и сланцевых пластов при добыче газа, вызванных их набуханием [94]. В области газовой энергетики и химической технологии изучение деформации критически важно для разработки ЭНАС – высокоэффективных систем аккумулирования газов (метана [8] и водорода [58]), а также для оптимизации процессов адсорбционного разделения газовых смесей. Однако до настоящего времени деформационные исследования проводились фрагментарно для отдельных систем. При этом отсутствие строгих методик подготовки адсорбентов и проведения эксперимента приводят к заметным различиям не только в величинах деформации, но и в характере деформационных зависимостей. Следует отметить недостаточность объема экспериментальных данных о деформации нанопористых материалов, особенно в области высоких давлений и широких интервалах температур, а также отсутствие теорий, объясняющих общие закономерности деформации микропористых материалов. В связи с этим важно рассмотреть вопросы исследования и описания деформации микропористых адсорбентов,

стимулированной адсорбцией различных веществ, которые могут послужить основой для создания высокоэнергетических адсорбционных систем.

История развития методов экспериментального исследования явления адсорбционной деформации пористых материалов берет начало с 20-х годов XX века. В это время стало известно, что структурные свойства материалов, особенно пористых, могут меняться под действием сил, вызванных адсорбцией. В частности, с ускорением темпов строительства, особенно в США, появилась необходимость в представлениях о влиянии влаги на функциональные свойства строительных материалов. Для устранения пробелов в этой области знаний, в 1927 году МакБейн и Фергюсон [95] провели серию измерений с использованием гравиметрической установки и получили изотермы адсорбции воды на песчанике, известняке, цементе и других строительных материалах. На основе анализа изотерм было высказано предположение о том, что причиной деформации, а именно набухания, материалов является адсорбция воды. Однако этот вывод не был подтвержден прямыми экспериментальными измерениями.

Впервые измерение адсорбционно-стимулированной деформации пористого угля при адсорбции двуокиси углерода вблизи комнатных температур было проведено Миханом [96]. Он наблюдал монотонное расширение образцов угля при адсорбции диоксида углерода и описывал деформационные кривые, полученные при разных температурах, с помощью простых аналитических функций, но не предложил теории для описания этого явления. Михан показал, что при одном и том же давлении расширение адсорбента уменьшается с увеличением температуры. Кроме того, важным методологическим результатом работы Михана является доказательство изотропности деформации пористого угля, стимулированной адсорбцией, что позволило ему и последующим экспериментаторам перейти от объемных измерений к линейным.

Исследования в области адсорбционной деформации были продолжены Бангамом [97]. Им проведена серия экспериментов по адсорбции различных

веществ (вода, углекислый газ, бензол, спирты и т. д.) на древесном угле при разных температурах, в пределе от 273 до 303 К [97–99]. В эксперименте также наблюдали монотонное расширение образца с ростом давления.

Экспериментальные данные объяснялись следующим: адсорбция – это процесс, приводящий к уменьшению свободной поверхностной энергии твердого тела, поэтому в процессе адсорбции непористое твердое тело расширяется, а деформация всегда положительна [41]. В более поздних работах этот эффект был назван законом Бангама.

Позже Бриггс и Синха выполнили дилатометрические эксперименты при адсорбции и десорбции метана и углекислого газа на природном угле [100]. Было также обнаружено монотонное расширение образцов при адсорбции с максимальной относительной деформацией порядка 10^{-3}. Результаты работы впоследствии послужили основой для объяснения разрушения угольных пластов при добыче природного газа, также стимулировали дальнейшие исследования деформации природных углей.

В 1947 году эксперименты Хейнса и Макинтоша [101] позволили уточнить теорию Бангама. Дилатометрические исследования деформации углеродных стержней, активированных хлоридом цинка, вызванной адсорбцией различных органических паров (бутан, диметиловый эфир, этилхлорид), показали, что расширение Бангама наблюдается выше определенного давления газа, что соответствует примерно 1/3 ёмкости монослоя, рисунок 1.9. Ниже этого давления в начальной области изотермы деформации наблюдалось сжатие образцов по сравнению с исходным вакуумированным состоянием. Были измерены и проанализированы изотермы адсорбции воды и деформации одного из углеродных образцов. Обе зависимости продемонстрировали гистерезис, причем на кривой деформации он был наиболее выражен при относительной влажности в диапазоне 50–70%, что, по мнению авторов, объясняется образованием менисков в капиллярах при десорбции.

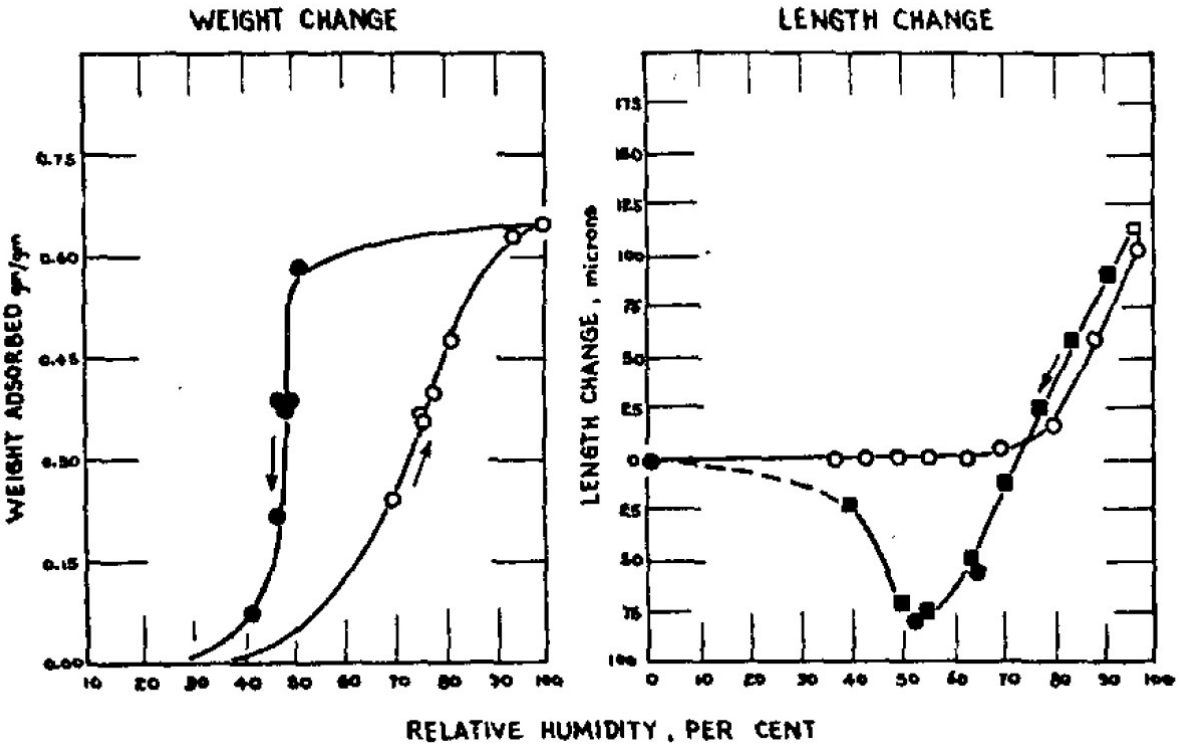


Рисунок 1.9 – Сравнение величин адсорбции [г/г] и изменения длины гранул адсорбента как функции влажности водяных паров. Изотерма адсорбции построена по данным Моррисона и Макинтоша на гранулированном активном угле, активированном хлоридом цинка при 20 °C, изменения длины определялись для образца активного угля №11 при 20 °C [101].

Начальное сжатие образцов при низких давлениях газа также было исследовано Лаханпалом и Фладом в 1957 году [102]. Они провели исследование разных адсорбатов, включая этан, н-пропан, н-бутан, 2,2-диметилпропан, н-пентан, четыреххлористый углерод и метанол на стержнях активированного угля. Авторы наблюдали начальное сжатие для каждого исследованного случая и предположили, что эффект сжатия в области малых и средних заполнений может быть объяснен возникновением мостика который соединяет противоположные стенки пор, рисунок 1.10. С увеличением адсорбции и, соответственно, давления молекулы адсорбата раздвигают стенки пор, что приводит к расширению адсорбента.

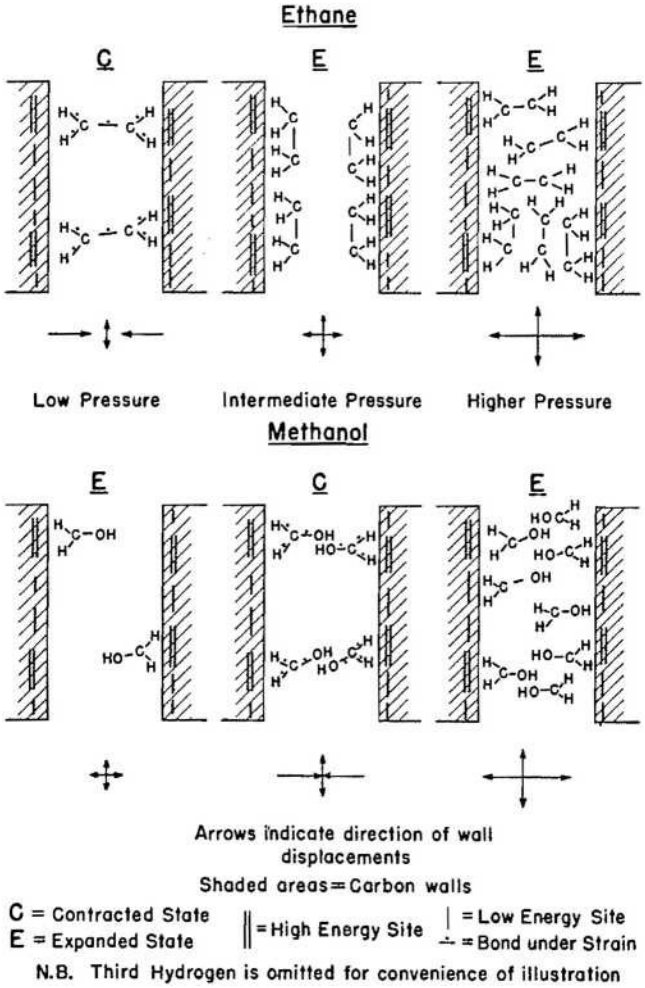
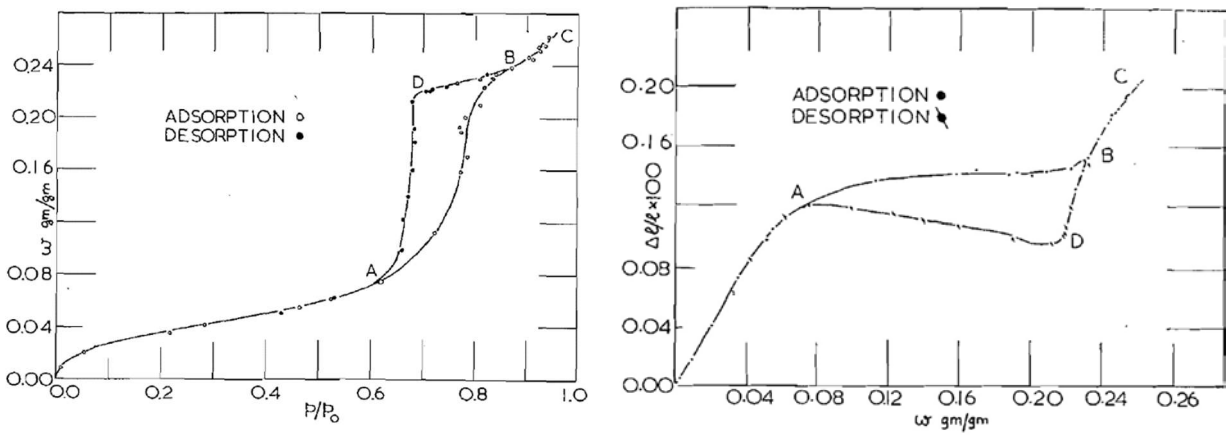


Рисунок 1.10 – Схематичное представление молекулярного моста, который вызывает сжатие микропор при низких давлениях газа [102].

В 1950-х годах, начиная с работы Амберга и Макинтоша [103], акцент в дилатометрических исследованиях адсорбционно-индуцированной деформации сместился от углеродных адсорбентов к пористым стеклам. В [103] приведены данные исследований деформации мезопористого стекла Vycor ($S_{БЭТ}$ = 107 м^2/г, радиус Кельвина 28 Å), вызванную адсорбцией водяного пара. Интерес к мезопористым материалам возник в связи с обнаружением новых деформационных эффектов в области капиллярной конденсации, рисунок 1.11.



а *б*

Рисунок 1.11 – Адсорбция (*а*) и адсорбционно-стимулированная деформация (*б*) образца стекла Vycor при адсорбции воды при 18.75 °C [103].

Приведенная изотерма деформации демонстрирует две области расширения, разделенные областью, где происходит сжатие, рисунок 1.11. Авторы предложили объяснение этих результатов, основанное на конкуренции двух факторов: снижения поверхностной энергии твердого тела при адсорбции (эффект Бангама), стремящегося расширить материал, и возникновения отрицательного капиллярного давления под вогнутыми менисками жидкости (давление Лапласа), стремящегося его сжать.

Особое внимание заслуживает работа Фолмана и Йетса [104], в которой исследовались начальные эффекты деформации жестких адсорбентов в области малых давлений. В работе проводилось исследование адсорбционно-стимулированной деформации пористого стекла при адсорбции метилхлорида CH_3Cl, диоксида серы SO_2 и фреона дифтордихлорметана CCl_2F_2 при температурах от –78 до +50 °C, а также аммиака NH_3, при температурах от 0 до 200 °C. Исследования деформации адсорбента в широком интервале температур впервые показали, что при адсорбции аммиака на пористом стекле в зависимости от температуры проявляет различные деформационные эффекты, рисунок 1.12. В зависимости от температуры эксперимента он может сжиматься или расширяться в области малых заполнений. При сравнительно низких температурах 0 и 25 °C адсорбент сначала сжимается, при этом деформация сжатия достигает максимального значения (деформационная

кривая проходит через минимум), а затем начинает расширяться, при этом с ростом температуры эффект сжатия уменьшается. При температурах 75, 100 и 150 °С адсорбент резко расширяется, затем деформация проходит через первый максимум, и адсорбент начинает сжиматься, проходит через минимум сжатия и начинает повторно расширяться. В этой области начальное расширение и первый максимум растут с увеличением температуры, при этом сжатие адсорбента становится менее выраженным. При температуре 200 °С наблюдается резкое начальное расширение с последующей короткой областью постоянства деформации, переходящей в дальнейшее расширение адсорбента. Авторы связывают первичное резкое расширение адсорбента, особенно при температуре 200 °С, при котором фактически отсутствует область сжатия, с высокой теплотой адсорбции аммиака, связанной с сильным взаимодействием между водородом и поверхностью.

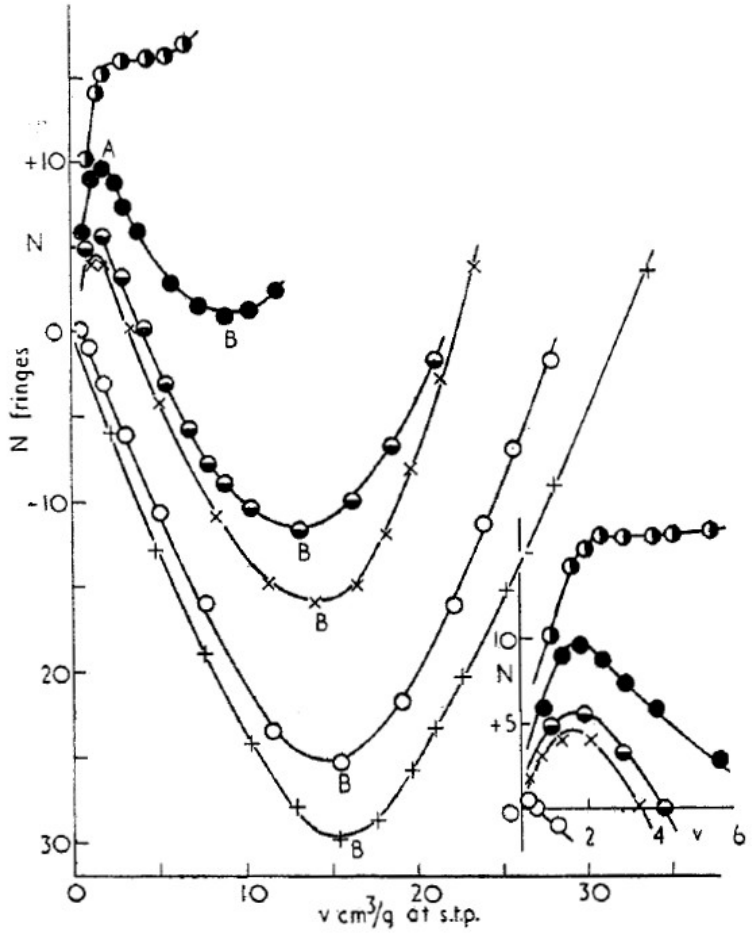


Рисунок 1.12 – Изменение длины гранул пористого стекла от адсорбции аммиака при температурах °С: 0, 25, 75, 100, 150, 200 (снизу-вверх) [104].

Позднее в работах А.Л. Пулина и В. Ю. Яковлева были получены подобные результаты при измерении деформации цеолита NaX, стимулированной адсорбцией ксенона [105] и диоксида углерода CO_2, рисунок 1.13 [22].

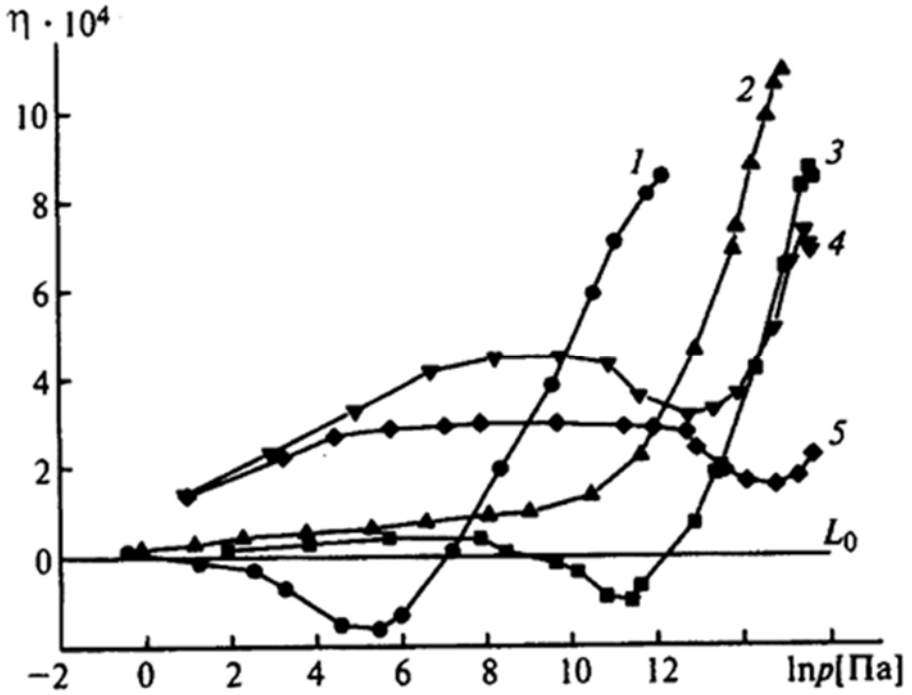
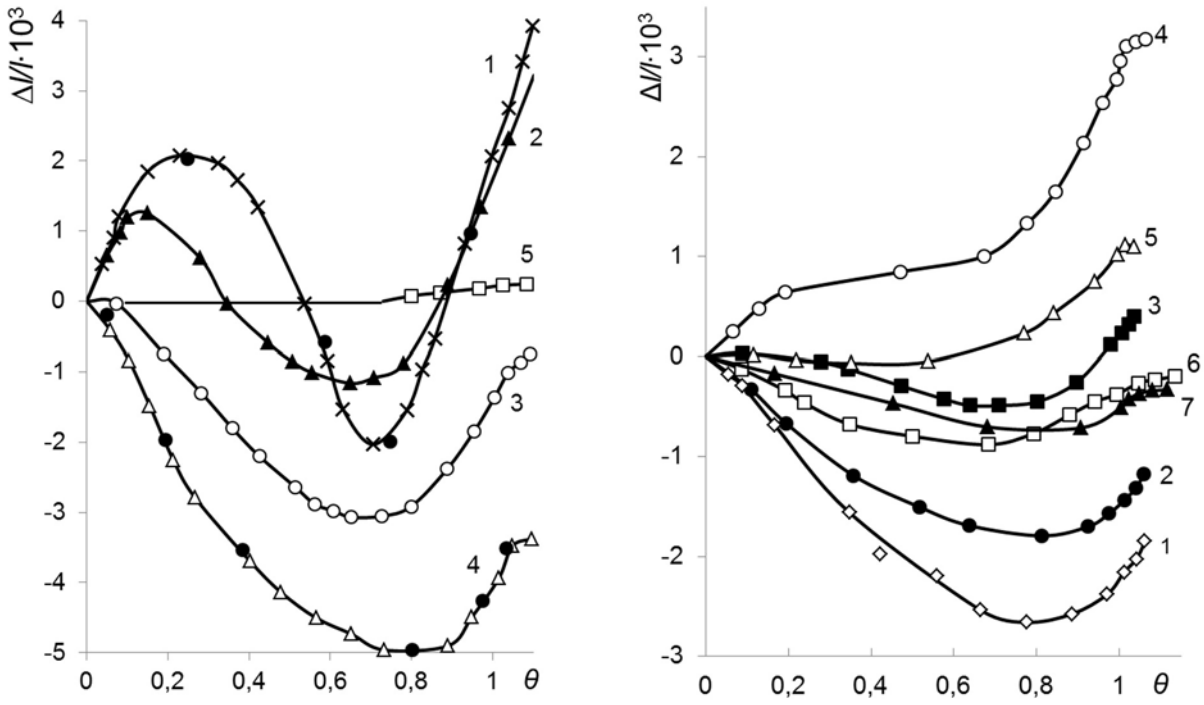


Рисунок 1.13 – Зависимость адсорбционной деформации образца цеолита NaX от давления CO_2 при различных температурах, К: 195 (1); 273 (2); 305 (3); 353 (4); 423 (5). L_0 – линия нулевой деформации [22].

Авторы объяснили явления начального расширения при адсорбции на цеолите специфическим взаимодействием молекул CO_2 с катионами решетки цеолита, которое вызывало смещение катионов Na^+ в позиции S_{III} внутрь больших полостей, что приводило к уменьшению сил, связывающих кристаллическую решетку, и, как следствие, к ее резкому расширению.

В 1970-1980-х годах Кононюком и Красильниковой под руководством Дубинина была проведена серия экспериментальных исследований относительной линейной деформации цеолитов при адсорбции различных адсорбатов (H_2O, CO_2, Kr) [38, 106, 107]. Были получены изотермы деформаций, подобные тем, что наблюдались для углеродсодержащих микропористых адсорбентов: за начальным умеренным сжатием при низком

давлении измеряемого вещества следовало заметное расширение, рисунок 1.14. Наблюдаемые деформационные эффекты имели порядок 10^{-3}.



а *б*

Рисунок 1.14 – Изменение линейных размеров гранул синтетических цеолитов при 22 °С при адсорбции: *а* – паров воды H_2O, *б* – диоксида углерода CO_2. Обозначения на 14*а*: 1 – NaA без связующего (Я. В. Мирского); 2 – формованный NaA; 3 – формованный NaX; 4 – формованный NaY; 5 – глуховская глина; 6 – CaA. Обозначения на 14*б*: 1, 7 – NaY; 2 – CaY; 3 – NaX; 4 – NaA без связующего; 5 – NaA; 6 – CaA. Построено по данным [108].

Проведенные исследования показали, что для ряда адсорбционных систем при давлении, близком к давлению насыщенного пара, адсорбент может находиться в сжатом состоянии по сравнению с исходным регенерированным. Хотя в рассматриваемых работах этот эффект не получает детальной интерпретации, его можно объяснить конкуренцией двух факторов. В области высоких давлений доминирующее влияние на деформацию оказывает отрицательное капиллярное давление (давление Лапласа) под менисками сконденсированного адсорбата, которое механически сжимает каркас адсорбента. Это влияние преобладает над эффектом релаксации поверхностного напряжения (эффектом Бангама), который вызывает расширение твердого тела.

В России дальнейшие экспериментальные исследования явления адсорбционной деформации были проведены Твардовским с соавторами в начале 1990-х годов. Предметом этих исследований была деформация природных, в том числе и модифицированных, цеолитов при адсорбции преимущественно воды и бензола [37, 109], рисунке 1.15.

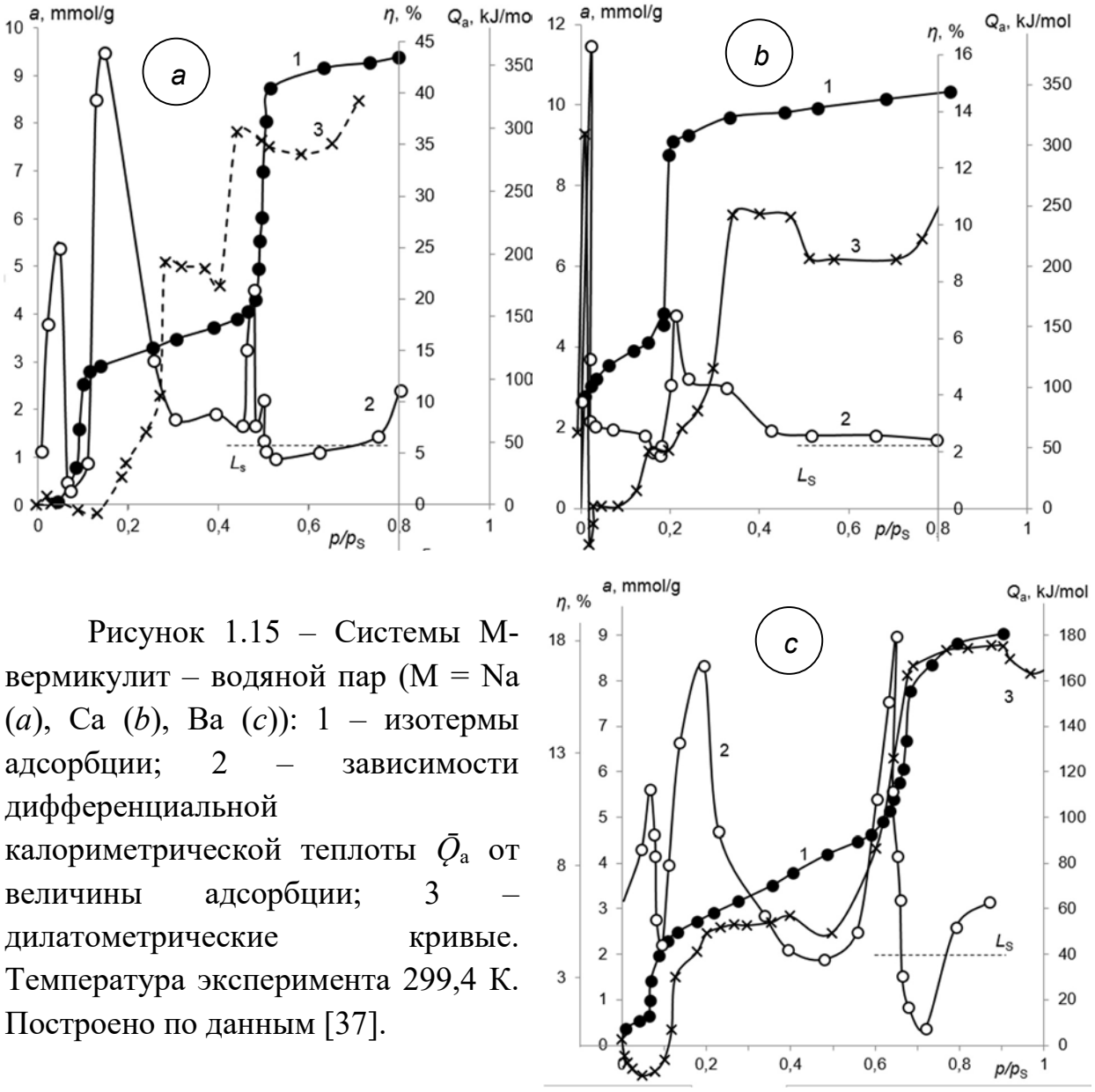


Рисунок 1.15 – Системы М-вермикулит – водяной пар (М = Na (*a*), Ca (*b*), Ba (*c*)): 1 – изотермы адсорбции; 2 – зависимости дифференциальной калориметрической теплоты $\bar{Q}_a$ от величины адсорбции; 3 – дилатометрические кривые. Температура эксперимента 299,4 К. Построено по данным [37].

Данная серия работ под руководством Твардовского отличалась попыткой сопоставить данные по адсорбции, адсорбционно-стимулированной деформации и калориметрических измерений теплот адсорбции с целью установления влияния деформации адсорбента на термодинамические функции процесса адсорбции. Как это показано на рисунке 1.15, деформация

адсорбента может приводить к снижению теплоты адсорбции до уровня ниже теплоты конденсации адсорбтива при температуре эксперимента.

Следующий важный шаг в развитии экспериментального знания о деформации адсорбентов, стимулированной адсорбцией, был связан с работами Райхенауэра и Шерера [110–111], в которых анализировалось проявление деформации аэрогелей кремнезема при адсорбции азота. Хотя по форме изотермы деформации были подобны изотермам деформации других мезопористых материалов, тем не менее была заметна разница в величинах. Из-за высокой пористости (около 90%–99%) аэрогели характеризуются высокими показателями сжимаемости, что объясняет достижение значений деформации, равных 30% [111]. Основываясь на данных измерениях, Райхенауэр и Шерер предложили метод определения распределения пор по размерам, сравнили его с методом по данным адсорбции на аналогичных материалах, и показали высокую степень совместимости расчетов [111].

В последние годы экспериментальные дилатометрические исследования адсорбционно-стимулированной деформации проводила группа из Zentrum fur Angewandte Energieforschung Bayern. Группа исследовала преимущественно деформацию пористого кремния и углеродного ксерогеля при адсорбции газов: азота, аргона и диоксида углерода, в интервалах давлений до атмосферного, при пониженных температурах [112 - 115]. Результаты исследований микропористых адсорбентов подтвердили ранее наблюдаемые экспериментальные факты: сжатие пористых материалов в начале адсорбции с последующим расширением в области высоких заполнений. При исследовании деформации мезопористых адсорбентов на деформационных изотермах ожидаемо появляются петли адсорбционного и деформационного гистерезиса, рисунок 1.16.

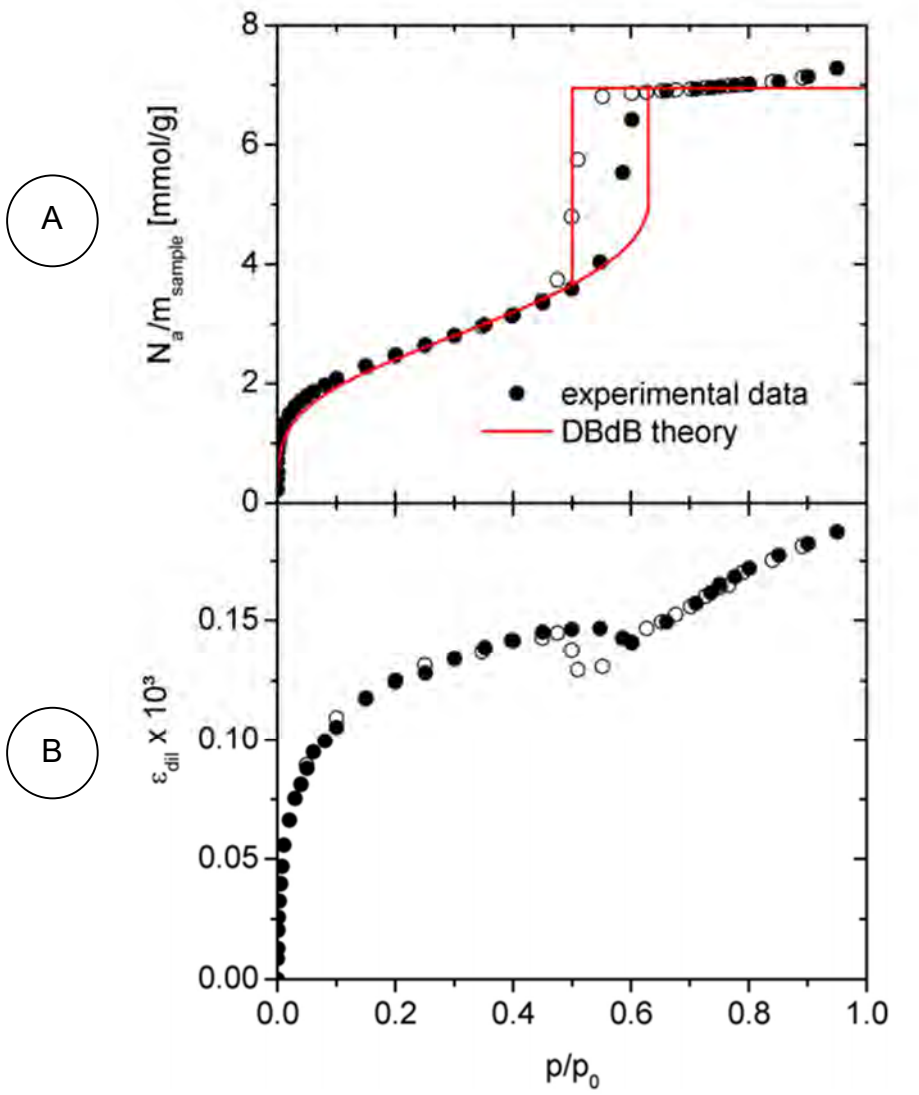


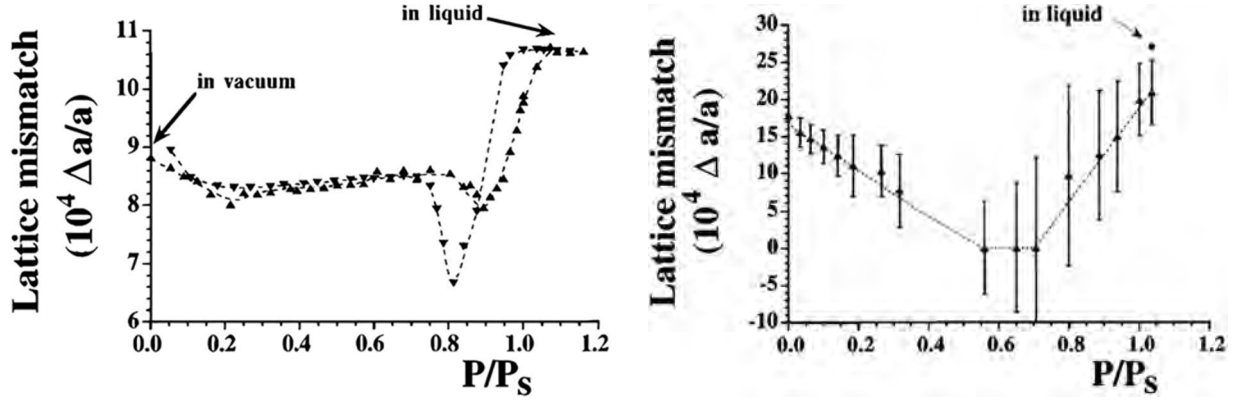
Рисунок 1.16 – Изотерма адсорбции - десорбции N_2 образца пористого стекла и соответствующее моделирование по теории (Дерягин, Брукгоф, де-Бур) (A). Зачерненные символы – адсорбция, светлые – десорбция. Экспериментальная изотерма деформации, определенная дилатометрическим методом (B) [112].

На основе указанной серии работ были сделаны выводы, что экспериментальные изотермы деформации можно использовать аналогично изотермам адсорбции для получения распределения размеров пор по размерам с использованием теоретических изотерм адсорбции-деформации [116]. Такой метод может быть особенно эффективным для характеристики микропористых и, в частности, ультрамикропористых образцов, поскольку давления и, следовательно, деформационные эффекты чрезвычайно чувствительны к размерам пор в этом размерном диапазоне [117].

Подтверждение высказанных предположений о связи деформационных эффектов с параметрами пористой структуры требует развития представлений о механизмах деформации и в микропорах, т. е. микроскопических измерений, а также установления связи между микро- и макроэффектами деформации.

Повышенный интерес к адсорбционно-стимулированной деформации в микроскопическом масштабе проявился в 1990-х годах благодаря развитию методов рентгеновского и нейтронного рассеяния.

Серия микроскопических исследований деформации началась с работы, проведенной Долино с соавторами [118], которые сообщили об эффектах деформации кристаллических образцов пористого кремния, стимулированных адсорбцией алканов. Авторы проанализировали результаты измерений для двух разных образцов, которые отличались по размерам и формам пор: образец с 10 нм цилиндрическими порами и образец с 3 нм сферическими порами. В результате проведенных измерений были получены два разных типа изотермы деформации, представленные на рисунке 1.17.



а *б*

Рисунок 1.17 – Деформация, стимулированная адсорбцией н-C_5H_{12}, измеренная как относительное изменение постоянной решетки в кристаллическом пористом кремнии с цилиндрическими порами диаметром 10 нм (*а*) и сферическими порами диаметром 3 нм (*б*) [118].

Хотя величины ошибок на рисунке 1.17 (*б*) не позволяют сделать количественные выводы из результатов измерений, данные на рисунке 17(*а*) очень похожи на типичную изотерму деформации, измеренную *in situ* дилатометрией на макроскопическом образце, например, [103]. Важным

результатом этой работы является доказательство сходства в характерах деформационных зависимостей, полученных с помощью микро- и макроскопических дилатометрических измерений. Кроме того, сравнение деформационных зависимостей для разных типов пор позволяет подтвердить гипотезу, что деформация адсорбента так же чувствительна к виду пор. Следует отметить, что в описываемом примере рассматриваются два разных типа пор, которые отличаются не только геометрией, но и, вероятно, механизмом адсорбции. На рисунке 17 (*а*) представлены результаты исследований для образца с мезопорами цилиндрической формы, которые можно сопоставить с данными для образца со сферическими порами, размер которых принимает граничное значение между микро- и мезопорами в соответствии с классификацией М. М. Дубинина [19].

Дальнейший прогресс в исследованиях адсорбционной деформации в микромасштабе связан с появлением материалов нового типа, которые обладали регулярной пористой структурой. Так, исследования мезопористого диоксида кремния и оксида алюминия МСМ изучались с помощью рентгеновских методов *in situ* при адсорбции различных жидкостей. Первые, кто указал на адсорбционно-стимулированное изменение постоянной решетки пор в упорядоченном кремнеземе, были Albouy и Ayral [119]. Авторы заметили небольшие сдвиги в брэгговских пиках при адсорбции азота в МСМ-41. Тщательное исследование этого эффекта было поведено позднее Парисом и соавторами [120 - 122] для МСМ-41 и SBA-15 в процессе адсорбции воды, н-пентана и перфторпентана. По смещениям брэгговских пиков было рассчитано относительное изменение постоянной кристаллической решетки адсорбента в зависимости от давления пара адсорбтива. Таким образом были получены изотермы деформации на микромасштабе, которые, аналогично макроскопическим измерениям, демонстрируют и области сжатия и расширения. Изотермы деформации, представленные в работах [121] и [122], демонстрируют качественное сходство с данными, полученными макроскопическими методами.

Кроме того, классические зависимости, наблюдаемые для макроскопических измерений деформации гранул цеолитов, повторяются в исследованиях, проводимых в микромасштабе методом рентгеновской дифракции [123–124].

Появление нового класса пористых материалов МОКП стимулировало исследования деформации. Методом рентгеновской дифракции были выявлены схожие деформационные эффекты, что и для других типов материалов. Однако, для некоторых из МОКП обнаружены чрезвычайно большие деформационные эффекты – до 30%, которые сопровождались заметным изменением кристаллической структуры. Serre с соавторами, исследуя MIL-53 методом рентгеновской дифракции на сухих и гидратированных образцах, обнаружили значительные эффекты, указывающие на структурные трансформации [125], которые также наблюдались при адсорбции CO_2 [126]. При этом, были получены доказательства необратимости такой деформации [127].

Таким образом, было обнаружено, что МОКП в зависимости от типа связей металл-лиганд могут проявлять достаточную жесткость и, как следствие, упругую адсорбционно-стимулированную деформацию в области действия закона Гука, что характерно для материалов с более жесткой структурой, таких как цеолиты и активные угли. Также были получены данные, указывающие на способность МОКП к пластической деформации, что, как правило, сопровождается заметными термодинамическими эффектами. Следует отметить, что вопрос о границах области упругой адсорбционно-стимулированной деформации МОКП остается открытым. Важной особенностью ряда МОКП является их способность к обратимому изменению геометрии и эффективных размеров пор в ответ на внешние воздействия, в частности, на рост давления адсорбтива. Материалы, обладающие подобной структурной гибкостью, принято называть «дышащими». Подробный анализ механизмов и термодинамики явления «дыхания» МОКП представлен в обзорной работе [128].

Качественно новые и неординарные выводы были получены при использовании метода малоуглового рассеяния нейтронов для измерения адсорбционно-стимулированной деформации углеродного микропористого молекулярного сита UMC, рисунок 1.18 [129].

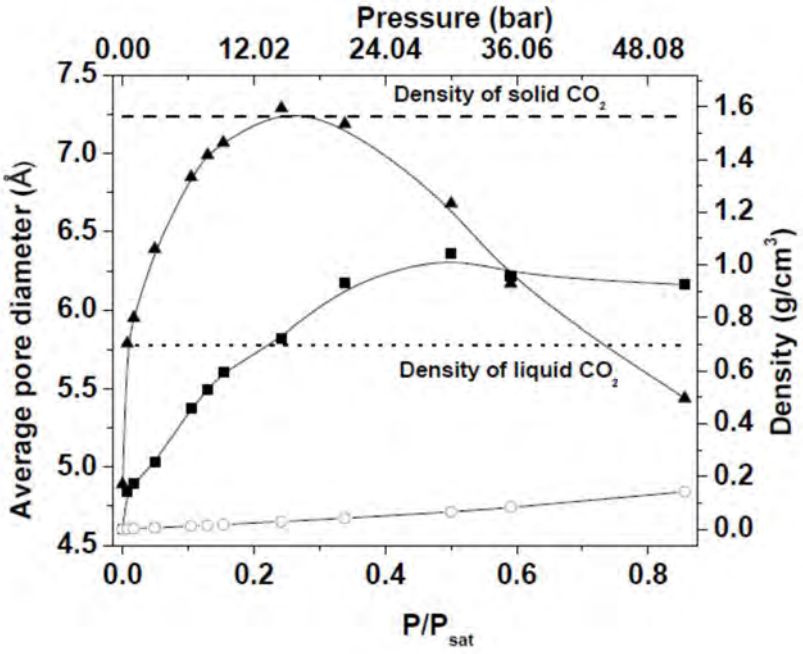


Рисунок 1.18 – Изменение среднего диаметра микропоры углеродного адсорбента UMC (▲), плотности адсорбированного CO_2 (■) и плотности объемной фазы CO_2 (○) как функция давления и относительного давления P/P_{sat}. Температура опыта 296 K.

Проведенные исследования обнаружили, что адсорбция при высоких давлениях CO_2 на углеродном молекулярном сите UMC, синтезированном из древесины путем двойной химической активации, вызывает изменения в размерах микропоры от 5 до 7 Å, рисунок 1.18. Кроме того, было показано, что плотность адсорбированного CO_2 уже при 0,2 P/P_{sat} приближается к плотности жидкости, а при более высоких заполнениях даже несколько превышает ее значение.

Однако к полученным результатам следует относиться с осторожностью, так как для подавляющего большинства исследований, величины относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации при адсорбции газов обычно не превышают 0,5…0,8 % или около

2% объемных. Кроме того, выявленный характер деформационных изотерм сильно отличается от ранее опубликованных данных для углеродных материалов.

Таким образом, анализ экспериментальных исследований показал, что микропористые адсорбенты могут проявлять немонотонную знакопеременную зависимость (сжатие или расширение) адсорбционно-стимулированной деформации в области малых заполнений. Измерения деформации микроскопической структуры в целом качественно повторяют характер зависимости деформаций макроскопических гранул. Однако причины разнообразных проявлений адсорбционно-стимулированной деформации до настоящего момента не имеют четкого объяснения: деформация расширения традиционно объясняется законом Бангама, а сжатие – механизмом образования молекулярных мостов или отличиями в характере деформационных эффектов пор разного размера. Описанные в отдельных работах сравнительно интенсивные начальные расширения [104] объясняются только повышенной энергией взаимодействия. Исходя из вышесказанного представляется необходимым более детально рассмотреть существующие теории адсорбционно-стимулированной деформации.

1.4 Теории адсорбционно-стимулированной деформации

Теоретические подходы к описанию явления адсорбционно-стимулированной деформации, как правило, развиваются либо для феноменологического описания явления, либо для количественных оценок с целью предсказания. Следовательно, целесообразно выделить феноменологические теории, в рамках которых предлагается описание явления адсорбционно-стимулированной деформации, и полуэмпирические подходы к оценке этого эффекта в определенных адсорбционных системах и прогнозированию поведения аналогичных адсорбционных систем в схожих условиях.

1.4.1 Феноменологические теории

Поверхностное натяжение твердого тела обусловлено тем, что атомы на поверхности находятся под действием несбалансированных сил притяжения, сумма которых имеет вектор, направленный внутрь тела. Молекулы, адсорбированные на поверхности, компенсируют часть этих сил, снижая поверхностное натяжение и свободную энергию [130, 131]. Однако, в отличие от жидкостей, для твердых тел способы оценки этих двух величин при адсорбции до сих пор остаются весьма ненадежными как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении.

Одна из первых попыток преодолеть эти трудности была предпринята Бангамом. Основываясь на серии экспериментов [97–99, 132–133], в которых обнаружено монотонное расширение образцов древесного угля с повышением давления адсорбата, Бангам попытался распространить уравнение изотермы адсорбции Гиббса на описание адсорбционной деформации для непористых и макропористых адсорбентов. Он рассматривал случай нелокализованной адсорбции, когда адсорбируемое вещество ведет себя как двумерный газ, и отталкивался от представления о пропорциональности уменьшения свободной поверхностной энергии твердого тела $\Delta\pi$ расширению образца адсорбента, вызванному адсорбцией. Бангам писал: «В физически адсорбированном слое, … в котором молекулы не имеют фиксированных точек прикрепления, влияние на два вида работы (работу формирования слоя и работу растяжения поверхности) будет одинаковым; поскольку это не термодинамическая абстракция, снижение поверхностной энергии может быть идентифицировано как поверхностное «давление», как и на жидких поверхностях». Таким образом, уравнение Бангама для адсорбционной деформации имеет вид (1.10)

$$\varepsilon = \Delta l/l = -k\cdot\Delta\pi = -k\cdot(\pi(\mu) - \pi_0) = k\int_{-\infty}^{\mu} \Gamma(\mu')\,\mathrm{d}(\mu') \qquad (1.10)$$

где $\varepsilon = \Delta l/l$ – относительная линейная адсорбционная деформация; k – деформационная константа; Γ – величина избыточной адсорбции.

Деформационная константа k часто представляется как давление расширения, которое, согласно закону Бангама, всегда отрицательно и, следовательно, деформация всегда положительна. В [41] было проведено сравнение деформации углеродного адсорбента, рассчитанной по (1.10), с экспериментальными данными и получено удовлетворительное согласие между ними.

В [134] было высказано предположение, что существует связь между величиной поверхностного давления π и энергией активации молекулы на поверхности твердого тела, что справедливо, когда энергия активации мала по сравнению с теплотой адсорбции. Авторы работ [135–137] предприняли попытки выяснить смысл деформационной константы k, предполагая, что поверхностное натяжение слоя действует как тангенциальное напряжение. Было установлено, что значение параметра k обратно пропорционально модулю Юнга первого рода E [137]. Для модели изотропно деформирующегося адсорбента, состоящего из сферических глобул [135–136], деформационная константа γ связана с модулем всестороннего сжатия K.

Однако описанные ранее в работе [101] эффекты деформации сжатия угольных стержней в начальной области давлений не могли быть объяснены уравнением Бангама (1.10). При этом величины расширения адсорбента при адсорбции бутана и диметилового эфира достигали значений 0,15% и 0,38% при адсорбции диэтилхлорида, при этом величины начального сжатия были на порядок меньше, и их максимальная амплитуда составляла 0,02%. Деформационные эффекты оказались полностью обратимыми. Таким образом в работе [101] была опровергнута возможность применения закона Бангама к описанию деформации в общем случае. Кроме того, в [138] было опровергнуто предположение об изотропности деформации гранул активных углей в общем случае, выдвинутое Миханом [96].

Тем не менее, основываясь на результатах работ Бангама, Фладом [139–140] были предложены уравнения, описывающие расширение адсорбента. Его теория основывалась на предположении о неаддитивности

характеристических потенциалов отдельных частей системы «адсорбент–адсорбат». Если допустить, что адсорбент состоит из отдельных частиц, характеризующихся индивидуальными термодинамическими свойствами, и между этими частицами действуют только механические силы, то характеристические потенциалы этих частиц и всего адсорбента являются аддитивными величинами. Однако такой подход не позволял объяснить проявления отрицательной деформации. Тогда Фладом было сделано допущение, что при наличии между частицами силовых полей, полный потенциал совокупности частиц не будет аддитивной функцией. В этом случае мерой отклонения изобарно-изотермического потенциала от аддитивно характеристического потенциала является параметр ψ. Принимая, что значение ψ не зависит от величины адсорбции, а основные изменения характеристических потенциалов обусловлены лишь изменениями состояния механического напряжения, можно получить дифференциал механического напряжения адсорбента при адсорбции, интегрирование которого приведет к (1.11)

$$\delta G_{\text{c}} = \overline{\upsilon}_{\text{c}} P - \int_0^p \frac{X}{\rho_2} \, \mathrm{d}p_2 \qquad (1.11)$$

где $\overline{\upsilon}_{\text{c}}$ – средний объем адсорбента; P – гидростатическое давление газа; X – масса адсорбата; ρ_2 – плотность равновесного газа; p_2 – давление равновесного газа.

Флад считал, что изменение механического напряжения адсорбента пропорционально относительной линейной деформации: $\delta G_{\text{c}} \sim \Delta l/l$. Однако предположение о независимости ψ от величины адсорбции сводит представление о двухкомпонентной системе «адсорбент–адсорбат» к «псевдо» двухкомпонентной. Именно поэтому невозможно применить предложенную Фладом модель для описания деформации в широком интервале термодинамических параметров. Поэтому теория Флада, основанная, по

существу, на тех же допущениях, что и теория Бангама, не нашла широкого распространения при описании деформационных эффектов.

Таким образом, возникла необходимость создания новых подходов к описанию адсорбционной деформации. В работе Аша с соавторами [141, 142] рассматривалась модельная система двух параллельных адсорбирующих пластин и было выведено выражение для сил, действующих между ними. Изменение потенциальной энергии Δu взаимодействия между единичными областями пластин относительно нуля на бесконечном расстоянии между пластинами определяется выражением (1.12):

$$\Delta u = u - u(0) = -2R_{\mathrm{g}}T \int_0^{\mathrm{H}} \int_0^{p} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H}\right)_{T,p} d\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) dH \qquad (1.12)$$

Здесь $u(0)$ – потенциальная энергия взаимодействия между сухими пластинами (вакуум), H – расстояние между пластинами (ширина пор), p_0 – давление насыщенного пара.

Ключевым вопросом является зависимость изотермы адсорбции $\Gamma(p, H)$ от расстояния между пластинами H. При сокращении расстояния H возникают два конкурирующих эффекта: с одной стороны, увеличение перекрытия потенциалов взаимодействия пластин способствует общей адсорбции, а, с другой стороны, уменьшение объема между пластинами приводит к «выталкиванию молекулы» и уменьшению адсорбции. В зависимости от вклада каждого из указанных факторов, суммарное изменение $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H}\right)_{T,p}$ может быть положительным, вызывающим отталкивание между пластинами (или расширение поры), или отрицательным, вызывающим притяжение между пластинами (сжатие пор). Однако несмотря на то, что данная теория предлагала качественное объяснение сжатия, количественное описание оказалось невозможным, что предопределило ограниченность ее использования.

Другим теоретическим подходом к описанию адсорбционно-стимулированной деформации стала осмотическая теория [39, 143], основывающаяся на модели вакансионного раствора. За адсорбционную вакансию принят элемент адсорбционного объема, занимаемого адсорбированными молекулами в максимально плотной упаковке, приходящейся на одну молекулу. В адсорбционном объеме образуется бинарный вакансионный раствор из адсорбированных молекул и вакансий, всегда находящийся в осмотическом равновесии. Внутреннее давление, действующее на вакансионный раствор, определяется отношением свободной энергии Гиббса ΔG к мольному объему раствора V_m. Если обозначить относительную объемную деформацию переменной ξ, то по закону Гука для малых упругих деформаций, ее значение будет пропорционально давлению P. На основе принятых допущений для относительной объемной деформации ξ можно записать уравнение (1.13):

$$\xi = \frac{\mu_0 x}{K V_m} + \frac{gRTx}{K V_m} \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) = \xi_1 + \xi_2 \qquad (1.13)$$

где μ_0 – стандартное значение химического потенциала адсорбата; x – мольная доля адсорбата; K – модуль всестороннего сжатия; $V_m = W_0/a_m$ – мольный объем адсорбента (W_0 – объем микропор; a_m – предельная величина адсорбции).

В качестве критерия корректности осмотической теории в работе [39] принято условие пропорциональности между ΔG_2 и ξ_2. Зависимости между этими величинами для деформации цеолитов типа А и Х при адсорбции ксенона и криптона в интервале давлений от 0 до 1 бар и температурах от 153 до 188 К оказались линейными. Это послужило косвенным подтверждением правильности взаимосвязи между ΔG_2 и ξ_2.

На основе теории вакансионных растворов и закона Гука авторами работы [144] предложено уравнение для оценки относительной объемной деформации цеолитов (1.14):

$$\xi = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\frac{a}{KW_0}(\mu - \bar{\mu}) - \frac{p}{K} + \frac{4\pi}{Kl}}{1 - \frac{a}{KW_0}(\mu^{0*} - \bar{\mu}) + \frac{p}{K} - \frac{4\pi}{Kl}} \qquad (1.14)$$

где W_0 – предельный объем адсорбционного пространства; μ – химический потенциал равновесия газовой фазы и ненапряженного адсорбента; $\bar{\mu}$ – химический потенциал равновесия газовой фазы и деформированного адсорбента; $\pi = (\sigma_0 - \sigma_1)$ – разница между поверхностными натяжениями адсорбента в вакууме и под равновесным давлением адсорбата p; l – грань кубической решетки цеолита.

С помощью упрощенной формы уравнения (1.14), применимой для давлений, меньших 10 МПа, была рассчитана относительная деформация цеолита CaA при адсорбции криптона Kr. Расчет показал хорошее соответствие с экспериментом. Однако, несмотря на полученные результаты, вопрос правильности подходов на основе осмотической теории к описанию адсорбционной деформации остается открытым, что обусловлено применением величин с неясным физическим смыслом.

В последующей работе [40] на основе термодинамики адсорбционного взаимодействия было получено уравнение для определения обобщенного давления Π, являющегося суммой внутреннего и внешнего давления, действующих на каркас цеолита в результате адсорбции n молей адсорбата (1.15):

$$\Pi = \frac{\theta}{b}\left(\bar{Q}_{\mathrm{m}} - \frac{1}{\theta}\int_0^{\theta} \bar{Q}_{\mathrm{m}}\,\mathrm{d}\theta + \frac{RT}{\theta}\int_0^{p}\frac{\theta}{p}\,\mathrm{d}p\right) \qquad (1.15)$$

где $\theta = a/a_{\mathrm{m}}$ – степень заполнения пор адсорбента; b – ван-дер-ваальсовый мольный объем адсорбата; $\bar{Q}_{\mathrm{m}}$ – дифференциальная теплота адсорбции; p – равновесное давление газовой фазы.

Авторы работы [40] предположили, что зависимость обобщенного давления Π от степени заполнения пор адсорбента должна быть подобна по

характеру изменению его линейных размеров в зависимости от величины адсорбции.

Серпинским В. В. и Якубовым Т. С. [143] был предложен подход для термодинамического описания деформации твердого тела. Подход основан на преобразовании фундаментального уравнения Гиббса с учетом деформации кристалла адсорбента при адсорбции с использованием подходов теории вакансионных растворов. В термодинамической системе рассматривается бинарный вакансионный раствор, образованный адсорбированными молекулами и вакансиями – элементами адсорбционного пространства. Авторами получено уравнение для описания обратимой относительной линейной адсорбционной деформации (1.16):

$$\frac{\Delta l}{l} = \sqrt[3]{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{4aRT}{KW_0}\left(\frac{\Delta\mu_0}{RT}+\ln f\right)}}+1 \qquad (1.16)$$

где K – модуль всестороннего сжатия; W_0 – объем сорбционного пространства, характерный начального состояния – адсорбента в вакууме; $\Delta\mu_0$ – изменение мольного химического потенциала адсорбированных молекул; f – летучесть адсорбтива.

Отличительно особенностью данного уравнения является наличие области сжатия адсорбента в начальной области зависимости $\Delta l/l = f(a)$ для всех возможных вариантов решения данного уравнения. Авторы отмечают, что область сжатия адсорбента может быть пренебрежимо мала, поэтому теоретические данные будут совпадать с экспериментальной изотермой деформации, для которой характерно расширение адсорбента для всей зависимости $\Delta l/l = f(a)$ с точностью до погрешности эксперимента.

Русановым А. И. с соавторами предприняты попытки создания феноменологической теории адсорбционной деформации или так называемой сорбострикции (согласно определению Русанова А. И.) на основе подходов теории упругости [145–147]. Теория Русанова А. И. основана на статистическо-механическом расчете тензора давления внутри поры в зависимости от её формы и размера и предполагает оценку роли

поверхностного натяжения в условиях механического равновесия на стенке поры, а также анализ возникновения деформации при разных механизмах сорбции и расчет деформации пор с использованием уравнений теории упругости. Расчет тензора давлений в поре проводился для двух типов взаимодействий: для дисперсионных сил и дисперсионных сил с электромагнитным запаздыванием. Согласно модели адсорбционно-стимулированная деформация пористого тела происходит за счет изменения размера пор, при этом каркас адсорбента рассматривается как упругая изотропная фаза, находящаяся в атмосфере адсорбируемого газа с давлением p. Из условий механического равновесия поры заданной формы рассчитываются силы, действующие снаружи и внутри поры, которые входят в уравнение, описывающее смещение стенок поры. В результате получено уравнение для расчета относительной адсорбционной деформации пор различных форм, например, цилиндрической поры (1.17):

$$\eta \equiv \frac{u(R_2)}{R_2} = \frac{(1+\nu)}{Y(1-\varepsilon)}\left(2\varepsilon\,(1-\nu)\left(p_{\text{rr}}^{\alpha} - \frac{\gamma}{R_1}\right) - (1+\varepsilon-2\nu)p\right) \qquad (1.17)$$

где $u(R_2)$ – величина смещенного внешнего радиуса поры; R_1 и R_2 – внутренний и внешний радиусы поры; ν – коэффициент Пуассона; Y – модуль Юнга; ε – квадрат отношения диаметра поры к линейному размеру области тела, приходящейся на одну пору (характеризует структуру адсорбента); γ – поверхностное натяжение; p_{rr}^{α} – радиальная составляющая тензора давления адсорбата.

Из анализа формулы (1.17) следует, что адсорбент, находясь в вакууме, т. е. при $p = 0$, уже деформирован. Одной из причин этого явления является поверхностное натяжение пор. Как указывается в [145], для твердых тел величина и знак поверхностного натяжения могут различаться. Тогда, если $\gamma > 0$, то вклад поверхностного натяжения в деформацию адсорбента принимает отрицательное значение, т. е. в вакууме адсорбент сжат. Если $\gamma < 0$, поверхностное натяжение, наоборот, растягивает адсорбент относительно его начального состояния. Значение полученного результата состоит в том, что с

его помощью можно объяснить возможность деформации сжатия и расширения микропор при малых величинах адсорбции при различных температурах, что наблюдалось и описано авторами работ [46, 105]. Предположение о деформированном состоянии микропористого твердого тела в вакууме объясняет возможность проявления эффекта «стресс-деформации» при малых величинах адсорбции [104].

Рассмотрение явления адсорбционной деформации в рамках теории упругости также позволяет объяснить возникновение деформации сжатия в области малых заполнений. При попадании первых молекул в пору происходит их локализация у наиболее активных центров адсорбции. В результате кинетическая часть тензора давления обращается в ноль, так как на оси поры молекулы отсутствуют, тогда как отрицательная силовая часть $p_{\text{гг}}^{\alpha}$ увеличивается за счет адсорбированных молекул. Возникшее дополнительное притяжение противоположных стенок поры приведет к еще большему ее сужению, и, как следствие, сжатию всего адсорбента. Кроме того, снижение температуры существенно увеличивает вклад отрицательной части тензора давления. Однако, несмотря на все достоинства теории сорбострикции, в настоящее время с ее помощью невозможно количественно описывать величины деформации на реальных адсорбентах.

В последние годы были предприняты попытки развития подхода Бангама для объяснения деформации сжатия. В [148] сделано предположение о необходимости использования в уравнении Бангама поверхностного напряжения вместо поверхностной энергии, что означает возможность перехода от работы по созданию большей поверхности недеформированного материала к работе по растяжению существующей поверхности. Величина поверхностного напряжения в зависимости от химического потенциала поверхности адсорбента и условий адсорбции может принимать отрицательные значения. Однако, так как область сжатия наблюдается преимущественно для микропористых адсорбентов, то предположение об образовании слоя жидкости на поверхности адсорбента, особенно в области

малых величин адсорбции, является противоречивым с физической точки зрения.

Среди феноменологических объяснений эффектов адсорбционно-стимулированной деформации на сегодняшний день следует отметить подход, разработанный Равиковичем и Неймарком [149], результаты применения которого для интерпретации данных по адсорбционно-стимулированной деформации углеродных адсорбентов были опубликованы в работе [150]. Подход Равиковича и Неймарка основывается на результатах численного моделирования методом Монте-Карло [151–152], предсказывающих поведение давления адсорбированной фазы внутри микропоры, которое называют также давлением сольватации или адсорбционным напряжением. В зависимости от соотношения размеров поры и молекулы адсорбата, адсорбционное напряжение принимает положительное или отрицательное значение. Корреляция между размером пор и давлением сольватации позже была интерпретирована как эффект молекулярной упаковки: плотное заполнение адсорбционных слоев внутри пор вызывает положительное давление сольватации, тогда как при рыхлой упаковке (малые заполнения) давление сольватации отрицательное. Этот эффект был продемонстрирован на примере модели адсорбции молекулы аргона в щелевидных углеродных микропорах различного размера, рисунок 1.19.

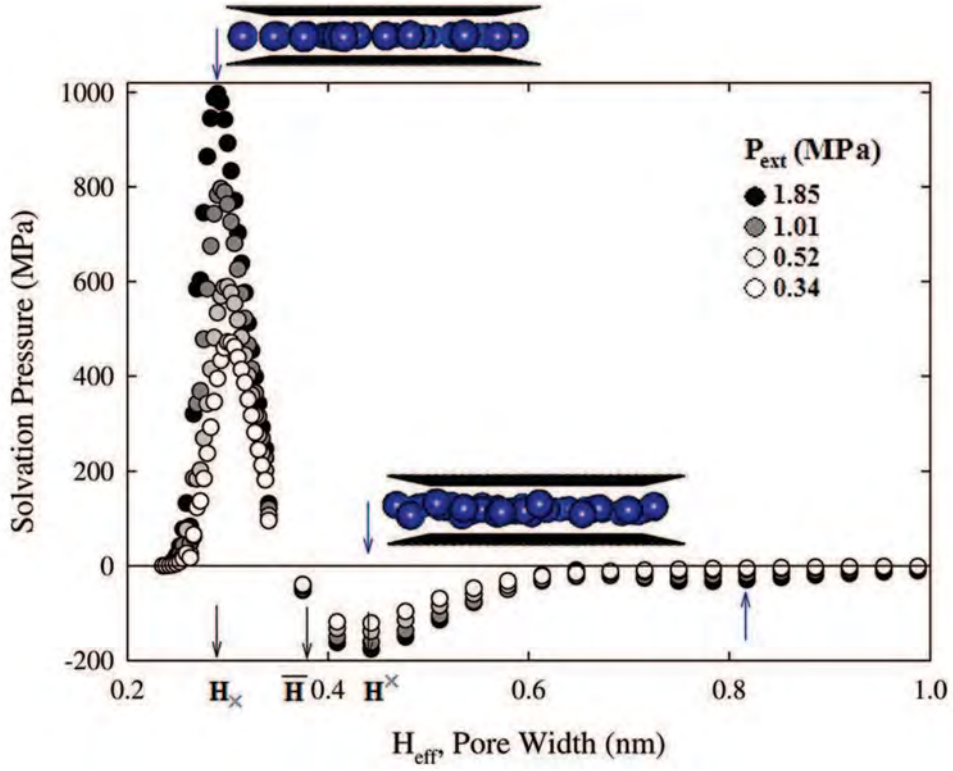


Рисунок 1.19 – Давление сольватации аргона при 243 К в зависимости от размера модельных щелевидных углеродных микропор при внешних объемных давлениях: 1,85, 1,01, 0,52 и 0,34 МПа. Давление сольватации положительно в порах с шириной $\bar{H} < 0{,}38$ нм и отрицательно в более широких порах, т. е. при $\bar{H} > 0{,}38$ нм. Максимальное сольватационное давление достигается в порах шириной $\bar{H}^{+} = 0{,}29$ нм, а минимальное – в порах шириной $\bar{H}^{-} = 0{,}44$ нм.

Используя теорию функционала плотности, авторы рассматривали деформацию как результат конкуренции между притяжением адсорбат-адсорбент при низкой плотности адсорбированных молекул и отталкиванием из-за эффектов плотной упаковки при более высокой плотности. Таким образом, отрицательное сольватационное давление в микропоре можно интерпретировать, как усреднение потенциалов притяжения стенок микропоры адсорбированными молекулами, в то время как положительное сольватационное давление должно быть результатом высокой плотности жидкости внутри микропоры, когда влияние отталкивающих взаимодействий адсорбат-адсорбат и адсорбат-твердое тело становится более значительным. Ряд авторов применили указанный подход для описания экспериментальных

данных и получили разумное согласие модели и эксперимента [117, 153–154]. В подходе Неймарка и Равиковича предполагается, что деформации сжатия присуща всем адсорбционным системам, а начальное расширение наблюдается при вырождении до минимума области сжатия. Однако это утверждение противоречит результатам экспериментальных исследований, представленных, например, в работе [154].

В последние годы с развитием теоретических исследований деформации МОКП, включая эффект их дыхания, был предложен подход, основанный на концепции фононов мягких мод [155–157]. Согласно этой концепции, в общем случае все атомы, образующие кристалл, участвуют в кооперативных колебаниях, которые описываются набором фононов. Частоты фононов определяются межатомными взаимодействиями хозяин-хозяин и могут изменяться в процессе адсорбции за счет взаимодействий гость-хозяин, которые способны уменьшить силы, возвращающие атомы в исходное равновесное состояние. В результате каркас претерпевает структурные деформации, вызванные статическими смещениями атомов из исходных положений, описываемых фононами мягкой моды с частотой, стремящейся к нулю [155]. При этом в процессе адсорбции в зависимости от интенсивности взаимодействия адсорбат-адсорбент возможна такая трансформация фононного спектра, которая приведет к изменению характера деформации твердого тела, подобно тому, что наблюдается для углеродных адсорбентов.

Качественное и количественное описание явления адсорбционно-стимулированной деформации предложено Неймарком и Греневым [158], которые приняли за основу потенциальную теорию Поляни и ее логическое продолжение – теорию объемного заполнения микропор Дубинина. Авторами установлена универсальная связь между напряжением, вызванным взаимодействием молекул-гостей со стенками пор, и изотермой адсорбции. Показано, что в процессе адсорбции микропористые твердые тела демонстрируют немонотонную деформацию: сжатия при низких давлениях газа и расширения с ростом давления. Авторам подхода удалось с достаточной

точностью описать экспериментальные данные по деформации микропористого адсорбента АР-В при адсорбции бензола и н-гексана в широком температурном интервале с помощью системы уравнений, выведенных на основе теории ТОЗМ. Отметим, что данный подход использует представление об аффинности изотерм адсорбционно-стимулированной деформации, по аналогии с изотермами адсорбции в ТОЗМ, что позволяет определять характеристические параметры адсорбционно-стимулированной деформации λ и σ_a^* для конкретной адсорбционной системы, например, по одной изотерме адсорбционно-стимулированной деформации, и предсказывать по ней деформационные зависимости во всем температурном интервале (и потенциально для различных веществ). Тем не менее, в случае адсорбции газов следует учесть ограничения, которые присущи уравнениям Дубинина-Радушкевича и связаны с представлением об эквивалентности плотности адсорбата и свободной жидкости на линии давления насыщенного пара. Как следствие, применение подхода Неймарка и Гренева [158] для описания деформации адсорбентов, стимулированной адсорбцией газов, корректно в области температур, не превышающих критические значения.

Термодинамическое основание подхода разработанного Неймарком и Греневым [158] позволяет использовать любое уравнение для описания адсорбции. Например, в работе [159] вместо уравнения Дубинина-Радушкевича используется уравнение Лэнгмюра, в том числе для описания адсорбции бинарной смеси, что позволяет описать деформационные явления в процессе адсорбции газов и их смесей. Таким образом, предложенный подход позволяет прогнозировать адсорбцию и адсорбционно-индуцированную деформацию при адсорбции смесей при наличии экспериментальных данных для их индивидуальных компонентов.

1.4.2 Полуэмпирические подходы

Увеличение объема данных экспериментальных измерений адсорбционно-стимулированной деформации стимулировало развитие

полуэмпирических подходов к установлению зависимостей между структурно-энергетическими и деформационными характеристиками сорбентов с использованием обобщенных потенциалов межмолекулярного взаимодействия [160–163]. Как правило, в таких исследованиях используется модель сферически симметричных пор, а для перехода от среднего расстояния между адсорбированными молекулами к величине адсорбции используется модифицированный подход Френкеля, применяемый в теории жидкостей, в соответствии с условиями адсорбции в микропорах. Выражение для потенциальной энергии взаимодействия молекул адсорбата с углеродным адсорбентом и между собой оценивается на основе обобщенного потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (6-12) или потенциала Букингема (6-n) [163]. Метод позволяет в хорошем приближении описать изотермы деформации сжатия/расширения микропористых углеродных адсорбентов и цеолитов при адсорбции газов в области средних и высоких заполнений микропор при температурах, как правило, не ниже 273 К, а также интерполировать данные для получения деформационных зависимостей в заданном интервале температур. Однако, метод не применим к области начального расширения, наблюдаемого при повышенных температурах, а также при его применении возникают проблемы точности оценки адсорбции паров на ультрамикропористых адсорбентах.

1.4.3 Подходы к описанию адсорбционной деформации, основанные на численных методах молекулярного моделирования

Прогресс в области численного моделирования открыл новые возможности для теоретического изучения адсорбционно-индуцированной деформации. Например, в работе [164] описан успешный опыт применения методом молекулярной динамики для расчетов параметров решетки, коэффициента самодиффузии и времени релаксации молекул H_2O в системах H_2O–каолинит и H_2O–аморфный кремний при 298 К. Этот же метод был

использован для расчета кривых деформации, теплот смачивания и энергии Гиббса для системы H_2O–монтмориллонит при 298 К [165].

В последние годы в численном моделировании обращаются к разным вариантам теории функционала плотности (DFT), например нелокальной теории функционала плотности (NLDFT) [117, 149, 153, 154, 166–168]. Несмотря на возможность феноменологического объяснения деформации и её связи с распределением микропор по размерам, до сих пор применение методов на основе DFT и NLDFT к описанию адсорбционной деформации ограничено отдельными адсорбционными системами. К настоящему времени не удалось создать общего алгоритма для описания и прогнозирования адсорбционной деформации для разных адсорбентов и адсорбтивов.

В [169] численными методами анализируются разнонаправленные деформационные воздействия на пористый материал: тангенциальные и нормальные к поверхности пор. В качестве параметров, характеризующих отклик адсорбента на эти воздействия, анализируют изменение поверхностного напряжения модельных материалов и растяжение поверхности на границе раздела твердое тело – пора. Исследование проводилось для мезопор различных форм: сферические и цилиндрические поры твердых адсорбентов, а также пустоты, образованные массивами сфер и волокон. Обнаружены существенные различия между поверхностным напряжением в объеме наноразмерных твердых тел и давлением Лапласа в жидкостях. Показано, что поверхностное напряжение и деформация в твердых телах могут быть локально анизотропными в отличие от жидкостей, в которых напряженное состояние представляет собой гидростатическое давление. То есть макроскопическая деформация может заметно отличаться от локальных деформаций в нанокристаллитах углеродных адсорбентов.

Для моделирования адсорбционно-стимулированной деформации также активно стали применяться численные методы Монте-Карло [170–173], теории функционала плотности [117, 174, 175], а также метод поромеханики, который применяют для моделирования механической связи между

жидкостями и твердыми веществами, включая деформации, вызванные адсорбцией [176–178].

Численные методы играют существенную роль в развитии представлений о взаимодействиях между адсорбированными молекулами и углеродным каркасом, образующим микропоры (фрагментами твердого тела). Однако, несмотря на предпринимаемые попытки соотнести проявления деформации на макро- и микроуровнях [172], до сих пор не достигнуто точности в описании как макро- так и микроскопических деформаций адсорбентов, наблюдаемых в реальных адсорбционных системах. Поэтому остается актуальным установление связи между результатами численных экспериментов по моделированию деформации в микромасштабе и данными измерений макроскопических характеристик твердого пористого тела.

Развитие численных и полуэмпирических методов описания деформации позволяет фрагментировано для отдельных систем описать или аппроксимировать деформационные эффекты, часто даже без их объяснения. Кроме того, предлагаемые подходы, как правило, не позволяют объяснить с единых позиций все многообразие деформационных эффектов в широком температурном интервале, что может быть следствием наложения эффектов деформации стимулированной адсорбцией и температурой. Поэтому целесообразно рассмотреть более детально деформацию углеродных адсорбентов, вызванную изменением температуры.

1.5 Деформация нанопористых адсорбентов стимулированная температурой

Как отмечалось выше, многообразие проявлений эффектов адсорбционно-стимулированной деформации при различных температурах [22, 104, 179] дает основания для предположений о влиянии исходного состояния твердого тела на характер зависимости адсорбционной деформации от термодинамических параметров состояния адсорбционной системы. В частности, температурная деформация адсорбентов может являться причиной

отдельных эффектов деформации, например, начального расширения углеродных адсорбентов.

Исследованиям температурной деформации нанопористых материалов уделяется особое внимание в связи с поиском направлений применения сравнительно новых типов материалов: углеродных нанотрубок [180, 181] и композитов на их основе [182], графенов [183–185] композитов на основе графита [186, 187], МОКП [188–191]. Как отмечалось выше, для ряда МОКП обнаружен эффект «дыхания», проявляющийся в виде расширения объема пор и изменения структуры пор при адсорбции и обратного процесса при десорбции [192]. Однако исследований температурной деформации промышленных адсорбентов таких, как активные угли, МУА и цеолиты, использующихся во множестве современных технологических процессов, разработанных еще в XX веке [193], проводилось крайне мало.

Первыми объектами исследования термической деформации углеродных материалов были природные угли, продукты их карбонизации [194], а также углеродсодержащие горные породы [195, 196]. Можно ожидать, что по величине термической деформации микропористые углеродные адсорбенты отличаются от природных углей, которые служат сырьем для их производства. Тем не менее, можно предположить с определенной долей уверенности, что анализ результатов исследования этого эффекта для природных углей позволит выделить некие общие закономерности, которые могут быть использованы для формирования представления о деформации углеродных пористых материалов.

В работе [197] предлагается схема образования турбостратной углеродной структуры природных углей, согласно которой рост кристаллов угля происходит в результате постепенного наслоения чешуек или слоев атомов углерода. Было показано, что варьирование температуры коксования углей сопровождается изменением подвижности чешуек, что приводит к анизотропному изменению размеров кристалла. По оси наслоения частичек углерода наблюдается увеличение кристаллов с ростом температуры до 500

°C, дальнейшее увеличение температуры вплоть до 900 °C приводит к уменьшению размеров кристаллов, что объяснялось разрывом и уплотнением углеродных слоев. Следует отметить, что уменьшения размеров кристалла вдоль оси, перпендикулярной росту кристалла угля, не наблюдалось.

Авторами работы [194] проведены измерения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) трех образцов природного угля: (1) каменного угля K с высоким содержанием кислорода, из которого были получены монолитные и прессованные стержни, (2) каменного угля F с высоким содержанием углерода, используемого для производства кокса, из которого были получены только прессованные стержни, и (3) антрацита C, из которого получали монолитные стержни в плоскостях, параллельной и перпендикулярной залеганию. Результаты определения линейного термического коэффициента расширения представлены на рисунке 1.20.

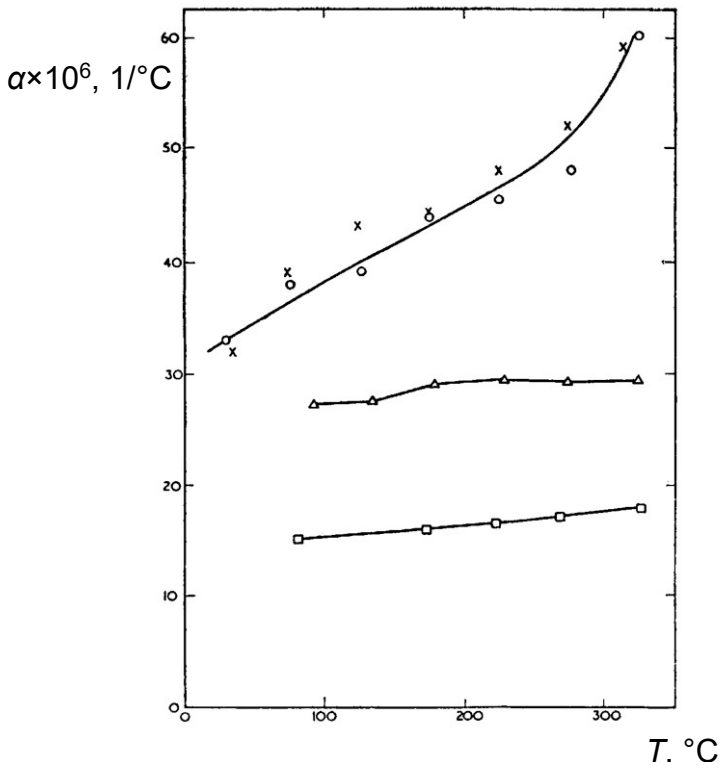


Рисунок 1.20 – Зависимость коэффициента термического расширения, $\alpha\times10^6$ 1/°C, от температуры °C [194]: □ – уголь антрацит C, в ориентации параллельной пласту; Δ – уголь антрацит C, в ориентации, перпендикулярной пласту; ○ – каменный уголь F; × – каменный уголь K.

Значения α для образцов углей F и K существенно превышают значения, характерные для угля из антрацита, состав которого характеризуется большим содержанием связанного углерода, что указывает на важную роль сил Ван-дер-Ваальса в определении агрегатного состояния углей. Повышенное значение α для углей F и K при температуре 280 °C свидетельствует о начале химического преобразования – полимеризации углеродных цепей.

При комнатной температуре коэффициент α для углей F и K принимает значение, равное 33×10^{-6} 1/°C, что на порядок выше, чем, например, для графита: 10^{-6} 1/K [198, 199], но соизмеримое с данными для углеродных микропористых адсорбентов [200]. В отличие от битумных углей F и K, антрацит C проявляет анизотропию расширения подобно графиту [198].

Важным результатом данной работы является обнаружение постепенного возрастания термического коэффициента α для углей с температурой, которое свидетельствует об увеличении внутренней подвижности слоев углерода в широком диапазоне температур. Если природные угли, используемые в качестве сырья для получения углеродных адсорбентов, могут обладать анизотропностью термической деформации, то можно предположить, что эти же эффекты могут проявляться и в активированных микропористых углеродных адсорбентах.

В [199] представлены результаты исследования теплового расширения алмазных, графитовых и однослойных углеродных нанотрубок с помощью методов численного моделирования молекулярной динамики и решетчатой теории. Коэффициенты теплового расширения всех модельных структур рассчитывали, применяя математический аппарат теории Грюнайзена, а именно представленное ниже уравнение (1.18), которое учитывает тензор упругой деформации, фононные частоты и соответствующие обобщенные параметры Грюнайзена:

$$\alpha_{\tau\nu}=\sum_{\lambda\mathbf{k}} S_{\tau\nu\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{k},\lambda)c_{\lambda\mathbf{k}}. \qquad (1.18)$$

где $S_{\tau\nu\alpha\beta}$ – коэффициент тензора упругой деформации; $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{k},\boldsymbol{\lambda})$ – обобщенные параметры Грюнайзена; $c_{\lambda\mathbf{k}}$ – удельная теплоемкость.

Результаты расчетов сравниваются с данными экспериментальных измерений ЛКТР для алмаза вдоль оси (10,10), одностенной углеродной нанотрубки (ОУНТ) и графитовых углеродных структур в плоскости, перпендикулярной слоям графита. Результаты сравнения представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Коэффициенты теплового расширения $\alpha\times10^{-6}$ K^{-1} для алмаза вдоль оси (10,10), одностенной углеродной нанотрубки (ОУНТ), и графитовых углеродных структур в плоскости, перпендикулярной слоям графита.

	Комнатная температура		Высокие температуры		
	ГР	Эксп	ГР	МД	Эксп
Алмаз	0,9	1,5	5,7	6,1	6,0
ОУНТ	–0,9		2,5	2,5	
Графит	–3,0	–2,0	0,5	–0,1	1,2

На рисунке 1.21 представлены экспериментальные зависимости ЛКТР от температуры для графита [198], которые согласуются с данными, приведенными в Таблице 1.1 [199].

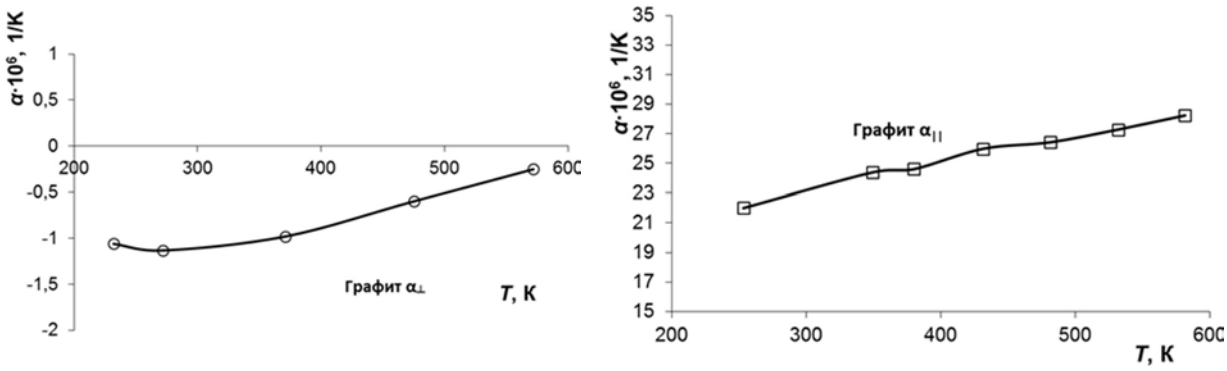


Рисунок 1.21 – Зависимость термического коэффициента линейного расширения графита α в плоскости, перпендикулярной (*а*) и параллельной (*б*) слоям графита. Построено по данным работы [198].

Важно отметить, что значения ЛКТР графита в слое являются отрицательными в широком температурном интервале, что может оказывать влияние на проявления адсорбционно-стимулированной деформации.

Для сравнения термической деформации пористых материалов с различной жесткостью каркаса целесообразно обратиться к результатам работ [201, 202], в которых изучалось влияние температуры на структуру ориентированных жестко- и гибкоцепных полимерных материалов. Было обнаружено, что с уменьшением температуры от комнатной до азотной 77 К, у некоторых полимерных сорбентов происходит полная деградация пористости [201].

Исследование влияния температуры на микропористую структуру активированных углеродных волокнистых материалов выявило увеличение размеров микропор с температурой, которое зависело от степени активации углеродного материала, т. е. доли аморфного углерода [203]. Однако данные об изменении пористой структуры углеродных волокон были получены при адсорбции бензола, что является не совсем корректным, т. к. пористость в этом случае зависит не только от термической, но и от адсорбционно-стимулированной деформации.

Авторы работы [204] интерпретировали результаты исследования коэффициента термического расширения пленок (слоев) гидрированного аморфного углерода (*a*-C:H) с учетом концентрации sp^2 связей углерода в структуре. Результаты исследования представлены на рисунке 1.22.

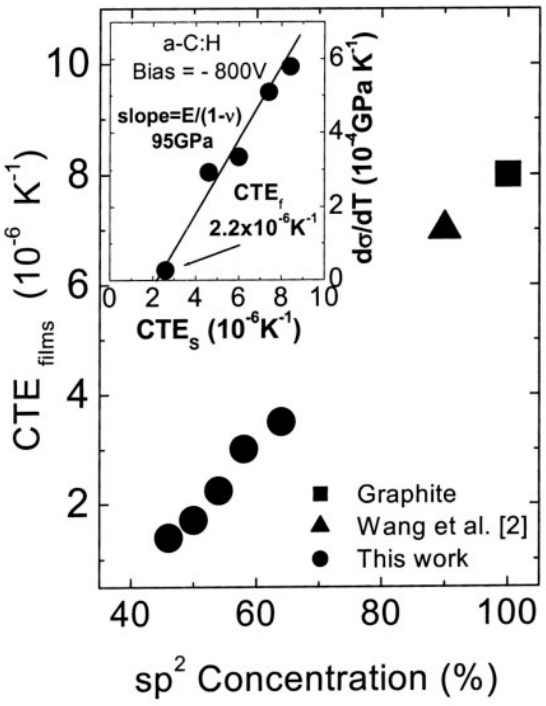


Рисунок 1.22 – Коэффициент теплового расширения пленок гидрированного аморфного углерода (*a*-C:H) как функция концентрации sp^2 связей углерода. На вставке отображается наклон зависимости напряжения от температуры, $\Delta\sigma/\Delta T$, как функция коэффициента термического расширения (на рисунке обозначено CTE) пяти различных подложек: α_S [$\alpha_{Si(111)} = 2{,}6\times10^{-6}$ 1/°C; $\alpha_{7059} = 4{,}6\times10^{-6}$ 1/°C; $\alpha_{Ge(111)} = 6\times10^{-6}$ 1/°C; $\alpha_{0211} = 7{,}4\times10^{-6}$ 1/°C; $\alpha_{Sapphire} = 7{,}5\times10^{-6}$ 1/°C;] для пленки (*a*-C:H).

Зависимость коэффициента теплового расширения пленок гидрированного аморфного углерода (a-C:H) от концентрации sp^2 связей углерода можно приближенно считать линейной, см. рисунок 1.22, что позволяет предположить существование подобной линейной корреляции для ЛКТР углеродных материалов. Однако, помимо концентрации sp^2 связей углерода, следует учесть влияние пористости углеродных адсорбентов на термический коэффициент их линейного расширения.

Следует отметить, что изменение знака ЛКТР наблюдается для многих пористых материалов, включая МОКП [205–208], нанотрубки и фуллерены [209], некоторые углеродные пористые материалы [210]. Причины этого явления детально обсуждаются в обзоре [211].

В результате исследования отрицательного термического расширения, авторами работы [188] была выявлена связь между термическим коэффициентом и термодинамическими свойствами материала. Для образца МОКП HKUST-1 при температуре ~ 130 °C обнаружена аномалия на зависимости теплоёмкости от температуры, которая выражается в переходе к отрицательному коэффициенту термического расширения, что объяснялось изменением координационного положения связанных молекул H_2O в структуре МОКП. Корреляция между энергией твердого тела (E), средним межатомным расстоянием (r), теплоемкостью (C_p) и коэффициентом теплового расширения (α) может быть выражена следующим соотношением:

$$C_p(T) = \alpha R \frac{dE}{dr} \qquad (1.20)$$

Полученное соотношение между коэффициентом теплового расширения и теплоемкостью позволяет построить зависимость $\alpha(T)$, которая соответствует форме кривой $C_p(T)$ [212].

В результате применения метода численного моделирования для исследования отрицательного теплового расширения в МОКП [205] было обнаружено, что кривые α(T) для некоторых MOF проходят через максимум. В работе [188] проведено сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования [205] и получены кривые теплоемкости для отдельных вторичных строительных единиц (SBU) нескольких типов МОКП, которые, в ряде случаев, проходят через температурный максимум, что указывает на эффект отрицательного теплового расширения. Полученный эффект объяснялся суперпозицией факторов противоположного действия: термического расширения жестких металлических кластеров и термического сжатия углерод-кислородных связей, также поперечной вибрации плоских органических лигандов [213].

Следует отметить, что для углеродных адсорбентов с развитой пористостью и наличием интеркалированных ионов металлов можно ожидать схожих проявлений температурной деформации.

Выводы

Переход к современным адсорбционным процессам в газовой энергетике, связанным с использованием адсорбентов при высоких давлениях в широком интервале температур, требуют корректировки подходов к описанию свойств адсорбционных систем и термодинамики адсорбции. Несмотря на сравнительно большой объем данных, накопленных за долгий период исследований явления адсорбции, и разнообразие подходов к описанию адсорбции [214], представления о структуре и свойствах адсорбата в порах различного типа в полной мере не сформированы, особенно это касается адсорбции газов в микропорах. К настоящему времени сформулированы представления об адсорбции, как процессе образования слоев адсорбата на поверхности, например, в теориях Лэнгмюра [215 – 216] и БЭТ [217], и в объеме микропор адсорбента, например, в потенциальной теории Поляни [218] и теории объемного заполнения микропор Дубинина [18]. Существующие подходы объемного заполнения разрабатывались преимущественно для описания адсорбции паров, т. е. в области докритического состояния адсорбтива. Несмотря на существенный прогресс в теории адсорбции и возможности использования указанных моделей для широкого класса веществ, при описании адсорбции газов в сверхкритическом состоянии сохраняются большие погрешности при количественном прогнозировании адсорбции. Понимание структуры и свойств газов, адсорбированных в микропорах, стало возможным благодаря развитию численных методов исследования, таких как методы Монте-Карло, молекулярной динамики и теории функционала плотности. Численными методами было показано, что на величину адсорбции газов, и, соответственно, структуру адсорбата в микропорах, помимо химии поверхности, при прочих равных параметрах, будет влиять распределение микропор по размерам. В случае, если ширина поры не превышает 2–3 кинетических диаметров молекулы адсорбата, в сверхкритических условиях состояния адсорбтива можно добиться плотности вещества в микропоре, близкой по величине к

плотности жидкости при температуре кипения и в отдельных случаях, даже выше ее.

Если размеры микропор соизмеримы кинетическим диаметрам адсорбируемых молекул, то реакция твердого тела на адсорбцию усиливается, что проявляется в его деформации. Исследование явления адсорбционной деформации, известного уже почти век, при разработке адсорбционных процессов, использующих микропористые адсорбенты, стало особенно актуально, т. к. усилия, возникающие в микропорах при адсорбции, могут достигать ГПа. Несмотря на существенно возросший объем исследований деформации адсорбентов, проводимых преимущественно с помощью численных методов, до настоящего времени не разработаны строгие теории для описания и прогнозирования адсорбции и деформации микропористых адсорбентов при адсорбции газов в широком интервале изменения термодинамических параметров. Во многом, это связано с отсутствием достаточного количества экспериментальных данных. При этом отсутствие строгих методик подготовки адсорбентов и проведения эксперимента приводят к заметным различиям не только в наблюдаемых величинах деформации, но и характере деформационных зависимостей. Отдельные методы феноменологического описания деформаций твердых тел позволяют лишь оценить взаимодействие для конкретных адсорбционных систем, например, микропористый адсорбент–пары углеводородов, микропористый адсорбент–инертный газ. Существующие подходы недостаточны для описания и объяснения всех наблюдаемых в эксперименте проявлений деформации адсорбентов. Более того, следует учесть, что деформация адсорбентов, измеряемая макроскопическими методами, может заметно отличаться от локальных деформаций в микропорах адсорбентов.

Суммируя вышесказанное, следует заключить, что распространение теории адсорбции на описание адсорбции газов в до- и сверхкритических интервалах состояния адсорбтива, разработка подходов к прогнозу адсорбционной и термической деформации адсорбента, а также его влияния

на термодинамику процесса адсорбции и макроскопические свойства адсорбента в адсорберах, является крайне важной и актуальной задачей для развития ЭНАС, предназначенных для решения задач низкоуглеродной энергетики.

Для объяснения и прогнозирования деформации микропористых материалов и точного расчета термодинамических функций адсорбционных систем в широких интервалах температур и давлений, необходимо разработать подходы к экспериментальным исследованиям, позволяющие разделить эффекты температурной и адсорбционной деформации. Для решения этой задачи необходимо совершенствование экспериментальных методов исследования в области адсорбции и деформации нанопористых адсорбентов, которые позволят получить экспериментальные данные о деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией и температурой. Кроме того, развитие термодинамики адсорбции на неинертных (деформирующихся) нанопористых адсорбентах невозможно без обобщения основных достижений в области исследования деформации микропористых адсорбентов, стимулированной адсорбцией и температурой, установления связи между экспериментальными данными и результатами численного моделирования структуры адсорбата в нанопорах и эффектов, сопутствующих деформации в нанопорах, оценки влияния деформации на термодинамические функции адсорбции.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разработка новых адсорбционных технологий для газовой энергетики требует использования адсорбентов с особыми структурой и свойствами. Прежде всего, это связано с отсутствием у большинства молекул газов специфических взаимодействий, как например, электростатического взаимодействия индуцированного квадрупольным моментом диоксида углерода. Физическая адсорбция большинства газов определяется лишь дисперсионными силами, возникающих в микропорах, размеры которых не превышают 2–3 кинетических диаметров молекул адсорбируемых газов. Оптимизация пористой структуры адсорбентов позволяет существенно увеличить плотность газов, адсорбированных в микропорах в условиях температур окружающей среды при высоких давлениях до величин, близких к плотности жидкости.

Таким образом, эффективность адсорбционных технологий во многом определяется структурой и свойствами адсорбентов. Совокупный объем требований к адсорбенту, предназначенному для применения в процессах хранения и разделения газов в газовой энергетике, включает следующие:

– высокие адсорбционные характеристики, которые определяются оптимальным сочетанием объема микропор с распределением микропор по размерам, которое обеспечивает высокую характеристическую энергию адсорбции газов при возможности быстрой десорбции без подвода энергии, что согласуется с сравнительно невысокими значениями теплоты адсорбции при высокой теплоемкости адсорбента, а наличие развитой транспортной мезопористости обеспечивает быструю диффузию молекул газов к сорбирующим порам;

– технологические требования, имеющие первостепенную важность для адсорбентов в гранулированном виде или в виде моноблоков, применяемых в ЭНАС, а также в системах разделения газов, такие как прочность и жесткость адсорбента, определяющие его способность к обратимой деформации и

сохранению свойств при циклических нагрузках, гидрофобность, высокая насыпная плотность, высокая прочность на истирание;

– экономические требования, связанные с возможностью организации массового производства адсорбентов с воспроизводимыми характеристиками и приемлемой себестоимостью для обеспечения конкурентоспособности ЭНАС технологии на рынке, такие как доступность и распространенность сырья, возможность оптимизации логистических затрат и затрат на энергетику производства, экологичность производства, стоимость утилизации адсорбента.

Среди многообразия промышленных и лабораторных адсорбентов [219-220] МУА и МОКП представляются наиболее эффективными для решения задач газовой энергетики [220]. Благодаря методам ретикулярной химии возможно синтезировать МОКП с высокой степенью соответствия структуры и свойств материала для решения конкретной задачи. Уникальность МОКП состоит в рекордно высокой поверхности пор, что обеспечивает выдающиеся сорбционные способности по отношению к газам, включая метан и углекислый газ [8, 127, 221, 222] и, в ряде случаев, водород [58, 223, 224]. Основными препятствиями для масштабной эксплуатации МОКП в качестве адсорбентов являются их термодинамическая и химическая нестабильность, а также низкая устойчивость к циклическим адсорбционным нагрузкам [127]. Недостаточная прочность МОКП, синтезируемых преимущественно в виде полидисперсных кристаллических порошков, затрудняет их механическую обработку, например гранулирование, необходимое для повышения насыпной плотности. Кроме того, синтез МОКП в требуемых объемах по себестоимости существенно превосходит все имеющиеся промышленные аналоги. Исходя из перечисленных обстоятельств, на сегодняшний день адсорбенты на основе МОКП не соответствуют технологическим и экономическим требованиям к адсорбентам, предназначенным для газовой энергетики. Кроме того, МОКП не в полной мере отвечают требованиям к адсорбционным характеристикам.

Анализ имеющихся данных о свойствах МУА указывает на полное соответствие этих адсорбентов вышеперечисленным требованиям к адсорбционным, эксплуатационным и экономическим характеристикам. Наличие широкого спектра прекурсоров для производства углеродных адсорбентов, а также различных вариантов синтеза и активации предполагает возможность организации массового промышленного выпуска МУА с заданными характеристиками для целевого применения в ЭНАС. Высокие эксплуатационные свойства, возможность изготовления адсорбентов в различных форм-факторах, гидрофобность, а также значительные адсорбционные емкости выделяют МУА как наилучших кандидатов для решения новых задач, связанных с газовой сорбцией в широких интервалах температур и давлений.

На основании всех вышеперечисленных фактов, объектами исследования выбраны именно углеродные адсорбенты, произведенные в гранулированном или моноблочном виде, которые могут найти применение в процессах адсорбции и разделения газов при высоких давлениях.

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Адсорбенты

В работе исследуется серия МУА, обладающих потенциалом применения в ЭНАС для решения задач газовой энергетики. Адсорбенты были подобраны таким образом, чтобы при наличии ряда схожих признаков, они обладали распределением параметров пористой структуры и свойств. Предполагается, что такой подход позволит установить общие закономерности адсорбции и адсорбционно-стимулированной деформации МУА.

Как отмечалось, адсорбенты, обладающие наибольшей адсорбционной емкостью и селективностью, которые повсеместно применяются в промышленных адсорбционных процессах, относятся преимущественно к

микропористым материалам. Именно для таких типов пор характерны особые механизмы адсорбции, влияющие не только на состояние молекул адсорбата в порах, но и определяющие комплекс специфических тепловых и механических эффектов, сопровождающих процесс адсорбции, включая адсорбционно-стимулированную деформацию. Кроме того, для адсорбционных технологий в области газовой адсорбции характерно использование адсорбентов, произведенных в виде гранул или моноблоков с заданной жесткостью, что позволяет существенно снизить пыление МУА в циклических процессах адсорбции - десорбции. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны промышленные и лабораторные МУА в форме гранул и моноблоков, полученные из углеродосодержащего сырья различного генезиса с использованием разных методов активации, что определяет, в свою очередь, различия в химии поверхности, механических свойствах и параметрах пористой структуры.

Сопоставление данных о структуре адсорбента, полученных микро- и макроскопическими методами, включая исследования температурных зависимостей каркаса МУА и структурно-энергетические характеристики пористой структуры с результатами измерений адсорбции и адсорбционно-стимулированной деформации позволит установить функциональные зависимости структура-свойство адсорбентов.

МУА с указанием сырья, технологии синтеза/активации и формы гранул, выбранные в качестве объектов исследования, представлены в таблице 2.1. Все адсорбенты, используемые в работе в качестве объектов исследования, классифицированы на две большие группы: (1) основные адсорбенты, для которых собран объем экспериментальных данных необходимый для установления закономерностей адсорбции, адсорбционной деформации и термодинамики адсорбции, а также (2) адсорбенты, данные для которых привлекались для подтверждения отдельных гипотез, выдвинутых в работе.

Таблица 2.1 – Адсорбенты исследованные в работе

№ п/п	Адсорбент	Вид сырья	Технология синтеза/активации	Форма гранул*
Основные адсорбенты исследования				
1	СКТ-3 (АО "ЭНПО "НЕОРГАНИКА", Россия)	торф	Химическая (сернисто-калиевая) и парогазовая	экструдированные гранулы (d = 2,3 мм; l = 5,1 мм)
2	Sorbonorit-4 (Cabot Norit Nederland B.V., Нидерланды)	торф	парогазовая	экструдированные гранулы (d = 3,7 мм; l = 6,8 мм)
3	Sorbonorit-KB-4 (Cabot Norit Nederland B.V., Нидерланды)	торф	парогазовая	экструдированные гранулы (d = 4,4 мм; l = 7,5 мм)
4	АУК (лабораторный)	карбид кремния	термохимическая в потоке Cl_2	Монолит (d = 11,4 мм; l = 54,0 мм)
5	АР-В (АО «Сорбент», Россия)	каменный-уголь	парогазовая	экструдированные гранулы (d = 3,1 мм; l = 6,8 мм)
6	Carbon Xerogel (лабораторный)	резорцинол-формальдегидные смолы	пиролиз высокопористой матрицы	монолит (d = 9,4 мм; l = 43,5 мм)
Дополнительные адсорбенты исследования				
7	АРТ-1 (АО "ЭНПО "НЕОРГАНИКА", Россия)	торф	Химическая и парогазовая	экструдированные гранулы (d = 4,0 мм; l = 5,2 мм)
8	ПАУ-700 (лабораторный)	Поливинили-денхлорид	Химическая и парогазовая	Зерна неправильной формы (средний линейный размер 0,1-0,5 мм)
9	ФАС-3 (АО "ЭНПО "НЕОРГАНИКА", Россия)	фурфурол	парогазовая	Гранулы торообразной формы (d = 3,2 мм; $h \approx 2…4$ мм)

№ п/п	Адсорбент	Вид сырья	Технология синтеза/активации	Форма гранул*
10	ФАС-2008 (АО "ЭНПО "НЕОРГАНИКА", Россия)	фурфурол	парогазовая	Мелкодисперсные сферы (d < 1,0 мм)
11	ACS (лабораторный)	Фенол-формальде-гидная смола	термохимическая	Мелкодисперсный порошок (после синтеза формовался в моноблоки)
12	МОКП UiO-66 (Лабораторный)	-	сольвотермальный	Моноблоки (d = 110 мм; $h \approx$ 3 мм)

* Форма гранул, отобранных для эксперимента.

Среди основных МУА, выбранных для исследования, следует выделить несколько адсорбентов, которые получены из схожего сырья (СКТ-3, Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB-4, АРТ-1) с применением одинаковых технологий активации (Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB-4, и АР-В) и, при этом различаются по параметрам пористой структуры. Такой выбор позволяет, минимизировав влияние химии поверхности материала, оценить влияние параметров микропористой структуры на адсорбционные свойства материалов по газам и их деформационные характеристики.

2.1.1.1 Углеродные адсорбенты на основе торфа

Как следует из таблицы 2.1, углеродные адсорбенты на основе торфа [225] выпускаются разными производителями с использованием метода парогазовой активации или ее комбинацией с химической активацией. Как правило, для получения таких адсорбентов используется торф высокой степени метаморфизма [225], что позволяет снизить различия в свойствах как сырья из торфа с различных месторождений, так и полученных адсорбентов.

Выбранные МУА применяются в различных системах очистки газовых потоков. Адсорбент СКТ-3 используется в системах очистки выбросов атомных электростанций от инертных радиоактивных газов: ксенона и

криптона, а также для рекуперации летучих растворителей с температурой кипения ниже 60 °C (сероуглерод, метанол, метиленхлорид, ацетон и др.) из паровоздушной смеси. Адсорбенты АРТ-1, Sorbonorit 4 и Sorbonorit KB-4 предназначены для улавливания паров органических растворителей из паровоздушных газовых потоков.

Адсорбенты СКТ-3 и АРТ-1 производятся по технологии химической активации [225]. После измельчения и отделения исходного сырья, оно пропитывается сернистым калием K_2S и перемешивается до получения однородной эластичной пасты. Приготовленную таким образом заготовку прессуют и гранулируют через фильеры. Полученные цилиндрические гранулы сушатся в барабанной печи и подвергаются карбонизации. В процессе карбонизации топочными газами удаляются остаточная влага и летучие вещества, а также происходит разложение органической составляющей торфа. Процесс активации полученного карбонизата осуществляют в барабанной печи при температурах от 1053 до 1133 K, при этом происходит окончательное удаление летучих веществ, материал обогащается углеродом, увеличиваются его прочность и плотность, и, наконец, формируется пористая структура. Активированный продукт охлаждается и направляется на отмывку от минеральных примесей, которая включает в себя: выщелачивание, отмывку в воде и горячей соляной кислоте и окончательную отмывку водой. Совокупность этих операций обеспечивает снижение содержания минеральных примесей в получаемых адсорбентах [225]. На финальной стадии влажные гранулы сушатся и прокалываются для снижения влагосодержания до 3–5%. При производстве углей СКТ-3 и АРТ-1 проводится дополнительная активация в печи прокалки перегретым водяным паром с целью развития пористости.

Адсорбенты Sorbonorit 4 и Sorbonorit KB-4 выпускаются компанией Cabot Norit Netherlands B.V. (Нидерланды). Они производятся в экструдированном виде из углеродсодержащего сырья на основе торфа путем

пиролиза с последующей парогазовой активацией при температуре около 1273 K [226].

2.1.1.2 Углеродный адсорбент на основе карбида кремния

Углеродный адсорбент АУК получен в лабораторных условиях методом термохимического выщелачивания атомов кремния Si из карбида кремния SiC в потоке хлора Cl_2. В результате термохимической реакции (2.1):

$$SiC + 2Cl_2 \xrightarrow{1173K} SiCl_4 + C, \qquad (2.1)$$

образуются летучее соединение $SiCl_4$ (удаляется из зоны реакции) и жесткий вюрцитоподобный каркас углерода с микропористой структурой, характеризуемой узким распределением пор по размерам [73, 227-228]

Экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии усадки при термохимической обработке карбидов и, в частности, карбида кремния, в температурном диапазоне от 973 до 1373 K в пределах погрешности метода. Усадка карбида кремния при активации (2.1) не превышает 2 %. Как полагают авторы [73, 227], усадка связана с процессом упорядочения атомно-молекулярной структуры углерода.

2.1.1.3 Углеродный адсорбент на основе каменноугольного сырья

Промышленный активный уголь АР-В изготавливают из каменноугольного сырья, а именно пасты из слабоспекающихся углей в смеси с лесотехнической смолой. Процесс производства МУА состоит из следующих стадий [225]:

- подготовка сырья путем измельчения и перемешивания; гранулирование посредством экструзии через фильеры;

- сушка гранул в барабанной печи с внешним обогревом реторты в диапазоне температур от 423 до 473 K;

- приготовление карбонизата во вращающейся барабанной печи при температуре в диапазоне от 823 до 873 K;

- парогазовой активации в среде водяного пара при температуре в диапазоне 1123–1253 K.

В адсорбционных технологиях адсорбент АР-В обычно используют для рекуперации органических растворителей из различных технологических газовых потоков.

2.1.1.4 Углеродный ксерогель

Углеродные ксерогели относятся к преимущественно мезопористым адсорбентам, они состоят из трехмерной взаимосвязанной сети, образованной цепочками микропористых углеродных частиц. Эти аморфные синтетические пористые угли получают пиролизом высокопористых резорцинолформальдегидных смол в соответствии с золь-гель методом, впервые предложенным и описанным в работе Пекала и Конг [229].

Процесс синтеза углеродного ксерогеля в общем виде может быть представлен следующей последовательностью операций:

- получение водного раствора резорцина и формальдегида с массовым соотношением резорцина и формальдегида 2:1;

- смешение раствора с карбонатом натрия в качестве катализатора (молярное отношение резорцина к катализатору в ~ 10^3), который контролирует рост частиц, образующих основную цепь в процессе химической реакции, и тем самым, размер пор и удельную площадь внешней поверхности частиц;

- нагрев раствора в закрытой стеклянной емкости до температуры ~ 85 °C в течение 24 часов для гелеобразования и отверждения;

- вытеснение этанолом воды из пор влажного геля;

- сушка геля при комнатной температуре;

- пиролиз полученного органического ксерогеля в атмосфере аргона при 1073 K.

Таким образом, варьирование параметров синтеза (состав исходного раствора и температура золь-гель процесса) позволяет регулировать размеры

частиц и, соответственно, пор в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрон. При определенных условиях сушки загущенных и отвержденных смол при атмосферном давлении можно достичь пористости до 85%. Углеродные ксерогели, являясь термостойкими материалами с исключительно малой теплопроводностью, находят применение в качестве электродов в суперконденсаторах или газодиффузионных слоев в топливных элементах [230]. Рассматривается возможность применения углеродных ксерогелей для высокотемпературной теплоизоляции.

2.1.1.5 Адсорбенты на основе полимерного сырья

Адсорбент ПАУ-700 получен посредством термического разложения поливинилиденхлорида, относящегося к группе термопластичных полимеров, при температурах от 1073 до 1273 К в соответствии с реакцией (2.2) [231]:

$$(C_2H_2Cl_2)_n \xrightarrow{1173K} 2n\,HCl + 2n\,C \qquad (2.2)$$

Пиролиз поливинилиденхлорида в реакции (2.2) осуществляется по твердофазному механизму за счет эффекта мгновенного отверждения без образования мезофазы, наличие которой характерно для многих других линейных термопластичных полимеров. Свойства исходного материала, а также условия реакции определяют высокую аморфность и, соответственно, пористость получаемого адсорбента.

Адсорбенты ФАС-3 и ФАС-2007 получают в виде сферических и торообразных гранул из фурфурола и эпоксидной смолы методом жидкостного формования [231-232]. После изготовления гранул материал подвергается двухступенчатой карбонизации в печах при температурах 723-773 и 1073-1123 К. Далее карбонизованные гранулы направляют на участок активации в специальных герметичных контейнерах. Активацию производят физическим методом в средах водяного пара и углекислого газа при температуре около 1123 К в течение 5–6 часов.

Процесс коксования термореактивных углеродосодержащих материалов протекает в четыре стадии в диапазоне температур от 300 до 3300°C [233], которые сопровождаются увеличением доли упорядоченного графита. Карбонизация исследуемых МУА завершалась при температуре не выше 1273 K, что включает только первые две стадии коксования, для которых характерно образование только нанокластеров упорядоченного углерода (размером менее 1 нм) [233]. Таким образом, структура МУА ФАС-3 и ФАС-2007 имеет высокую степень неупорядоченности, определяющую их высокую пористость.

МУА ACS получен в лабораторных условиях из фенолформальдегидной смолы методом термохимической активации. В качестве сырья, помимо фенолформальдегидной смолы, использовали этиленгликоль в качестве пластификатора и вспомогательного активатора, способствующего формированию пористости, кукурузного декстрина, биополимера, увеличивающий выход углеродного материала и влияющий на структуру пор, а также гидроксида калия, выполняющего функцию химического активатора. Приготовление сырьевой смеси осуществлялось путем последовательного смешения компонентов при нагревании. Полученную смесь выдерживали при температурах 353–393 K для сушки и частичного отверждения материала. Карбонизацию осуществляли в муфельной печи путем контролируемого нагрева и выдержки при температурах 673–873 K. Термохимическую активацию карбонизата проводили при температурах 973–1173 K. Полученный активированный материал остужали в среде без доступа кислорода, затем последовательно промывали разбавленной HCl и дистиллированной водой. Полученные адсорбенты сушили при температурах 373–393 K. Использованный метод приготовления адсорбента позволяет получить высокопористый углеродный материал с развитой поверхностью, пригодный для адсорбции газов.

2.1.1.6 Металлорганический координационный полимер UiO-66

Ввиду того, что МУА обладают выраженной гетерогенностью и распределением пор по размерам, что зачастую приводит к невозможности однозначной идентификации причины наблюдаемых экспериментальных эффектов, для объяснения и подтверждения температурных зависимостей свойств МУА использовали МОКП UiO-66 (ZrBDC), который известен как один из наиболее стабильных МОКП. Синтез проводился в лабораторных условиях сольвотермальным методом [234]. Для получения порошка UiO-66 хлорид циркония (IV) и терефталевую кислоту (H_2BDC) растворяли в N,N-диметилформамиде (ДМФА). Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре до полного растворения компонентов. Затем однородный раствор помещали в автоклав и выдерживали при 110 °C до кристаллизации. Образовавшийся белый осадок отфильтровали под вакуумом и многократно промыли горячим ДМФА для удаления побочных продуктов и непрореагировавших реагентов. Полученный полидисперсный порошок сушили при комнатной температуре, а затем активировали в сушильном шкафу при температуре 110–160 °C. Для получения функционального материала проводили формование исходного порошка без связующего для получения монолитных образцов (таблеток) методом одноосного прессования.

2.1.2 Адсорбтивы

Принимая во внимание поставленные цели в области развития ЭНАС, в качестве адсорбтивов для исследования выбраны газы, связанные с решением проблем энергетики и экологии: метан, диоксид углерода и водород. Кроме того, для установления фундаментальных зависимостей адсорбции и адсорбционно-стимулированной деформации в работе исследовали адсорбцию инертных газов: ксенона, криптона, аргона и неона, а также азота и кислорода.

Физико-химические свойства адсорбтивов [236], используемые для анализа данных и расчетов в настоящей работе, представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические свойства исследуемых адсорбтивов

Адсорбтив	*M*	T_b.* К	T_{cr}. К	ρ_{cr}. кг/м^3	p_{cr}. МПа	T_λ. К	d/l_m. Å	$d_{kin.}$ Å	$\alpha_g \times 10^{30}$. м^3
Метан	16,043	111,66	190,77	164	4,626	90,68	3,8/-	3,76	2,593
Диоксид углерода	44,011	194,65*	304,19	468	7,382	216,55	3,1/4,1	3,3	2,911
Водород	2,016	20,4	32,98	32	1,316	13,8	2,4/3,1	2,89	0,804
Азот	28,016	77,35	126,20	304	3,398	63,15	4,1/3,0	3,64-3,80	1,740
Кислород	31,998	90,17	154,58	406	5,043	54,35	3,9/2,8	3,467	1,581
Неон	20,183	27,07	44,40	483	2,76	24,5	3,2	2,82	0,396
Аргон	39,944	87,27	150,86	536	4,898	83,78	3,8	3,542	1,641
Криптон	83,80	119,74	209,40	911	5,500	115,76	3,9	3,655	2,484
Ксенон	131,29	165,01	289,74	1110	5,840	161,3	4,4	4,047	4,044

Здесь: M – молекулярный вес; T_b – температура кипения, *для диоксида углерода температура возгонки, К; T_{cr} – критическая температура, К; ρ_{cr} – критическая плотность, кг/м^3; p_{cr} – критическое давление, МПа; T_λ – температура тройной точки, К; d/l_m – критические диаметр и длина молекулы, определенные по диффузии молекул в цеолитах [193], Å; d_{kin} – кинетический диаметр молекул, Å [237]; α_g – усредненная поляризуемость молекул, м$^3 \times 10^{-30}$ [237].

Также в работе были использованы сведения о дипольных и квадрупольных моментах исследуемых адсорбтивов. Симметричные молекулы CH_4 и инертных газов являются неполярными и их дипольный момент равен 0. Однако водород, диоксид углерода, азот и кислород обладают квадрупольным моментом, равным $0{,}662 \cdot 10^{-26}$, $4{,}3 \cdot 10^{-26}$, $1{,}52 \cdot 10^{-26}$ и $0{,}39 \cdot 10^{-26}$ (эл.ст.ед. см^2) [237], соответственно.

В экспериментальных исследованиях использовали метан CH_4 особой чистоты с содержанием основного компонента не менее 99.99 об.%, диоксид углерода CO_2 особой чистоты (марка 4.5) с содержанием основного компонента 99.995 об.%, кислород O_2 особой чистоты с содержанием

основного компонента не менее 99.95 об.%, водород, азот и инертные газы особой чистоты (марка 6.0) с содержанием основного компонента не менее 99.9999 об.%, а также углеводороды нормального ряда: *н*-пентан, *н*-гептан и *н*-октан, марки ХЧ (химически чистый) с содержанием основного компонента не менее 99 об.%.

В отдельных экспериментах использовали смеси диоксида углерода и метана с различными объемными содержаниями компонентов CO_2/CH_4: 25/75, 50/50, 75/25 об.%. Смеси были приготовлены гравиметрическим методом из индивидуальных компонентов чистотой, указанной выше. Точность приготовления смесей составила ±0,5 об.%.

Для создания инертной несорбируемой атмосферы в работе был использован гелий He особой чистоты (марка 6.0) с содержанием основного компонента не менее 99.9999 об.%.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методы исследования морфологических и структурных свойств адсорбентов

2.2.1.1 Рентгенофазовый анализ адсорбентов

Метод порошковой рентгеновской дифракции применяли для идентификации фазового состава и типа кристаллических структур исследуемых МУА [23]. Измерения выполняли с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Empyrean Panalytical в области углов рассеяния 2θ от 10 до 90°. Для исследования изменений дифрактограмм с температурой использовали специализированную печь, позволяющую проводить измерения при температурах выше комнатных. Перед измерениями адсорбенты регенерировали в сушильном шкафу при температуре около 523 K. Непосредственно перед измерением исследуемые образцы адсорбентов растирали в порошок. Измерения проводили с применением геометрии фокусировки Брэгг-Брентано и фильтрованного излучения Ni-Cu-Kα (λCu =

0,542 нм). Качественный анализ кривых дифракции производили по соответствию характерным рефлексам графита: (002), (100) и (101) [238].

Как показано в [239-240], из-за особенностей структуры и морфологии упаковок графеновых слоев в полукристаллических углеродных материалах, т. е. содержащих кристаллическую и аморфные фазы, невозможно корректно оценить параметры кристаллитов графита по ширине и положению рефлекса 002, если их размеры не превышают 2–3 нм. Дифрактограммы исследованных образцов включают кристаллическую фазу углерода в виде графита, аморфную фазу углерода, а также кристаллические фазы примесных соединений. Дифрактограммы для разных образцов МУА отличаются преимущественно степенью соотношения аморфной и кристаллической фаз, ввиду чего проводимый анализ носил лишь качественных характер.

2.2.1.2 Малоугловое рентгеновское рассеяние

Данные о надмолекулярной структуре адсорбентов получали методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР). Экспериментально регистрировали зависимость интенсивности излучения от угла рассеяния в диапазоне от нескольких угловых минут до нескольких градусов. Метод МУРР позволяет получить информацию о структуре и взаимном расположении неоднородностей электронной плотности в объеме образца. Благодаря этому метод дает возможность выявлять и характеризовать поры в диапазоне размеров от единиц до сотен нанометров [241, 242]. Исследования проводили на дифрактометре SAXSess (Anton Paar) с использованием монохроматического излучения Cu-Kα (λ = 0,154 нм), регистрация МУРР осуществлялась с помощью двумерного детектора Imaging Plate. Образцы углеродных адсорбентов анализировались в вакууме. Изучение углового распределения рассеянного излучения проводили в широком диапазоне векторов рассеяния (q) от 0,1 до 27 нм$^{-1}$.

Вектор рассеяния q [1/нм] определяли по известному выражению (2.3):

$$q = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda, \qquad (2.3)$$

где 2θ – угол рассеяния рентгеновских лучей по отношению к падающему лучу; λ – длина волны падающего рентгеновского излучения, нм.

В общем случае показатель зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I \sim q^n$ или наклон линейной функции $\log I \sim n\log q$ при представлении в логарифмических координатах оказывается чувствительным к особенностям морфологии образца, что позволяет определить характерные размеры структурных неоднородностей системы, являющихся объектами рассеяния.

Для интерпретации данных на кривых интенсивности были выделены характерные участки, по которым делали выводы о структуре исследуемых адсорбентов:

I – область рассеяния на малых углах, характеризующая рассеяние излучения на крупных неоднородностях (< 30…50 нм): агрегаты нанокристаллитов и макропоры;

II – область рассеяния от неоднородностей размерами от 10 до 20 нм: мезопоры;

III – область рассеяния на средних и больших углах (область Порода), которая является наиболее значимой для определения структурных параметров микропористых адсорбентов, так как описывает рассеяние от неоднородностей размером 1…2 нм: микропоры.

IV – область рассеяния на больших углах от неоднородностей с размерами менее 1 нм: атомы.

2.2.1.3 Сканирующая электронная микроскопия адсорбентов

Данные о морфологии и элементном составе поверхности образцов получали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным анализом поверхности [243]. Подготовка поверхности адсорбентов перед съемкой осуществлялась следующим способом: исследуемые адсорбенты измельчали путем раздавливания исходных гранул и укладывали с уплотнением на пластинки. Исследования проводились на

сканирующем электронном микроскопе Quanta 650 FEG (FEI Company, Hillsboro, Ore., США) с детектором Oxford Energy Dispersive X-ray (EDX) при ускоряющем напряжении на катоде 30 кВ. Элементный состав определяли путем усреднения результатов по сериям трех измерений.

2.2.1.4 Термический анализ адсорбентов

Термогравиметрический анализ (ТГА)

Термическую стабильность и особенности термического разложения МУА исследовали методом термогравиметрии в анализаторе TGA Q-500 (TA Instruments, США) в динамическом режиме. Для этого порошкообразные пробы исследуемых веществ массой до 10 мг помещали в открытый платиновый тигель, который затем подвергался нагреву в печи до 700 °С со скоростью нагрева w^+ = 10 К/мин в атмосфере аргона. Перед проведением измерений адсорбенты выдерживали в вентилируемом сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 24 часов.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Исследование теплофизических свойств углеродных адсорбентов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в приборе DSC Q-100 (TA Instruments, США) в динамическом режиме при скорости нагрева w^+ = 10 К/мин в атмосфере гелия в диапазоне от 188 до 573 К. Как было показано в результате термогравиметрического исследования, в указанном интервале температур адсорбент сохраняет термическую стабильность. Для исследования отбирали пробы образцов массой 5–8 мг, которые размещали в приборе в алюминиевых тиглях с проколотой (pinhole) крышкой. В качестве газа-носителя использовали гелий для минимизации влияния адсорбции газа-носителя на результаты эксперимента.

Кроме того, для исключения влияния эффектов десорбции газов и соединений органического характера из пор адсорбента, перед проведением эксперимента МУА выдерживали в вентилируемом сушильном шкафу при температуре не менее 200 °С в течение 24 часов. Непосредственно в процессе

эксперимента проводили последовательно 3–5 серий операций нагрев–охлаждение. Первые 2–3 процесса «нагрев–охлаждение» проводились с целью стабилизации показаний.

Теплоемкости исследуемых образцов МУА определяли по кривым ДСК образцов с учетом кривых ДСК стандарта (сапфира) и фонового сигнала (базовой линии).

2.2.1.5 Исследования адсорбентов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Спектры КР на образцах МУА были измерены с помощью спектрометра марки Renishaw's in Via Reflex Spectrometer с лазерным возбуждением на $\lambda_{ВОЗБ}$ = 405 и 532 нм в интервале температур от 213 до 363 К. Для оценки влияния температуры на спектры КР использовали температурную приставку Linkam TS650 invia Renishaw. Измерения проводились при постоянной подаче на образец газовой среды: гелия, в случае создания несорбируемой атмосферы, или анализируемого адсорбтива.

Перед измерениями образцы подвергались термовакуумной регенерации при температуре около 523 К. После подготовки на образец адсорбента подавался гелий для минимизации контакта адсорбента с газами из окружающей среды для исключения влияния адсорбированных газов на результаты эксперимента.

2.2.1.6 Пикнометрическая плотность адсорбентов

Для определения пикнометрической (истинной) плотности МУА использовали гелиевый пикнометр UltraPyc 5000 Foam (Anton Paar, США). Перед проведением измерений пробы углеродных адсорбентов регенерировали при температуре 250 °С на вакуумном стенде не менее 6 часов. Непосредственно перед измерением в приборе пробы образцов многократно промывались гелием и подвергались вакуумированию.

2.2.1.7 Анализ пористой структуры МУА

Для определения параметров пористой структуры использовали метод низкотемпературной адсорбции азота. Выбор азота в качестве зондовой молекулы связан не только с требованиями международных стандартов, но и близостью его молекулярных размеров и физико-химических свойств к свойствам исследуемых газов, что обеспечивает более высокую репрезентативность получаемых характеристик пористой структуры. Измерения проводили с помощью анализатора пористой структуры Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США).

Для оценки параметров пористой структуры исследуемых адсорбентов использовали уравнения ТОЗМ Дубинина [18], Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [217] с учетом критерия Рокероля для микропористых адсорбентов [244], варианты метода на основе теории функционала плотности: NLDFT [31] и QSDFT [245], а также уравнение Кельвина [246].

Определение параметров микропористой структуры

Так как уравнения теории объемного заполнения микропор для анализа микропористой структуры адсорбентов не стандартизованы, то далее приведены основные уравнения, применяемые для расчетов в настоящей работе. Для оценки параметров микропористой структуры, а именно удельного объема микропор и характеристической энергии адсорбции стандартного пара в пересчете на бензол, использовали термическое уравнение ТОЗМ [18] в линейной форме:

$$\ln a = \ln (W_0 / v^*) - \frac{1}{E^2} A^2 \ , \qquad (2.4)$$

где a – адсорбция [ммоль/г]; W_0 – объем микропор [см^3/г]; E – энергия адсорбции стандартного пара азота при 77 K [кДж/моль]; v^* – удельный объем адсорбированного вещества [г/см^3]; A – дифференциальная работа адсорбции [кДж/моль].

Представив исходную изотерму стандартного пара азота в координатах $\ln a - A^2$, получали искомые параметры пористой структуры исследуемого МУА по той части изотермы, для которой соблюдалось условие линейности.

Объем микропор или предельный объем микропористого пространства W_0 [см^3/г] рассчитывали через предельную величину адсорбции азота в микропорах по (2.5).

$$W_0 = a_0 \cdot v^* \ (\text{см}^3/\text{г}) , \qquad (2.5)$$

где $v^* = 3.47 \cdot 10^{-2}$ [см^3/ммоль] – удельный объем жидкого азота при 77 К; a_0 [ммоль/г] – предельная величина адсорбции азота, определяемая по (2.6).

$$a_0 = \exp(B) \ (\text{ммоль/г}) , \qquad (2.6)$$

где B – отрезок, отсекаемый на оси ординат, линейной формой термического уравнения ТОЗМ (2.4).

Характеристическую энергию адсорбции стандартного пара азота E_{N2} [кДж/моль] при 77 К (2.7) определяли через угловой коэффициент K_{N2} термического уравнения ТОЗМ (2.4):

$$E_{N2} = \frac{1}{\sqrt{K_{N2}}} \qquad (2.7)$$

Характеристическую энергию адсорбции стандартного пара в пересчете на бензол при 293 К по ТОЗМ E_0 [кДж/моль] определяли по (2.8):

$$E_0 = \frac{E_{N2}}{\beta} \qquad (2.8)$$

где β – коэффициент аффинности, выраженный в относительных единицах. Для азота значение β равно 0,33 при условии, что бензол выбран в качестве стандартного пара [18].

Для расчета средней эффективной полуширины (радиуса) микропор x_0 [нм] исследуемых углеродных адсорбентов использовали (2.9) [247].

$$x_0 = \frac{12}{E_0} = \frac{12}{\beta \cdot E_{N2}} , \qquad (2.9)$$

Для определения наиболее вероятной модели микропор и распределения микропор по размерам обращались к известным методам на основе теории функционала плотности DFT [31, 245]. Модель микропор определяли по соотношению экспериментальных и теоретических (полученных DFT методом) изотерм.

Определение удельной поверхности по методу БЭТ

Для оценки удельной поверхности углеродных адсорбентов использовали уравнение БЭТ, выраженное в линейной форме [217]. Площадь поверхности по БЭТ, $S_{БЭТ}$ [м^2/г] рассчитывали с учетом критерия Рокероля для микропористых адсорбентов [244] в соответствии с рекомендациями IUPAC [17] в интервале относительных давлений азота от 0,05 до 0,2. Удельную площадку, занимаемую молекулой азота при 77 К, принимали равной: $S_0 = 16.2 \cdot 10^{-20}$ м^2.

Определение параметров мезопористой структуры

Параметры мезопористой структуры рассчитывались с помощью уравнения Кельвина [246]. Суммарный объем пор W_S определяли по аналогии с уравнением (2.4) через количество адсорбированного вещества при насыщении a_s [ммоль/г], т. е. при относительном давлении $p/p_S \approx 1$. Объем мезопор W_{ME} определяли как разницу суммарного объема пор и объема микропор по (2.10):

$$W_{ME} = W_S - W_0 \text{ [см}^3\text{/г]} \qquad (2.10)$$

Адсорбцию в монослое на поверхности переходных пор относили к адсорбции в мезопорах. Поверхность мезопор, S_{ME} [м^2/г], или поверхность, на которой происходит капиллярная конденсация, рассчитывали путем интегрирования изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К в координатах $A = f(a)$ по (2.11).

$$S_{ME} = \frac{1}{\sigma} \int_{a_s}^{a_h} A \mathrm{d}a \qquad (2.11)$$

где a_s [ммоль/г] – количество адсорбированного вещества при насыщении, т. е. при $p/p_S \approx 1$. Количество адсорбированного вещества a_h [ммоль/г] в начале капиллярной конденсации на изотерме адсорбции практически совпадает с точкой начала капиллярно-конденсационного гистерезиса. Параметр σ [Н/м] – поверхностное натяжение адсорбтива; A [Дж/моль] – дифференциальная мольная работа адсорбции.

Для определения удельной поверхности мезопор S_{ME} [м^2/г] с помощью (2.11) строили кривые адсорбции–десорбции в координатах $A = f(a)$. По графику определяли величины a_S и a_h и вычисляли величины интегралов на кривых адсорбции и десорбции (т. е. площади фигур, ограниченных кривыми адсорбции и десорбции от a_h до a_S). Т. к. ни адсорбционная, ни десорбционная ветви изотермы не отражают истинных равновесных состояний в области капиллярно-конденсационного гистерезиса, то для вычисления величины S_{ME} использовали среднее из двух значений интегралов [246].

2.2.2 Методы исследования адсорбции газов

Исследование адсорбции газов гравиметрическим методом в широком интервале температур при давлениях до атмосферного

Измерения адсорбции газов на адсорбентах в интервале абсолютных давлений от 10^{-5} до 1.4 бар и температур от 77 до 393 K выполняли гравиметрическим методом на специализированном стенде СТ-5.001-АГМ [12, 248].

Принципиальная схема стенда СТ-5.001-АГМ, построенного на гравиметрическом (весовом) принципе действия, представлена на рисунке 2.1.

Принцип гравиметрического метода измерения заключается в следующем. В измерительную ячейку помещают навеску адсорбента, предварительно регенерированную при повышенной температуре (до 573 K). Затем в систему дозированно подают порции адсорбтива (газа или пара). В процессе эксперимента непрерывно регистрируют давление, температуру и изменение массы образца, что позволяет контролировать достижение термодинамического равновесия. Количество адсорбированного вещества рассчитывают по приросту массы навески при заданных равновесных давлении и температуре. Последовательное введение новых порций адсорбтива позволяет построить изотерму адсорбции – зависимость величины адсорбции от давления при постоянной температуре.

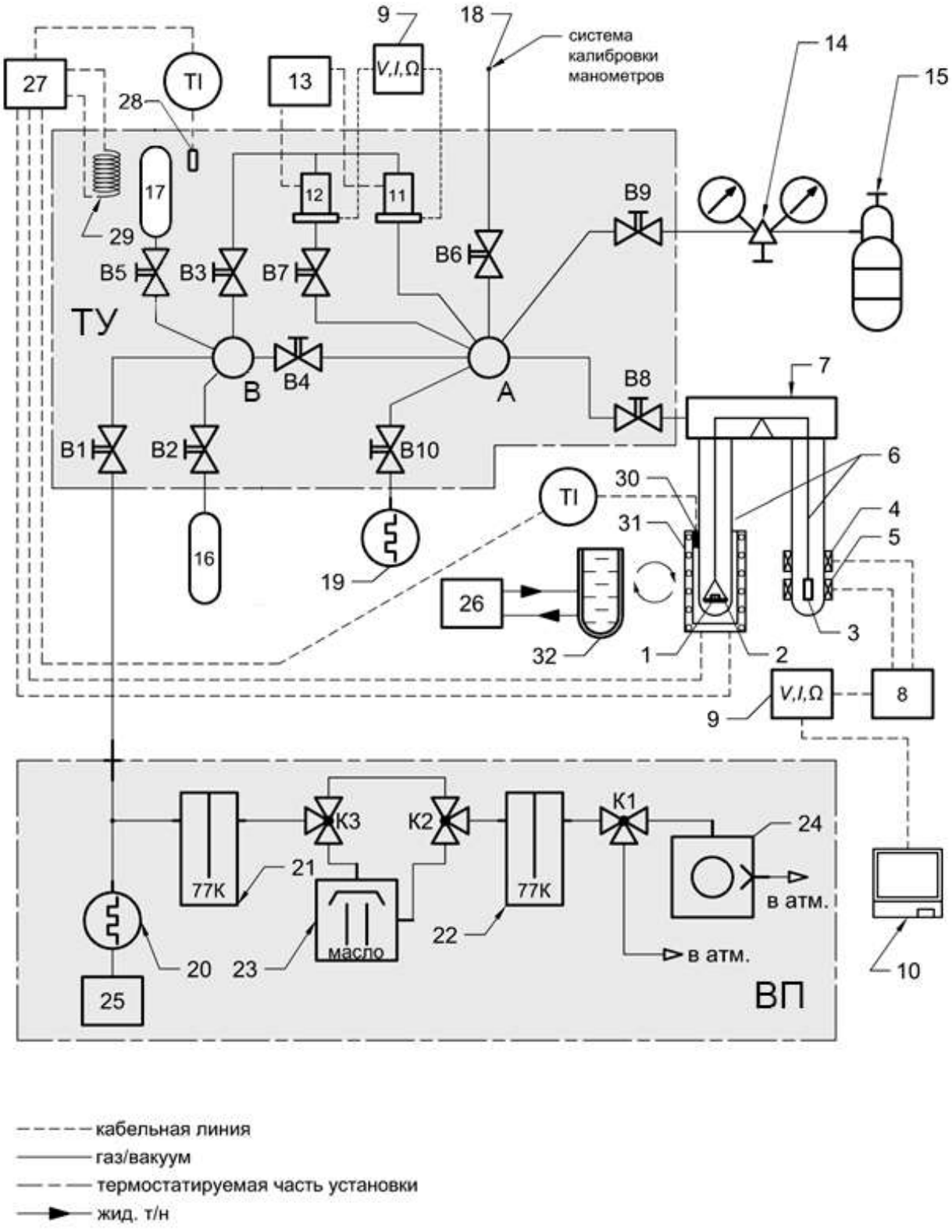


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема стенда СТ-5.001-АГМ.

Обозначения, приведенные на рисунке 2.1: I – Термостатируемый участок (поддерживаемая температура 30±0,1 °С); II – Вакуумный пост; 1 – газопроницаемый контейнер с навеской пробы адсорбента; 2 – чаша-подвес; 3 – стальной противовес-сердечник; 4 – система электромагнитов; 5 – датчик индуктивного типа; 6 – тяги коромысла; 7 – электронные весы-компараторы;

8 – блок компенсации веса; 9 – мультиметр цифровой Agilent 34461A; 10 – персональный компьютер; 11 – манометр абсолютного давления М1000; 12 – манометр абсолютного давления М10; 13 – генератор сигналов специальной формы АКИП-3407/3А; 14 – редуктор-регулятор БГО-50-4; 15 – баллон с исследуемым газом; 16 – ампула с исследуемым жидким веществом; 17 – калиброванная ёмкость известного объема; 18 – Выход для подключения узла для калибровки манометров; 19, 20 – ПМТ-лампа для измерения глубины вакуума; 21, 22 – азотная ловушка; 23 – насос вакуумный диффузионный СДН-1; 24 – насос форвакуумный пластинчато-роторный 2НВР-5ДМ; 25 – вакуумметр ионизационно-термопарный ВИТ19ИТ2; 26 – жидкостный криотермостат (LOIP FT-311-80); 27 – Измеритель-регулятор ТРМ212-Н2.РР; 28 – Термопреобразователь сопротивления ДТС 104-50М.В3.200/2; 29 – Электронагреватель (интервал температур от 298 до 308 К) с камерой; 30 – Термопреобразователь сопротивления ДТС 094-Pt100.A3.200/4; 31 – электронагреватель (печь регенерации), термостат (интервал температур от 298 до 773 К); 32 – изотермический сосуд. «В1» - «В10» – вентили запорные проходные; «К1» - «К3» – краны трехходовые вакуумного поста.

В общем виде стенд представляет собой весы-компараторы, находящиеся в вакууме, который создается с помощью вакуумного поста. Вещества в стенд подаются посредством открытия сильфонных вентилей, при необходимости – через системы редуцирования давления. Газовые магистрали, вентили и часть корпусных элементов весов-компараторов, контактирующих с измеряемой средой, выполнены из нержавеющей стали, вакуумный пост и элементы весов-компараторов из стекла молибденовой группы по ОСТ 11ПО.735.002. Газовые магистрали стенда соединены с вакуумным постом при помощи паяного соединения «ковар-стекло».

Принцип работы стенда заключается в следующем. Образец адсорбента *1* помещают в специальный газопроницаемый контейнер, который, в свою очередь, располагают на чаше весов *2*, подвешенной на тяге *6* к коромыслу электронных весов-компараторов *7*. На противоположной стороне коромысла весов на тяге *6* подвешен стальной противовес *3*, удерживаемый в магнитном поле, создаваемом электромагнитом *4* с регулировкой тока в нем, осуществляемой через блок компенсации веса *8*. Одновременно противовес является сердечником датчика перемещений индуктивного типа *5*, сигнал от которого передается в блок компенсации веса *8* и, далее, на цифровой

мультиметр *9*. Показания цифрового мультиметра *9* сохраняются в реальном времени на жестком диске персонального компьютера *10*.

Корпус весов-компараторов имеет специальные отверстия для соединения с газо-вакуумной магистралью стенда и безударной подачи газа в адсорбционную камеру весов. Калибровка блока компенсации веса *8* весов-компараторов *7* осуществляется с помощью набора гирь от 1 до 100 мг класса точности не ниже Е2.

Для измерения давления в стенде предусмотрены манометры абсолютного давления *11* (МКС1000) и *12* (МКС10), градуированные по мембранно-ёмкостному датчику давления. Манометры отличаются друг от друга диапазонами измеряемых давлений. Для измерений в диапазоне давлений от 0,1 до 1330 Па применяется манометр *12* (МКС10, погрешность ± 0,066 Па), а в интервале от 13 до $1{,}5\times10^5$ Па – манометр *11* (МКС1000, погрешность ± 4,0 Па). Для повышения точности измерений манометры изолированы в камере – воздушном термостате при температуре 303,0 ± 0,1 К. Каждый из манометров имеет сильфон, выполненный из сплава низким механическим гистерезисом 36ХНТЮ, к донышку которого приварен шток со стальным сердечником дифференциального трансформатора. На катушку индуктивности дифференциального трансформатора манометра МКС10 и МКС1000 генератором сигналов специальной формы *13* подается сигнал синусоидальной формы. Изменение давления вызывает смещение дна сильфона вместе с сердечником, которое преобразуется в сигнал переменного напряжения при помощи индукционного преобразователя. Сигнал от индуктивного преобразователя регистрируется при помощи прецизионного мультиметра *9* и передается на персональный компьютер *10*.

Манометры размещены в термостатируемой части стенда и находятся при температуре 30 °С, что позволяет избежать влияния колебаний температуры на точность сигнала. Регулирование температуры термостата осуществляется управляющим блоком ТРМ212-Н2.РР *27*, который управляет

электронагревателем *29*, и контролирует температуру при помощи термопреобразователя сопротивления ДТС 104-50М.В3.200/2 *28*.

Для создания и поддержания требуемой температуры навески пробы адсорбента во время эксперимента часть весов, в которых находится подвес с чашей весов с навеской пробы адсорбента, помещают в изотермический сосуд *32*. Температура в сосуде *32* поддерживается либо с помощью жидкостного криотермостата с теплообменником *26*, либо при использовании жидкого азота.

Для регенерации навески адсорбента используют электрический термостат *31*, температура в котором контролируется с помощью термопреобразователя сопротивления Pt100 *30*, а управление нагревом осуществляется с помощью блока ТРМ212-Н2.РР *27*.

Для вакуумирования стенда перед проведением эксперимента для регенерации навески пробы адсорбента используют специальный вакуумный пост, включающий форвакуумный *24* и диффузионный *23* насосы с азотными ловушками *21, 22*. Азотная ловушка *22* предназначена для вакуумирования стенда и регенерации адсорбента, ловушка *21* применяется при необходимости криовакуумной перегонки жидких адсорбтивов с целью их дегазации. Для контроля глубины вакуума используются ПМТ-лампы *19*, *20*, расположенные в вакуумном посту *20* и вблизи подключения весов-компараторов *19*. Сигнал с ПМТ-ламп регистрируется вакуумметром ионизационно-термопарным ВИТ19ИТ2 *25*.

Оценка погрешности измерений адсорбции

Величина адсорбции, измеряемая в эксперименте, представляет собой функцию изменения массы адсорбированного вещества, массы адсорбента, объема его микропор, а также поправки на Архимедову силу (2.12):

$$a = f\left(m_{\mathrm{g}}, m_{\mathrm{a}}, W_0, F_{\mathrm{a}}(m_{\mathrm{am}}, m_{\mathrm{gm}})\right) = \frac{m_{\mathrm{g}}}{m_{\mathrm{a}}} - \frac{m_{\mathrm{gm}}}{m_{\mathrm{am}}} \qquad (2.12)$$

где m_{g} [г] – масса вещества, адсорбированного при соответствующих p и T; m_{a} [г] – масса регенерированного адсорбента; F_{a} [г] – действие Архимедовой

силы при соответствующих p и T, которое определяется через: m_{gm} [г] – масса вещества при соответствующих p и T при использовании макета с объемом, эквивалентным объему адсорбента; m_{am} [г] – масса макета.

Массы адсорбента m_a и макета m_{am} определяются прямым измерением на прецизионных весах, а массы вещества, адсорбированного в исследуемом адсорбенте и с макетом: m_g и m_{gm}, соответственно, рассчитываются по изменению показаний прецизионного вольтметра в мВ, которые пересчитывают в г (или мг) по калибровочному графику. Следует отметить, что при использовании несорбирующего макета изменение массы m_{gm}, регистрируемое на весах-компараторах, имеет отрицательное значение, что определяется подъемом чаши весов за счет действия Архимедовой силы.

В ряде случаев поправка на Архимедову силу невелика, и при измерении, например адсорбции газов, свойства которых близки к идеальному газовому состоянию при температурах и давлениях эксперимента, может не учитываться. Однако при измерении адсорбции при низких температурах или в случае адсорбции веществ с высокой плотностью, например, паров, ее учет обязателен. Как показали проведенные эксперименты, поправки могут достигать 10 масс% и существенно влиять на точность измерений.

Как отмечалось выше, учет поправки на Архимедову силу в (2.12) требует равенства объемов адсорбента и макета: $V_a = V_{am}$, поэтому необходимо учитывать погрешность определения плотностей адсорбента ρ_a и макета ρ_m. Плотность адсорбента определяется как функция удельного объема каркаса адсорбента, рассчитываемого с помощью плотности его каркаса ρ_{ak} и объема микропор W_0. Таким образом, величина адсорбции a может быть вычислена с помощью измеряемых параметров по формуле:

$$a = \frac{1}{m_a}\left(m_g - \frac{m_{gm}}{\rho_m\left(\frac{1}{\rho_{ak}} + W_0\right)}\right) \qquad (2.13)$$

Оценку точности измерений адсорбции проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 34100.3 [14]. При указанном подходе к оценке неопределенности измерений для каждого равновесного состояния на

изотерме адсорбции ее величина зависит как от особенностей пористой структуры исследуемого адсорбента, так и от изменения физико-химических свойств адсорбтива. Поэтому стандартную неопределенность измерения адсорбции оценивали по типу В. Сходимость результатов измерений контролировали путем повторного воспроизведения эксперимента в условиях, максимально приближенных к предыдущему.

Предельные оценки неопределенности измерения для исследуемых адсорбционных систем получали в условиях крайних максимальных значений неопределенности. Стандартная неопределённость измерения адсорбции для исследуемых систем составила около $u_c(a)$=1,5 %, а расширенная неопределённость $U(a)$ при уровне доверия 95 %: $U(a)$ = 5 %.

Исследование адсорбции газов гравиметрическим методом в широком интервале температур при высоких давлениях

Измерения адсорбции газов в интервале абсолютных давлений от 10^{-4} до 200 бар и температур от 300 до 360 К выполняли комбинированным объемно-весовым методом на специализированном стенде СТ-1.001-ТС. Принципиальная схема стенда объемно-весового принципа действия представлена на рисунке 2.2.

Стенд состоит из измерительной части и вакуумного поста. Измерительная часть включает систему трубопроводов, выполненных из нержавеющей стали и узлов для подачи адсорбтива из баллона *9* в ампулу с образцом адсорбента *1* в диапазоне давлений от 0,1 до 300 бар и определения давления равновесной газовой фазы внутри измерительной ампулы *1*. Стальная измерительная ампула *1*, представляет собой сосуд работающий под давлением с рабочим давлением до 400 бар. Ампула выполнена разъемной: с резьбовым соединением между крышкой и корпусом. Адсорбент загружается в ампулу через входное отверстие диаметром 4 мм. В крышке измерительной ампулы с адсорбентом имеется отверстие, которое через штуцер соединено с капиллярной трубкой *2*, предназначенной для подачи адсорбтива под высоким

давлением. Нижняя часть капилляра прикреплена к раме установки. На дне ампулы имеется зацеп, при помощи которого она подвешивается к коромыслу весов *19*. Для измерения веса ампулы (вместе с капилляром) в установке предусмотрены аналитические весы. Поддержание требуемой температуры внутри ампулы с адсорбентом во время эксперимента осуществляется с помощью воздушного термостата *3*. Для контроля температуры предусмотрен блок измерения и контроля температуры *5*. Воздушный термостат также предназначен для создания высоких температур при регенерации адсорбента.

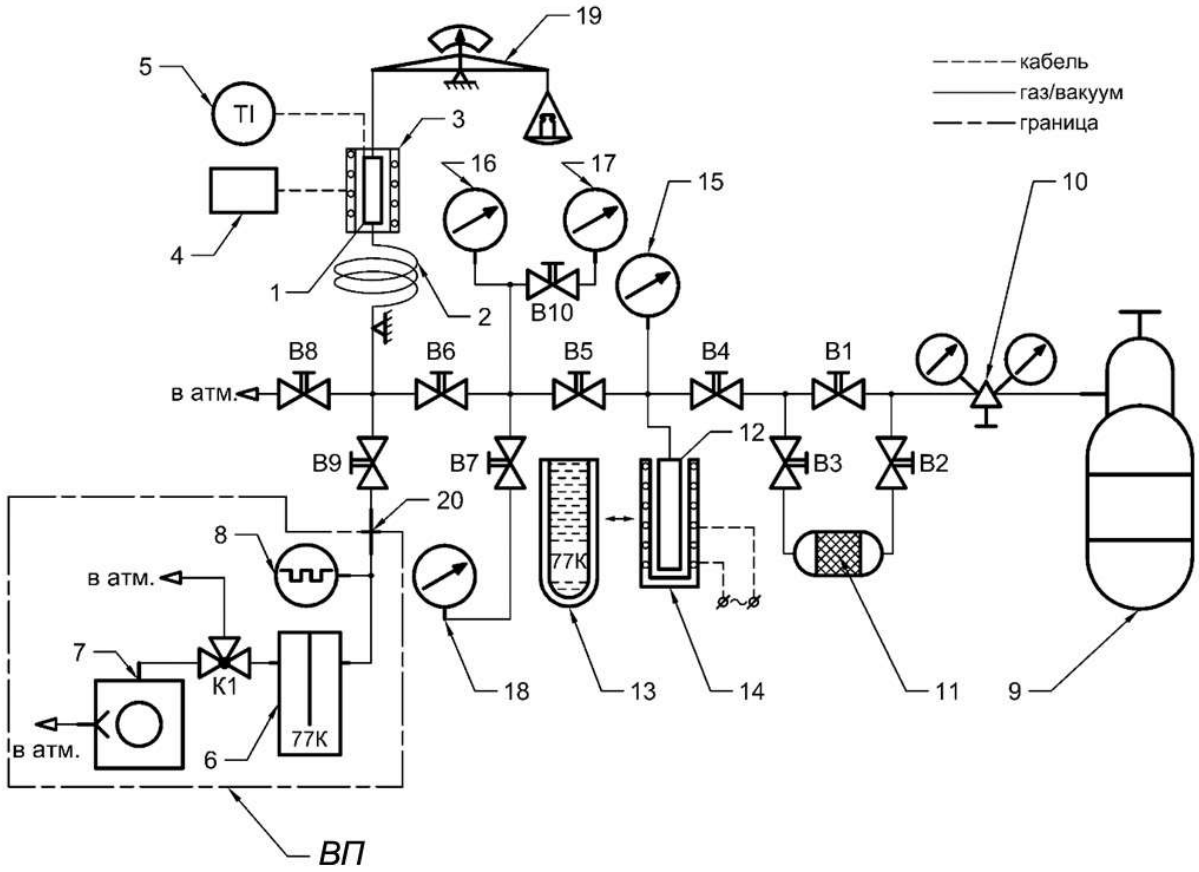


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема адсорбционной установки высокого давления объемно-весового типа.

Обозначения на рисунке: *1* – измерительная ампула с образцом адсорбента; *2* – капиллярная трубка подачи адсорбтива; *3* – термостат воздушный; *4* – терморегулятор; *5* – блок измерения температуры ампулы; *6* – ловушка азотная; *7* – насос форвакуумный; *8* – вакуумметр ионизационный термопарный; *9* – баллон с исследуемым газом; *10* – редуктор давления; *11* – блок очистки адсорбтива; *12* – термокомпрессор; *13* – сосуд Дьюара с жидким азотом; *14* – устройство нагревательное; *15* – манометр М600; *16* – манометр М400; *17* – манометр М100; *18* – манометр М16; *19* – весы-компараторы коромысловые; *20* – узел соединения частей I и II «ковар-стекло». *В1-В10* – вентили; *К1* – кран вакуумный. *ВП* – вакуумный пост.

На газовой магистрали измерительной части стенда установлены запорные вентили *B1-B9*, способные выдерживать широкий интервал давлений от 10^{-5} до 400 бар. При подаче адсорбтива из баллона в ампулу вентиль *B6* открыт, а при помощи вентиля *B5* ручным способом выполняется регулировка расхода с одновременным контролем давления по манометрам *15* и *17*. Измерение давления адсорбтива в стенде осуществляется при помощи образцовых манометров *16–18* с различными верхними пределами измерений: 16 (*18*), 100 (*17*) и 400 (*16*) кгс/см^2 в зависимости от выбранного интервала давлений эксперимента.

Для создания давлений, превышающих давление в баллоне с адсорбтивом *9*, применяется термокомпрессор *12*. Принцип его работы основан на конденсации порций адсорбтива в охлажденном (ниже температуры кипения) объеме термокомпрессора с последующим испарением при нагреве на устройстве *14*. Возникающее при этом высокое давление контролируется манометром *15*. После достижения необходимого давления газ дозируется в измерительную ампулу.

Подготовка газовых магистралей измерительной части стенда и регенерация образца адсорбента перед экспериментом осуществляется с использованием вакуумного поста. Для создания вакуума используется форвакуумный насос *7* и азотная ловушка *6*. Контроль вакуума осуществляется с помощью вакуумметра *8*.

Порядок подготовки стенда к работе и процедура измерений в процессе эксперимента состоит из следующих стадий. В исходном состоянии все вентили закрыты. В металлическую ампулу *1* загружается адсорбент в насыпном виде. Для этого гранулы или моноблоки исследуемых МУА дробили непосредственно перед загрузкой в ампулу. Объем навески подбирался в среднем ~ 6 см^3. Ампулу с адсорбентом через штуцер соединяли с капиллярной трубкой подачи адсорбтива *2* и подвешивали к коромыслу аналитических весов *18*. Затем производили регенерацию образца адсорбента

в течение 5–6 часов по термовакуумному принципу: ампулу с адсорбентом нагревали при помощи термостата *3* до температуры регенерации (563–573 К) и, открывая вентиль *B9*, откачивали при помощи форвакуумного насоса *7* через азотную ловушку *6* до остаточного давления ~10 Па. Температуру ампулы с образцом и уровень вакуума контролировали с помощью термопарного блока контроля температуры *5* и вакуумметра *8*, соответственно. После достижения необходимого уровня вакуума (~ 1 Па) перекрывали вентиль B9 и отключали термостат *3*. По массе регенерированного образца, измеренной при комнатной температуре на аналитических весах *18*, а также, зная его плотность при нормальных условиях $d_к$, определенную по данным гелиевой пикнометрии, рассчитывали объем адсорбента V_0, после чего вычисляли свободный объем ампулы, который требуется для расчета объема газовой фазы по (2.14):

$$V_F = V_{AM} - V_0 + V_{CL}\ , \qquad (2.14)$$

где V_{CL} – известный калиброванный объем капиллярной трубки.

При помощи термостата *3* устанавливали требуемую температуру образца в диапазоне от 300 до 360 К, которую контролировали по показаниям измерительного блока *5*. После стабилизации температуры производили напуск газа из баллона с адсорбтивом *9*, открывая вентили *B1* и *B4-B6*, при этом подачу газа в ампулу регулировали при помощи *B5*. Так как в качестве адсорбтива применялись газы высокой чистоты, блок очистки *11* в эксперименте не использовался.

Контроль давления осуществляли ступенчато: в диапазоне 1–16 бар по манометру *18* (при открытом вентиле B7), 16–100 бар – по образцовому манометру *17* (B7 закрыт), свыше 100 бар – по манометру *16* (B10 и B7 закрыт). Момент достижения термодинамического равновесия фиксировали по стабилизации показаний весов *18*, манометров *16–17* и блока температуры 5. Для измерения давлений выше давления в баллоне *9* в работу включали термокомпрессор 12. Таким образом получали полные изотермы адсорбции. Эксперимент проводили при разных температурах выше комнатной.

Величину избыточной адсорбции рассчитывали по (2.15):

$$\Gamma = \frac{m_\Gamma - \rho_g V_F - m_a}{m_a M} \quad (2.15)$$

где m_Γ [г] – сумма массы адсорбционной системы «адсорбент-адсорбат» и массы газа в равновесной фазе внутри ампулы, определяемые по показаниям весов при заданных P и T; ρ_g [г/см^3] – плотность свободной газовой фазы в объеме V_F при заданных P и T; m_a [г] – масса регенерированного образца адсорбента.

В зависимости от выбора условной границы разделения в системе «адсорбент-адсорбат-свободная газовая фаза», полную массу газа внутри ампулы с адсорбентом m_G можно рассчитать как величину избыточной адсорбции, так и величину адсорбции полного содержания. Величина адсорбции полного содержания $a(P,T)$ определяется по уравнению (2.16)

$$a = \Gamma + \rho_g W_0 = \frac{m_\Gamma - \rho_g V_F - m_a}{m_a M} + \rho_g W_0 \quad (2.16)$$

где Γ – избыточная адсорбция на поверхности адсорбента.

Точность измерений адсорбции оценивалась в соответствии с требованиями ГОСТ 34100.3 [14]. Предельные оценки неопределенности измерения для исследуемых адсорбционных систем определяли для каждого значения экспериментального параметра. Средняя стандартная неопределённость измерения адсорбции составила $u_c(a)$= 4 % и расширенная неопределённость $U(a)$ при уровне доверия 95 % $U(a)$ = 12 %.

2.2.3 Методы исследования деформации адсорбентов, стимулированной адсорбцией газов и температурой

Анализ литературных данных, приведенный в главе I, показывает, что относительная линейная деформация углеродных адсорбентов при адсорбции газов, как правило, не превышает 1%. Для регистрации столь малых эффектов, возникающих в микропористых материалах, потребовалась модернизация

измерительного оборудования. В связи с этим в данной работе особое внимание было уделено минимизации неопределённости измерений.

Измерения деформации пористых материалов, стимулированной как температурой, так и адсорбцией газов, проведены с помощью стенда СТ-6.001-Д [13, 249], усовершенствованная конструкция которого обеспечила возможность дилатометрических измерений в интервале абсолютных давлений от 10^{-5} до 100 бар и при температурах от 213 до 573 К. Принципиальная схема стенда СТ-6.001-Д представлена на рисунке 2.3.

Измерение адсорбционно-индуцированной деформации выполняли следующим образом. Предварительно регенерированную (до 573 К) в вакууме пробу адсорбента дозировали порциями адсорбтива (газа или пара) до достижения термодинамического равновесия, рисунок 2.3. В каждой точке фиксировали давление, температуру и сигнал индуктивного датчика перемещения, рисунок 2.4, по которому рассчитывали изменение линейных размеров гранул. Последовательное повышение давления позволяло построить изотермы деформации – зависимости относительной линейной деформации от давления при постоянной температуре.

Стенд представляет собой дилатометр индукционного типа, соединенный с системой газовых магистралей и вакуумным постом. Ампула дилатометра с анализируемым образцом адсорбента способна выдерживать рабочее давление от 0,1 Па до 100 бар. Газы (пары) подаются в дилатометр при открытии сильфонных вентилей и в случае подачи газов через системы редуцирования давления. Давление контролируется с помощью манометров абсолютного давления М10 и М1000, а также преобразователей абсолютного давления с пределом измерения 2.5, 25 и 100 бар. Разряжение создается с помощью специализированного вакуумного поста. Газовые магистрали и вентили *B1-B10* выполнены из нержавеющей стали, вакуумный пост и элементы весов-компараторов из стекла молибденовой группы. Газовые магистрали стенда соединены с вакуумным постом при помощи паяного соединения «ковар-стекло».

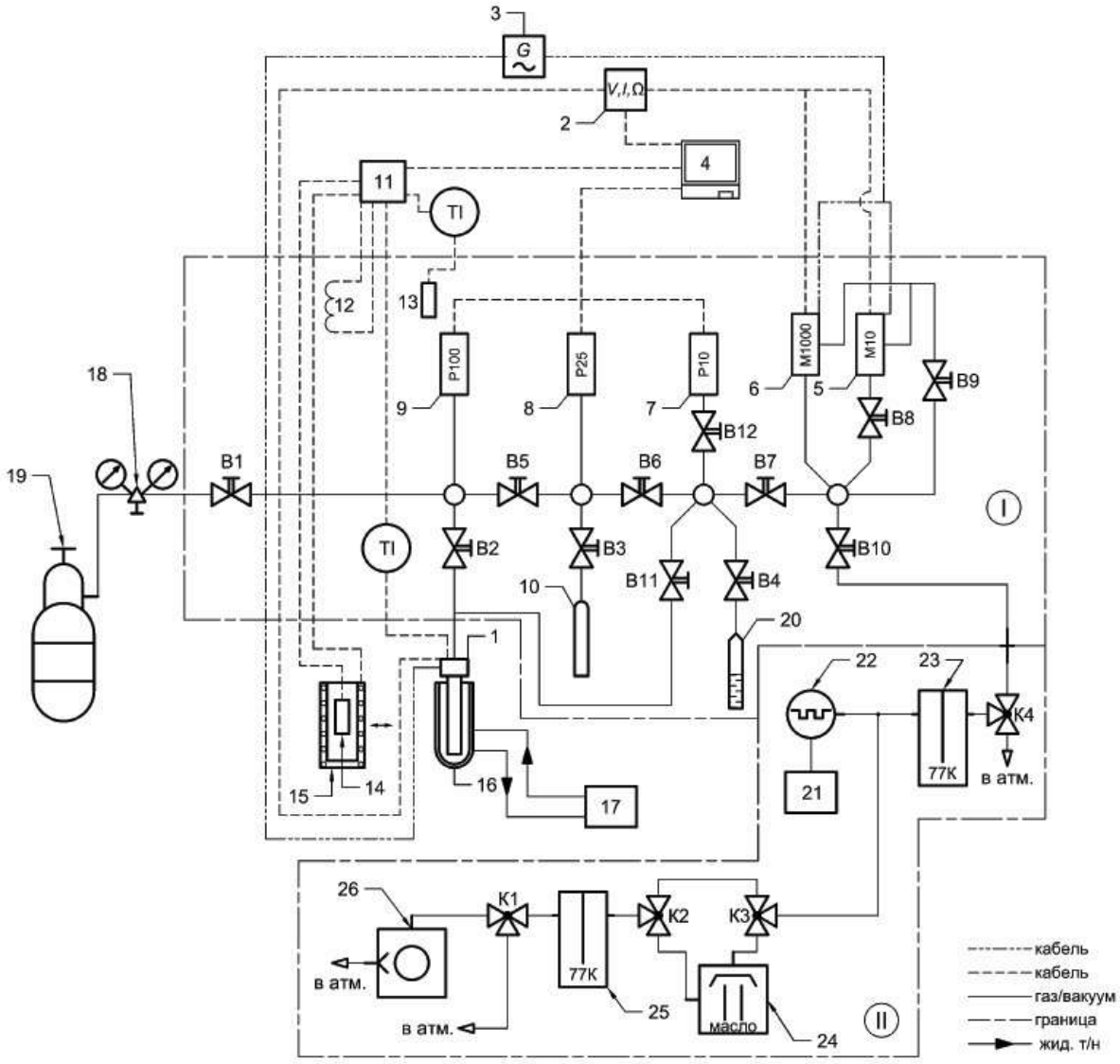


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема стенда СТ-6.001-Д для измерения деформации пористых материалов.

I – Термостатируемый участок (поддерживаемая температура 30±0,1 °С); II – Вакуумный пост;

1 – дилатометр индукционного типа; 2 – мультиметр цифровой; 3 – генератор сигналов специальной формы; 4 – Управляющий компьютер; 5 – манометр абсолютного давления М10; 6 – манометр абсолютного давления М1000; 7, 8, 9 – преобразователь абсолютного давления; 10 – калиброванная ёмкость; 11 – Измеритель-регулятор ТРМ202; 12 – Электронагреватель (от 298 до 308 К); 13, 14 – Термопреобразователь сопротивления; 15 – термостат (интервал температур от 298 до 773 К); 16 – изотермический сосуд (сосуд Дьюара); 17 – жидкостный криотермостат (LOIP LT-411); 18 – редуктор-регулятор высокого давления; 19 – баллон с исследуемым газом; 20 – ампула с исследуемой жидкостью; 21 – вакуумметр ионизационно-термопарный; 22 – датчик контроля вакуума; 23, 25 – азотная ловушка; 24 – насос вакуумный диффузионный СДН-1; 26 – насос форвакуумный. «В1» - «В12» – вентили запорные; «К1» - «К3» – краны трехходовые вакуумного поста.

Как отмечалось выше, основным элементом стенда является дилатометр индукционного типа, рисунок 2.4, который позволяет проводить измерения в широком интервале давлений: от разряжения в 0,1 Па до давлений в 100 бар. На схеме дилатометра, представленной на рисунке 2.4, элементы 1–4 относятся к адсорбенту и приспособлениям для его размещения в нужном положении; 5–8 – к индукционному датчику перемещения; 9–15 – к корпусным элементам дилатометра.

Перед экспериментом проводилась обязательная операция калибровки. После калибровки гранулы или моноблоки адсорбента *1* помещали в кварцевую ампулу *3* на кварцевые доборы *2*. Для оценки изотропности деформации образец ориентировали вдоль или перпендикулярно оси дилатометра. Сверху на гранулы укладывали дополнительные кварцевые доборы *2* и опорную пластину *4* для штока *6* индуктивного датчика.

Стеклянную ампулу *3* с гранулами адсорбента *1*, доборами *2* и опорной пластиной *4* размещали в металлической капсуле *9* корпуса дилатометра, способного выдерживать высокие давления. Затем металлическую капсулу *9* соединяли с корпусом дилатометра *10*, на котором предварительно был закреплен индукционный датчик перемещения с элементами *5–8* с помощью гайки корпуса дилатометра *13*. Для обеспечения герметичности соединения капсулу *9* соединяли с корпусом дилатометра *10* через прокладку *14*.

В собранном виде, рисунок 2.4, шток индуктивного датчика *6*, установленный в тефлоновых направляющих *5*, опирается на опорную пластину, что обеспечивает его возвратно-поступательное движение при деформации гранул адсорбента *1*. Изменение положения магнитного сердечника *7*, закрепленного на штоке, регистрировалось катушкой индуктивности *8*, размещенной на пружине *15* снаружи корпуса *10*. Для минимизации электромагнитных наводок на катушку подавался синусоидальный сигнал от генератора

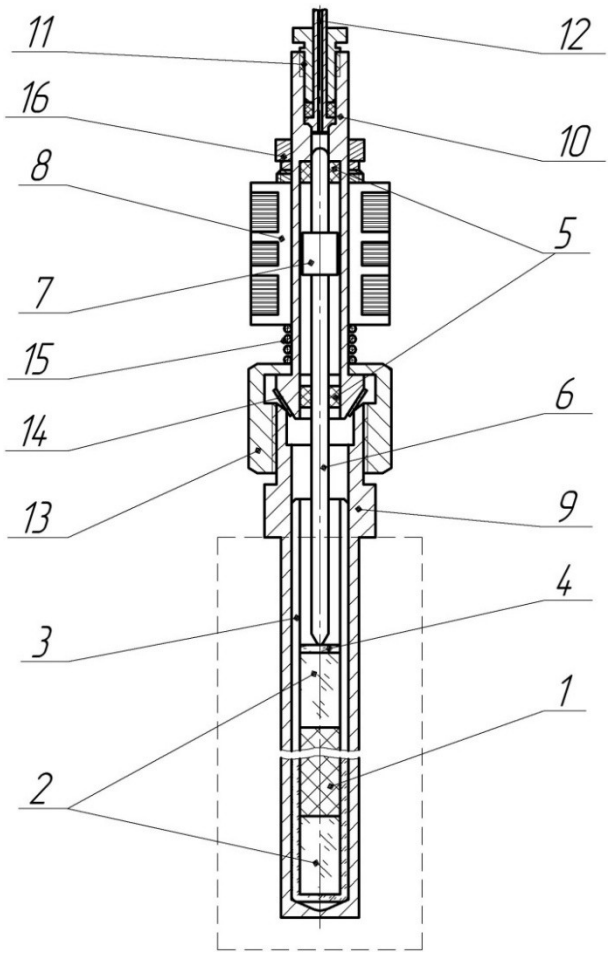


Рисунок 2.4 – Дилатометр индукционного типа в сборе.

1 – гранула (моноблок) адсорбента; *2* – доборы из кварцевого стекла; *3* – ампула из кварцевого стекла; *4* – опорная пластина; *5* – направляющие втулки; *6* – шток; *7* – магнитный сердечник; *8* – катушка индуктивности; *9* – металлическая капсула (корпусной элемент дилатометра); *10* – корпус дилатометра; *11* – штуцер; *12* – ввод газовой магистрали; *13* – гайка корпуса дилатометра; *14* – уплотнительная прокладка; *15* – опорная пружина; 16 – стопорная гайка.

Во время эксперимента подача вещества в корпус дилатометра и ампулу *3* с гранулами адсорбентом *1* вызывала их деформацию в результате адсорбции, что приводило к изменению положения магнитного сердечника *7*, и, как следствие, к возникновению ЭДС в катушке индуктивности *8* и изменению регистрируемого сигнала. По калибровочной кривой «сигнал – перемещение» вычисляли величину смещения магнитного сердечника в *мкм*.

Для подачи адсорбтивов в дилатометр в корпусе дилатометра *10* предусмотрено резьбовое отверстие под установку штуцера *11* с вводом газовой магистрали *12*. При измерении деформации гранул адсорбента в

процессе адсорбции газов подача газа осуществлялась из баллона *19* через редуктор-регулятор *18*, рисунок 2.3. В измерениях деформации при адсорбции паров подача вещества осуществлялась из ампулы *20*.

Для контроля давления в стенде предусмотрены пять манометров абсолютного давления с различными пределами измерений и классами точности. Контроль давлений ниже атмосферного проводился с помощью манометров абсолютного давления *5* (М10) и *6* (М1000), рисунок 2.3, разработанных и изготовленных в ИФХЭ РАН. Градуировка манометров осуществляется по прецизионным мембранно-ёмкостным датчикам давления. Манометры М10 *5* и М1000 *6* различаются диапазонами измеряемых давлений: от 0,1 до 1330 Па и от 13 до $1{,}5\times10^5$ Па, соответственно.

Для контроля давлений выше атмосферного использовали кварцевые преобразователи – датчики давления, в которых в качестве чувствительного элемента используется манометрический кварцевый резонатор абсолютного давления РКМА. Для повышения точности измерения в работе использовали преобразователи давления с тремя различными пределами измерения: в интервале давлений от 1 до 2,5 бар использовали преобразователь давления ПДК-0,25-0,025-МЦ-204 *7,* от 2,5 до 25 бар – ПДК-2,5-0,06-МЦ-204; от 25 до 100 бар – ПДК-10,0-0,06-МЦ-104. Все манометры размещены в камере – воздушном термостате, поддерживающим температуру 303,0 ± 0,2 K. Температура термостата регулировалась с помощью операционного блока ТРМ212-Н2.РР *10*, который управляет электронагревателем *12* и контролирует температуру при помощи термопреобразователя сопротивления Pt100.

Термостатирование дилатометра во время эксперимента осуществлялось:

- криотермостатом LOIP FT-311-80 (с дискретностью задания температуры теплоносителя 0,01 К) в интервале температур от 193 до 293 К;
- жидкостным термостатом LOIP LT-411 (с дискретностью задания температуры теплоносителя 0,01 К) – в интервале температур от 293 до 360 К;

- воздушным термостатом (с возможностью установки температуры нагревателя с шагом 0,5 К) – в интервале температур от 360 до 393 К.

Вакуум в стенде создавали при использовании оригинального вакуумного поста, состоящего из форвакуумного *26* и диффузионного *24* насосов. Для предотвращения загрязнения вакуумным маслом форвакуумного насоса газовых магистралей стенда, а также попадания и растворения паров анализируемых веществ в вакуумные наносы, использовали азотные ловушки *23* и *25*. Контроль вакуума производится с помощью датчиков *22* ионизационно-термопарного вакуумметра *21*.

Методика проведения эксперимента

Процесс измерения деформации гранул нанопористых адсорбентов включает стадии: (*а*) подготовка и стабилизация гранул адсорбента; (*б*) регенерация и подготовка дилатометра с адсорбентом или макетом и газовых магистралей стенда; (*в*) измерение деформации адсорбента, стимулированной адсорбцией анализируемого вещества (или температурой в отсутствии адсорбата); (*г*) измерения с макетом из кварцевого стекла.

Из-за отсутствия стандартов результаты дилатометрических измерений часто невоспроизводимы, а деформационные эффекты сопоставимы лишь качественно. Неполная регенерация пробы приводит к тому, что остаточный адсорбат маскирует начальные стадии деформации пористого каркаса. Для устранения этой проблемы и обеспечения корректного сравнения различных адсорбентов необходима строгая стандартизация методики, включающая их глубокую регенерацию до идеального «сухого» состояния.

а) Подготовка и стабилизация гранул нанопористого адсорбента

Для измерений отбирали гранулы адсорбента одинакового диаметра, при необходимости шлифуя их торцы. После размещения в дилатометре проводили адсорбционную стабилизацию пористой структуры с использованием циклических нагрузок, которые повторяли не менее 25 раз: насыщение CO_2 до ~50 бар (выдержка 10 мин) – сброс давления до 1 бар или вакуумирование до ≤1 кПа. Это обеспечило воспроизводимость кривых

адсорбционно-индуцированной деформации, результаты циклирования которых приведены на рисунке 2.5. В ходе подготовки МУА между процессами напуска и сброса газа выдерживалось 5 минут. Для аппроксимации зависимости максимального изменения деформации МУА в процессе сброса и напуска давления газа от цикла использовали (2.17):

$$\Delta l/l_{(1\text{-}50)} = (\Delta l/l_{(1\text{-}50)})_0 + a \cdot \exp(-b \cdot N_{cl}) \qquad (2.17)$$

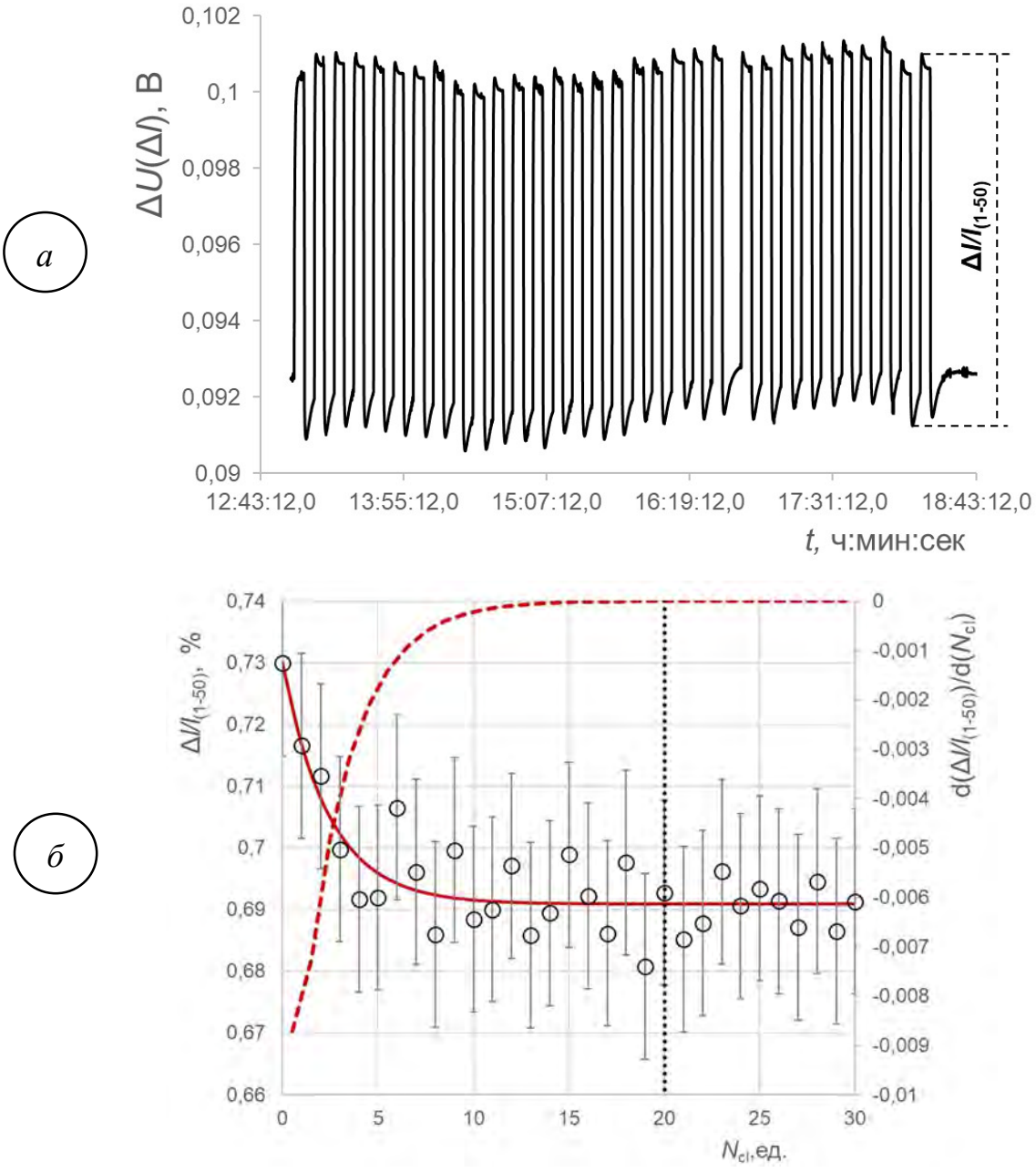


Рисунок 2.5 – Процесс стабилизации пористой структуры МУА: *а* – изменение деформации МУА Sorbonorit-KB4 в процессе циклического адсорбционного нагружения диоксидом углерода в интервале давлений от 1 до 55 бар во времени; *б* – зависимость максимального изменения деформации МУА в процессе сброса и напуска давления от цикла.

Производная изменения деформации по номеру цикла показывает, что уже на 20-м цикле адсорбции-десорбции наблюдается полная стабилизация пористой структуры. При этом изменения относительно начального состояния для приведенного примера составляют около 5,3%.

Отсутствие адсорбционной стабилизации приводит к невоспроизводимости результатов из-за необратимых изменений структуры материала в ходе измерений. Поэтому разработка стандартизированных протоколов подготовки образцов и регистрации деформации критически важна для корректного сопоставления данных, полученных различными исследовательскими группами.

б) Регенерация адсорбента

Перед измерениями образец регенерировали в течение 6 ч при 423–623 К (в зависимости от типа адсорбента) до давления ~0,1 Па. Пределы безопасной регенерации без деструкции структуры определяли термогравиметрически (см. главу III). Ампулу дилатометра, рисунок 2.3, помещали в печь *15* и откачивали; нагрев включали после снижения давления ниже 1 кПа. Для сильно адсорбируемых паров применяли метод вытеснительной сорбции: насыщение ампулы с адсорбентом азотом при 313–383 К с последующим вакуумированием. Вакуумирование проводили в две ступени: форвакуумным *26* (>10 Па) и диффузионным *24* (<10 Па) насосами. После достижения и выдержки вакуума ~0,1 Па в течение 1 ч систему изолировали. Вакуумные камеры противодавления дифференциальных манометров (*5*, *6*) также предварительно откачивали. Для стабильности показаний манометры термостатировали при 303 ± 0,2 К в течение 3 ч до и во время всего эксперимента.

в) Измерения деформации гранул адсорбента

После регенерации ампулу дилатометра термостатировали в изотермическом сосуде термостата *16* не менее 2 ч до стабилизации сигнала. Систему изолировали от вакуумного поста и проводили ступенчатый напуск адсорбтива. При исследовании газов их подавали из баллона *19*, паров – из

ампулы *20* (в последнем случае давление контролировали только манометрами М10 *5* и М1000 *6*). Момент установления термодинамического равновесия фиксировали по стабилизации давления и показаний индуктивного датчика перемещения. По мере роста давления манометры, выходящие за пределы своего рабочего диапазона, последовательно отсекали от системы.

При изучении термической деформации регенерированный образец охлаждали до базовой температуры опыта и регистрировали начальные показания. Затем с помощью термостата *17* ступенчато изменяли температуру, фиксируя новое состояние теплового и деформационного равновесия после соответствующей выдержки.

г) Измерения с макетом

Для контроля систематической ошибки измерений производили измерения сигнала индукционного датчика перемещения дилатометра на макете из кварцевого стекла, который по линейному размеру в плоскости оси дилатометра соответствовал параметрам гранул исследуемого адсорбента. Измерения проводили в термодинамических условиях, эквивалентных измерениям с гранулами адсорбента как в случаях измерения деформации, стимулированной адсорбцией, так и температурой. В результате для каждой температуры эксперимента в исследованном интервале давлений получали зависимости, по которым рассчитывали поправку на систематическую ошибку измерительной системы. Выбор материала макета определялся низким значением сжимаемости кварцевого стекла, около $2.75 \cdot 10^{-6}$ бар$^{-1}$ при температуре 25 °С и давлении 100 МПа, и его малым ЛКТР, около $5 \cdot 10^{-7}$ К$^{-1}$, которые в условиях измерений считали пренебрежимо малыми.

Погрешность измерения адсорбционно-стимулированной деформации

Поскольку адсорбционно-индуцированная деформация МУА не превышает десятых долей процента, критически важным является строгий учет погрешностей. Относительная линейная деформация рассчитывалась по формуле (2.18) на основе показаний индуктивного датчика перемещения, размеров гранулы и калибровочного коэффициента. Влияние температурного

градиента на магнитный сердечник датчика учитывалось как условно постоянная систематическая погрешность, определенная в контрольном опыте с кварцевым макетом в эквивалентных термодинамических условиях.

$$\eta = \frac{\Delta l}{l_{0(T)}} = f\left(\Delta U_{\mathrm{a}},\, l_0,\, K_{\mathrm{L}},\, \Delta U_{\mathrm{m}}\right) = \frac{\left(\Delta l_{\mathrm{a}} - \Delta l_{\mathrm{m}}\right)}{l_{0(T)}} = \frac{\left(\Delta U_{\mathrm{a}} - \Delta U_{\mathrm{m}}\right) K_{\mathrm{L}}}{l_{0(T)}}, \qquad (2.18)$$

где η [отн. ед. или %] – относительная линейная деформация адсорбента; Δl [мм] – абсолютное изменение длины адсорбента; l_0 [мм] – начальная длина образца адсорбента при 20 °С; Δl_{a} [мм] – изменение длины гранулы адсорбента в заданных термодинамических условиях: при давлении p и температуре T; Δl_{m} [мм] – перемещение индукционного датчика дилатометра в опыте с макетом в эквивалентных эксперименту с адсорбентом термодинамических условиях; ΔU_{a} и ΔU_{m} [В] – изменение значения сигнала между начальным и текущим датчика дилатометра в опыте по измерению деформации адсорбента и калибровке по макету, соответственно; K_{L} [мм/В] – калибровочный коэффициент пересчета изменения напряжения в линейное перемещение.

Оценку точности измерений относительной линейной деформации адсорбента проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 34100.3 [14]. Стандартную неопределенность измерения относительной линейной деформации адсорбента оценивали по типу В. Сходимость результатов измерений контролировали для отдельных измерений путем повторного воспроизведения эксперимента в условиях, максимально приближенных к предыдущему опыту. Оценку величины и неопределенности измерения калибровочного коэффициента пересчета изменения напряжения в линейное перемещение K_{L} определяли путем линейной калибровки с использованием образцов сравнения по ГОСТ Р ИСО 11095 [15].

Для калибровки индукционного датчика дилатометра и определения диапазонов датчика, работающих в статистически управляемом состоянии, использовали основной метод оценки по ГОСТ Р ИСО 11095 [15]. Определяли линейную область изменения параметров сигнал–перемещение. Для

указанной области при использовании измерительных щупов с интервалом изменения толщины 50 мкм определяли значение сигнала датчика дилатометра, осуществляя по 15 измерений для каждого образца сравнения. По данным измерений проводили оценку параметров линейной функции калибровки (градуировочной характеристики) и подтверждали линейность характеристики, а также постоянство стандартного отклонения остатков во всем измеренном диапазоне. Неопределенность определения K_L по данным линейной функции калибровки составила 0,012 %.

Доверительный интервал величины линейной деформации гранулы адсорбента l^* составляет ± 0,5 мкм или $5 \cdot 10^{-7}$ м, что коррелирует с результатами расчетов, выполненных по методу, описанному в [250] для аналогичного дилатометра с датчиком индукционного типа.

Предельную неопределенность измерения относительной линейной деформации оценивали для наихудших условий. Установлено, что она максимальна в области малых начальных деформаций, так как основной вклад вносит погрешность определения начальной длины гранулы l_0. В среднем стандартная неопределенность для всей области измерений составила $u_c(\eta)$=2,0 %, а расширенная неопределённость $U(\eta)$ при уровне доверия 95 % $U(\eta)$ = 6,0 %. В области низких давлений, где общая неопределенность минимальна, точность ограничена постоянной погрешностью калибровки дилатометра, которая для образцов МУА составила в среднем ±0,015 %.

Погрешность определения давления

Для определения давления использовали пять манометров абсолютного давления с различными классами точности и пределами измерений:

– в интервале давлений от 0,1 до 1330 Па использовали манометр М10 с неопределенностью измерения ± 0,07 Па;

– в интервале давлений от 1300 до $1{,}5 \times 10^5$ Па (1 бар) использовали манометр М1000 с неопределенностью измерения ± 4 Па;

– в интервале давлений от 1 до 2,5 бар использовали преобразователь давления ПДК-0,25-0,025-МЦ-204 с приведенной погрешностью ±0,025 % от верхнего предела измерения (±62,5 Па).

– в интервале давлений от 2,5 до 25 бар использовали преобразователь давления ПДК-2,5-0,06-МЦ-204 с приведенной погрешностью ±0,06 % от верхнего предела измерения (±1,5 кПа).

– в интервале давлений от 25 до 100 бар использовали преобразователь давления ПДК-10,0-0,06-МЦ-104 с приведенной погрешностью ±0,06 % от верхнего предела измерения (±6,0 кПа).

Погрешность определения температуры

Контроль температур в стенде и в изотермических сосудах во всем диапазоне температур осуществляли с помощью контрольно-измерительного блока ТРМ202 с датчиками термопреобразователя сопротивления Pt100 с приведенной погрешностью измерения ± (0,15+0,002×|t|) °С.

ГЛАВА III. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Разнообразие деформационных эффектов в МУА обусловлено их структурными особенностями. Наличие развитого объёма микропор пористого материала усиливает нелинейный, а в отдельных случаях анизотропный и знакопеременный характер, температурных зависимостей макроскопических параметров, например коэффициента термического расширения, модуля всестороннего сжатия и др. [251, 252]. Для МУА, структура которых содержит нанокристаллиты, существенное влияние на макропараметры оказывает анизотропия упругих свойств на микроуровне [253]. В сочетании с высокими адсорбционными напряжениями в микропорах это приводит к значительной адсорбционно-стимулированной деформации, которая, очевидно, будет влиять на макроскопические свойства материалов, причем степень этого влияния будет зависеть от особенностей их структуры. Это предположение подтверждается различными проявлениями деформационных откликов на адсорбцию, обнаруженными в процессе исследований ряда кристаллических материалов МОКП [253] и цеолитов [255]. Поэтому для развития представлений о влиянии адсорбции на деформационные (механические) свойства микропористых материалов, которые, в свою очередь, вносят вклад в термодинамику адсорбции, необходимо, прежде всего, исследовать структуру и свойства объектов исследования – МУА. Вторым шагом должно быть исследование температурных зависимостей изменения структуры этих адсорбентов, что в дальнейшем позволит разделить деформационные эффекты на стимулированные температурой и адсорбцией.

3.1 Морфологические и структурные свойства адсорбентов

Был проведен комплекс аналитических исследований образцов МУА, результаты которых использованы для разработки наиболее адекватной модели их структуры и прогностического подхода к описанию адсорбции,

адсорбционно-стимулированной деформации и термодинамических функций процесса адсорбции.

3.1.1 Анализ структуры адсорбентов

Рентгенофазовый анализ адсорбентов

Для идентификации фазового состава исследуемых МУА использовали метод порошковой рентгеновской дифракции. Результаты измерений представлены на рисунке 3.1. Дифрактограммы МУА сравнивались с графитом (основные рефлексы: (002), (100), (101) и (110) [238]). Для всех дифрактограмм следует отметить общие черты, а именно: слияние рефлексов (100) и (101), что обусловлено дефектами и малыми размерами графитоподобных нанокристаллитов; снижение относительной интенсивности всех дифракционных линий, особенно на больших углах, из-за наличия аморфной фазы углерода и дефектов графеновых слоев; увеличение рассеяния на малых углах из-за наличия микропор [256], и других неоднородностей. Качественной анализ дифрактограмм, представленных на рисунке 3.1, показывает, что все исследуемые адсорбенты содержат кристаллическую фазу углерода, представленную дефектными графитоподобными нанокристаллитами, аморфную фазу углерода, а также кристаллические фазы примесных соединений.

Как показано в работах [239, 240], для углеродных материалов с турбостратной структурой, характеризующейся разбросом латеральных размеров и степени дефектности углеродных слоёв, а также пространственным разупорядочением графитоподобных нанокристаллитов, расчёт структурных параметров на основе углового положения и полуширины дифракционного пика (002) утрачивает достоверность при размерах областей когерентного рассеяния менее 2–5 нм. В связи с этим, дальнейший анализ будет ограничен сравнительным качественным сопоставлением дифрактограмм МУА.

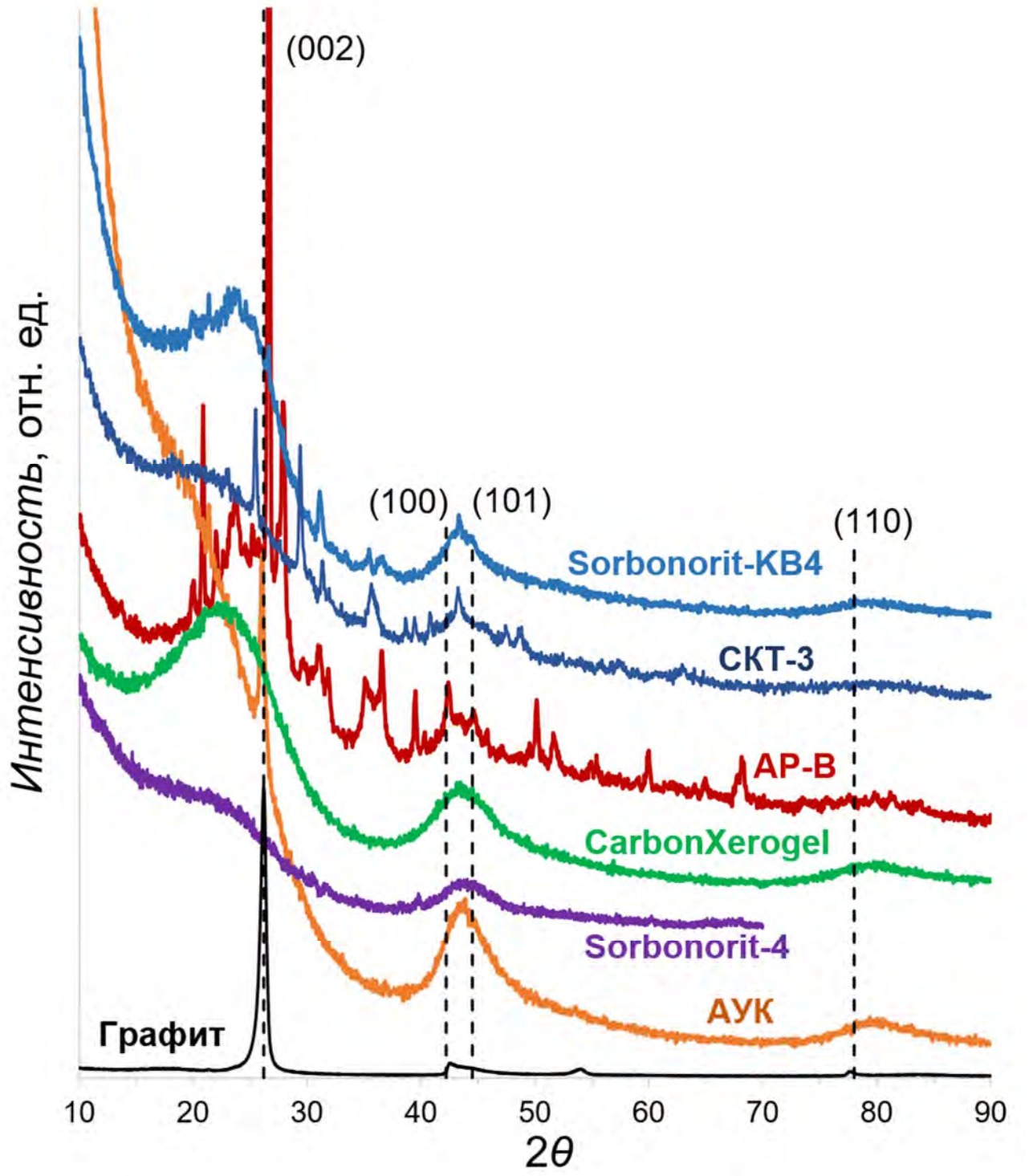


Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы углеродных адсорбентов СКТ-3, Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4, АР-В, АУК и CarbonXerogel. Для сравнения приведена дифрактограмма графита. Пунктиром указаны рефлексы графита – (002), (100), (101) и (110) по данным [238].

Как следует из рисунка 3.1., дифрактограмма АР-В характеризуется неоднородным фазовым составом, унаследованным от каменноугольного сырья, что выражается большим количеством узких пиков, связанных с

наличием в образце кристаллических фаз как графитоподобных нанокристаллитов, так и различных примесных соединений. Вероятно, часть углерода сохраняется в исходном состоянии в виде относительно крупных графитоподобных кристаллитов, на что указывают узкие и интенсивные дифракционные рефлексы (002) и, в меньшей степени, (100). Остальная часть представлена аморфной фазой [257].

На дифрактограммах образцов СКТ-3, Sorbonorit-4 и Sorbonorit-KB4, синтезированных на основе торфа, наблюдается картина, характерная для турбостратных углеродных материалов. Максимум базисного рефлекса (002) смещен в область меньших углов по сравнению с графитом, что свидетельствует об увеличении среднего межслоевого расстояния d_{002} из-за нарушения дальнего порядка в укладке графеноподобных слоев. В интервале углов 42-46° наблюдается широкий максимум с центром при $2\theta \approx 43{,}3°$, являющийся результатом наложения рефлексов (100) и (101), что свидетельствует о присутствии небольшой доли кристаллитов с графеноподобной структурой слоев. Дополнительно на дифрактограмме СКТ-3 регистрируется ряд малоинтенсивных пиков примесных соединений из исходного торфяного сырья. В случае адсорбента Sorbonorit-4 рефлексы примесных фаз отсутствуют, однако материал характеризуется высокой долей аморфного углерода и наличием дефектных графитоподобных нанокристаллитов, что проявляется в виде широких максимумов малой интенсивности в области отражений, характерных для графита. Умеренный рост интенсивности фона в области малых углов дифракции, наблюдаемый для образцов СКТ-3 и Sorbonorit-4, указывает на незначительное содержание узких пор.

Среди данных рентгеновской дифракции для анализируемых углеродных материалов следует выделить дифрактограммы для адсорбентов, полученных в лабораторных условиях: АУК и CarbonXerogel. Дифрактограмма образца АУК, полученного из карбида кремния, характеризуется значительным возрастанием фона в области малых углов.

Узкий рефлекс с положением 26° указывает на присутствие кристаллической фазы графита (отражение (002)). Однако характерные для графита рефлексы (100) и (101) в области ($40° < 2\theta < 50°$), а также (110) в области ($75° < 2\theta < 85°$) уширены и малоинтенсивны, что указывает на дефектность графитовой фазы. Подобные эффекты наблюдались раньше и для активных углей, полученных из карбидов титана и алюминия [227, 258]. Образец практически не содержит минеральных примесей, и, в то же время характеризуется высокой концентрацией микропор, что делает его по своим свойствам близким к модельным образцам.

Дифрактограмма Carbon Xerogel свидетельствует о высокой плотности структурных дефектов. Это проявляется в виде широкого максимума (002), смещенного в область меньших углов по сравнению с графитом, что указывает на увеличенное среднее межплоскостное расстояние d_{002}, а также наложенных друг на друга рефлексов (100) и (101) в виде широкого максимума и слабовыраженного возрастания вместо рефлекса (110). Согласно данным обзорной работы [259] подобные дифрактограммы характерны для углеродных материалов с низкой степенью графитизации и преобладанием аморфной углеродной фазы.

Таким образом, из сравнения полученных результатов, следует, что несмотря на общие черты, исследованные материалы отличаются степенью дефектности графитоподобных нанокристаллитов; соотношением кристаллической и аморфной фаз, что, в свою очередь, может оказывать влияние как на адсорбцию газов, так и деформационные эффекты исследуемых материалов, стимулированные температурой и адсорбцией.

Сканирующая электронная микроскопия адсорбентов

Данные о морфологии и элементном составе образцов получали с помощью метода СЭМ. На рисунках 3.2 и 3.3. приведены СЭМ-микрофотографии исследуемых адсорбентов. Результаты определения элементного состава образцов в ат.% и мол.% приведены в таблицах 3.1 и 3.2,

соответственно. Анализ СЭМ-микрофотографий и химического состава исследованных углеродных адсорбентов указывает на зависимость их морфологической структуры от типа сырья и процесса активации.

На рисунке 3.2 представлены СЭМ-изображения исследуемых торфяных МУА (СКТ-3, Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4). Поверхность образцов характеризуется развитым микрорельефом и состоит из агрегатов частиц различной формы и размера. Несмотря на схожую технологию получения, Sorbonorit-KB4 отличается преобладанием более мелких фракций по сравнению с Sorbonorit-4. Данные морфологические отличия обусловлены более глубокой степенью активации, сопровождающейся формированием большего объема микропор.

Представленные на рисунке 3.3, микрофотографии демонстрируют различия структуры поверхности углеродных адсорбентов, полученных из сырья различного происхождения. Адсорбент АУК (см. рисунок 3.3 *a,b*) имеет структуру из полидисперсных частиц со сколами. Поверхность частиц сравнительно однородная с единичными поверхностными дефектами. Для адсорбента АР-В (см. рисунок 3.3 *c,d*) также характерна плотная структура, образованная частицами разных размеров с развитым микрорельефом. На снимке поверхности образца Carbon Xerogel (см. рисунок 3.3 *e,f*) наблюдаются крупные преимущественно пластинчатого вида фрагменты разных размеров с неровными, изломанными краями.

Анализ элементного состава показал, что лабораторные адсорбенты Carbon Xerogel и АУК содержат наибольшее количество углерода, около 95 %ат. (см. таблицу 3.1), по сравнению с другими МУА. Это объясняется как составом сырья, содержащим минимальное количество неорганических примесей, так и спецификой процесса химической активации. Среди промышленных МУА наибольшее количество неорганических примесей обнаружено в составе СКТ-3 (≈8 % ат.). Присутствие неорганической фазы на уровне от 3 до 8 % ат. коррелирует с минеральным составом исходного прекурсора, сохранившимся после термодеструкции исходного сырья.

Таблица 3.1 – Элементный химический состав адсорбентов (%ат.)

Адсорбент	Элемент, ат.%														
	C	O	Минеральные примеси												
			∑	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Cl	Co	Ti
СКТ-3	75,62	18,29	6,09	-	-	1,87	2,85	-	0,69	0,24	0,18	0,2	-	0,02	0,06
Sorbonorit-4	89,35	9,11	1,54	0,1	0,05	0,07	0,24	0,05	0,2	0,23	0,44	0,16	-	-	-
Sorbonorit-KB4	89,13	8,24	2,63	0,05	0,13	0,54	0,65	-	0,24	-	0,7	0,32	-	-	-
АУК	96,02	3,23	0,75	-	-	-	0,45	-	-	-	-	-	0,3	-	-
АР-В	90,68	6,31	3,01	-	-	1,04	1,34	-	0,13	-	0,26	0,24	-	-	-
CarbonXerogel	94,42	5,28	0,3	0,03	-	-	0,12	-	-	-	-	-	0,15	-	-

Таблица 3.2 – Элементный химический состав адсорбентов (%моль.)

Адсорбент	Элемент. моль%														
	C	O	Минеральные примеси												
			∑	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Cl	Co	Ti
СКТ-3	65,6	21,13	13,27	-	-	3,64	5,78	-	1,6	0,67	0,51	0,79	-	0,07	0,2
Sorbonorit-4	84,36	11,46	4,18	0,18	0,1	0,14	0,54	0,12	0,5	0,69	1,35	0,56	-	-	-
Sorbonorit-KB4	83,18	10,67	6,15	0,05	0,19	0,99	1,32	-	0,38	-	2,09	1,13	-	-	-
АУК	93,89	4,2	1,91	-	-	-	1,04	-	-	-	-	-	0,87	-	-
АР-В	84,84	7,86	7,3	-	-	2,18	2,93	-	0,33	-	0,81	1,05	-	-	-
CarbonXerogel	92,35	6,87	0,78	0,06	-	-	0,28	-	-	-	-	-	0,44	-	-

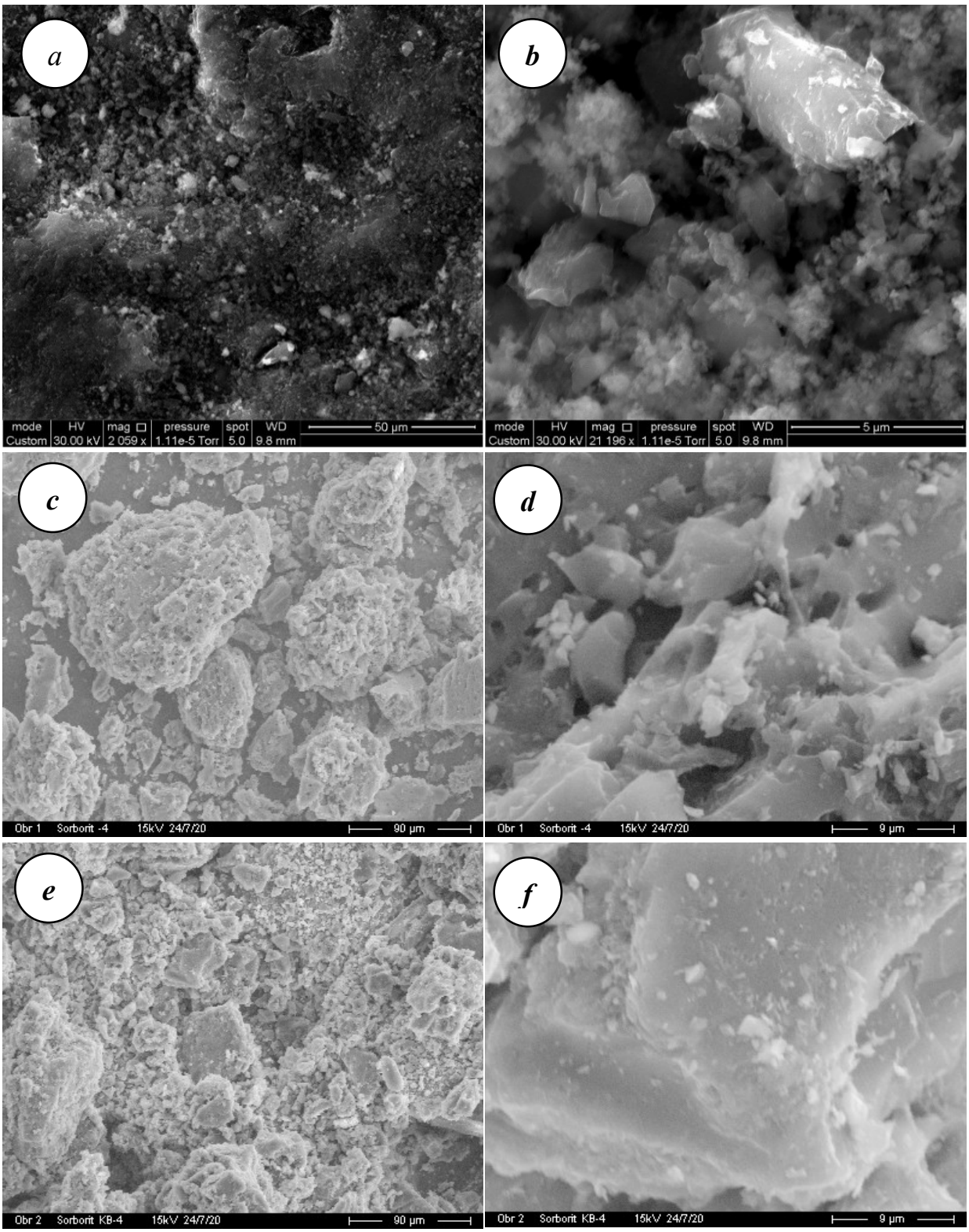


Рисунок 3.2 – СЭМ-микрофотографии поверхности образцов адсорбентов из торфяного сырья СКТ-3 (a, b), Sorbonorit-4 (c, d), Sorbonorit-KB4 (e, f). Масштабные линейки: a – 50 мкм; b – 5 мкм; c, e, g – 90 мкм; d, f, h – 9 мкм.

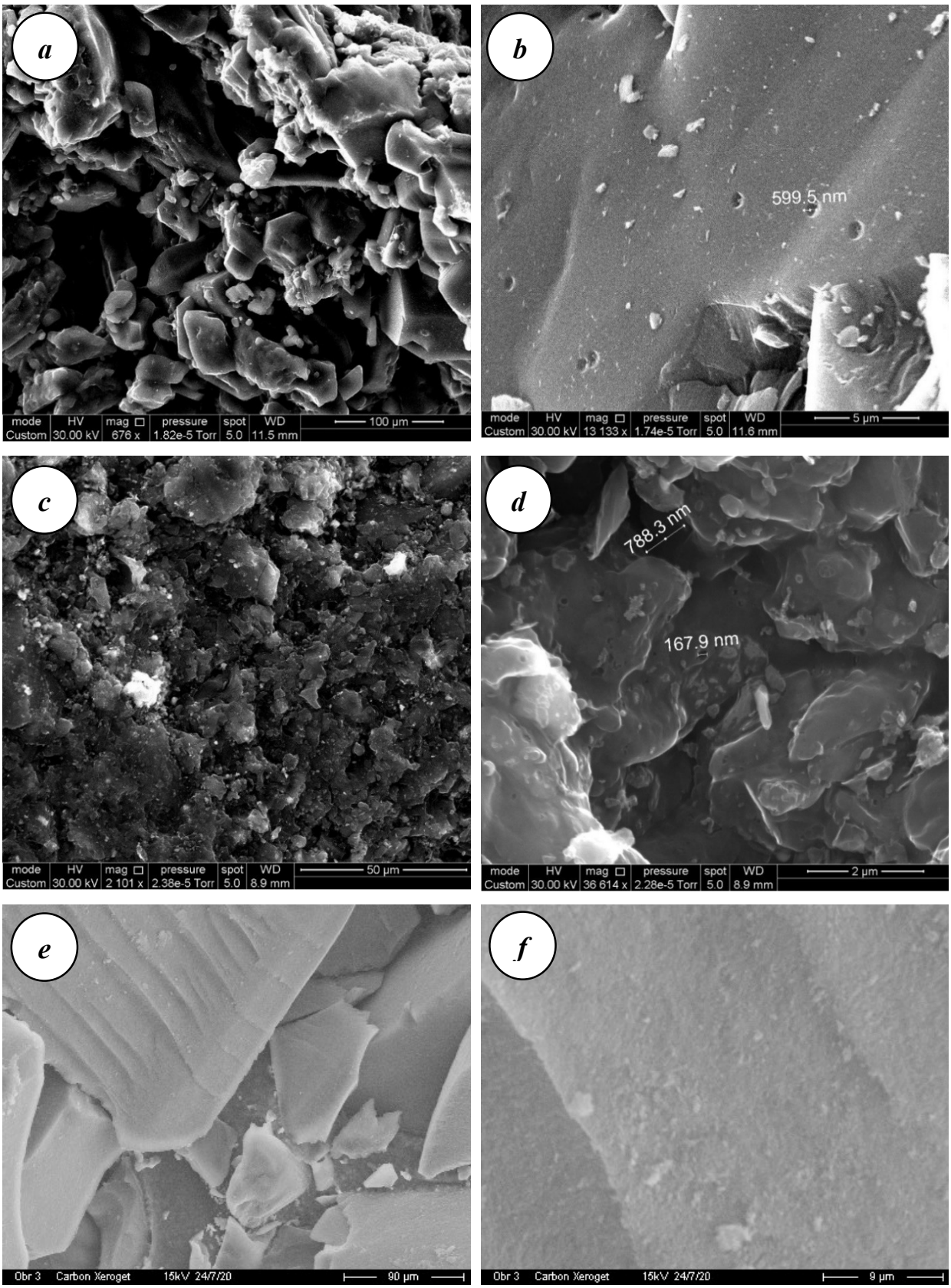


Рисунок 3.3 – СЭМ-микрофотографии поверхности образцов адсорбентов АУК (a, b), АР-В (c, d), Carbon Xerogel (e, f). Масштабные линейки: a – 100 мкм; b – 5 мкм; c – 50 мкм; d – 2 мкм; e – 90 мкм; f – 9 мкм.

Наличие сравнительно высокого содержания кислорода в элементном составе адсорбентов может быть обусловлено как физической сорбцией паров воды и атмосферных газов при контакте с воздухом, вносящей вклад в общее содержание кислорода, регистрируемое методом энергодисперсионного анализа, так и следствием процесса химической активации, способствующей формированию кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродного каркаса, например краях графеноподобных слоев [260-263]. Их количество определяется преимущественно режимами процессов активации и карбонизации, а также химической природой и структурой исходного углеродсодержащего сырья. Кроме того, при измельчении пробы МУА до мелкодисперсного порошка перед измерениями образуются новые сколы на углеродной поверхности, которая, в свою очередь, самопроизвольно окисляется на атмосферном воздухе. Это может приводить к завышению оценки содержания кислорода на поверхности адсорбента при измерениях. Выявленное в исследованных МУА содержание кислорода (6,3–18,3 % ат.) согласуется с литературными данными для химически активированных углеродных материалов. Для них типичная массовая доля кислорода на поверхности составляет 4–20 % [264], что эквивалентно диапазону атомных процентов, таблица 3.1, с учетом различий в методах определения.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований показывают, что кислородсодержащие функциональные группы могут оказывать влияние на механизм адсорбции преимущественно полярных молекул, например воды [265]. При этом на адсорбцию газов, не вступающих в специфические взаимодействия, например метана, водорода и инертных газов, наличие таких групп не оказывает заметного влияния, особенно в области сверхкритических температур, когда наиболее выгодным энергетическим состоянием для молекул газов будет нахождение в поле адсорбционных сил противоположных стенок микропор.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР, Рамановская спектроскопия)

Спектры КР углеродных материалов чувствительны к их структуре [266]. Для получения дополнительной информации о структуре исследуемых адсорбентов анализировали спектры КР, рисунок 3.4. Для всех исследованных образцов в спектрах КР доминируют интенсивные широкие G-(graphite) и D-(disorder) полосы, а также наблюдаются полосы второго порядка малой интенсивности. На рисунке 3.4. приведены полосы только первого порядка, так как именно их анализ позволяет получить информацию о структуре МУА: плотность дефектов, и размер кристаллитов.

Известно, что в идеальном графите G-полоса (1580 $см^{-1}$) активируется двукратно вырожденной оптической колебательной модой симметрии E_{2g} в центре первой зоны Бриллюэна графита. Данная мода соответствует внутриплоскостным колебаниям атомов углерода, связанных sp^2-гибридизацией, в пределах гексагональной решетки графена. В спектрах КР первого порядка дефектных и поликристаллических графитов, а также различных активированных углеродных материалов, наряду с полосой G присутствуют полосы D и D', причем часто одновременно.

При интерпретации природы D-полосы в рамках молекулярной модели считается, что она активируется симметричной («дыхательной») колебательной модой A_{1g} шестичленных ароматических колец. Собственные векторы основных КР-активных колебаний ароматических олигомеров имеют ту же симметрию, что и фононные моды графита E_{2g} и A_{1g}. Вследствие этого, для активации G-полосы (моды E_{2g}) в углеродном материале достаточно присутствия любых структурных фрагментов из sp^2-гибридизированных атомов углерода (как в кольцах, так и в цепях). В то же время появление D-полосы требует наличия именно шестичленных колец [267].

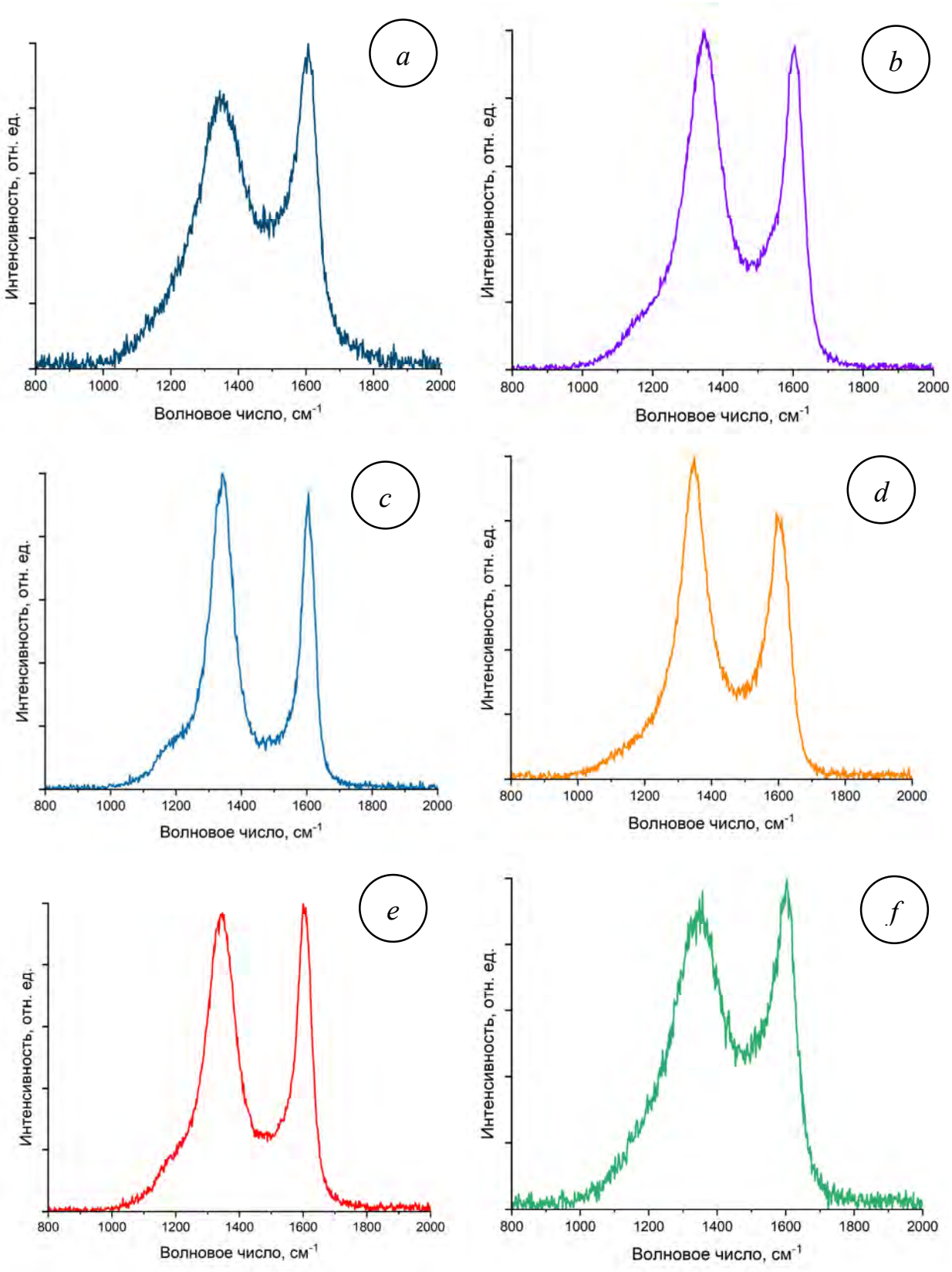


Рисунок 3.4 – КР-спектры углеродных адсорбентов: *a* – СКТ-3, *b* – Sorbonorit-4, *c* – Sorbonorit-KB4, *d* – АУК, *e* – АР-В, *f* – Carbon Xerogel, полученные при возбуждении на длине волны 532 нм при комнатной температуре.

Экспериментальные спектры исследуемых МУА были разложены на компоненты с помощью программного продукта Fityk. Количество потенциально существующих компонент определялось по точкам перегиба. Разложение экспериментальных спектров КР на несколько компонент осуществлялось с помощью программного продукта Fityk. Количество потенциально возможных компонент определялось по точкам перегиба. Для адекватного описания полученных данных было достаточно представить спектры КР как суперпозицию 4-х компонент (полос), при этом для учета различных типов уширения полос использовали как функцию Гаусса, так и функцию Лоренца. В результате КР спектры исследуемых углеродных материалов аппроксимированы суперпозицией G1-, G2-, D2-полос, контур которых описывается функцией Гаусса, и D1-полосы, форма которой описывается функцией Лоренца. Представление характеристических D- и G-полос, как результата суперпозиции нескольких перекрывающихся пиков, не только значительно улучшает точность аппроксимации экспериментальных спектров [266], но и дает возможность объяснить их форму, исходя из структуры образцов, а именно соотнести их активацию с различными режимами колебаний в областях разной степени неупорядоченности. Так, например, в [268] обнаружена связь между характеристиками полос (интенсивность, полуширина на полувысоте, сдвиг) в спектрах КР графенов и их стопках и структурными дефектами. По этой причине спектры КР для исследуемых углеродных адсорбентов рассматривали как суперпозицию полос G1, G2, D1, и D2, (см. рисунок 3.5) и анализировали их характеристики.

Подобный подход к разложению характеристических полос ранее применялся для описания КР-спектров активированных углей в [268, 269]. Физическое обоснование метода заключается в том, что обе G- и D-полосы связаны с внутриплоскостными колебательными модами sp^2-гибридизированных атомов углерода. Следовательно, их анализ позволяет получать информацию о размере и степени упорядоченности

графитоподобных нанокристаллитов, несмотря на их возможное искривление графеноподобных слоев. Например, Shimodaira с соавторами [267], исследовав широкий ряд углеродных материалов, показали, что спектры КР активированных углей требуют мультипикового разложения из-за сильного перекрытия широких компонент. Интенсивность и положение основных D- и G-полос в таких материалах коррелируют с размером sp^2-углеродных доменов (графеноподобных слоев) и степенью их структурного беспорядка.

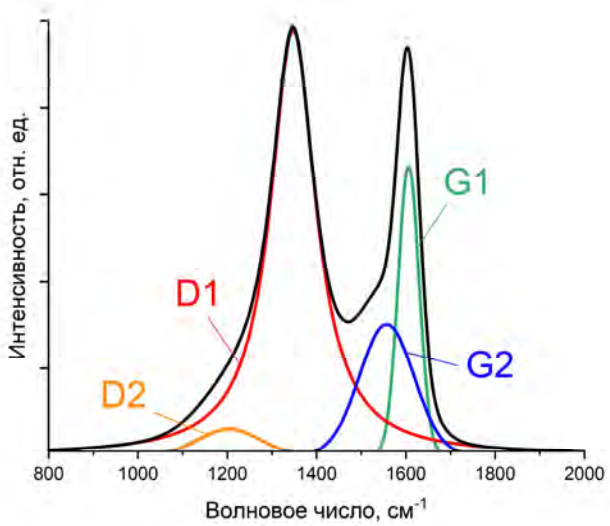


Рисунок 3.5 – Пример разложения спектра комбинационного рассеяния, полученного при возбуждении лазером на длине волны 532 нм.

Появление широких G2- и D2-полос низкой интенсивности (относительно G1- и D1-полос, в соответствии с обозначением из [270]) обусловлено наличием sp^2-доменов, для которых характерно нарушение трансляционной симметрии и искажение валентных углов. Согласно структурной модели, рассматриваемой в [270], дефектные sp^2-фрагменты формируют искривленные периферийные области (границы) углеродных нанокристаллитов. Эти разупорядоченные области выступают в роли "сшивок", соединяющих между собой более упорядоченные графеноподобные слои, внутри которых сохраняется ближний гексагональный порядок атомов углерода.

Положение дополнительной G2-полосы для анализируемых МУА во многом определяется глубиной и формой минимума («долины») между G- и

D-полосами. Отметим, что в спектрах КР для исследуемых углеродных адсорбентов также наблюдаются широкие D2-полосы (значение полной ширины на половине максимума или FWHM) составляет 200–400 см$^{-1}$). Кроме того, для всех исследуемых образцов обнаружено существенное смещение D2-полосы от 1200 к 1315 см$^{-1}$. Поэтому можно предположить, что появление D2-полосы в спектрах КР анализируемых МУА и ее характеристики указывают на наличие sp^2-доменов с искажением валентных углов. Появление D2-полосы обычно связывают с присутствием в углеродной матрице аморфных sp^2-фаз, в частности, линейных углеродных цепочек или мелких фрагментов с чередующимися одинарными и двойными связями. Такие фрагменты, по структуре напоминающие транс-полиацетилен, обычно характеризуются появлением соответствующей полосы в области (1100–1200 см$^{-1}$) [266].

Для оценки среднего размера атомно-упорядоченных графеноподобных слоев использовали эмпирическую формулу (3.1) [271]:

$$L_a = \frac{560}{E_l{}^4}\left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}, \qquad (3.1)$$

где I_D/I_G – отношение интегральных интенсивностей G- и D-полос (для исследуемых МУА – I_{D1}/I_{G1}), E_l – энергия лазера (в эВ).

В таблице 3.3. приведены результаты анализа спектров КР исследуемых МУА (см. рисунок 3.4), проведенного в соответствии с подходом [270] путем разложения на четыре полосы: G1, G2, D2 (гауссианы) и D1 (лоренциан). В спектрах КР для всех МУА, таблица 3.3, максимум основной G1-полосы σ_{G1} находится в диапазоне 1605±1 см$^{-1}$, что по данным работы [272] близко к положению полосы G для графена 1602±2 см$^{-1}$. Наблюдаемое в КР-спектрах отношение интенсивностей I_{D1}/I_{G1}, соответствующее размеру графеноподобных доменов $L_a \approx 3$–5 нм, полностью согласуется с качественной картиной, наблюдаемой на рентгеновских дифрактограммах, рисунок 3.1. Сильное уширение рефлексов (002) и (100) на дифрактограммах независимо подтверждает наличие нанокристаллитов углерода в исследуемых адсорбентах, однако их нанометровые размеры не позволяет использовать

рентгеновскую дифракцию для надежного количественного определения их размеров, что делает КР-спектроскопию основным инструментом для количественной оценки параметров структуры исследуемых МУА.

Таблица 3.3 – Результаты анализа спектров КР исследуемых МУА

Адсорбент	σ_{G1}, см$^{-1}$	σ_{D1}, см$^{-1}$	σ_{G2}, см$^{-1}$	σ_{D2}, см$^{-1}$	I_{D1}/I_{G1}	I_{D2}/I_{G2}	I_{G2}/I_{G1}	L_a, нм
СКТ-3	1607	1355	1565	1298	5,16	0,55	2,10	3,7
Sorbonorit-4	1606	1347	1557	1204	4,85	0,23	1,18	3,9
Sorbonorit-KB4	1606	1340	1570	1197	4,09	0,40	0,81	4,7
АУК	1605	1347	1545	1205	3,58	0,29	0,99	5,3
АР-В	1606	1343	1568	1192	4,80	0,18	1,06	4,0
CarbonXerogel	1605	1350	1565	1314	5,92	0,97	2,23	3,2

Здесь: σ_{G1}, σ_{G2}, σ_{D1}, σ_{D2}, см$^{-1}$ – положение максимума полос G1, G2, D1, D2, соответственно; I_{D1}/I_{G1}, I_{D2}/I_{G2}, I_{G2}/I_{G1} – отношения интегральных интенсивностей (площадей) полос D1 и G1, D2 и G2, G2 и G1, соответственно; L_a, нм – средний размер углеродных доменов, определенный по (3.1) [271].

Как отмечалось выше, появление D1-полосы в спектре КР исследуемых МУА связано с дыхательными модами колебаний в ароматических кольцах. В углеродных материалах положение максимума D-полосы σ_D в спектре КР при возбуждении лазером 532 нм обычно наблюдается в области 1340 см$^{-1}$. Однако, как было показано в [266], σ_{D1} часто наблюдается при более высоких значениях: 1345–1355 см$^{-1}$, что, по мнению авторов [273], указывает на влияние сжимающего напряжения на дышащие моды колебаний в ароматических кольцах.

Так как G2- и D2-полосы связаны с дефектными sp^2-доменами, то отношение их интенсивностей пропорционально размерам этих областей [270]. Следовательно, анализируя значения отношения интегральных интенсивностей I_{D2}/I_{G2} для исследуемых МУА (см. таблицу 3.3.), можно сравнивать их по размерам дефектных структур, в которых, например, нарушен порядок углов связей. Так, для рассматриваемых адсорбентов

отношение интенсивностей I_{D2}/I_{G2} варьируется от 0,18 для АР-В до 0,97 для Carbon Xerogel. Отметим уменьшение величины отношения I_{D2}/I_{G2} при смещении положения D2-полосы в область более низких волновых чисел 1190–1205 $см^{-1}$. Принимая во внимание, что полоса D2 в исследуемых углеродных материалах может быть связана с несколькими структурными особенностями (или типами дефектности), можно предположить, что изменение значения I_{D2}/I_{G2}, прямопропорциональное смещению $\sigma_{D2,}$ может быть связано с изменением преобладающего типа дефектов. Снижение I_{D2}/I_{G2}, вероятно, обусловлено увеличением доли линейных углеродных цепочек, содержащих фрагменты с близкой к транс-полиацетилену структурой. И наоборот, увеличение значения I_{D2}/I_{G2} свидетельствует о росте доли дефектов на границах sp^2-доменов, что, вероятнее всего, сопровождается уменьшением характерного размера этих упорядоченных областей [270].

В рамках модели, предложенной в работе [270], отношение интенсивностей полос I_{G2}/I_{G1} позволяет количественно оценить соотношение между sp^2-доменами с искаженной геометрией валентных углов и сравнительно упорядоченными sp^2-доменами. Снижение отношения I_{G2}/I_{G1} отражает рост структурной упорядоченности углеродного каркаса за счет уменьшения числа угловых искажений. Этот параметр обратно пропорционален глубине «долины» между D1- и G1-полосами. Как следует из таблицы 3.3, минимальное значение I_{G2}/I_{G1} характерно для Sorbonorit-KB4, а максимальное – для CarbonXerogel, что указывает на существенные различия в степени структурного беспорядка этих материалов.

Пикнометрическая плотность адсорбентов

Истинную (скелетную) плотность углеродного матрикса исследуемых адсорбентов определяли методом гелиевой пикнометрии. Результаты приведены в таблице 3.4.

Установлено, что все исследуемые адсорбенты, за исключением CarbonXerogel, имеют истинную плотность, близкую к плотности графита,

определенную как методом гелиевой пикнометрии, так и методом рентгеновской дифракции (2,261 г/см^3 [274]). Различия в плотности МУА связаны как с особенностями структуры углеродного каркаса, так и с содержанием примесей (Si, Al, Fe и др.), которые присутствуют в адсорбентах в виде неорганических соединений и повышают их среднюю плотность.

Таблица 3.4 – Пикнометрическая плотность адсорбентов

Марка адсорбента	ρ_k, г/см^3
СКТ-3	2,366
Sorbonorit-4	2,394
Sorbonorit-KB4	2,179
АРТ-1	2,312
АУК	2,350
АР-В	2,099
Carbon Xerogel	1,788
Графит (пиролитический)	2,24 [275]

Наибольшее отличие истинной плотности от плотности графита наблюдается для адсорбента Carbon Xerogel, что обусловлено спецификой его синтеза золь-гель методом. Данный метод позволяет получить материал с высокой степенью структурного беспорядка. Кроме того, отсутствие в составе Carbon Xerogel тяжелых неорганических компонентов, компенсирует снижение плотности, вызванное дефектностью углеродного каркаса.

3.1.2 Анализ пористой структуры адсорбентов

Анализ пористой структуры адсорбентов методом малоуглового рентгеновского рассеяния

Для характеристики наноструктуры исследуемых адсорбентов был применён метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). На рисунке 3.6 представлены зависимости интенсивности рассеяния $I(q)$ от вектора рассеяния $q = 4\pi(\sin\theta/\lambda)$ в двойных логарифмических координатах. В диапазоне $q < 9$ нм$^{-1}$ кривые $I(q)$ описываются степенным законом $I(q) \propto q^{-\alpha}$ и аппроксимируются совокупностью линейных участков с различными

показателями степени α, что свидетельствует о полидисперсном характере рассеивающих объектов с разными размерами и морфологией. На основе анализа изломов (перегибов) кривых можно выделить четыре характерных диапазона q, соответствующих различным масштабам структурной неоднородности:

- I область ($q \lesssim 0{,}15$ нм$^{-1}$, характерные размеры $d < 30–50$ нм): рассеяние на наноразмерных и субмикронных объектах, которыми в МУА являются агломераты графитоподобных нанокристаллитов и межчастичные пустоты;

- II область ($q \sim 0{,}15–0{,}6$ нм$^{-1}$, $d < 10–20$ нм): рассеяние на мезопорах, локализованных в межкристаллитном пространстве;

- III область ($q \sim 3–6$ нм$^{-1}$, $d \sim 1–2$ нм): рассеяние на микропорах внутри графитоподобных нанокристаллитов и на их границах;

- IV область ($q \gtrsim 9$ нм$^{-1}$, $d < 1$ нм) широкий максимум (корреляционный пик), отражающий наличие ближнего порядка на уровне характерных размеров графеновых фрагментов и среднего расстояния между микропорами в дефектном углеродном каркасе, содержащим пустоты в аморфной фазе.

Сложный характер кривых $I(q)$ и их очевидное несовпадение друг с другом указывают на различия в размерах частиц, пористости, размерах и степени дефектности кристаллитов в МУА. Общей характерной чертой является возрастание интенсивности рассеяния наиболее выраженное для областей I и III, указывающих на иерархичность структуры всех исследуемых материалов.

Максимальный подъем интенсивности рассеяния в области III (размер областей рассеяния рентгеновского излучения 1–2 нм) наблюдается для адсорбентов Sorbonorit-4 и Sorbonorit-KB4, СКТ-3 и АУК, что коррелирует с результатами определения удельного объема микропор, см. таблицу 3.5.

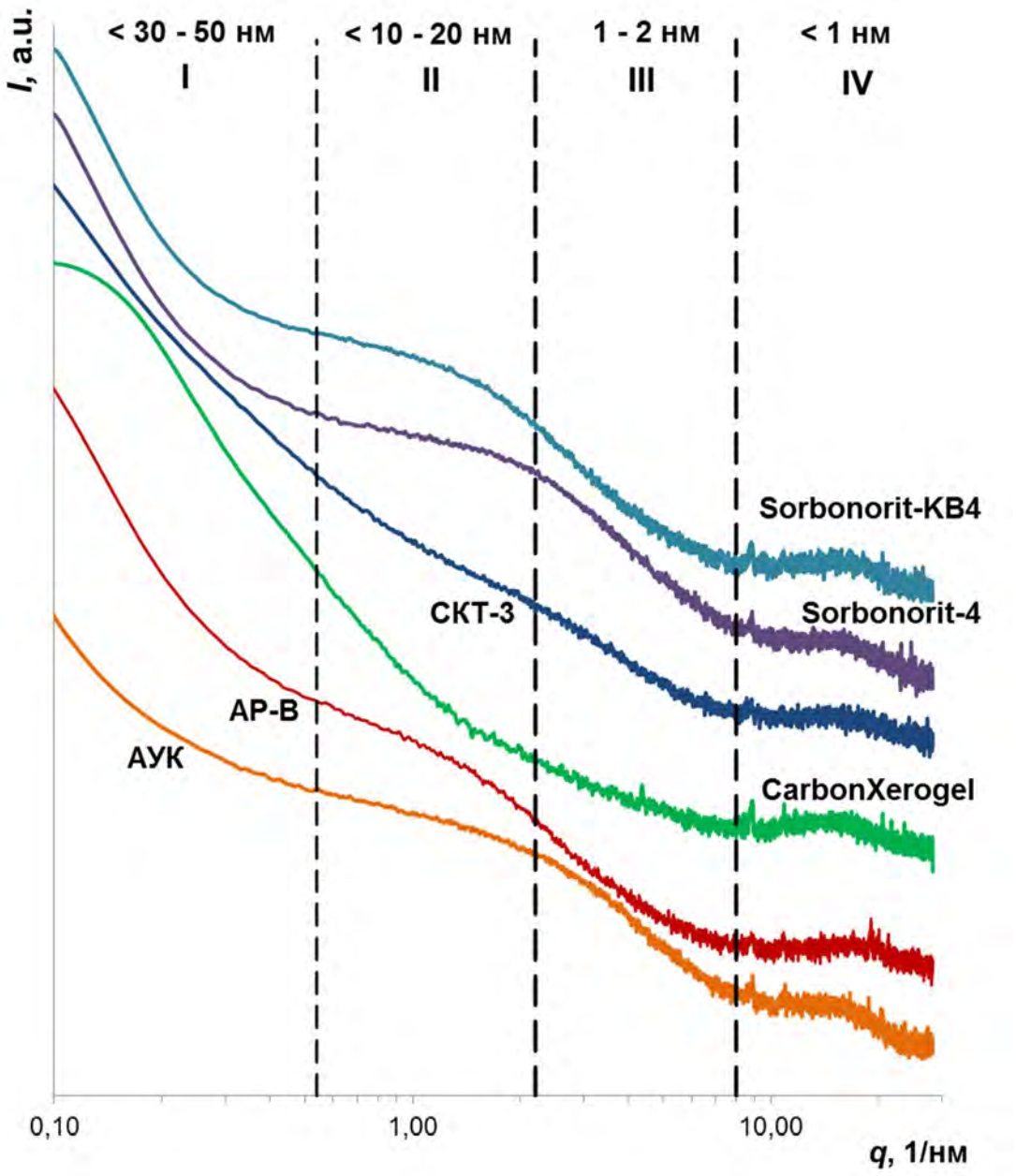


Рисунок 3.6 Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей *I* на углеродных адсорбентах от вектора рассеяния *q* на малых и средних углах. I–IV –области значений *q*, отвечающие рассеянию от структур характерных размеров.

Для адсорбентов АУК и Sorbonorit-4, рисунок 3.6, наибольшее изменение интенсивности рассеяния наблюдается в области III (1…2 нм), что может свидетельствовать о значимой доле микропор в объеме пор адсорбента, которые характеризуются узким распределении по размерам. Адсорбенты АР-В и СКТ-3 имеют более широкое распределение пор по размерам и содержат

в структуре значительный объем как микро-, так и мезопор, о чем свидетельствуют практически одинаковые по наклону участки зависимости $I(q)$ в областях II (10…20 нм) и III (1…2 нм). Образец Sorbonorit-KB4 отличается от АР-В и СКТ-3 более широкими мезопорами и макропорами, образующихся в агломератах между соприкасающимися разными по размерам частиц неправильной формы, которые, в свою очередь, содержат микропоры. Следует отметить значительные отличия в характере кривой рассеяния для CarbonXerogel от других адсорбентов. Значительная скорость изменения интенсивности рассеяния $I(q)$ в интервалах значений q, соответствующих части области I и областям II и III, свидетельствует о наличии микропор и развитой мезопористости. Таким образом, золь-гель метод позволяет получить углеродный материал CarbonXerogel, состоящий из агломератов сферических наночастиц с микропорами, а пространство между сфер образует мезопористость.

Анализ пористой структуры адсорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота

Метод низкотемпературной адсорбции азота был использован для оценки параметров пористой структуры МУА. На рисунке 3.7 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота на МУА при 77 К в координатах $a = f(p/p_S)$. Для всех исследованных МУА, за исключением АР-В, изотермы адсорбции азота в начальной области до 0,3 p/p_S демонстрируют Г-образный подъем типа Ia [16], что свидетельствует о наличии к них развитого объема микропор. Адсорбция азота на АР-В характеризуется менее резким подъемом изотермы, классифицируемым как тип Ib, что указывает на заметный объем широких микропор от 2 до 3 нм с широким распределением по размерам. Отметим отличия в наклоне начального участка изотерм адсорбции для разных МУА, которые, в свою очередь, обусловлены различиями в значениях характеристической энергии адсорбции и, соответственно, средних эффективных размеров микропор.

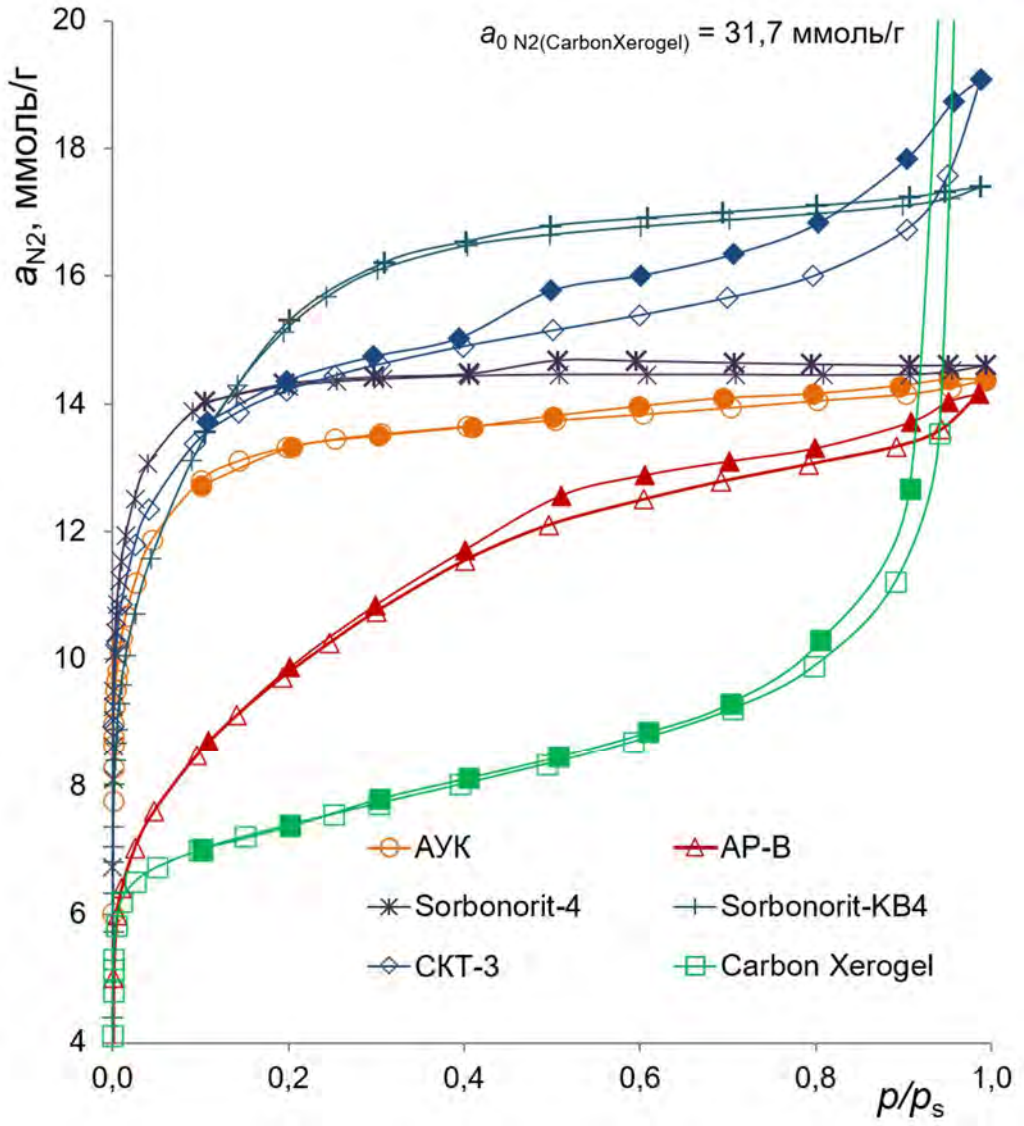


Рисунок 3.7 – Изотермы адсорбции стандартного пара азота при 77 K на углеродных адсорбентах СКТ-3, Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4, АУК, AP-B и Carbon Xerogel. Светлые символы – адсорбция; Утолщенные и закрашенные символы – десорбция. Для адсорбента Carbon Xerogel предельная величина адсорбции азота составляет 31,7 ммоль/г.

На изотермах адсорбции-десорбции азота в АУК, Sorbonorit-4 и Sorbonorit-KB4 в области давлений, близких к давлению насыщенного пара, наблюдается слабо выраженная петля капиллярно-конденсационного гистерезиса типа H4 [16], что является признаком присутствия малого объема мезопор. Для адсорбентов СКТ-3, АРТ-1 и AP-B наблюдается выраженная петля гистерезиса типа H4, а для адсорбента CarbonXerogel – петля типа H1. Таким образом, пористые структуры исследуемых МУА качественно схожи:

их пористость образована микро- и мезопорами со значительным преобладанием доли микропор. Исключением является CarbonXerogel, пористость которого характеризуется значительным объемом мезопор.

Распределение микропор по размерам определяли, используя подходы теории функционала плотности (DFT) [31, 245]. Исходя из условия минимальных расхождений между экспериментальными и теоретическими изотермами, установили, что щелевидная модель пор наиболее адекватно описывает пористость для всех исследуемых МУА. Кривые распределения микропор по размерам $\mathrm{d}W_0/\mathrm{d}d = f(d)$ представлены на рисунке 3.8.

Результаты анализа пористой структуры по изотерме стандартного пара азота при 77 K, полученные в соответствии со стандартными методиками (см. раздел 2.2.1), представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Структурно-энергетические характеристики углеродных адсорбентов, выбранных в качестве основных объектов исследования

Адсорбент	ТОЗМ			DFT	БЭТ	Уравнение Кельвина		
	W_0, $см^3/г$	E_0, кДж/моль	X_0, нм	d_{MAX}, нм	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	W_S, $см^3/г$	$W_S - W_0$, $см^3/г$	S_{ME}, $м^2/г$
СКТ-3	0,47	19,1	1,26	1,18	1170	0,66	0,19	80
Sorbonorit-4	0,49	21,8	1,10	1,22	1200	0,51	0,02	10
Sorbonorit-KB4	0,44	17,8	1,34	1,40	1220	0,60	0,16	20
АУК	0,48	29,7	0,80	0,79	1110	0,50	0,02	5
АР-В	0,28	19,5	1,24	1,18	780	0,49	0,21	80
CarbonXerogel	0,25	24,4	0,98	0,82	600	1,10	0,85	170

Здесь: $X_0 = 2x_0$ – средняя эффективная ширина микропор.

Как следует из рисунка 3.8, пористая структура адсорбентов АУК, CarbonXerogel и Sorbonorit-4 характеризуется наиболее узким распределением микропор по размерам, что согласуется с результатами МУРР. При этом средняя ширина микропор в АУК и CarbonXerogel составляет около 0,8 нм, а для Sorbonorit-4 в полтора раза больше – около 1,2 нм, что означает наличие существенных различий в характеристической энергии адсорбции веществ. Таким образом, предполагая схожий химический состав поверхности исследуемых МУА, возможно установить связь между средним размером пор и адсорбционной способностью МУА.

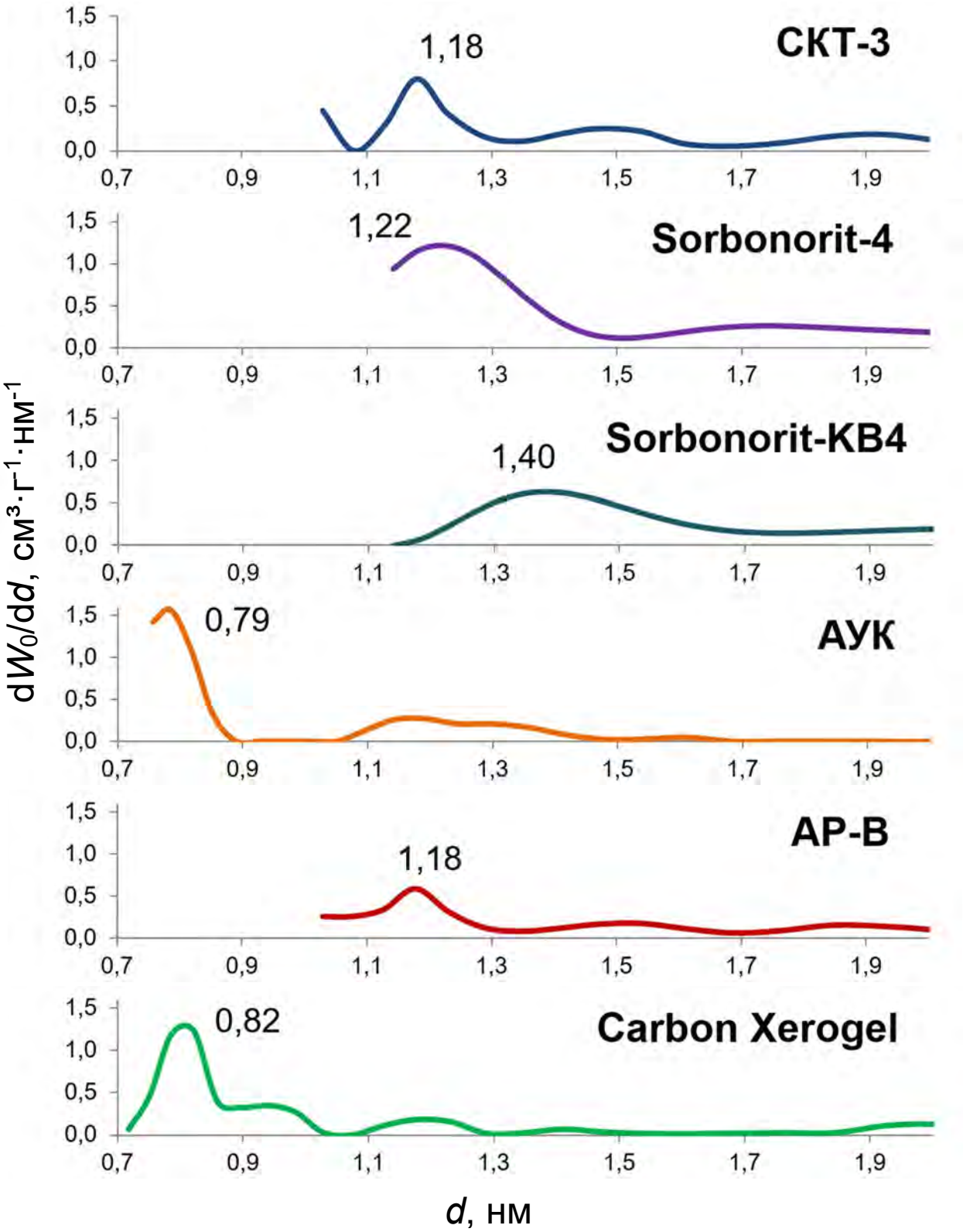


Рисунок 3.8 – Распределение микропор по размерам, определенное методом DFT по изотерме адсорбции стандартного пара азота при 77 К для углеродных адсорбентов: СКТ-3, Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4, АУК, АР-В и Carbon Xerogel. Цифрами указаны диаметры микропор d [нм], соответствующие наиболее выраженным максимумам функции dW_0/dd.

Исследованные МУА имеют схожие характеристики пористой структуры: развитый объем щелевидных микропор и наличие транспортных мезопор. Однако параметры пористой структуры существенно различаются количественными характеристиками (см. таблицу 3.5 и рисунок 3.8), что позволяет выявить влияние текстуры на адсорбционные свойства. В частности, объем микропор варьируется от 0,25 до 0,49 $см^3/г$, а удельная поверхность по БЭТ от 600 до 1220 $м^2/г$. Образцы обладают разными функциями распределения микропор: так, средняя ширина микропор в Sorbonorit KB-4 в 1,75 раза превышает этот параметр для АУК. Объем мезопор различается в 40 раз, достигая максимума у CarbonXerogel. Однако при адсорбции газов в сверхкритических условиях мезопоры выполняют исключительно транспортную функцию, и их непосредственный вклад в адсорбцию незначителен.

Очевидно, что разнообразие пористой структуры исследуемых адсорбентов должно приводить к различиям в величинах адсорбции, а также в проявлении сопровождающих её термических эффектов и адсорбционной деформации. Таким образом, выбор адсорбентов отвечает поставленной задаче исследования адсорбции газов в широких интервалах температур и давлений, а также анализа влияния пористой структуры на адсорбционную и температурную деформацию МУА и термодинамику адсорбции.

3.2 Модель структуры углеродных адсорбентов

Как показано выше, несмотря на разное исходное сырье и методы получения исследуемых углеродных адсорбентов, все они обладают схожими признаками, которые могут служить основой для построения общей модели, описывающей их структуру. Среди этих признаков можно выделить:

– углеродный каркас адсорбента представлен преимущественно двумя фазами: графитоподобными нанокристаллитами и аморфной фазой углерода;

– в структуре адсорбентов присутствуют кислородсодержащие функциональные группы, вид и количество которых определяются прекурсорами для производства, а также методами карбонизации и активации;

– пористая структура адсорбента представлена развитым объемом микропор преимущественно щелевидной формы, а также транспортными мезо- и макропорами.

Структурные свойства исследованных МУА соответствуют классической модели углеродных адсорбентов, описываемых в литературе [247, 276]: материал состоит из частично-упорядоченных углеродных кристаллитов, состоящих из 4-5 слоев графеноподобного углерода, окруженных аморфной фазой. Соотношение фаз зависит от сырья и условий карбонизации. При парогазовой активации (850–950 °C) выгорание аморфного углерода приводит к формированию нерегулярных микропор, причем даже небольшой обгар создает значительный их объем [246]. Дальнейшая активация расширяет микропоры до мезо- и макропор, формируя иерархическую структуру, которая обеспечивает транспорт газов к центрам адсорбции [17]. Образованные в процессе активации кислородсодержащие функциональные группы слабо влияют на адсорбцию неполярных газов, особенно в сверхкритических условиях и при высоких степенях заполнения, поэтому при создании модели углеродного адсорбента ими часто пренебрегают.

Для оценки структуры анализируемых адсорбентов и описания, наблюдаемых в экспериментах эффектов, использовали модель углеродного адсорбента М. М. Дубинина [247], элементы которой описаны в работе [277].

Согласно модели Дубинина, совокупность соединенных друг с другом графитовых нанокристаллитов образуют единичные микропористые зоны (ЕМЗ). В процессе агломерации отдельных ЕМЗ между ними образуются более крупные мезо- и макропоры, которые играют роль транспортных пор. Таким образом, практически все микропоры, в которых происходит адсорбция

молекул газа, сосредоточены в ЕМЗ. Внутри ЕМЗ присутствуют микропоры двух типов: микропоры, образованные графеноподобными слоями углерода в нанокристаллитах (внутрикристаллитные), и поры в межкристаллитном пространстве. Оба типа микропор, в первом приближении, имеют щелевидную форму. Нанокристаллиты имеют размеры порядка ~ 0,7–3 нм, а размер ЕМЗ ~ 10–60 нм. Следует отметить, что по данным спектроскопии КР, таблица 3.3, размеры графитоподобных нанокристаллитов для исследованных МУА имеют близкие значения 3–5 нм. В соответствии с моделью [247] ЕМЗ можно изобразить в виде, представленном на рисунке 3.9.

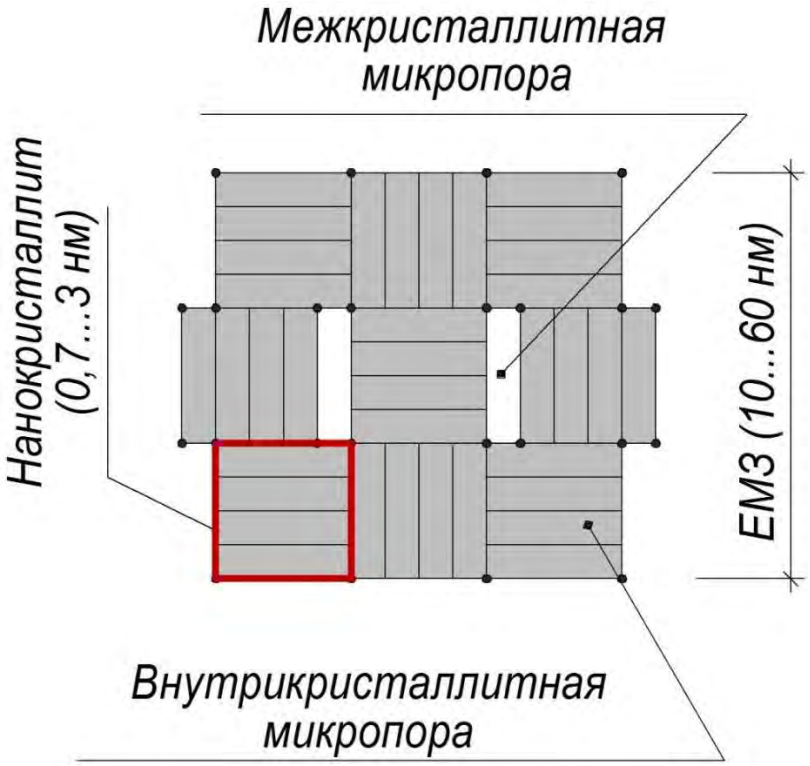


Рисунок 3.9 – Модель ЕМЗ [247].

В таблицах 3.6 и 3.7 приведены результаты расчета основных структурных параметров исследуемых углеродных адсорбентов в соответствии с моделью ЕМЗ [247] с использованием данных измерений параметров пористой структуры, таблица 3.5, и пикнометрической плотности, таблица 3.4.

Таблица 3.6 – Параметры единичных микропористых зон (ЕМЗ), определенные для исследуемых МУА.

Адсорбент	V_{MZ}, см^3/г	q, нм	l, нм	N, г$^{-1}$
СКТ-3	0,946	2,4	47	$8{,}94\cdot10^{15}$
Sorbonorit-4	0,976	2,0	391	$1{,}64\cdot10^{13}$
Sorbonorit-KB4	0,916	8,0	183	$1{,}49\cdot10^{14}$
АУК	0,956	10,0	1912	$1{,}37\cdot10^{11}$
АР-В	0,756	2,6	38	$1{,}40\cdot10^{16}$
Carbon Xerogel	0,726	5,0	17	$1{,}46\cdot10^{17}$

Здесь: V_{MZ} – удельный объем микропористых зон; q – полуширина плоских щелей между единичными микропористыми зонами; l – длина грани единичной микропористой зоны; N – общее число единичных микропористых зон в единице массы адсорбента.

Таблица 3.7 – Параметры модельных микропор в единичных микропористых зонах исследуемых углеродных адсорбентов.

Адсорбент	K_0, кДж·нм/моль	x, нм	r, нм	w, нм^3	z, шт./ЕМЗ	Z, г$^{-1}$	n, шт./пора
СКТ-3	12,56	0,66	1,01	4,239	$12{,}4\cdot10^3$	$1{,}1\cdot10^{20}$	$5{,}4\cdot a$
Sorbonorit-4	12,29	0,56	0,87	2,669	$11{,}4\cdot10^6$	$1{,}9\cdot10^{20}$	$3{,}2\cdot a$
Sorbonorit-KB4	12,66	0,71	1,10	5,366	$5{,}5\cdot10^5$	$0{,}8\cdot10^{20}$	$7{,}3\cdot a$
АУК	10,84	0,37	0,56	0,725	$4{,}8\cdot10^9$	$6{,}6\cdot10^{20}$	$1{,}0\cdot a$
АР-В	12,53	0,64	0,99	3,951	$5{,}1\cdot10^3$	$0{,}7\cdot10^{20}$	$8{,}5\cdot a$
Carbon Xerogel	11,93	0,49	0,75	1,742	986	$1{,}4\cdot10^{20}$	$4{,}2\cdot a$

Здесь: K_0 – коэффициент пересчета характеристической энергии адсорбции в среднюю эффективную ширину микропор [278], x – полуширина микропоры; r – средний радиус углеродной стенки микропоры; w – объем единичной микропоры; z – число микропор в единичной микропористой зоне; Z – общее число микропор для единицы массы адсорбента; n – количество молекул адсорбата в единичной микропоре в зависимости от величины адсорбции.

Результаты расчета показали, что исследованные адсорбенты в среднем содержат порядка ~ 10^{20} микропор/г, что соответствует оценкам Z для других углеродных адсорбентов [163, 279]. Как видно из таблицы 3.6, количество ЕМЗ в единице массы адсорбента (N) изменяется от адсорбента к адсорбенту в диапазоне от 10^{11} до 10^{17} ЕМЗ/г.

Данная модель также позволяет, в первом приближении, оценить количество молекул адсорбата в отдельной микропоре исследуемых адсорбентов в зависимости от величины адсорбции. Так, при величине адсорбции a = 1 ммоль/г в микропоре исследуемых адсорбентов будет содержаться от 1 до 8 молекул адсорбата, а при полном заполнении микропор при температуре кипения адсорбтива их число возрастет до 90 молекул. Диспергирование адсорбата в микропорах сопровождается усилением эффекта от взаимодействия адсорбат-адсорбент, что должно приводить к изменению как состояния адсорбированных молекул относительно газовой фазы, так и изменению свойств МУА.

3.3 Температурная зависимость структуры и свойств исследуемых адсорбентов

К настоящему времени отсутствует единый подход к интерпретации данных о влиянии температуры на параметры, характеризующие физико-химические свойства МУА, такие как параметры пористой структуры, КТР или модуль всестороннего сжатия, что связано с разнообразием их структуры, включая различия в соотношениях кристаллической и аморфной фаз, наличии неорганических примесей, кислородных функциональных групп и их вида, а также в распределении пор по размерам. Кроме того, одним из факторов, который влияет на проявление эффектов температуры на параметры МУА, зависящие от структуры, является присутствие в порах адсорбированных молекул. Поэтому, чтобы исключить фактор «гостевых» молекул, при экспериментальном исследовании температурной зависимости структуры и свойств МУА особый акцент делался на создании условий, исключающих или минимизирующих адсорбцию газов и паров в процессе исследования. Для этого измерения спектральными методами, методом ДСК, дилатометрические измерения КТР проводились в вакууме или в среде гелия – газа, который в условиях эксперимента может считаться не сорбирующимся, см. Главу II.

Прежде всего, для определения диапазона температур, в которых исследуемые МУА сохраняют структуру, был проведен термогравиметрический анализ (ТГА). Результаты ТГА анализа представлены на рисунке 3.10.

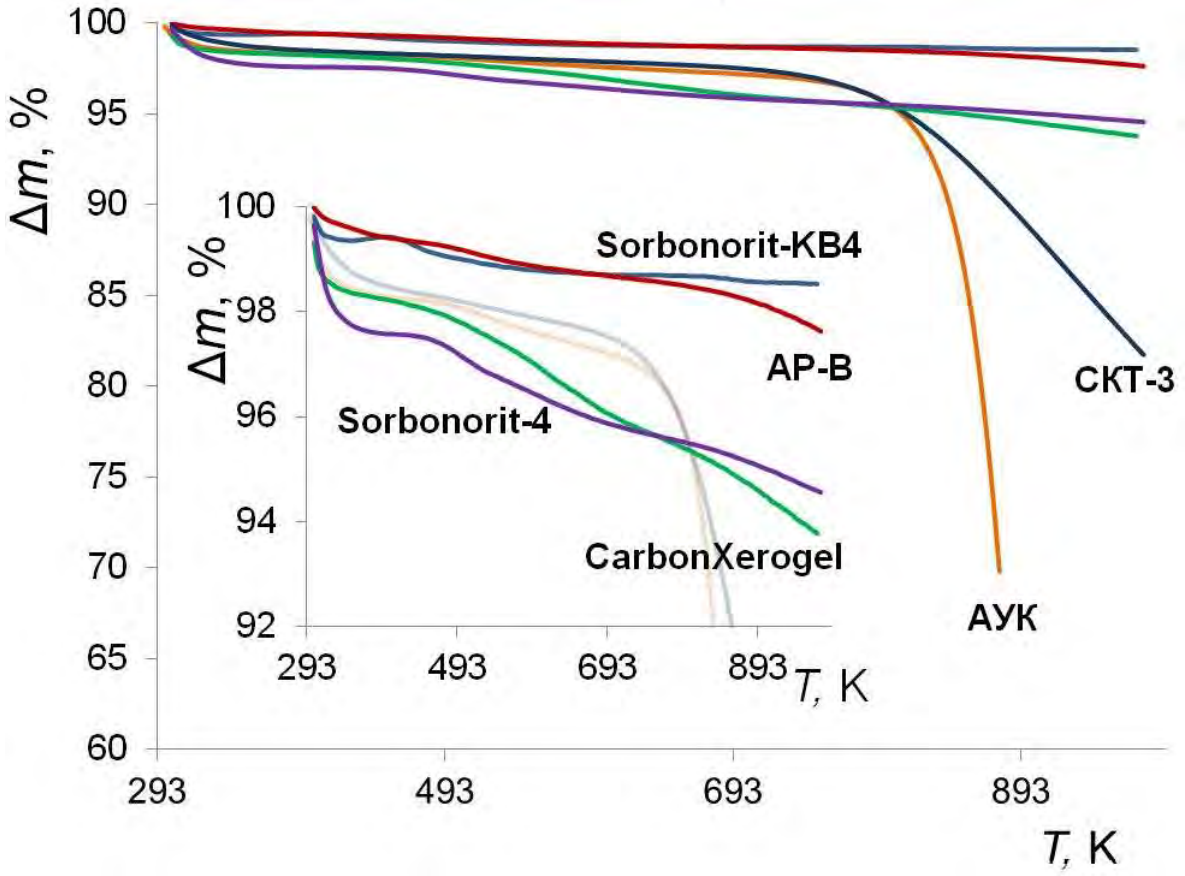


Рисунок 3.10 – Термогравитограммы исследуемых МУА.

Исследуемые адсорбенты в широком температурном интервале до 773 K теряют не более 5% массы, что, вероятнее всего, связано с десорбцией остаточных газов и соединений органической природы из пор адсорбента, и отчасти удалением наиболее реакционноспособных кислородсодержащих функциональных групп [280]. Очевидным выводом из представленных данных ТГА является термическая стабильность исследуемых адсорбентов в интервале температур вплоть до 773 K, что означает возможность проведения регенерации и термических исследований без возникновения значимых структурных изменений.

При сравнении кривых ТГА для всех МУА при температурах выше 773 K следует выделить образцы АУК и СКТ-3, для которых наблюдается интенсивная потеря массы на 30 и 20 % масс., соответственно. Вероятно, этот эффект может быть признаком как деструкции аморфного углерода (АУК), так и разложения кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродного адсорбента СКТ-3 [281]. Следует отметить корреляцию полученных результатов с данными энергодисперсионного анализа для СКТ-3, состав поверхности которого отличается максимальным среди исследованных адсорбентов содержанием кислорода, см. таблицу 3.2. Незначительные уменьшения в массах остальных образцов МУА указывают на высокую термическую стабильность при температурах вплоть до 923 K.

Результаты исследования образцов МУА методом ДСК, рисунок 3.11, выявили наличие характерных размытых пиков и ступенчатых изменений теплового потока в интервале температур от 270 до 370 K, что может указывать на экзотермические и эндотермические процессы, которые происходят в адсорбентах при повышении температуры. Важно указать, что проведение измерений теплового потока проводилось в атмосфере особо чистого гелия, кроме того, использовались специальные процедуры подготовки адсорбентов и измерений (см. раздел 2.2.1), предусматривающих снятие «тепловой» истории образца, что обеспечивает минимизацию влияния молекул адсорбата в микропорах на ДСК-кривые.

На ДКС-кривых графита в аналогичных условиях подготовки и эксперимента не выявлено аналогичных МУА эффектов ступенчатого или волнообразного изменения теплового потока, рисунок 3.11. Отсутствие подобных тепловых эффектов в графите подтверждает, что они обусловлены именно наноструктурой и пористостью МУА, а не являются общим свойством углеродных материалов, особенностями проведения эксперимента или работы оборудования.

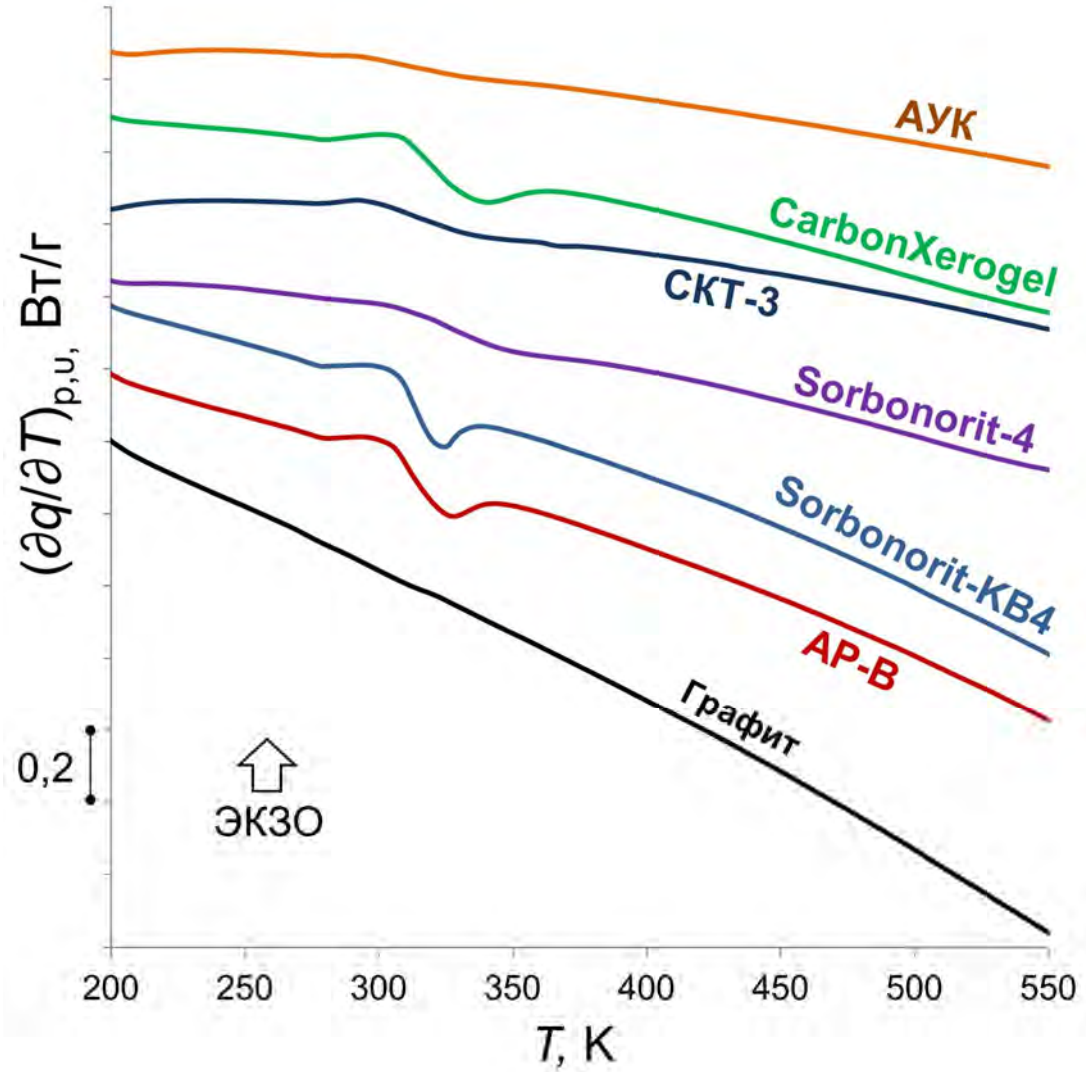


Рисунок 3.11 – ДСК-кривые исследуемых МУА и графита.

Обнаруженные особенности ДСК-кривых могут быть обусловлены деформационными процессами, связанными с переходом к более стабильной (низкоэнергетической) структуре углерода, фазовыми превращениями, либо термоупругими эффектами, связанными с температурной деформацией пор. В частности, предположение о наличии фазового перехода второго рода в микропористом углеродном адсорбенте при температуре около 323 K отмечалось в [281]. Здесь же было показано изменение электропроводимости углеродного адсорбента в указанной области температур, качественно подтверждающее наличие такого перехода. В пользу предположения об релаксационных эндотермических переходах в углеродных адсорбентах свидетельствуют результаты исследования [282]. Авторы отмечают, что

помимо образования функциональных групп на краях графеноподобных слоев, атомы углерода на краевых дефектах способны образовывать слабые связи с атомами углерода соседних слоев или нанокристаллитов углерода, которые могут перестраиваться с повышением температуры [282].

Следует отметить качественную связь между тепловыми эффектами на ДСК-кривых, рисунок 3.11, и дифрактограммами исследуемых МУА, рисунок 3.1. Наиболее выраженные термические эффекты обнаружены для группы адсорбентов CarbonXerogel, Sorbonorit-KB4 и АР-В, и именно на рентгеновских дифрактограммах этих адсорбентов наблюдается широкое гало на углах от 15 до 30 градусов вблизи максимумов при 22–25 градусов, которое указывает на высокую дефектность структуры. На дифрактограммах для адсорбентов СКТ-3, АУК и Sorbonorit-4 также отмечено возрастание интенсивности в указанной области, однако гало менее выражено, что может говорить о большей упорядоченности структуры адсорбента, и на ДСК-кривых соответствует меньшим по интенсивности эффектам. Таким образом, наличие и величина тепловых эффектов, вероятно, связаны с долей дефектов в углеродной структуре, конечными размерами нанокристаллитов, а также соотношением аморфной и кристаллической фазы в структуре МУА.

Проанализируем влияние температуры на структуру углеродных адсорбентов по данным рентгеновских дифрактограмм, полученных в условиях вакуума. Рассмотрим дифрактограммы образцов МУА с малым (Sorbonorit-4) и интенсивным (АР-В) изменением теплового потока, представленные на рисунках 3.12 и 3.13, соответственно. На рисунках выделены области, которые соответствуют изменениям в структуре углеродных адсорбентов.

При анализе дифрактограмм следует учитывать выдвинутые выше предположения о структуре МУА. Для оценки структурных изменений с температурой дифракционную картину условно разделяли на три ключевые области, рисунки 3.12 и 3.13.

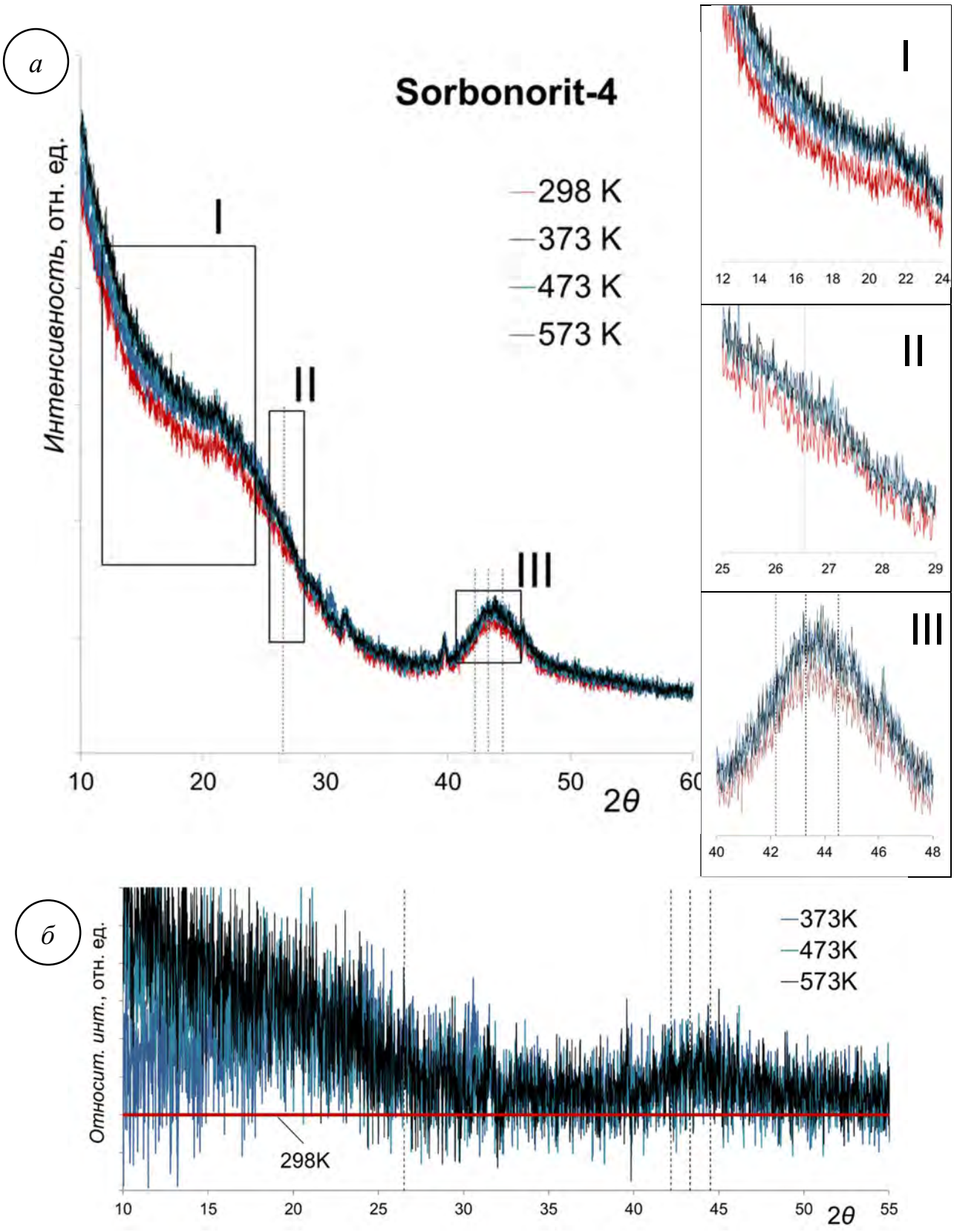


Рисунок 3.12 – (*а*) Рентгеновские дифрактограммы углеродного адсорбента Sorbonorit-4 в вакууме при температурах 298, 373, 473 и 573 K. Пунктиром указаны рефлексы, характерные для графита [238]. (*б*) Рентгеновские дифрактограммы Sorbonorit-4 при температурах 373, 473 и 573 K, приведенные к дифрактограмме при 298 K.

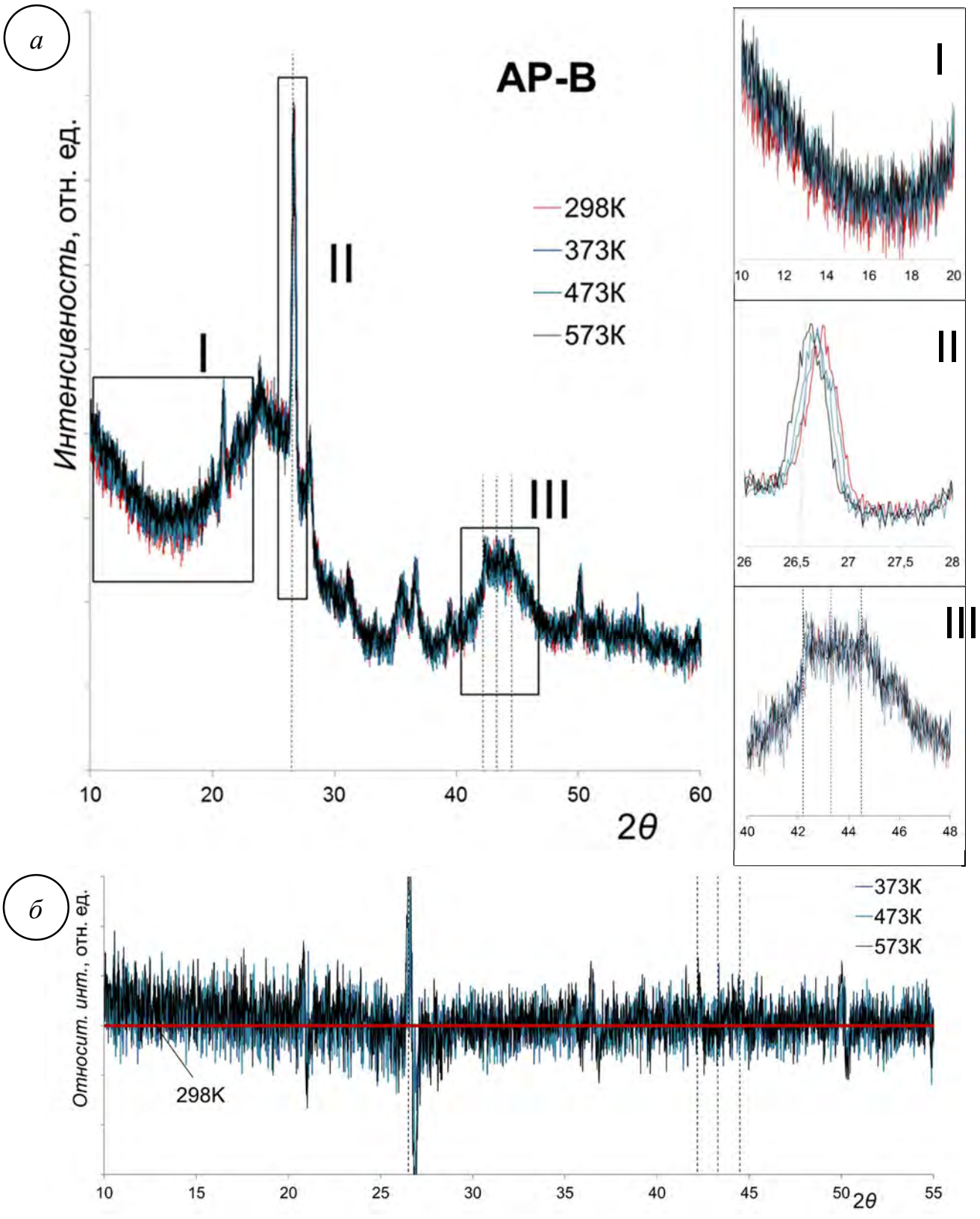


Рисунок 3.13 – (*а*) Рентгеновские дифрактограммы углеродного адсорбента АР-В в вакууме при температурах 298, 373, 473 и 573 K. Пунктиром указаны рефлексы, характерные для графита [238]. (*б*) Рентгеновские дифрактограммы Sorbonorit-4 при температурах 373, 473 и 573 K, приведенные к дифрактограмме при 298 K.

В области I ($2\theta \approx 10 – 22°$) наблюдается широкое аморфное гало. Изменения его интенсивности и ширины указывают на структурную релаксацию или перестройку в неупорядоченной углеродной матрице (аморфной фазе). В области II регистрируется базисный рефлекс (002). Для исследуемых турбостратных материалов его максимум смещен в сторону меньших углов (обычно $2\theta \approx 22 – 25°$) по сравнению с идеальным графитом ($2\theta \approx 26{,}5°$). Анализ сдвига и уширения этого пика позволяет судить об изменении среднего межплоскостного расстояния d_{002} и размера областей когерентного рассеяния по оси c – перпендикулярной графеноподобным слоям. Область III ($2\theta \sim 40 – 48°$) характеризуется широким максимумом, обусловленным перекрытием внутриплоскостного рефлекса (100) и рефлекса (101). Характер изменений в этой области (в частности, ширины пиков) качественно отражает степень структурного упорядочения внутри графеновых слоев и размер нанокристаллитов в плоскости L_a [283, 284]. Таким образом, совместный анализ областей I, II и III позволяет раздельно отслеживать термические перестройки как в аморфной матрице, так и в упорядоченных графитоподобных нанокристаллитах.

На кривых для адсорбента Sorbonorit-4 наблюдается заметное увеличение интенсивности в областях I и III, рисунок 3.12. В области III виден пик, представляющий собой результат суперпозиции характерных для кристаллов графита рефлексов (100) и (101) в области углов $2\theta = 42{,}2$ и 44,5. Наложение пиков можно объяснить наличием дефектов графитоподобных нанокристаллитов и их хаотичного расположения в структуре адсорбента. При этом наиболее заметные изменения в интенсивности рефлексов происходят при повышении температуры от 293 до 373 K: интегральная интенсивность пика возрастает на 0,14%. Когда температуру повысили от 373 до 573 K, прирост интегральной интенсивности пика составил менее 0,01%. В области $2\theta \sim 16 – 28°$ наблюдается широкое гало, интенсивность которого возрастает с ростом температуры. Наблюдаемое гало может быть связано как изменением

в аморфной фазе Sorbonorit-4 (область I), так и с изменением среднего расстояния между графеноподобными слоями в нанокристаллитах (область II). С другой стороны, на рентгеновской дифрактограмме для адсорбента АР-В, см. рисунок 3.13, наблюдается смещение максимума рефлекса (002) в область меньших углов рассеяния 2θ, что указывает на увеличение межплоскостного расстояния графеноподобных доменов (слоев) с ростом температуры. Изменения в структуре с ростом температуры в меньшей степени проявляются на дифрактограммах в областях I и III, что свидетельствует о меньшей температурной зависимости аморфной фазы углерода АР-В по сравнению с Sorbonorit-4.

Резюмируя температурные зависимости на дифрактограммах углеродных адсорбентов в вакууме, следует отметить, что, хотя наблюдаемые эффекты малы, а сложная гетерогенная структура адсорбентов не позволяет провести их количественные оценки, тем не менее можно утверждать, что наблюдается увеличение кристалличности МУА при увеличении температуры. Как отмечалось, наибольшие трансформации в структуре образцов происходят при повышении температуры от 298 до 373 K, а в интервале от 373 до 573 K изменения в дифракционной картине менее заметны. Можно предположить, что перестройки в кристаллической фазе АР-В (прежде всего, изменения в межплоскостных расстояниях между графеноподобными слоями в нанокристаллитах) заметно влияют на условно дискретный набор колебательных мод атомов, составляющих кристаллит, что проявляется в волнообразных эффектах на тепловом потоке, рисунок 3.11. Однако, структурные перестройки проявляющиеся в области характерной для аморфной фазы (I), и вероятно связанные с перестройкой нанокристаллитов демпфированной аморфной фазой, для Sorbonorit-4, происходят, по-видимому, без увеличения порядка в расположении атомов углерода, а возбуждение колебательных мод проявляется в виде ступенчатого изменения теплового потока.

Наблюдаемые эффекты можно интерпретировать как аналоги фазовых переходов второго рода [285], инициируемые изменением подвижности элементов углеродного каркаса, в частности, графеноподобных слоев в составе нанокристаллитов, при изменении температуры. Согласно [285], подобные непрерывные перестройки реализуются по шарнирному механизму – за счет кооперативных разворотов жестких структурных фрагментов относительно друг друга без разрыва ковалентных связей. Это происходит при сохранении общей топологии каркаса и отсутствии скачка макроскопического объема образца. Поскольку такие перестройки носят кооперативный характер, размер нанокристаллитов выступает критическим параметром, определяющим возможность их коллективной структурной адаптации. При уменьшении размеров начинает доминировать поверхностная энергия, что делает формирование новой фазы в малых углеродных доменах энергетически невыгодным. Вследствие гетерогенности МУА эти переходы «размываются» и носят крайне локализованный характер.

Поэтому макроскопические методы, такие как ДСК, способны зафиксировать лишь усредненную картину таких процессов в виде аномалий изменения теплового потока, тогда как микроскопические методы могут позволить выявить локальные структурные аномалии на уровне отдельных графеноподобных доменов. В связи с этим, для корректного объяснения природы наблюдаемых эффектов использовался метод КР-спектроскопии.

Измерения КР-спектров проводили для адсорбента Sorbonorit-4 в интервале температур от 223 до 343 K в среде несорбируемого газа – гелия. Деконволюцию спектров КР осуществляли в соответствии с методикой, описанной в разделе 3.1.1. Температурная зависимость КР-спектров представлена на рисунке 3.14.

Температурная зависимость положения максимума G1-полосы имеет сложный немонотонный характер, рисунок 3.14 (*a*). В интервале температур от 223 до 283 K волновое число G1-полосы в среднем варьируется в пределах

1604±1 см$^{-1}$. При повышении температуры от 283 до 303 K наблюдается резкое смещение максимума G1-полосы в сторону меньших волновых чисел до 1600 см$^{-1}$. Далее, вплоть до 343 K, это смещение продолжается, но с существенно меньшей скоростью, достигая значения 1599 см$^{-1}$. Область наиболее резкого изменения максимума G1-полосы коррелирует с температурным интервалом начала интенсивного роста изобарной теплоемкости Sorbonorit-4.

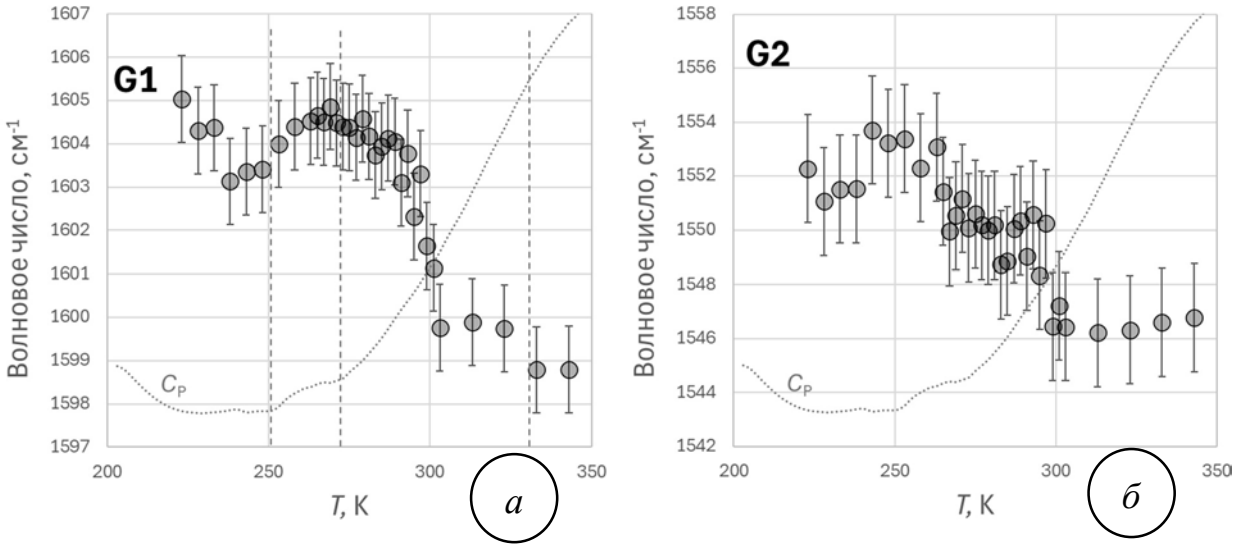


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость смещения полос комбинационного рассеяния (*а*) $\sigma_{G1,}$ (*б*) σ_{G2} Sorbonorit-4 в вакууме. На графиках для наглядности при сравнении приведены температурные зависимости для изобарной теплоемкости C_P Sorbonorit-4.

Согласно данным работы [272], G1-полоса, отражающая температурное расширение графеноподобных углеродных слоев в нанокристаллитах, при отсутствии специфических эффектов должна линейно смещаться с ростом температуры в область более низких значений волновых чисел. Для анализируемого Sorbonorit-4, рисунок 3.14 (*а*), смещение G1-полосы происходит в диапазоне значений, соответствующих смещениям G-полос графена [272], с наклоном при линейной аппроксимации во всем исследованном температурном диапазоне, равным $\chi_{G1} = -0{,}049$ см$^{-1}$/K, и близким к значению для графена: $\chi_G = -0{,}054\pm0{,}004$ см$^{-1}$/K [272]. Подобная зависимость G-полосы для однослойного графена (SLG) и, в меньшей степени, для двуслойного графена (BLG), наблюдалась в [286]. Исходя из этих данных,

можно полагать, что причиной обнаруженных термических эффектов являются трансформации именно графеноподобных слоев, которые составляют микрокристаллиты углеродного адсорбента, а также присутствуют в соединяющих их зонах турбостратного углерода.

Для G2-полосы, Рисунок 3.14 (*б*), наблюдается качественно схожая, но количественно более выраженная температурная зависимость. Среднее смещение полосы для всего исследованного температурного диапазона составляет: $\chi_{G2} = -0{,}065$ см$^{-1}$/K. При этом основное смещение волнового числа наблюдается в более широком диапазоне температур относительно смещения полосы G1: от 248 до 303 K ($\chi_{G2(248\text{-}303)} = -0{,}105$ см$^{-1}$/K). Для D1-полосы также можно видеть те же характерные черты температурной зависимости смещения волнового числа, что и были обнаружены для G-полосы, однако с существенно меньшими изменениями: для исследованного температурного интервала диапазон смещений волнового числа составляет около 4 см$^{-1}$: от 1349 до 1345 см$^{-1}$ и $\chi_{G2} = -0{,}013$ см$^{-1}$/K.

Совпадение температурных диапазонов смещения максимума G1 полосы и изменения характера температурной зависимости КТР графита в плоскости слоя [287] дают основания полагать, что именно изменения в кристаллической фазе углерода, оказывают определяющее влияние на макроскопическую деформацию и термодинамические свойства исследуемых МУА. В совокупности с данными термоанализа и рентгеноструктурных исследований, выявленные особенности поведения графеноподобных слоев образующих нанокристаллиты свидетельствуют о реализации в материале непрерывной структурной перестройки, аналогичной фазовому переходу второго рода, что закономерно отражается на коэффициентах теплового расширения адсорбентов. Чтобы подтвердить это предположение, в работе проведены макроскопические дилатометрические измерения относительной линейной деформации гранул микропористых углеродных адсорбентов, стимулированной температурой, в интервале температур от 213 до 573 K. Для

корректного сравнения экспериментальных данных по температурной деформации исследуемых МУА перед измерениями обеспечивали схожие условия регенерации для исключения искажения результатов влиянием адсорбционно-стимулированной деформации. Измерения проводились в вакууме: давление в дилатометре не превышало 1 Па.

На рисунке 3.15 представлена температурная зависимость относительной линейной деформации гранул МУА. Для удобства сравнения данных кривые смещены по оси ординат.

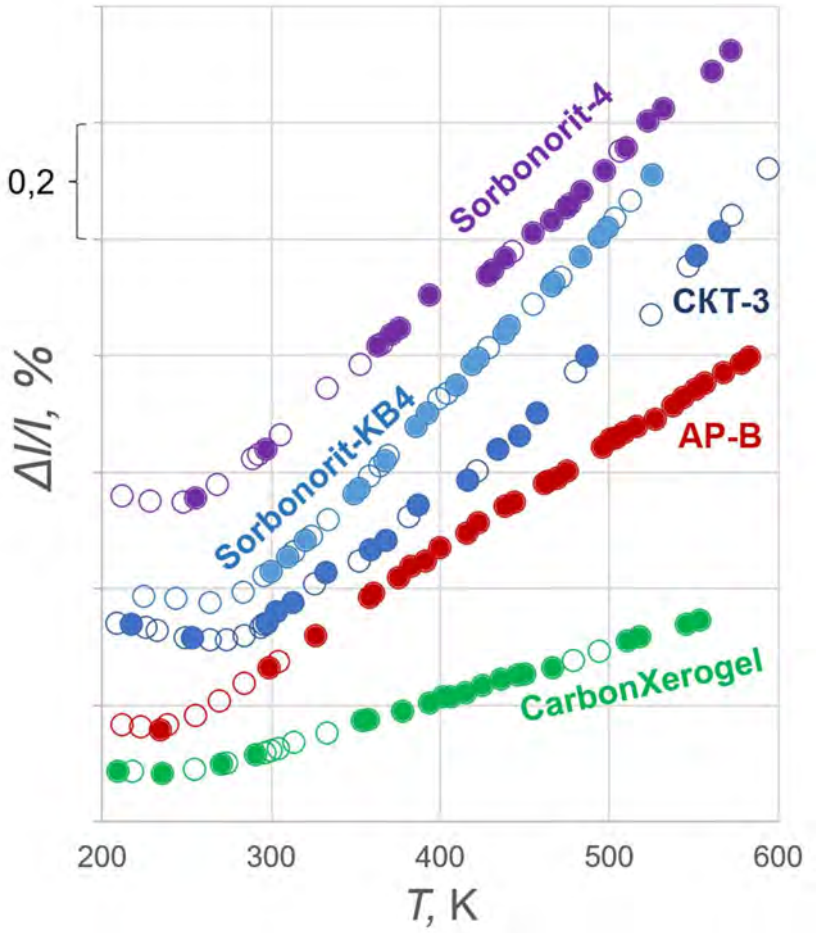


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость относительной линейной деформации гранул МУА в вакууме, измеренная дилатометрическим методом. Светлые символы – равновесные значения деформации, измеренные при ступенчатом нагреве; закрашенные символы – при ступенчатом охлаждении.

Результаты исследований выявили, что при температурах выше 303 K адсорбент расширяется с ростом температуры, что характерно для подавляющего большинства твердых тел, и указанное расширение

описывается зависимостью, близкой к линейной функции. При температурах от 200 до 300 K для исследованных адсорбентов обнаружено изменение знака производной зависимости $\Delta l/l = f(T)$ с минимумом в широком температурном интервале 240–290 K, что свидетельствует об изменении знака ЛКТР α_L, в указанной области. Значения α_L для образцов МУА определяли, используя уравнение (3.2).

$$\alpha_L = \frac{1}{l_0}\frac{dl}{dT} = \frac{1}{\Delta T}\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) \quad (3.2)$$

Следует отметить, что при анализе ЛКТР исследуемых МУА принимали их деформацию на макроскопическом уровне изотропной, что подробно рассмотрено и доказано в разделе 5.1.1. Соотношение между ЛКТР α_L и объемным КТР α_V рассчитывали по (3.3)

$$\alpha_V = 3\alpha_L \quad (3.3)$$

Согласно результатам расчета, представленным на рисунке 3.16, при температурах в диапазоне 230–280 K происходит изменение величины и знака ЛКТР, что подтверждает гипотезу о реализации в структуре исследуемых МУА непрерывной структурной перестройки, аналогичной фазовому переходу второго рода. При температурах ниже температуры этого перехода наблюдается отрицательный (обратный КТР) для всех адсорбентов, его величина близка к среднему значению ЛКТР графита в слое в соответствующем температурном интервале $<\alpha_{\Gamma\parallel}> \approx -0{,}94\cdot10^6$ [1/K] [198]. При температурах, превышающих температуры этого перехода, ЛКТР плавно увеличивается с ростом температуры и достигает величины одного порядка со средним ЛКТР графита в плоскости, перпендикулярной слоям углерода в соответствующем температурном интервале: $<\alpha_{\Gamma\perp}> \approx 25{,}4\cdot10^6$ [1/K] [198], таблица 3.8. Значения ЛКТР адсорбентов АУК и CarbonXerogel, рисунок 3.16 (*e, f*), на порядок ниже, чем для промышленных адсорбентов, полученных на основе торфа Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4 и СКТ-3, рисунок 3.16 (*a, b, c*), и каменного угля АР-В, рисунок 3.16 (*d*).

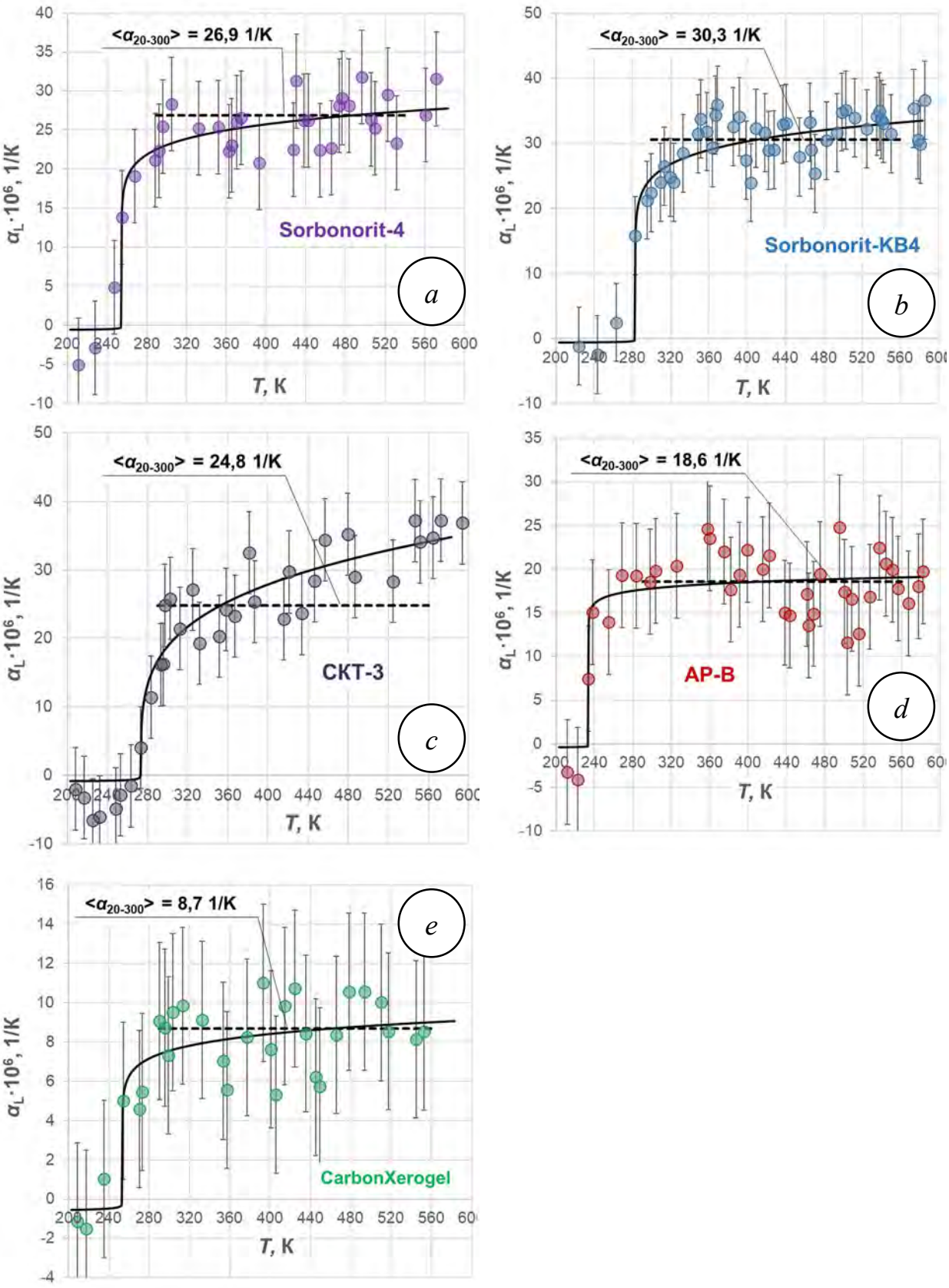


Рисунок 3.16 – Зависимость ЛКТР исследуемых МУА от температуры в условиях вакуума: *a* – Sorbonorit-4, *b* – Sorbonorit-KB4, *c* – СКТ-3, *d* – АР-В, *e* – Carbon Xerogel. Символы – экспериментальные данные; линия – описание по уравнению (3.12). Пунктир – усредненный уровень ЛКТР (293–573 К).

Если сравнивать объемные КТР, то за исключением адсорбента АУК, для всех исследованных МУА их значения оказались выше, чем для графита. В то же время, в анализируемом диапазоне температур объемные КТР для исследуемых МУА, полученных из органического сырья методами парогазовой или химической активации, в среднем, принимают значения, которые близки или превышают значения, характерные для карбонизованных природных углей ≈ 15–60·10^6 [1/К] [194], которые служат прекурсором для производства углеродных адсорбентов.

Известно, что КТР графита зависит от степени ориентации углеродных слоев и относительной пористости материала [288]. Микропористые адсорбенты характеризуются наибольшей, по сравнению с графитом, степенью разупорядоченности углеродных слоев, а также развитой пористостью, что должно привести к большим значениям ЛКТР, что и наблюдается в эксперименте. В то же время, лабораторные адсорбенты АУК и CarbonXerogel, также имеющие развитую пористость, но отличную от остальных МУА структуру углеродного каркаса, характеризуются значением ЛКТР, которое близко по величине к коэффициенту для графита. Таким образом, наблюдаемые в эксперименте эффекты, вероятно, не в полной мере объясняются этими двумя факторами.

Как было отмечено выше, главной особенностью исследуемых МУА является наличие двух фаз углерода: кристаллической и аморфной, каждая из которых имеет свои отличные друг от друга параметры жесткости, упругости, пористости. В [251] предлагается модель пороупругости пористых тел, которая позволяет проанализировать эволюцию гетерогенного пористого материала в процессе термоупругого изменения пористости. Показано, что для материалов с различным соотношением фаз, отличающихся по модулям всестороннего сжатия, наблюдается увеличение КТР при всех исследованных вариантах соотношения фаз и их свойств. Кроме того, в рамках подхода показано, что частная производная коэффициента теплового расширения по

пористости φ положительна $(\partial\alpha_V/\partial\varphi)>0$, т. е. КТР материала возрастает с увеличением его пористости. Таким образом, наличие двух фаз с различными свойствами и соотношением в составе углеродных адсорбентов, а также наличие развитой пористости, определяет более высокие значения ЛКТР по сравнению с графитом.

Рассмотрим связь между средним ЛКТР (в интервале 20–300 ºС), таблица 3.8, и структурными характеристиками МУА, а также параметрами пористой структуры. В таблице 3.8 для сравнения приведены усредненные в соответствующем температурном интервале ЛКТР графита в слое $\langle\alpha_{||}\rangle$ и перпендикулярно $\langle\alpha_{\perp}\rangle$ углеродным слоям [198].

Таблица 3.8 – ЛКТР исследуемых МУА, усредненные в интервале температур 20–300 ºС: $\alpha_{L(20\text{-}300)}$

Адсорбент	$\alpha_{L(20\text{-}300)}\times10^6$, 1/К
СКТ-3	24,8
Sorbonorit-4	23,6
Sorbonorit-KB4	30,6
АУК	3,0
АР-В	18,6
CarbonXerogel	8,7
АРТ-1	16,3
Графит $\langle\alpha_{\Gamma\perp}\rangle$ (перпендикулярно слоям) [198]	25,3
Графит $\langle\alpha_{\Gamma||}\rangle$ (в слое) [198]	–1,0

Зависимость значений $\alpha_{L(20\text{-}300)}$ от эффективной ширины (диаметра) микропор d_{MAX} [нм], соответствующего максимуму распределения микропор по размерам, представлена на рисунке 3.17. Как следует из рисунка, зависимость $\alpha_{L(20\text{-}300)} = f(d_{MAX})$ для исследованных углеродных адсорбентов с относительно высокой точностью аппроксимируется линейной функцией, представленной уравнением (3.3):

$$\alpha_{L(20\text{-}300)}\times10^6\ [1/К] = 41{,}01\cdot d_{MAX}\ [нм] - 27{,}58 \qquad (3.3)$$

Установленная эмпирическая зависимость среднего ЛКТР МУА от ширины микропор экспериментально подтверждает теоретические

предположения о прямопропорциональной зависимости между пористостью и ЛКТР (см. например, [289]).

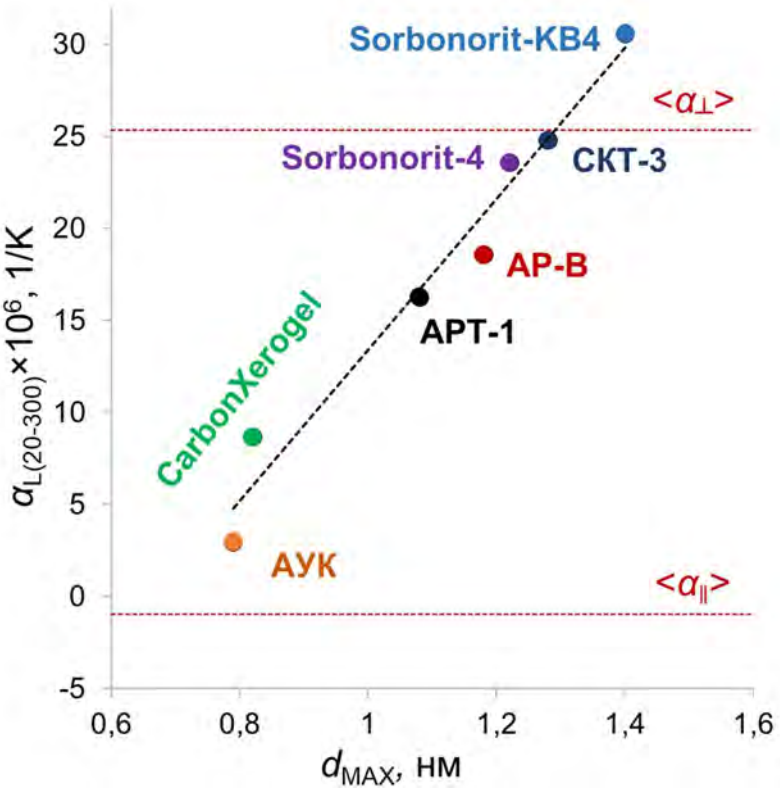


Рисунок 3.17 – Зависимость усредненных ЛКТР (20–300 ºС) исследуемых МУА $\alpha_{L(20\text{-}300)}\times10^6$ [1/K] от диаметра микропор d_{MAX} [нм], соответствующего максимуму распределения микропор по размерам, определенного по изотерме стандартного пара азота при 77 К (таблица 3.7, раздел 3.1.2). Для сравнения приведены усредненные в соответствующем температурном интервале ЛКТР графита в слое $\langle\alpha_{||}\rangle$ и перпендикулярно углеродным слоям $\langle\alpha_{\perp}\rangle$ [198].

Полученные эмпирические зависимости $\alpha_{L(20\text{-}300)} = f(d_{MAX})$ имеют высокую практическую значимость, т. к. дают возможность предсказывать средний ЛКТР в интервале температур от 293 до 573 К для широкого класса МУА, используя лишь сведения о распределении пор по размерам, определенные по изотерме стандартного пара азота при 77 К.

На рисунке 3.18 представлены зависимости $\alpha_{L(20\text{-}300)}$ от параметров, характеризующих структуру и состав МУА, а именно от отношения

интегральных интенсивностей (площадей) полос D1 и G1 КР-спектра: I_{D1}/I_{G1}, и концентрации минеральных примесей, соответственно.

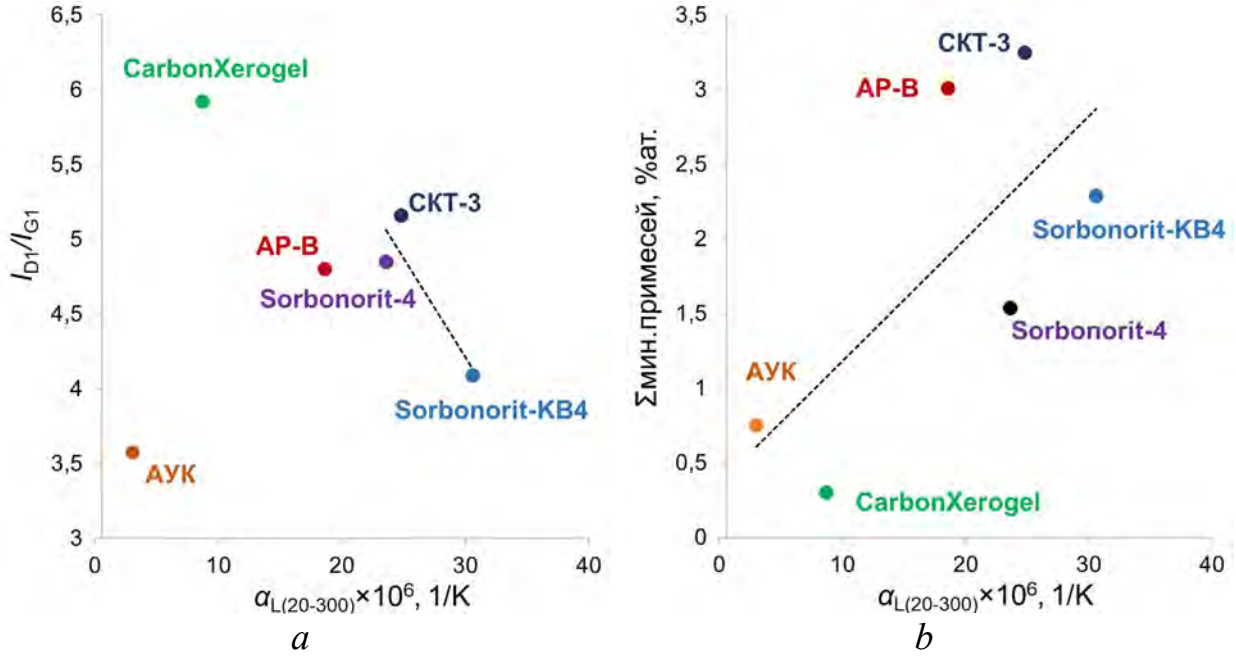


Рисунок 3.18 Зависимость (*a*) I_{D1}/I_{G1} отношения интегральных интенсивностей (площадей) полос D1 и G1 КР-спектра МУА (таблица 3.3) и (*b*) суммы минеральный примесей в МУА, определенная энергодисперсионным методом (таблица 3.1) [%ат.] от усредненного ЛКТР исследуемых МУА $\alpha_{L(20-300)}\times10^6$ [1/K].

Из рисунка 3.18 следует, что связь между отношением интегральных интенсивностей I_{D1}/I_{G1}, т. е., средним размером углеродных кристаллитов, может наблюдаться только для одного типа углеродных материалов, в рассматриваемом случае, адсорбентов, произведенных из торфяного сырья. Похожие выводы были получены ранее в [266].

Корреляцию между суммарным количеством минеральных примесей и средним ЛКТР нельзя описать явным математическим законом, но можно отметить тенденцию к увеличению ЛКТР с ростом доли минеральных примесей в МУА. Так как примесные атомы и соединения являются дефектами углеродной структуры, присутствие которых приводит к разрушению её симметрии и ослаблению связности (контактов) углеродных нанокристаллитов в ЕМЗ, то обнаруженная тенденция физически обоснована.

По-видимому, сильный разброс значений связан с особенностями положения примесей в структуре углерода, а также их составом.

Далее рассмотрим сравнительно резкое изменение ЛКТР в области температур 230–280 K. Совокупный анализ данных об изменении КТР, изменений в теплоемкостях и тепловом потоке, а также изменения в размерах углеродных доменов в указанной области, свидетельствует о непрерывной структурной перестройки, аналогичной фазовому переходу второго рода [285] в исследуемых МУА.

Схожесть эффектов на температурной зависимости G-полос КР-спектров адсорбента Sorbonorit-4 на микроуровне, рисунок 3.14, температурной зависимости его ЛКТР на макроуровне, рисунок 3.16 (*а*), с зависимостями температурного расширения для однослойного и двуслойного графена [287], в дополнение к ранее полученным результатам, позволяют говорить о существовании связи между изменениями коллективных колебаний атомов в графеноподобных слоях углерода и наблюдаемыми макроскопическими эффектами. Ввиду наличия распределения нанокристаллитов по размерам, аморфной фазы и примесных атомов, структура МУА не обладает дальним кристаллографическим порядком необходимым для реализации классического фазового перехода, однако это не исключает возможность возникновения локальных фазовых переходов, которые в совокупности приводят к наблюдаемым эффектам. Таким образом, структурная неоднородность и химический составы МУА, образованных из нанокристаллитов разных размеров и аморфной фазы, присутствие значительного количества дефектов, обусловленных также примесными атомами, приводят к перестройке симметрии структуры на уровне ЕМЗ. В результате при анализе температурных зависимостей макроскопических параметров удается определить не точку, а область температур, в которой наблюдаются эффекты, указывающие наличие структурной перестройки в МУА, аналогичной фазовому переходу второго рода.

Следует отметить, что анализ термического коэффициента для графеновых мембран в интервале от 300 до 400 K также показал сравнительно резкий рост термического коэффициента с изменением знака КТР на положительный [290], что качественно свидетельствует в пользу предположения о вызванных ростом температуры изменениях динамики атомов графеноподобных слоев, как первопричине деформационных эффектов в МУА.

Для описания температурного расширения исследуемых МУА с учетом имеющихся сведений о причинах и особенностях наблюдаемых фазовых переходов аналогичных II роду, воспользуемся теорией Ландау [291]. Теория основана на представлении о связи фазового перехода с изменением группы симметрии физической системы и позволяет количественно описывать изменения свойств вещества в области фазового перехода, за исключением небольшого интервала непосредственно у точки перехода. В рамках теории предполагается, что свободная энергия системы (в нашем случае МУА без адсорбата) может быть представлена в виде ряда, разложенного по параметру порядка η (3.4). Следует отметить, что в (3.4) давление для условий эксперимента принимали за постоянную малую величину и в расчеты не принимали.

$$F(T, \eta) = F_0(T) + A'\eta + B'\eta^2 + C'\eta^3 + D'\eta^4 + E'\eta^5 + F'\eta^6 + \ldots \qquad (3.4)$$

где $F_0(T)$ – не зависящая от температуры часть свободной энергии системы; $A', B', C', D', E', \ldots$ – температурно зависимые параметры.

Симметрия тела меняется лишь в тот момент, когда η обращается в нуль; любое сколь угодное малое, но отличное от нуля значение параметра порядка приводит к понижению симметрии. При прохождении через точку фазового перехода второго рода обращение η в нуль происходит непрерывным образом, без скачка.

Из условия термодинамического равновесия в минимуме энергии $\partial F/\partial \eta = 0$ следует, что коэффициент при первой степени η равен нулю ($A' = 0$), т.к. в

упорядоченной фазе $\eta = 0$. Кроме того, в большинстве случаев неупорядоченная аморфная фаза является центросимметричной, вследствие чего функция $F(\eta)$ в окрестности $\eta = 0$ должна быть симметрична относительно оси ординат, ввиду чего все коэффициенты при нечётных степенях η обращаются в ноль: $C' = 0$, $E' = 0$ и т.д. Параметр B' имеет выраженную зависимость от температуры, в то время как, температурная зависимость D' и F' не является критической, и для рассматриваемых МУА ею можно пренебречь. В теории Ландау характер фазового перехода определяется знаком коэффициента при η^4. В случае $D' > 0$ фазовый переход относится ко второму роду, причём учёт коэффициента при η^6 и более высоких степенях параметра порядка становится нецелесообразным, поскольку устойчивость системы уже обеспечена условием в $D' > 0$ [292]. Таким образом, для термодинамического описания фазового перехода второго рода в случае центросимметричной неупорядоченной фазы разложение $F(T, \eta)$ по параметру порядка, с учетом перенормировки коэффициентов B', D', имеет вид (3.5)

$$F(T, \eta) = F_0(T) + a' \cdot \eta^2 + b' \cdot \eta^4 \tag{3.5}$$

Минимизация свободной энергии системы F по параметру порядка η дает уравнение состояния (3.6)

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2a'(T - T_C)\eta + 4b\eta^3 , \tag{3.6}$$

где T_C – температура перехода.

При условии $F = 0$ и $T < T_C < T$ в соответствии с [293] получим выражение для параметра порядка (3.7)

$$\eta(T) = \begin{cases} \sqrt{\frac{a'}{b'}}\,(T - T_C)^{1/2} & T < T_C \\ 0 & T > T_C \end{cases} \tag{3.7}$$

Проанализируем термическое расширение МУА в рамках теории Ландау. Как было отмечено в [287], в процессе структурных трансформаций кристаллов, вызванных изменениями температуры, метрика решетки может происходить при сохранении относительных координат атомов или совместно

с координатами атомов. Исходя из этого, проведем разложение термической деформации на составляющие, при этом одна из них связана непосредственно с тепловым расширением, которое представляет собой однородную деформацию структуры. Расширение будет тем больше, чем менее прочными являются связи между атомами. Вторая составляющая, связанная с перестройкой структуры, определяется изменением относительных координат атомов. Вклад этой составляющей отражает вызванные температурой изменения симметрии, электронного строения, относительных положений атомов. Происходящие трансформации не зависят от прочности связей, но именно их вклад может определять характер анизотропных деформаций материала.

Таким образом, принимая во внимание результаты настоящего исследования, можно предположить, что термическая деформация МУА определяется:

- температурным расширением графеноподобных слоев без влияния фазового перехода α_0;

- температурным изменением структурной составляющей, связанной с изменением межслоевых расстояний (между графеноподобными слоями), поворотом слоев, а также эффектами сдвиговой деформации или смещения слоев друг относительно друга;

- флуктуационным вкладом $\varepsilon_f(T)$, описывающим изменения в структуре вблизи фазового перехода.

Таким образом, термическая деформация МУА $\varepsilon(T)$ представляет собой сумму (3.8):

$$\varepsilon(T) = \alpha_0 \cdot (T - T_0) + \lambda \cdot \eta^2 + \varepsilon_f(T) \quad (3.8)$$

где α_0 – фоновая деформация, описывающая температурные изменения графеноподобного слоя МУА; T_0 – температура, принятая за точку отсчета; λ – константа связи, характеризующая влияние упорядоченности на изменение

объёма; $\varepsilon_f(T)$ – флуктуационная поправка, описывающая деформацию вблизи фазового перехода.

Тогда КТР будет описываться (3.9).

$$\alpha(T) = \frac{\mathrm{d}\varepsilon(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\alpha_0 \cdot (T - T_0) + \lambda \cdot \eta^2 + \varepsilon_f(T)\right) \quad (3.9)$$

Дифференцирование составляющей, связанной с температурным расширением, позволило установить, что для всего температурного интервала оно будет равняться $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\alpha_0 \cdot (T - T_0)\right) = \alpha_0$ – фоновой составляющей КТР, не связанной с температурными переходами. Данный показатель может быть определен как среднее значение КТР графеноподобного слоя в исследуемом температурном интервале, либо определяться с учетом температурной зависимости по экспериментальным или расчетным данным. В работе использовали значение КТР α_0 = 3,5·10^{-6} 1/K, соответствующее среднему значению КТР для графена в исследованном температурном интервале [286].

Для составляющей, связанной со структурными изменениями, в первом приближении, принимая константу связи λ не зависящей от температуры, с учетом (3.7), получим

$$\eta(T) = \begin{cases} \frac{\lambda \cdot (a')^2}{(b')^2} & T < T_C \\ 0 & T > T_C \end{cases} \quad (3.10)$$

Классическая теория Ландау не может точно описать критическое поведение в реальных трехмерных системах ввиду возникновения существенных тепловых флуктуаций параметра порядка. Ввиду чего необходим учет флуктуационного вклада $\varepsilon_f(T)$ для описания изменений в структуре вблизи точки фазового перехода. Как показано в работе [294], что вблизи фазового перехода второго рода КТР может быть представлен в виде (3.11).

$$\alpha(T) \propto |T - T_C|^{-\gamma}, \quad (3.11)$$

где γ – критический параметр, который описывает, как быстро коэффициент теплового расширения стремится к бесконечности (или сингулярно

расходится) при приближении к критической точке фазового перехода T_C [295]. В теории Ландау: $\gamma = 1$ [291], однако в реальных экспериментах значения γ обычно меньше 1, что указывает на подавление сингулярности из-за ряда факторов, а именно: флуктуаций параметра порядка, конечного размера углеродных доменов, наличия дефектов в кристаллической фазе и взаимодействий между слоями.

При преобразовании выражения (3.9) для α(T) с целью сокращения переменных в (3.10) проведем перенормировку (3.10): $\lambda \cdot a'^2/b'^2 = \lambda'$. При определении λ' в модифицированном уравнении (3.9) по экспериментальным данным установлено, что $\lambda' \rightarrow 0$ и не оказывает значимого влияния на величину $\alpha(T)$. Поэтому при составлении окончательного уравнения для описания зависимости $\alpha(T)$ константой λ' можно пренебречь.

С учетом вышеописанных положений (3.9) для КТР можно переписать в виде (3.12):

$$\alpha(T) = \begin{cases} \alpha_0 + C_-(T_C - T)^{-\gamma} & T < T_C \\ \alpha_0 + C_+(T - T_C)^{\gamma} & T > T_C \end{cases} \qquad (3.12)$$

где: C_-, C_+ – амплитудные коэффициенты флуктуационной поправки, определяющие асимметрию поведения выше и ниже температуры перехода T_C. Необходимость использования различных коэффициентов $C_\pm$ при температурах до и после фазового перехода обсуждалась в [296]. Важность подбора этих коэффициентов для МУА обусловлена выраженной анизотропией между плоскостными и межплоскостными взаимодействиями, а также наличием кристаллической и аморфной фаз.

Однако, ввиду сложности объектов исследования и, следовательно, множества факторов, способных влиять на условия протекания фазового перехода, теоретическое определение констант уравнения на текущем этапе не представляется возможным. Поэтому для определения констант уравнения (3.12) использовали аппроксимацию экспериментальных данных для

линейного КТР методом Ньютона, рисунок 3.16. Полученные константы (3.12) приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Параметры уравнения (3.12) для описания линейных КТР исследуемых МУА

Адсорбент / Параметр	СКТ-3	Sorbonorit-4	Sorbonorit-KB4	AP-B	CarbonXerogel
$\alpha_{0,}$ 1/K	$3{,}5\cdot10^{-6}$				
C_{-}, $K^{\gamma-1}$	$2{,}6\cdot10^{-6}$				
C_{+}, $K^{-(\gamma+1)}$	$2{,}7\cdot10^{-5}$	$5{,}2\cdot10^{-5}$	$5{,}8\cdot10^{-5}$	$4{,}8\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{-5}$
Γ	0,239	0,089	0,102	0,040	0,082
$T_{C,}$ K	273,3	254,7	282,7	233,8	253,7

Как следует из рисунка 3.16, экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются уравнением (3.12). Критический параметр γ изменяется в интервале от 0,04 до 0,24, что существенно ниже теоретического значения, равного 1, характерного для трёхмерных моделей с дальним порядком в приближении среднего поля, что отражает влияние пониженной размерности и подавления дальнего порядка в МУА [291]. Полученные значения параметра γ обусловлены значительным количеством наноразмерных углеродных доменов (кристаллитов) и их распределением по размерам, наличием дефектов в кристаллической и аморфной фазе, а также примесей и кислородсодержащих групп в структуре адсорбента. В первом приближении можно считать, что изменение γ происходит прямо пропорционально скорости роста КТР с температурой для неупорядоченной фазы при $T > T_C$.

Коэффициенты C_+ и C_- имеют порядок $\alpha(T)$ при $T > T_C$ и $T < T_C$, соответственно. Величина коэффициента C_-, в первом приближении, постоянна и близка по значению к α_0 для упорядоченной фазы при $T < T_C$. В свою очередь, величина коэффициента C_+ зависит от адсорбента, изменяясь от $1{,}9\cdot10^{-5}$ до $5{,}8\cdot10^{-5}$ $K^{-(\gamma+1)}$, и коррелирует с соотношением интенсивностей полос спектров комбинационного рассеяния исследуемых МУА: I_{G2}/I_{G1},

рисунок 3.19. Напомним, что по отношению I_{G2}/I_{G1} можно оценивать содержание углеродных структур в кристаллитах, характеризуемых беспорядком в углах связей, по отношению к структурам с отсутствием дефектов такого типа [270]. Прямая пропорциональность между уменьшением C_+ и соотношением I_{G2}/I_{G1} (или увеличения долины между основными G и D полосами на КР-спектрах) может свидетельствовать о линейной зависимости между количеством дефектов, связанных с порядком в углах связей, в структуре кристаллитов МУА и КТР неупорядоченной фазы ($T > T_C$).

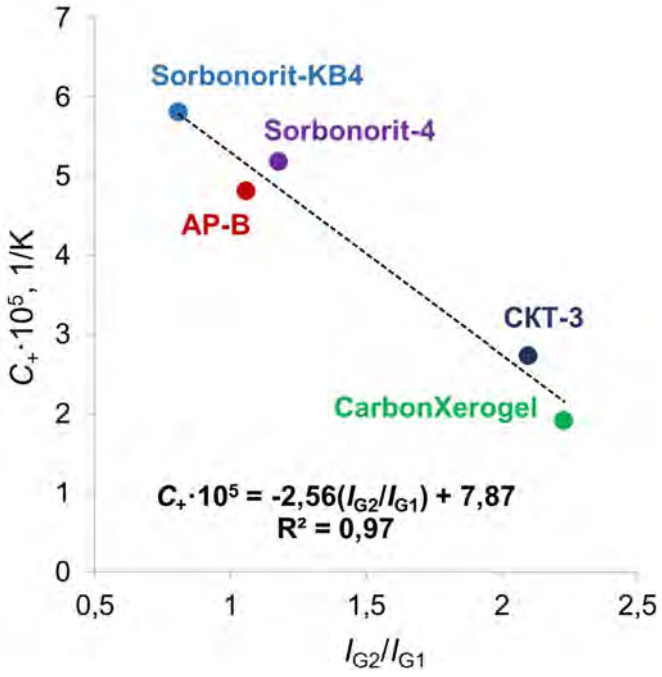


Рисунок 3.19 – Зависимость изменения амплитудной константы флуктуационной поправки C_+ [$K^{-(\gamma+1)}$] от соотношения дополнительной и основной полос G-пика I_{G2}/I_{G1} для спектров комбинационного рассеяния исследуемых МУА.

Температура фазового перехода T_C определяется в первую очередь микроструктурными перестройками упорядоченности графеновых слоев внутри кристаллитов, а именно: взаимное скольжение, изменение межслоевого расстояния, вызванное изменениями в колебаниях атомов углерода [287], что отражается на изменении пористости. Кроме того, на величину T_C может влиять присутствие кислородсодержащих функциональных групп на краях графеноподобных слоев, которые участвуют

в перестройке углеродных нанокристаллитов, а также дефектами в их структуре и относительным содержанием аморфной фазы.

Таким образом, уравнение (3.12) позволяет описать изменения КТР для МУА в широком интервале температур в вакууме с учетом наблюдаемых в эксперименте эффектов, и связываемых с непрерывной структурной перестройкой, аналогичной фазовому переходу второго рода. Однако, в настоящее время, не представляется возможность использовать это уравнение для точного предсказания КТР МУА по независимым экспериментальным данным, ввиду необходимости более строгого теоретического определения наблюдаемых эффектов.

Следует отметить, что наблюдаемое поведение МУА в контексте фазовых превращений является сложным и многогранным, выходящим за рамки простой классификации. Наблюдаемые эффекты, вероятнее всего представляют собой локальные процессы, широко распространенные в масштабе материала. Концентрация нанокристаллитов создает множество мест для зарождения фазового перехода, но из-за их малого размера переход не может распространиться коллективно, и привести к классическим эффектам, наблюдаемых для фазовых переходов. В результате макроскопические наблюдаемые величины, такие как например ЛТКР, могут показывать плавное, почти непрерывное поведение, в то время как на микроуровне происходят дискретные локальные структурные превращения.

Резюмируя проведенный анализ температурных зависимостей макроскопических и микроскопических параметров, характеризующих структуру и свойства МУА, можно утверждать, что в определенных интервалах температур адсорбенты претерпевают структурную перестройку, аналогичную фазовому переходу второго рода. Как схематично представлено на рисунке 3.20, структурные трансформации МУА обусловлены критическим изменением динамики (прежде всего, увеличением мод колебательных движений) атомов, составляющих графеноподобные слои адсорбента. При

этом термическая деформация может проявляться на структурных элементах адсорбента разных масштабов: кристаллитов – на микроуровне и ЕМЗ – на макроуровне. При температурах, ниже фазового перехода, см. рисунок 3.20 (слева), определяющий вклад вносит изменение амплитуд поперечных (акустических) колебаний атомов углерода в графеноподобных слоях, что приводит к сжатию кристаллитов на микроуровне и сжатию гранул МУА на макроуровне, происходящему в результате сокращения размеров ЕМЗ и уменьшения угла между ними, рисунок 3.20.

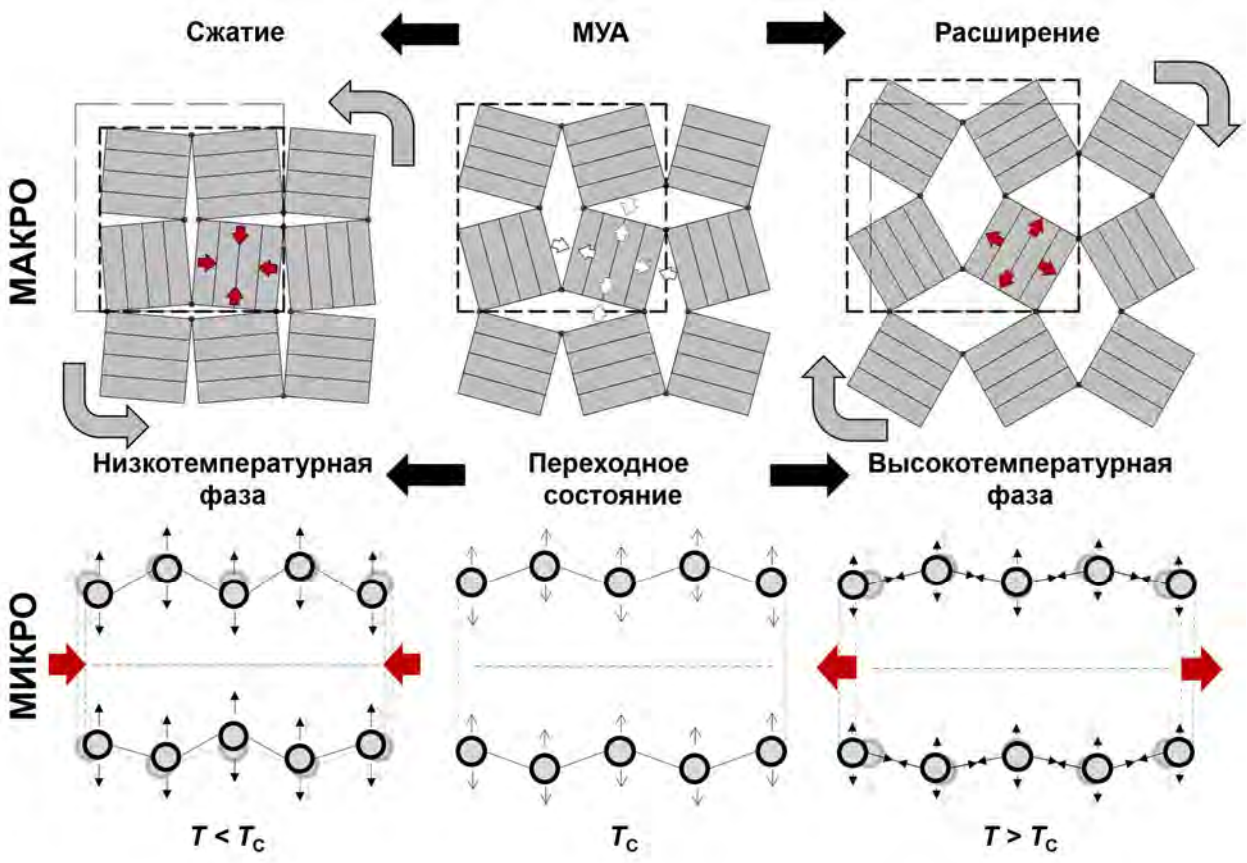


Рисунок 3.20 – Иллюстрация механизма деформации МУА с изменением температуры на микро и макроуровнях. Серые квадраты – ЕМЗ. Серые шары – атомы углерода, составляющие стенку микропор (графеноподобный слой). Красные стрелки – направления деформации.

При приближении к температуре фазового перехода T_C увеличиваются флуктуации структурных элементов каркаса МУА и начинается размораживание продольных колебаний атомов, составляющих

графеноподобные слои, что приводит к постепенному расширению графеноподобных слоев кристаллитов МУА. При этом, принимая во внимание температурные эффекты, наблюдаемые ДСК-кривых следует допустить, что перестройка структуры достигается не одновременно по всему объему, а постепенно через деформацию отдельных кристаллитов, вызывая их расширение на микроуровне. В результате создаются межфазовые напряжения, которые из-за различий в размерах нанокристаллитов, обусловленных в том числе разными межслоевыми пространствами, а также наличия аморфной фазы, приводят к постепенному расширению ЕМЗ и их развороту на макроуровне, рисунок 3.20 (справа). Увеличение доли деформирующихся нанокристаллитов приводит к резкому лавинообразному переходу относительно упорядоченной структуры к новой высокотемпературной фазе, характеризующейся термическим расширением за счет большего разворота ЕМЗ друг относительно друга.

При дальнейшем повышении температуры снижается степень локальной структурной фиксации каркаса МУА. Увеличение подвижности структурных элементов инициируют переориентацию микрокристаллитов и релаксацию аморфной фазы, что сопровождается возникновением нового уровня структурной упорядоченности, качественно подтверждённого рентгеновскими дифракционными данными.

Особенность строения МУА, связанная с наличием двух фаз углерода: кристаллической и аморфной, каждая из которых имеет свои отличные друг от друга структурные параметры, а также наличие развитой микропористости, которая отчасти определяет схожесть микроскопических свойств кристаллитов углерода со свойствами графенов, определяет макроскопические свойства МУА, такие как сжимаемость, и деформируемость. Отметим, что именно особенности неоднородной структуры МУА определяют механизмы адсорбции различных веществ в

микропорах МУА, так и сопровождающие её термические и деформационные эффекты.

В основе предложенной модели термической деформации МУА лежит представление о том, что макроскопические изменения объема пористых материалов определяются направленностью и амплитудой преобладающих тепловых колебаний атомов углерода в графеноподобных слоях, образующих нанокристаллиты. Иерархическая структура МУА обеспечивает трансляцию деформационных эффектов от нанокристаллитов к ЕМЗ, разворот которых формирует макроскопическую деформацию.

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния указывают на то, что графеноподобные слои в нанокристаллитах МУА структурно ограничены и содержат всего 2–5 гексагональных колец в ряду [266]. Следовательно, динамика колебаний таких углеродных доменов по своим характеристикам приближается к динамике отдельных гексагональных колец, интегрированных в жесткий, но локально деформируемый каркас, а не к колебаниям протяженной графеноподобной плоскости. Это в свою очередь обосновывает возможность применения металлорганических каркасов (МОК), характеризующихся высокой структурной жесткостью, в качестве адекватной модельной системы. Оптимальным объектом для такого сопоставления выступает МОК UiO-66. Органические линкеры данного материала содержат бензольные кольца, которые, будучи координированными в узлах неорганических кластеров, представляют собой аналог ограниченных sp^2-доменов МУА. Для UiO-66 термически индуцированные изменения в колебательном спектре атомов углерода ароматических колец линкера должны определять деформационные эффекты нанокристаллов, которые в свою очередь переориентируясь относительно друг друга должны формировать макроскопические деформационные эффекты. Описанный механизм деформации физически аналогичен процессам, протекающим в МУА. При этом высокая степень структурной определенности и детальная

изученность характеристик UiO-66 позволяют сделать более достоверные выводы о деформационных эффектах в UiO-66 и экстраполировать выявленные закономерности на сложную иерархическую структуру МУА.

Для исследований использовали образец МОК UiO-66 синтезированный сольвотермальным методом, и формованный в таблетки без связующего методом одноосного прессования [234]. Исследования изменения свойств UiO-66 с температурой проводили с использованием методов, применяемых в настоящем разделе для МУА.

Исследования температурной зависимости UiO-66 спектров комбинационного рассеяния в диапазоне от 263 до 363 K, рисунок 3.21, показали, что наиболее чувствительными к температуре оказались полосы при 1450 и 1432 см$^{-1}$, которые относятся к плоско-деформационным колебаниям карбоксилатных групп терефталатных линкеров. При повышении температуры наблюдается смещение обеих полос в область низких частот (красное смещение) на величину ~6 см$^{-1}$, рисунок 3.21. Как и для МУА, зависимость изменения частоты от температуры носит нелинейный характер: наиболее интенсивное смещение происходит в интервале 280–320 K, тогда как при $T > 330$ K наблюдается выход на плато.

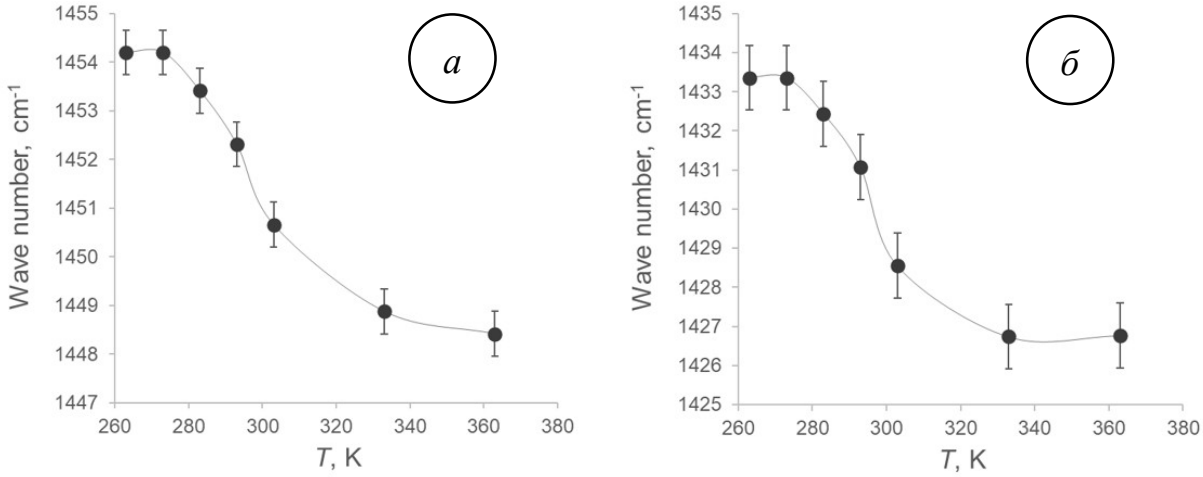


Рисунок 3.21 – Температурная зависимость смещения полос комбинационного рассеяния МОКП UiO-66.

Нелинейный характер температурной зависимости параметров спектров комбинационного рассеяния с выраженным падением волнового числа в

диапазоне 280–320 K отражает структурную перестройку каркаса UiO-66. При температурах ниже 280 K, когда подвижность органических линкеров ограничена, повышение температуры преимущественно влияет на локальную конформацию циркониевого оксокластера и карбоксилатных групп, в том числе, за счет перераспределения дефектов. Такие изменения сопровождаются уменьшением эффективных размеров циркониевого оксокластера и карбоксилатных групп, что приводит к проявлению отрицательного коэффициента теплового расширения каркаса. При дальнейшем повышении температуры возрастает вклад органических линкеров в термомеханическое поведение материала. Термическая активация либрационных и π-flip колебаний терефталатных линкеров приводит к увеличению их подвижности, и усилению динамических смещений атомов карбоксилатных групп [297]. В результате доминирующим становится механизм, обуславливающий положительное тепловое расширение каркаса. Такой переход от обратного к прямому КТР с резко увеличенной подвижностью каркаса, вероятно и приводит к появлению динамики каркаса аналогичной фазовому переходу второго рода.

Наблюдаемые в эксперименте фазовые изменения в микроструктуре UiO-66, как и в МУА должны найти отражение в изменении макроскопических свойств гранул UiO-66. Для исследования возможных проявлений фазовых переходов, наблюдаемых на микроуровне, исследовали КТР таблеток UiO-66 макроскопическим дилатометрическим методом. По полученным данным определяли линейный КТР α_L (3.2), рисунок 3.22. Здесь ЛКТР скачкообразно меняет знак от отрицательного к положительному при температуре около 250 K для UiO-66, что также наблюдалось для МУА, рисунок 3.16, и также свидетельствует в пользу предположения о процессах аналогичных фазовому переходу второго рода в материале.

В области температур ниже 250 K для образца UiO-66 наблюдается обратный КТР, который по величине с точностью до погрешности измерения

соответствует предсказанному теоретическому КТР кристалла UiO-66 [299] и полученному экспериментально для порошка методом синхротронной порошковой рентгеновской дифракции при переменной температуре (VT-SPXRD) [298].

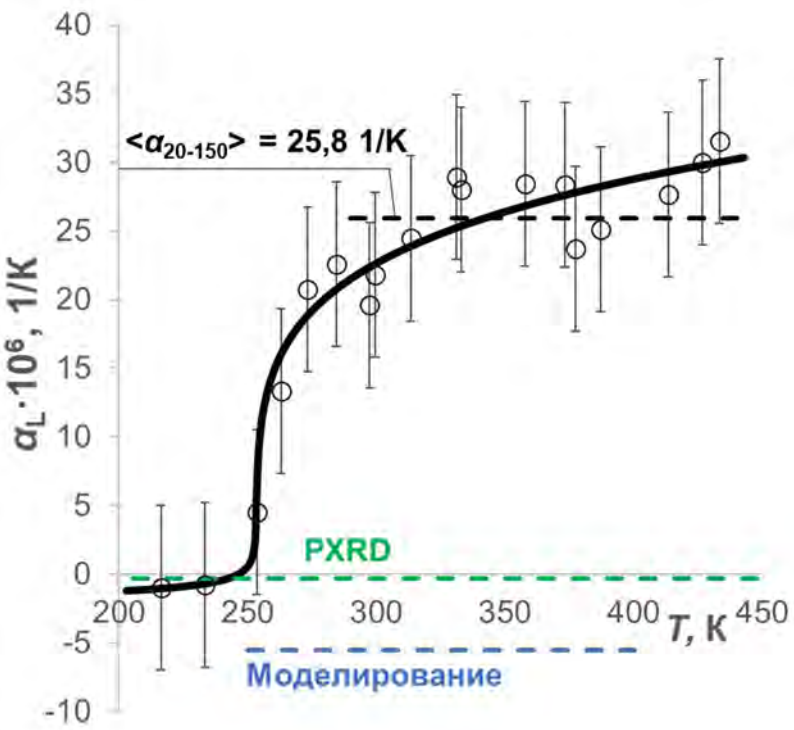


Рисунок 3.22 – Линейный коэффициент термического расширения образца UiO-66. Символы – расчет производной $\alpha_L = d(\Delta l/l)/d(T)$ на основе экспериментальных данных. Сплошные линии – расчет по уравнению (3.12). Пунктирные линии – среднее значение α_L в диапазоне температур от 293 до 473 K. Зеленым пунктиром указан КТР α_L полученный методом рентгеновской дифракции для порошка UiO-66 [298]; синим пунктиром результаты численного моделирования [299].

В области температур 253-258 K наблюдается смена доминирующего механизма температурной деформации и ЛКТР резко меняет знак на положительный и далее при температурах выше 258 K плавно увеличивается с ростом температуры в среднем от 20 до 30 (10^{-6}/K). Среднее значение ЛКТР при температуре выше 293 K составляет около 25,8 1/K, что близко по величине к исследуемым МУА.

Таким образом, как и для МУА, термическая деформация UiO-66 носит иерархический характер: макроскопический отклик определяется процессами

на уровне нанокристаллов и масштабируется за счет их переориентации. При низких температурах релаксация циркониевых оксокластеров (изменение углов Zr–O) вызывает микроскопическое сжатие, которое на макроуровне компенсируется термическим удлинением связей каркаса, обуславливая околонулевой КТР.

При дальнейшем нагреве активируются низкочастотные внеплоскостные колебания атомов углерода терефталатных линкеров, аналогичные изгибным ZA-модам в графеноподобных слоях МУА. Это инициирует «размораживание» вращательных степеней свободы линкеров (либрации, π-флиппинг) и расширение самих нанокристаллов. На макроуровне это приводит к увеличению объема и резкой смене знака КТР с отрицательного на положительный, рисунок 3.22. Данная кооперативная перестройка, являющаяся по сути динамическим переходом, на микроуровне отражается температурным сдвигом полос в КР-спектрах, рисунок 3.21. Последующий нагрев вызывает монотонное расширение кристаллов UiO-66 и их дальнейший разворот, что обеспечивает плавный рост КТР.

Сравнительный анализ температурной зависимости структуры и свойств UiO-66 и МУА демонстрирует качественную идентичность наблюдаемых деформационных эффектов на микро- и макроуровнях. Проведенный анализ позволил подтвердить универсальность механизма термической деформации: в обоих классах материалов макроскопическое изменение объема инициируется активацией низкочастотных поперечных (внеплоскостных) колебаний атомов углерода в ароматических *sp*2-доменах, что является причиной знакопеременного теплового расширения и структурной динамики аналогичной фазовому переходу второго рода, как в неупорядоченных углеродных материалах, так и в ароматических звеньях координационных полимеров.

ГЛАВА IV. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ В МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ В ШИРОКИХ ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Переход к новым адсорбционным технологиям ЭНАС, а также селективного улавливания газов из различных сред в широких интервалах температур и давлений определяет необходимость прецизионного подбора пористой структуры материала, а также обеспечения условий для эффективной адсорбции в широком интервале температур и заданных диапазонах изменения давлений. Построение новых адсорбционных процессов предполагает не только разработку надежных способов предсказания поведения адсорбционных систем в широких интервалах изменения термодинамических параметров включая до- и сверхкритические состояния адсорбтива, но также и развития представлений о структуре адсорбата в микропорах. Наличие структурной динамики аналогичной фазовому переходу второго рода в МУА также может оказывать влияние на адсорбцию и сопутствующие ей эффекты. В виду чего для установления фундаментальных закономерностей исследовали адсорбцию в широкой области давлений и температур, включающих области до- и сверхкритического состояния адсорбтива, вплоть до температур T_{cr}+300K. Отдельное внимание было посвящено адсорбции первых молекул в микропорах, что определяет переход от однокомпонентной системы «адсорбент» к многокомпонентной, в простейшем случае – двухкомпонентной, «адсорбент – адсорбат».

4.1 Адсорбция газов в широких интервалах температур и давлений

Исследования адсорбции в широких интервалах изменения термодинамических параметров требует, как повышенных требований к экспериментальному оборудованию и методикам, что было подробно описано в разделе 2.2.2, так и разработки строгих моделей для описания

адсорбционных равновесий. В силу особенности синтеза микропористых углеродных адсорбентов, последние, как правило, имеют широкое распределение микропор по размерам, а также значимую долю мезопор, см. таблицу 3.5, что определяет необходимость разработки описания всей изотермы, включающей в себя адсорбцию для разных типов пор.

4.1.1 Описание адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах в до- и сверхкритической области состояния адсорбтива

Равновесные состояния адсорбированного газа (пара) обычно описываются термическим уравнением адсорбции, устанавливающим зависимость между величиной адсорбции a, давлением p (в отдельных случаях, химическим потенциалом μ, связанным с изменением давления) и температурой T. Как правило, адсорбция представляется в виде функции давления и температуры. Следует отметить, что обычно уравнения описывают адсорбцию в докритической области температур. Однако многие технологии предполагают проведение адсорбционных процессов в области сверхкритического состояния адсорбтива, что следует учитывать, особенно для адсорбции в микропорах. Далее рассмотрим два подхода, использованных в работе для описания адсорбции в до- и сверхкритических условиях.

4.1.1.1. Адсорбция в докритической области термодинамического состояния адсорбтива

Как отмечалось выше, адекватное описание адсорбции на промышленных углеродных адсорбентах в широких интервалах температур и давлений требует учета вклада как микропор, так и мезопор. При этом в докритической области термодинамического состояния адсорбтива механизмы заполнения пор каждого типа обладают принципиально разной физической природой.

В связи с чем, для описания изотермы адсорбции на углеродном адсорбенте, содержащем микро-, мезо- и макропоры, принимая, что адсорбция

происходит на разных центрах и с разными механизмами, использовали аддитивное разложение изотермы на составляющие: (1) адсорбцию в микропорах, которую, в первом приближении, можно объяснить механизмом объемного заполнения – $a_{МИ}$; (2) адсорбцию на поверхности переходных пор – $a_{МЕ}$, протекающую по механизму заполнения монослоя; (3) капиллярную конденсацию в мезопорах – $a_К$. Таким образом, величина адсорбции может быть определена как (4.1).

$$a = a_{МИ} + a_{МЕ} + a_К \qquad (4.1)$$

Большинство из существующих теорий физической адсорбции, несмотря на внешние различия, исходят из одного и того же представления о геометрической поверхности раздела фаз, на которой происходит адсорбция с образованием одного или нескольких адсорбционных слоев. Даже потенциальная теория Поляни [218], использующая понятие эквипотенциальных поверхностей, приближенно воспроизводящих геометрическую форму поверхности раздела фаз, по существу рассматривает адсорбцию как образование последовательных адсорбционных слоев, что не всегда является корректным для адсорбции молекул газов в микропорах с размерами, сопоставимыми с размерами молекул. Каждое слагаемое уравнения (4.1) предполагает различные механизмы адсорбции и, соответственно, определяется различными моделями описания адсорбции, что необходимо учитывать для получения полного комплекса данных по адсорбции в области высоких давлений и широком температурном интервале.

Адсорбция в микропорах

Наиболее точный метод описания адсорбции в микропорах основан на теории объемного заполнения микропор М. М. Дубинина [17] и использует общее термическое уравнение ТОЗМ – уравнение Дубинина-Астахова [18]:

$$a = a_0(T)\ \exp\left(-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right) \qquad (4.2)$$

где a – адсорбция, определяемая как полное содержание адсорбата в микропорах; $a_0(T)$ – предельная величина адсорбции при давлении p равном давлению насыщенного пара p_S; A – дифференциальная мольная работа адсорбции; E_0 – характеристическая энергия адсорбции в пересчете на стандартный пар бензол; n – безразмерный параметр, который, в первом приближении, связывают с особенностями распределения пор по размерам.

Предельная величина адсорбции на линии давления насыщенного пара при температуре кипения T_b и давлении $p_s(T_b)$ определяется при условии, что на линии насыщения плотность адсорбата ρ_{ad} при температуре кипения близка к плотности жидкости ρ_l, используя следующую формулу:

$$a_0(T) = W_0 \cdot \rho_{ad} \approx W_0 \cdot \rho_l \qquad (4.3)$$

Дифференциальную мольную работу адсорбции представляют как:

$$A = RT \ln (f_s/f) \qquad (4.4)$$

где R – универсальная газовая постоянная; f_s – летучесть насыщенного адсорбируемого газа (пара); f – летучесть равновесной фазы.

Стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол связана с полушириной (радиусом) микропор соотношением [18]:

$$E_0 \text{ (кДж/моль)} = 12/x_0 \text{ (нм)}. \qquad (4.5)$$

Как отмечалось выше, характеристическую энергию адсорбции исследуемого вещества E можно рассчитать с помощью соотношения:

$$E = \beta \cdot E_0 \qquad (4.6)$$

где β – коэффициент аффинности, определяемый как отношение парахоров адсорбтива и стандартного пара бензола: $\beta = П/П_0$ [18].

Парахоры веществ $П$ [Дж$^{1/4}$·см$^{5/2}$/моль] вычисляются по (4.7):

$$П = \frac{M \cdot \sigma^{\frac{1}{4}}}{\rho^{жид} - \rho^{пар}} \qquad (4.7)$$

где M [г/см^3] – молярная масса; σ [Дж/м^2] – поверхностное натяжение; $\rho^{жид}$ [г/см^3] – плотность жидкости; $\rho^{пар}$ [г/см^3] – плотность пара. Все параметры соответствуют температуре кипения.

Температурная зависимость предельной адсорбции в интервале от температуры кипения T_b до критической T_{cr} рассчитывается по уравнению Дубинина-Николаева [18] (4.8).

$$a_0 = a_0^b \exp[-\alpha (T - T_b)] \quad (4.8)$$

где α [1/K] – термический коэффициент предельной адсорбции (ТКПА), имеющий положительный знак, т. е. адсорбция уменьшается с ростом температуры.

Согласно [18] в интервале $T_b \leq T \geq T_{cr}$ термический коэффициент предельной адсорбции α для исследуемых адсорбтивов можно считать постоянной величиной:

$$\alpha = -\left(\frac{\mathrm{d}\ln a_0}{\mathrm{d}T}\right)_{p_s} = const \quad (4.9)$$

Здесь индекс p_s указывает на осуществление процесса на линии давления насыщенного пара.

Термическое уравнение адсорбции Дубинина-Астахова (4.2) описывает функцию распределения заполнения микропор по дифференциальной мольной работе адсорбции, а E и n являются параметрами этой функции. Основное условие ТОЗМ, состоящее в температурной инвариантности характеристической кривой, предполагает постоянство параметров E и n. Однако в работах [54, 300] отмечалось, что при адсорбции газов на микропористых адсорбентах в области сверхкритических условий температурная инвариантность характеристических кривых адсорбции $A = f(a/a_0)_T$ выполняется лишь приближенно. Причиной нарушения температурной инвариантности характеристических кривых адсорбции может быть изменение механизма адсорбции. В начальной области заполнений микропор адсорбция молекул происходит на первичных адсорбционных центрах, т. е. адсорбируемые молекулы локализованы вблизи стенок микропор, а в области средних ($a/a_0 \geq 1/e$) [18] и высоких заполнений происходит объемное заполнение микропор с образованием адсорбционных ассоциатов [54]. Частично локализованная адсорбция на центрах адсорбции с последующим

переходом к объемному заполнению микропор, по-видимому, объясняет тот факт, что термическое уравнение (4.2) с постоянными параметрами E и n, может описывать адсорбцию при малых заполнениях микропор и, соответственно, при малых давлениях лишь приближенно.

Что касается термодинамических аспектов ТОЗМ, то согласно уравнению Дубинина-Астахова, с постоянными значениями параметров n и E в области минимальных и предельных заполнений микропор происходит бесконечное увеличение теплот адсорбции, что является некорректным. Чтобы устранить эту проблему и повысить точность описания экспериментальных изотерм адсорбции, необходимую для определения общих закономерностей процесса адсорбции, уравнение (4.2) использовалось с переменными параметрами E и n. С этой целью при соответствующей температуре эксперимента параметры E и n рассчитывались с помощью метода Ньютона как устойчивые решения уравнения (4.2). При этом оказалось, что параметры E и n зависят от температуры, в особенности, в области сверхкритических состояний адсорбтива.

Кроме того, дополнительный массив данных по адсорбции в микропорах был получен независимым методом с использованием свойства линейности изостер адсорбции, т. е. кривых зависимости равновесного давления p от температуры T при постоянной величине адсорбции в координатах $\ln p = f(1/T)$, которое, как известно, сохраняется в широких интервалах давлений и температур [72].

Адсорбция на поверхности мезопор

Поправку на адсорбцию веществ в монослое на поверхности мезопор, k [ммоль/(г·Па)], определяли по (4.10).

$$k = a_{ME}/p_S \qquad (4.10)$$

где p_S [Па] – давление насыщенного пара, a_{ME} [ммоль/г] – предельная адсорбция в монослое на поверхности мезопор, которая рассчитывается по (4.11).

$$a_{ME} = \rho \cdot S_{ME} \cdot w_{MOL} \frac{1000}{M} \quad (4.11)$$

где ρ [г/м^3] – плотность адсорбата в монослое, S_{ME} [м^2/г] – удельная поверхность мезопор, w_{MOL} [м] – линейный размер молекулы адсорбата, эквивалентный толщине монослоя, M [г/моль] – молярная масса.

Капиллярная конденсация в мезопорах

Удельную поверхность мезопор S_{ME} определяли методом, основанном на термодинамическом уравнении капиллярной конденсации, предполагающем, что конденсированная пленка, образующаяся в адсорбционном процессе, может рассматриваться как жидкая фаза [246]:

$$-\sigma' \mathrm{d}S_{ME} = A\mathrm{d}a \quad (4.12)$$

где σ' [Н/м] – поверхностное натяжение адсорбционной пленки.

Поверхностное натяжение пленки адсорбированного вещества в момент начала капиллярной конденсации обычно совпадает со значением поверхностного натяжения жидкости: $\sigma' = \sigma$. Тогда уравнение для определения удельной поверхности мезопор S_{ME}, на которой начинается капиллярная конденсация, принимает вид (2.11), см. главу II.

Для определения величины капиллярной конденсации в мезопорах, использовали уравнение Томсона-Кельвина (4.13).

$$d = \frac{4\sigma v_m}{RT \ln(p_s/p)} \quad (4.13)$$

где d [м] – эффективный диаметр мезопор; σ [Н/м] – поверхностное натяжение жидкого адсорбтива; v_m [см^3/ммоль] – мольный объем жидкого адсорбтива.

Адсорбцию вещества при соответствующем давлении и, эффективном диаметре мезопор рассчитывали по соотношению:

$$a_K \text{ (ммоль/г)} = \frac{v \text{ (см}^3\text{/г)}}{v_m \text{ (см}^3\text{/ммоль)}} \quad (4.14)$$

где v [см^3/г] – объем адсорбированного вещества в жидком состоянии, приведенный к единице массы адсорбента.

В расчетах адсорбционных равновесий в мезопорах исходили из допущения об эквивалентности свойств жидкости и адсорбата в мезопорах при капиллярной конденсации в схожих термодинамических условиях. Таким образом, для определения величины адсорбции в мезопорах необходимы сведения об адсорбции/десорбции какого-либо вещества, например стандартного пара азота при 77 K.

Используя уравнения (4.13) и (4.14), по кривым адсорбции/десорбции определяли распределение мезопор по размерам. С использованием (4.13) могут быть рассчитаны диаметры мезопор d, соответствующие значениям p/p_s для каждой точки адсорбционной и десорбционной ветви изотермы, при которых наблюдается капиллярная конденсация, а затем построен график зависимости объема адсорбированного вещества в жидком состоянии, определенного по (4.14) от диаметра пор d. Дифференцируя структурную кривую, можно определить значения производной $\mathrm{d}v/\mathrm{d}d$, которые необходимы для расчета дифференциальной кривой распределения объема пор по величине их эффективных диаметров, т.е. зависимости $\mathrm{d}v/\mathrm{d}d = f(d)$.

В соответствии с положениями ТОЗМ [18] учитывался вклад адсорбции в мезопорах для адсорбентов с поверхностью мезопор более 20 $м^2/г$. На рисунке 4.1 представлены результаты определения наиболее типичных зависимостей распределения мезопор по размерам $\mathrm{d}v/\mathrm{d}d = f(d)$ для углеродных адсорбентов Carbon Xerogel и АР-В и СКТ-3, в которых мезопоры образуются в результате направленного синтеза (Carbon Xerogel) или вследствие особенностей технологического процесса получения микропористых углей, приводящих к чрезмерному выгоранию углерода (АР-В и СКТ-3).

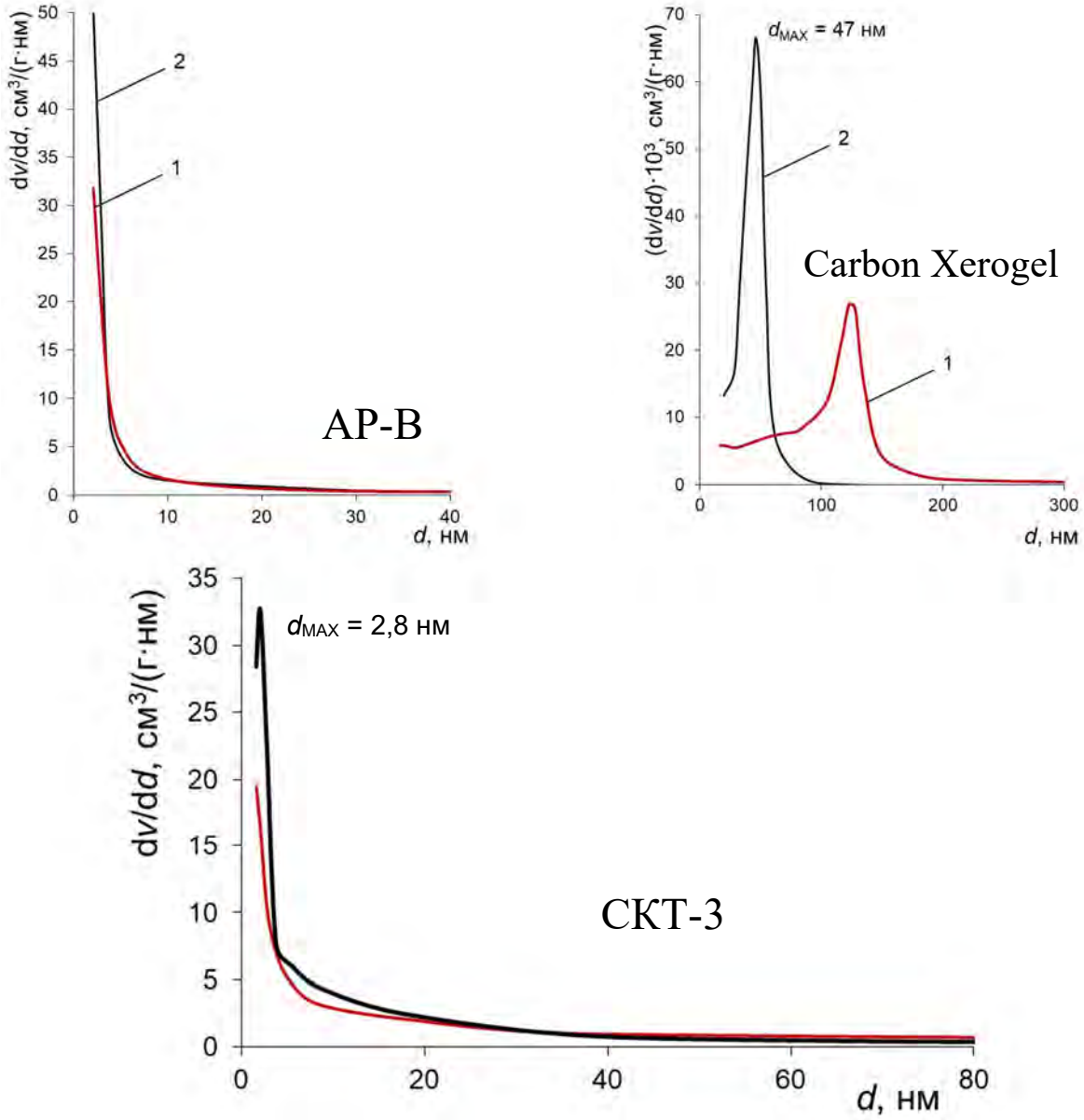


Рисунок 4.1 – Распределение мезопор нанопористых углеродных адсорбентов AP-B, CarbonXerogel, СКТ-3 по размерам, определенное по изотермам адсорбции (красные линии) – десорбции (черные линии) стандартного пара азота при 77 K.

Как видно из рисунка 4.1, на кривых распределения d*v*/d*d* для адсорбентов Carbon Xerogel и СКТ-3 наблюдаются максимумы. Для определения диаметра мезопор, соответствующего максимальному объему, значение максимума на десорбционной кривой, необходимо увеличить на величину 2τ, где τ – толщина слоя молекул, адсорбированного при давлении пара, соответствующем началу капиллярной конденсации [246]. Значение τ

можно вычислить, разделив объем жидкости, адсорбированной до начала гистерезиса, на величину удельной поверхности мезопор:

$$\tau = \frac{a_h v_m}{S_{ME}} \qquad (4.15)$$

где a_h – количество адсорбированного вещества в начале капиллярной конденсации.

Для проверки методики расчета адсорбции в мезопорах при капиллярной конденсации изотерму бензола на СКТ-3 при 293 K рассчитали по структурно-энергетическим параметрам, полученным из изотермы стандартного пара азота при 77 K. Удовлетворительное совпадение расчетных по (4.1) и экспериментальных данных, рисунок 4.2, подтверждает применимость данной методики для микро-мезопористых углеродных адсорбентов в докритической области состояния адсорбтива.

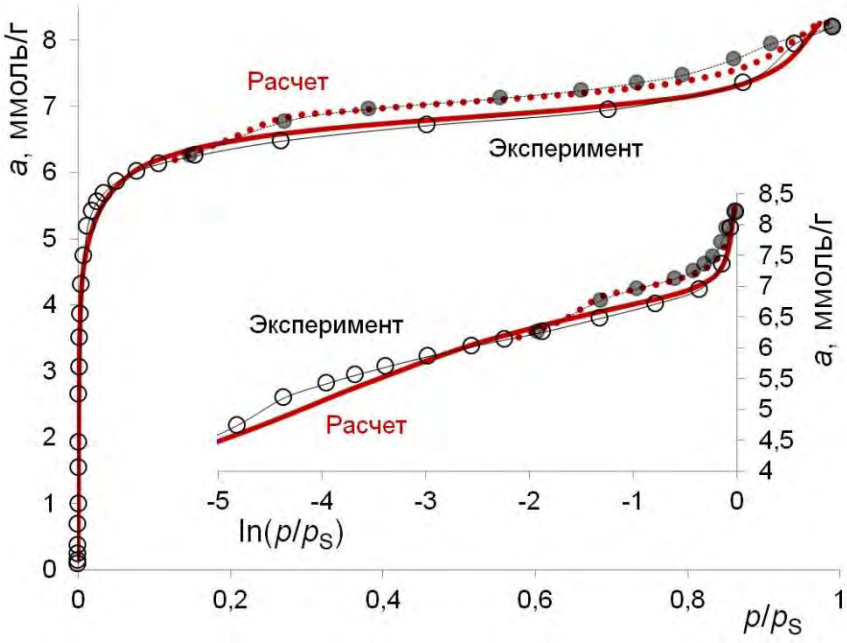


Рисунок 4.2 – Экспериментальная изотерма адсорбции бензола на микропористом углеродном адсорбенте СКТ-3 при 293 K, и её расчет по (4.2) с использованием параметров пористой структуры и данных по адсорбции в области капиллярно-конденсационного гистерезиса, определенных из изотермы адсорбции/десорбции стандартного пара азота при 77 K. Символы – экспериментальные данные (светлые – адсорбция, темные – десорбция). Данные представлены в линейных и полулогарифмических координатах (вставка).

4.1.1.2 Адсорбция в сверхкритической области термодинамического состояния адсорбтива

В сверхкритической области состояния адсорбтива эффекты капиллярной конденсации отсутствуют, т. е. поправка на адсорбцию на поверхности мезопор стремится к нулю. Для отдельных термодинамических условий, исключение могут составлять мезопористые адсорбенты, такие как Carbon Xerogel, объем мезопор в которых существенно превосходит объем микропор. Поэтому, можно считать, что адсорбция на большинстве МУА в сверхкритической области определяется преимущественно адсорбцией в микропорах.

Для описания адсорбции в микропорах для сверхкритического состояния адсорбтива использовали уравнение Дубинина-Астахова (4.2) с переменными параметрами E и n. Для расчета изотерм адсорбции с использованием (4.2) необходимо определить два основных параметра: предельную величину адсорбции $a_0(T)$ и давление насыщенного пара p_S, которые в сверхкритической области не имеют физического смысла.

Поэтому вместо понятия давления насыщенного пара вводится понятие стандартного давления [18] в сверхкритической области, которое определяется из уравнения:

$$\ln p_S = M - N/T, \qquad (4.16)$$

где M, N – параметры аппроксимации, путем линейной экстраполяции зависимости давления насыщенного пара от температуры в координатах $p_S = f(1/T)$ в сверхкритическую область.

Предельная величина адсорбции $a_0(T)$ в сверхкритической области рассчитывается путем линейной экстраполяции уравнения Дубинина-Николаева (4.8) в область сверхкритических температур. Подтверждение корректности применения такого подхода было представлено ранее в работах [301–302].

Использование свойства линейности изостер адсорбции, которое, как было показано в [72], сохраняется также в сверхкритической области, позволило получить дополнительный массив данных по адсорбции в микропорах для аппроксимации по (4.2).

Результаты расчета по (4.1) в соответствии с описанными выше методиками представлены совместно с экспериментальными данными по адсорбции CO_2 и CH_4 в разделе 4.1.2. Предложенный метод позволил существенно увеличить точность описания экспериментальных кривых в до- и сверхкритической областях температур и давлений, а также установить ряд эмпирических закономерностей, способных предсказать адсорбцию газов на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах температур и давлений.

4.1.2. Экспериментальное исследование адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах давлений и температур

Экспериментальные исследования изотерм адсорбции газов в широких интервалах температур и давлений выполняли на стендах и по методикам, описанным в разделе 2.2.2. Описание экспериментальных данных выполняли, согласно подходам, описанным в разделе 4.1. Ниже приведены результаты экспериментов и их описание по (4.1) и (4.2) в зависимости от термодинамических условий эксперимента.

4.1.2.1 Адсорбция диоксида углерода на микропористых углеродных адсорбентах

Адсорбцию диоксида углерода измеряли в области до- и сверхкритической температуры в интервале от 216,4 K (температуры тройной точки) до 393 K. Экспериментальные данные получены при давлениях до 1,2 бар. На рисунках 4.3–4.8 в полулогарифмических координатах представлены полученные результаты и их описание по (4.1) и (4.2).

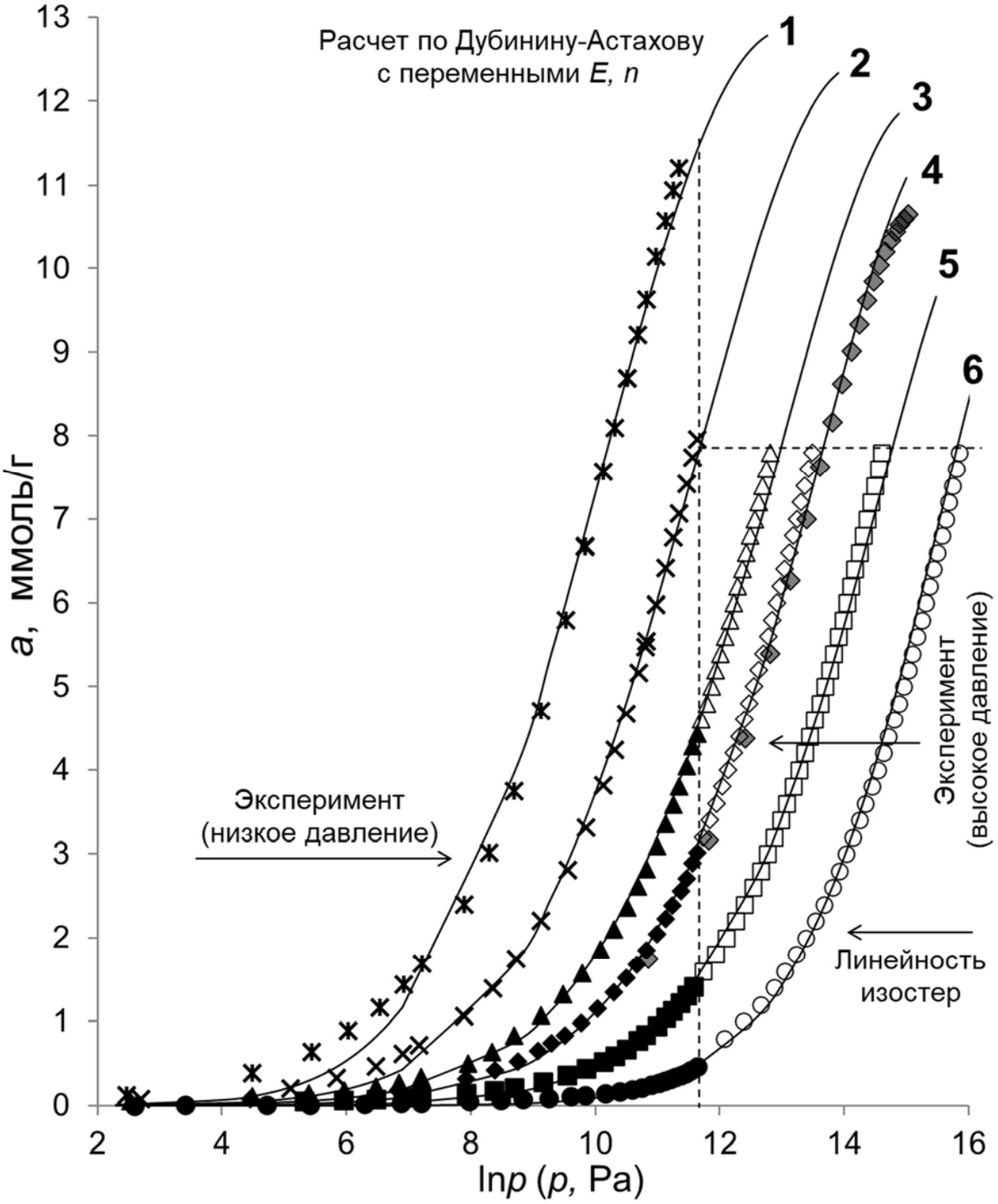


Рисунок 4.3 – Зависимость адсорбции диоксида углерода CO_2 в углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 от давления в полулогарифмических координатах при температурах T, K: 1 – 216,4, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Зачерненные символы – экспериментальные данные. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – расчет по (4.2) с переменными E и n. Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

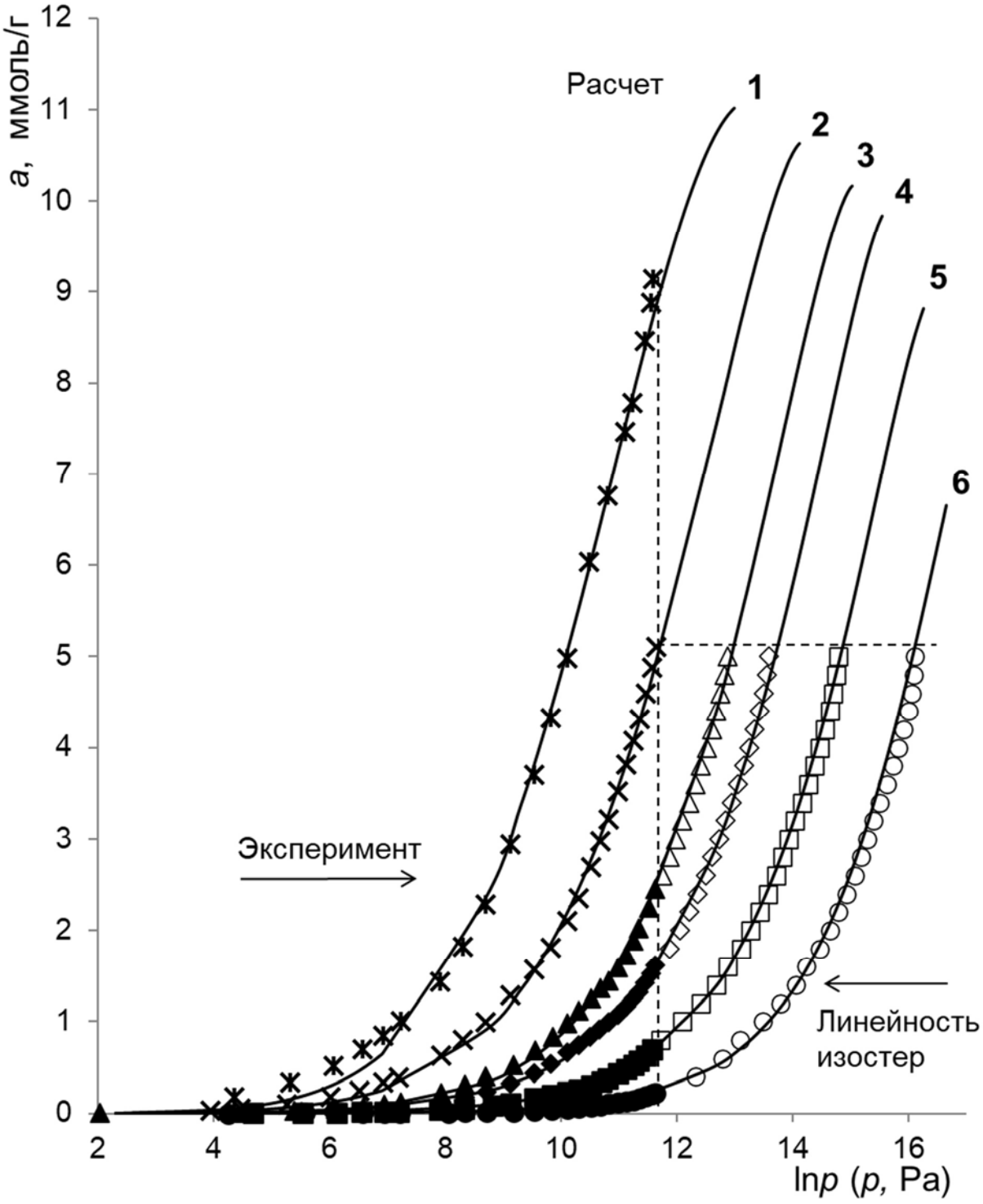


Рисунок 4.4 – Зависимость адсорбции диоксида углерода CO_2 в углеродном адсорбенте Sorbonorit-KB4 от давления в полулогарифмических координатах при температурах, *T*, К: 1 – 216,4, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Зачерненные символы – экспериментальные данные. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – расчет по (4.2) с переменными *E* и *n*. Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

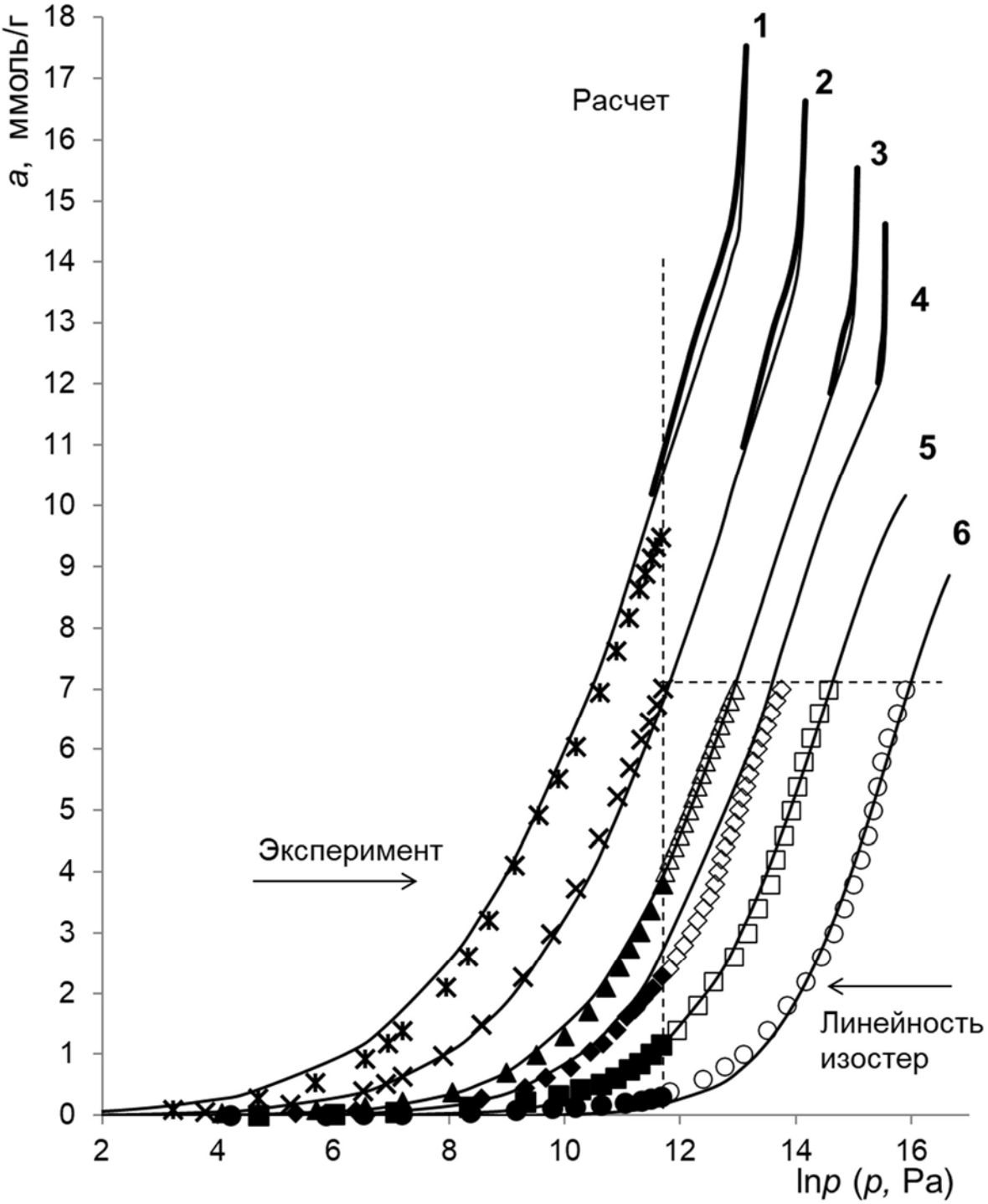


Рисунок 4.5 – Зависимость адсорбции диоксида углерода CO_2 в углеродном адсорбенте СКТ-3 от давления в полулогарифмических координатах при температурах, *T*, К: 1 – 216,4, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Зачерненные символы – экспериментальные данные. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – расчет по (4.1). Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

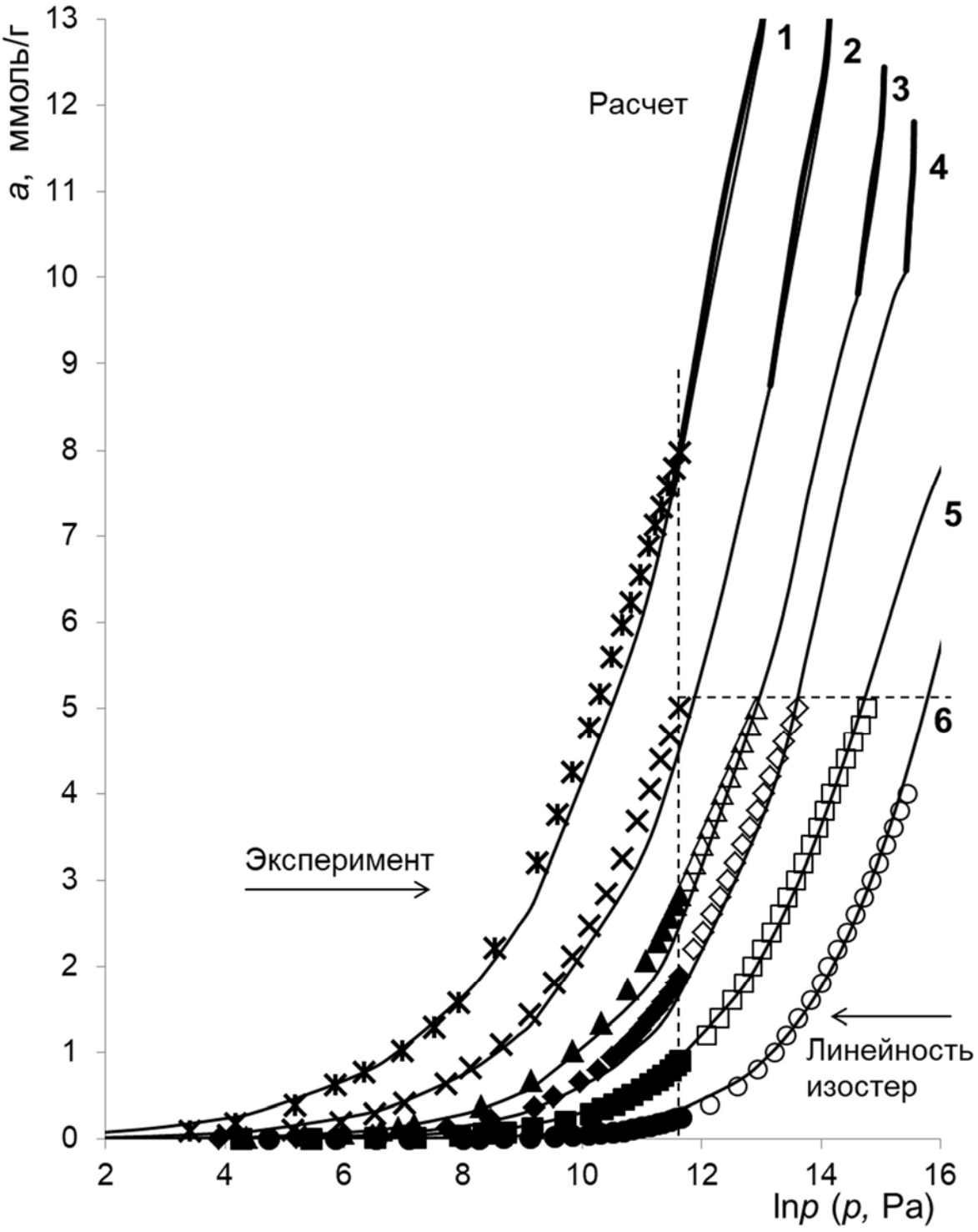


Рисунок 4.6 – Зависимость адсорбции диоксида углерода CO_2 в углеродном адсорбенте АР-В от давления в полулогарифмических координатах при температурах, T, К: 1 – 216,4, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Зачерненные символы – экспериментальные данные. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии (тонкие линии – адсорбционная ветвь, жирные линии – десорбционная ветвь) – расчет по (4.1). Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

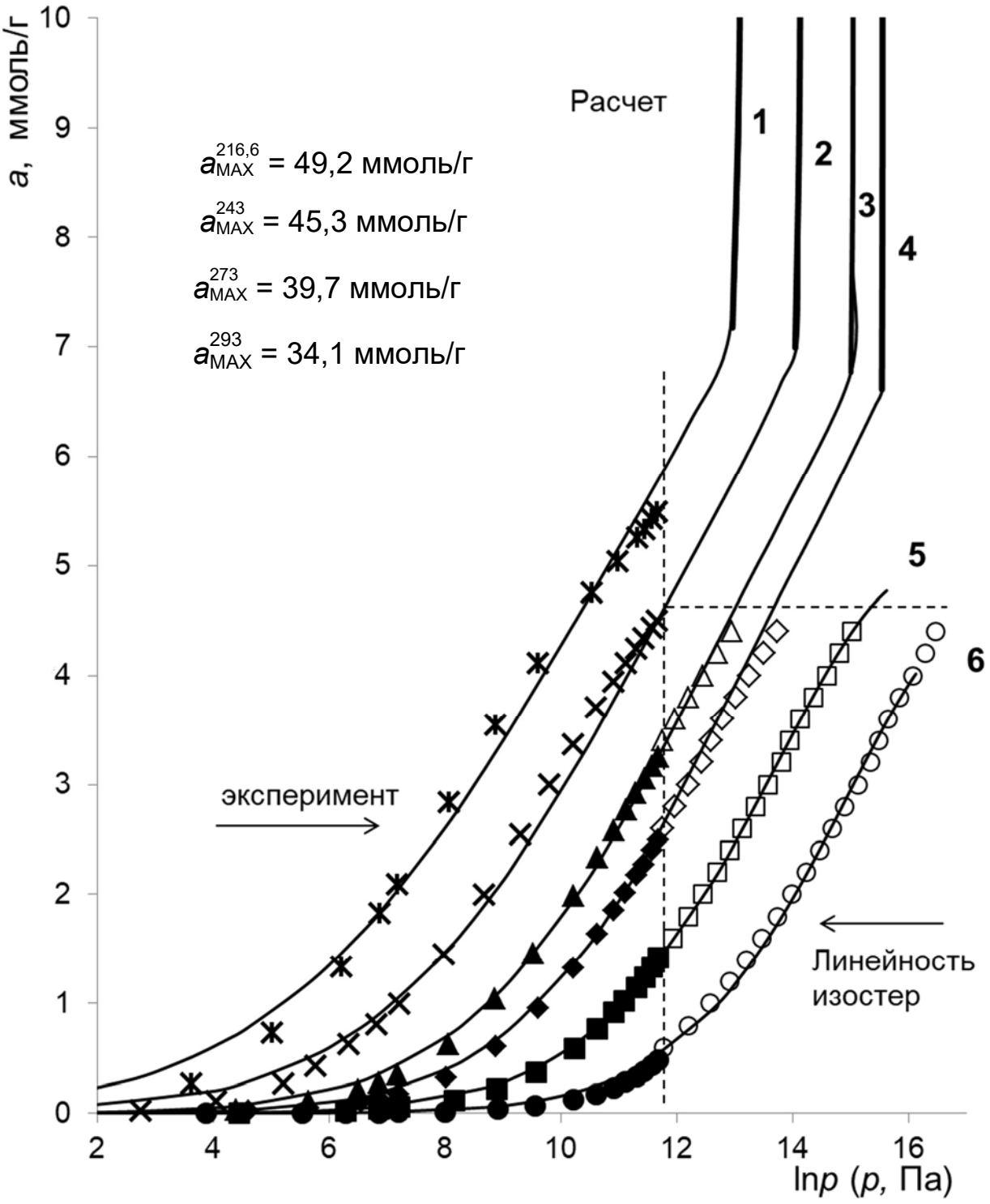


Рисунок 4.7 – Зависимость адсорбции диоксида углерода CO_2 в углеродном адсорбенте CarbonXerogel от давления в полулогарифмических координатах при температурах, T, К: 1 – 216,4, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Зачерненные символы – экспериментальные данные. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии (тонкие линии – адсорбционная ветвь, жирные линии – десорбционная ветвь) – расчет по (4.1). Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

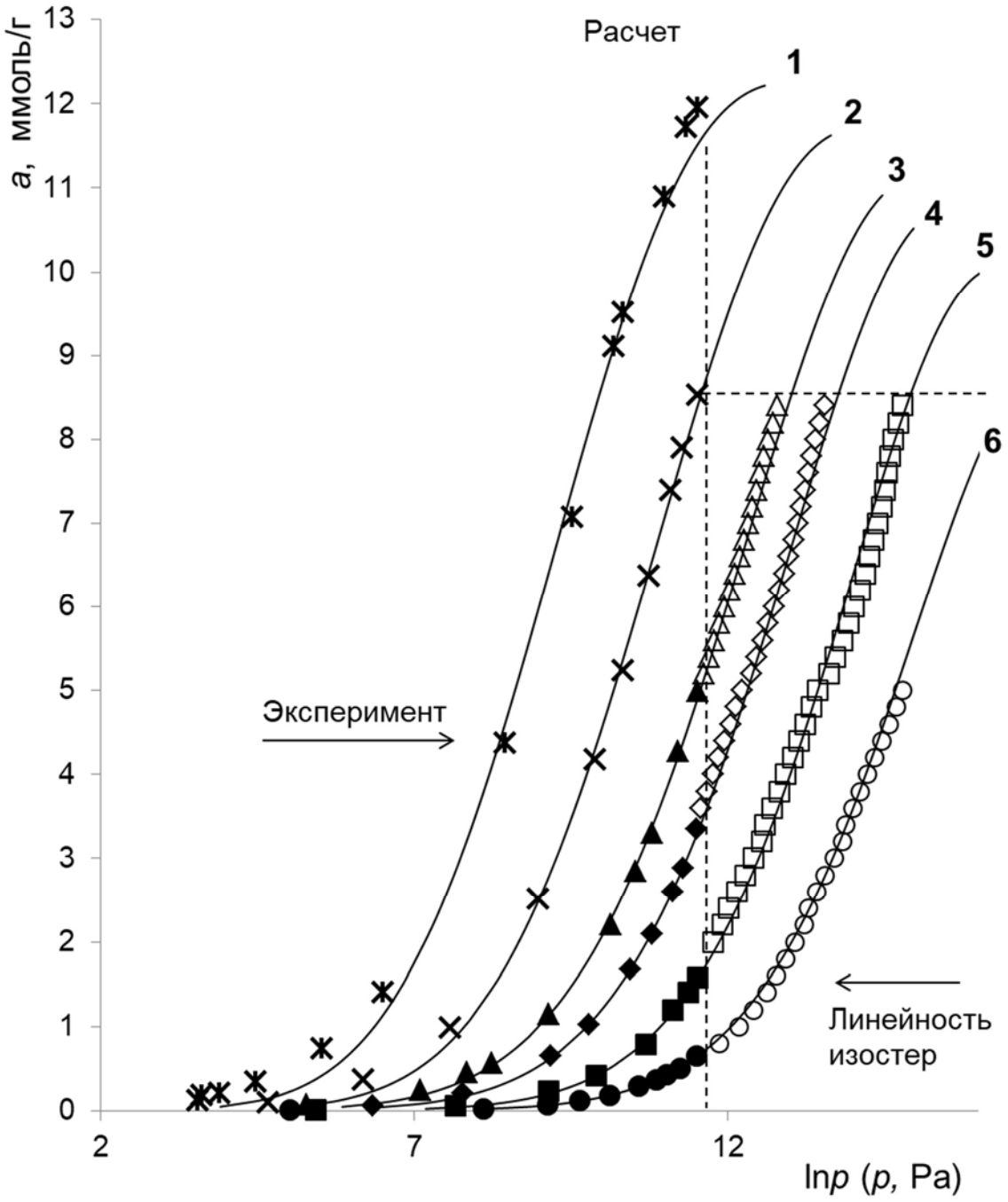


Рисунок 4.8 – Зависимость адсорбции диоксида углерода CO_2 в углеродном адсорбенте АУК от давления в полулогарифмических координатах при температурах, *T*, К: 1 – 216,4, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Зачерненные символы – экспериментальные данные. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – расчет по (4.2) с переменными *E* и *n*. Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов. Построено с использованием данных [303].

Как следует из рисунков 4.3–4.8, изотермы адсорбции диоксида углерода на исследованных МУА в координатах $a = f(\ln p)$ имеют характерный *s*-образный вид и практически симбатно смещаются в область высоких давлений с увеличением температуры. При достижении высоких заполнений рост адсорбции замедляется, что обусловлено насыщением микропор.

Параметры E и n уравнения (4.2), использованные для описания адсорбции диоксида углерода CO_2 в микропорах МУА, рисунки 4.3 – 4.8, представлены в таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 – Значения параметра n уравнения Дубинина-Астахова (4.2), определенные путем аппроксимации экспериментальных данных по адсорбции диоксида углерода CO_2 на МУА

Адсорбент	n (параметр (4.2), определенный для T, K)						<n>
	216,4	243	273	293	333	393	
СКТ-3	1,55	1,68	1,59	1,45	1,54	1,50	1,55
Sorbonorit-4	2,05	1,76	1,56	1,50	1,43	1,48	2,05
Sorbonorit-KB4	1,63	1,37	1,18	1,04	1,05	0,92	1,63
АУК	2,52	2,20	1,89	1,79	1,70	1,65	2,52
АР-В	1,59	1,46	1,34	1,29	1,25	1,22	1,59
CarbonXerogel	1,74	1,94	1,84	1,77	1,64	1,55	1,74

Здесь <n> – усредненный параметр n во всем исследованном температурном интервале. Серым цветом выделены температуры эксперимента, для которого характерно сверхкритическое состояние диоксида углерода.

Таблица 4.2 – Значения параметра характеристической энергии адсорбции E уравнения Дубинина-Астахова (4.2), определенные путем аппроксимации экспериментальных данных по адсорбции диоксида углерода CO_2 на МУА

Адсорбент	E (параметр (4.2), определенный для T, K)						<E>
	216,4	243	273	293	333	393	
СКТ-3	6,59	7,02	6,64	6,23	6,87	6,47	6,64
Sorbonorit-4	7,30	7,20	7,16	7,16	7,30	7,75	7,31
Sorbonorit-KB4	6,26	5,75	5,51	5,28	5,12	5,05	5,50
АУК	8,33	8,35	8,29	8,20	8,35	9,55	8,51
АР-В	6,43	6,31	6,23	6,12	6,34	6,43	6,31
CarbonXerogel	10,24	10,37	10,21	10,14	10,12	10,07	10,19

Здесь <E> – усредненный параметр E во всем исследованном температурном интервале. Серым выделены температуры эксперимента, для которого характерно сверхкритическое состояние диоксида углерода.

Следует отметить, что при определении параметров (4.1) для всех экспериментальных изотерм на адсорбентах, содержащих мезопоры, были учтены соответствующие поправки, чтобы исключить влияние адсорбции на поверхности мезо и макропор.

Исследованный температурный интервал для адсорбции диоксида углерода не превышает критическую температуру на 100 K. Как отмечалось в [17] в таких условиях сохраняется температурная инвариантность характеристической энергии адсорбции, что подтверждается слабым изменением значений характеристической энергии адсорбции E с изменением температуры, таблица 4.2. При этом для параметра n в среднем наблюдается падение с ростом температуры. В области сверхкритических температур параметр n для исследованных систем близок к постоянству.

Из экспериментальных изотерм абсолютной адсорбции диоксида углерода, представленных на рисунках 4.3–4.8, были определены изостеры адсорбции $\ln p = (f(1/T))_a$, для которых в хорошем приближении соблюдалось условие линейности во всем исследованном интервале температур и давлений, соответствующих адсорбции в микропорах. На рисунках 4.9–4.11 приведены изостеры адсорбции диоксида углерода на углеродных адсорбентах Sorbonorit-4, AP-B и Carbon Xerogel, сильно различающихся по параметрам пористой структуры. Изостеры адсорбции определяли для области соответствующей адсорбции в микропорах, т. е. до области адсорбции, соответствующей началу капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Как следует из рисунков 4.9–4.11, в исследованном интервале заполнений изостеры адсорбции диоксида углерода хорошо аппроксимируются прямыми линиями, в области температур от тройной точки до сверхкритической области: $T_\lambda \leq T > T_{cr}$. Условие линейности изостер соблюдалось также при исследовании адсорбции диоксида углерода на других адсорбентах. Ранее в литературе аналогичное поведение изостер адсорбции диоксида углерода наблюдалось как на МУА, так и на цеолитах [45, 303, 304].

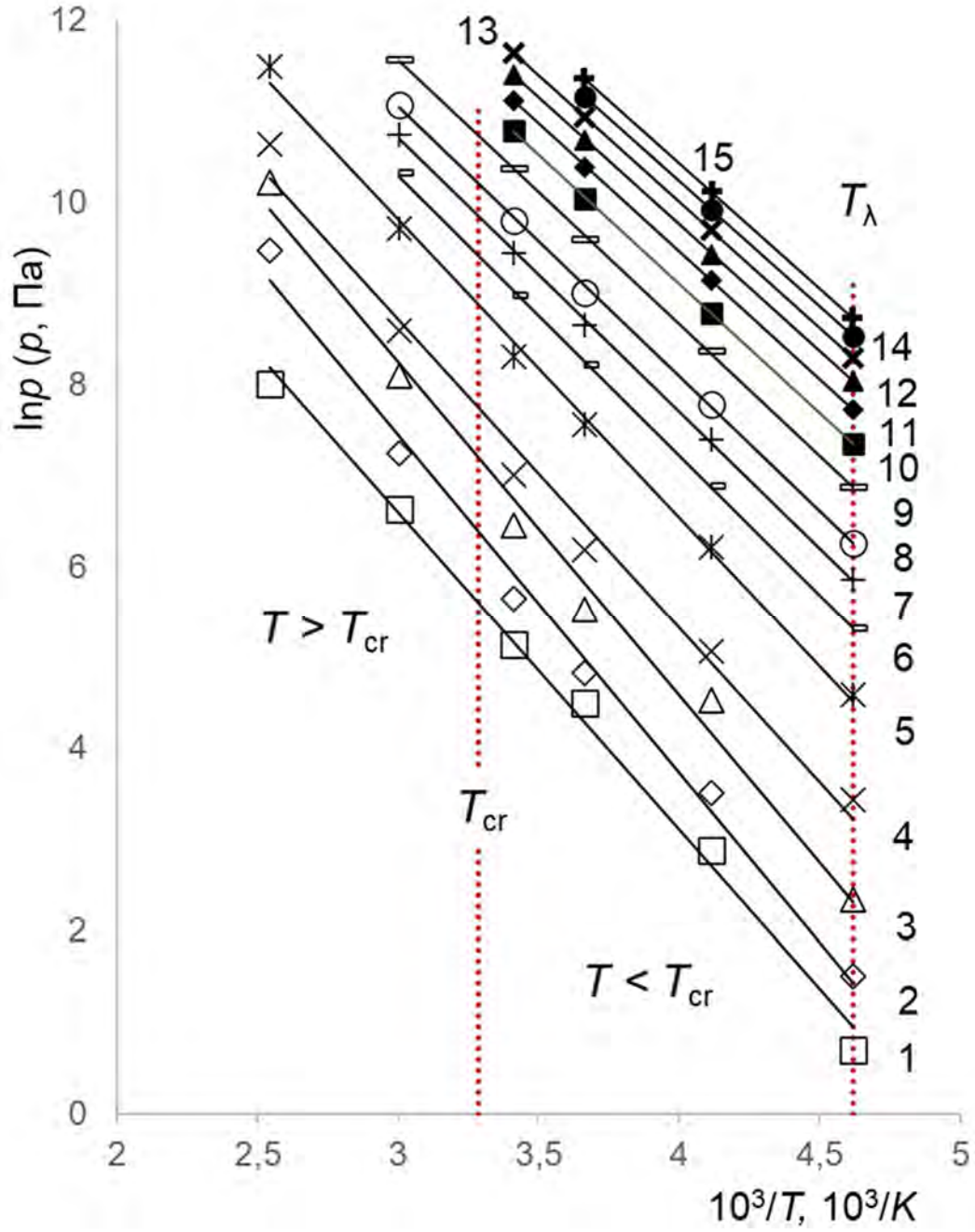


Рисунок 4.9 – Изостеры адсорбции диоксида углерода CO_2 на микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 в интервале температур от 216.4 до 393 K при величинах адсорбции, *a* [ммоль/г]: кривая 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,4; 6 – 0,6; 7 – 0,8; 8 – 1,0; 9 – 1,4; 10 – 1,8; 11 – 2,2; 12 – 2,6; 13 – 3,0; 14 – 3,4; 15 – 3,8. Пунктирными линиями красного цвета обозначены критическая температура T_{cr} и температура тройной точки T_λ.

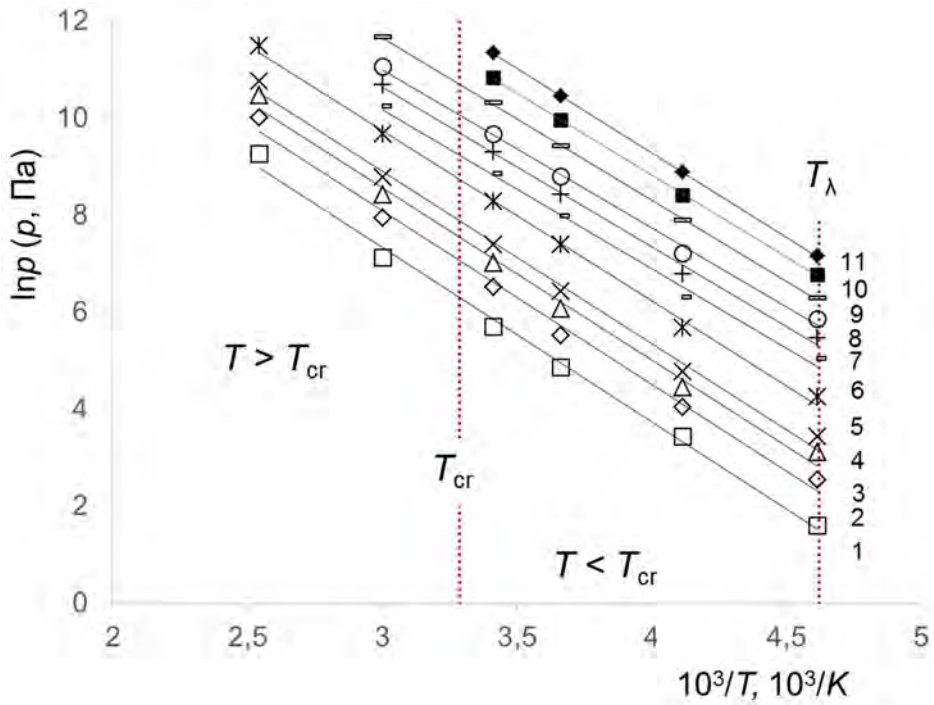


Рисунок 4.10 – Изостеры адсорбции диоксида углерода CO_2 в микропорах адсорбента Carbon Xerogel в интервале температур от 216,4 до 393 K при величинах адсорбции, a [ммоль/г]: кривая 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,4; 6 – 0,6; 7 – 0,8; 8 – 1,0; 9 – 1,4; 10 – 1,8; 11 – 2,2. Пунктирными линиями красного цвета обозначены критическая температура T_{cr} и температура тройной точки T_λ.

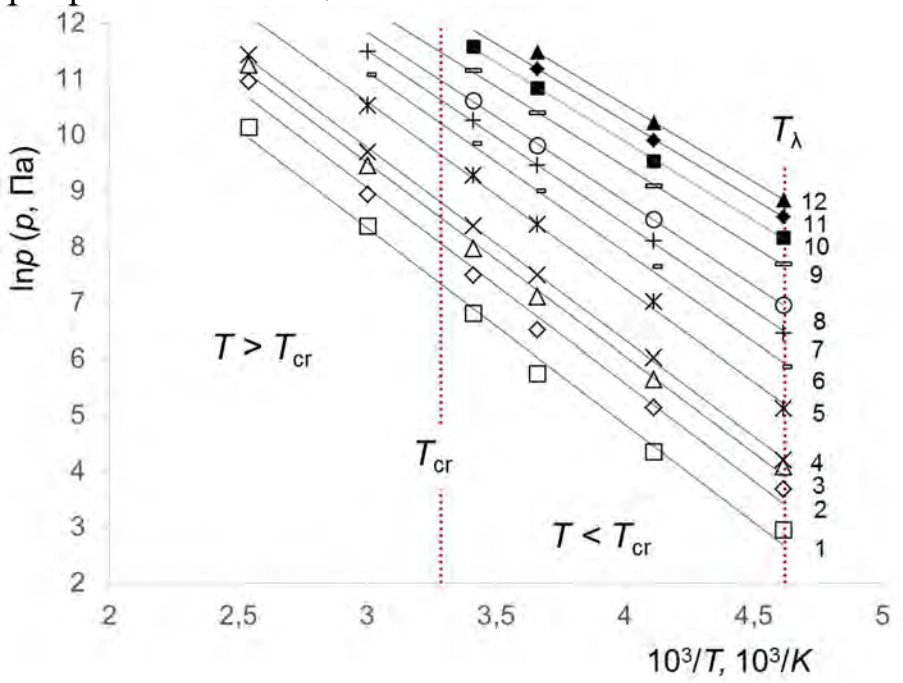


Рисунок 4.11 – Изостеры адсорбции диоксида углерода CO_2 в микропорах адсорбента АР-В в интервале температур от 216,4 до 393 K при величинах адсорбции, a [ммоль/г]: кривая 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,4; 6 – 0,6; 7 – 0,8; 8 – 1,0; 9 – 1,4; 10 – 1,8; 11 – 2,2; 12 – 2,6. Пунктирными линиями красного цвета обозначены критическая температура T_{cr} и температура тройной точки T_λ.

Свойство линейности изостер, сохраняющееся в широком интервале изменения параметров адсорбционного равновесия [72], имеет особое практическое значение. Линейность изостер позволяет с высокой степенью точности предсказать поведение адсорбционных систем по минимальному набору экспериментальных данных. Так, на рисунках 4.3–4.8 светлыми символами обозначены результаты экстраполяции изостер адсорбции в область высоких давлений. Как следует из рисунков, результаты расчета адсорбции с использованием линейности изостер адсорбции в хорошем приближении согласуется с расчетами с использованием теоретических моделей.

4.1.2.2 Адсорбция метана на углеродных адсорбентах

Исследование адсорбции метана проводили в сверхкритической области в интервале температур от 213 до 393 K и давлений до 100 бар. Данные измерений представлены в полулогарифмических координатах на Рисунках 4.12–4.16 и описаны с использованием (4.2).

Как следует из рисунков 4.12–4.16, изотермы адсорбции метана на исследуемых МУА в сверхкритической области имеют *s*-образную форму и практически симбатно смещаются в область высоких давлений с увеличением температуры, что совпадает с характером изотерм адсорбции диоксида углерода в докритической области. По процедуре описанной выше при анализе изотерм адсорбции диоксида углерода был выполнен расчет изотерм адсорбции метана. Параметры n и E используемые для описания изотерм адсорбции метана на исследуемых МУА представлены в таблице 4.3 и 4.4.

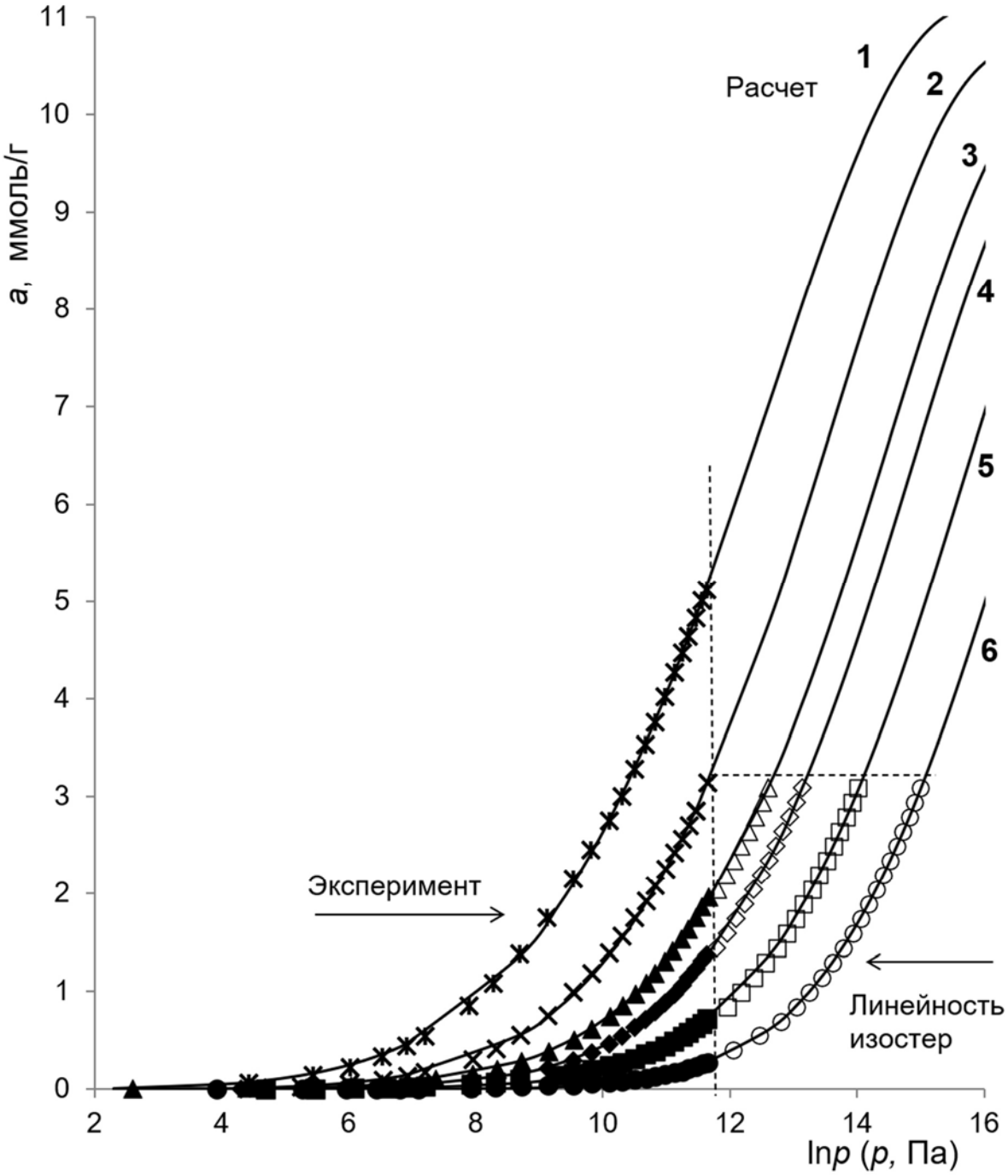


Рисунок 4.12 – Зависимость адсорбции метана CH_4 в микропорах углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от давления в полулогарифмических координатах при температурах, *T*, К: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Зачерненные символы – экспериментальные данные. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – расчет по (4.2) с переменными *E* и *n*. Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

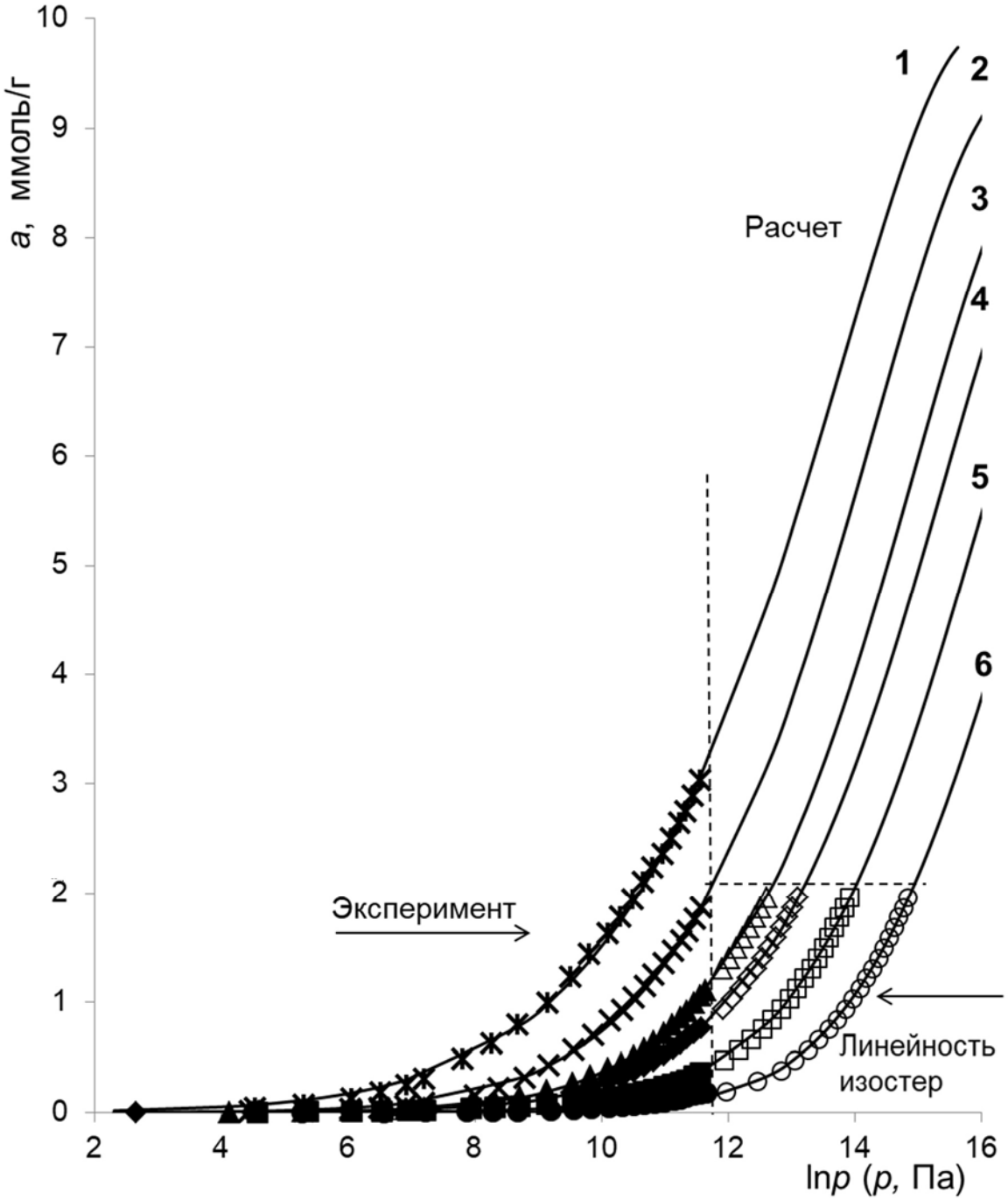


Рисунок 4.13 – Зависимость адсорбции метана CH_4 в микропорах углеродного адсорбента Sorbonorit-KB4 от давления в полулогарифмических координатах при температурах, T, К: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Зачерненные символы – экспериментальные данные. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – расчет по (4.2) с переменными E и n. Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

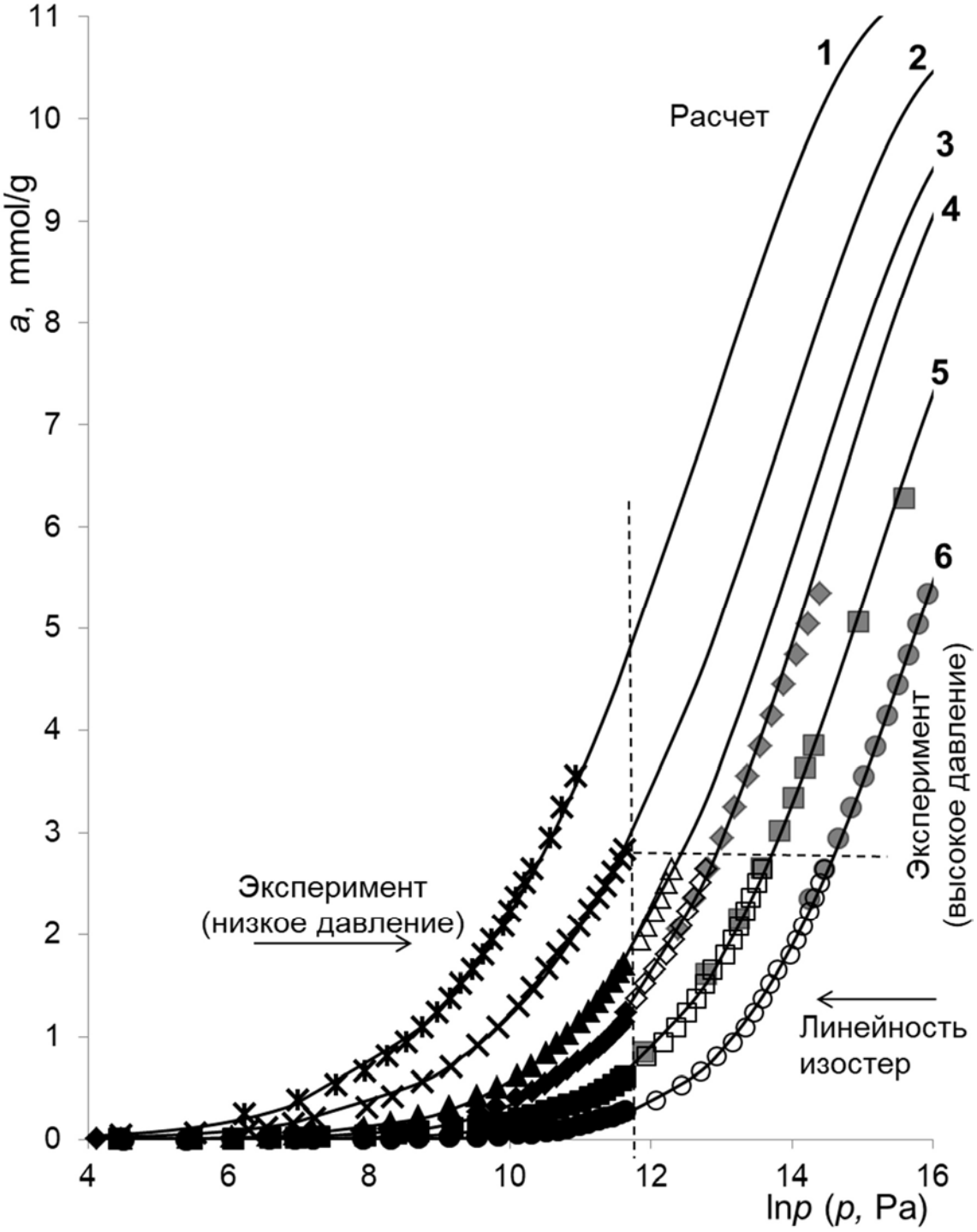


Рисунок 4.14 – Зависимость адсорбции метана CH_4 в микропорах углеродного адсорбента СКТ-3 от давления в полулогарифмических координатах при температурах, T, К: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Зачерненные символы – экспериментальные данные при давлениях до атмосферного. Темные символы – экспериментальные данные при высоких давлениях. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – расчет по (4.2) с переменными E и n. Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

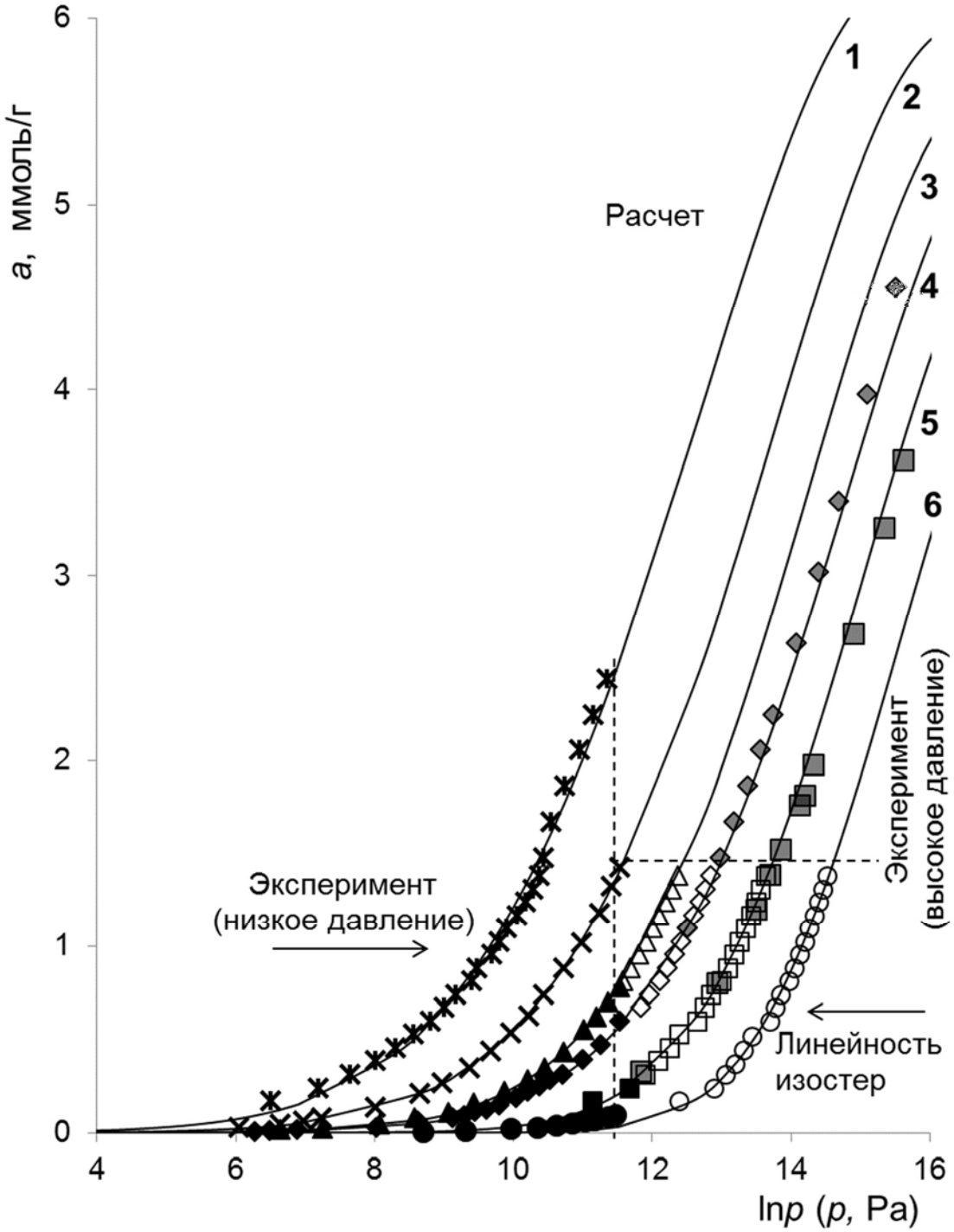


Рисунок 4.15 – Зависимость адсорбции метана CH_4 в микропорах углеродного адсорбента АР-В от давления в полулогарифмических координатах при температурах T, К: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393 К. Зачерненные символы – экспериментальные данные при давлениях до атмосферного. Темные символы – экспериментальные данные при высоких давлениях. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – расчет по (4.2) с переменными E и n. Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

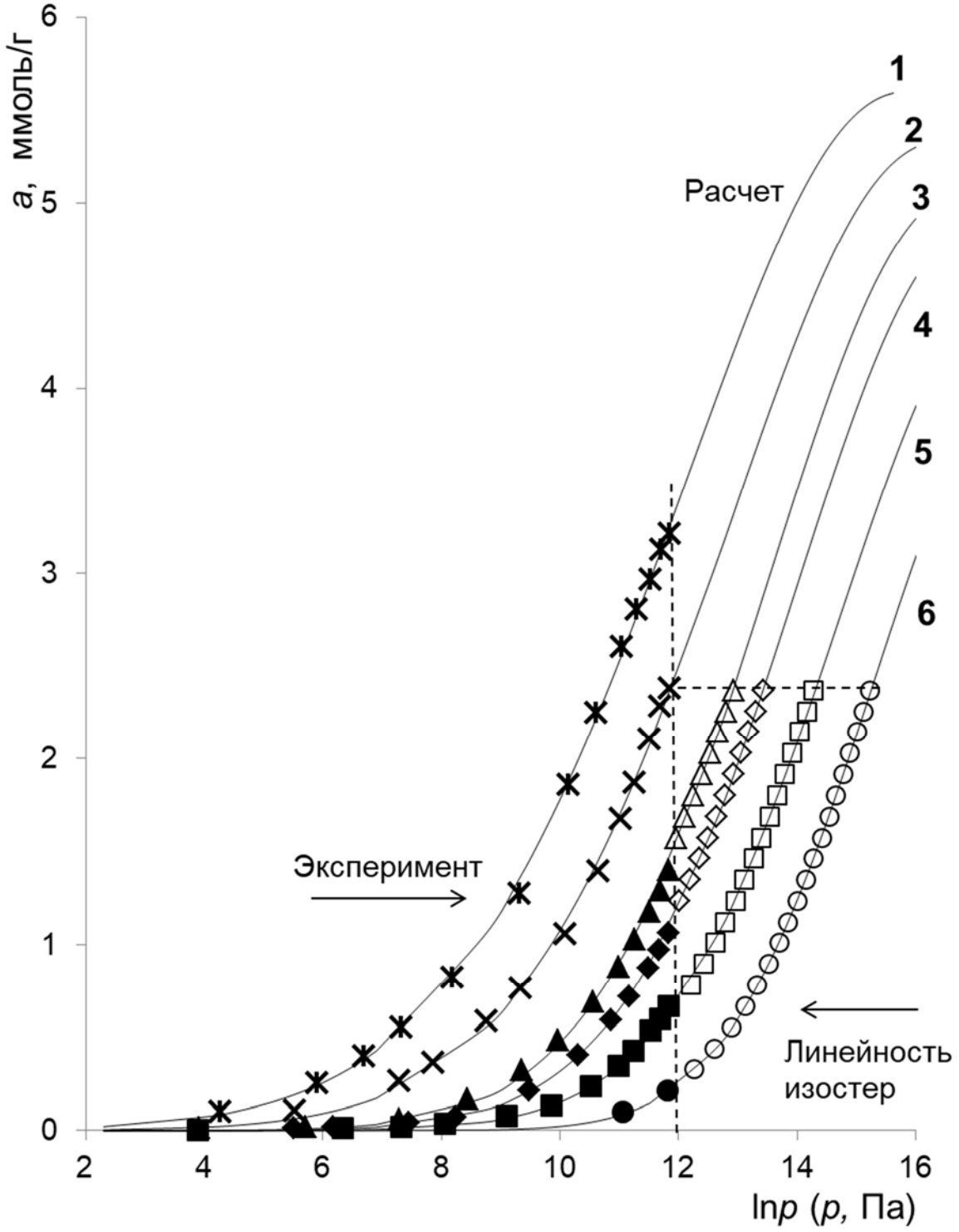


Рисунок 4.16 – Зависимость адсорбции метана CH_4 в микропорах углеродного адсорбента CarbonXerogel от давления в полулогарифмических координатах при температурах *T,* К: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393 К. Зачерненные символы – экспериментальные данные. Светлые символы – величины адсорбции определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – расчет по (4.2) с переменными *E* и *n*. Пунктирные линии разделяют области данных, полученных с использованием разных методов.

Таблица 4.3 – Значения параметра *n* уравнения Дубинина-Астахова (4.2), определенные путем аппроксимации экспериментальных данных для адсорбции метана CH_4 на МУА

Адсорбент	*n* (параметр (4.2), определенный для *T,* K)						<*n*>
	213	243	273	293	333	393	
СКТ-3	1,63	1,62	1,71	1,76	1,83	1,97	1,75
Sorbonorit-4	1,75	1,70	1,58	1,60	1,59	1,69	1,65
Sorbonorit-KB4	1,39	1,49	1,48	1,45	1,54	1,69	1,51
AP-B	1,86	1,88	1,89	1,92	2,05	2,26	1,98
CarbonXerogel	1,81	1,70	1,78	1,69	1,87	2,00	1,81

Здесь: <*n*> – усредненный параметр *n* во всем исследованном температурном интервале.

Таблица 4.4 – Значения параметра характеристической энергии адсорбции *E* уравнения Дубинина-Астахова (4.2), определенные путем аппроксимации экспериментальных данных для адсорбции метана CH_4 на МУА

Адсорбент	*E, кДж/моль* (параметр (4.2), определенный для *T,* K)						<*E*> *кДж/моль*
	213	243	273	293	333	393	
СКТ-3	7,24	7,41	8,00	8,32	9,41	11,25	8,60
Sorbonorit-4	7,79	7,80	7,97	8,22	8,86	10,26	8,48
Sorbonorit-KB4	6,11	6,47	6,76	6,98	7,82	9,35	7,25
AP-B	8,54	8,67	9,08	9,46	10,44	12,01	9,70
CarbonXerogel	7,29	7,27	7,78	7,99	9,19	11,04	8,43

Здесь: <*E*> – усредненный параметр *E* во всем исследованном температурном интервале.

По результатам описания адсорбции метана, таблицы 4.3 и 4.4, выявлено нарушение температурной инвариантности, что выражается в виде температурной зависимости параметров *n* и *E*. Температура, при которой появляется температурная зависимость энергии адсорбции метана CH_4 в области сверхкритических температур для исследуемых адсорбентов, в среднем составляет 250…270 К, что превышает критическую температуру более чем на 80 К. При более низких температурах параметр *E* для исследованных систем близок к постоянству. Похожие зависимости наблюдались и для других адсорбционных систем «метан – углеродный адсорбент» [300, 306], а также в работе [310].

Из экспериментальных изотерм абсолютной адсорбции метана рисунки 4.12–4.16, были рассчитаны изостеры адсорбции. Полученные изостеры хорошо аппроксимируются прямыми линиями во всем исследованном интервале параметров адсорбционного равновесия, включая температуры, существенно превышающие критическое значение, для всех исследованных адсорбентов, вне зависимости от наличия развитой мезопористой структуры. На рисунках 4.18–4.21 приведены изостеры адсорбции метана на углеродных адсорбентах СКТ-3, АР-В, Sorbonorit-4 и Carbon Xerogel. Отметим, что изостеры адсорбции метана на СКТ-3 и АР-В, включают результаты измерений адсорбции в области высоких давлений.

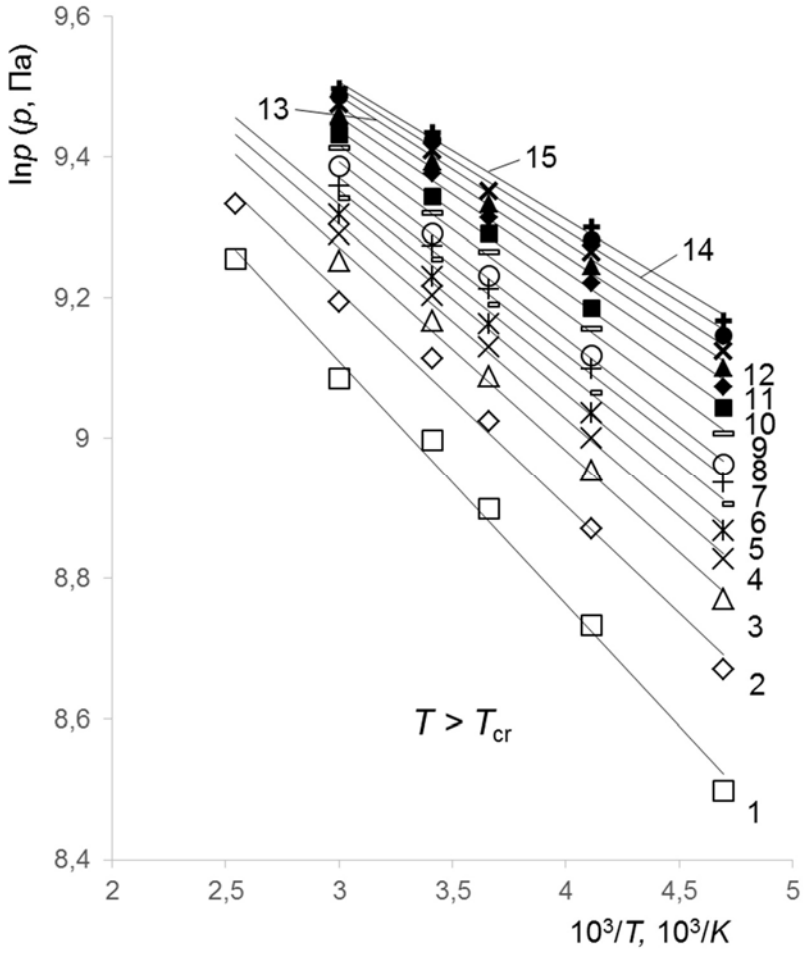


Рисунок 4.18 – Изостеры адсорбции метана CH_4 в микропористом углеродном адсорбенте СКТ-3 в интервале температур от 213 до 393 K (от 1,1 до 2,1 T/T_{cr}) при величинах адсорбции, a [ммоль/г]: кривая 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4; 5 – 0,5; 6 – 0,6; 7 – 0,7; 8 – 0,8; 9 – 1,0; 10 – 1,2; 11 – 1,4; 12 – 1,6; 13 – 1,8; 14 – 2,0; 15 – 2,2. Символы – пересчет экспериментальных данных. Линии – результаты линейной аппроксимации.

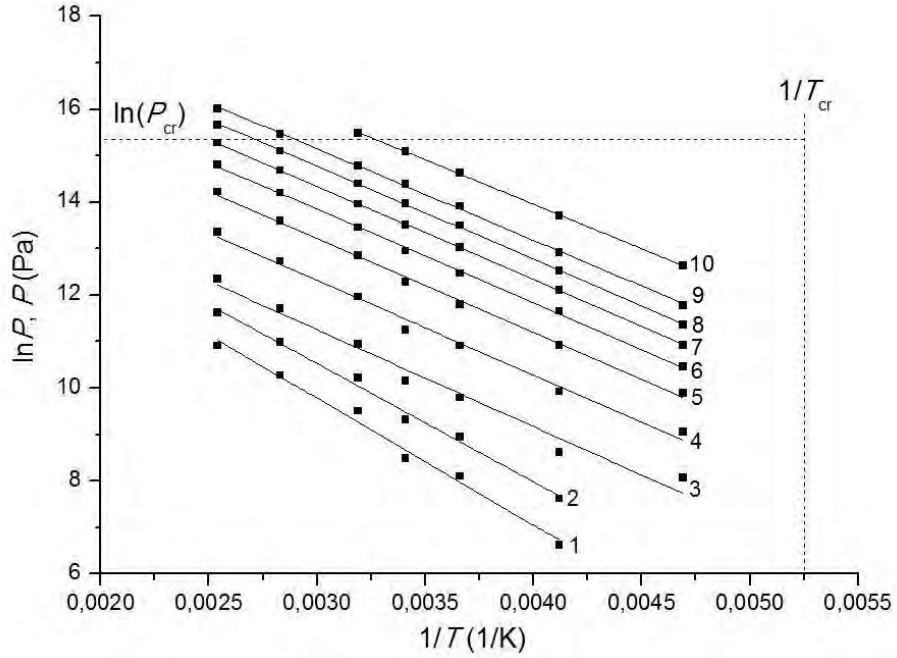


Рисунок 4.19 – Изостеры адсорбции метана CH_4 в микропористом углеродном адсорбенте АР-В в интервале температур от 213 до 393 K (от 1,1 до 2,1 T/T_{cr}) при величинах адсорбции, a [ммоль/г]: кривая 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 3,0; 8 – 4,0; 9 – 5,0; 10 – 5,4. Символы – пересчет экспериментальных данных. Линии – результаты линейной аппроксимации.

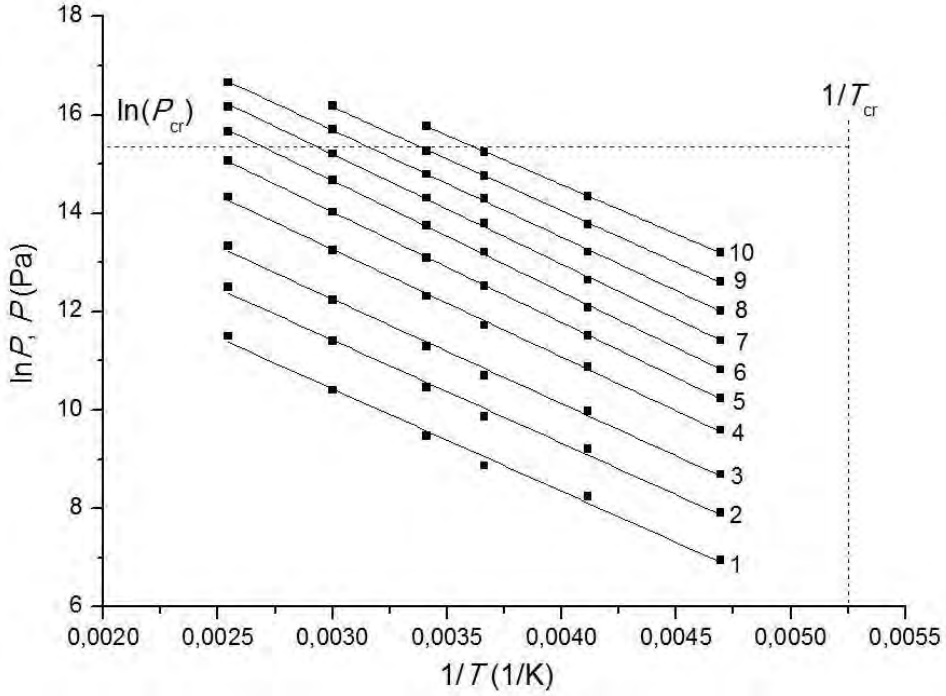


Рисунок 4.20 – Изостеры адсорбции метана CH_4 в микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 в интервале температур от 213 до 393 K (от 1,1 до 2,1 T/T_{cr}) при величинах адсорбции, a [ммоль/г]: кривая 1 – 0,5; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 3,0; 6 – 4,0; 7 – 5,0; 8 – 6,0; 9 – 7,0; 10 – 8,0. Символы – пересчет экспериментальных данных. Линии – результаты линейной аппроксимации.

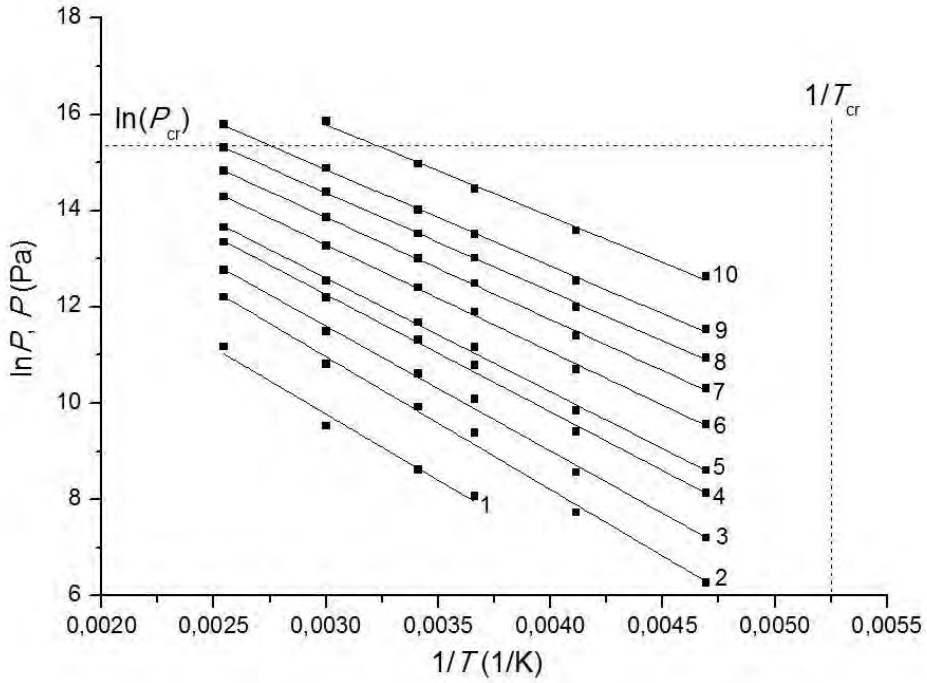


Рисунок 4.21 – Изостеры адсорбции метана CH_4 в микропористом углеродном адсорбенте Carbon Xerogel в интервале температур от 213 до 393 K (от 1,1 до 2,1 T/T_{cr}) при величинах адсорбции, a [ммоль/г]: кривая 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,8; 5 – 1,0; 6 – 1,5; 7 – 2,0; 8 – 2,5; 9 – 3,0; 10 – 4,0. Символы – пересчет экспериментальных данных. Линии – результаты линейной аппроксимации.

Как следует из рисунков 4.18–4.21, в сверхкритической области состояния адсорбтива изостеры адсорбции остаются линейными в широком температурном интервале, что совпадает с результатами множества других исследований адсорбции метана на микропористых адсорбентах, например [305–308]. Наличие развитого объема мезопор, такого как, например, у адсорбента Carbon Xerogel (объем мезопор 0,85 $см^3/г$), не оказывает влияния на свойство линейности изостер адсорбции. Это также свидетельствует о необходимости использования исключительно микропористых адсорбентов для задач аккумулирования сверхкритических газов.

4.1.2.3 Адсорбция водорода на углеродных адсорбентах

Адсорбционное хранение водорода на традиционных промышленных углеродных адсорбентах с объемом микропор до 0,5 $см^3/г$ и шириной пор от 0,9 до 1,5 нм, как правило, малоэффективно. Для таких адсорбентов при

комнатных температурах и давлениях до 3,5 МПа величина адсорбции водорода не превышает 2 вес.%, [58]. При этом заполнение микропор адсорбированным водородом не превышает 15–20 %, что обусловлено взаимодействием молекул водорода преимущественно с поверхностью адсорбента, при этом энергия адсорбции молекул водорода в микропорах мала. Следовательно, эффективность углеродных пористых материалов в качестве адсорбентов водорода может быть увеличена, за счет увеличения поверхности, за счет изменения поверхности путем введения соответствующих гетероатомов и функциональных групп, либо повышением давления аккумулирования вплоть до 20 МПа.

В связи с чем, для исследования адсорбции водорода при высоких давлениях, помимо адсорбента АУК обладающего сравнительно узкими порами с шириной ≈ 0,8 нм и развитым объемом микропор, были отобраны дополнительные углеродные адсорбенты, полученные из различного полимерного сырья, сильно развитой поверхностью и различным химическим состоянием поверхности: ПАУ-700, ФАС-3, ФАС-2008, ACS, таблица 2.1. Структурно-энергетические параметры углеродных адсорбентов определены из изотерм стандартного пара азота с помощью уравнений ТОЗМ и приведены в таблице 4.5.

Адсорбцию водорода на микропористых углеродных адсорбентах при давлении до 20 МПа измеряли объемно-гравиметрическим методом с помощью стенда высокого давления (см. раздел 2.2.2). Результаты экспериментальных измерений приведены на Рисунке 4.22.

Таблица 4.5 – Структурно-энергетические характеристики МУА.

Адсорбент	W_0, см^3/г	E_0, кДж/моль	x_0, нм	$S_{БЭТ,}$ м^2/г
ПАУ-700	0,46	29,3	0,80	1020
ФАС-3	0,71	18,0	1,34	1830
ФАС-2008	0,96	14,0	1,70	2020
ACS	2,00	17,0	1,42	2760

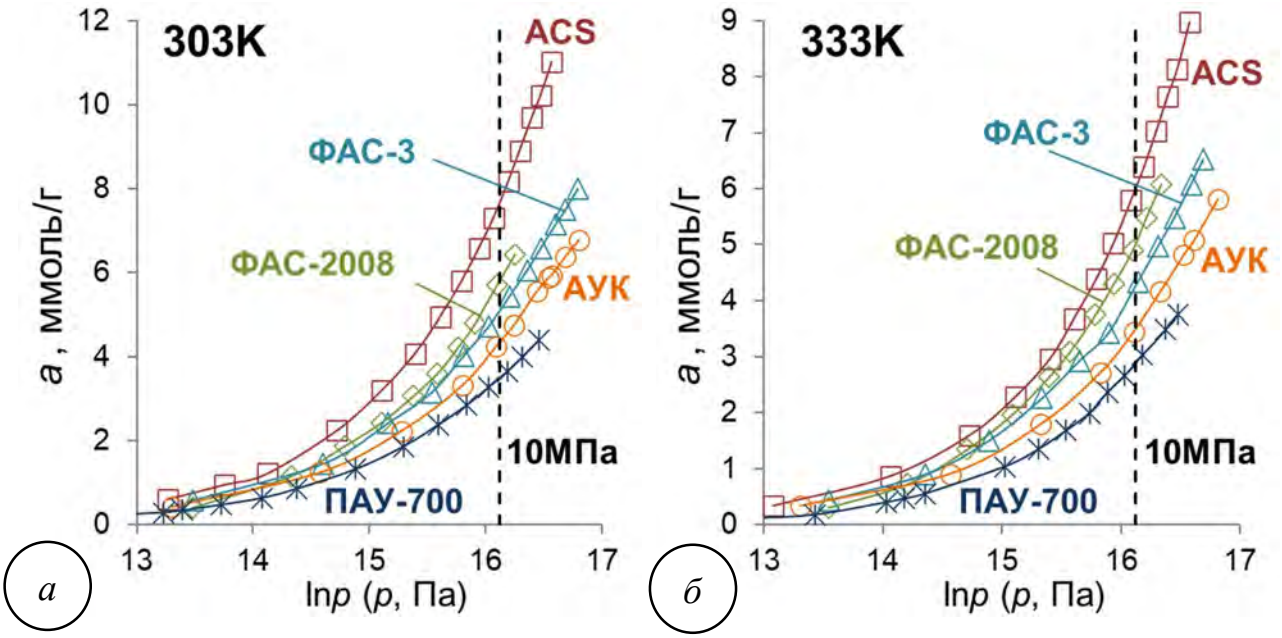


Рисунок 4.22 – Изотермы адсорбции водорода при температурах 303 К (*а*) и 333 К (*б*) на адсорбентах: ACS, ФАС-2008, ФАС-3, АУК, ПАУ-700.

Из экспериментальных результатов, представленных на рисунке 4.22, следует, что адсорбция водорода увеличивается с ростом давления водорода. При 10 МПа адсорбция водорода достигает малых и средних заполнений и имеет тенденцию к росту. Адсорбенты с большим удельным объемом микропор и большей удельной поверхностью характеризуются большей адсорбционной ёмкостью.

Тем не менее, несмотря на значительный объем микропор и развитую удельную поверхность, микропористые углеродные адсорбенты оказываются неэффективными для аккумулирования водорода при температурах, близких к комнатным, ввиду значительной удаленности температуры эксперимента от критической температуры адсорбтива – до T_{cr}+300. Для увеличения адсорбционной емкости систем хранения водорода с углеродными адсорбентами необходимо, либо разрабатывать и использовать адсорбенты с ультрамикропорами соответствующими 2–3 кинетическим диаметрам молекулы водорода, см. раздел 4.2, либо существенно понизить температуру аккумулирования. Принимая во внимание полученные результаты, было принято решение не изучать деформацию углеродных адсорбентов,

стимулированную адсорбцией водорода, в связи с малыми величинами адсорбции и, соответственно, ожидаемо малыми деформационными эффектами.

4.1.2.4 Адсорбция газов на МУА с узким распределением пор по размерам

Для установления общих закономерностей адсорбции газов в широкой области давлений и температур в микропорах, помимо комплекса исследований энергетически важных газов выполнено исследование адсорбции ряда технически важных газов – продуктов разделения воздуха: азота, кислорода, ксенона и криптона на МУА АУК с наиболее узкими микропорами шириной около 0,8 нм, таблица 3.5, т. е. наибольшей характеристической энергией адсорбции, и узким распределением микропор по размерам. Измерения были выполнены в широком интервале температур от 177,7 до 393 K и давлений до 60 бар. В качестве объекта исследования был выбран МУА АУК, имеющей узкое распределение пор по размерам, и однородный химический состав [73, 227], см. раздел 2.1.1. Такой выбор адсорбента позволяет исследовать адсорбционные эффекты именно для определенного размера и формы микропор, что, в свою очередь, имеет определяющее значение для установления общих закономерностей адсорбции. Подобный выбор адсорбционных систем позволяет, с одной стороны, дать ответы на вопросы исследования общих закономерностей адсорбции в до- и сверхкритических интервалах состояния адсорбируемых газов, с другой стороны, разработать прогнозные модели для построения адсорбционных процессов получения высокочистых газов – компонентов воздуха. Результаты измерений адсорбции газов представлены в полулогарифмических координатах на рисунках 4.23–4.26. Здесь же представлено описание по (4.2).

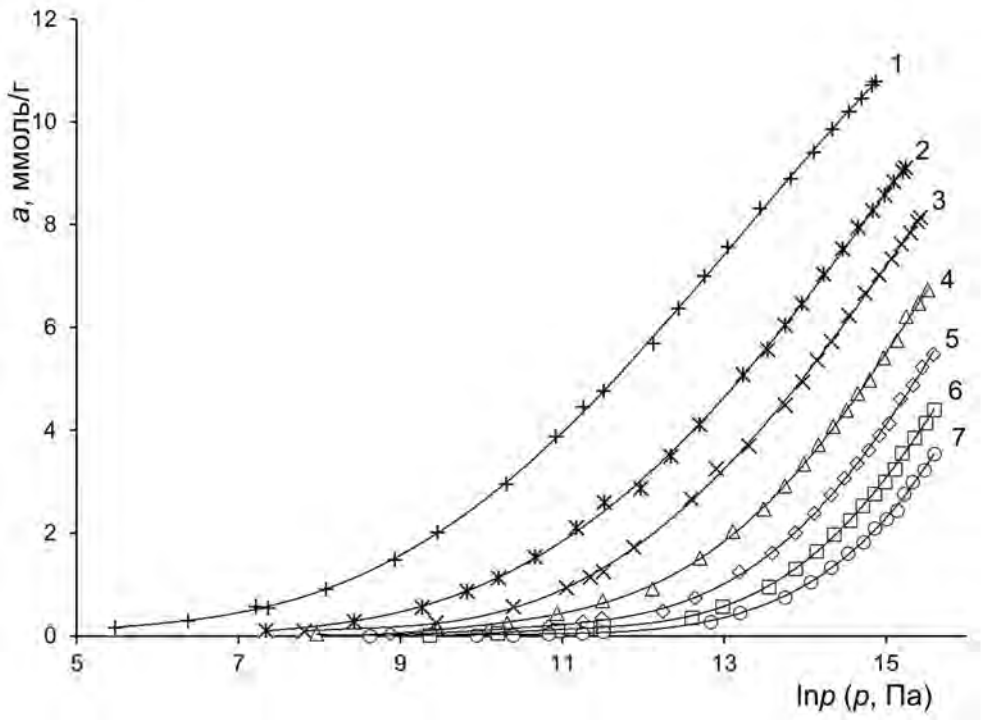


Рисунок 4.23 – Зависимость адсорбции азота N_2 в микропорах углеродного адсорбента АУК от давления в полулогарифмических координатах при температурах *T,* К: 1 – 177,7; 2 – 216,2; 3 – 243,3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393 К. Символы – экспериментальные данные. Сплошные линии – расчет по (4.2).

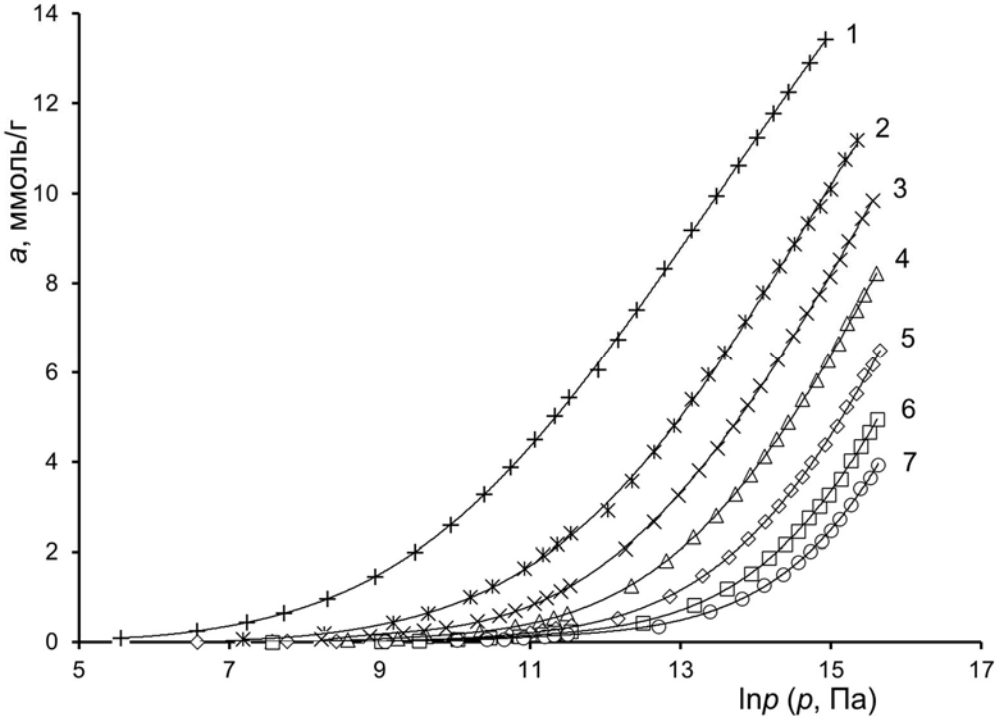


Рисунок 4.24 – Зависимость адсорбции кислорода O_2 в микропорах углеродного адсорбента АУК от давления в полулогарифмических координатах при температурах *T,* К: 1 – 177,7; 2 – 216,2; 3 – 243,3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393 К. Символы – экспериментальные данные. Сплошные линии – расчет по (4.2).

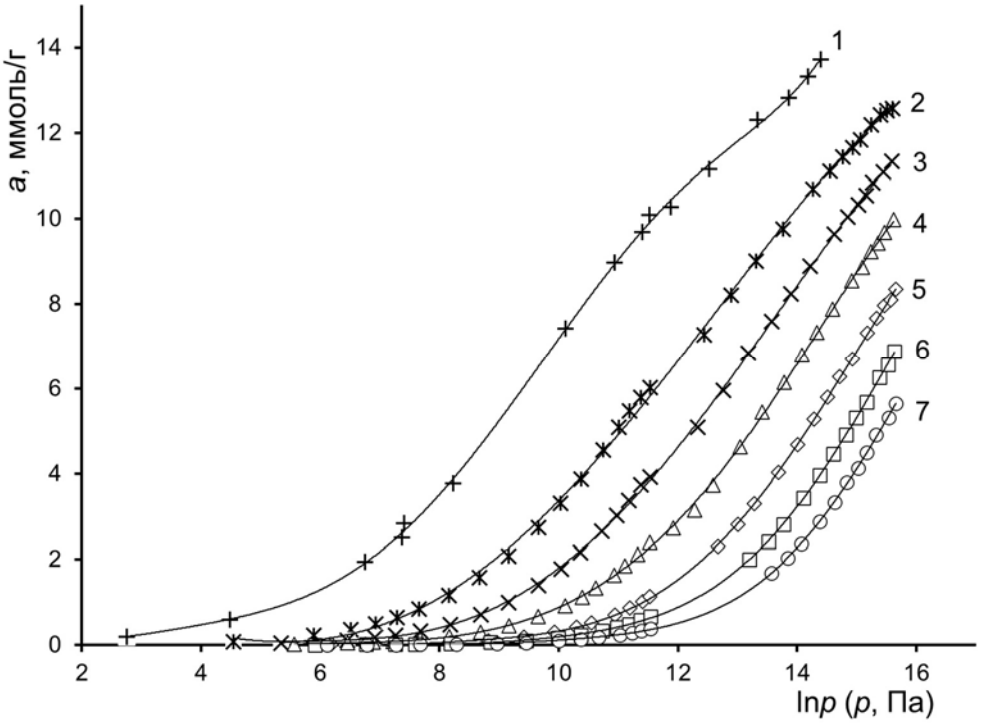


Рисунок 4.25 – Зависимость адсорбции криптона Kr в микропорах углеродного адсорбента АУК от давления в полулогарифмических координатах при температурах *T,* К: 1 – 177,7; 2 – 216,2; 3 – 243,3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393 К. Символы – экспериментальные данные. Сплошные линии – расчет по (4.2).

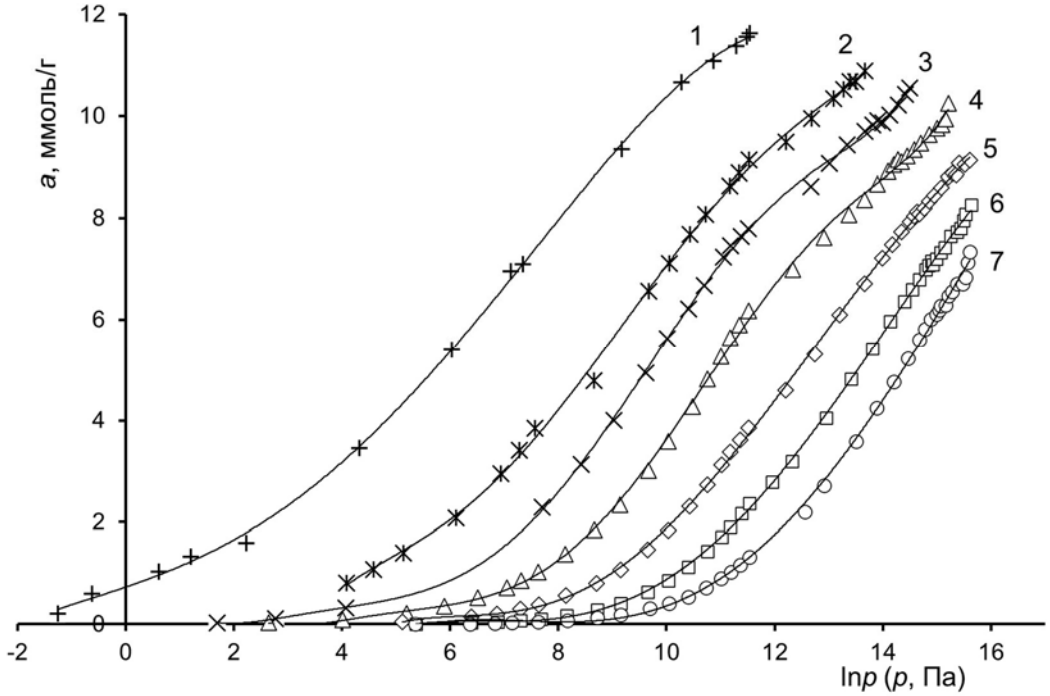


Рисунок 4.26 – Зависимость адсорбции ксенона Xe в микропорах углеродного адсорбента АУК от давления в полулогарифмических координатах при температурах *T,* К: 1 – 177,7; 2 – 216,2; 3 – 243,3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393 К. Символы – экспериментальные данные. Сплошные линии – расчет по (4.2).

Как следует из рисунков 4.23–4.26, изотермы адсорбции исследованных газов на АУК имеют схожую *s*-образную форму и практически симбатно смещаются в область высоких давлений с увеличением температуры, что совпадает с характером изотерм адсорбции диоксида углерода и метана как на АУК, так и на других микропористых адсорбентах. Для адсорбции ксенона и криптона часть изотерм относится к докритической области состояния адсорбтива. Однако, как и для адсорбции диоксида углерода, на изотермах адсорбции в области до- и сверхкритического состояния адсорбтива отсутствуют видимые изменения в характере изотерм.

Расчет изостер адсорбции исследуемых газов, рисунки 4.27–4.30 показал, что, как и в случае метана и диоксида углерода, полученные изостеры хорошо аппроксимируются прямыми линиями во всем исследованном интервале параметров адсорбционного равновесия, включая до- и сверхкритический интервал температур.

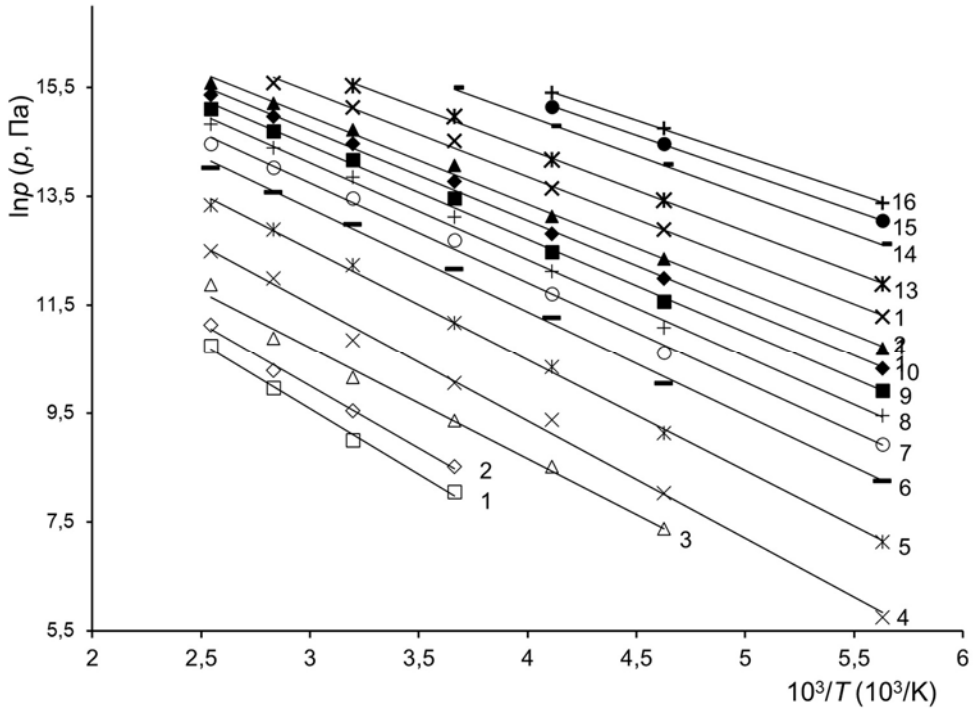


Рисунок 4.27 – Изостеры адсорбции азота N_2 на микропористом углеродном адсорбенте АУК в интервале температур от 177,7 до 393 K при величинах адсорбции, *a* [ммоль/г]: 1 – 0,04; 2 – 0,06; 3 – 0,11; 4 - 0,2; 5 – 0,5; 6 – 1,0; 7 – 1,5; 8 – 2,0; 9 – 2,5; 10 – 3,0; 11 – 3,5; 12 – 4,4; 13 – 5,4; 14 – 6,7; 15 – 7,5; 16 – 8,1.

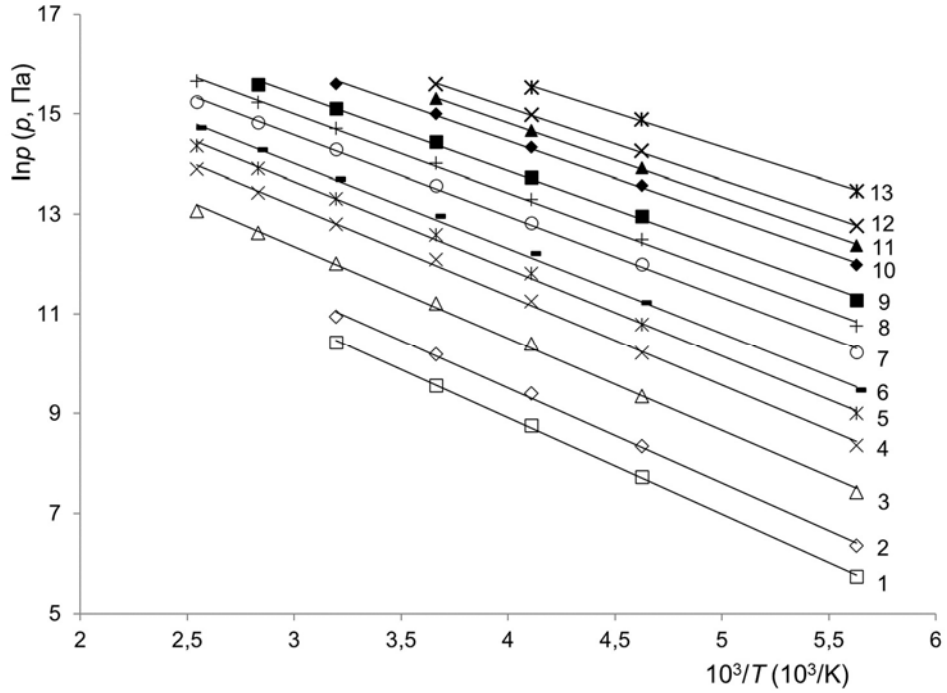


Рисунок 4.28 – Изостеры адсорбции кислорода O_2 на микропористом углеродном адсорбенте АУК в интервале температур от 177,7 до 393 K при величинах адсорбции, a [ммоль/г]: 1 – 0,11; 2 – 0,2; 3 - 0,5; 4 - 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 3,0; 8 – 3,9; 9 – 4,9; 10 – 6,4; 11 – 7,3; 12 – 8,2; 13 – 9,8; 14 – 11,1.

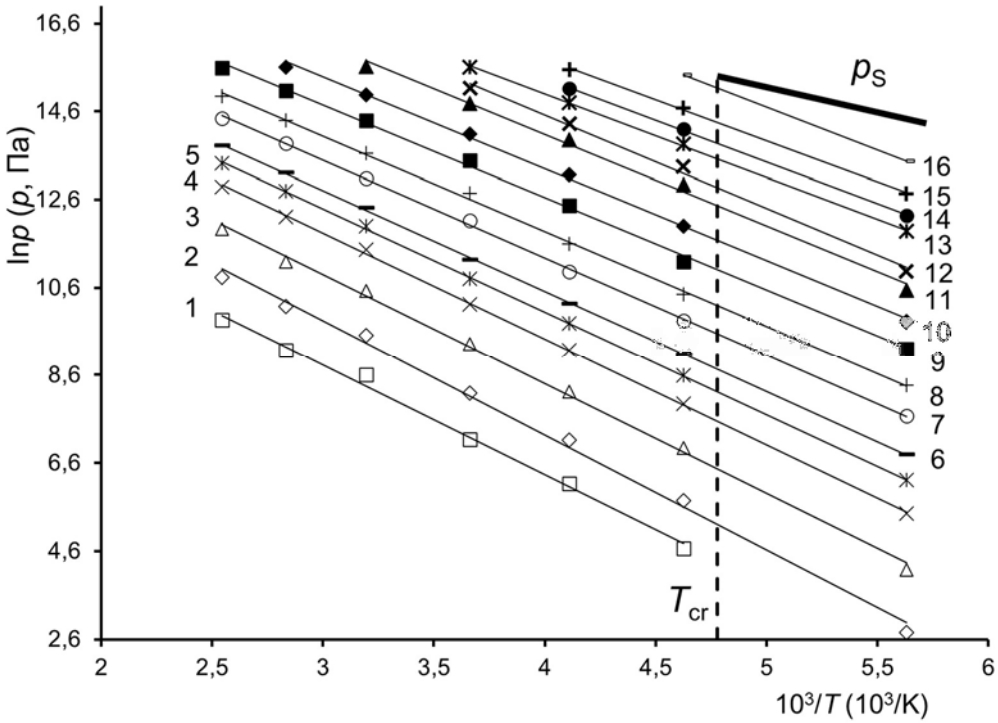


Рисунок 4.29 – Изостеры адсорбции криптона Kr на микропористом углеродном адсорбенте АУК в интервале температур от 177,7 до 393 K при величинах адсорбции, a [ммоль/г]: 1 – 0,08; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 3,0; 8 – 4,0; 9 – 5,5; 10 – 6,8; 11 – 8,3; 12 – 9,0; 13 – 9,9; 14 – 10,5; 15 – 11,3; 16 – 12,4. Пунктиром обозначена критическая температура T_{cr}. Утолщенная линия – линия давления насыщенного пара криптона p_S.

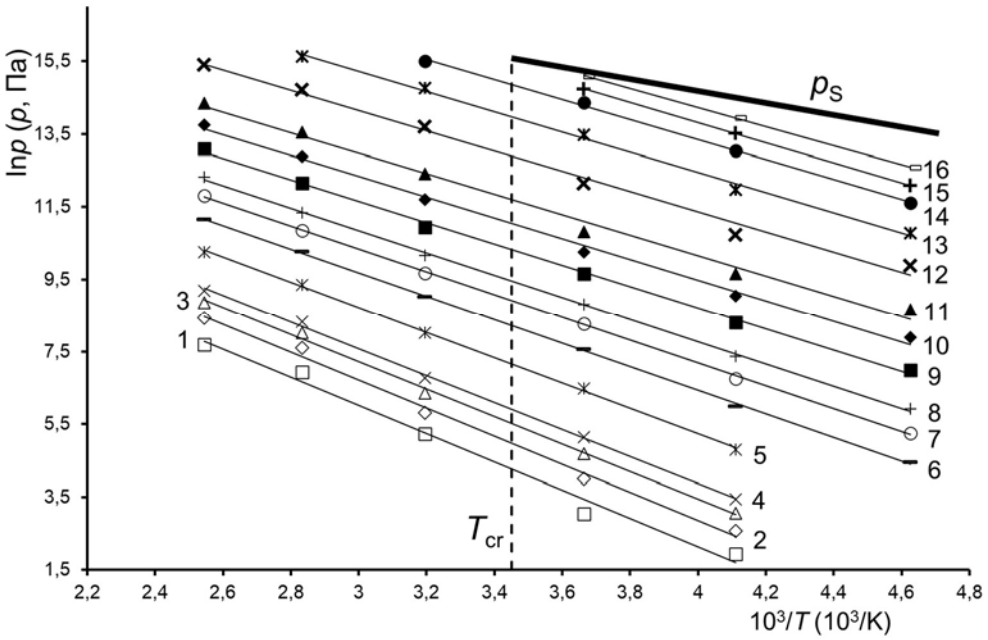


Рисунок 4.30 – Изостеры адсорбции ксенона Xe на микропористом углеродном адсорбенте АУК в интервале температур от 177,7 до 393 K при величинах адсорбции, a [ммоль/г]: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 - 0,2; 5 – 0,5; 6 – 1,0; 7 – 1,5; 8 – 2,0; 9 – 3,0; 10 – 4,0; 11 – 5,0; 12 – 6,8; 13 – 8,2; 14 – 9,1; 15 – 9,5; 16 – 9,9. Пунктиром обозначена критическая температура T_{cr}. Утолщенная линия – линия давления насыщенного пара ксенона p_S.

Для изостер адсорбции ксенона и криптона на адсорбенте АУК при переходе из области докритического состояния адсорбтива в сверхкритическую область также отсутствовали видимые изменения зависимостей, характерные для изменения фазового состояния свободного вещества, что подтверждает общее свойство для всех адсорбатов – особое нанодиспергированное состояние вещества в микропорах.

4.2 Общие закономерности адсорбции газов в углеродных адсорбентах

Адсорбционные процессы хранения и разделения газов с использованием механизма физической адсорбции имеют преимущество в высокой скорости адсорбции и десорбции при сравнительно невысоких затратах энергии, по сравнению с другими способами концентрирования, например, хемосорбцией, абсорбцией или сжижением. Однако для решения

указанных задач необходимо подобрать оптимальные адсорбенты, обладающие достаточной адсорбционной способностью для целевого газа при соответствующей температуре. Выбор или разработка эффективных микропористых адсорбентов является сложной задачей, требующей проведения множества экспериментальных и модельных исследований. Исследования осложняются тем, что микропористые углеродные адсорбенты, как правило, содержат значительные объемы микро, мезо и макропор, что приводит также к необходимости учета адсорбционных эффектов, характерных для каждого типа пор в докритической области состояния адсорбтива. На рисунках 4.5 – 4.7 на примере адсорбции диоксида углерода в докритической области состояния адсорбтива по уравнению (4.1) определены величины адсорбции, характерные для каждого типа пор, и получены суммарные изотермы адсорбции для исследованных МУА. Результаты сравнения адсорбционной способности исследованных МУА по диоксиду углерода при 293 K, представлено на рисунке 4.31 (*а*).

При переходе в область сверхкритического состояния адсорбтива физическая адсорбция происходит преимущественно в микропорах, что также подтверждают результаты исследований, рисунки 4.12–4.16, 4.31 (*б*). Для сверхкритических газов адсорбция обусловлена глубиной потенциального минимума межмолекулярного взаимодействия. С ростом ширины поры этот потенциал резко снижается, поэтому вклад мезо- и макропор с шириной более 2 нм в общую адсорбцию минимален и сводится к образованию монослоя.

Очевидно, что адсорбенты АУК, Sorbonorit-4, и СКТ-3 демонстрируют наибольшую адсорбционную активность в сравнимых термодинамических условиях. В области высоких заполнений на изотермах для адсорбентов, содержащих значимый объем мезопор СКТ-3, АР-В и CarbonXerogel при адсорбции диоксида углерода наблюдается петля капиллярно-конденсационного гистерезиса. Отдельно следует отметить особенности изотермы адсорбции/десорбции на CarbonXerogel. Гистерезис наблюдается в

области максимальных заполнений, при этом адсорбционная и десорбционная ветви близки, что обусловлено особенностями мезопористой структуры данного адсорбента: объем мезопор (0,85 $см^3/г$) превышает более, чем в три раза, объем микропор (0,25 $см^3/г$), а максимум на распределении мезопор по размерам соответствует d = 47 нм, см. рисунок 4.1, что близко к верхней границе мезопор [17]. Аналогичный характер адсорбции CO_2 на углеродных ксерогелях был обнаружен ранее в [309].

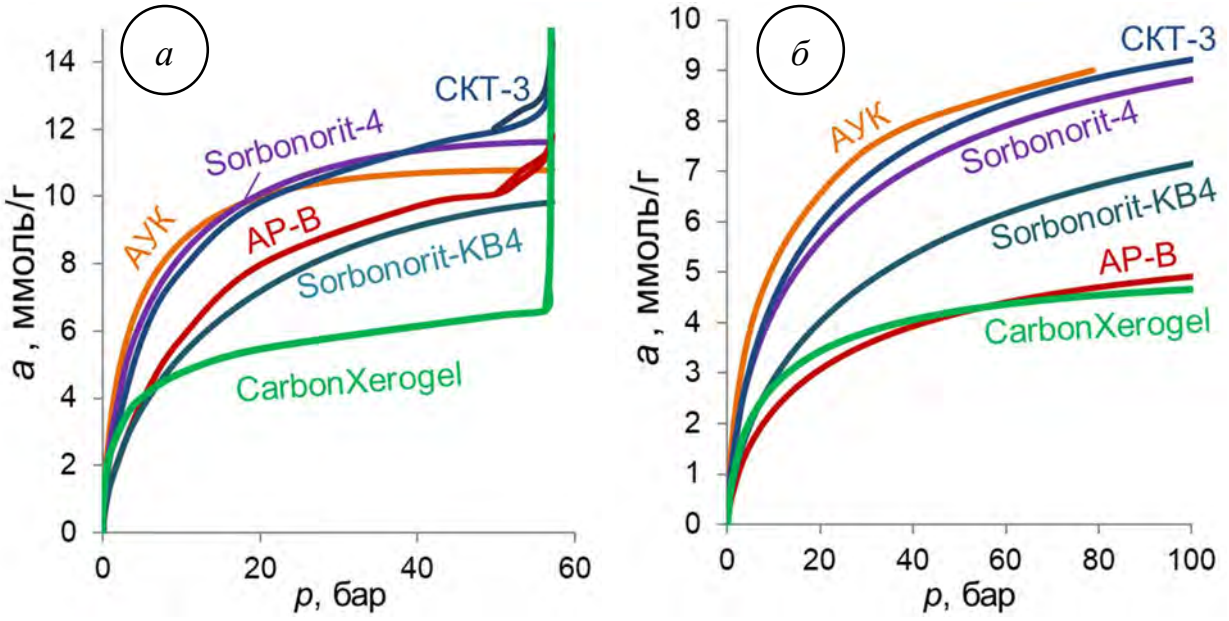


Рисунок 4.31 – Адсорбция (*а*) диоксида углерода и (*б*) метана на исследуемых углеродных адсорбентах от давления при температуре 293 К.

Сравнение результатов измерения адсорбции метана на исследуемых углеродных адсорбентах, рисунок 4.31 (*б*), так же как и для диоксида углерода проявило, что адсорбенты АУК, Sorbonorit-4, и СКТ-3 обладают наибольшей адсорбционной активностью в сходных термодинамических условиях. Незначительные различия в соотношении величин адсорбции диоксида углерода и метана для указанных адсорбентов в области высоких заполнений, рисунок 4.31, связаны с вкладом адсорбции в широких микропорах. Как отмечалось выше, для диоксида углерода, находящегося в газовой фазе при температуре 293 К в докритическом состоянии, вклад в адсорбцию в мезо и макропорах превышает аналогичный вклад для адсорбции метана,

находящегося в сверхкритическом состоянии. Наиболее характерно это отражается на изотермах АУК, который представлен преимущественно микропорами с шириной 0,8 нм и для которого в одинаковых термодинамических условиях среди конкурирующих адсорбентов АУК, Sorbonorit-4, и СКТ-3 при давлениях 3–5 МПа наблюдается наибольшая адсорбция метана, и наименьшая для диоксида углерода, что связано с отсутствием заметного объема мезо и макропор у АУК.

Ввиду того, что для процессов аккумулирования важно добиться заполнения максимального количества газа в заданных термодинамических условиях, был выполнен расчет максимальной величины адсорбции в микропорах по уравнениям ТОЗМ 4.2 – 4.9, что в свою очередь позволило перейти от адсорбции в микропорах к величинам заполнения микропор. Сравнение адсорбционной способности исследованных углеродных адсорбентов по диоксиду углерода при 293 K, представлено на рисунке 4.32.

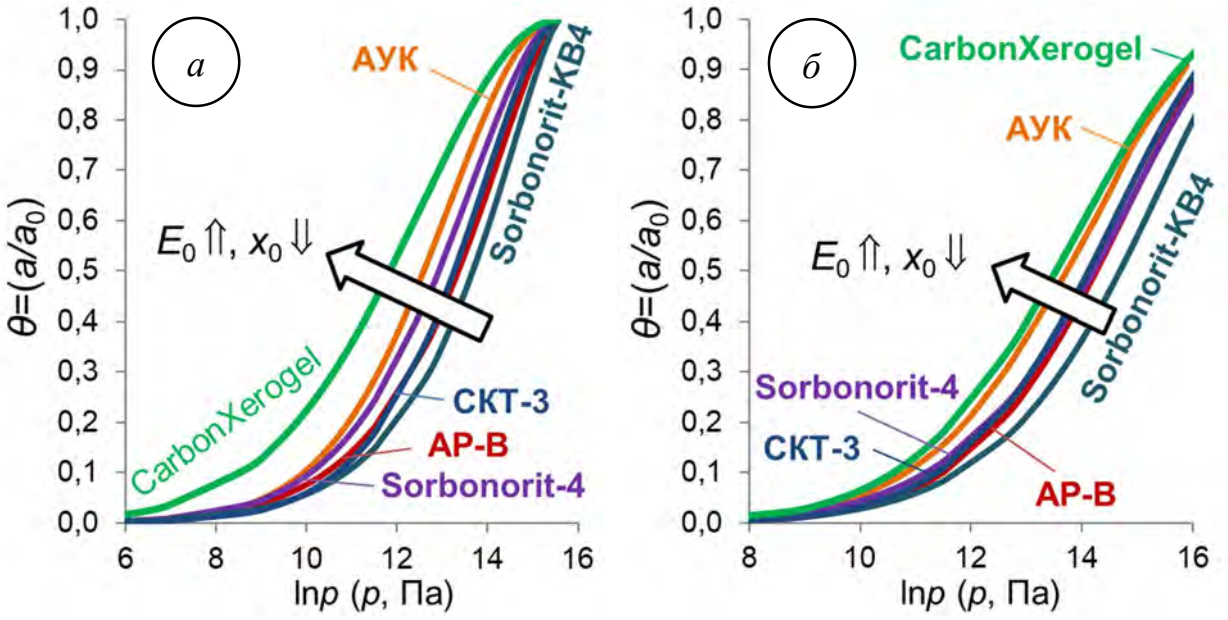


Рисунок 4.32 – Зависимость заполнения микропор $\theta=(a/a_0)$ от давления (*а*) диоксида углерода и (*б*) метана в полулогарифмических координатах при температуре 293 K.

При одинаковых давлениях заполнение микропор адсорбента будет тем выше, чем уже поры и, соответственно, выше характеристическая энергия адсорбции. При этом, за исключением CarbonXerogel, для всех исследованных

адсорбентов в области средних и высоких заполнений микропор влияние характеристической энергии адсорбции на величину заполнения микропор более выражено. В то же время химия поверхности может также оказывать влияние на достижение более высоких величин адсорбции преимущественно в области малых заполнений, что проявляется на примере повышенной адсорбционной активности диоксида углерода на CarbonXerogel, имеющего по данным КР-спектроскопии наиболее дефектную структуру и минимальные размеры домена среди исследуемых МУА, см. раздел 3.1.1.

При рассмотрении адсорбции газов в микропорах в абсолютных величинах рисунок 4.33, в области высоких давлений, при которых адсорбция соответствует средним и высоким заполнениям микропор, в первом приближении, адсорбция будет пропорциональна объему микропор, вне зависимости от фазового состояния адсорбтива.

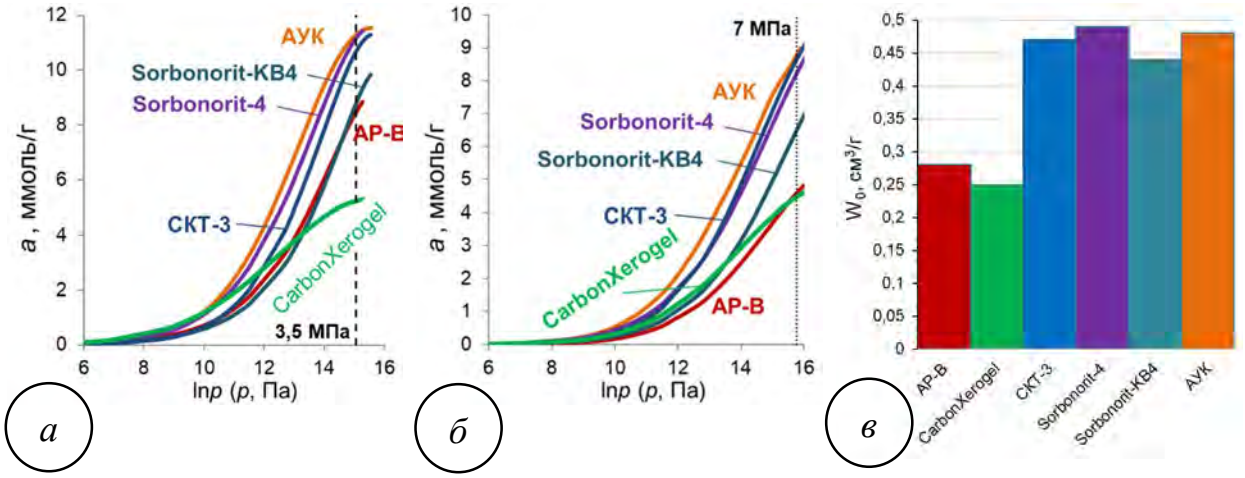


Рисунок 4.33 – Зависимость адсорбции *a* от давления *p* (Па) (*а*) диоксида углерода и (*б*) метана на исследуемых МУА в полулогарифмических координатах. Пунктиром указано давление равное 3,5 МПа. (*в*) Гистограмма объемов микропор исследуемых МУА.

Отдельно следует рассмотреть адсорбент АР-В, для которого адсорбция диоксида углерода непропорциональна высока относительно объема микропор и в то же время пропорциональна при адсорбции метана. Это связано с особенностью пористой структуры АР-В, а именно с наличием около 0,1 $см^3/г$ пор с шириной 2,4 нм, которые по классификации М. М. Дубинина

можно отнести к микропорам [17], а по классификации IUPAC [16] к микропорам переходного типа I(b). Для данного типа пор не характерна капиллярная конденсация, однако, и высокой плотности упаковки молекул, характерной для узких микропор (ниже 1,2 нм) уже не удается достичь [20]. Характерно, что по количеству адсорбированного диоксида углерода адсорбент АР-В достигает Sorbonorit-KB4, микропористая структура которого также представлена сравнительно широкими (для сорбции газов) микропорами 1,34 нм. При давлениях до 1 МПа ($\ln p$ = 13,8) АР-В достигает несколько больших величин адсорбции по сравнению с Sorbonorit-KB4 за счет наличия значительного объема более узких микропор, рисунок 4.33 (*а*). Однако с повышением давления адсорбция диоксида углерода на Sorbonorit-KB4 становится выше, чем на АР-В за счет большего объема микропор.

Сравнение результатов эксперимента показало, что для достижения максимальных величин аккумулирования газов в заданных термодинамических условиях необходимо подбирать МУА с оптимальной характеристической энергией адсорбции (шириной микропор) при максимально возможном для такого типа материала объеме микропор.

Особый интерес представляет исследование адсорбции квантовых газов, таких как например водород, из-за удаленности термодинамических условий проведения эксперимента (303 и 333 K) от критической температуры водорода 32,98 K, см. раздел 2.1.2, до +300 K, что определяет особенность механизмов адсорбции водорода на МУА. Если рассматривать изотерму в относительных координатах $\theta = a/a_0 = f\,(p/p_S)$, то согласно (4.16), в первом приближении, принимая возможность неограниченной экстраполяции в область высоких температур, стандартное давление, соответствующее давлению насыщения в докритических условиях, при температуре 333 K будет составлять для водорода около 41,5 МПа [236]. Тогда давление эксперимента в 10 и 20 МПа будут эквивалентны относительному давлению в 0,24 и 0,48 p/p_S, а адсорбция соответственно области малых и средних заполнений, рисунок 4.22. При этом

при давлении хранения водорода в 10 МПа, ввиду нахождения в области средней степени заполнения микропор адсорбция в первую очередь будет пропорциональна удельной поверхности пор, рисунок 4.34.

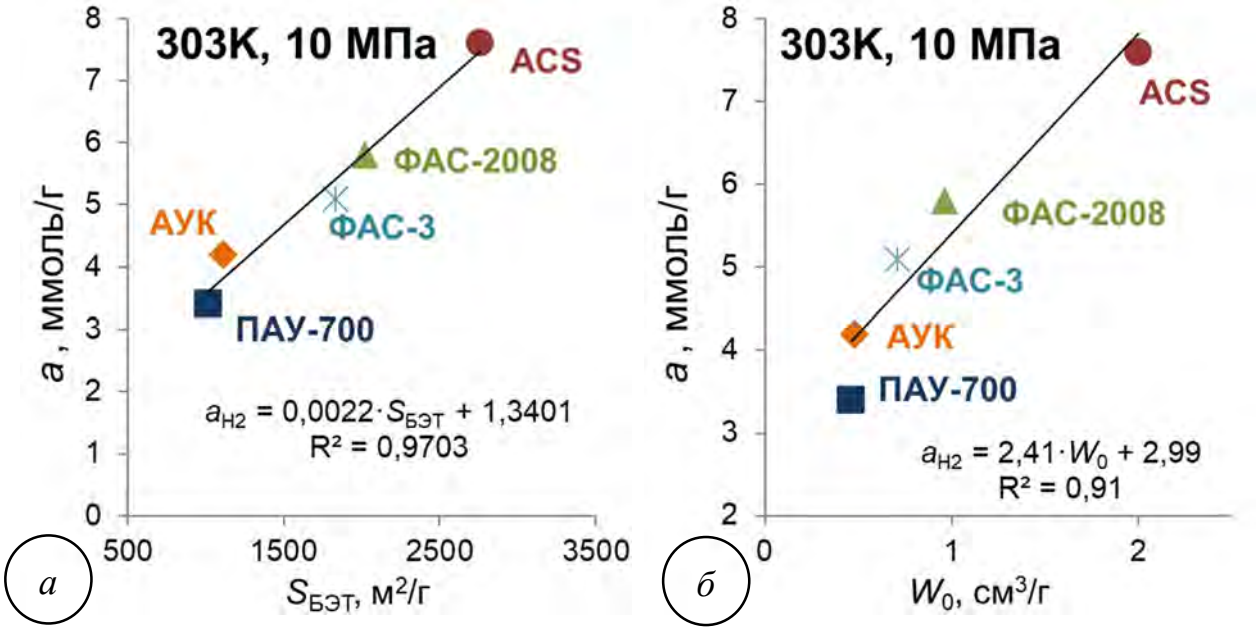


Рисунок 4.34 – Зависимость адсорбции *a* водорода при 303 K и 10 МПа от (*а*) удельной поверхности по БЭТ $S_{БЭТ}$ и (*б*) удельного объема микропор W_0.

Полученную линейную зависимость адсорбции водорода при 303 K и 10 МПа от удельной поверхности по БЭТ (4.18) можно использовать для качественной, сравнительной оценки адсорбционной способности МУА к адсорбции водорода при 10 МПа и 303 K используя для сравнения лишь параметр $S_{БЭТ.}$

$$a_{(H2:\ 303K,\ 10МПа)} = 2{,}2\cdot10^{-3}\,S_{БЭТ} + 1{,}34 \qquad (4.18)$$

Наличие линейной зависимости между адсорбцией водорода и удельной поверхностью по БЭТ может указывать на монослойный механизм адсорбции водорода на поверхности микропор МУА в рассматриваемых термодинамических условиях. При этом как следует из рисунка 4.34 (*б*) адсорбция также коррелирует с величиной удельного объема микропор, и с повышением давления, эта корреляция будет более выражена, ввиду перехода к механизму объемного заполнения микропор.

Таким образом оптимальными для аккумулирования сверхкритических газов выступают МУА с максимально развитым объемом микропор и

шириной микропор наиболее подходящей для адсорбции соответствующего газа. Для определения оптимальных ширин микропор МУА для адсорбции сверхкритических газов может быть использован потенциал межмолекулярного взаимодействия Стила 10-4-3 (4.19) [311] позволяющий рассчитывать потенциальную энергию молекул газов, адсорбированных в модельных щелевидных микропорах с полушириной w [нм].

$$\Phi(z,w) = \frac{5}{3}\Phi_0\left(\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}{}^{10}}{(w+z)^{10}} + \frac{\sigma_{sf}{}^{10}}{(w-z)^{10}}\right) - \left(\frac{\sigma_{sf}{}^{4}}{(w+z)^{4}} + \frac{\sigma_{sf}{}^{4}}{(w-z)^{4}}\right)\right) - \left(\frac{\sigma_{sf}{}^{4}}{3\Delta(0{,}61\Delta + w + z)^{3}} + \frac{\sigma_{sf}{}^{4}}{3\Delta(0{,}61\Delta + w - z)^{3}}\right)\right) \qquad (4.19)$$

где z [нм] – расстояние между центром поры и адсорбированной молекулой; $\Phi_0 = (6/5)\pi\rho_s\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}{}^2\Delta$ – минимальная энергия взаимодействия между молекулой газа и поверхностью адсорбента, в рассматриваемом примере слоем графена; ρ_s [нм$^{-3}$] – количество атомов в единице объема каркаса адсорбента, для графита 114 нм$^{-3}$; Δ [нм] – расстояние между слоями в каркасе адсорбента, для графита 0,335 нм. ε_{sf}, σ_{sf} – перекрёстные параметры взаимодействия потенциала Леннарда-Джонса для адсорбированной молекулы и поверхности адсорбента: глубина потенциальной ямы и расстояние между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента при которой $\Phi_0 = 0$, соответственно. Подстрочные символы: s – относится к твердому телу, графеновым стенкам микропор углеродного адсорбента; f – относится к адсорбируемому веществу.

Перекрёстные параметры взаимодействия рассчитываются в соответствии с правилом Лоренцо-Бертло [20] (4.20)

$$\varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_{ss}\cdot\varepsilon_{ff}}\,, \qquad \sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2} \qquad (4.20)$$

Параметры межмолекулярного взаимодействия, используемые для расчетов, в настоящей работе приведены в таблице 4.6.

Параметры взаимодействия атомов углерода в решетке графита были приняты равными σ_{CC} = 0,34 нм и ε_{CC}/k_b = 28,0 K в соответствии с [20].

Таблица 4.6 – Параметры взаимодействия уравнения Леннарда-Джонса исследуемых газов

Адсорбат	σ, нм	ε/k_b, K	Ссылка
CO_2	0,4/0,33	190	[312]
CH_4	0,382	137	[312]
H_2	0,258	38	[312]
N_2	0,368	91,5	[312]
O_2	0,382	113	[312]
Ne	0,2755	42	[313]
Ar	0,335	141,5	[313]
Kr	0,3571	197,8	[313]
Xe	0,3885	274	[313]

Результаты определения потенциальной энергии Φ/Φ_0 адсорбции метана в щелевидных микропорах графита в зависимости от расположения молекулы относительно центра z/σ и полуширины микропоры w/σ, а также изменение потенциальной энергии адсорбции исследуемых газов в щелевидных микропорах разной ширины приведены на рисунке 4.35. Изменение потенциальной энергии от ширины поры на рисунке 4.35 (*а*) приведено в удельных безразмерных величинах.

Расчет по (4.19) показал, что перекрытие потенциальных полей противоположных стенок микропор, образованных слоями графита, начинается при соотношении полуширины микропоры к размерному параметру Леннарда-Джонса меньше трех $w/\sigma < 3$. В этом случае на профиле потенциала взаимодействия рисунок 4.35, начинает развиваться двойной минимум вблизи противоположных стенок поры. Усиление минимума потенциала взаимодействия начинается при $w/\sigma < 2$, а двойной минимум сменяется одиночным минимумом в поре при $w/\sigma < \sim 1{,}2$, то есть молекула переходит к адсорбции в центе поры. Потенциал достигает отрицательного минимума в центре поры при $w/\sigma = 1$. Его величина при этом примерно в два раза больше, чем в более широких порах при $w/\sigma > 2$.

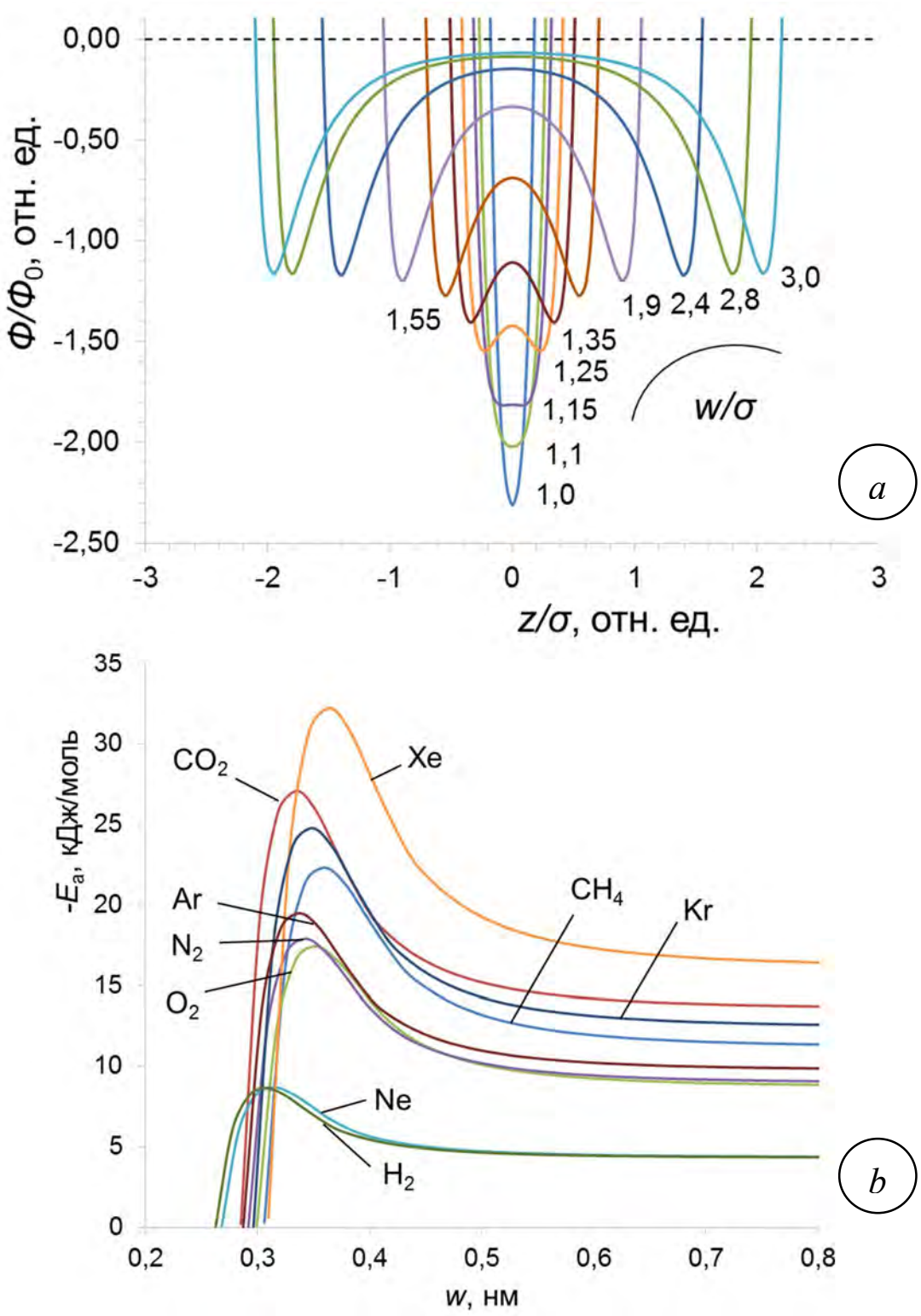


Рисунок 4.35 – Энергия адсорбции в щелевидных микропорах. (*a*) Профиль потенциала Φ/Φ_0 для метана в щелевидной поре, образованной слоями графенов в зависимости от нахождения молекулы относительно центра микропоры z/σ: Сплошные кривые – потенциалы взаимодействия молекула адсорбата – микропора, рассчитанные для различных удельных полуширин микропор w/σ. (*b*) Потенциальная энергия $-E_a$ [кДж] адсорбции исследуемых газов в щелевидных микропорах w [нм] разной ширины.

Профиль потенциальной энергии в щелевидных порах графита позволяет провести границу условную между мезо и микропорами для газов. При $w/\sigma > 3$ молекула газа не «чувствует» потенциальное поле противоположной стенки поры, поэтому такой тип пор можно отнести к мезо- или более крупным макропорам, в зависимости от их размера. При $w/\sigma < 3$ наблюдается наложение потенциалов противоположных стенок микропор, что характеризует появление особого механизма адсорбции, при котором молекулы адсорбата находятся в поле адсорбционных сил.

Потенциальные энергии адсорбции газов в щелевидных порах различной ширины приведены на рисунке 4.35 (*b*). Здесь энергия адсорбции представляет собой величину отрицательного минимального потенциала взаимодействия адсорбата со стенкой, определяемого по (4.19). Энергия адсорбции Xe больше, чем у других исследованных газов. В ряду инертных газов энергия адсорбции закономерно падает Xe > Kr > Ar > Ne. Энергия CO_2 немного выше, чем у криптона, и выше, чем у CH_4. В свою очередь энергия адсорбции CH_4 больше, чем у O_2 и N_2 и значительно больше, чем у Ne и H_2.

Результаты исследования энергии адсорбции в первом приближении могут служить основой для сравнения адсорбционной способности различных газов на углеродных адсорбентах в сверхкритической области. Сравнение результатов определения энергии адсорбции рисунок 4.35 (*b*) и экспериментальных данных по адсорбции газов на адсорбенте АУК, который как было отмечено выше обладает пористой структурой наиболее близкой к модельному адсорбенту, приведены на рисунках 4.36 и 4.37.

Как следует из рисунка 4.36, в области малых давлений до 1 бар, когда адсорбция протекает преимущественно посредством взаимодействия между молекулами адсорбата и стенками микропоры адсорбционная способность АУК коррелирует с потенциальной энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия, рассчитанной по (4.19) для модельной поры с полушириной эквивалентной полуширине микропор адсорбента АУК.

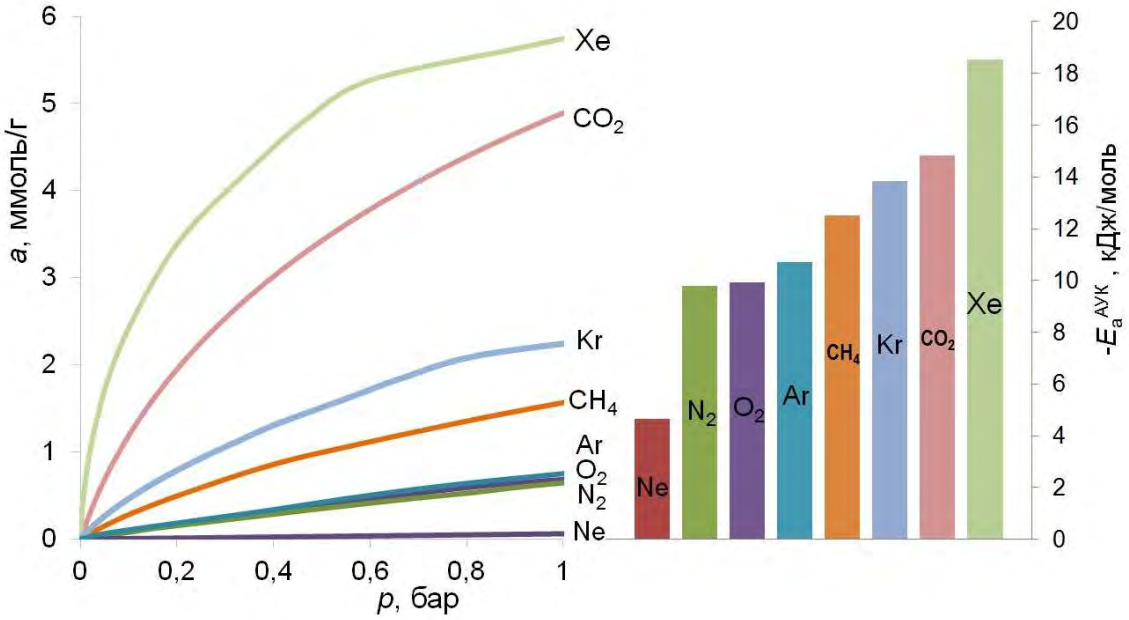


Рисунок 4.36 – Сравнение адсорбции газов на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температуре 273 K и давлении 1 бар с потенциальной энергией взаимодействия молекулы соответствующего газа в модельной микропоре с полушириной x_0 = 0,41 нм, соответствующей максимуму на распределении микропор адсорбента АУК по размерам.

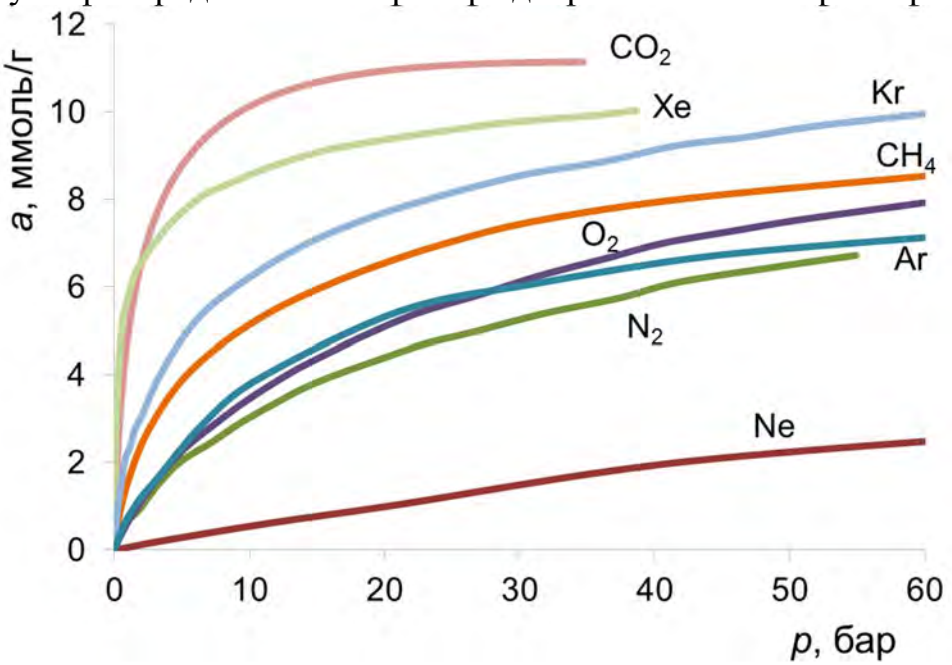


Рисунок 4.37 – Адсорбция газов на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температуре 273 K в интервале давлений до 60 бар.

Однако в области высоких давлений, рисунок 4.37 и, соответственно, средних и высоких заполнений, для ряда адсорбатов корреляция нарушается. Это связано с усилением влияния взаимодействия адсорбат – адсорбат в порах.

Так в области высоких давлений величина адсорбции диоксида углерода на АУК становится больше величины адсорбции ксенона, а кислорода выше аргона. Наличие квадрупольного момента у диоксида углерода, кислорода и азота, вносит дополнительный электростатический вклад, что приводит к увеличению адсорбции на высокоэнергетических адсорбционных центрах, усиливает взаимодействие адсорбат – адсорбат, что в совокупности приводит к увеличению адсорбции.

Таким образом, оценка адсорбционной способности углеродных адсорбентов посредством сравнения профилей потенциальной энергии взаимодействия молекул газа со стенками модельной микропоры возможна, однако она носит лишь качественный, сравнительный характер и может использоваться лишь для формирования предварительных выводов. В области малых заполнений микропор, когда влияние взаимодействия адсорбат – адсорбат минимально сравнение будет наиболее точным, однако для процессов, протекающих при высоких давлениях, на адсорбцию будут оказывать влияние как свойства адсорбата (наличие дипольного и квадрупольного момента), так и особенности структуры и состава адсорбента (наличие функциональных групп, интеркалированных атомов, и др.).

Тем не менее, исследование профилей потенциальной энергии взаимодействия молекулы газа со стенками микропоры может дать большой объем информации для анализа адсорбции газов в микропорах углеродных адсорбентов: минимальную полуширину микропор $w(E_a=0)$ [нм] углеродного адсорбента с щелевидной моделью микропор, в который могут проникать молекулы газов; $r(E_a^{MAX})$ [нм] – расстояние до ближайшей стенки микропоры отсчитанное от минимума потенциала взаимодействия адсорбата со стенкой и величину потенциала взаимодействия адсорбата с углеродными стенками E_a^{MAX} [кДж/моль], определяемого по (4.19); размер микропор w_{M1} [нм], при которых будет наблюдаться переход молекулы из центрального положения (один максимум в центре поры) к положению возле стенки (два максимума

вблизи стенок микропор); полуширину микропор w_{MESO} [нм] при которой молекула газа перестает «чувствовать» потенциальное поле противоположной стенки микропор. Значения ключевых точек на профилях потенциальной энергии, рисунок 4.35, представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Значения ключевых точек на профиле потенциальной энергии взаимодействия молекулы газа со стенками микропоры

Адсорбат	$w(E_a=0)$, нм	E_a^{MAX}, кДж/моль	$r(E_a^{MAX})$, нм	w_{M1}, нм	w_{MESO}, нм
CO_2	0,285	27,1	0,335	0,402	1,005
CH_4	0,306	22,3	0,36	0,432	1,08
H_2	0,268	8,7	0,315	0,377	0,944
N_2	0,299	17,4	0,352	0,422	1,056
O_2	0,292	17,9	0,343	0,412	1,029
Ne	0,262	8,6	0,308	0,369	0,923
Ar	0,287	19,5	0,338	0,405	1,013
Kr	0,296	24,8	0,349	0,418	1,046
Xe	0,310	32,2	0,364	0,437	1,093

Поскольку наиболее сорбционно-активные поры исследуемых углеродных адсорбентов преимущественно представлены внутрикристаллитными щелевидными микропорами, разделёнными, как правило, двумя-четырьмя слоями углерода [314], потенциал 10–4–3 (4.19) может быть использован для оценки взаимодействия молекул адсорбата $\Phi(z)$ с углеродной поверхностью реальных адсорбентов. Соотношение между экспериментально определяемой шириной микропор X_0 и физической шириной пор w в модели (4.19) определяется уравнением (4.21) [315].

$$w = \frac{1}{2}\left(X_0 + 2\cdot 0{,}8506\cdot\sigma_{sf} - \sigma_{ff} \right) \qquad (4.21)$$

где $X_0 = 2\cdot x_0$ – ширина микропор.

Результаты определения экспериментальных ширин микропор по данным профиля потенциальной энергии взаимодействия молекулы газа со стенками микропоры, таблица 4.7, рисунок 4.35, представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Значения ключевых точек на профиле потенциальной энергии взаимодействия молекулы газа со стенками микропоры

Адсорбат	$X_0(E_a=0)$, нм	d_{cr}, нм [193]	d_{kin}, нм [237]	$X_0(E_a^{MAX})$, нм	X_0^{M1}, нм	X_0^{MESO}, *нм*
CO_2	0,34	0,31	0,33	0,44	0,57	1,78
CH_4	0,38	0,38	0,3758	0,49	0,63	1,93
H_2	0,29	0,24	0,2827	0,38	0,51	1,64
N_2	0,36	0,37	0,364	0,47	0,61	1,88
O_2	0,35	0,34	0,3467	0,45	0,59	1,82
Ne	0,28	0,32	0,282	0,37	0,49	1,60
Ar	0,33	0,38	0,3542	0,44	0,57	1,79
Kr	0,36	0,39	0,3655	0,46	0,60	1,86
Xe	0,39	0,44	0,4047	0,50	0,64	1,95

d_{cr} – критический диаметр молекул газов, определенный по прохождению молекулами окон синтетических цеолитов [193]; d_{kin} – кинетический диаметр молекул газов [237].

Результаты расчета минимального размера пор, в которые могут проникать молекулы газов $X_0(E_a=0)$, показали хорошее соответствие с экспериментально определенным критическим диаметров молекул d_{cr} [193] и численно близки к кинетическому диаметру молекулы адсорбата. Наибольшие расхождения между расчетом и экспериментом [193] не превышают 15% и наблюдаются, преимущественно, для инертных газов.

Максимальная энергия взаимодействия между молекулой адсорбата и стенками микропор E_a^{MAX} наблюдается для отношения ширины микропоры к кинетическому диаметру молекулы $X_0/d_{kin} \approx 1{,}3$, рисунок 4.38 (*а*), а переход от наиболее вероятного центрального положения молекулы в поре к положению

вблизи одной из стенок микропор $X_0/d_{kin} \approx 1,7$, рисунок 4.38 (*б*). Влияние второй стенки микропоры на молекулу адсорбата прекращается в среднем при $X_0/d_{kin} \approx 5,3$, рисунок 4.38 (*в*).

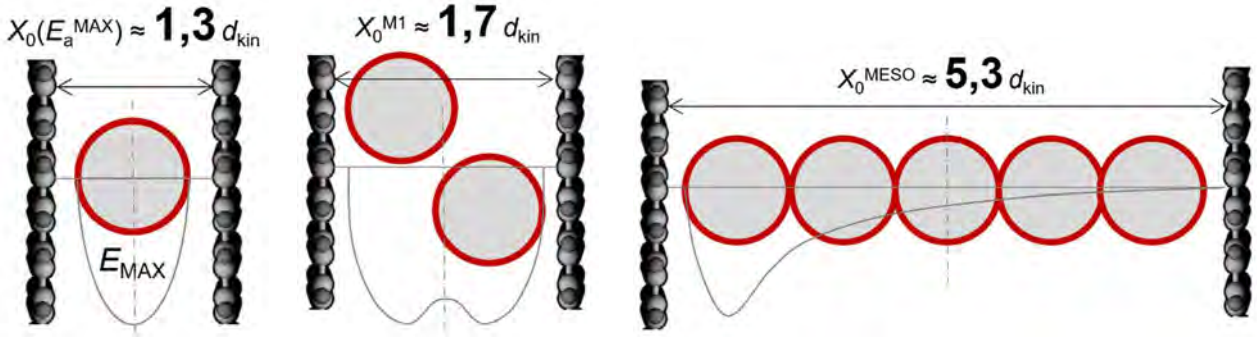


Рисунок 4.38 – Иллюстрация положения молекулы в микропоре для случаев: *а* – ширина микропоры соответствующая максимальной энергии взаимодействия с молекулой адсорбата; *б* – ширина микропоры при которой наблюдается переход к наиболее вероятному положению молекулы вблизи одной из стенок пор; *в* – ширина поры при которой прекращается влияние противоположной стенки (предельная величина микропоры для данного адсорбата).

Для всех анализируемых газов при ширине микропоры более 2 нм на молекулу газа перестает оказывать влияние противоположная стенка микропор. Таким образом, для газов при ширинах около 2 нм должен наблюдаться переход от объемного заполнения к механизмам адсорбции на поверхности переходных пор и, с увеличением ширины пор, капиллярной конденсации в мезопорах. При этом в зависимости от молекулы адсорбата этот переход будет смещаться от ширины 1,6 нм для неона до 1,96 нм для ксенона. Таким образом, классическое представление [17] о ширине микропор до 3…3,2 нм справедливо преимущественно для адсорбатов сложных молекул, находящихся при нормальных условиях в состоянии жидкости или пара. Например, для стандартного пара бензола, кинетический диаметр которого составляет d_{kin} = 5,35-5,85 [237] влияние второй стенки на молекулу бензола прекратится при ширине поры около $X_0 \approx 2,8$-3,1. Для исследуемых газов, продуктов разделения воздуха, а также энергетических газов водорода и

метана механизмы адсорбции, соответствующие микропорам, будут характеры для пор менее 2 нм.

Полученные закономерности, в первом приближении, могут быть использованы для сравнительной оценки применимости адсорбентов для различных адсорбционных процессов разделения и аккумулирования газов. Физическая адсорбция сверхкритических газов связана с минимумом потенциала взаимодействия, который быстро падает с увеличением ширины микропоры. Поэтому перспективными пористыми углеродными адсорбентами для сверхкритического хранения газов должны быть ультрамикропористые угли. Оптимальный размер микропор зависит от молекулярного размера целевого газа и в среднем должен быть примерно в 1,7 раза больше кинетического диаметра молекулы.

Указанные закономерности свидетельствуют об особом механизме адсорбции в поле адсорбционных сил вызванных микропорами, что может свидетельствовать состоянии вещества, проявляющим особые свойства. Как было отмечено выше, одной из особенностей поведения изотерм абсолютной адсорбции газов на микропористых адсорбентах, является практически симбатное смещение изотерм в область высоких давлений с ростом температуры, см. раздел 4.1. При этом переход в область сверхкритического состояния адсорбтива не сопровождается резким изменением характера изотерм. Аналогичные результаты были получены ранее и для других газов [33, 302, 316, 317]. Для всех систем отмечается отсутствие изменения угла наклона изостер абсолютной адсорбции газов при переходе из докритической в сверхкритическую область газовой фазы [73, 318]. Иными словами, переход из докритической к сверхкритической области температур не приводит к резкому изменению энергии адсорбции. Воздействие адсорбционного поля противоположных стенок, а также малость объема единичных микропор, см. раздел 3.2, приводит к диспергированию адсорбата на наноуровне до сотен молекул в объеме и, соответственно, проявлению адсорбированным

веществом свойств, отличным от объемных свойств жидкости, пара или газа. В результате, молекулы, адсорбированные в микропорах, не способны претерпевать фазовые переходы первого рода в широких интервалах до- и сверхкритических температур и давлений.

Для подтверждения этого тезиса, оценим количество молекул, необходимое для образования макроскопической фазы. При оценке использовали доступные данные, полученные другими авторами для кластеров воды. В [319] показано, что минимальные кластеры воды, которые могут поддерживать состояние льда, содержат всего около 90 молекул. Однако, в этих условиях фазовый переход в микрокаплях сильно отличается от перехода в макроскопических объемах воды. При температурах, несколько меньших температуры замерзания, кластер воды, образованные 150 (и менее) молекулами, может неоднократно переходить то в жидкое, то в кристаллическое состояние на протяжении определенного периода времени. Таким образом, в первом приближении, можно принять минимальное количество молекул, способное к образованию макроскопической фазы, равным 90–150. При использовании модели углеродного адсорбента, обсуждаемой в разделе 3.2., используя (4.3), можно оценить предельное количество молекул газов в единичной микропоре анализируемых адсорбентов при температуре кипения на линии давления насыщенного пара. Результаты расчета для метана и диоксида углерода приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Предельное количество молекул адсорбата в единичной микропоре согласно модели [247], см. раздел 3.2.

Адсорбент	$n(CO_2)$, молекул/микропора	$n(CH_4)$, молекул/микропора
СКТ-3	69	68
Sorbonorit-4	43	42
Sorbonorit-KB4	87	86
АУК	12	12
АР-В	64	63
Carbon Xerogel	28	28

Результаты определения показали, что в единичной микропоре исследуемых углеродных адсорбентов количество молекул адсорбата в пределе, в первом приближении, не превышает 90 молекул/микропору. Таким образом, при адсорбции в микропорах адсорбат не только находится под действием поля адсорбционных сил, создаваемого противоположными стенками микропор, но и диспергирован до состояния, при котором не может образовываться макроскопическая фаза. Иными словами, структура и свойства газов, адсорбированных в микропорах, должны отличаться от свойств макроскопической газовой фазы. В области сверхкритических температур, когда адсорбция газов ниже предельной, вероятность её возникновения в микропоре еще ниже.

Следует отдельно отметить, что, используя модель углеродного адсорбента М. М. Дубинина и экспериментальные данные можно рассчитать, какой объем пространства микропоры занимают молекулы адсорбата при определенных термодинамических условиях. Так, например, для метана, адсорбированного при температуре 293 K и давлении 10 МПа на исследованных адсорбентах средняя доля единичной микропоры, занятой молекулами метана, составила 67±6 %.

В пользу предположения об особом состоянии вещества в микропорах также свидетельствуют результаты работы [320], в которой исследованы инфракрасные спектры молекул метана, этилена, ацетилена и водорода, физически адсорбированных на пористом кварцевом стекле. Показано, что в отличие от свободной жидкости или газа, адсорбированные молекулы метана и водорода сохраняют только одну степень свободы вращательного движения вокруг оси, перпендикулярной к поверхности. Вывод о потере двух вращательных степеней свободы адсорбированных молекул метана был впоследствии подтвержден авторами работы [321]. Ограничение вращательного движения адсорбированных молекул водорода было также обнаружено в результате анализа спектров некогерентного неупругого

рассеяния нейтронов (IINS) и данных, полученных методом теории функционала плотности (DFT) [322]. Ввиду чего, для установления особенностей структуры и свойств адсорбата в микропорах, а также проверки сделанных предложений относительно подвижности молекул в порах, было проведено исследование адсорбции углеводородов в модельных щелевидных микропорах МУА методом молекулярной динамики.

4.3 Численное моделирование структуры адсорбата в модельных щелевидных микропорах

Количественное описание адсорбционных равновесий для систем «адсорбтив – микропористый адсорбент» в широких интервалах изменения параметров термодинамической системы является одной из главных задач в теории адсорбции. Решение подобной задачи позволило бы предсказывать с достаточной точностью значения параметров той или иной адсорбционной системы в заданных условиях без проведения трудоемких экспериментальных исследований. В обзоре [214] приведено 19 видов уравнений изотерм адсорбции. Большинство из них позволяет описать наблюдаемые в эксперименте изотермы для адсорбентов разного типа лишь с некоторой степенью точности. Более того, достаточно сложно предсказать величины адсорбции (1) конкретного газа или пара в адсорбенте в широких интервалах изменения термодинамических параметров и (2) разных адсорбтивов на одном и том же адсорбенте. Эта задача усложняется, если адсорбент – микропористый.

Представление о микропорах, как областях пустого пространства в твердом теле, соизмеримых по размерам с адсорбируемыми молекулами, подразумевает, что при любой природе адсорбционных взаимодействий в процессе физической адсорбции адсорбат оказывается в адсорбционном поле, создаваемом стенками микропор адсорбента во всем объеме поры. При этом существуют локализованные адсорбционные центры, как, например, катионы

в полостях цеолитов или ионы, интеркалированные в нанокристаллиты углеродных адсорбентов, которые, усиливая электростатические компоненты адсорбционных взаимодействий, вносят вклад в неоднородность адсорбционного поля при малых заполнениях.

Влияние адсорбционного поля на адсорбированные молекулы в микропорах проявляется в изменении их состояния по сравнению с объемной фазой. Процесс адсорбции в микропорах включает три стадии. Сначала происходит частично локализованная адсорбция на высокоэнергетических адсорбционных центрах, далее образуются адсорбционные кластеры (ассоциаты) при сравнительно малых заполнениях. Завершающей стадией является объемное заполнение адсорбционного пространства микропоры адсорбатом под действием поля адсорбционных сил. Например, согласно ТОЗМ [17] объемное заполнение микропор при адсорбции углеводородов на активных углях по ТОЗМ происходит при степенях заполнения микропор выше значения $\theta = 1/e \approx 0{,}37$ и уменьшении энтропии $\Delta S < 0$.

Согласно качественным данным работы [77], при «предельном» заполнении объема микропор на линии давления насыщенного пара-адсорбтива состояние адсорбированных молекул близко к «жидкоподобному», которое все же должно отличаться от объемной жидкой фазы по ряду характеристик (плотность, энергия межмолекулярных взаимодействий, структура и т. п.). Следовательно, для понимания процесса адсорбции и создания адекватных моделей для его описания на всех стадиях необходимы детальные исследования структуры адсорбата в микропорах.

В настоящее время одним из наиболее эффективных способов получения количественной информации о состоянии адсорбата в микропорах является численное моделирование, осуществляемое методами молекулярной динамики, Монте-Карло для большого канонического ансамбля и функционала плотности. Для исследования структуры адсорбата в микропорах и ее изменения в процессе адсорбции, в частности, при переходе

к объемному заполнению поры, наиболее информативным представляется метод молекулярной динамики, который позволяет моделировать и анализировать эволюцию системы во времени [323]. Именно возможность получить такую информацию определила выбор этого метода для исследования состояния адсорбата в микропорах углеродного адсорбента.

Для модельных расчетов использовали программный пакет Tinker Molecular Modeling [324]. Моделирование проводили в микроканоническом (*N,V,T*) ансамбле при постоянной температуре. Для характеристики структуры адсорбированных молекул в модельной поре с наименьшими затратами машинного времени был использован атом-атомный потенциал в виде универсального силового поля OPLSAA [325]. Надежность силового поля OPLSAA подтверждается совпадением данных моделирования с результатами экспериментов по исследованию адсорбционных систем [326, 327].

Выражение для расчета полной энергии системы E_{total} (4.22) представляет собой сумму энергии внутримолекулярных взаимодействий, относящейся к ковалентно связанным атомам, E_{bonded}, и энергии межмолекулярных кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий дальнего порядка, E_{nobonded}:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bonded}} + E_{\text{nobonded}} = \left(E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}}\right) + \left(E_{\text{electrostatic}} + E_{\text{vdw}}\right) \quad (4.22)$$

В свою очередь, внутримолекулярная составляющая E_{bonded} есть сумма энергий, связанных с изменением длины химических связей, E_{bond}, валентных и двугранных (или торсионных) углов, E_{angle} и E_{dihedral}, соответственно. Энергия взаимодействий между молекулами *a* и *b* (4.23) включает энергию ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий (кулоновский потенциал) атомов *i* и *j*, входящих в молекулу [324]:

$$E_{\text{ab}} = \sum_{i}^{\text{on } a} \sum_{j}^{\text{on } b} \left(4\varepsilon_{\text{ij}} \left(\frac{\sigma_{\text{ij}}^{12}}{r_{\text{ij}}^{12}} - \frac{\sigma_{\text{ij}}^{6}}{r_{\text{ij}}^{6}}\right) + \frac{q_{\text{i}} q_{\text{j}}}{e\, r_{\text{ij}}}\right) f_{\text{ij}} \ , \quad (4.23)$$

где q_i, q_j – парциальные заряды на атомах *i* и *j*, $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}$ и $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2}$ – вычисленные параметры взаимодействия Леннард-Джонса, r_{ij} – расстояние

между атомами i и j; e – диэлектрическая проницаемость среды; f_{ij} – поправочный коэффициент, связанный с вкладом внутримолекулярных атом-атомных взаимодействий.

С помощью квантово-механических расчетов определены энергии взаимодействия между различными молекулами, а уравнения взаимодействий параметризованы [324]. Использование этих параметров взаимодействия позволило смоделировать реалистичное поведение атомов и молекул, сэкономив при этом машинное время.

Ячейка моделирования представляла собой параллелепипед с боковыми гранями 10 нм, высота которого соответствовала ширине (диаметру) микропоры, отсчитанной от центров атомов углерода, составляющих стенку поры. Края ячейки ограничены периодическими граничными условиями. С целью сопоставления результатов численного моделирования и экспериментальных измерений адсорбции температуру выбирали в диапазоне от 200 до 400 К, что соответствовало условиям эксперимента. Для термостатирования системы моделирования использовали стохастический термостат Андерсена [328, 329].

Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории за время от 2 до 5 нс. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с (1 фс). Усреднение параметров системы для обработки результатов численного эксперимента проводили каждые 10^{-12} с (1 пс). Время достижения равновесных состояний системы оценивали по изменению полной энергии во времени. Оно составляло не более 1 нс.

В качестве объектов исследования адсорбции выбраны молекулы углеводородов нормального ряда, что позволяет установить зависимость между структурой адсорбата и деформационными эффектами. Кроме того, проводилось моделирование адсорбции бензола – стандартного вещества, используемого для анализа микропористой структуры в рамках ТОЗМ [17].

Анализировалась преимущественно адсорбция углеводородов нормального ряда для установления зависимостей между структурой адсорбата и деформационными эффектами. Кроме того, проводилось моделирование адсорбции бензола, как одного из стандартных веществ, используемых для анализа микропористой структуры в рамках ТОЗМ [17].

В численных экспериментах исследовались две стадии адсорбционного процесса в зависимости от ширины микропоры. Начальная стадия включает проникновение первой молекулы адсорбтива в микропору и её последующую внутрипоровую диффузию. Завершающая стадия характеризуется предельным заполнением объема микропоры и структурной перестройкой адсорбата в зависимости от степени заполнения микропоры. Анализировались плотности вероятности расположения молекул в поре и их ориентация относительно стенок поры как функции ширины микропоры.

4.3.1 Численное моделирование адсорбции одной молекулы углеводорода в модельной щелевидной микропоре углеродного адсорбента

Предложен оригинальный подход к моделированию процесса проникновения первой молекулы углеводорода в модельную микропору. В исходной точке численного эксперимента молекула углеводорода помещалась в пространство ячейки моделирования вне поры. В ходе молекулярно-динамического расчета молекула в течение 5 нс может свободно перемещаться по ячейке моделирования и при этом попасть или не попасть в пору. Проникновение первой молекулы в пору сопровождается изменением потенциальной энергии системы моделирования. Как правило, для одной молекулярно-динамической траектории (т. е. одного численного эксперимента), даже при значительном увеличении времени моделирования не удается получить достоверных данных о профиле функции вероятности расположения молекулы в поре. Для повышения достоверности результатов параллельно запускали до 50 модельных экспериментов с разными

начальными координатами молекулы или начальными векторами скорости. Количество параллельных численных экспериментов определяли исходя из условия достаточного количества профилей плотности вероятности расположения молекулы углеводорода в микропоре в одинаковых термодинамических условиях. Достоверность расчета профилей плотности вероятности обеспечивалась усреднением результатов не менее пятнадцати параллельных численных экспериментов. На рисунке 4.39 представлен профиль вероятности расположения молекулы метана в микропоре модельного углеродного адсорбента, полученный в результате усреднения тридцати параллельных численных экспериментов по моделированию адсорбции одной молекулы метана в модельной микропоре (ширина поры составляет 14 Å).

Для описания профиля плотности вероятности расположения молекулы в модельной микропоре определенной ширины использовали уравнение, представляющее собой модификацию функции нормального распределения:

$$d_Z = \pm \left| \frac{1}{M} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(z-m)^2}{2\sigma^2}} \right| \qquad (4.24)$$

где d_Z – функция распределения плотности вероятности нахождения молекулы в поре; M – параметр, связанный с количеством максимумов на функции распределения; σ – среднеквадратическое отклонение; m – математическое ожидание (среднее значение); z – координата на оси в плоскости, перпендикулярной слоям графена, образующим стенки поры.

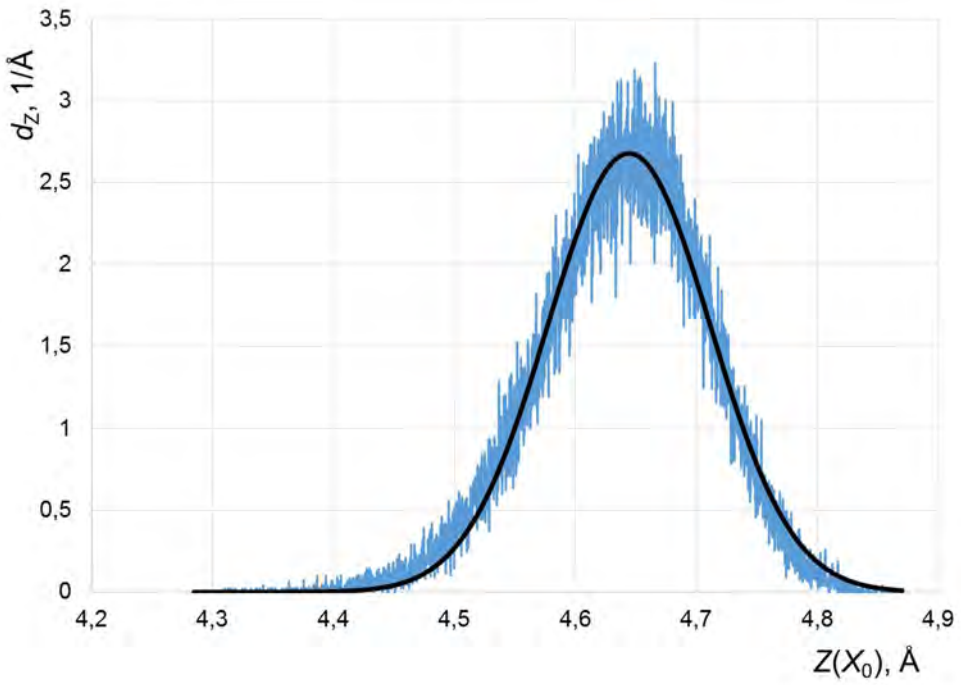


Рисунок 4.39 – К определению профиля плотности вероятности d_Z [1/Å] распределения молекулы метана в микропоре с полушириной X_0 вдоль оси $Z(X_0)$ [Å], перпендикулярной стенкам поры. Черная линия – аппроксимация функции d_Z по уравнению (4.24). Голубые линии образованы наложением результатов определения плотности вероятности нахождения молекулы метана в поре, полученных в тридцати параллельных расчетах.

За уровень отсчета выбрана плоскость, параллельная слоям графена, образующим стенки поры, и проходящая через центр микропоры. Молекула адсорбата может равновероятно располагаться вблизи каждой из стенок поры, поэтому в (4.24) используется знак «±». Параметр M определяет возможное количество максимумов плотности вероятности расположения молекулы в модельной поре. Так, например, профиль плотности вероятности расположения молекулы в щелевидных модельных порах углеродных адсорбентов нормирован на единицу, см. рисунок 4.39. Оказалось, что при определенных значениях ширины поры молекула углеводорода может равновероятно располагаться вблизи одной из стенок, что должно приводить к появлению двух максимумов функции d_Z одинаковой амплитуды. В этом случае величина M будет близка к 2. Если же положение молекулы в поре описывается функцией d_Z только с одним максимумом, то $M \approx 1$. Если

параметр M принимает нецелочисленное значение, т. е. максимум функции является размытым, то это указывает на сильное влияние противоположных стенок микропор на адсорбированную молекулу.

4.3.1.1 Моделирование адсорбции метана

На рисунке 4.40 представлены профили распределения плотности вероятности нахождения d_Z [1/нм] нахождения молекулы метана в модельной микропоре углеродного адсорбента вдоль оси $Z(X_0)$ [нм], перпендикулярной стенкам поры, при температуре 293 K. Значение Z=0 соответствует центру поры. Параметры функции распределения d_Z в соответствии с уравнением (4.24) представлены в таблице 4.10. Если ширина поры $X_0 < 0{,}6$ нм, то молекула метана располагается в центре поры с одним максимумом распределения d_Z. При этом, чем меньше ширина микропоры, тем выше максимум профиля вероятности, и, соответственно, меньше амплитуда колебаний молекулы метана между стенками микропоры. Если $X_0 > 0{,}6$, то молекула метана с равной вероятностью размещается вблизи одной из стенок. В этом случае функция d_Z характеризуется двумя максимумами, распложенными симметрично относительно центра микропоры.

Таблица 4.10 – Параметры уравнения (4.24) для описания профиля распределения плотности вероятности расположения молекулы метана в микропоре в зависимости от её ширины

X_0, нм	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
σ	0,006	0,279	0,114	0,083	0,074	0,070	0,069	0,072	0,073	0,067	0,068
m	0,000	0,000	0,958	1,570	2,120	2,640	3,144	3,649	4,148	4,644	5,144
M	1,009	0,962	2,091	2,027	1,995	1,982	2,106	2,042	2,050	2,212	2,226

Зависимость среднего расстояния между молекулой метана и ближайшей стенкой микропоры $r_{CH4\text{-}C}$ [нм] от ширины модельной поры X_0 [нм] представлена на рисунке 4.41.

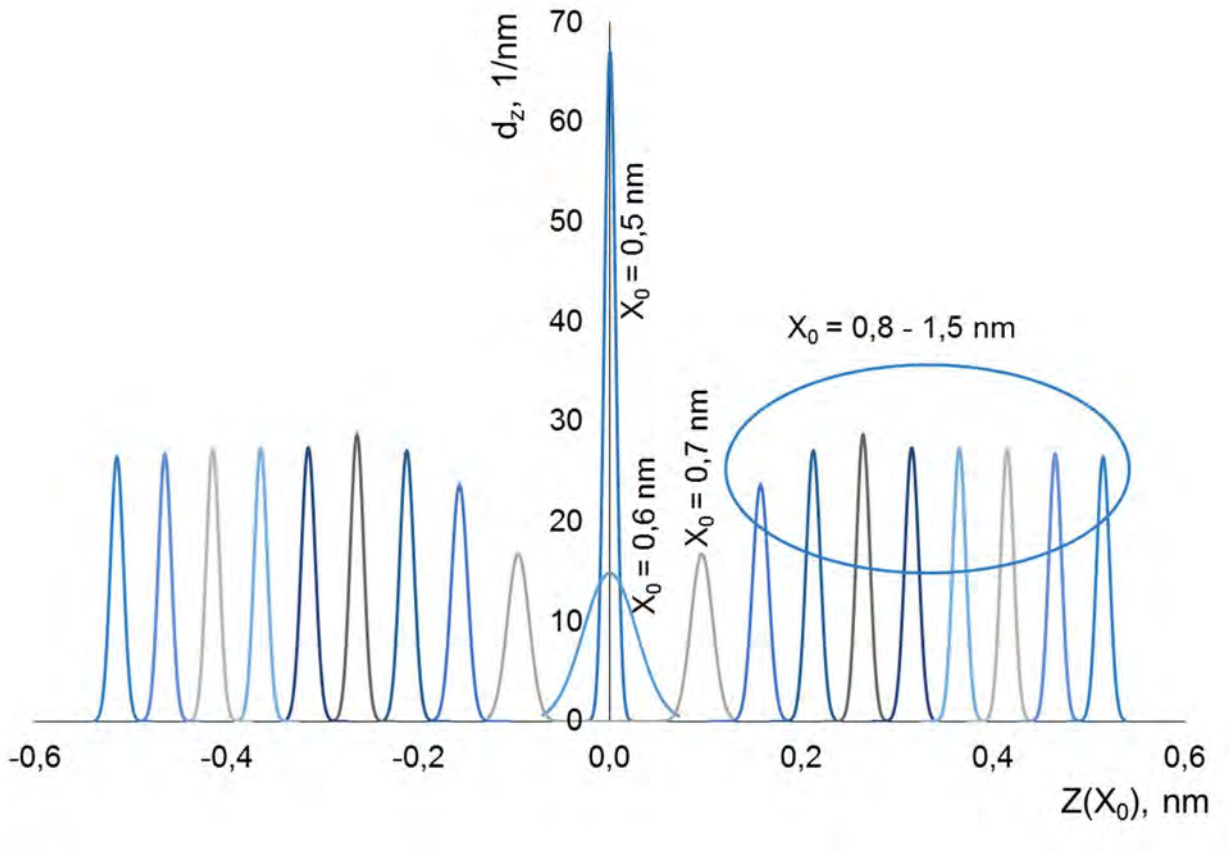


Рисунок 4.40 – Распределение плотности вероятности d_Z [1/нм] нахождения молекулы метана в модельной микропоре углеродного адсорбента вдоль оси $Z(X_0)$ [нм], расположенной в плоскости, перпендикулярной стенкам микропор. Начало оси $Z = 0$ соответствует центру поры, полуширина микропор Z=0,5X_0 отсчитывается от центра поры до условной внешней поверхности атомов углерода, составляющих графеновые слои стенок пор. Температура термостата 293 K.

Максимум зависимости $r_{CH4–C}(X_0)$, наблюдаемый при X_0=0,6 нм, свидетельствует об изменении положения молекулы в микропоре в зависимости от её ширины: от центра поры (симметричная функция d_Z с максимумом) к области, прилегающей к одной из стенок (функция d_Z с двумя максимумами). Если ширина микропор 0,65 < X_0 < 1,1 нм, то на молекулу метана начинает влиять вторая стенка, и в результате максимум плотности вероятности смещается ближе к центру поры. В более широкой микропоре среднее расстояние между ее стенкой и молекулой метана близко к постоянному значению и перестает зависеть от ширины микропоры. В микропорах с шириной $X_0 \geq 0,9$ нм расстояние между молекулой метана и

стенкой поры несколько меньше, чем в модели открытой поверхности графена, что может быть следствием наложения полей противоположных стенок в микропоре.

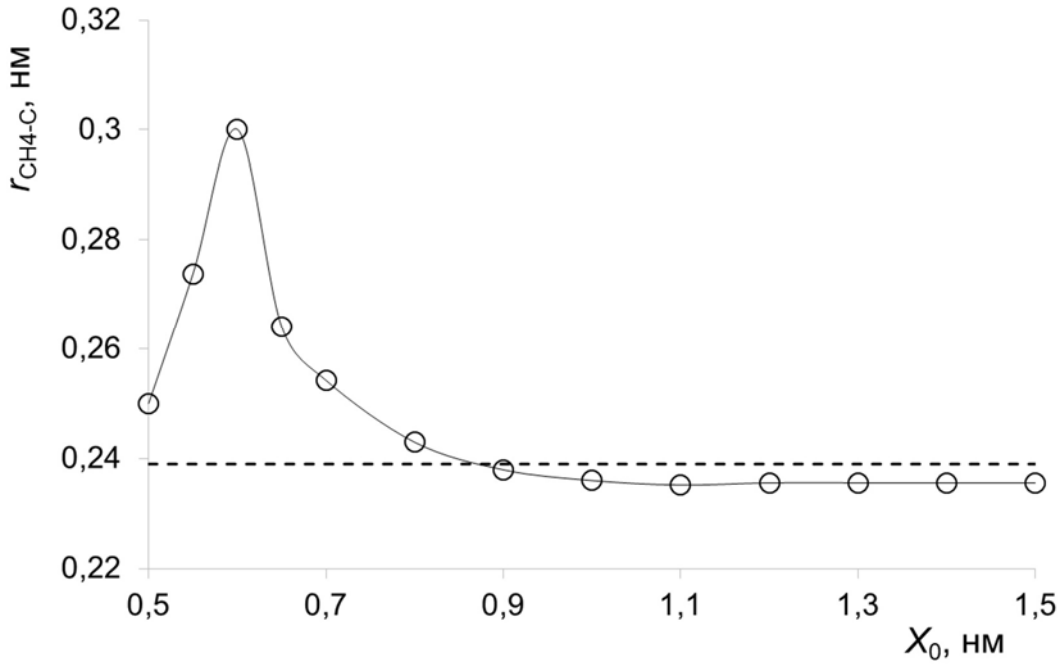


Рисунок 4.41 – Зависимость среднего расстояния между центром масс молекулы метана и ближайшей стенкой микропоры r_{CH4-C} [нм] от полуширины модельной поры X_0 (нм). Отсчет расстояния r_{CH4-C} ведется центра масс молекулы метана до условной внешней поверхности атомов углерода в графене. Пунктиром указано расстояние между центром масс молекулы метана и слоем графена в модели открытой углеродной поверхности.

Полученные результаты коррелируют с зависимостью изменения потенциальной энергии $-\Delta E_P$ системы «модельная пора углеродного адсорбента – молекула метана» от ширины модельной поры X_0, рисунок 4.42.

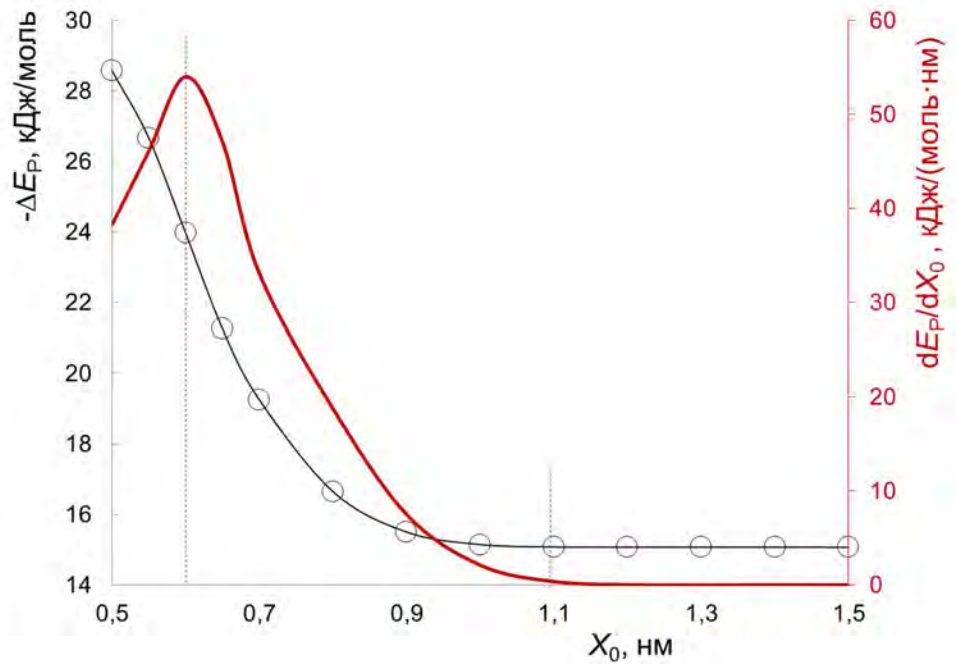


Рисунок 4.42 – Зависимость изменения потенциальной энергии $-\Delta E_P$ [кДж/моль] системы «модельная пора углеродного адсорбента – молекула метана», вызванного попаданием молекулы метана в модельную пору и её производной dE_P/dX_0 [кДж/(моль·нм)] от ширины модельной поры X_0 [нм] при температуре термостата 293 К.

Изменение потенциальной энергии системы моделирования при попадании молекулы в микропору уменьшается от 29 до 15 кДж/моль с увеличением ширины микропоры от 0,5 до 1,1 нм. При $X_0 > 1{,}1$ нм изменение потенциальной энергии системы моделирования постоянно и не зависит от ширины поры, то есть производная dE_P/dX_0 обращается в ноль. При X_0=0,6 нм производная dE_P/dX_0 достигает максимума, так же как среднее расстояние между молекулой метана и ближайшей стенкой микропоры, рисунок 4.41, что свидетельствует об изменении положения адсорбированной молекулы.

Особенности взаимодействия стенок микропоры с молекулой метана при разных значениях ширины поры выявляются при анализе расположения атомов водорода молекулы метана, см. рисунки 4.43 и 4.44.

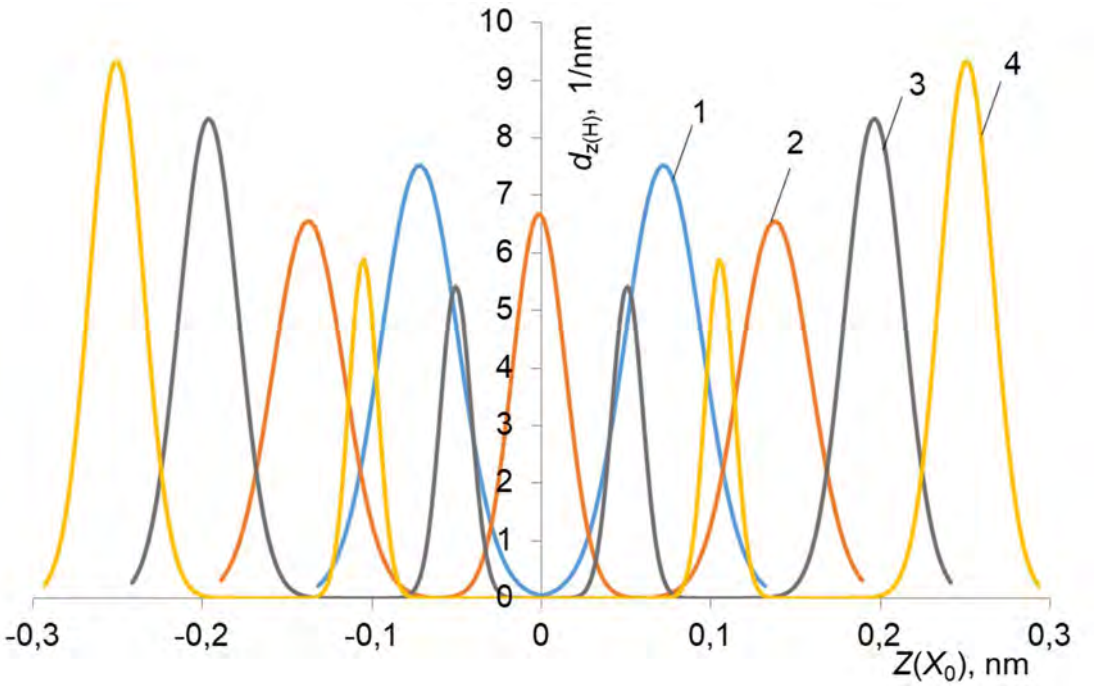


Рисунок 4.43 – Распределение плотности вероятности $d_{Z(H)}$ [1/нм] нахождения атома водорода молекулы метана в модельной микропоре углеродного адсорбента вдоль оси $Z(X_0)$ [нм], если ширина пор X_0: 0,6 (1); 0,7 (2); 0,8 (3) и 0,9 нм (4). Ось $Z(X_0)$ располагается в плоскости, перпендикулярной стенкам микропор. Полуширина микропоры $0{,}5\times X_0$ отсчитывается от центра поры (Z = 0) до условной внешней поверхности атомов углерода в слоях графенов, образующих стенку. Температура термостата 293 К.

При ширине микропоры более 0,7 нм наблюдается два выраженных максимума функции распределении плотности вероятности $d_{Z(H)}$ нахождения атома водорода молекулы метана вдоль оси $Z(X_0)$ с каждой из сторон относительно центра поры Z=0. То есть, при расположении вблизи стенки поры молекула метана ориентирована относительно стенки микропоры определенным образом. В этом случае отношение площадей ближнего и дальнего максимумов относительно стенки поры P(H|C-C) равно 3, см. рисунок 4.44. Таким образом, при расположении вблизи стенки микропоры молекула метана, которую можно представить в виде тетраэдра, наиболее вероятно будет ориентирована тремя атомами водорода, образующими

основание тетраэдра, к стенке микропоры и одним атомом водорода в вершине тетраэдра – к её центру.

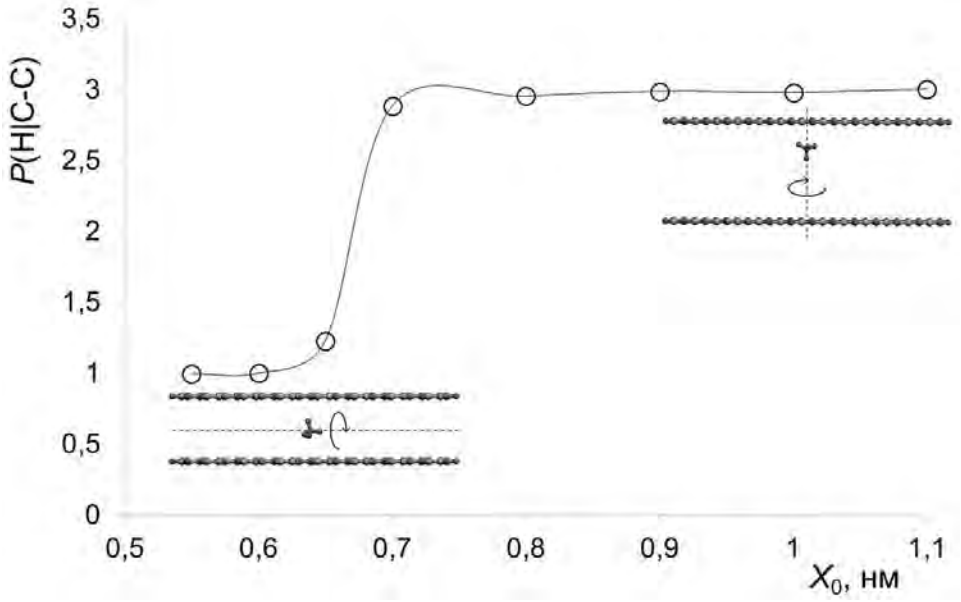


Рисунок 4.44 – Зависимость отношения максимумов плотности вероятности расположения атомов водорода молекулы метана относительно ближней стенки микропоры P(H|C-C) от ширины модельной поры X_0 [нм] при температуре 293 К.

При ширине микропоры, равной 0,7 нм, один из максимумов функции вероятности положения атома водорода в метане приходится на центр поры, см. рисунок 4.43 кривая 2. При этом отношение площадей максимумов функции, определенной относительно оси, разделяющей центр поры, сохраняется близким к 3, рисунок 4.44. То есть, основание тетраэдра молекулы метана направлено к стенке поры. Тот факт, что один из атомов водорода располагается в центре микропоры, свидетельствует об особенностях адсорбции метана в поре шириной 0,7 нм при высоких заполнениях. Несмотря на то, что первые молекулы будут располагаться вблизи стенок микропор, образование двух полноценных молекулярных ассоциатов вблизи стенок пор невозможно, т. к. молекулы, расположенные на противоположных стенках микропор, будут вынуждены конкурировать за пространство в центре поры и, вероятно, располагаться со смещением относительно друг друга в плоскости, параллельной слоям графенов. Полученный результат согласуется с данными

работы [81], где показано, что максимум плотности молекул метана в микропоре соответствует ширине X_0 = 0,96 нм (или 1,1 нм, если отсчитывать от центров атомов углерода стенок поры), при которой возможно образование двух молекулярных кластеров вблизи противоположных стенок микропор.

При ширине поры $X_0 \leq 0{,}6$ нм, когда молекула метана располагается в центре микропоры, наблюдается по одному максимуму плотности вероятности $d_{Z(H)}$ нахождения атома водорода молекулы метана относительно центра микропоры, рисунки 4.43 и 4.44. Таким образом, молекула метана находится в постоянном вращении и, в среднем, повернута одинаковым количеством атомов водорода к каждой стенке.

Важным результатом анализа положения молекул метана в поре, рисунок 4.44, является эффект так называемого «вымораживания» (блокирования) вращательных степеней свободы молекулы метана в микропоре адсорбента, экспериментально наблюдаемое в работах [320–322]. При ширине микропоры $X_0 < 0{,}6$ нм молекула метана вращается вокруг оси, перпендикулярной стенкам пор, если $X_0 > 0{,}7$ нм, то вокруг оси, параллельной стенкам пор. Наблюдаемый в численном эксперименте эффект блокировки степеней свободы молекулы метана, и, очевидно, и молекул других газов имеет следствие в изменении кинетических характеристик молекул в порах, а также изменения коэффициентов диффузии при адсорбции и десорбции, что следует учитывать при построении адсорбционных процессов.

4.3.1.2 Моделирование адсорбции нормальных углеводородов

При адсорбции линейной молекулы нормального углеводорода н-пентана или н-октана наблюдается ситуация, внешне схожая с адсорбцией молекулы метана, которую можно приближенно считать сферически симметричной. В узких порах линейные молекулы углеводородов располагаются в центре поры равноудаленно от стенок, а в широких порах молекулы адсорбируются вблизи стенок микропор. Рассмотрим, как форма и размеры линейной молекулы влияют на ее положение в микропоре.

На рисунках 4.45 и 4.46 представлены зависимости распределения плотностей вероятности нахождения молекул н-пентана и н-октана вдоль оси, перпендикулярной стенке модельной микропоры углеродного адсорбента, – d_Z, и угла поворота молекул в плоскости, перпендикулярной слоям графенов, образующим стенки пор, – d_{XZ}. Температура термостата 293 K. Параметры уравнения (4.24) для описания максимумов распределения приведены в таблицах 4.11 и 4.12.

Таблица 4.11 – Параметры уравнения (4.24) для описания профиля распределения плотности вероятности расположения молекулы н-пентана в микропоре в зависимости от её ширины

X_0, нм	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
σ	0,007	0,015	0,029	0,019	0,022	0,021	0,016	0,015	0,015	0,017
m	0,000	0,001	0,000	0,116	0,168	0,227	0,292	0,343	0,393	0,444
M	1,001	0,985	1,006	37,195	28,503	7,449	2,025	2,029	1,999	1,934

Таблица 4.12 – Параметры уравнения (4.24) для описания профиля распределения плотности вероятности расположения молекулы н-октана в микропоре в зависимости от её ширины

X_0, нм	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
σ	0,005	0,010	0,024	0,015	0,018	0,026	0,014	0,013	0,013	0,013
m	0,000	0,000	0,000	0,015	0,163	0,223	0,290	0,342	0,392	0,442
M	1,001	0,997	1,019	0,015	5,766	3,747	2,017	2,108	2,002	2,177

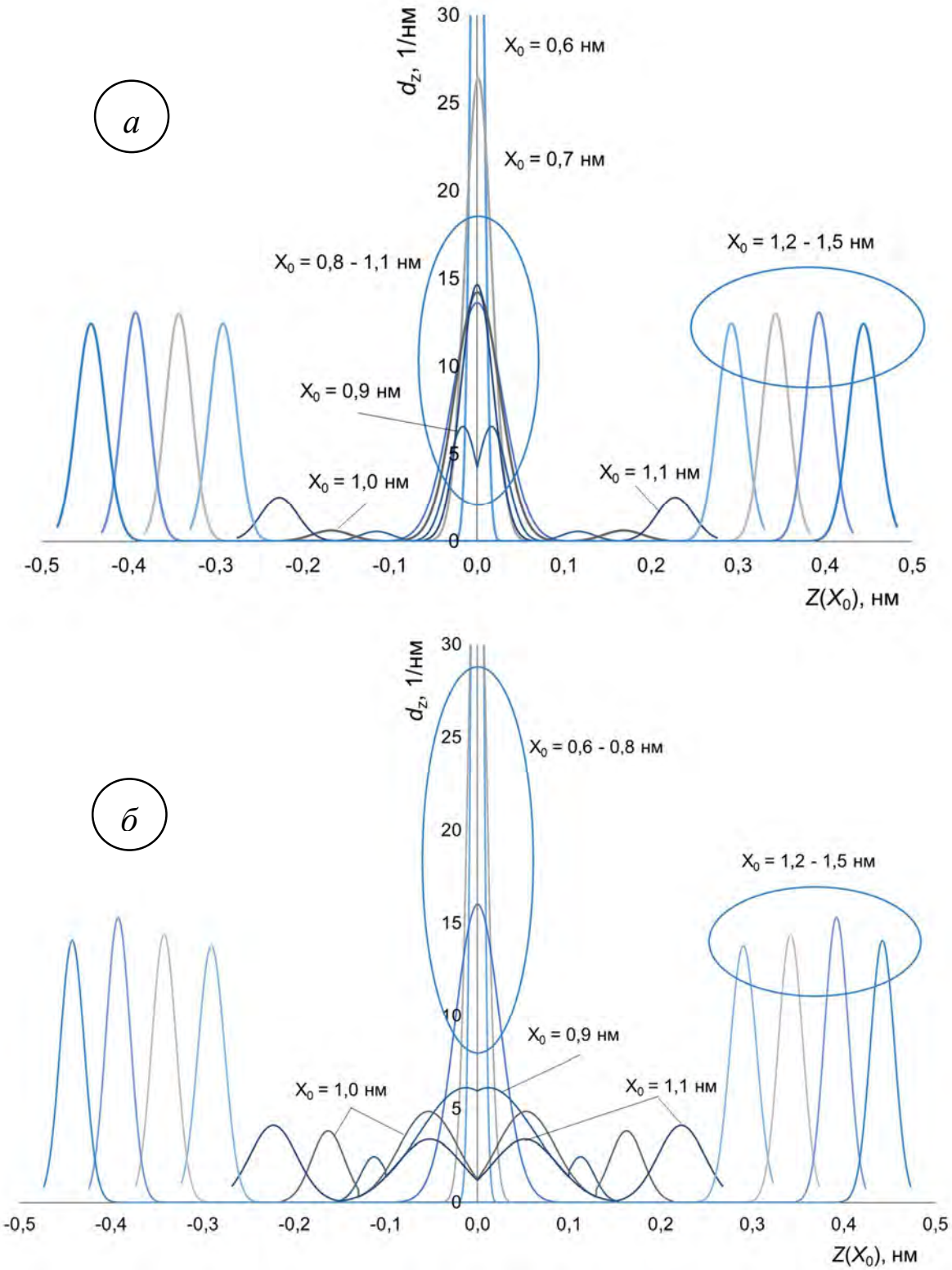


Рисунок 4.45 – Распределение плотности вероятности d_Z [1/нм] нахождения молекулы н-пентана, н-C_5H_{12} (*а*) и н-октана, н-C_8H_{18} (*б*) вдоль оси, перпендикулярной стенке модельной микропоры углеродного адсорбента, $Z(X_0)$ [нм], X_0 – ширина микропор отсчитывается от условной внешней поверхности атомов углерода в графеновых слоях, составляющих стенку микропоры. Начало отсчета $Z = 0$ совпадает с центром микропоры. Температура термостата 293 К.

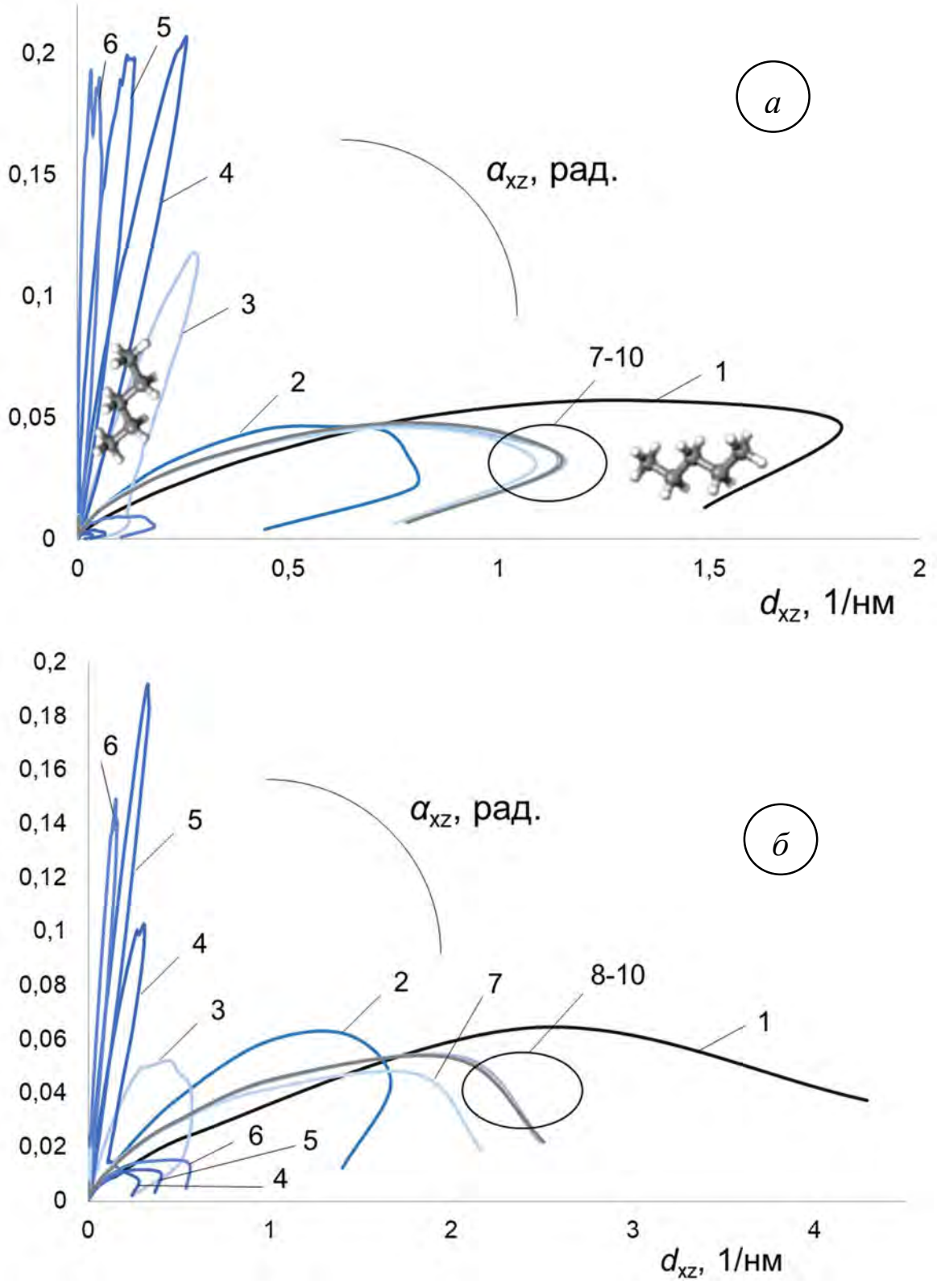


Рисунок 4.46 – Профиль плотности вероятности ориентации молекулы н-пентана, н-C_5H_{12} (*а*) и н-октана, н-C_8H_{18} (*б*) в плоскости «*xz*», перпендикулярной слоям графенов, образующим стенки пор, в полярных координатах, в зависимости от ширины модельной микропоры X_0 [нм]: 1 – 0,6; 2 – 0,7; 3 – 0,8; 4 – 0,9; 5 – 1,0; 6 – 1,1; 7 – 1,2; 8 – 1,3; 9 – 1,4; 10 – 1,5.

При адсорбции одной молекулы н-пентана в порах шириной от 0,6 до 1,1 нм наиболее вероятное положение ее центра массы − в центре микропоры, рисунок 4.45. При этом на профилях плотности вероятности наблюдается слабовыраженный максимум, смещенный ближе к стенкам поры, величина которого увеличивается с шириной микропоры. Из сопоставления профилей вероятности рисунок 4.45 (*а*), и радиальной плотности вероятности рисунок 4.46 (*а*), следует, что молекула н-пентана с увеличением ширины поры поворачивается в плоскости, перпендикулярной стенкам поры. При этом угол поворота меняется от величины, близкой к 0°, при ширине поры 0,7 нм до 80° при ширине поры 1,1 нм, рисунок 4.47. Возможность поворота молекулы относительно поверхности микропор была показана Ильиным [330], который при объяснении этого явления исходил из представления о поверхностном электрическом поле, создаваемом адсорбентом, в котором оказывается адсорбируемая молекула, представляемая в виде электрического диполя (деформационная и ориентационная поляризация). Помимо этого, при указанных размерах микропор сохраняется вероятность расположения молекулы вдоль стенки микропоры, т. е. в плоскости, параллельной графеноподобным слоям. Причем, вероятность такой ориентации молекулы растет с увеличением ширины микропоры.

При ширине поры $X_0 \geq 1{,}2$ нм молекула н-пентана располагается вблизи стенки микропоры, параллельно слоям графена, на расстоянии около 0,31 нм от края поры, рисунок 4.48.

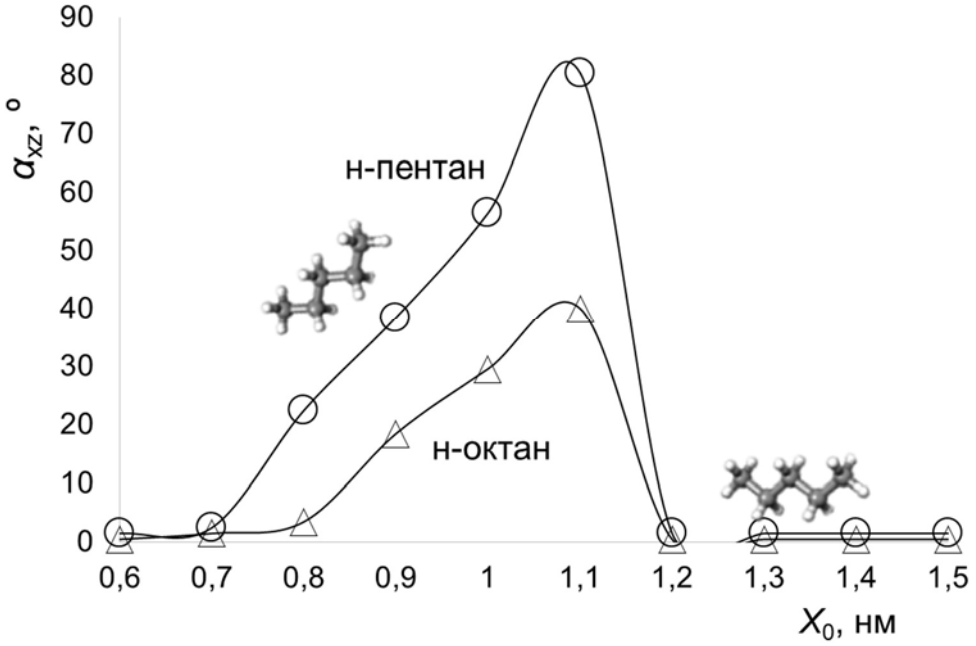


Рисунок 4.47 – Зависимость угла поворота α_{XZ} [º] молекулы н-пентана и н-октана в щелевидной модельной поре углеродного адсорбента от ширины микропоры X_0 [нм] при температуре 293 К.

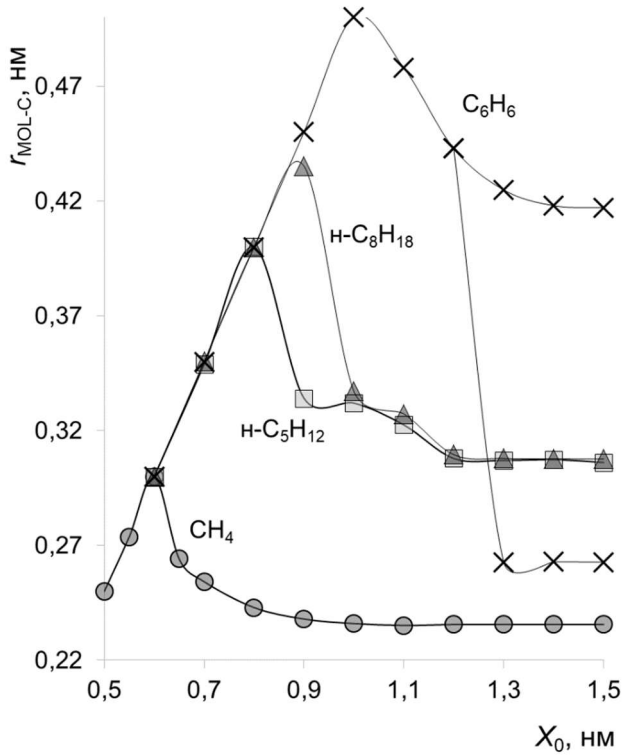


Рисунок 4.48 – Зависимость среднего расстояния между молекулами адсорбированного метана, н-пентана, н-октана, бензола и ближайшей стенкой микропоры r_{MOL-C} [нм] от ширины модельной поры X_0 [нм]. Символы – результаты численного эксперимента. Линии – проведены для удобства восприятия.

Для адсорбции молекулы н-октана наблюдаются схожие зависимости. Однако молекула н-октана поворачивается в плоскости, перпендикулярной стенкам поры, на угол до 40º при ширине поры X_0 =1,1 нм, см. рисунок 4.47, что, вероятно, обусловлено стохастическим соотношением ширины микропоры и длины молекулы н-октана: длина молекулы н-октана составляет 1,27 нм, а длина молекулы н-пентана – 0,90 нм [193]. Также при изменении ширины микропоры X_0 от 0,9 до 1,1 нм вероятность расположения молекулы н-октана в плоскости, параллельной слоям графена, больше, чем молекулы н-пентана, см. рисунки 4.45 и 4.46. Интересно отметить, что при $X_0 \geq 1{,}2$ нм, молекула н-октана адсорбируется так же, как и н-пентан, вблизи стенки микропоры, на том же расстоянии – 0,31 нм, рисунок 4.48. Интерполяция полученного результата позволяет предположить, что н-гексан и н-гептан будут адсорбироваться аналогичным образом в микропорах с размерами $X_0 >$ 1,2 нм. Удаление центра масс молекул углеводородов от стенок микропор при увеличении ширины поры от 0,6 до 1,0 нм, рисунок 4.48, связано с поворотом молекул. При ширинах микропор X_0, равных 1,0 и 1,1 нм, расстояние между центром масс исследуемых молекул углеводородов и ближайшей стенкой микропоры сокращается, но угол поворота молекул относительно слоев графена сохраняется. Это объясняется смещением молекулы к одной из стенок микропор, что проявляется в виде смещения максимумов плотности вероятности относительно центра поры, рисунок 4.45.

Значение потенциальной энергии системы моделирования ΔE_P при проникновении молекулы н-пентана или н-октана в пору снижается с увеличением ширины поры до 1,1 нм, рисунок 4.49. При больших ширинах пор эта величина практически постоянна и составляет 6,3 и 10,2 кДж/моль для н-пентана и н-октана, соответственно.

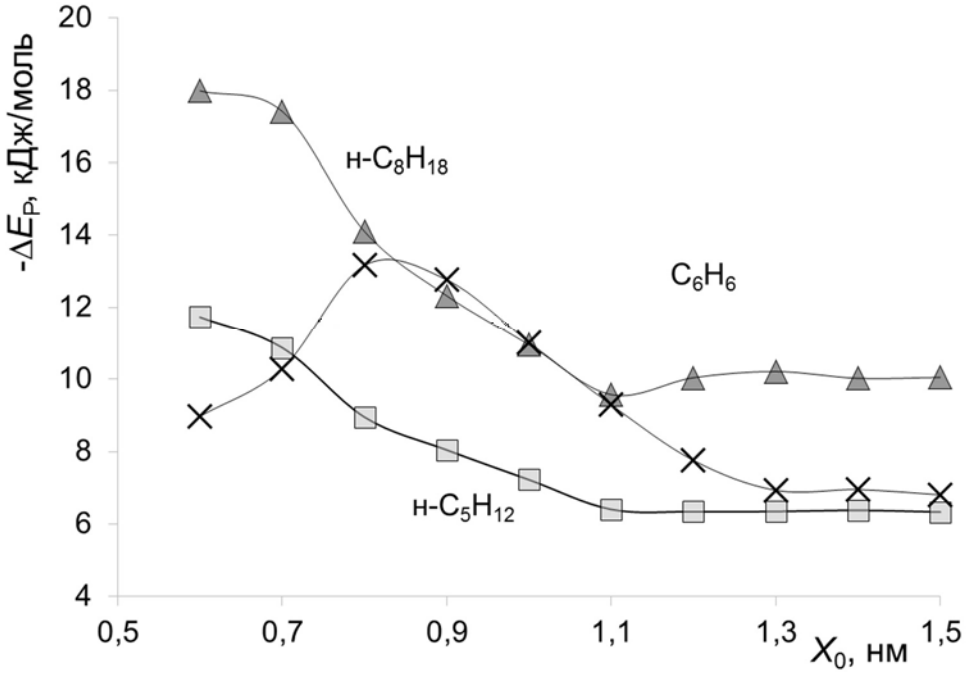


Рисунок 4.49 – Зависимость изменения потенциальной энергии $-\Delta E_P$ [кДж/моль] системы «модельная пора углеродного адсорбента – молекула углеводорода» от ширины модельной поры X_0 [нм] при температуре 293 К.

4.3.1.3 Моделирование адсорбции молекулы бензола

При адсорбции молекулы бензола в щелевидной микропоре обнаружено большое разнообразие вариантов вероятностного расположения молекулы в зависимости от ширины поры. Распределения плотности вероятности нахождения молекулы бензола по ширине модельной микропоры углеродного адсорбента, d_Z, и угла поворота молекул в плоскости, перпендикулярной слоям графенов, образующим стенки пор, d_{XZ}, при температуре 293 К, представлены на рисунках 4.50 и 4.51. Параметры уравнения (4.24) для описания максимумов распределения приведены в таблице 4.13.

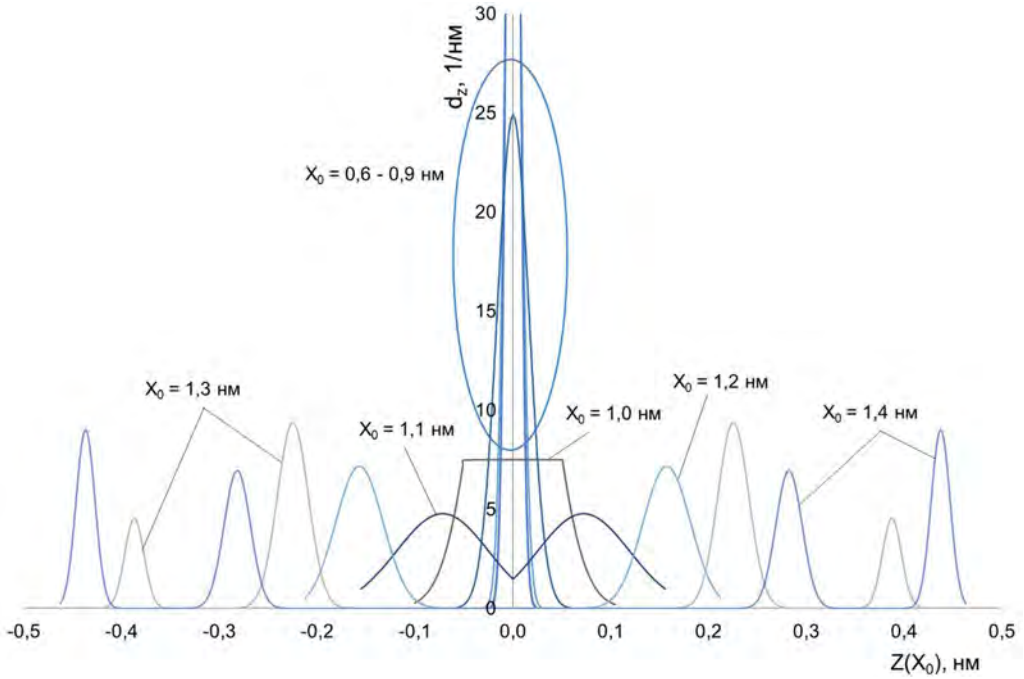


Рисунок 4.50 – Распределение плотности вероятности d_Z [1/нм] нахождения молекулы бензола по ширине модельной микропоры вдоль оси, перпендикулярной стенке модельной микропоры углеродного адсорбента, $Z(X_0)$ [нм], ширина микропор X_0 отсчитывается от условной внешней поверхности атомов углерода в графеновых слоях, составляющих стенку микропоры. Начало отсчета $Z = 0$ совпадает с центром микропоры. Температура термостата 293 К.

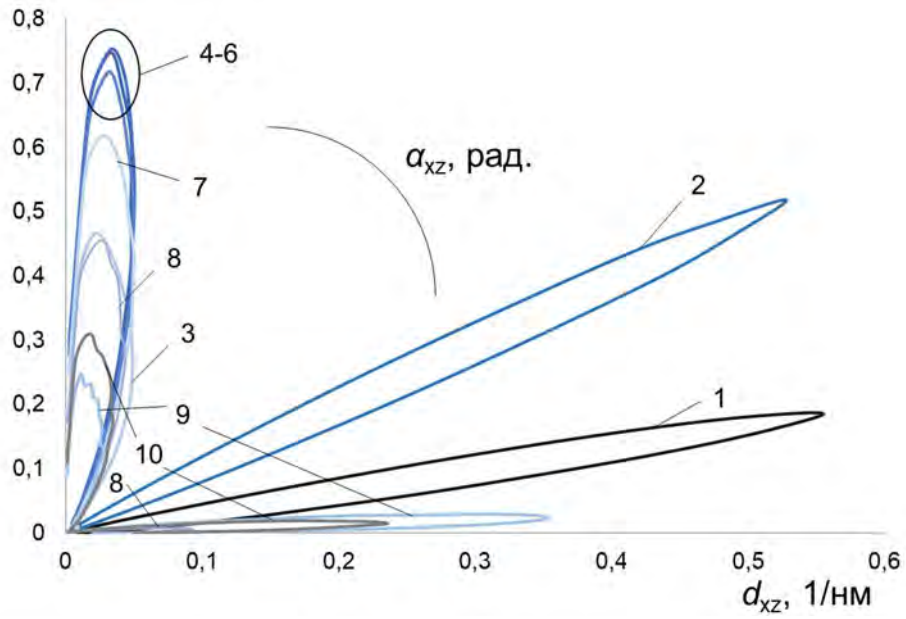


Рисунок 4.51 – Профиль плотности вероятности ориентации молекулы бензола в плоскости «*xz*», перпендикулярной слоям графенов, образующим стенки пор, в полярных координатах, в зависимости от ширины модельной микропоры X_0 [нм]: 1 – 0,6; 2 – 0,7; 3 – 0,8; 4 – 0,9; 5 – 1,0; 6 – 1,1; 7 – 1,2; 8 – 1,3; 9 – 1,4; 10 – 1,5.

Таблица 4.13 – Параметры уравнения (4.24) для описания профиля распределения плотности вероятности расположения молекулы бензола в микропоре в зависимости от её ширины

X_0, нм	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
σ	0,008	0,006	0,006	0,016	0,034	0,047	0,024	0,010/ 0,016	0,010/ 0,013	0,009/ 0,013
m	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,072	0,157	0,387/ 0,225	0,437/ 0,282	0,487/ 0,333
M	1,010	1,011	1,001	0,993	0,518	1,774	2,292	8,924/ 2,683	4,580/ 4,260	6,277/ 2,956

Здесь для микропор с шириной X_0 >1,3 нм через «/» приведены параметры, характеризующие максимумы плотности вероятности расположения молекулы бензола параллельно и перпендикулярно плоскости графена.

Как следует из рисунка 4.50, если 0,6 нм < X_0 < 0,9 нм, то центр масс молекулы бензола расположен в центре микропоры. При этом с увеличением ширины микропоры молекула бензола поворачивается относительно стенок микропор на угол от 20 до 90°, рисунок 4.51. При 1,0 нм < X_0 < 1,1 нм, молекула бензола наиболее вероятно располагается ближе к центру поры в вертикальном положении, о чем свидетельствуют профили вероятности расположения молекулы по ширине поры, рисунок 4.50. При этом амплитуды колебаний молекулы бензола достаточно велики, и в среднем смещение молекулы относительно центра поры составляет 0,1 и 0,2 нм при ширине пор, равной 1,0 и 1,1 нм, соответственно. При X_0 = 1,2 нм, молекула бензола ориентирована перпендикулярно стенкам микропор, рисунки 4.51 и 4.52, но при этом смещается ближе к одной из стенок, рисунок 4.50.

При X_0 ≥ 1,3 нм, молекула бензола может располагаться как перпендикулярно, так и параллельно стенкам микропоры. В таблице 4.13 приведены данные для описания двух максимумов вероятности расположения молекулы. При этом в зависимости от ширины поры вероятность положения молекулы в плоскости, параллельной и перпендикулярной стенкам пор, экстремально меняется, рисунок 4.53. При ширине микропоры, равной 1,3 нм,

вероятность расположения молекулы бензола перпендикулярно стенкам пор в 3,4 раза выше, чем вероятность параллельной ориентации.

При X_0=1,4 нм, обе ориентации молекулы равновероятны. С увеличением ширины поры до 1,5 нм, вероятность вертикального положения молекулы вновь возрастает в 2 раза. Дальнейшее увеличение ширины микропоры приводит к постепенному выравниванию вероятностей обеих ориентаций. Средние расстояния от центра масс молекулы бензола до стенки микропор в двух ориентациях приведены на рисунке 4.48.

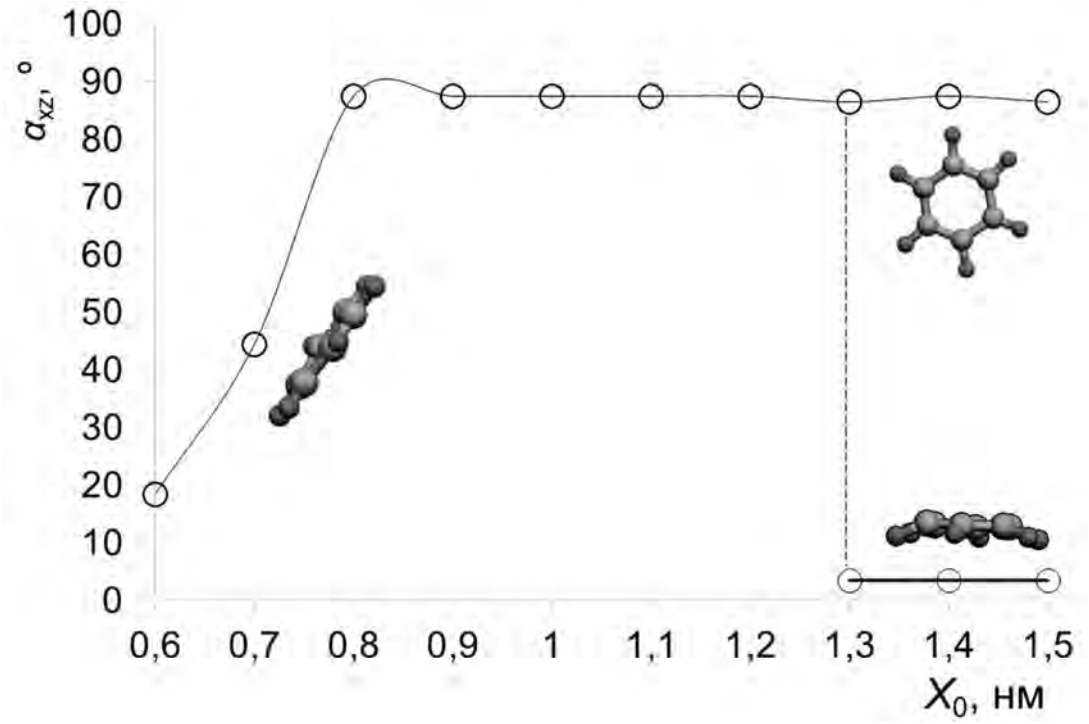


Рисунок 4.52 – Зависимость угла поворота α_{XZ} [º] молекулы бензола в щелевидной модельной поре углеродного адсорбента от ширины микропоры X_0 [нм] при температуре 293 К. Символы – результаты численного эксперимента. Линии – проведены для удобства восприятия.

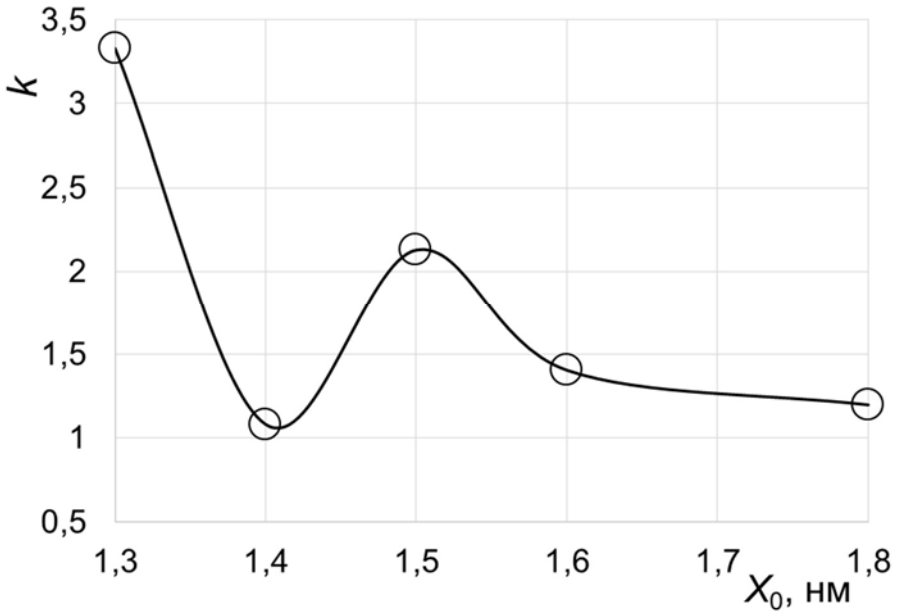


Рисунок 4.53 – Отношение площадей под максимумами на распределении плотности вероятности расположения молекулы бензола перпендикулярно и параллельно стенкам модельной микропоры углеродного адсорбента k в зависимости от ширины микропоры X_0 [нм] при температуре 293 К.

Как следует из рисунка 4.49, изменение потенциальной энергии системы моделирования при попадании молекулы бензола в пору растет при увеличении ее ширины от 0,6 до 0,8 нм. В этой области происходит поворот молекулы бензола в поре. При ширине поры в интервале 0,8 от 0,9 нм наблюдается максимум функции $-\Delta E_{\text{р}}(X_0)$ с последующим падением при дальнейшем увеличении ширины микропоры. При $X_0 > 1{,}2$ нм, когда молекула располагается вблизи стенки микропоры вне зависимости от ориентации, изменение потенциальной энергии системы достигает минимальной величины ~ 6/5 кДж/моль, и далее не меняется.

Таким образом, в модельных микропорах углеродных адсорбентов различной ширины, даже без учета неоднородности и многокомпонентности реальных адсорбентов, наблюдается многообразие адсорбционных эффектов, связанное как со структурой и свойствами самих адсорбируемых молекул, так и стохастическими соотношениями между шириной микропоры и размерами молекулы. При этом молекула может располагаться вблизи поверхности одной

из стенок пор, когда влияние противоположной стенки микропоры ослаблено, или находиться в центре поры под равным действием адсорбционных сил противоположных стенок. Обнаруженные отличия в структуре адсорбата и механизмах адсорбции могут усложнить разработку универсального подхода к описанию адсорбции в микропорах жестких адсорбентов в области малых величин адсорбции.

Для оценки влияния структуры вещества на изменение его состояния в процессе заполнения микропор исходя из полученных результатов об адсорбции одной молекулы в модельной поре, сформированной графеновыми слоями (модель углеродного адсорбента), был исследован ряд адсорбционных систем, включающих адсорбаты с выраженными структурными различиями.

4.3.2 Численное моделирование адсорбции молекул углеводородов в микропорах модельного углеродного адсорбента при предельных заполнениях

Представления о структуре и свойствах вещества, адсорбированного в микропорах, в области предельных заполнений строятся на основе определения адсорбции и представлений о пористости твердого тела. В случае рассмотрения адсорбции молекул на поверхности твердого тела вводится понятие ёмкости монослоя [215]. При рассмотрении адсорбции как процесса заполнения веществом объема пор, что справедливо для мезо- и микропор, используют представления о жидком [19] или жидкоподобном [17] состоянии адсорбата в области предельных заполнений. При этом, как было показано в [331], средняя плотность адсорбата в микропорах при предельном заполнении наиболее близка к плотности жидкости при температуре, близкой к $0{,}8\times T/T_{\text{кр}}$, в остальных случаях плотность адсорбата может существенно отличаться от плотности жидкого вещества. При этом, несмотря на близость величин плотностей жидкости и адсорбата, структура адсорбата может, во-первых, существенно отличаться от жидкости, и, во-вторых, быть неоднородной в объеме микропоры [54].

Особый интерес для решения задач в области энергонасыщенных систем для газовой энергетики представляет исследование структуры адсорбата в микропорах с максимальной плотностью при предельных заполнениях.

4.3.2.1 Моделирование адсорбции метана при предельном заполнении

Адсорбцию метана в модельных щелевидных микропорах углеродных адсорбентов, исследовали для различных ширин микропор от 0,6 до 1,4 нм, при температуре 293 К. Результаты исследования приведены на рисунках 4.54 – 4.56.

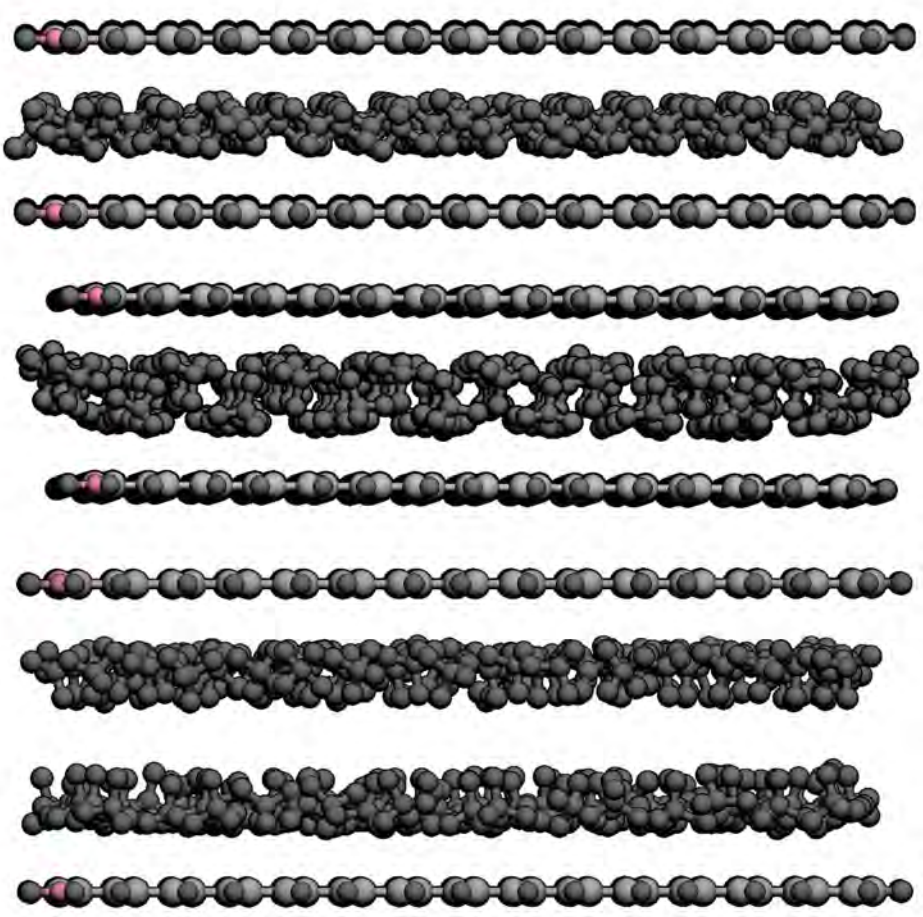


Рисунок 4.54 – Мгновенные снимки молекулярно-динамических траекторий молекул метана в модельных щелевидных микропорах углеродного адсорбента различной ширины X_0 [нм]: 0,5 (*а*), 0,6 (*б*), 1,0 (*в*).

Как показали результаты численного эксперимента, представленные на рисунке 4.54, структура адсорбированного метана существенно зависит от

стохастических соотношений между молекулами адсорбата и эффективными размерами поры. В узких порах с шириной до 0,6 нм образуется один молекулярный ассоциат по центру поры. При этом для пор шириной в 0,5 нм, характерно расположение молекул метана в одной плоскости, в то время как, в порах с шириной, равной 0,6 нм, центры масс молекул метана смещаются ближе к стенкам пор, а в плоскости, перпендикулярной стенкам поры, можно наблюдать, как молекулы выстраиваются в «шахматном порядке». Как следует из рисунков 4.54 (*в*) и 4.55, в более широких порах (X_0 ~ 1,0 нм), образуется два молекулярных ассоциата вблизи стенок микропор. Увеличение средней ширины микропоры в условиях численного эксперимента не приводит к образованию адсорбционных слоев, что проиллюстрировано для поры шириной в 1,4 нм, рисунок 4.55.

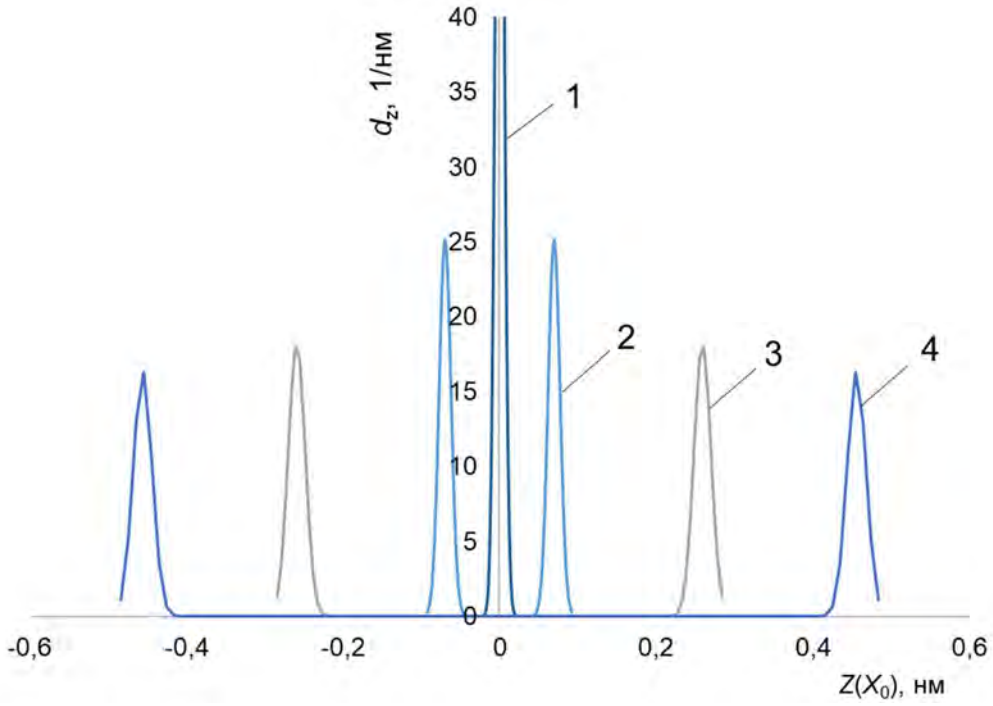


Рисунок 4.55 – Распределение плотности вероятности d_Z [1/нм] нахождения молекулы метана вдоль оси $Z(X_0)$ [нм], перпендикулярной стенке модельной микропоры углеродного адсорбента, при ширине микропор X_0 [нм]: 0,5 (1) (максимум функции d_Z – 74,3 [1/нм]); 0,6 (2); 1,0 (3); 1,4 (4) при предельном заполнении микропоры и температуре 293 К. Ширина микропор отсчитывается от условной внешней поверхности атомов углерода в графеновых слоях стенки микропоры. Начало отсчета Z = 0 совпадает с центром микропоры.

Как следует из анализа рисунка 4.55, распределение плотности вероятности нахождения молекулы метана при заполнении микропоры, близком к предельному значению, $d_Z(X_0)$, в целом, повторяет профиль распределения первой адсорбируемой молекулы метана в микропоре, рисунок 4.40. Исключением является адсорбция в поре шириной 0,6 нм, рисунок 4.56.

После заполнения молекулярного комплекса при стенке микропор метан, как следует из рисунка 4.55, практически не заполняет оставшееся пространство и может просто заполнять оставшийся объем поры с плотностью, близкой к плотности газовой фазы, если это позволяют стерические ограничения. Взаимодействия между метаном и стенкой поры постепенно уменьшаются с увеличением ширины поры, что также подтверждается результатами [332].

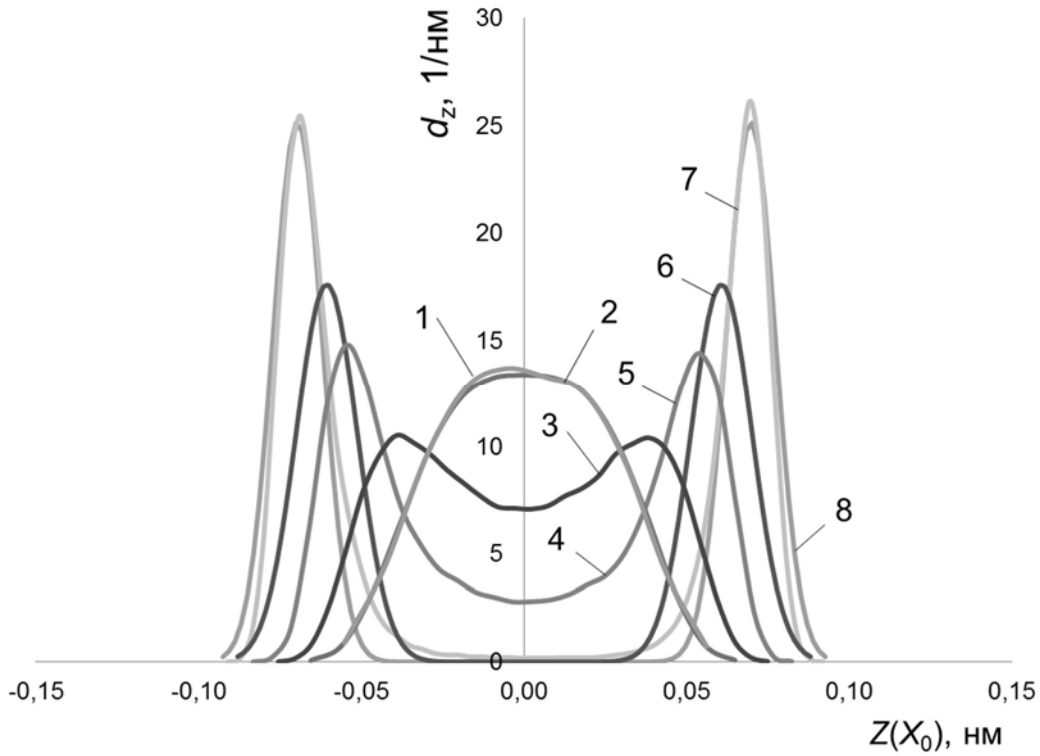


Рисунок 4.56 – Распределение плотности вероятности d_Z [1/нм] нахождения молекулы метана вдоль оси $Z(X_0)$, перпендикулярной стенкам модельной микропоры с шириной X_0=0,6 нм в зависимости от количества молекул метана в микропоре: 10 (1), 20 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 200 (6), 475 (7), при температуре 293 К. Начало отсчета Z = 0 совпадает с центром микропоры. Ширина микропор X_0 отсчитана от условной внешней поверхности атомов углерода, составляющих графеноподобные стенки поры.

Как следует из рисунка 4.56, на начальных стадиях адсорбции в узкой поре шириной 0,6 нм (кривые 1 и 2) молекулы метана располагаются в центральной области. В процессе адсорбции (кривые 3–7) центры масс молекул метана постепенно смещаются ближе к краям поры, выстраиваясь относительно центра поры в шахматном порядке, их основания обращены к стенкам поры, как показано на рисунке 4.54 (*б*).

Также проведено сравнение элементарной площадки, занимаемой молекулой на поверхности, с площадью проекции области пространства, занимаемой молекулой адсорбата в молекулярном ассоциате, расположенном вблизи стенки микропоры, на поверхность микропоры, рисунок 4.57. Для этого в ходе численного эксперимента определяли количество молекул в микропорах различной ширины в зависимости от количества молекул в системе моделирования.

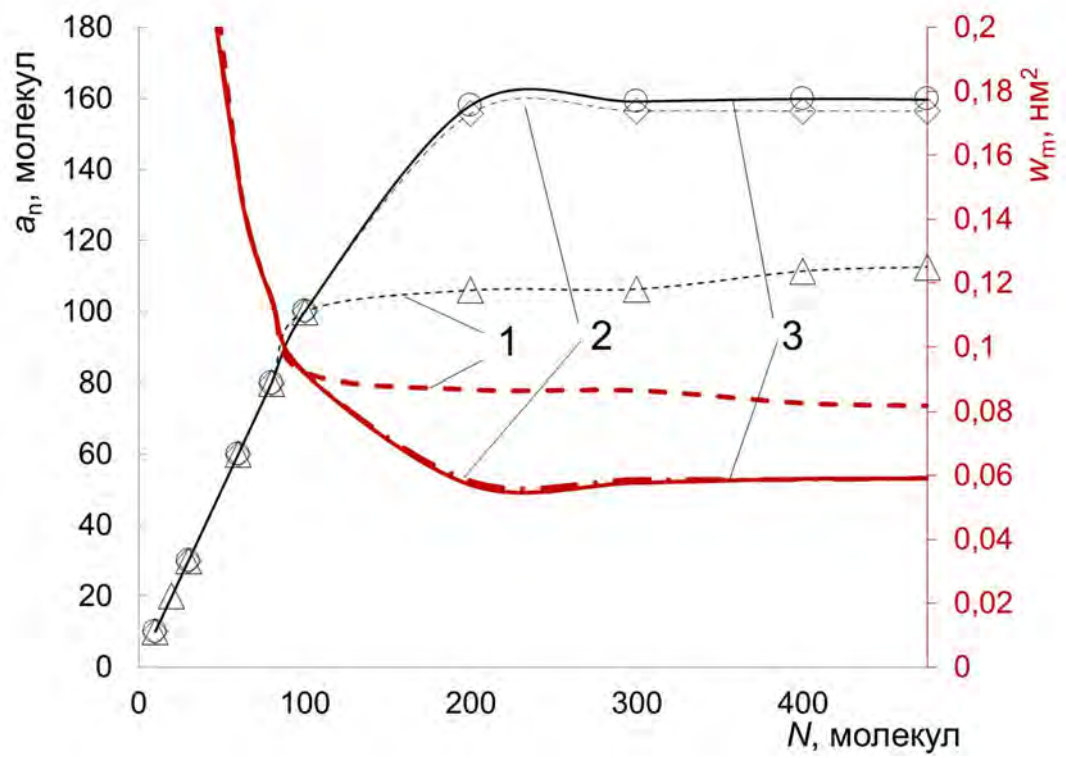


Рисунок 4.57 – Зависимость количества молекул метана a_n в модельной микропоре углеродного адсорбента шириной X_0 [нм]: 0,6 (1), 1,0 (2), 1,4 (3) (черные символы и кривая); и площади проекции области пространства, занимаемой молекулой метана в заполненном молекулярном ассоциате, на поверхность микропоры w_m [нм^2] (красные линии), от количества молекул метана в системе моделирования N.

Результаты, приведенные на рисунке 4.57, позволили (1) установить предельные величины адсорбции метана в порах соответствующей ширины для температуры численного эксперимента 293 K, (2) определить среднее количество молекул в молекулярных ассоциатах, образовавшихся вблизи каждой из стенок микропор и, соответственно, площадь проекции области, занимаемой молекулой адсорбата в заполненном молекулярном ассоциате, на поверхность микропоры объема.

При адсорбции в порах шириной X_0 >1 нм величина площади проекции от молекулы адсорбата в заполненном молекулярном ассоциате на стенку поры составляет около 5,9 Å^2, что меньше значения, полученного при образовании вырожденного слоя в поре шириной X_0=0,6 нм – 8,2 Å^2. Отметим, что при температуре кипения площадь, занимаемая молекулой метана на поверхности макропористых адсорбентов, составляет 17,8±3,15 Å^2 [193], и с повышением температуры это значение увеличивается. Таким образом, комплексы адсорбированных молекул метана, образующиеся в объеме микропор, существенно отличаются от молекул, адсорбированных на поверхности макропор по структуре и концентрации. По данным численного моделирования средняя плотность адсорбированного метана в случае предельной адсорбции в модельной микропоре шириной X_0 =1,0 нм, составила 465 кг/м^3, что на 12% выше плотности жидкого метана при температуре кипения – 415 кг/м^3. Похожие результаты были также получены в [20]. Очевидно, что полученные данные о структуре и свойствах вещества, адсорбированного в микропорах, должны учитываться при развитии подходов к описанию адсорбции газов в микропористых адсорбентах.

4.3.2.2 Моделирование адсорбции бензола при предельном заполнении

Одним из методов характеристики свойств пористых материалов является определение параметров пористой структуры адсорбентов по изотермам адсорбции-десорбции стандартных веществ. В методе, основанном

на теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина [17], в качестве стандартного вещества используется бензол, а параметры пористой структуры рассчитываются по изотерме адсорбции–десорбции, измеренной при 293 К. Использование сравнительно крупных молекул бензола для определения объема микропор и характеристической энергии адсорбции микропористых материалов может быть также обосновано анализом структуры адсорбированного в микропорах бензола по данным численного метода молекулярной динамики.

Рассмотрим структуру адсорбированного бензола в модельных щелевидных микропорах углеродных адсорбентов различной ширины, от 0,6 до 1,4 нм, при температуре 293 К. Результаты численного эксперимента представлены на рисунках 4.58–4.61. В отличие от сравнительно малых молекул метана, бензол в микропорах образует один молекулярный ассоциат, в котором положение молекул бензола определяется размерами поры. В узких порах шириной X_0 = 0,6 нм адсорбированные молекулы бензола ориентированы параллельно слоям графенов. В более широких микропорах молекулы выстраиваются вертикально в один ряд (X_0=1,0 нм) или в два ряда (X_0=1,4 нм). Как следует из рисунка 4.60, несмотря на наличие двух максимумов плотности вероятности расположения молекул бензола в порах шириной 1,4 нм, молекулы адсорбата в соседних слоях взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию единого молекулярного ассоциата.

Согласно расчетам, площадь проекции области, занимаемой молекулой бензола в молекулярном ассоциате при предельном заполнении микропоры, на поверхность микропоры, рисунок 4.61, принимает значения в диапазонах от 4,8 до 7,8 Å^2 при ширине пор, равной 0,6 или 1,4 нм, соответственно. Полученные значения w_m в среднем в 5…8 раз меньше, чем элементарная площадка, которую занимает молекула бензола на открытой поверхности графенового слоя (w = 40,0 Å^2) при 293 К [193].

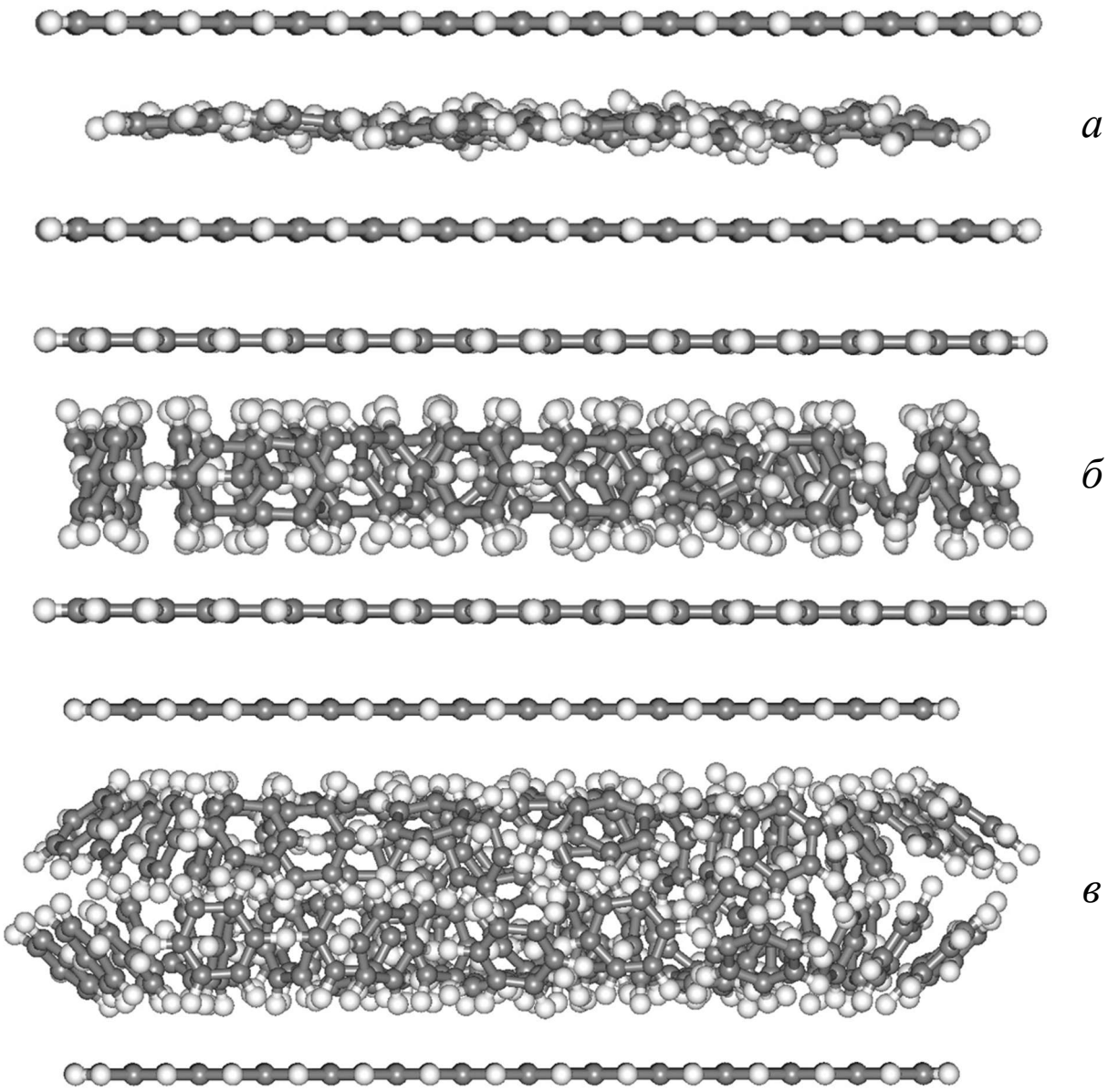


Рисунок 4.58 – Мгновенные снимки молекулярно-динамических траекторий молекул бензола в модельных щелевидных микропорах углеродного адсорбента различной ширины X_0 [нм]: 0,6 (*а*), 1,0 (*б*), 1,4 (*в*).

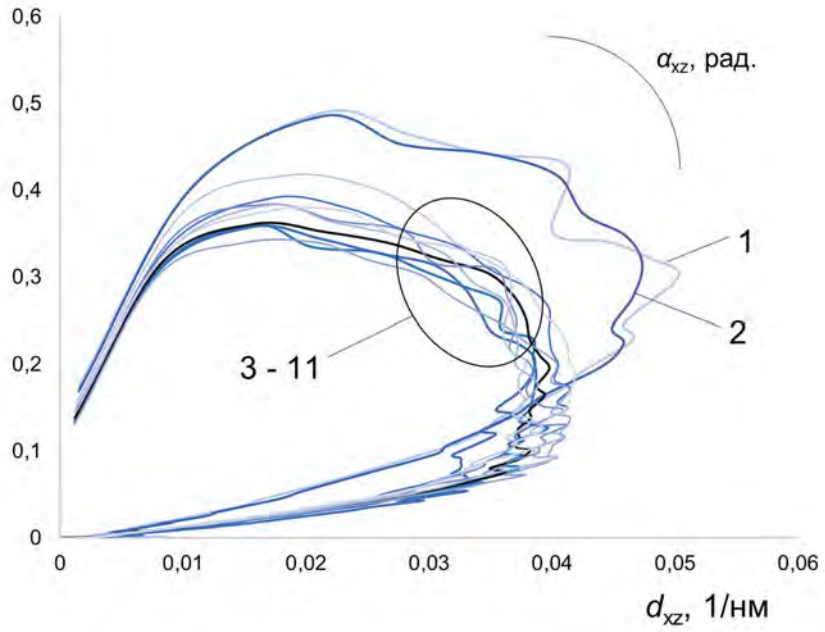


Рисунок 4.59 – Профиль плотности вероятности ориентации молекулы бензола в плоскости «*xz*», перпендикулярной слоям графенов в полярных координатах, при ширине модельной микропоры 1,4 нм, в зависимости от количества молекул в системе моделирования: 20 (1); 40 (2); 80 (3); 120 (4); 160 (5); 200 (6); 240 (7); 280 (8); 320 (9); 360 (10); 400 (11).

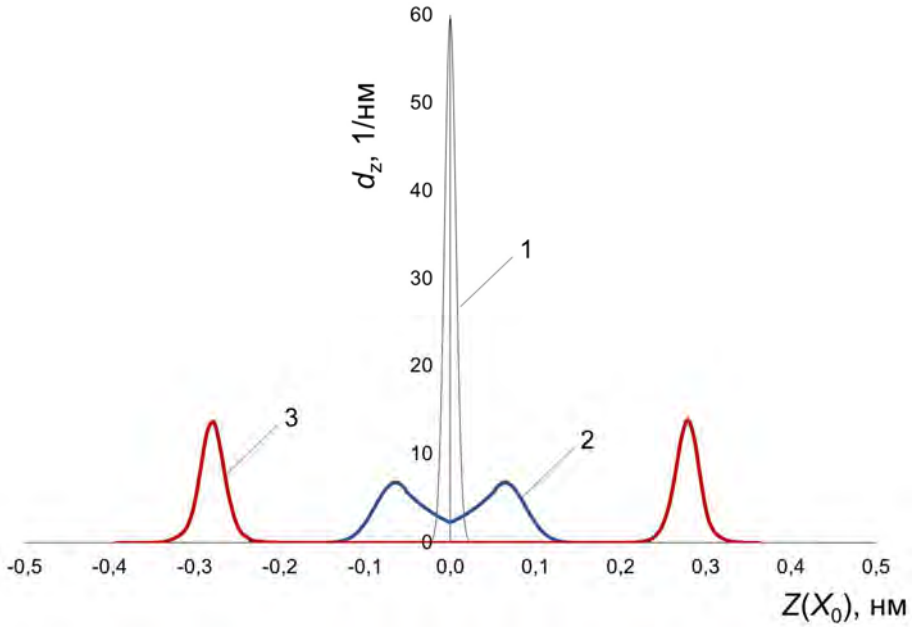


Рисунок 4.60 – Распределение плотности вероятности d_Z [1/нм] нахождения молекулы бензола вдоль оси $Z(X_0)$, перпендикулярной стенкам модельной микропоры с шириной X_0 [нм]: 0,6 (1); 1,0 (2); 1,4 (3), при предельном заполнении микропоры и температуре 293 K Начало отсчета $Z = 0$ совпадает с центром микропоры. Ширина микропор X_0 отсчитана от условной внешней поверхности атомов углерода, составляющих графеноподобные стенки поры.

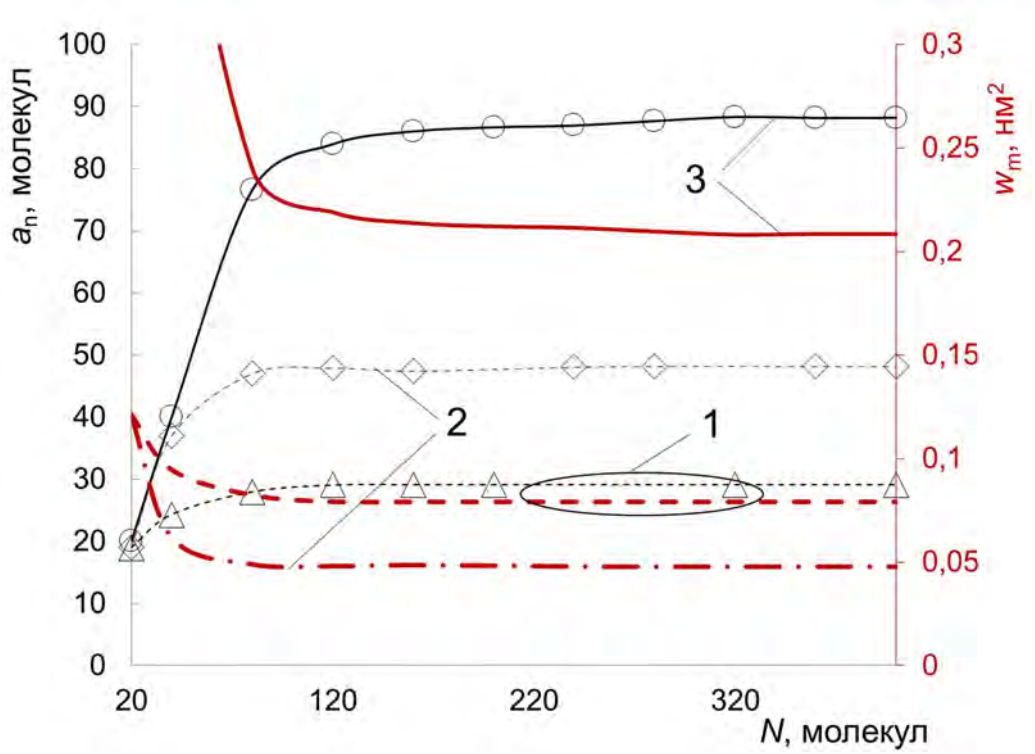


Рисунок 4.61 – Зависимость количества молекул бензола a_n (черные символы и кривые) в модельной микропоре углеродного адсорбента шириной X_0 [нм]: 0,6 (1), 1,0 (2), 1,4 (3), и площади проекции области пространства, занимаемой молекулой бензола в заполненном молекулярном ассоциате, на поверхность микропоры w_m [нм^2] (красные линии) от количества молекул бензола в системе моделирования N.

Столь существенные различия обусловлены действием поля противоположных стенок микропор на адсорбированные молекулы, которое приводит к изменению структуры адсорбата по сравнению с адсорбцией на открытой поверхности, в том числе и вследствие взаимодействия молекул адсорбата между собой, вплоть до образования молекулярных ассоциатов. Следует отметить, что в микропорах шириной 0,6 и 1,0 нм адсорбируемые молекулы бензола образуют ассоциат (кластер) в виде одного адсорбционного слоя, рисунки 4.58 и 4.60, взаимодействуя одновременно с двумя противоположными стенками микропор. В поре шириной X_0=0,6 нм молекула бензола ориентируется параллельно стенкам микропор, а в порах шириной 1,0 нм – перпендикулярно. В порах шириной X_0=1,4 нм адсорбированные молекулы бензола образуют два молекулярных ассоциата, рисунок 4.58,

которые за счет размеров молекулы бензола визуально сливаются в один молекулярный ассоциат, состоящий из двух молекулярных слоев. При этом молекулы бензола в ассоциате расположены практически перпендикулярно к поверхности углеродных стенок микропор. В области малых заполнений микропор, когда в системе моделирования всего 20 или 40 молекул (рисунок 4.60, кривые 1 и 2), адсорбированные молекулы ориентированы относительно плоскости стенок пор под углом ~ 88°. При приближении к предельному заполнению модельной микропоры плоскость бензольного кольца располагается под углом к стенкам поры, достигающим 87°, что объясняет меньшее значение площадки, занимаемой молекулой на стенке микропоры, по сравнению со значением при адсорбции на открытой углеродной поверхности.

Таким образом, молекулы бензола за счет своей планарной структуры могут заполнять как узкие, так и широкие поры, образуя один молекулярный ассоциат. Поэтому использование бензола для определения объема микропор углеродных адсорбентов, для которых характерно преобладание щелевидных микропор, является оправданным, наравне с использованием азота, и более предпочтительным для определения широких микропор от 2 до 3 нм, особенно при проектировании процессов адсорбции улавливания углеводородов С5+. Однако, поры с размерами X_0<0,6 нм могут оказаться недоступными для адсорбции бензола, что, соответственно, приведет к ошибкам в определении пористой структуры в целом. Поэтому использование данных об адсорбции бензола при 293 К для определения параметров пористой структуры оправдано при анализе пористой структуры промышленных микропористых углеродных адсорбентов с порами диаметром более 0,6 нм.

Таким образом, полученные результаты численного эксперимента позволяют получить представление о структуре адсорбированного вещества, что важно для развития теории адсорбции в микропорах. В свою очередь, представление о состоянии молекул, адсорбированных в микропорах, позволяет объяснить результаты адсорбционных измерений, полученных

макроскопическими методами, что особенно важно для описания адсорбции газов в широких интервалах температур и давлений.

4.4 Параметрическое моделирование адсорбции газов и паров в модельных микропористых углеродных адсорбентов, образованных графеновыми слоистыми структурами

Разработка ЭНАС, работающих в области высоких давлений и широкого интервала температур требует надёжных методов прогнозирования поведения адсорбционных систем. Несмотря на разнообразие существующих подходов [214], до сих пор отсутствует универсальный способ прогнозирования адсорбции газов на МУА на основе минимального набора данных о пористом материале. Прогнозы, не учитывающие структуру и свойства адсорбированного вещества, часто оказываются ошибочными. Так, распространённое представление о пропорциональности эффективности адсорбции удельной поверхности по БЭТ [63, 217] справедливо лишь в узком интервале условий – при сверхкритическом состоянии адсорбтива и значительном различии размеров молекулы и ширины поры.

Как правило в заданных термодинамических условиях работы ЭНАС существует некий предел величины адсорбции в указанных термодинамических условиях для данного типа материала, после которого наблюдается тенденция к её снижению [7]. Существование предела адсорбционной способности углеродных адсорбентов обусловлено особенностями развития микропористости в процессе их получения: увеличение степени активации неизменно приводит к увеличению доли широких пор с меньшими значениями энергии адсорбции, что, в результате, ухудшает их адсорбционную емкость в области сверхкритических температур, а также малых и средних давлений [333].

Таким образом, для каждой разрабатываемой адсорбционной системы необходимо определять соответствующие условия достижения максимума

эффективности адсорбционного аккумулирования. Это один из примеров, проявляющих важность построения и совершенствования моделей и методов описания адсорбции и сопутствующего ей эффекта реакции микропористого твердого тела для создания надежной системы предсказания поведения адсорбционных систем.

Для построения прогнозной модели адсорбции газов на МУА использовали представления, заложенные в основе теории объемного заполнения микропор [17, 242, 247]. Как было показано в главе III, МУА состоят из упорядоченной части – графитоподобных углеродных нанокристаллитов и аморфной части - высокоуглеродных радикалов [247]. Нанокристаллиты связаны между собой через призматические грани в объёме материала, высокоуглеродными радикалами меньшей плотности, размеры которых имеют порядок молекулярных. Карбонизованные органические материалы, содержат нанокристаллиты с диаметрами от 0,7 до 5 нм. Число графеноподобных слоев в нанокристаллитах возрастает от 2 до 4-5 с увеличением их диаметра. В процессе активации происходит диффузия активирующих газов, как правило паров воды H_2O, или диоксида углерода CO_2, в поры угля, сопровождающаяся химическим взаимодействием с углеродом. Сначала выгорает наименее плотный аморфный углерод, и появляются межкристаллитные микропоры, структуру которых принято считать щелевидной [247]. Более регулярная щелевидная структура микропор образуется при частичном выгорании графеноподобных слоев нанокристаллитов. Указанный процесс образования микропор лежит в основе параметрического моделирования углеродных микропористых структур с щелевидными порами.

Отдельно следует коснуться вопроса влияния функциональных групп на поверхности микропор на адсорбцию газов. Адсорбция небольших неполярных молекул (Ar, N_2, CH_4) определяется исключительно структурными параметрами (объемом и шириной микропор), поскольку

функциональные группы поверхности слабо взаимодействуют с такими газами. Это подтверждено как экспериментально, так и методами численного моделирования [123], а также в разделе 4.2.

Влияние поверхностных функциональных групп, особенно азотсодержащих, на адсорбцию CO_2 остается предметом дискуссий, однако убедительных доказательств их позитивного влияния на адсорбцию CO_2 в области средних и высоких заполнений микропор нет [20]. Сравнение углей с близкой пористостью, но разным содержанием азота, показало отсутствие положительного влияния *N*-групп на сорбцию [334]. Численное моделирование также подтверждает, что *N*-группы лишь незначительно усиливают адсорбцию CO_2, причем эффект заметен только в высокопористых материалах с высокой долей функциональных групп [335]. Следовательно, при проектировании ЭНАС для большинства промышленных МУА, включая исследованные в данной работе, влияние химической природы поверхности на сорбцию CO_2 является умеренным.

Ввиду чего, считали, что наличие функциональных групп на границах микропор не оказывает заметного влияния на адсорбцию газов, что позволяет использовать модель пор, стенки которой представлены графеноподобными слоями, не содержащими поверхностных функциональных групп.

4.4.1 Модель щелевидных микропор, образованных графеновыми слоистыми структурами

В работе использовали обобщенную модель углеродного адсорбента, основные положения которой можно представить в следующем виде.

а) Исходный материал – образец графитоподобного материала кубической формы, со стороной грани 1 см, каждый из слоев углерода которого представляет собой графен. Расстояние между слоями графенов, отсчитанное по центрам атомов углерода c = 0,335 нм [233]. Поверхностную плотность атомов углерода в слое принимали равной величине поверхностной

плотности, определенной для графита ρ_{ac} = 0,3818 атом/Å^2 [336]. Ионный радиус атома углерода R_{ac} = 0,7 Å [337]. Плотность исходного материала равна плотности графита ρ_{gr} = 2,267 г/см^3 [336].

б) Механизмом образования микропор в модельных адсорбентах является выгорание отдельных слоев графена, с заданной периодичностью, в результате парогазовой активации. Процесс образования микропор представлен на рисунке 4.62.

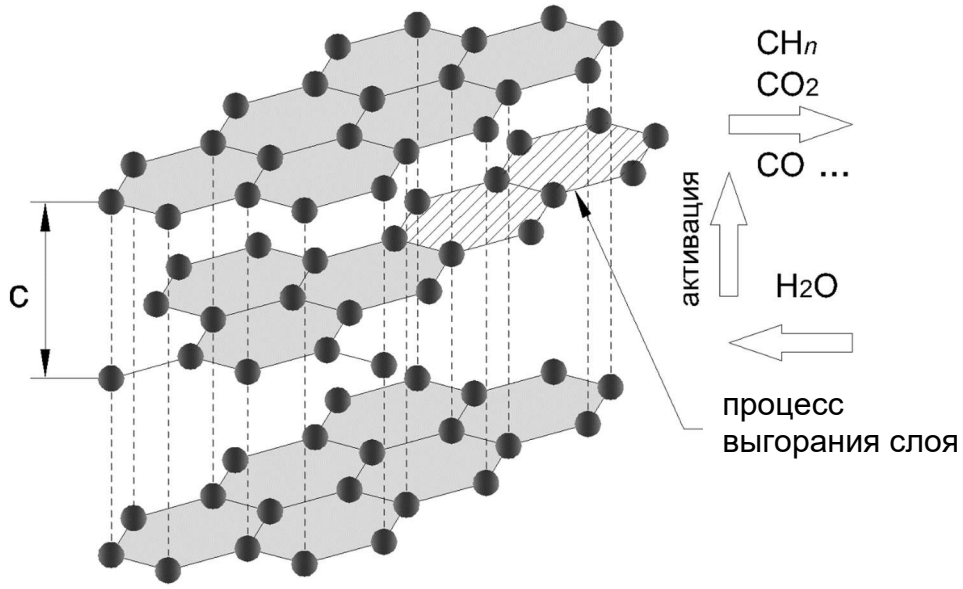
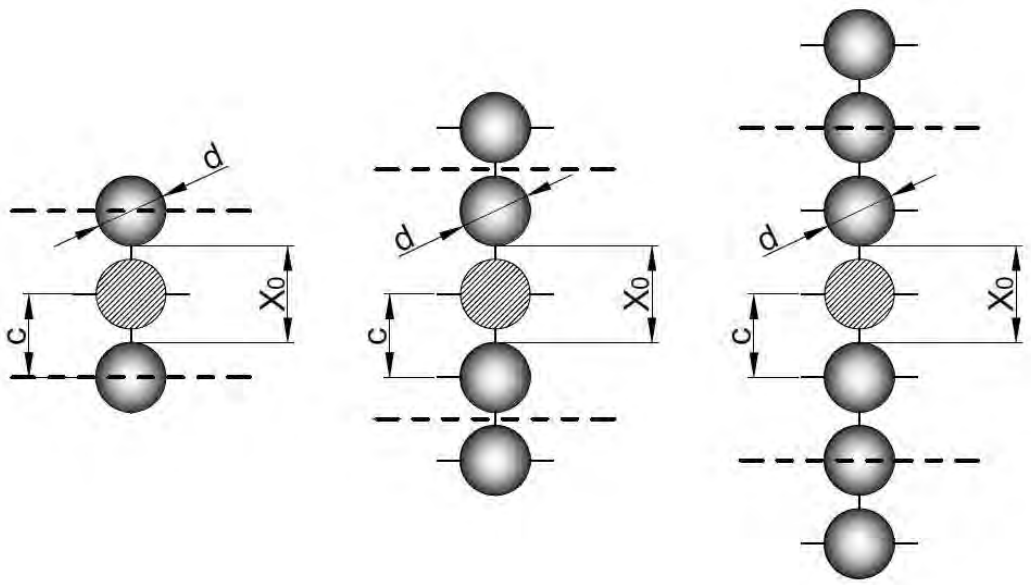


Рисунок 4.62 – Графическое изображение механизма парогазовой активации углеродного адсорбента на примере графитоподобного нанокристаллита. Темные кружки атомы углерода, *c* – расстояние между слоями углерода. Размеры атомов углерода не масштабированы.

в) Единичная микропора представляет собой пору, каждая из стенок которой образована одним, двумя или тремя слоями углерода, рисунок 4.63. Ширина поры в свою очередь определяется количеством последовательно выгоревших графеновых слоев. Для каждой из модельных структур, отличающихся количеством слоев, разделяющих пору, анализировали ширину поры с последовательно выгоревшими от 1 до 7 слоев графена. Предельное значение количества выгоревших слоев определялось предельными значениями размера микропоры (X_0 < 3,0-3,2 нм) по классификации академика М. М. Дубинина [17].



(а) *(б)* *(в)*

Рисунок 4.63 – Ячейка модельной микропористой структуры с различными степенями активации. Единичные микропоры в модели представляют собой: *а* – один слой между однослойными стенками (АУ1:3), *б* – один слой между двуслойными стенками (АУ1:5), *в* – один слой между трёхслойными стенками (АУ1:7). X_0 – эффективная ширина микропоры, *c* – расстояние между атомами (слоями), $d = 2R_{ac}$ – диаметр атома. Заштрихованные круги – выгоревший графеноподобный слой. Закрашенные круги – графеноподобные слои, образующие стенки микропор.

Микропористые углеродные адсорбенты с порами, разделенными однослойной углеродной стенкой, является приближением, которое можно использовать в качестве ориентира – теоретически возможного предела микропористой структуры углеродных адсорбентов. Очевидно, что данная задача практически нерешаема в реальных процессах производства углеродных адсорбентов из-за высокой химической активности углерода [233]. При этом в процессе синтеза углеродных адсорбентов образующиеся щелевидные поры могут быть разделены несколькими слоями гексагонального углерода, именно поэтому для исследования также выбрали модельные структуры с микропорами, разделенными двумя и тремя слоями графенов, как наиболее реалистичные в процессах синтеза углеродных адсорбентов.

г) Структурно-энергетические характеристики модельных структур определяли исходя из геометрических моделей пор и представлений ТОЗМ о структурно-энергетических свойствах углеродных адсорбентов [17].

Удельный объем микропор W_0 в г/см^3, определяли по (4.25):

$$W_0 = \frac{(N_1 + 1) \cdot c - 2 \cdot R_{ac}}{N_2 \cdot m_C \cdot \rho_{ac}} \qquad (4.25)$$

где N_1 - число выгоревших слоев графена; N_2 - число слоев графена образующих стенку единичной микропоры; m_C = 1,99·10^{-26} кг масса атома углерода.

Эффективную ширину модельной микропоры X_0 в нм определяли по (4.26):

$$X_0 = c\ (N_1 + 1) - 2R_{ac} \qquad (4.26)$$

Расчет удельной поверхности по БЭТ проводили по (4.27) по стандартному веществу азоту при 77К:

$$S_{BET} = (W_0 \cdot \rho_{N2} \cdot N_A \cdot \omega_{N2})/\mu, \qquad (4.27)$$

где ρ_{N2} – плотность жидкого азота при 77 К, N_A – число Авогадро, ω – элементарная площадка, занимаемая молекулой адсорбата (для азота 16.2 Å^2 [193]), μ – молярная масса.

При N_1 = 0 получаем значения X_0 = 0,195 нм, равное расстоянию между гексагональными слоями углерода в графите. Оно настолько мало, что не позволяет молекулам газа проникать в межслоевое пространство и, хотя для этой структуры рассчитано значение удельного объема микропор W_0 = 0,256 см^3/г, она не может служить ориентиром для дальнейшего исследования.

Результаты расчета структурно-энергетических характеристик модельных углеродных адсорбентов представлены в таблице 4.14.

Из анализа данных таблицы 4.14 следует, что с увеличением числа выгоревших слоев графена происходит увеличение эффективной ширины микропор и, соответственно, увеличение объема микропор, что приводит к уменьшению характеристической энергии адсорбции и плотности адсорбента.

При выгорании трех слоев углерода, структура АУ 3:5, объем микропор увеличивается более чем в два раза по сравнению со структурой АУ1:3. А при выгорании 7 слоев объем увеличивается в 5 раз. При этом характеристическая энергия адсорбции падает примерно в 5 раз, что может привести к снижению его адсорбционных свойств, т. к. адсорбция линейно зависит от объема микропор и экспоненциально от энергии адсорбции.

Таблица 4.14 – Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов с щелевидными микропорами, образованными одним, двумя и тремя слоями графенов.

Структура	АУ 1:3 / 1:5 / 1:7	АУ 2:4 / 2:6 / 2:8	АУ 3:5 / 3:7 / 3:9	АУ 4:6 / 4:8 / 4:10	АУ 5:7 / 5:9 / 5:11	АУ6:8 / 6:10 / 6:12	АУ 7:9 / 7:11 / 7:13
Эффективная ширина микропор X_0, Å	5,3	8,7	12,0	15,4	18,7	22,1	25,4
Удельный объем микропор, W_0, $см^3 \cdot г^{-1}$	0,70 / 0,35 / 0,23	1,14 / 0,57 / 0,38	1,58 / 0,79 / 0,53	2,02 / 1,01 / 0,67	2,46 / 1,23 / 0,82	2,90 / 1,45 / 0,97	3,34 / 1,67 / 1,11
Характеристическая энергия адсорбции бензола E_0, $кДж \cdot моль^{-1}$	45,3	27,7	20,0	15,6	12,8	10,9	9,4
Плотность адсорбента с микропорами ρ_{ad}, $г \cdot см^{-3}$	1,137 / 1,515 / 1,705	0,758 / 1,137 / 1,364	0,568 / 0,909 / 1,137	0,455 / 0,758 / 0,974	0,379 / 0,649 / 0,852	0,325 / 0,568 / 0,758	0,284 / 0,505 / 0,682
Удельная поверхность S_{BET}, $м^2/г$	1950 / 980 / 490	3190 / 1590 / 800	4430 / 2210 / 1110	5660 / 2830 / 1420	6900 / 3450 / 1720	8140 / 4070 / 2030	9370 / 4690 / 2340

Для проверки предложенной модели воспользуемся зависимостью плотности стандартной характеристической энергии адсорбции в пересчёте на бензол $\rho_E = E_0/W_0$ от объема микропор $\rho_E = f(W_0)$, рисунок 4.64.

Как следует из рисунка 4.64, с увеличением объема микропор, плотность характеристической энергии уменьшается, причем с увеличением числа углеродных слоев в стенке микропоры кривые смещаются в область меньших значений объема микропор. Показатели плотности характеристической энергии реальных промышленных углеродных адсорбентов, символы на

рисунке 4.64, группируются в основном в областях, соответствующих модельным адсорбентам с двухслойными, трехслойными и более, углеродными стенками. Среди реальных адсорбентов, только АУК можно отнести к модели, в которой поры разделены 2-слойной углеродной стенкой. Для остальных МУА, экспериментально исследованных в настоящей работе, наилучшим образом соответствует модель пор, разделенной 3-х и более слойной углеродной стенкой. Также из рисунка 4.64 и таблицы 4.14 следует, что для промышленных МУА характерны микропоры, соответствующие модельным порам, полученным путем выгорания от 1 до 3 слоев углерода.

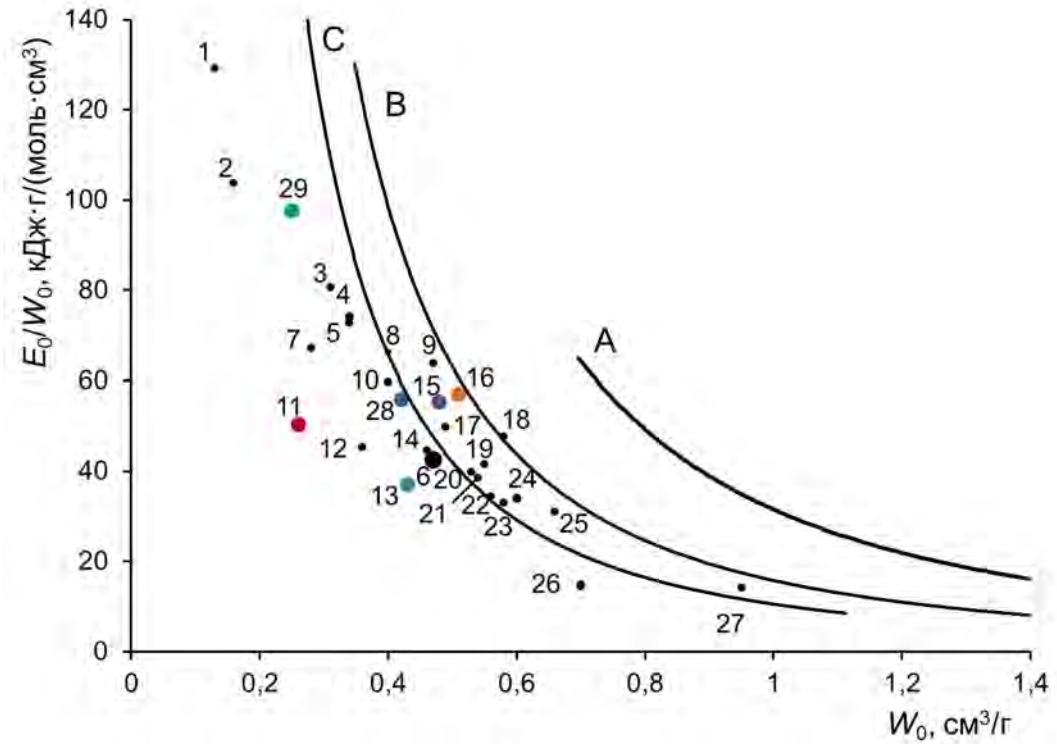


Рисунок 4.64 – Зависимости плотности характеристической энергии адсорбции от удельного объема микропор. Сплошные линии - зависимости для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы: А – однослойными, В – двухслойными, С – трехслойными углеродными стенками. Точками отмечены характеристики для промышленных углеродных адсорбентов: 1 – АГ-95; 2 – GNC; 3 – МеКС; 4 – R03515; 5 – PHO 6x12; 6 – АРТ-1; 7 – ДАС; 8 – Sorbonorit B4; 9 – ПАУ-10; 10 – 207С; 11 – АР-В; 12 – GCN620C; 13 - Sorbonorit KB4; 14 – СКТ-4; 15 – Sorbonorit 4; 16 – АУК; 17 – Norit RX-3 Extra; 18 – 607С; 19 – Norit R3 Extra; 20 – ФАС; 21 – ФАД; 22 - Norit R1 spezial; 23 – AR2; 24 – СКТ-6; 25 – RX-1.5; 26 – CNR115; 27 – ФАС-300; 28 – СКТ-3; 29 – Carbon Xerogel.

Таким образом, модель углеродных адсорбентов с двухслойными и трехслойными графеновыми стенками близка по характеристикам пористой структуры к реальным МУА. Модель может быть использована как для оценки адсорбционных свойств углеродных адсорбентов путем сопоставления с параметрами пористой структуры реального адсорбента, так и для оценки предельных адсорбционных характеристик в микропорах адсорбентов в заданных термодинамических условиях.

4.4.2 Подход к расчету адсорбции газов и паров в модельных щелевидных микропорах, образованных графеновыми слоистыми структурами

Для аналитического прогнозирования адсорбционных характеристик как реальных, так и модельных МУА в широких интервалах температур и давлений может быть использован математический аппарат теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). В общем случае в качестве основного термического уравнения адсорбции используется уравнение Дубинина-Астахова (4.2), а для анализа пористой структуры МУА обычно используется уравнение Дубинина-Радушкевича (4.28) [17].

$$a = a_0(T)\,\exp\left(-\left(\frac{A}{E}\right)^2\right) \qquad (4.28)$$

Использование в (4.28) характеристической энергии адсорбции в пересчете на бензол как стандартное вещество при расчете адсорбционных равновесий на предложенных моделях адсорбентов правомерно, так как максимальный размер молекул бензола, определенный по результатам измерения вязкости – 0,527 нм [336], а минимальный 0,34 нм, не препятствуют его адсорбции даже в структуре АУ1:3 – модели с самыми узкими порами, что подробно анализировалось в разделе 4.3.1.

Для расчета изотерм адсорбции газов могут быть использованы стандартные уравнения теории объемного заполнения микропор (4.2) – (4.9). Отдельно следует отметить, что при расчете изотерм адсорбции диоксида

углерода, вместо температуры кипения используется температура тройной точки ($T_{\text{t.t.}}$) и давление $p_s(T_{\text{tt}})$.

Как было показано в разделах 4.1 и 4.2 для адсорбции газов, особенно в сверхкритической области при рабочих давлениях ЭНАС (например, при аккумулировании метана это давление может соответствовать 3,5–7 МПа), степень заполнения микропор адсорбатом достигает уровня $\theta \approx$ 0,4-0,9. Поэтому использование прогностического подхода на основе термического уравнения (4.28) может давать большие погрешности в области заполнений $a/a_0 < 1/e$, в которой не выполняется условие объемного заполнения микропор [17]. Поэтому для повышения точности прогноза адсорбции газов в области до- и сверхкритических температур, предложено развитие подхода Дубинина-Астахова (4.2).

Классический подход к использованию уравнения Дубинина-Астахова (4.2) связан с получением для конкретной изотермы адсорбции параметров E и n путем аппроксимации экспериментальных данных. Несмотря на повышение точности описания экспериментальных изотерм адсорбции, раздел 4.1.2, такой подход приводит к лишению математического аппарата ТОЗМ предсказательной способности, а также к потере физического смысла параметров n и E основного термического уравнения (4.2). Ввиду чего на основе общих представлений ТОЗМ и полученных представлений о характере изменения параметров n и E с температурой на примере экспериментальных данных, раздел 4.1.2, выполнено уточнение подхода к прогнозированию адсорбции газов в условиях до- и сверхкритических температур.

В рамках ТОЗМ параметр n первоначально трактовался как эмпирический коэффициент, улучшающий аппроксимацию экспериментальных изотерм на гетерогенных углеродных материалах. Последующее развитие математического аппарата ТОЗМ позволило придать n физическую интерпретацию, связав его с распределением ширины и геометрии пор [338]. $n = 2$, используемое в уравнении Дубинина-Радушкевича

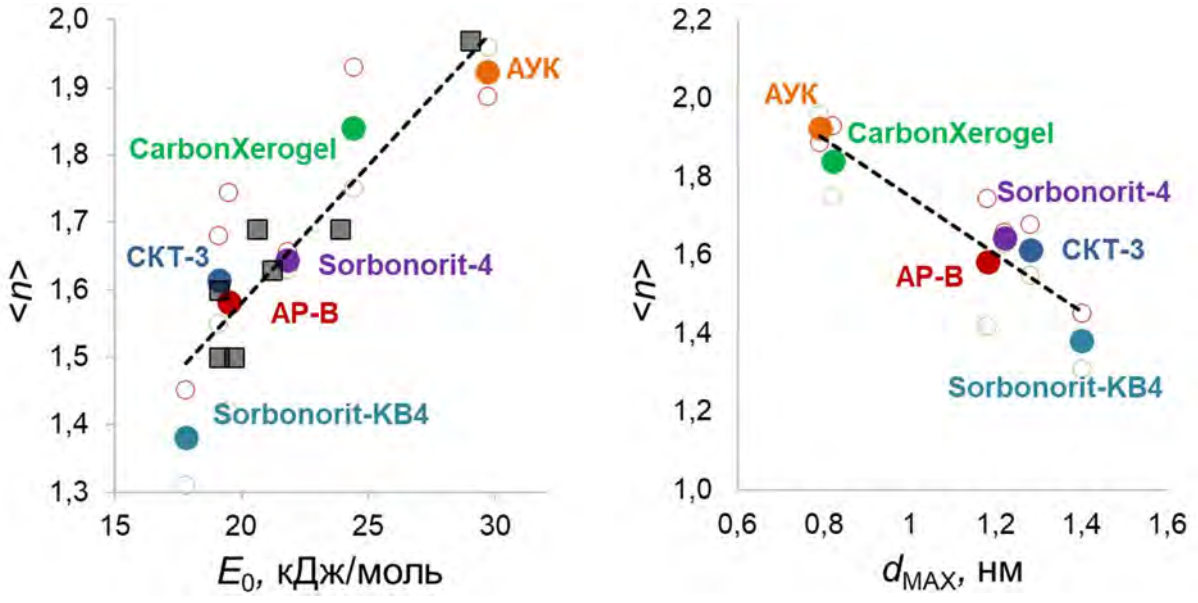
(4.28) – наиболее распространённее значение n, используемое в расчетах для первичных оценок. Значение $n = 2$ соответствует гауссовому распределению энергий и симметричному распределению микропор по размерам. Данный случай описывает адсорбенты с однородным энергетическим полем, например, углеродные адсорбенты, имеющие один симметричный максимум на распределении пор по размерам. Уменьшение $n < 2$ указывает на асимметричное распределение энергий, отражающее структурную и энергетическую гетерогенность. Чем меньше n, тем шире диапазон размеров микропор и тем сильнее варьируется сила взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью [339]. $n > 2$ для углеродных адсорбентов встречается реже, в отдельных работах связывается с наличием ультрамикропор, которые как правило, характерных для углеродных молекулярных сит, однако часто интерпретируется как следствие аппроксимации, а не физического явления.

Связь n с формой распределения пор по размерам и энергетической гетерогенностью поверхности, определяет преимущественное влияние на него структуры МУА. В связи с чем в области температур вдали от структурных изменений адсорбента параметр n должен иметь постоянное значение для отдельно взятого МУА, вне зависимости от вида адсорбата в порах. Наблюдаемая при аппроксимации температурная зависимость n особенно в области сверхкритических температур, см. раздел 4.1.2, таблица 4.3, вероятнее отражает ограничения подхода, а не реальные структурные изменения. Как известно суммарная максимальная объемная деформация углеродного адсорбента, включая адсорбционную и термическую составляющие деформации при адсорбции газов в широком интервале температур не превышает 1,5-2 % об. [200, 277, 279], при этом часть деформационного эффекта относится к перестройке углеродных кристаллитов [340], а не деформации микропор. В этой связи представляется правильным предположить, что параметр n обладает температурной инвариантностью ввиду того, что распределение пор и химическая природа активных центров

определяются условиями синтеза и активации, а не температурной и адсорбционной деформацией МУА. Из сравнения данных таблиц 4.1 и 4.3 следует, что в широком температурном интервале параметр n имеет близкие к постоянству значения на одном адсорбенте при адсорбции различных веществ, и сравнительно слабую, не коррелируемую температурную зависимость, что качественно подтверждает выдвинутое предположение о температурной и адсорбционной инвариантности. Исключения составляет область температур 333 – 393 K, что для метана более чем на 80…100 K превышает критическую, для которой характерен интенсивный рост n при адсорбции CH_4 на исследуемых адсорбентах. Подобная температурная зависимость n, вероятно связана с особенностями аппроксимации в области сверхкритических температур, а не состоянием МУА.

Поэтому в предлагаемом подходе было принято считать n постоянным для данного типа адсорбента, нецелочисленным и не зависящем от температуры и адсорбированного в микропорах вещества. Отдельно следует обратить внимание на возможность использования нецелочисленного n в уравнении Дубинина-Астахова (4.2). В теории объемного заполнения микропор [17] параметр n рассматривают как целочисленный параметр функции распределения Вейбулла. Он является одним из наиболее информативных, но и наиболее чувствительных к способу определения параметров. С математической точки зрения, уравнение (4.2) при $n \notin \mathrm{N}$ создает существенные трудности при аналитическом дифференцировании и интегрировании, вызывая необходимость использования численных методов для расчета, например, термодинамических функций или распределения пор по размерам. Несмотря на математические неудобства, нецелочисленные n в (4.2) широко используются и имеют физическое обоснование. Они отражают неидеальность распределения микропор по размерам, поэтому используемый в работе отказ от требования целочисленности параметра n является сознательным компромиссом между создаваемыми математическими

трудностями дифференцирования и интегрирования уравнения (4.2) и повышением адекватности модели пористой структуры реальным гетерогенным пористым структурам МУА. Таким образом, предложенный подход не только повышает точность прогноза по (4.2), но и позволяет сохранить физический смысл параметра *n*, что открывает возможность установления закономерностей его величины от параметров пористой структуры МУА. В связи с чем, была исследована зависимость средних значений <*n*> от характеристической энергии адсорбции, определенной по (4.28), которая как известно имеет связь с шириной пор адсорбента [338, 341, 342], а также максимумом на распределении микропор по размерам, определенного с использованием метода NLDFT, рисунок 4.65. Такой подход позволяет сделать предположение о физическом смысле параметра *n*, исключая влияние метода расчета пористой структуры адсорбента.



А *Б*

Рисунок 4.65 – Зависимость среднего значения параметра <*n*> уравнения Дубинина-Астахова (4.2) от стандартной характеристической энергии адсорбции в пересчете на бензол E_0 (*а*) и среднего размера микропор, определенного на основе NLDFT подхода для щелевидной модели пор (*б*). Закрашенные круги – средние значения параметра *n*, определенные в исследуемом интервале температур для двух адсорбатов (CO_2 и CH_4); светлые круги – средние значения параметра *n*, определенные в исследуемом интервале температур для каждого адсорбата (зеленые – CO_2, красные – CH_4); квадраты с затемнением (*а*) – литературные данные [343]; пунктир – линейная аппроксимация.

Результаты анализа зависимостей $<n> = f(E_0)$ (4.29) и $<n> = f(d_{MAX})$ (4.30) позволили установить хорошую линейную корреляцию между параметрами пористой структуры. Сравнение с литературными данными [343], рисунок 4.65(*а*), также подтверждает сделанные выводы. В (4.29) и (4.30) сделано допущение, что параметр n не зависит от способа определения, т. е. $<n> = n$.

$$n = 40{,}67 \cdot 10^{-3} E_0 + 0{,}77 \quad (R^2 = 0{,}86) \qquad (4.29)$$

$$n = 0{,}735 d_{MAX} + 2{,}484 \quad (R^2 = 0{,}91) \qquad (4.30)$$

Таким образом, предложенный подход определения параметра n уравнения Дубинина-Астахова (4.2) позволяет в рамках математического аппарата ТОЗМ определить уточненное значение n, при этом сохраняя его физический смысл, что открывает возможность использования полученного уточненного параметра для описания адсорбционных равновесий для любых систем «адсорбент-адсорбат» в области до и сверхкритических температур. При этом для определения n, как и других параметров пористой структуры адсорбента, требуется лишь изотерма стандартного пара азота при 77 K.

Теперь рассмотрим определение характеристической энергии адсорбции газов. Математический аппарат ТОЗМ рассматривает температурную инвариантность характеристической энергии (определенной по изотерме стандартного пара азота при 77 K с использованием (4.28)) и связь между характеристическими энергиями через коэффициент аффинности β, который также является постоянным и может определяться через отношение парахоров [17].

Однако последующие работы, например [338] показали, что коэффициент аффинности β становится структурно-зависимым параметром, прежде всего потому что для газов, таких как CO_2 и CH_4 в щелевидных микропорах, для которых характерно перекрытие полей противоположных стенок глубина и положение потенциальной ямы, существенно отличается от указанных характеристик для C_6H_6, что подтверждается результатами численного моделирования, раздел 4.3. При этом с повышением ширины

микропоры увеличиваются и различия в структуре адсорбата, что соответственно отражается на адсорбционных характеристиках и соответственно, на коэффициенте аффинности. Кроме того, немаловажным фактором является чувствительность молекул к химической гетерогенности адсорбента.

Кроме того, из-за различий в энергии адсорбции стандартного пара, измеренного при стандартной температуре и адсорбата измеренного при различных температурах, особенно в сверхкритической области температур, а также изменения состояния адсорбента под действием температурной и адсорбционной деформации [200], появляется поправка в описание энергии взаимодействия, которая в случае простой аппроксимации параметров E и n уравнения (4.2) обычно относится к температурной зависимости характеристической энергии [343].

Таким образом, для углеродных адсорбентов с различными ширинами микропор характеристическая энергия адсорбции любого вещества X $E_{0(X)}$ (в рассматриваемом примере CO_2 и CH_4) должна иметь структурную зависимость. Однако данный параметр согласно ТОЗМ должен быть температурно инвариантен ввиду преимущественного влияния слабо зависящих от температуры ван-дер-ваальсовых сил на взаимодействие «адсорбент – адсорбат». Поправка ΔE_X для заданного адсорбата X, характеризует изменение соотношения плотности адсорбата и газовой фазы от температуры приводящей к отклонению от линейности уравнения Дубинина-Николаева (4.8) для предельной адсорбции. Тогда предлагаемая зависимость для описания, наблюдаемой в случае простой аппроксимации параметров E и n уравнения (1) будет иметь вид (4.31)

$$E_X^*(T) = E_{0(X)}^* + \Delta E_X = E_{0(X)}^* + \varphi \cdot \exp(b \cdot T) \qquad (4.31)$$

здесь $E_X^*(T)$ [Дж/моль] – эффективная энергия адсорбции исследуемого вещества, определенная путем аппроксимации экспериментальной изотермы адсорбции с использованием n, определенным по (4.29); $E_{0(X)}^*$ – эффективная

характеристическая энергия адсорбции исследуемого вещества (не зависящая от температуры); φ [Дж/моль] и b [1/К] – аппроксимационные параметры, описывающие изменение соотношения плотности адсорбата и газовой фазы от температуры.

Аппроксимация экспериментальных данных адсорбции CO_2 и CH_4 на углеродных адсорбентах с использованием n, определенным по (4.29) и переменным E_X* позволила определить переменные, входящие в уравнение (4.31), см. таблицы 4.15 и 4.16, включая зависимость от температуры ΔE_X.

Таблица 4.15 – Параметры уравнения (4.31) при аппроксимации экспериментальных данных изотермы адсорбции диоксида углерода на микропористых углеродных адсорбентах

Адсорбент	$E_{0(CO2)}^*$, кДж/моль	φ, кДж/моль	b, 1/К	ΔE_{CO2} (T, К)					
				216,4	243	273	293	333	393
СКТ-3	6,63	0,012	0,0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Sorbonorit-4	7,09	0,004	0,0135	0,08	0,11	0,17	0,23	0,39	0,88
Sorbonorit-KB4	5,47	0,367	0,0	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
АУК	8,03	0,001	0,0215	0,05	0,10	0,19	0,28	0,67	2,45
АР-В	6,28	0,076	0,0006	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10
Carbon Xerogel	10,01	0,206	0,0	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21

Таблица 4.16 – Параметры уравнения (4.31) при аппроксимации экспериментальных данных изотермы адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах

Адсорбент	$E_{0(CH4)}^*$, кДж/моль	φ, кДж/моль	b, 1/К	ΔE_{CH4} (T, К)					
				213	243	273	293	333	393
СКТ-3	5,91	0,219	0,0077	1,13	1,42	1,79	2,09	2,84	4,51
Sorbonorit-4	6,99	0,099	0,0089	0,65	0,85	1,11	1,33	1,89	3,22
Sorbonorit-KB4	4,93	0,333	0,0063	1,28	1,55	1,88	2,13	2,75	4,02
АР-В	6,45	0,073	0,0098	0,59	0,79	1,06	1,29	1,91	3,44
Carbon Xerogel	7,91	0,160	0,0085	0,98	1,27	1,64	1,95	2,74	4,57

Температурная поправка ΔE_{CO2} для описания адсорбции диоксида углерода на микропористых углеродных адсорбентах является практически постоянной во всем исследованном температурном интервале, таблица 4.15. Исключения наблюдаются для адсорбента АУК (прирост 2,45 кДж/моль) и

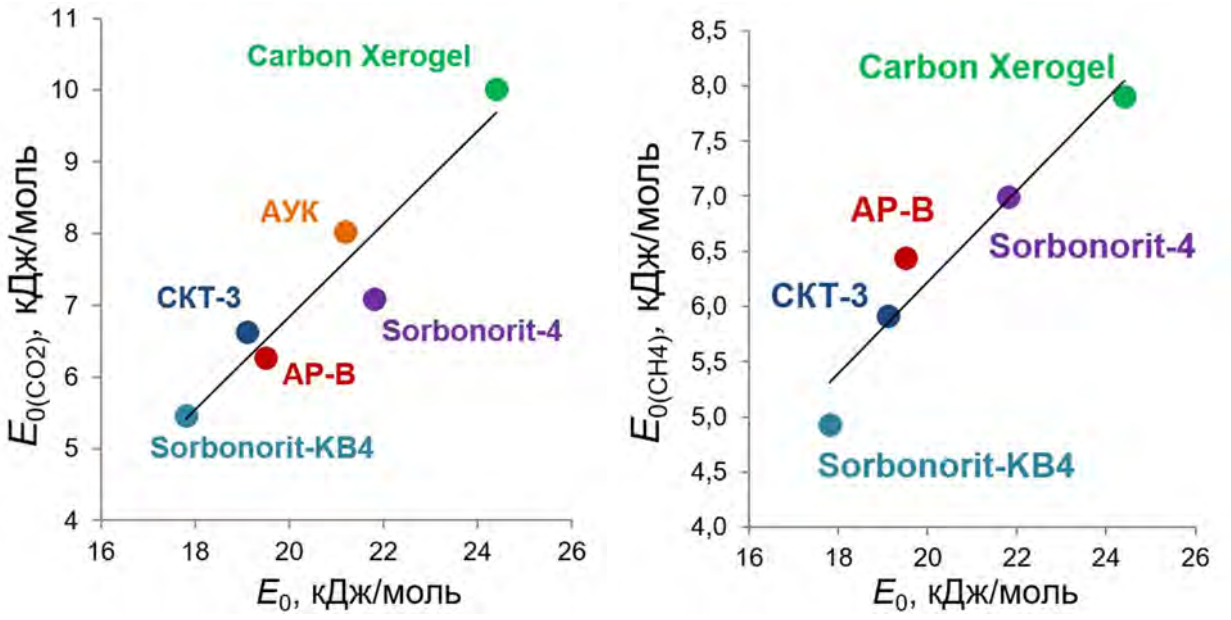
Sorbonorit-4 (прирост 0,88 кДж/моль). При адсорбции метана наблюдается постоянный рост поправки ΔE_{CH4} для всех адсорбентов. Максимальный прирост в исследованном интервале превышает 4,57 кДж/моль для Carbon Xerogel. Следует отметить, что исследуемая область температур для метана более удалена от критической температуры (по сравнению с диоксидом углерода). Таким образом, в случае адсорбции различных веществ, в частности диоксида углерода, на микропористых углеродных адсорбентах, для которых исследуемый температурный интервал не превышает 80…100 K критическую температуру, можно считать характеристическую энергию адсорбции постоянной и температурно инвариантной [17]. С другой стороны при описании адсорбции веществ, в описанном примере метана, в интервале $T_{CR} >$ 80…100 K, поправку ΔE_X (ΔE_{CH4}) необходимо учитывать.

Зависимости между эффективной характеристической энергией адсорбции конкретного вещества и стандартной характеристической энергией адсорбции могут быть установлены с использованием полуэмпирического подхода. В качестве примера на рисунке 4.66 приведены корреляции эффективной характеристической энергии $E_{0(X)}{}^*$ (рассчитанной по уравнению 4.31 для диоксида углерода и метана) и стандартной характеристической энергии адсорбции E_0. Значения E_0 были определены по уравнению Дубинина-Радушкевича (4.28) на основе экспериментальных изотерм адсорбции азота при 77 K с последующим пересчетом на бензол.

Как следует из рисунка 4.66, анализируемые зависимости в хорошем приближении аппроксимируется линейной функцией как для адсорбции CO_2 (*а*), так и CH_4 (*б*). Уравнения аппроксимации приведены в (4.32) и (4.33), соответственно.

$$E_{0(CO2)} = 0{,}646E_0 - 6{,}068 \qquad (4.32)$$

$$E_{0(CH4)} = 0{,}414E_0 - 2{,}065 \qquad (4.33)$$

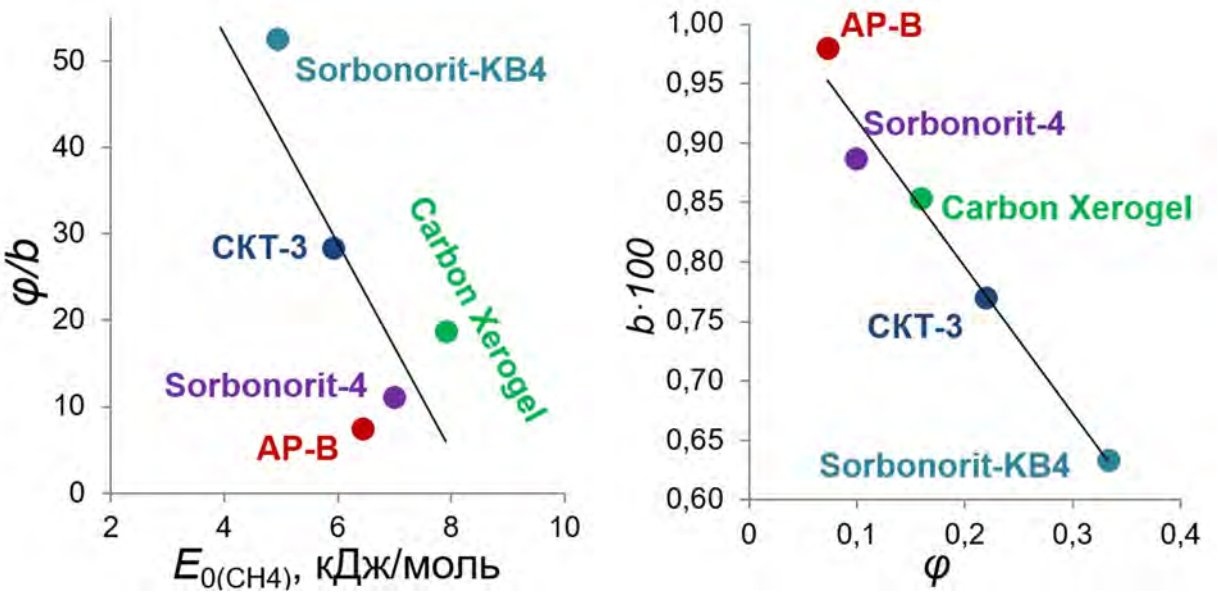


а *Б*

Рисунок 4.66 – Зависимость эффективной характеристической энергии $E_{0(X)}^*$ – CO_2 (*а*) и CH_4 (*б*), определенной по уравнению (4.31) от стандартной характеристической энергии адсорбции по (4.28) в пересчете на бензол E_0.

Следует отметить, что зависимости (4.32) и (4.33) ожидаемо должны начинаться в точке (0;0), т. к. в этой точке энергия адсорбции стандартного пара бензола или азота, и любого другого вещества должны быть равны нулю. Однако молекулы газов CO_2 и CH_4 и бензола (азота) имеют разные размеры и соответственно проникать могут в микропоры различной ширины. Это, например, хорошо иллюстрируется данными о прохождении молекулами разных веществ входных окон цеолитов [193]. В связи с этим уровни отсчета при которых характеристические энергии бензола и других веществ, в частности CO_2 и CH_4 будут различаться, поэтому линейная аппроксимация, предложенная в (4.32) и (4.33), а также на рисунке 4.66, имеет физическое основание.

На рисунке 4.67 приведены взаимозависимости аппроксимационных параметров φ и b для определения поправки $\Delta E_X = f(T)$ уравнения (4.31). Здесь же приведена их зависимость от эффективной характеристической энергии исследуемого вещества $E_{0(X)}^*$.



а *б*

Рисунок 4.67 – Зависимость аппроксимационных параметров φ и b уравнения (4.31) от стандартной характеристической энергии метана $E_{0(CH4)}$ (*а*) и взаимозависимость аппроксимационных параметров φ и b (*б*).

Представленные на рисунке 4.67 зависимости необходимы для определения температурной поправки $\Delta E_X = f(T)$ в уравнении (4.31) с использованием только изотермы стандартного пара азота при 77 K по (4.28). Уравнения аппроксимации параметров приведены в (4.34) и (4.35).

$$\varphi/b = -12{,}04E_{0(CH4)} + 101{,}17 \qquad (4.34)$$

$$b = \frac{1}{100}(-1{,}24\varphi + 1{,}04) \qquad (4.35)$$

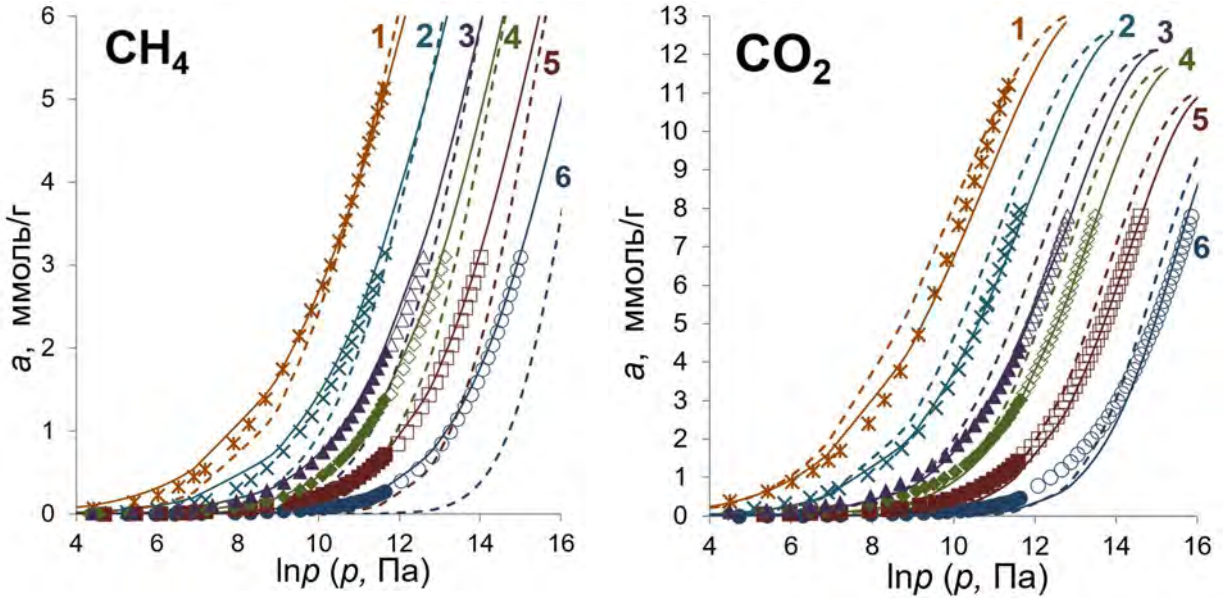
Ввиду того, что плотность газовой фазы при стандартном давлении, представляющем собой аппроксимацию давления насыщенного пара в область сверхкритических температур, изменяется линейно в отличие от плотности адсорбата, для которого характерно наличие экстремумов [81] в зависимости от ширины микропоры, связь параметров пористой структуры адсорбента с аппроксимационными параметрами φ и b необходимыми для определения температурной поправки $\Delta E_X = f(T)$ смеет слабую корреляцию, рисунок 4.67(*а*). В первом приближении целесообразно использовать зависимость (4.34), которая имеет наилучшую корреляцию с стандартной характеристической энергии метана $E_{0(CH4)}^*$. Однако между собой

аппроксимационные параметры φ и b проявляют высокую степень корреляции, рисунок 4.67(*б*). Следует отметить, что в уравнении (4.31) связь между аппроксимационными параметрами φ и b нелинейна, однако на рисунке 4.67 в рассматриваемом диапазоне параметров указанная зависимость описана прямой линией. Принятая линейная зависимость параметров оправдана для адсорбентов с рассматриваемыми ширинами микропор, однако при описании адсорбции для молекулярных сит с высоким содержанием ультрамикропор зависимость на рисунке 4.67(*б*) может нарушаться и приводить к ухудшению описания адсорбции.

Таким образом, в предложенном подходе эффективная характеристическая энергия адсорбции исследуемого вещества $E_{0(X)}{}^{*}$ как и предполагалось в ТОЗМ температурно инвариантна. Наблюдаемый при аппроксимации экспериментальных изотерм уравнением Дубинина-Астахова (4.2) рост характеристической энергии адсорбции E с температурой, таблица 4.4, является следствием аппроксимации и относится прежде всего к изменениям в плотности адсорбата и газовой фазы при предельной адсорбции, т. е. отклонением от линейности уравнения Дубинина-Николаева (4.8) в области сверхкритических температур.

Использование предложенных уравнений для описания адсорбции метана и диоксида углерода на микропористых углеродных адсорбентах позволяет с использованием лишь изотермы стандартного пара азота или бензола получить поля адсорбционных равновесий в широком интервале температур и давлений. На рисунке 4.68 примере адсорбции CO_2 и CH_4 на Sorbonorit-4 приведено сравнение экспериментальных данных с описанием расчета по уравнению Дубинина-Астахова (4.2) с переменными n и E, определенными с учетом их физического смысле по уравнениям (4.29) и (4.31). При этом для определения стандартной характеристической энергии диоксида углерода $E_{0(CO2)}$ использовали уравнение (4.32), а для метана $E_{0(CH4)}$ уравнения

(4.33), (4.34) и (4.35). Для сравнения приведен расчет изотерм адсорбции по уравнению Дубинина-Радушкевича.



а *б*

Рисунок 4.68 – Изотермы адсорбции метана (*а*) и диоксида углерода (*б*) на микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 при температурах *T,* K: 1 – 213 (метан) / 216,4 (диоксид углерода); 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 333; 393. Закрашенные символы – эксперимент. Незакрашенные символы – данные полученные путем пересчета эксперимента из свойства линейности изостер. Сплошные линии – предложенный подход в основе которого уравнение Дубинина-Астахова (4.2) с физически обоснованными параметрами *E* по уравнению (4.31) и *n* по уравнению (4.29). Пунктирные линии – расчет по уравнению Дубинина-Радушкевича (4.28).

Как следует из рисунка 4.68 предложенный подход с высокой точностью описывает изотермы адсорбции в широком интервале температур и давлений. Наибольшие ошибки в описании эксперимента проявляются для диоксида углерода в области самых малых и самых высоких температур. Для рассмотренного примера, рисунок 4.68, расчет по уравнению Дубинина-Радушкевича (4.28) (стандартный метод прогнозирования адсорбции) проявляет существенно большую погрешность по сравнению с предложенным подходом. Наибольшие погрешности для расчета адсорбции по Дубинину-Радушкевичу наблюдаются для описания адсорбции метана, при этом погрешность увеличивается с ростом температуры исследуемой адсорбционной системы.

Таким образом, ключевой особенностью предложенного подхода является восстановление физического смысла параметров n и E уравнения Дубинина–Астахова (4.2) без ущерба для точности аппроксимации. Это закладывает фундамент для расширения прогностического потенциала модели на широкий класс адсорбатов. Разработанный математический аппарат позволяет прогнозировать поля адсорбционных равновесий $a = f(p, T)$, опираясь исключительно на изотерму стандартного вещества (азота или бензола), что существенно расширяет инструментарий для проектирования адсорбционных технологий и минимизирует объем экспериментальных исследований.

4.4.3 Адсорбция энергетических газов в модельных щелевидных микропорах, образованных графеновыми слоистыми структурами

Предлагаемый подход при минимальных временных и вычислительных затратах позволяет сравнительно точно спрогнозировать адсорбцию газов и паров на микропористых углеродных структурах в широких интервалах температур и давлений. Это в свою очередь позволяет решать и обратные задачи определения оптимальных параметров углеродных адсорбентов при проектировании адсорбционных процессов в заданных термодинамических условиях, а также оценивать предельные адсорбционные характеристики микропористых углеродных адсорбентов для определения целесообразности применения адсорбционных технологий при решении конкретной технической задачи.

В качестве примера, рассмотрим результаты расчета предельных адсорбционных характеристик микропористых углеродных структур по метану CH_4 и диоксиду углерода CO_2, что важно при их использовании в адсорбционных процессах, связанных с решением задач в области энергетики и экологии.

Физико-химические параметры исследуемых адсорбтивов, приведены в разделе 2.1.2. Параметры адсорбтивов, необходимые в рамках ТОЗМ для расчета адсорбции, приведены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Параметры адсорбтивов, используемые для расчета по ТОЗМ

Адсорбтив	$\alpha_a \times 10^3$, 1/К	P_0^{293}, МПа	β
Метан	1,63	72,6	0,357
Диоксид углерода	1,34	76,9	0,371

Здесь: α_a, 1/К – термический коэффициент предельной адсорбции для соответствующего адсорбтива; P_0^{293}, МПа – стандартное давление, определенное по (4.16) при температуре 293 К; β – коэффициент аффинности.

Результаты расчетов предельных величин адсорбции исследуемых газов в модельных щелевидных микропорах, образованных графеновыми слоистыми структурами приведены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Предельные величины адсорбции метана, водорода и диоксида углерода в модельных щелевидных микропорах, образованных графеновыми слоистыми структурами, разделенными однослойными углеродными стенками.

Адсорбтив	Параметр	Модельная структура						
		АУ 1:3	АУ 2:4	АУ 3:5	АУ 4:6	АУ 5:7	АУ6:8	АУ7:9
Метан	a_0^0 / G / V_a	18,5 / 0,30 / 504	30,1 / 0,48 / 548	41,9 / 0,67 / 571	53,5 / 0,86 / 584	65,2 / 1,05 / 593	76,9 / 1,23 / 599	88,6 / 1,42 / 604
Диоксид углерода	a_0^0 / G / V_a	18,8 / 0,83 / 511	30,7 / 1,35 / 556	42,6 / 1,88 / 579	54,5 / 2,40 / 592	66,4 / 2,92 / 602	78,3 / 3,45 / 608	90,2 / 3,97 / 613

Здесь, через «/» указаны: a_0^0 / G / V_a. a_0^0, ммоль/г – предельная величина адсорбции при температуре кипения (для диоксида углерода при температуре тройной точки) и давлении насыщенного пара; G, *г*/г – гравиметрическая плотность адсорбированного вещества в системе «адсорбент-адсорбат» при $T_{t.t.}$; V_a, м^3(нтд)/м^3– объемная плотность адсорбированного вещества в системе «адсорбент-адсорбат», или объем адсорбированного вещества выраженный в единицах объема газа находящегося при нормальной температуре 293 К и давлении 1 бар, отнесенный к объему адсорбента.

В таблице 4.18 приведены теоретические предельно достижимые величины адсорбции в модельных щелевидных микропорах, образованных графеновыми слоистыми структурами, разделенными однослойными углеродными стенками. Здесь также указаны предельные гравиметрические и объемные плотности адсорбированного вещества, так как при проектировании реальных технологических процессов эти параметры являются наиболее информативными для выбора оптимального адсорбента. Для реальных адсорбентов, у которых, параметры пористой структуры ближе к модельным адсорбентам с порами, разделенными двумя или тремя углеродными стенками, рисунок 4.64, предельные величины адсорбции будут ниже.

Помимо определения предельных адсорбционных характеристик материалов, подход позволяет оценить возможности адсорбции на углеродных адсорбентах, соответствующих описанной модели. Подход применим для широкого интервала изменения параметров адсорбционного равновесия: от температуры кипения адсорбата до сверхкритических температур, при которых сохраняется углеродная структура адсорбентов, и при давлениях вплоть до давления насыщенного пара, или стандартного давления при температуре выше критической.

Рассмотрим более подробно примеры использования предложенной модели для выбора оптимальных адсорбентов при проектировании адсорбционных технологических процессов.

4.4.3.1 Определение перспективных адсорбентов для хранения и транспортировки метана

Одним из наиболее перспективных способов бортового хранения и транспортировки природного газа является аккумулирование в адсорбированном состоянии [7, 55, 20]. Использование технологии адсорбированного природного газа позволяет повысить удельный объем запасаемого природного газа до 200…240 $м^3(CH_4)/м^3$(системы хранения) при давлении хранения 7…10 МПа [55]. В этих условиях заправка бортовой

системы хранения адсорбированного природного газа в среднем на 20% эффективнее, чем заправка бортовой системы хранения компримированного природного газа при давлениях 15-20 МПа [344]. Кроме того, пониженное давления хранения, а также диспергированное состояние природного газа в микропорах адсорбентов, обеспечивает безопасность эксплуатации бортовой системы хранения в целом.

Известно, что ключевая роль в повышении эффективности систем адсорбированного природного газа принадлежит микропористому адсорбенту. Как было показано выше, применительно к конкретной технической задаче работы адсорбционного аккумулятора, для заданных термодинамических условий, должен выбираться адсорбент, обладающий оптимальной пористой структурой.

Однако адсорбция имеет выраженную температурную зависимость, поэтому рассмотрим крайний случай эксплуатации бортовых систем адсорбированного природного газа в условиях типичных для лета средней полосы России, когда температуры достигают 30 °С. На рисунке 4.69 представлены изобарные зависимости адсорбции метана от количества выгоревших слоев N_1 в модельных структурах АУ1:5 – АУ 7:11, поры которых разделены двумя углеродными стенками, при давлениях от 1 до 10 МПа и температуре 303К.

Из рисунка 4.69 следует, что изобары адсорбционной емкости имеют максимум, который с ростом давления смещается в сторону систем с большими значениями параметра N_1, и, следовательно, W_0 и x_0 (см. таблицу 4.14). Из этого следует, что для адсорбционных систем, работающих при высоких давлениях (8-10 МПа), на эффективность систем адсорбированного природного газа ключевое влияние будет оказывать объем микропор адсорбента W_0, тогда как при меньших давлениях этим параметром является энергия адсорбции E.

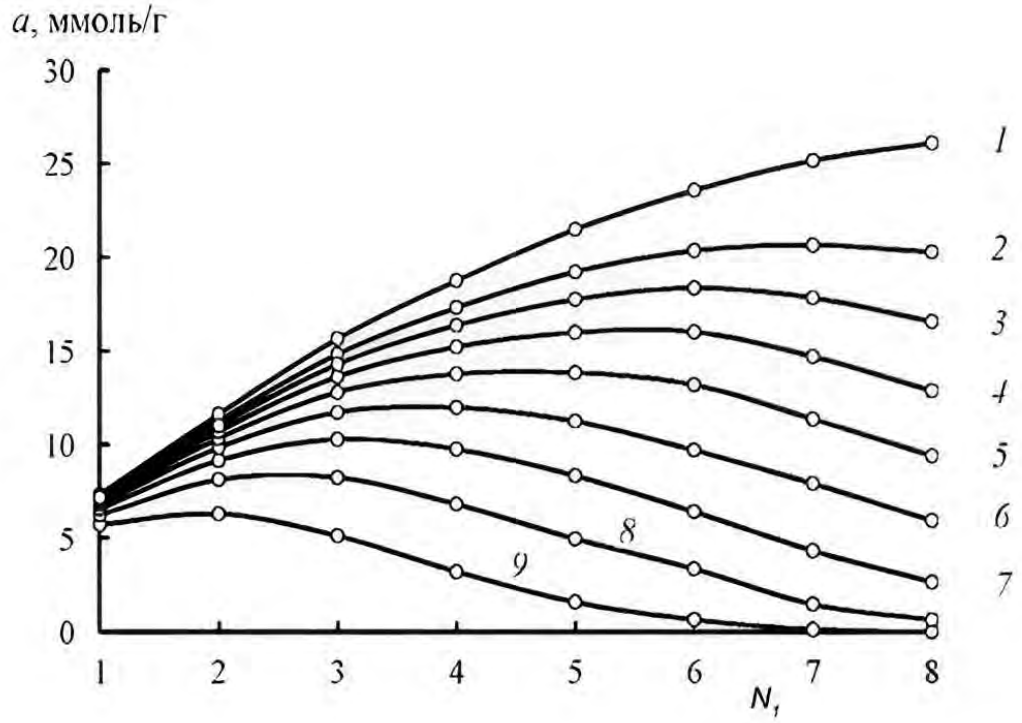
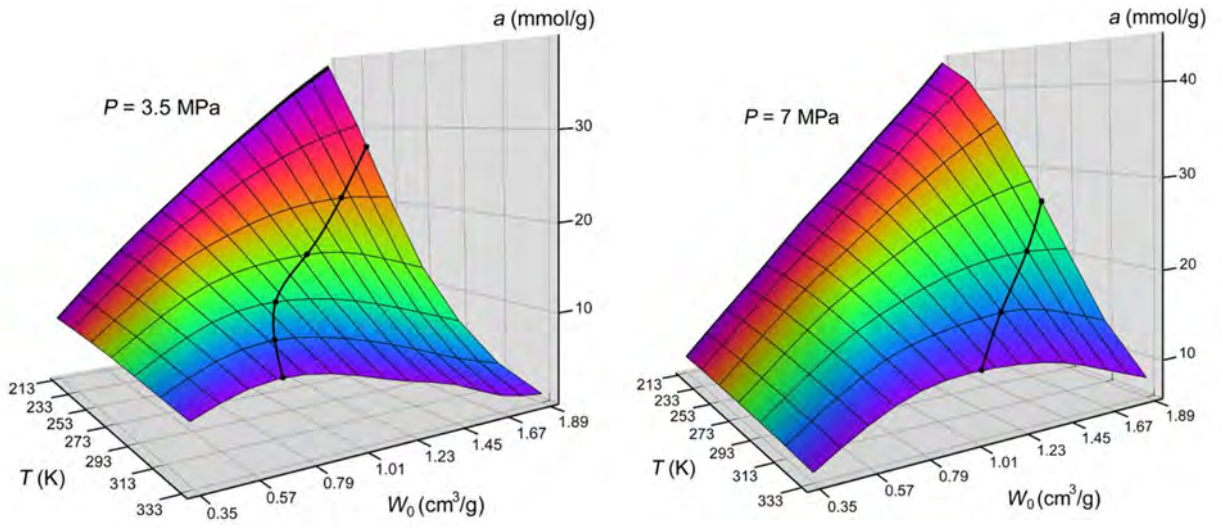


Рисунок 4.69 – Изобары адсорбции метана в координатах: $a = f(N_1)$ в модельных структурах АУ1:5 – АУ 7:11, поры которых разделены двумя углеродными стенками, при температуре 303 К и давлениях: *1* – 10 МПа; *2* – 8 МПа; *3* – 7 МПа; *4* – 6 МПа; *5* – 5 МПа; *6* – 4 МПа; *7* – 3 МПА; *8* – 2 МПа; *9* – 1 МПа.

В качестве реперных значений рабочих давлений для систем бортового хранения и транспортировки адсорбированного природного газа рабочими давлениями часто выбирают 3,5 и 7 МПа [7, 55], что обусловлено максимумами относительной эффективности адсорбционных систем хранения [308] и оптимальным режимом эксплуатации газовой инфраструктуры. Из рисунка 4.69 следует, что при давлениях 3,5 и 7 МПа наиболее эффективно использовать адсорбенты с 3 и 6 выгоревшими слоями (эффективная ширина микропор 1,2 и 2,2 нм), соответственно.

При определении оптимального использования адсорбента в режиме рабочих давлений системы хранения необходимо учесть температурную зависимость их эффективности как функцию параметров пористой структуры. На рисунке 4.70 представлена зависимость адсорбционной способности

модельных МУА от температуры и объема пор в изобарных условиях для рабочих давлений систем хранения и транспортировки метана 3,5 и 7 МПа.



a *b*

Рисунок 4.70 – Изобары адсорбции метана при 3.5 МПа (*a*) и 7 МПа (*b*) в зависимости от температуры и объема микропор W_0 в модельных адсорбентах, поры которых разделены двуслойной углеродной стенкой. Утолщенные черные линии на поверхностях соответствуют максимальным значениям адсорбции.

Полученные зависимости можно использовать для прогнозирования адсорбционной емкости систем по метану при выборе адсорбента с оптимальной пористой структурой, обеспечивающей наибольшую емкость при заданных рабочих значениях P и T. Для каждого набора термодинамических параметров P и T адсорбционных систем можно найти адсорбент с оптимальной пористой структурой, обеспечивающей достижение максимального значения адсорбции метана.

4.4.3.2 Определение эффективных адсорбентов для системы адсорбционного концентрирования диоксида углерода

Необходимость решения проблем, связанных с увеличением выбросов CO_2 и постепенному изменению климата стимулирует исследования,

направленные на переход к возобновляемым источникам энергии, среди которых наиболее востребованными считаются биотоплива, в частности биодизель [345], производству которого стало уделяться все большее внимание.

Упрощенно процесс производства биодизеля можно представить в виде последовательности стадий (1) выделения CO_2 из газообразных продуктов сгорания топлива, свалочных газов, побочных продуктов промышленных процессов, (2) его последующей очистки и (3) концентрирования. Далее, полученный CO_2 подается на водорослевую ферму, где в процессе фотосинтеза в жидкой среде питательных веществ происходит рост водорослей. Выращенные водоросли подвергаются фильтрации, сушке, экстракции липидов. На заключительном этапе получают биодизель. Описанный процесс предполагает использование CO_2 в качестве элемента в цепочке циклического производства возобновляемых источников энергии.

Использование водорослей для производства биодизеля экономически оправдано [346], однако требует поддержания узкого температурного диапазона и концентрации CO_2 на уровне 5–22% [347]. Адсорбционные технологии эффективно решают задачи селективного выделения, очистки и резервного хранения CO_2, обеспечивая его равномерную подачу. Поскольку сжижение CO_2 при комнатной температуре экономически нецелесообразно, перспективной альтернативой являются адсорбционные аккумуляторы (например, ресиверы до 10 бар). По сравнению с традиционным компримированием, такие системы безопаснее, менее металлоемки и позволяют в разы увеличить объемную плотность хранения газа в сравнимых термодинамических условиях.

Поиск оптимальных адсорбентов для энергоэффективных систем хранения двуокиси углерода CO_2 в технологии получения биодизеля может быть осуществлен с использованием предложенной модели. Для этих целей необходимо определить, какая модельная система способна аккумулировать

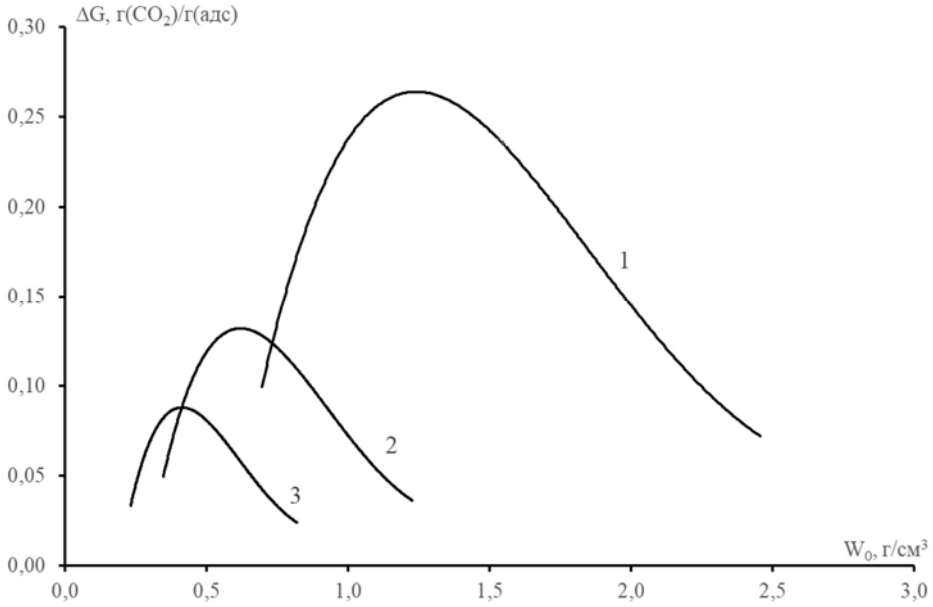
максимальное количество CO_2, а затем по потребности выдавать его в систему выращивания водорослей при температурах, близких комнатным, в интервале давлений между 10 и 1 атм. Для этого по (4.36) была рассчитана возможная выдача CO_2 из модельного углеродного адсорбента.

$$\Delta G_{CO2} = G_{CO2}^{10} - G_{CO2}^{1} \qquad (4.36)$$

где G_{CO2}^{10} и G_{CO2}^{1} – гравиметрическая плотность диоксида углерода в модельной структуре при давлении 10 и 1 бар, соответственно.

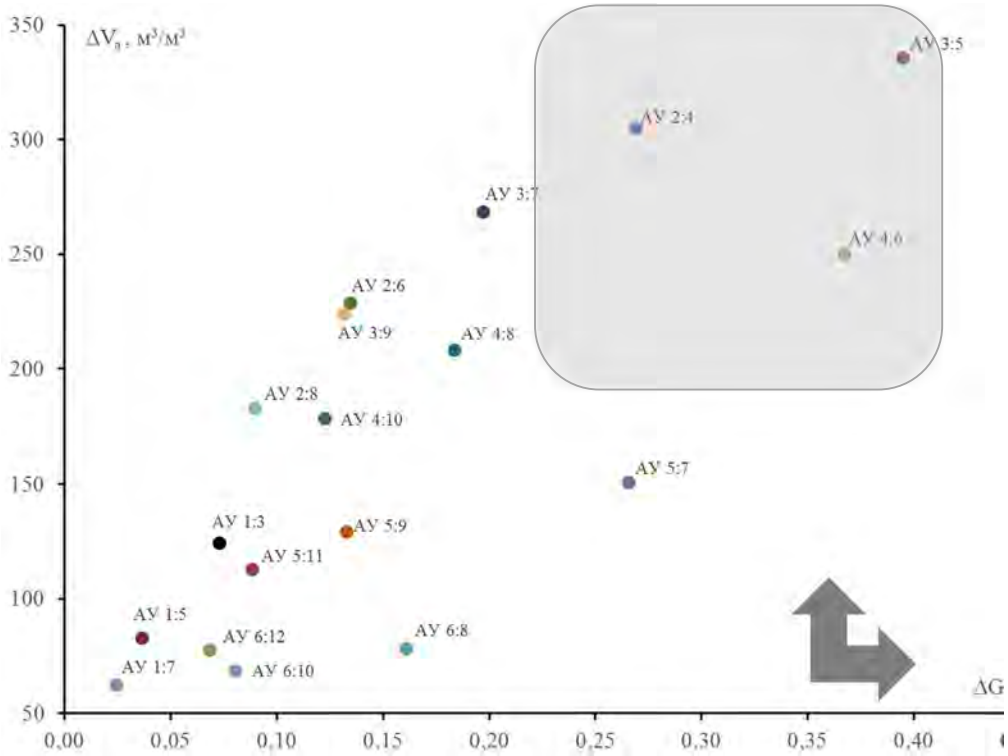
На рисунке 4.71 показана зависимость гравиметрической плотности CO_2 (313 K, 10 – 1 бар) от удельного объема микропор для моделей с одно-, двух- и трехслойными углеродными стенками. Максимальную емкость по CO_2 демонстрируют однослойные модели. Однако для структур с двух- и трехслойными стенками с эффективной шириной от 8,7 до 12 Å, таблица 4.14, также наблюдается выраженный максимум. С ростом толщины стенок адсорбционная способность снижается, а пик эффективности смещается в область меньших удельных объемов. Поскольку именно двух- и трехслойные модели лучше всего описывают промышленные адсорбенты, рисунок 4.65, оптимальный промышленный материал может иметь удельный объем микропор до $W_0 \approx 0{,}65$ г/см^3.

Для разработки оптимальных систем аккумулирования газов, в том числе рассматриваемой системы компримирования диоксида углерода, необходимы данные по гравиметрической и объемной плотностях адсорбированного газа. На рисунке 4.72 представлены зависимости предельной объемной плотности V_a [м^3/м^3] от предельной гравиметрической плотности G [г/г] газа, выдаваемого из системы хранения с модельными адсорбентами при давлениях от 10 до 1 бар и температурах 293К (*a*) и 313К (*b*). Стрелками показаны направления повышения эффективности систем хранения CO_2. Затемнением выделены области, включающие наиболее эффективные модельные адсорбенты для применения в описанном процессе.

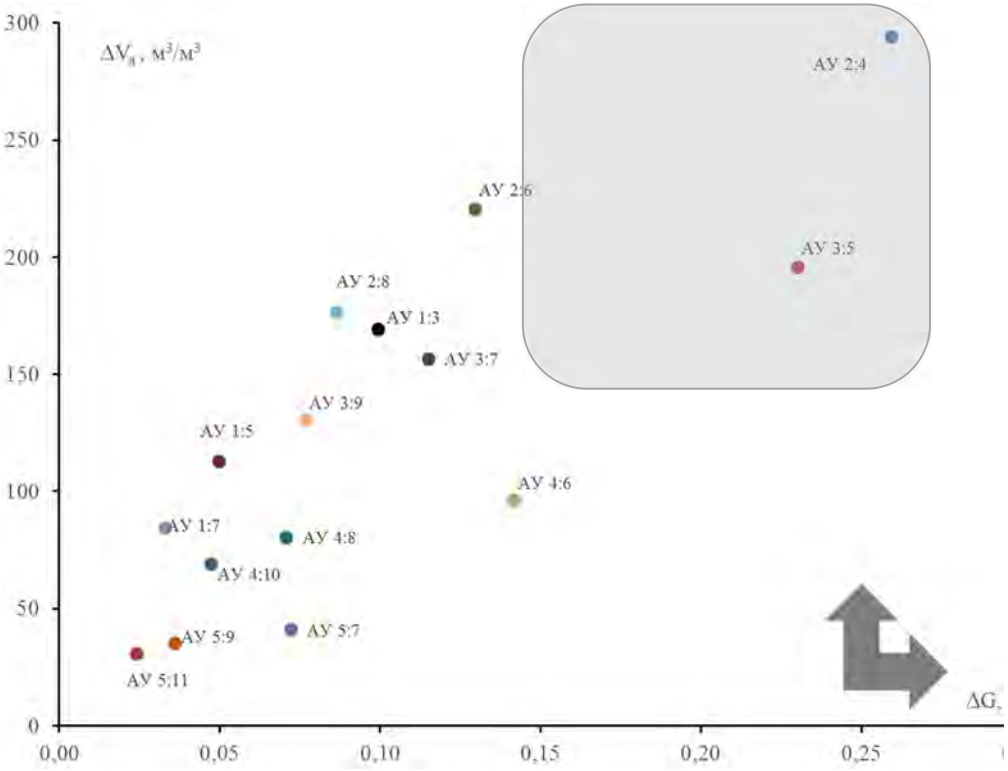


Рисунке 4.71 – Зависимость гравиметрической плотности от удельного объема микропор при выдаче CO_2 в интервале давлений от 10 до 1 бар при температуре T = 313 K для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы: 1 – однослойными, 2 – двухслойными, 3 – трехслойными углеродными стенками.

Несмотря на то, что при давлениях, близких к P_s, наиболее эффективны модельные адсорбенты с широкими порами (например, АУ 7:9, АУ 7:11), для решения задачи выдачи диоксида углерода в интервале давлений от 10 до 1 бар целесообразно использовать модельные структуры АУ 2:4 и АУ 3:5, или более реалистичные с порами, разделенными двухслойной углеродной стенкой: АУ 2:6 и АУ 3:7, рисунок 4.72. Таким образом, по данным рисунка 4.65, в качестве эффективных аккумуляторов CO_2 следует рассматривать углеродные адсорбенты 607С и 207С.



a



b

Рисунок 4.72 – Зависимость объемной плотности V_a, м^3/м^3 от гравиметрической плотности G, г/г диоксида углерода на моделируемых структурах при выдаче газа от 10 до 1 бар и температурах T, К: 293 (*a*), 313 (*b*). Стрелками указаны направления повышения эффективности систем хранения CO_2 по осям.

Как показал анализ технологических задач на примере адсорбционных систем хранения метана и диоксида углерода, предложенный подход, основанный на представлениях о структуре МУА и ТОЗМ, позволяет с минимальными временными затратами получить представления об идеализированной и реалистичной структуре МУА, оптимальной для поставленной задачи, а также получить со сравнительно высокой точностью изотермы равновесной адсорбции исследуемых веществ в широком интервале температур и давлений. При наличии базы данных с результатами анализа пористой структуры углеродных адсорбентов, или изотермами адсорбции стандартного пара азота при 77 K или бензола при 293 K, использование подхода может позволить также осуществить выбор оптимального адсорбента для быстрой проверки его применимости в анализируемом процессе. Предлагаемый подход может кратно сократить время на проведение предварительных расчетов и повысить их качество за счет сокращения времени поиска оптимальных материалов для работы в заданных термодинамических условиях.

ГЛАВА V. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ В ШИРОКИХ ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Новые задачи в области исследования адсорбции газов на микропористых адсорбентах, предназначенных для применения в энергетике, требуют совершенствования методов экспериментального и теоретического исследования с целью расширения диапазонов измерений, получения новых данных об изменении свойств материалов в широких термодинамических интервалах, а также развития новых подходов к интерпретации получаемых данных [348].

Исследования адсорбции в комплексе с сопутствующими ей деформационными и тепловыми эффектами крайне важны для современных адсорбционных процессов, осуществляемых в крупногабаритных колоннах и адсорберах в условиях значительного изменения термодинамических параметров. Например, объемная деформация адсорбента на 2% в процессе адсорбции в системе хранения газа объемом 10 м^3 приведет к расширению адсорбента на 0,2 м^3 (200 л), что необходимо учитывать при проектировании адсорберов систем хранения и транспортировки, а также очистки и разделения газов. Все это подтверждает важность и актуальность разработки моделей адсорбционно-стимулированной деформации МУА. Следует отметить, что ряд теоретических результатов исследования деформационных эффектов МУА, приведенных в настоящей работе, лег в основу проектирования стратегических систем наземного хранения природного газа [349]. Практика внедрения и результаты работы таких систем подтверждают необходимость учета эффектов адсорбционно-стимулированной деформации в процессе эксплуатации.

Согласно данным многочисленных экспериментальных исследований, см. например [279], степень проявления и характер деформации адсорбентов в процессе адсорбции зависят от параметров термодинамического равновесия.

Деформационные эффекты, сопровождающие адсорбцию, наиболее заметно проявляются при максимальных заполнениях пористого пространства адсорбатом, которые достигаются в области высоких давлений адсорбтива и низких температур. При этом степень деформации пористого тела с изменением количества адсорбированного в его порах вещества может существенно повлиять на термодинамические функции процесса адсорбции. Поэтому для правильного расчета термодинамических характеристик адсорбционных систем в области высоких давлений необходимо учитывать и корректно оценивать деформацию адсорбента, что требует совершенствования методик оценки деформации адсорбентов.

В то же время для установления фундаментальных закономерностей явления деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией различных веществ, необходимо обладать массивом достоверных экспериментальных данных в широких интервалах термодинамических параметров: давления p и температуры T. Анализ экспериментальных результатов, полученных за долгий период, начиная с 1927 года и до настоящего времени, показал, что исследования деформации микропористых тел в большинстве случаев ограничены измерениями в узком интервале температур и давлений, как правило, не выше атмосферного. Очевидно, что этих данных недостаточно для формирования общей системы взглядов на явление адсорбционной деформации микропористых адсорбентов в широком интервале температур и давлений. Ввиду чего, для получения надежной информации о деформации нанопористых адсорбентов, стимулированной адсорбцией газов при давлениях до 100 бар в широком интервале температур, были проведены серии экспериментальных исследований деформации МУА при адсорбции различных газов, а также проведена оценка воспроизводимости (обратимости) и изотропности деформации исследованных МУА.

5.1 Экспериментальные исследования деформации микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов

5.1.1 Обратимость и изотропность деформации гранул микропористых углеродных адсорбентов

Анализ литературы, глава I, обнаружил разнообразие в проявлении адсорбционно-стимулированной деформации для различных адсорбционных систем и термодинамических условий. Адсорбент может расширяться или сжиматься при различных температурах, а также при одной температуре, но с ростом адсорбции или давления газа. Столь сложная знакопеременная зависимость деформации микропористых адсорбентов ставит вопрос о стабильности и воспроизводимости деформационных кривых, а также условий возможного проявления анизотропности деформации.

Для решения этого вопроса в работе проведены оценки обратимости и изотропности деформации МУА при адсорбции путем осуществления серии последовательных экспериментов. При этом в ряде дилатометрических экспериментов деформация адсорбента измерялась как при адсорбции, так и при десорбции газов. Отметим, что для анализируемых адсорбентов характерен механизм обратимой физической адсорбции, что подразумевает обратимость соответствующих деформационных кривых во всем интервале давлений. По результатам 4 серий дилатометрических измерений деформации адсорбента CarbonXerogel в процессе адсорбции и десорбции CO_2 при температуре 273 K и в широком интервале давлений можно констатировать обратимый характер деформационных эффектов. Результаты разных серий дилатометрических измерений, представленные на рисунке 5.1, совпадают с точностью до неопределенности измерения относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации.

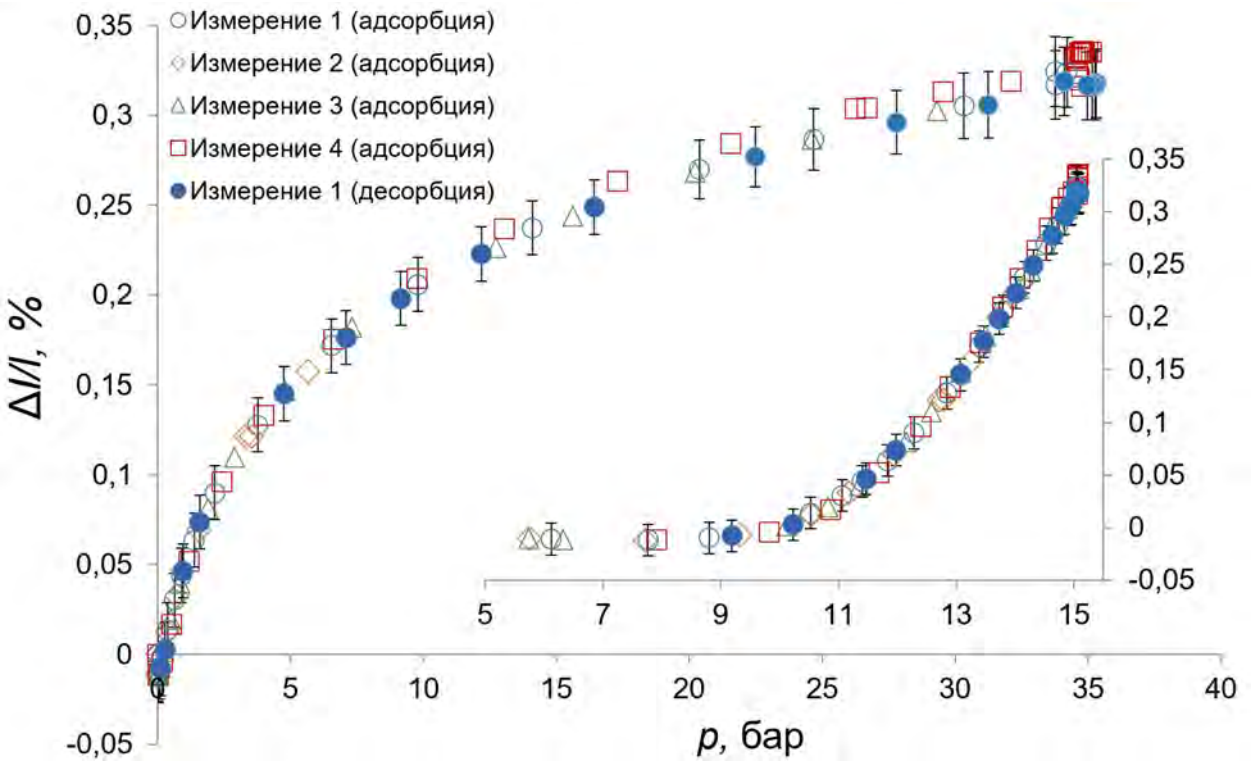


Рисунок 5.1 – Деформация Carbon Xerogel, стимулированная адсорбцией диоксида углерода при температуре 273 K. Светлые символы – адсорбция. Закрашенные символы – десорбция. Планки – расширенная неопределенность измерения. Вставка – зависимость деформации от давления в полулогарифмических координатах $\Delta l/l$ [%] = $f(\ln p)$ [p, Па].

Можно утверждать, что обратимость и воспроизводимость кривых деформации, стимулированной адсорбцией газов, является общим свойством для физической адсорбции на твердых гранулированных микропористых материалах. Так в работе [357] на примере моноблоков (таблеток) МОКП ZrBDC, которые можно считать относительно хрупкими и нестабильными по сравнению с МУА, было обнаружено сохранение свойства обратимости и воспроизводимости адсорбционно-стимулированной деформации в условиях циклической адсорбции-десорбции в широком интервале давлений. Следует отметить, что перед измерениями деформации МОКП ZrBDC, так же, как и в случае исследуемых МУА, проводилась процедура адсорбционной стабилизации пористой структуры, см. раздел 2.2.3. Данные для Carbon Xerogel, приведенные на рисунке 5.1, так же как результаты для МОКП ZrBDC

[350] подтверждают, что адсорбционно-стимулированная деформация как МОКП, так и МУА относятся к области упругой деформации.

В главе I отмечалась чувствительность механических свойств пористых материалов, включая углеродные адсорбенты, к морфологии пор: форме и пространственному распределению, наличию преимущественной ориентации в их расположении. Например, в работе [194] обнаружена анизотропность температурной деформации природных углей и карбонизата моноблоков древесины, при чем анизотропия деформации зависит как от формы микропор [351], так и их расположения в структуре адсорбента [352]. Можно утверждать, что при определенных особенностях морфологии пор (форма и пространственная ориентация) возможны условия, при которых адсорбция в микропорах может привести к макроскопически анизотропной деформации всего образца адсорбента. Действительно, особенности структуры углеродсодержащих материалов, служащих сырьем для производства МУА, например, таких как древесина, а также высокая концентрация sp^2 связей, определяют анизотропный характер их термической деформации. При этом из-за возможности частичного сохранения преимущественной ориентации слоев гексагонального углерода в конечном МУА можно ожидать проявления эффектов анизотропии деформации и в них, по крайней мере, на микроуровне.

В то же время, модель МУА, приведенная в разделе 3.2, позволила установить, что в 1 г адсорбента, в среднем содержится порядка ~ 10^{20} микропор/г и ~ 10^3–10^9 ЕМЗ/г, что соответствует оценкам количества микропор для других углеродных адсорбентов [163, 279]. При этом все ЕМЗ, содержащие нанокристаллиты с микропорами, расположены в объеме гранулы МУА равновероятно, что обуславливает и стохастическую ориентацию микропор вне кристаллитов. Следовательно, в макромасштабе эффекты анизотропности деформации отдельных нанокристаллитов компенсируются, а деформация гранул МУА является изотропной.

Для подтверждения вышеуказанных предположений исследовали деформацию гранул микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit 4 при адсорбции диоксида углерода в интервале температур от 216,6 до 393 K и давлений до 100 бар. Измерения деформации проводили путем двух последовательных серий экспериментов для набора из 3-х гранул Sorbonorit-4 цилиндрической формы, которые последовательно размещали вертикально и горизонтально на измерительной плоскости ячейки дилатометра, рисунок 5.2. Количество и размеры гранул обеспечили оптимальное заполнение ячейки дилатометра (см. раздел 2.2.3).

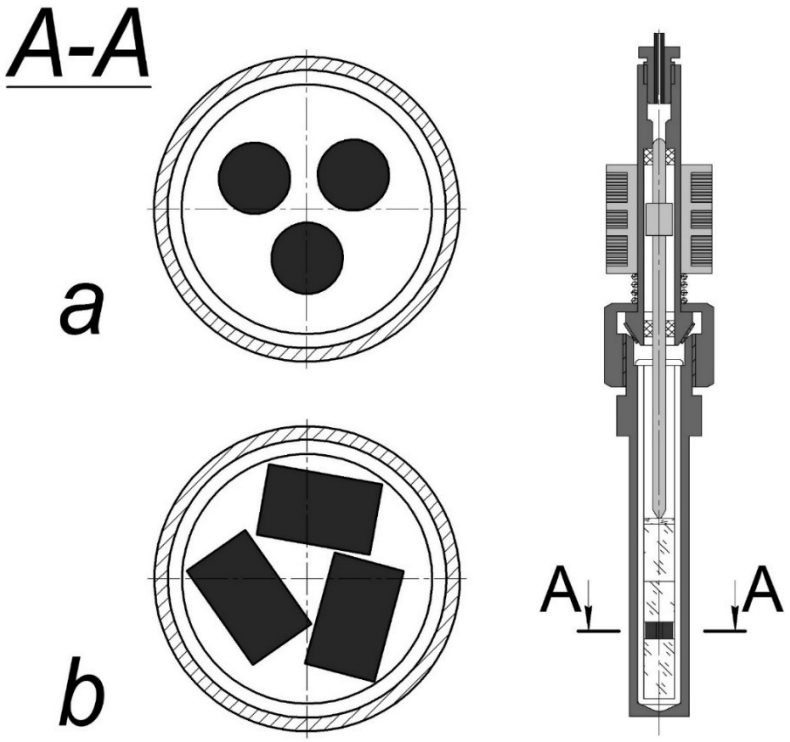


Рисунок 5.2 – Размещение гранул адсорбента в дилатометре индукционного типа [249] при проведении эксперимента по исследованию деформации, стимулированной адсорбцией: оси гранул ориентированы перпендикулярно (*a*) и параллельно (*b*) измерительной плоскости дилатометра *A-A*.

На рисунке 5.3 представлены результаты измерений деформации МУА Sorbonorit-4 при адсорбции диоксида углерода, из которых следует, что в двух ортогональных ориентациях гранул адсорбента вдоль и перпендикулярно оси дилатометра во всем исследованном интервале изменения параметров

адсорбционного равновесия, результаты измерения деформации совпадают с точностью до неопределенности измерения. Это подтверждает вывод об изотропности деформации гранул МУА в процессе адсорбции.

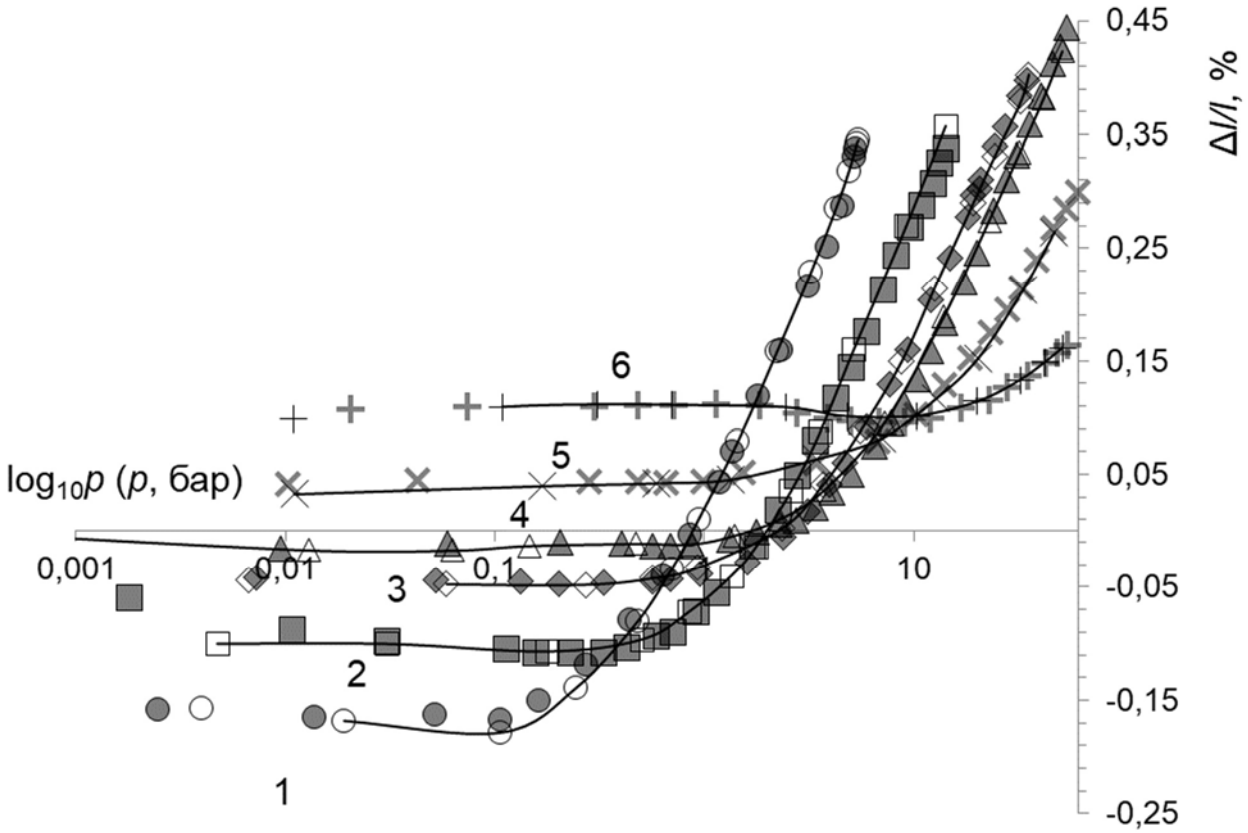


Рисунок 5.3 – Изотермы деформации микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit-4, стимулированная адсорбцией CO_2, в интервале температур [K]: 216,2 (1), 243 (2), 273 (3), 313 (4), 333 (5), 393 (6). Символы: результаты измерений деформации гранул, размещенных вертикально (светлые символы) и горизонтально (затемненные символы) относительно измерительной плоскости дилатометра. Линии – проведены для удобства восприятия.

В случае изотропной деформации связь между объемными и линейными величинами деформации устанавливается соотношением (5.1)

$$\left(\frac{\partial v(a)}{\partial a}\right)_T = 3\upsilon_0 \left(\frac{\partial l/l_0}{\partial a}\right)_T \qquad (5.1)$$

где $\upsilon(a)$ – объем адсорбента с учетом деформации в зависимости от величины адсорбции; υ_0 – начальный удельный приведенный объем регенерированного адсорбента с микропорами; l_0 – начальная длина образца адсорбента.

Как следует из рисунка 5.3, удельный объем деформированного углеродного адсорбента при давлении насыщенного пара и в интервале температур от 216,6 до 293 K в среднем будет превышать начальное значение на 1,2 %. Таким образом, объемная деформация нанокристаллита, составляющего структуру углеродного адсорбента, может достигать предельного значения, равного 1,2 %. Это же значение деформации может быть достигнуто отдельным нанокристаллитом в одной из плоскостей. Однако, усреднение анизотропной деформации отдельных нанокристаллитов (микроуровень), происходящее благодаря равновероятной ориентации большого числа микропор ($\sim 10^{20}$ г$^{-1}$), обеспечивает изотропность деформации всего образца адсорбента в макромасштабе. Аналогичные выводы были сделаны в [352]. Как следствие, возможно количественное различие между оценками величины деформации углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией, которые получают при сравнительных исследованиях дилатометрическим методом в макромасштабе, и данными микроскопических методов, например SAXS. Отметим при этом качественное соответствие основных тенденций. Такое же различие между численными данными по деформации в микро- и макромасштабе обнаружено при исследовании деформационных эффектов, возникающих в процессе адсорбции н-пентана в монолитных образцах кремния с иерархической пористой структурой (Hierarchical Silica-Based Monoliths) [353].

5.1.2 Экспериментальные исследования деформации микропористых углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией газов в широком интервале давлений и температур

Для установления фундаментальных закономерностей деформации углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией, необходимо исследовать деформационные зависимости в широком интервале давлений и температур в до- и сверхкритической области как для набора однотипных адсорбентов, различающихся пористой структурой, так и для близких по

химическому составу, но отличающихся по структуре адсорбентов. В связи с этим в работе по методике, описанной в разделе 2.2.3, были выполнены экспериментальные (in situ) измерения деформации серии МУА, особенности структуры которых подробно проанализированы в главе III, при адсорбции газов в широких интервалах температур и давлений.

5.1.2.1 Дилатометрические исследования деформации микропористых углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией диоксида углерода

Адсорбционно-стимулированную деформацию углеродных адсорбентов при адсорбции диоксида углерода исследовали в интервале температур от 216,4 до 393 K и до давления насыщенного пара при соответствующей температуре, а в сверхкритической области – до давления 50 бар, рисунки 5.4–5.8.

Анализ результатов серии измерений, представленных на рисунках 5.4–5.8, позволил выявить следующие закономерности:

– в области малых давлений CO_2 углеродные адсорбенты могут как сжиматься, так и расширяться в зависимости от температуры. В области низких температур деформация сжатия тем больше, чем ниже температура. При температуре, равной 333 K и выше, адсорбент расширяется, и амплитуда расширения тем больше, чем выше температура опыта;

– при минимальных температурах эксперимента (216,4 K) в области малых давлений наблюдается резкое сжатие МУА, достигающее ≈ 0,2 % и соизмеримое по величине с максимальной деформацией расширения в области высоких давлений, которая не превышает 0,6 %;

– в интервале давлений от 1 до ~ 5 бар происходит инверсия изотерм деформации, т. е. сжатие адсорбента переходит в его расширение, и в области высоких давлений до 50 бар минимальная деформация наблюдается при максимальной исследованной температуре;

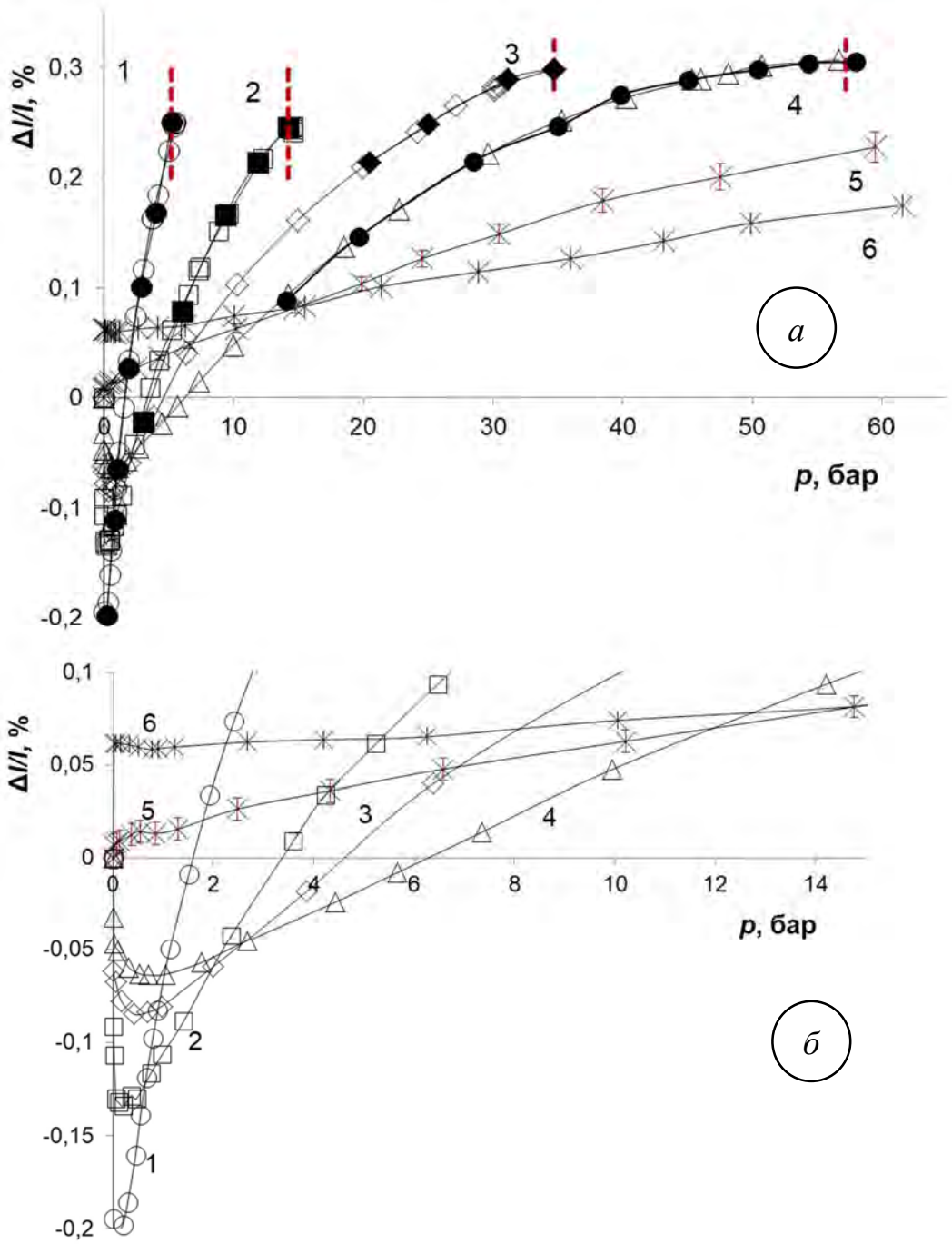


Рисунок 5.4 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента СКТ-3 от давления диоксида углерода при температурах, T [К]: 1 – 216,4, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393, во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в начальной области давлений (*б*). Экспериментальные данные обозначены символами: светлые – деформация в процессе адсорбции, зачерненные – деформация в процессе десорбции. Линии – проведены для удобства восприятия. Пунктирными линиями обозначено давление насыщенного пара при соответствующей температуре (*а*). Планки на кривой 5 – расширенная неопределенность измерения.

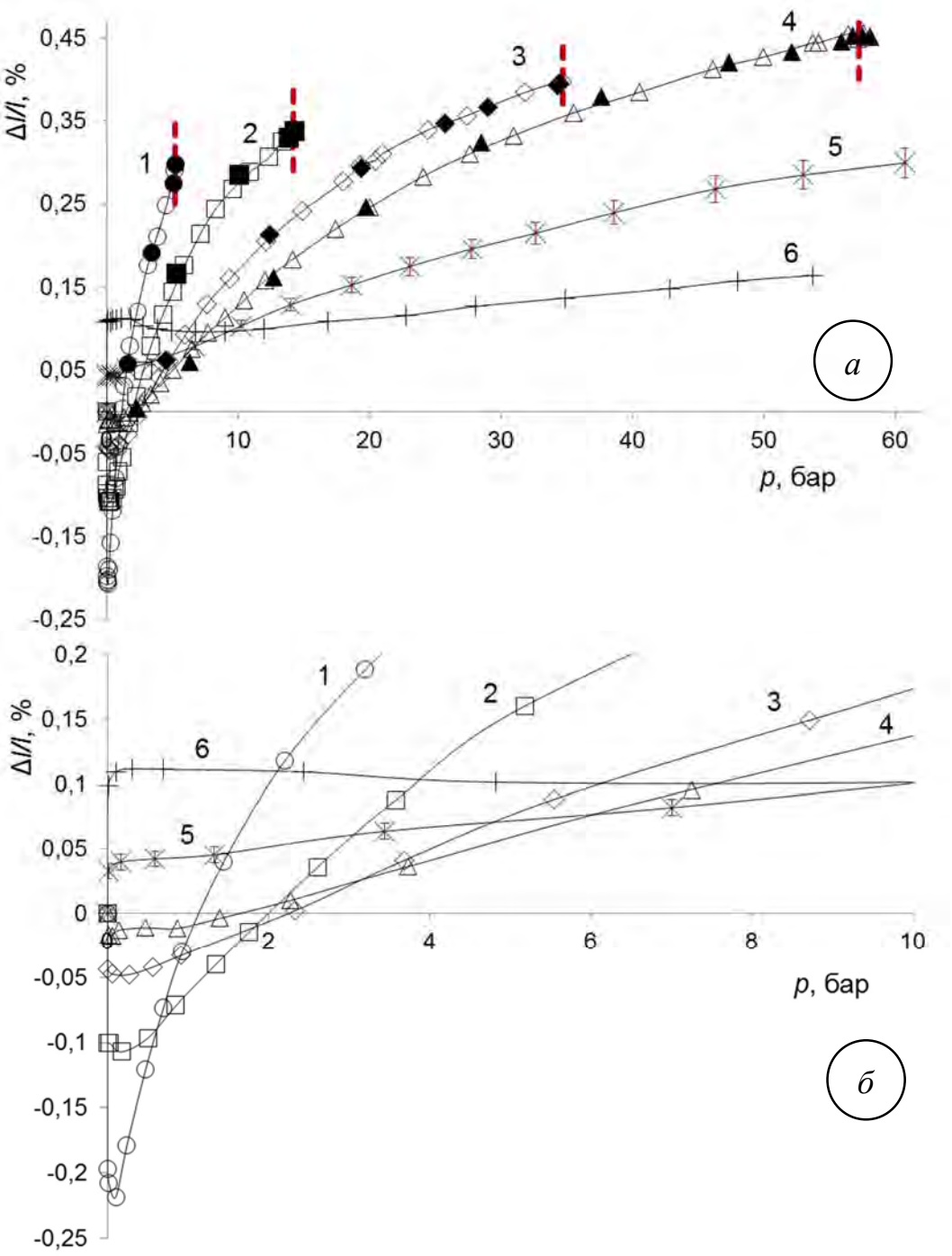


Рисунок 5.5 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от давления диоксида углерода при температурах, T [K]: 1 – 216,6, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393, во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в начальной области давлений (*б*). Экспериментальные данные обозначены символами: светлые – деформация в процессе адсорбции, зачерненные – деформация в процессе десорбции. Линии – проведены для удобства восприятия. Пунктирными линиями обозначено давление насыщенного пара при соответствующей температуре (*а*). Планки на кривой 5 – расширенная неопределенность измерения.

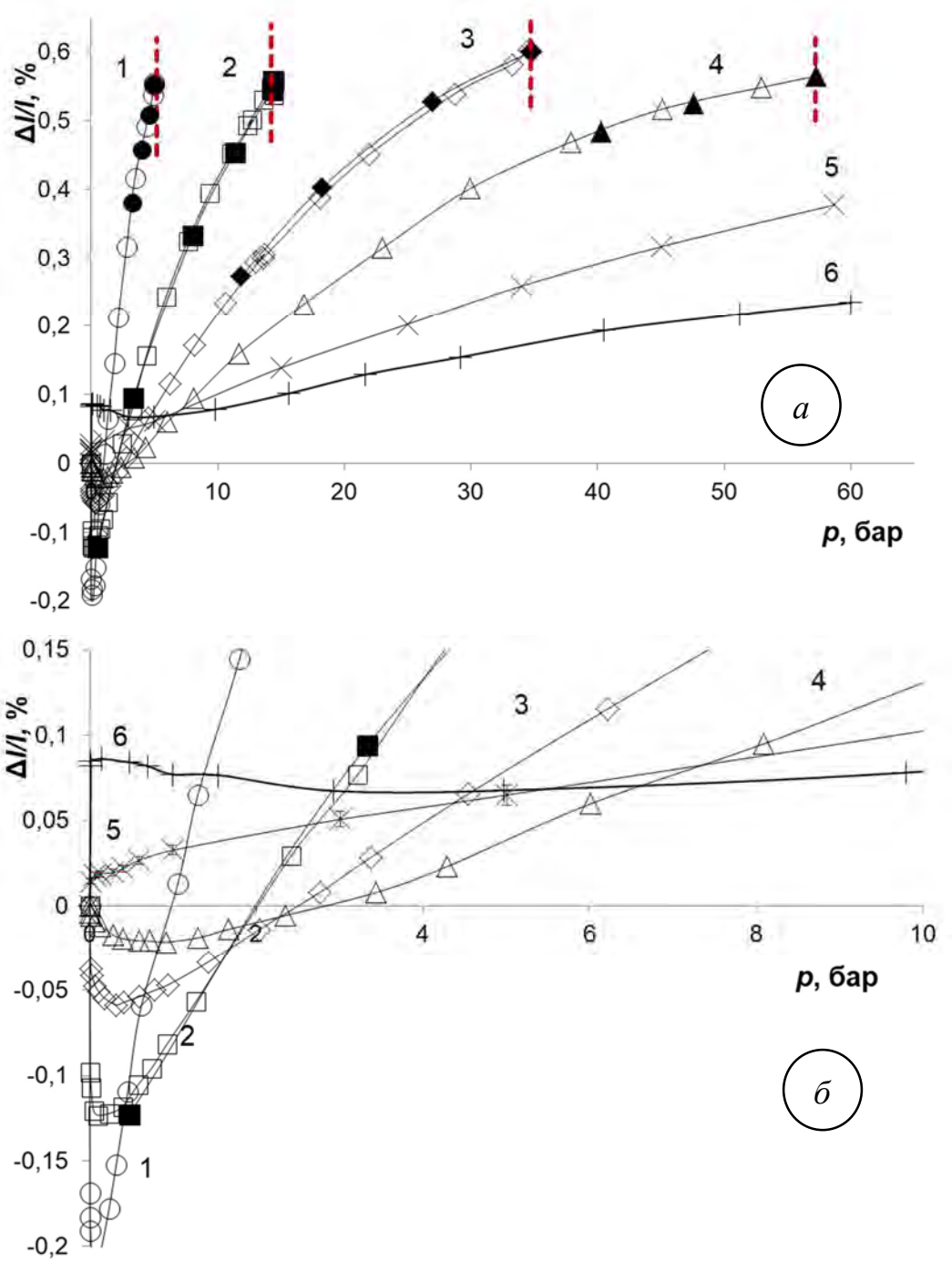


Рисунок 5.6 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента Sorbonorit-KB4 от давления диоксида углерода при температурах T [K]: 1 – 216,6, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393, во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в начальной области давлений (*б*). Экспериментальные данные обозначены символами: светлые – деформация в процессе адсорбции, зачерненные – деформация в процессе десорбции. Линии – проведены для удобства восприятия. Пунктирными линиями обозначено давление насыщенного пара при соответствующей температуре (*а*). Планки на кривой 5 – расширенная неопределенность измерения.

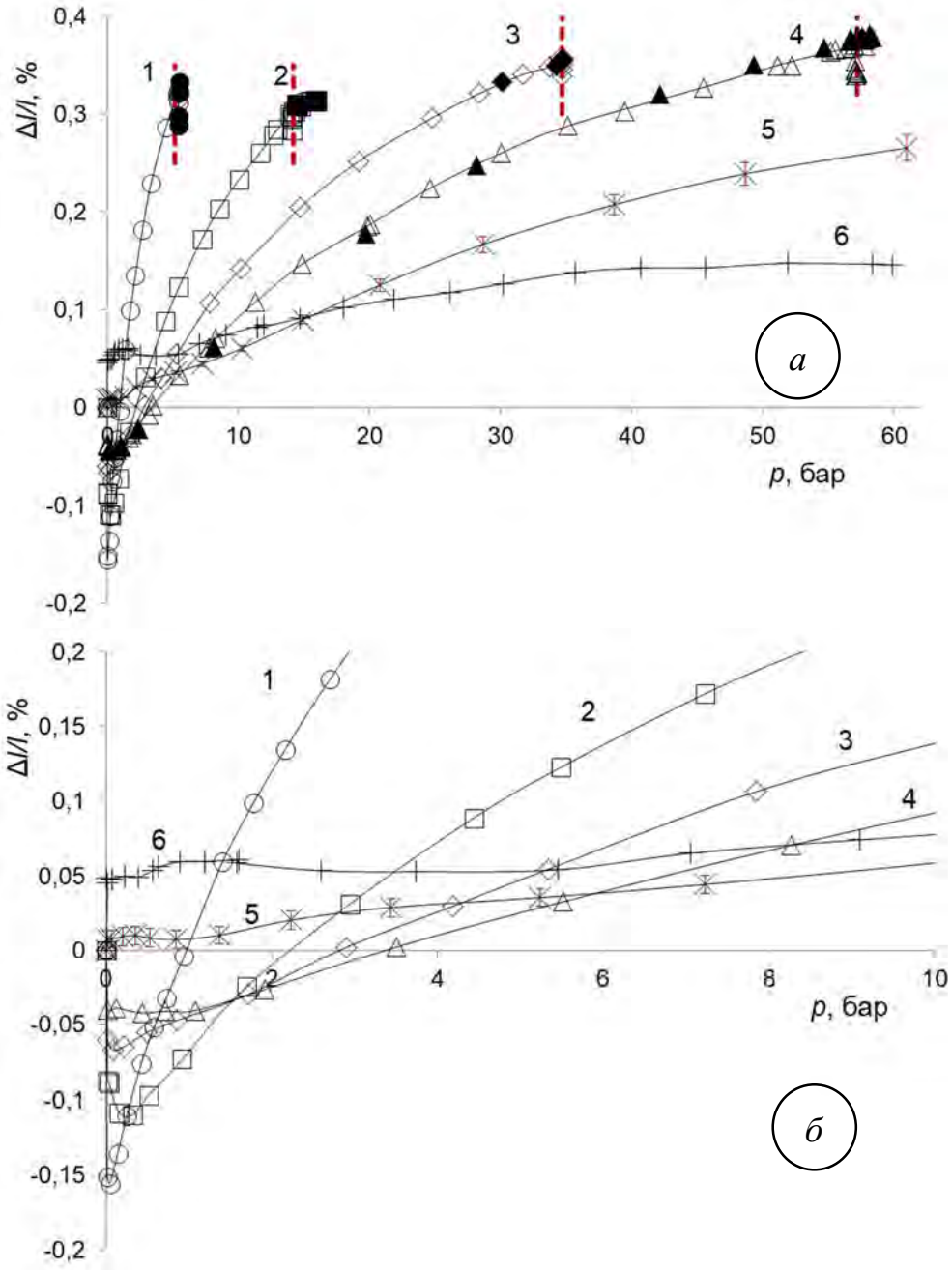


Рисунок 5.7 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АР-В от давления диоксида углерода CO_2, при температурах T [К]: 1 – 216,6, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393, во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в начальной области давлений (*б*). Экспериментальные данные обозначены символами: светлые – деформация в процессе адсорбции, зачерненные – деформация в процессе десорбции. Линии – проведены для удобства восприятия. Пунктирными линиями обозначено давление насыщенного пара при соответствующей температуре (*а*). Планки на кривой 5 – расширенная неопределенность измерения.

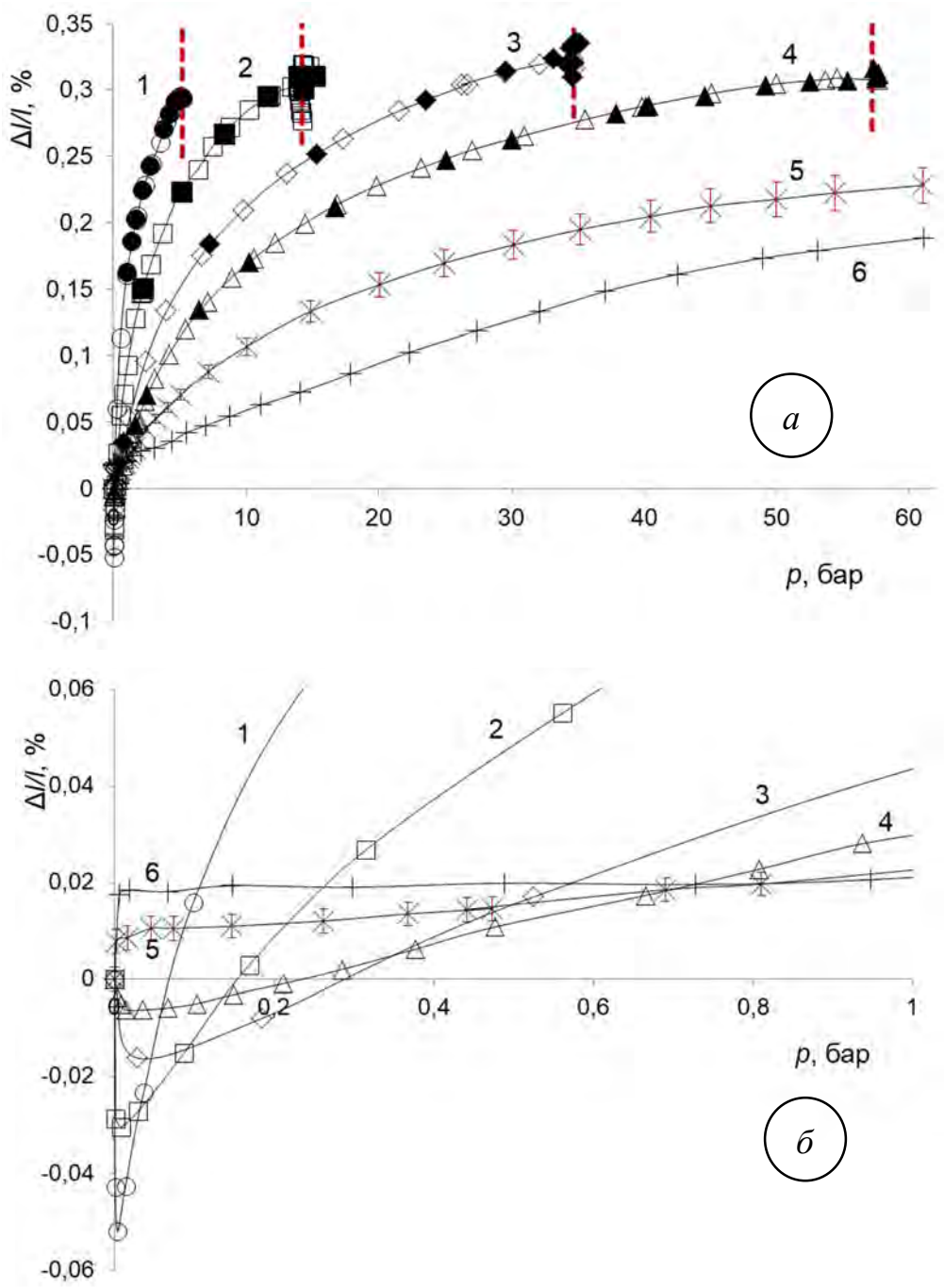


Рисунок 5.8 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента Carbon Xerogel от давления диоксида углерода CO_2, при температурах T [K]: 1 – 216,6, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393, во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в начальной области давлений (*б*). Экспериментальные данные обозначены символами: светлые – деформация в процессе адсорбции, зачерненные – деформация в процессе десорбции. Линии – проведены для удобства восприятия. Пунктирными линиями обозначено давление насыщенного пара при соответствующей температуре (*а*). Планки на кривой 5 – расширенная неопределенность измерения.

– для всех исследованных температур в докритической области при соответствующем давлении насыщенного пара наблюдаются близкие по значению величины деформации МУА, так наименьшее расширение до 0,38 %, вызванное адсорбцией при давлении насыщенных паров, обнаружено в Carbon Xerogel, а наибольшее до 0,62% – в Sorbonorit-KB4.

Анализ зависимостей деформации углеродных адсорбентов от давления диоксида углерода при переходе в область сверхкритических температур не обнаружил какого-либо проявления эффектов, указывающих на изменение состояния адсорбата в микропорах. Аналогичные результаты были получены для других микропористых адсорбентов при адсорбции других газов и паров [162, 179, 200, 354], что также может служить косвенным свидетельством проявления особого диспергированного состояния адсорбата в микропорах.

Для адсорбентов с развитой мезопористостью близость к давлению насыщенного пара, то есть появление нового механизма адсорбции, связанного с капиллярной конденсацией, сопровождается уменьшением их деформации, что ранее наблюдалось, например, для пористых стекол [103] и силикагелей [122]. Эффект сжатия связан с процессом образования и удаления жидкости из мезопор, что на изотермах адсорбции проявляется как капиллярно-конденсационный гистерезис. Подробный анализ данного эффекта с описанием деформационной зависимости на основе метода Дерягина–Брукхоффа–Де Бура (в англ. DBdB) приведен в работе [355].

5.1.2.2 Дилатометрические исследования деформации микропористых углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией метана

Деформацию углеродных адсорбентов, стимулированную адсорбцией метана, исследовали при давлениях до 100 бар и в интервале температур от 213 до 393 K. Результаты приведены на рисунках 5.9–5.13.

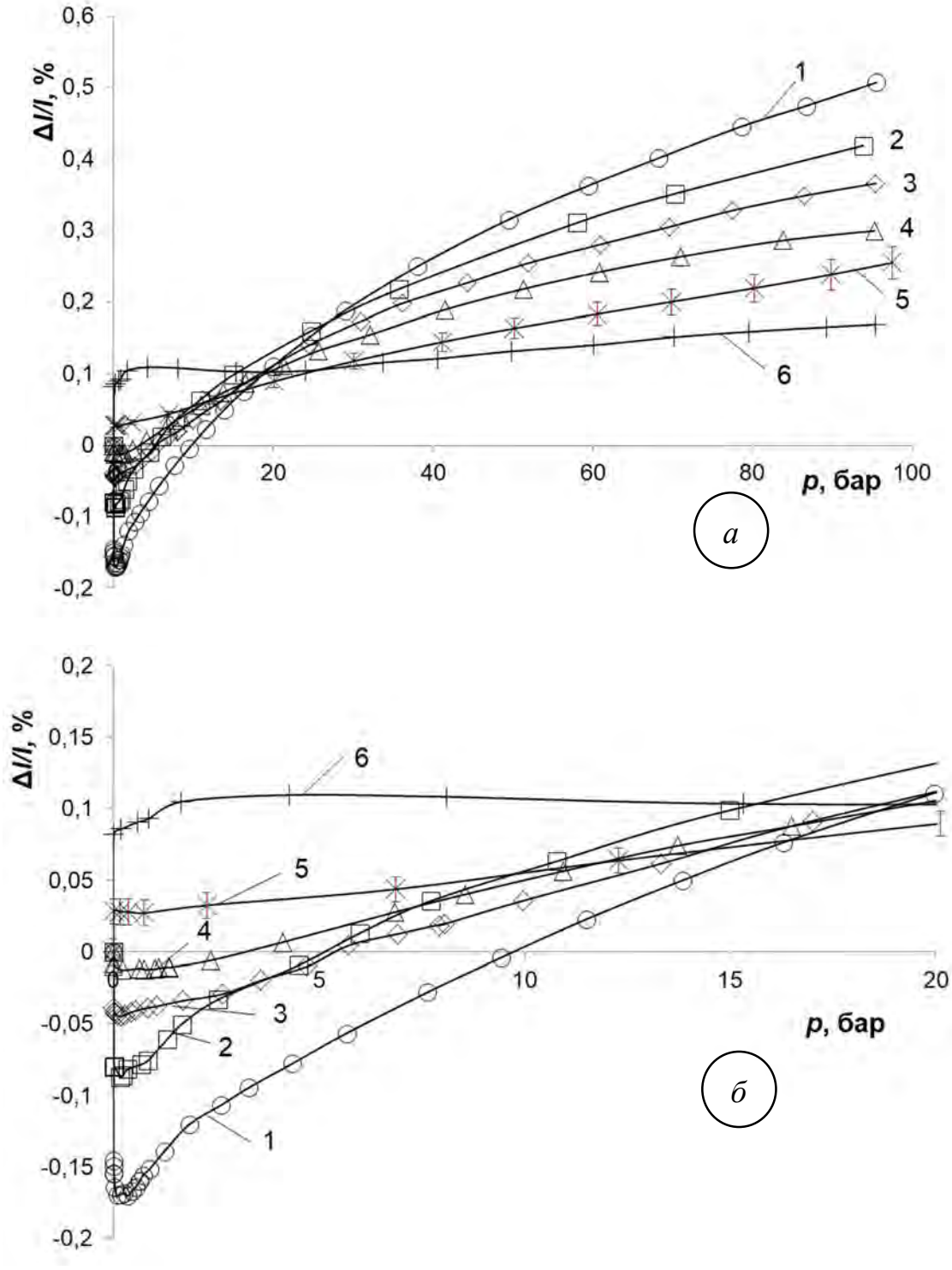


Рисунок 5.9 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента СКТ-3 от давления метана CH_4 при температурах T, К: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393, во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в начальной области давлений (*б*). Символы – экспериментальные данные. Планки на кривых 5(*а*) и 2(*б*) – расширенная неопределенность измерения.

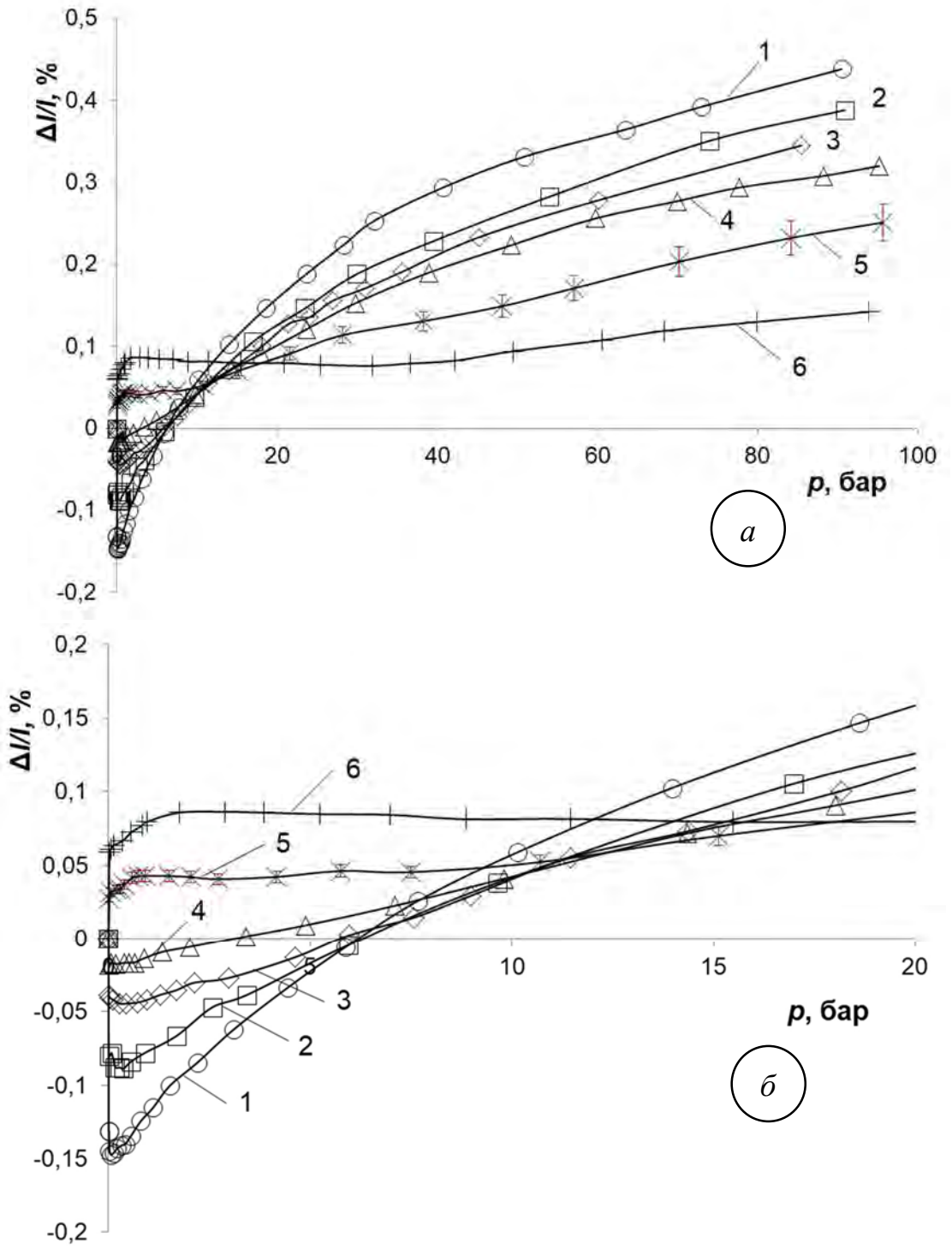


Рисунок 5.10 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от давления метана CH_4 при температурах T, K: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в начальной области давлений (*б*). Символы – экспериментальные данные. Планки на кривых 5(*а*) и 2(*б*) – расширенная неопределенность измерения.

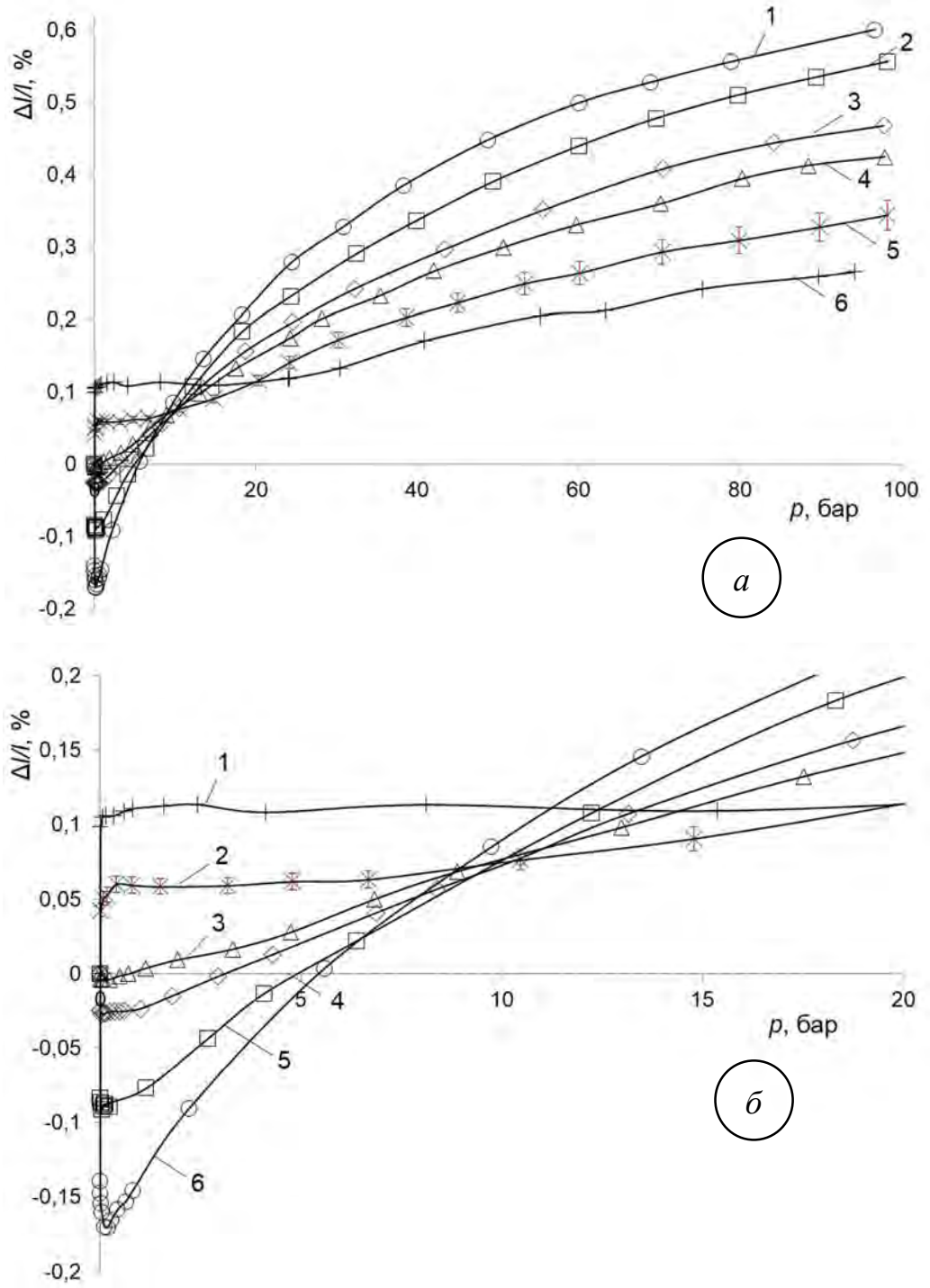


Рисунок 5.11 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента Sorbonorit-KB4 от давления метана CH_4 при температурах T, К: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393 во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в начальной области давлений (*б*). Символы – экспериментальные данные. Планки на кривых 5(*а*) и 2(*б*) – расширенная неопределенность измерения.

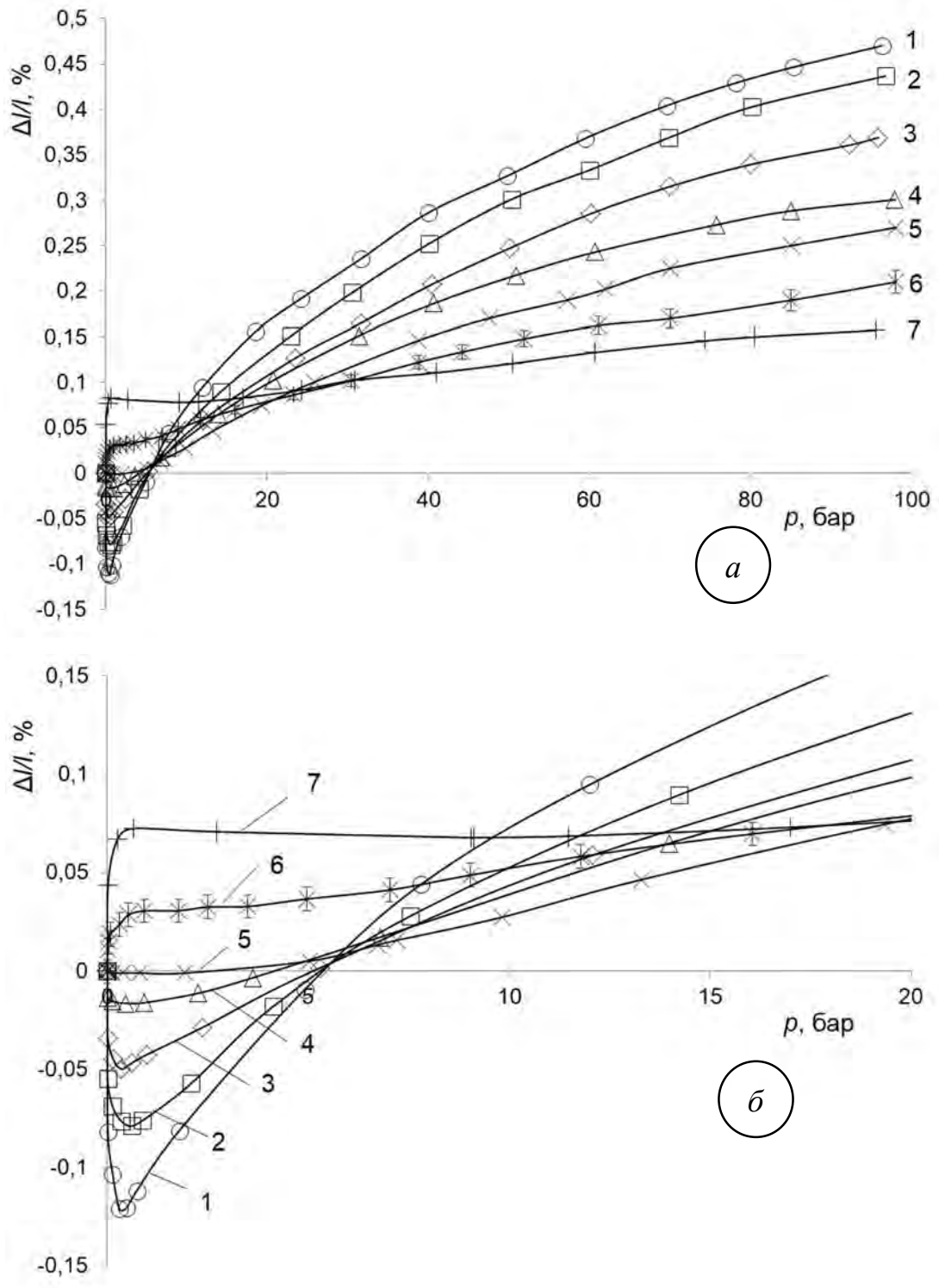


Рисунок 5.12 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АР-В от давления метана CH_4 при температурах T, К: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 313, 6 – 353 и 7 – 393 во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в начальной области давлений (*б*). Символы – экспериментальные данные. Планки на кривых 5(*а*) и 2(*б*) – расширенная неопределенность измерения.

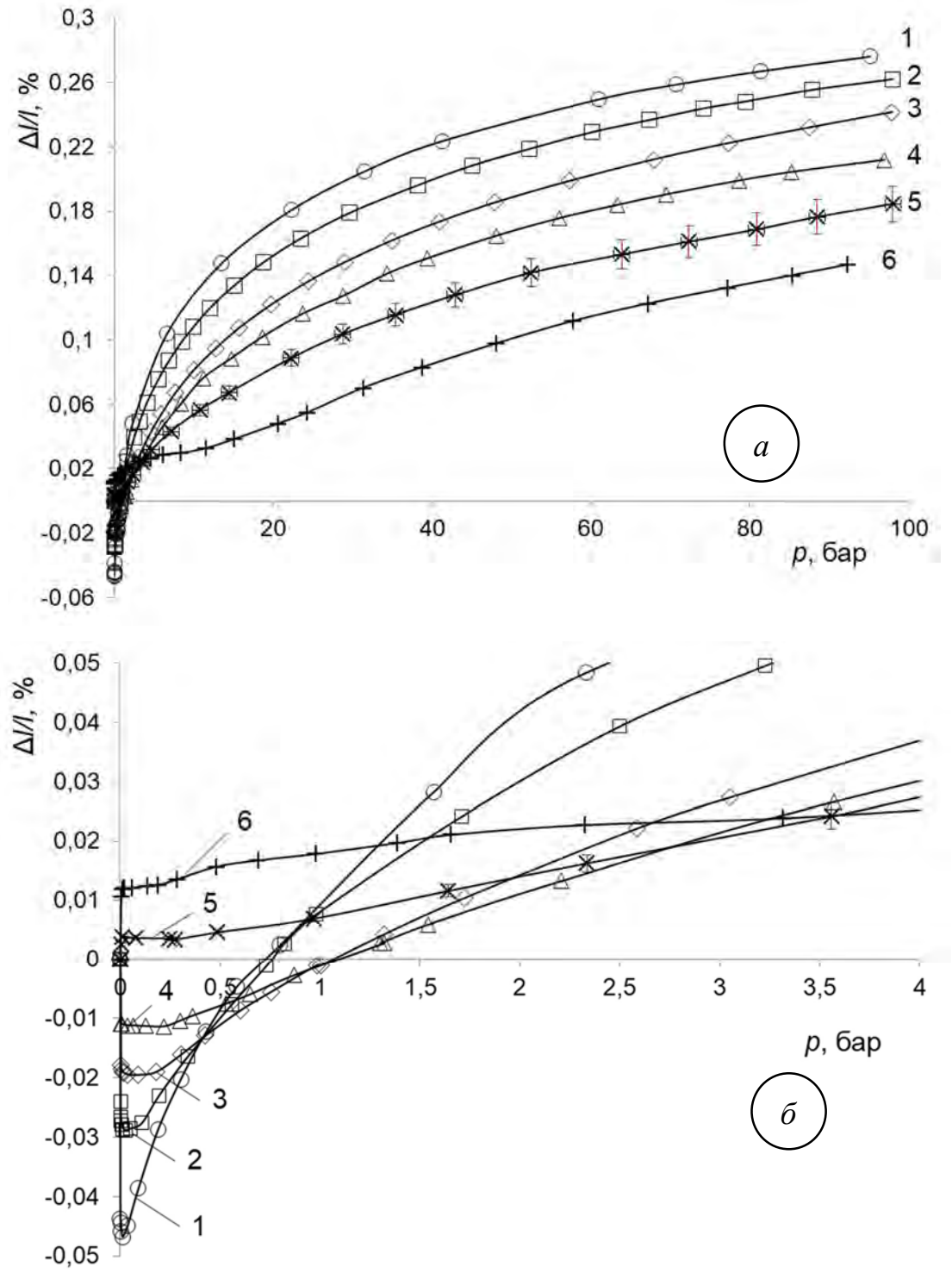


Рисунок 5.13 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента Carbon Xerogel от давления метана CH_4 при температурах T, К: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393 во всем исследованном интервале давлений (*a*) и в начальной области давлений (*b*). Символы – экспериментальные данные. Планки на кривых 5(*a*) и 2(*б*) – расширенная неопределенность измерения. Планки на кривой 5 – расширенная неопределенность измерения.

Анализ рисунков 5.9–5.13 позволяет сделать выводы, аналогичные тем, что были получены при исследовании деформации углеродных адсорбентов, вызванной адсорбцией диоксида углерода: изотермы деформации углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией метана, обратимы; в начальной области давлений метана в зависимости от температуры микропористые углеродные адсорбенты могут, как сжиматься, так и расширяться; максимальное сжатие наблюдается при минимальной температуре эксперимента, а максимальное расширение, наоборот, при самой высокой температуре эксперимента; в интервале давлений от 1 до 20 бар происходит инверсия кривых изотерм деформации; при высоких давлениях расширение тем больше, чем меньше температура опыта; максимальная деформация расширения, вызванная адсорбцией метана в области высоких давлений, обнаружена для Sorbonorit-KB4, и ее значения достигает 0,6 % при 213 K.

5.1.2.3 Дилатометрические исследования деформации микропористых углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией газов

С целью установления общих закономерностей адсорбционно-стимулированной деформации при адсорбции газов исследовали деформацию адсорбента АУК с наиболее однородным химическим составом и узким распределением пор по размерам при адсорбции азота, кислорода и инертных газов: неона, аргона, криптона и ксенона, в широком интервале температур и давлений. Структура и свойства АУК позволяют рассматривать его как материал, наиболее близкий к модельным структурам, и, соответственно, наиболее подходящий для теоретического описания. Результаты экспериментов представлены на рисунках 5.14–5.19.

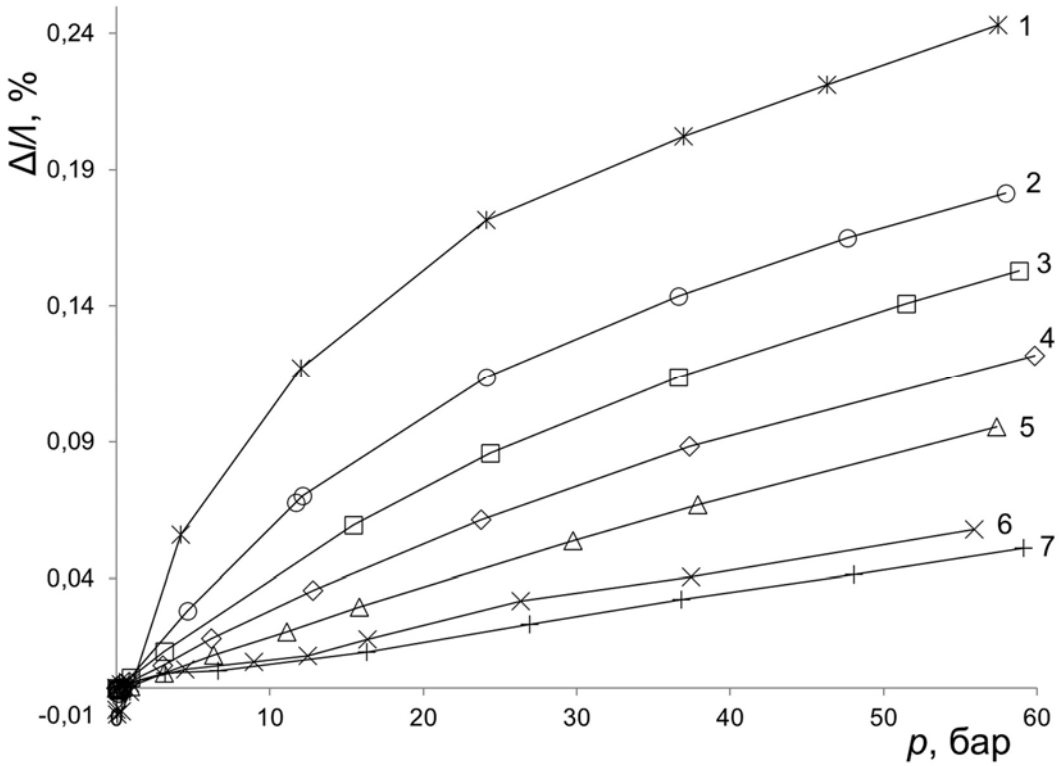


Рисунок 5.14 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АУК от давления азота при температурах T [К]: 1 – 177,7; 2 – 216,2; 3 – 243,3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – проведены для удобства восприятия.

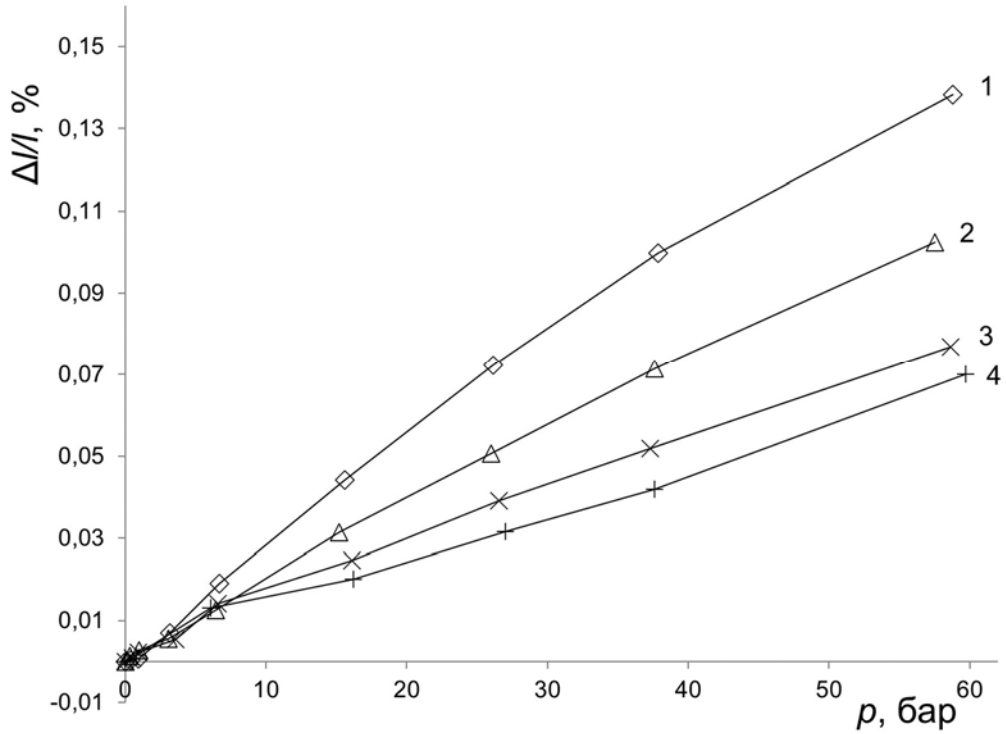


Рисунок 5.15 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АУК от давления кислорода при температурах T [К]: 1 – 273; 2 – 313; 3 – 353; 4 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – проведены для удобства восприятия.

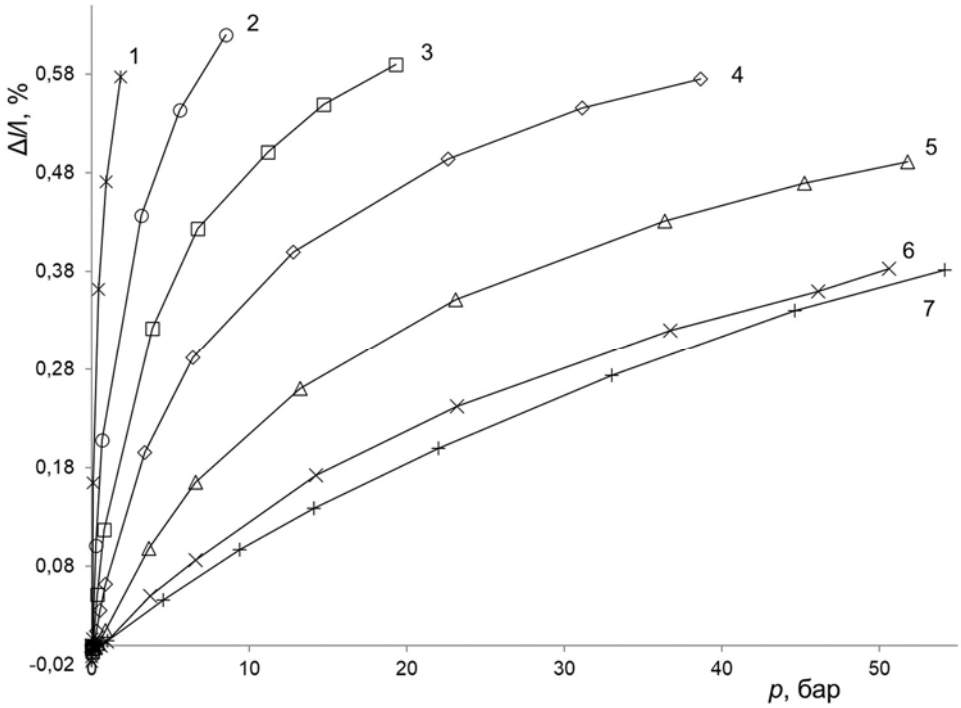


Рисунок 5.16 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АУК от давления ксенона при температурах T [К]: 1 – 177,7; 2 – 216,2; 3 – 243,3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – проведены для удобства восприятия.

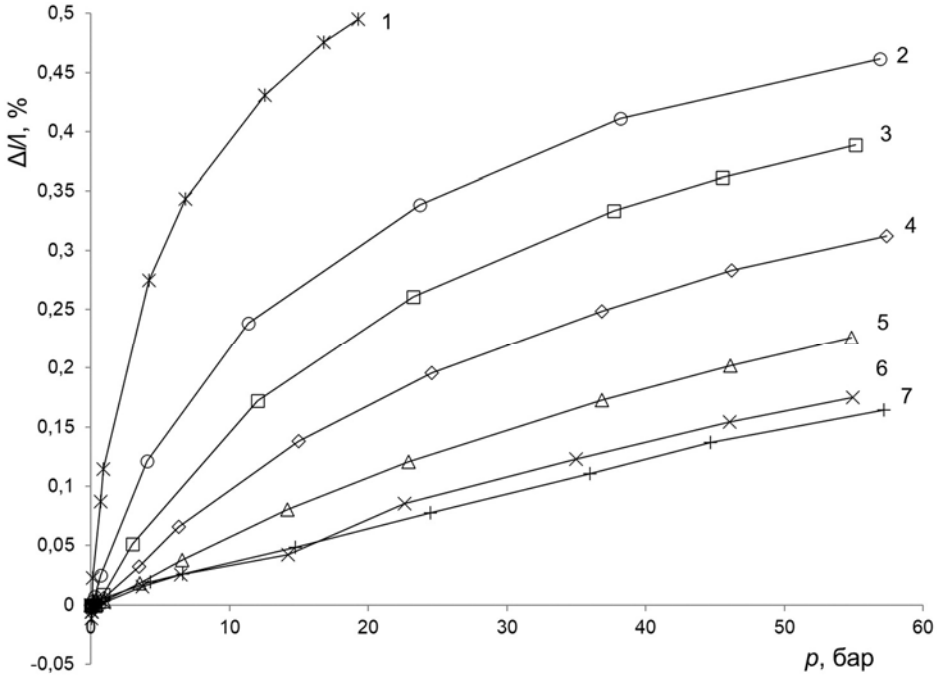


Рисунок 5.17 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АУК от давления криптона при температурах T [К]: 1 – 177,7; 2 – 216,2; 3 – 243,3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – проведены для удобства восприятия.

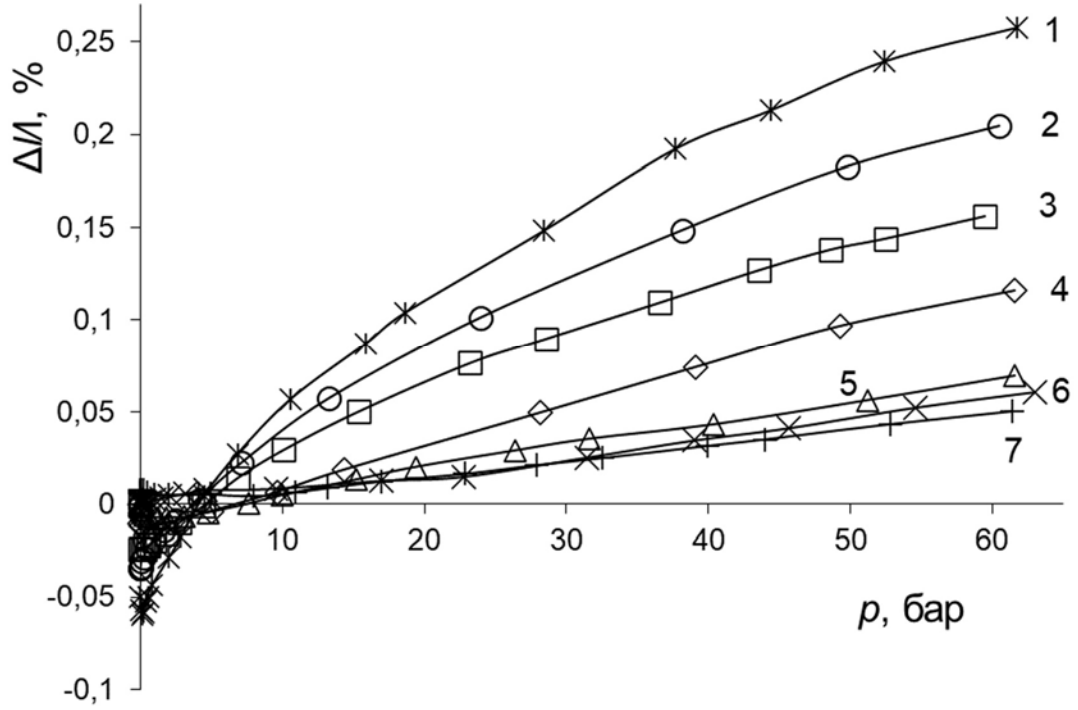


Рисунок 5.18 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АУК от давления аргона при температурах T [К]: 1 – 177,7; 2 – 216,2; 3 – 243,3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – проведены для удобства восприятия.

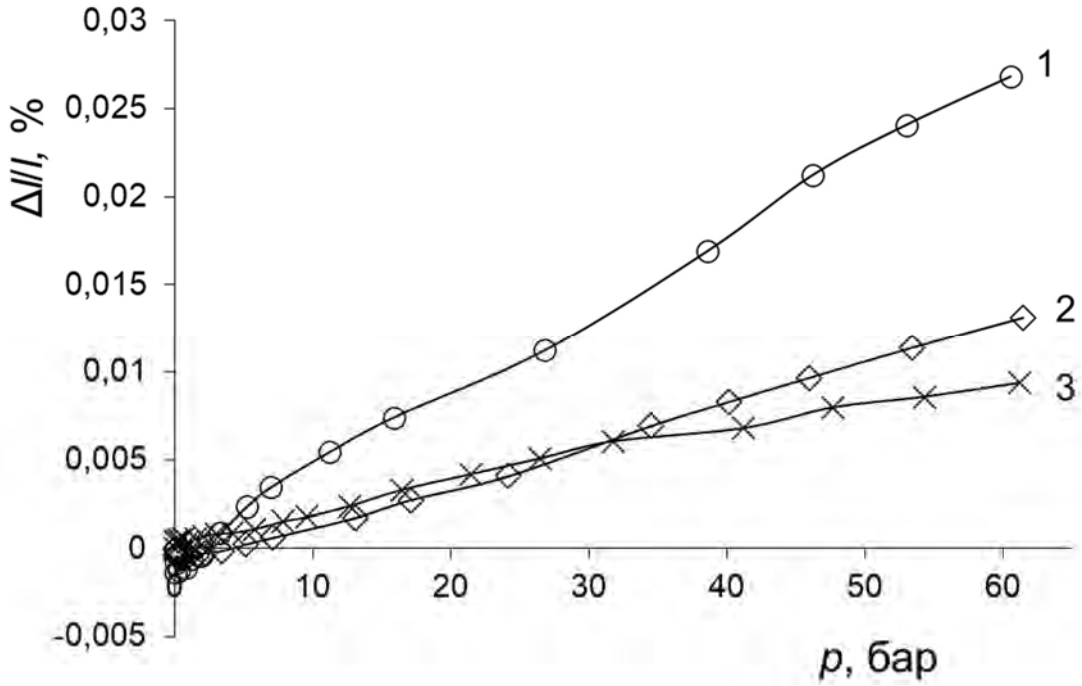


Рисунок 5.19 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АУК от давления неона при температурах T [К]: 1 – 216,2; 2 – 273; 3 – 353. Символы – экспериментальные данные. Линии – проведены для удобства восприятия.

Результаты экспериментального исследования показали, что деформация стимулированная адсорбцией инертных газов, азота и кислорода определяется температурой и давлением, как и для других исследованных газов. В изотермических условиях в области высоких давлений, т. е., после прохождения инверсии кривых, максимальная величина деформации при одном и том же давлении возрастает в ряду инертных газов от неона к ксенону. Полученный набор экспериментальных данных важен для развития теории адсорбционной деформации, т. к. позволяет установить зависимость между физико-химическими параметрами адсорбата и деформацией адсорбента.

5.2 Фундаментальные закономерности адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов

Результаты экспериментальных исследований деформации углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией газов в широких интервалах изменения термодинамических параметров, качественно совпадают, что позволяет сделать предположение об универсальности обнаруженных закономерностей и возможности прогнозирования.

5.2.1 Деформация микропористых углеродных адсорбентов в широком интервале температур и давлений

Совместное рассмотрение изотерм адсорбционно-стимулированной деформации МУА, представленных в координатах $\Delta l/l = f(p)$, см. раздел 5.1.2, позволило выявить ряд закономерностей, общих для всех исследуемых систем:

– наличие начальной области степеней заполнения, которая соответствует переходу от однокомпонентной термодинамической системы «адсорбент» к двухкомпонентной системе «адсорбент – адсорбат», который можно считать завершенным, в первом приближении, при достижении заполнения, равного 1 молекуле на микропору. В этой области в зависимости от температуры и вида адсорбционной системы может наблюдаться

деформация сжатия, расширения или отсутствие деформационных эффектов для МУА. При этом для ряда адсорбционных систем, см. например, рисунки 5.6, 5.7, 5.10, 5.11, и температур эксперимента максимальная величина начальных деформационных эффектов соизмерима с деформационными эффектами расширения, наблюдаемыми при высоких давлениях вплоть до 100 бар;

– наличие температуры, ниже которой наблюдается начальное сжатие МУА, а выше – расширение. При температурах ниже 293 K МУА сжимается, и деформация сжатия тем больше, чем ниже температура эксперимента. При температуре выше 333 K адсорбент расширяется, и тем больше, чем выше температура эксперимента. В интервале между 293 и 333 K происходит смена знака деформации, и при определенной температуре, которую можно обозначить как температуру реверсии T_R, адсорбция первых молекул в порах адсорбента не сопровождается его деформацией.

– После прохождения начальной области с ростом давления газа значения низкотемпературных ($T < T_R$) деформаций изменяются немонотонно: после прохождения минимума кривые демонстрируют рост, пересекая уровень нулевой деформации, и входят в область расширения.

– Для ряда адсорбционных систем при высоких температурах ($T > T_R$) после начального расширения амплитуда с ростом давления деформация МУА уменьшается, но без пересечения уровня нулевой деформации, а затем вновь увеличивается, см. например рисунки 5.6, 5.12.

– В интервале давлений от 1 до 20 бар наблюдается инверсия изотерм деформации, и в области высоких давлений выше 20 бар минимальная деформация наблюдается при максимальной исследованной температуре;

– Адсорбция газов в МУА при самой низкой из исследованных температур сопровождается максимальным деформационным эффектом: сжатием в начальной области заполнений и расширением в области высоких давлений. Для анализируемых МУА в изученном интервале

термодинамических параметров максимальное линейное сжатие МУА не превышает 0,2%, а максимальное линейное расширение – 0,6%.

– Зависимости деформации МУА от давления газов в области до- и сверхкритических температур не проявляют каких-либо эффектов, указывающих на изменение состояния адсорбата в микропорах, что свидетельствует об особом нанодиспергированном состоянии адсорбата в микропорах.

Для оценки влияния адсорбата на деформационные эффекты рассмотрим изотермы деформации АУК, измеренные при адсорбции различных газов, рисунок 5.20. Как было отмечено выше, АУК имеет узкое распределение пор по размерам и сравнительно однородную структуру углеродного каркаса, что позволяет использовать его в качестве модельного образца для исследования влияния природы адсорбируемого газа на деформационные эффекты.

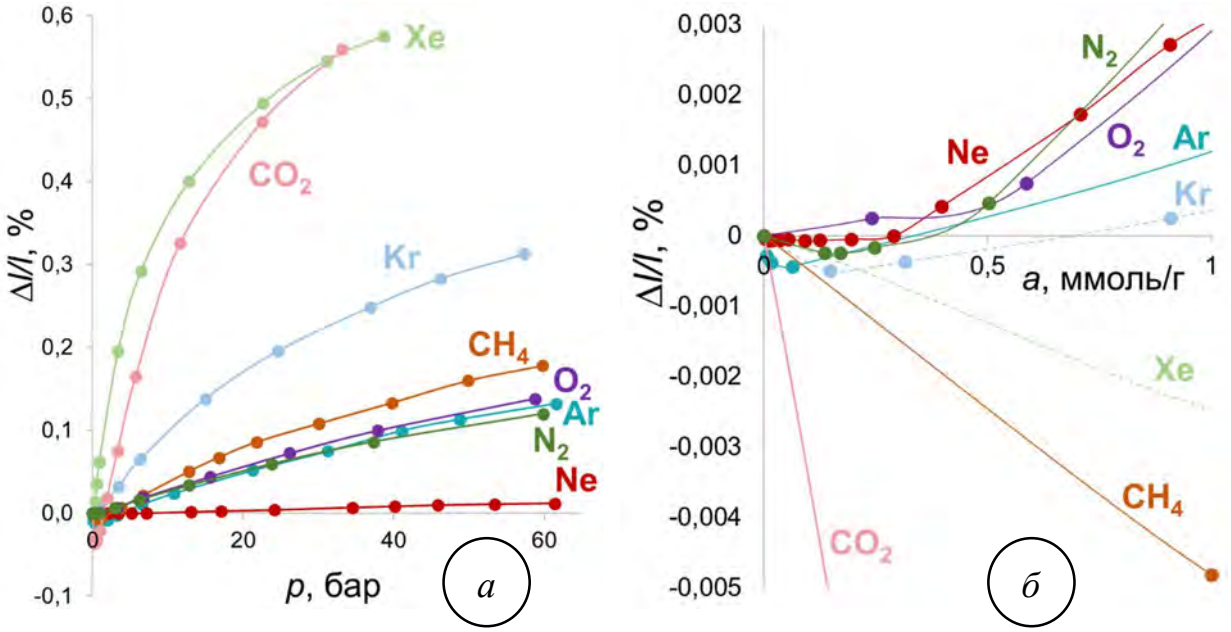


Рисунок 5.20 – Зависимость деформации микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированной адсорбцией газов при температуре 273 K, во всем исследованном интервале давлений (*а*) и в области малых величин адсорбции (*б*). В начальной области деформаций (*б*) погрешность измерения составляет ±0,015%, что превышает рассматриваемый диапазон деформаций, ввиду чего данные (*б*) следует рассматривать лишь качественно.

В области низких давлений и, соответственно, малых степеней заполнения, рисунок 5.20(*б*), адсорбция обусловлена взаимодействиями между молекулами адсорбата и атомами, составляющими стенки микропоры. Можно ожидать корреляции между адсорбционной способностью АУК и потенциальной энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия, рассчитанной по уравнению (4.18) для модельной поры с полушириной, эквивалентной полуширине микропор адсорбента АУК, раздел 4.2, рисунок 4.33. То есть, чем меньше энергия взаимодействия, тем менее выражена область заполнений, в которой происходит сжатие при температуре эксперимента (273 K < T_R) и тем интенсивнее расширение при $T>T_R$. В целом указанная корреляция выполняется, рисунок 5.20(*б*). Исключением являются деформационные эффекты, вызванные адсорбцией инертных газов. Такое поведение деформационных зависимостей связано с адсорбцией первых молекул на высокоэнергетических адсорбционных центрах, таких как дефекты графеноподобных слоев углерода или функциональные группы на поверхности, что приводит к преимущественным деформационным эффектам для адсорбатов, которые могут проявлять специфические взаимодействия с дефектами на поверхности. Однако, следует отметить, что обнаруженное расхождение с общей тенденцией может быть связано с погрешностью определения деформации в дилатометрическом эксперименте, которая составляет ±0,015% и выходит за границы рассматриваемого диапазона изменения деформаций, представленного на рисунке 5.2 (*б*).

Переход от однокомпонентной к двухкомпонентной системе для адсорбента АУК на рисунке 5.2 (*б*) соответствует заполнению ~ 1 молекула на пору или величине адсорбции около 1 ммоль/г, см. раздел 3.2, таблицу 3.7. Следует отметить, что в рассматриваемых термодинамических условиях, только газы с наиболее сильным взаимодействием с углеродной поверхностью, а именно CO_2, Xe и CH_4, вызывают сжатие адсорбента. Тем не менее, несмотря на существенные различия в термодинамических свойствах

анализируемых газов – адсорбтивов, включая их фазовое состояние, при переходе к газу с наибольшей энергией взаимодействия «адсорбент-адсорбат» увеличение температуры реверсии деформации T_R не столь значительно, в пределах ±20 K.

В области высоких давлений, рисунок 5.2 (*a*) и, соответственно, средних и высоких заполнений, как и в случае с адсорбцией, рисунок 4.34, для ряда адсорбатов, корреляция между амплитудой деформации и энергией взаимодействия отсутствует. Это связано с усилением влияния взаимодействия адсорбат – адсорбат в порах. Так в области высоких давлений величина деформации и адсорбции диоксида углерода на АУК становится больше соответствующих величин для ксенона, а кислорода выше аргона. Наличие квадрупольного момента у молекул диоксида углерода, кислорода и азота вносит дополнительный электростатический вклад в энергию взаимодействия как молекул адсорбата с противоположными стенками микропор, так и друг с другом, что в совокупности приводит к увеличению количества адсорбированных молекул и степени заполнения пор при одном давлении.

Таким образом, в случае физической адсорбции газов на отдельно взятом МУА энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия адсорбент-адсорбат определяет прежде всего интенсивность сжатия адсорбента в области начальной адсорбции. В области высоких давлений и, соответственно, заполнений деформация будет определяться количеством адсорбированных молекул в микропоре, т. е. степень заполнения пространства микропоры. При этом фазовое состояние адсорбтива при температуре эксперимента не оказывает влияния на характер деформационных зависимостей в микропорах.

Далее рассмотрим влияние структуры МУА на проявления адсорбционно стимулированной деформации. С этой целью сравним результаты экспериментального измерения деформации микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов в одинаковых

термодинамических условиях. На рисунке 5.21 приведены результаты сравнения изотерм адсорбционно стимулированной деформации МУА при температуре 293 К при адсорбции диоксида углерода и метана.

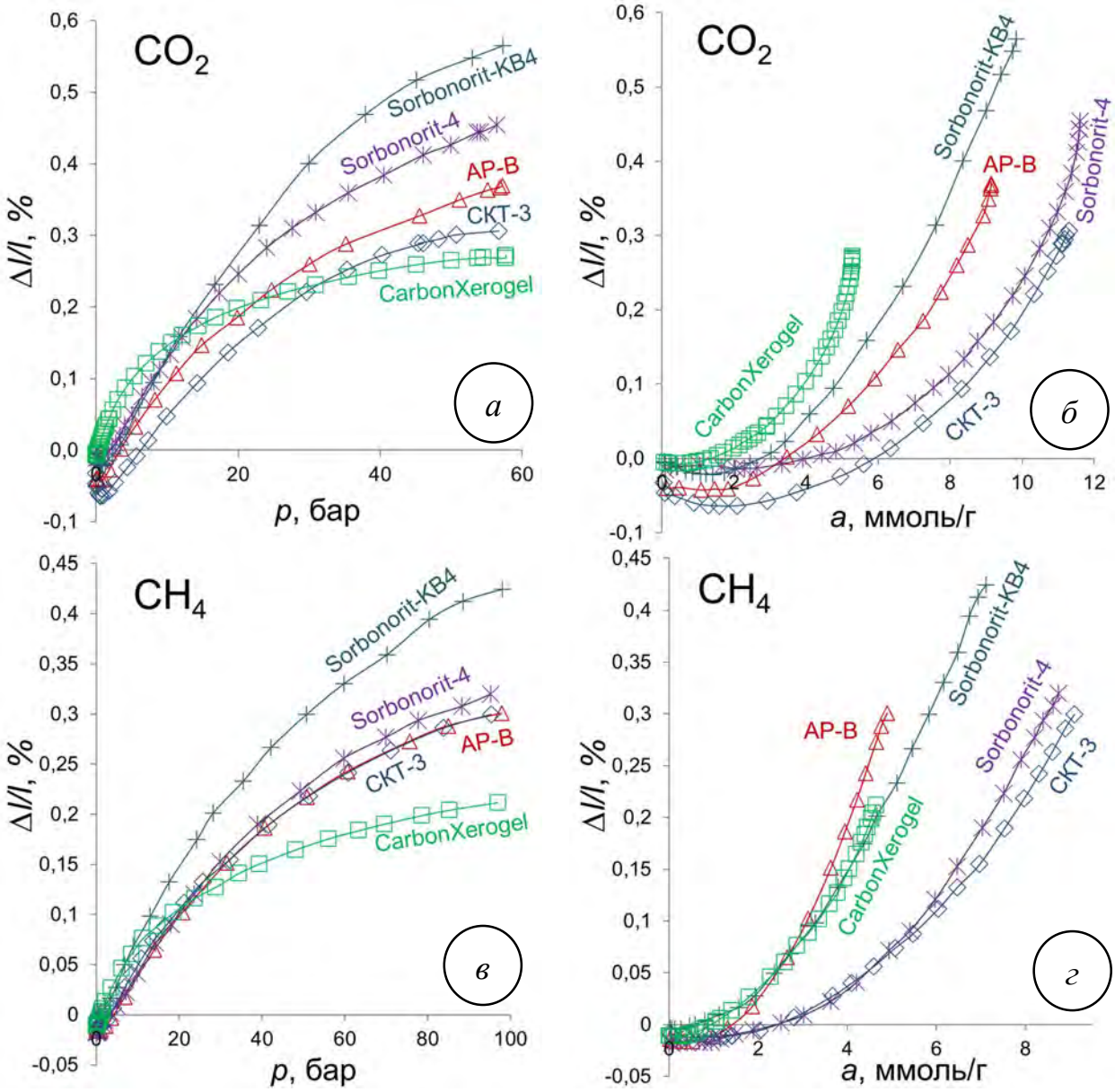


Рисунок 5.21 – Зависимость адсорбционно-стимулированной деформации исследуемых МУА от давления и адсорбции диоксида углерода (*а*, *б*) и метана (*в*, *г*) при температуре 293 К.

Изотермы деформации МУА при адсорбции диоксида углерода, рисунок 5.21 (*а*, *б*), и метана, рисунок 5.21 (*в*, *г*), в одинаковых термодинамических условиях, имеют схожий характер. При этом диоксид углерода в анализируемых условиях в свободной фазе находится в состоянии пара

(докритическом состояние), метан – в состоянии газа (сверхкритическом состоянии). Схожий характер изотерм деформации свидетельствует о наличии преимущественного механизма адсорбции и деформации МУА, связанных с взаимодействием адсорбент – адсорбат в микропорах, в которых, как было показано выше в главе 4.2, вещество оказывается в диспергированном состоянии.

Как видно из рисунка 5.21, адсорбция CO_2 и CH_4 на всех МУА сопровождается начальным сжатием до 0,05% и 0,02 %, которое переходит в расширение до 0,55% и 0,43 %, соответственно. При адсорбции CO_2 наблюдаются более выраженные деформационные эффекты для всех адсорбентов, как в области сжатия, так и расширения адсорбентов, что связано с большей энергией взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Зависимости $\Delta l/l = f(a)$, рисунок 5.21 (*б*, *г*), проявили повышение интенсивности увеличения деформации с адсорбцией, которое в области максимальных заполнений при соответствующей температуре визуально переходит в практически вертикальный рост деформации при минимальных изменениях адсорбции. Интенсивность изменения деформации от адсорбции и её предельные величины очевидно связаны с прочностными характеристиками адсорбента, такими как, например, сжимаемость, и его пористой структурой, обеспечивающей соответствующие адсорбционные характеристики. В рассматриваемом примере наибольшие деформационные эффекты в условиях сравнения обнаружены для адсорбента Sorbonorit-KB4, а наименьшие – для CarbonXerogel, для которых характерны самые широкие и самые узкие микропоры среди рассматриваемых адсорбентов. При этом начальное сжатие максимально для адсорбента СКТ-3 для которого характерно наименьшее количество углерода в структуре адсорбента по данным анализа поверхности методом энергодисперсионного анализа, наибольшее количество минеральных примесей, и максимальная сжимаемость.

Теперь, рассмотрим более детально наблюдаемые деформационные эффекты и причины их возникновения. Прежде всего необходимо определить механизмы, приводящие к знакопеременной деформации при адсорбции первых молекул в зависимости от температуры. В настоящее время, однозначного согласованного объяснения всех механизмов, вызывающих деформационные эффекты, в литературе не имеется. Особенно это касается немонотонных начальных эффектов расширения и эффекта стресс-деформации при адсорбции первых молекул в целом.

Расширение адсорбента традиционно связывают с законом Бангама, который рассматривает модель нелокализованной адсорбции, когда адсорбируемое вещество ведет себя как двумерный газ, и устанавливающий связь между уменьшением свободной поверхностной энергии твердого тела и расширением образца адсорбента вследствие адсорбции [41]. Однако закон Бангама не объясняет эффектов сжатия адсорбента, резкого начального расширения, и отчасти отсутствия деформационных проявлений при адсорбции в начальной области заполнений.

Для объяснения сжатия адсорбента в разные годы использовались различные физические модели. Например, в [102] предложен механизм молекулярных мостов, объясняющий сжатие микропор за счет соединения пор мостами молекул. Теория вакансионного раствора [356], рассматривающая бинарный вакансионный раствор, образованный адсорбированными молекулами и вакансиями – элементами адсорбционного пространства. Такая модель взаимодействия адсорбат-адсорбент подразумевает наличие области сжатия адсорбента в начальной области зависимости $\Delta l/l = f\ (a)$ для всех возможных состояний адсорбционной системы. Начальное расширение в рамках теории объясняется как вырожденное до минимума сжатие. Также были попытки объяснения эффектов сжатия с позиции теории упругости [145]. При попадании первых молекул в пору они занимают наиболее активные центры, тем самым переходят в локализованное состояние. В этом случае

кинетическая часть тензора давления равна нулю, так как на оси поры молекулы отсутствуют, тогда, как отрицательная силовая часть усиливается за счет адсорбированных молекул. Возникшее дополнительное притяжение противоположных сторон поры вызовет ее дальнейшее сужение, и как следствие сжатие адсорбента. При этом снижение температуры существенно увеличивает вклад отрицательной части тензора давления. Тем не менее, все обозначенные подходы рассматривались для частных случаев и не получили широкого распространения.

В настоящее время для объяснения деформационных эффектов сжатия и расширения наибольшее распространение получили два подхода. Теория адсорбционных напряжений – устанавливающая связь между адсорбционным напряжением, вызывающим деформацию, и размером пор [150]. Распределение пор по размерам определяет форму кривой деформации – в узких порах до 0,38 нм расширение, вызванное положительным сольвотационным давлением, в более широких сжатие, вызванное отрицательным сольвотационным давлением, в то время как модуль объемной упругости определяет величину деформации образца. Указанный подход, при его применимости, в перспективе открывает возможность определения распределения пор по размерам по деформационной кривой и решать обратную задачу, определения деформации по кривой распределения пор по размерам. Универсальность и непротиворечивость указанного подхода определила его сравнительно широкое распространение.

Таким образом, согласно описываемому подходу различия в знаке эффекта деформации, сжатия или расширения, обусловлены наличием пор, достаточных по размеру для того, чтобы адсорбированные молекулы создавали либо положительное, либо отрицательное адсорбционное напряжение [149, 150, 154]. С точки зрения адсорбционного напряжения, расширение активированного угля АУК, наблюдаемое в процессе адсорбции аргона, вызвано молекулами адсорбата в порах размером менее 0,4 нм [150].

Используя тот же подход в [154] исследована температурная зависимость эффекта деформации МУА Sorbonorit-4 стимулированная адсорбцией метана. Авторы интерпретировали немонотонную знакопеременную деформацию как зависящее от температуры преобладание адсорбционного напряжения, создаваемого молекулами адсорбата в наиболее узких порах размером менее 0,5 нм или в крупных порах. Несмотря на отсутствие в проведенном анализе пористой структуры, см. раздел 3.1.2, пор диаметром меньше 0,7 нм, утверждать, что в Sorbonorit-4 или АУК отсутствуют более узкие поры нельзя, т. к. способ производства МУА подразумевает получение пористой структуры с распределением пор по размерам включая, узкие поры, в которые не может проникнуть азот, и, следовательно, не чувствительных к методу определения.

Для проверки корректности описываемого подхода был проведен комплекс исследований деформации таблетированного МОКП UiO-66 (или ZrBDC) стимулированной адсорбцией метана в интервале температур и давлений, соответствующих интервалам измерения для МУА. Результаты экспериментальных исследований приведены в [350]. Все наблюдаемые эффекты адсорбционной деформации, включая стресс-эффект и зависящие от температуры эффекты смены знака деформации, полученные для таблетки UiO-66 при адсорбции метана, качественно аналогичны наблюдаемым для МУА, в том числе Sorbonorit-4 для которого предсказывалось наличие узких пор, размером менее 0,5 нм. Однако ни в одном экспериментальном или теоретическом исследованиях материалов типа UiO-66 [350, 235] не было обнаружено пор размера, предсказываемого теорией адсорбционных напряжений. Таким образом, рассматриваемый подход может быть недостаточен для интерпретации температурно-зависимого и немонотонного поведения деформации МУА, так как либо подход содержит ограничения, связанные с чрезмерным упрощением структуры МУА, либо наложение различных механизмов, вызывающих деформационные эффекты приводит к получению противоречивых результатов, не согласующихся с теорией.

С другой стороны, в последние годы, развивается подход, основанный на концепции фононов мягких мод, и разработанный для исследования реакции пористых кристаллических твердых тел, включая МОКП, на внешние воздействия, такие как адсорбция [155–157]. В процессе адсорбции взаимодействие «хозяин–гость» модифицирует силовые постоянные каркаса, что приводит к смягчению решетки – уменьшению частот фононных мод и ослаблению сил, возвращающих атомы в исходное равновесное положение [357]. В результате каркас претерпевает структурную деформацию, которую можно описать как статическое смещение атомов, соответствующее «замораживанию» мягкой фононной моды с частотой, стремящейся к нулю [155]. Таким образом, при физической адсорбции молекулы адсорбата, локализуясь в микропорах, не выступают в роли изолированных структурных дефектов, а становятся участниками коллективной колебательной динамики каркаса адсорбента.

При этом, как было показано в главе III, активация низкочастотных внеплоскостных колебаний атомов углерода в ароматических sp^2-доменах может являться причиной изменения знака ЛКТР и вызывать непрерывную структурную перестройку, аналогичную фазовому переходу второго рода, как в неупорядоченных МУА, так и в ароматических линкерах МОКП UiO-66. Качественное сходство эффектов адсорбционно-стимулированной деформации МУА, раздел 5.1.2 и UiO-66 [350], свидетельствует об универсальном механизме влияния молекул адсорбата на модификацию фононного спектра адсорбента. В частности, взаимодействие по типу «хозяин–гость» может приводить к модификации частот, силовых постоянных и затухания отдельных фононных мод (смягчению решетки), что в итоге и определяет макроскопический характер деформации пористого каркаса.

Рассмотрим предположение о том, что молекула адсорбата попадая в микропору может стать участником коллективной колебательной динамики каркаса адсорбента. Для оценки участия молекулы адсорбата в коллективных

колебаниях каркаса можно использовать сопоставление характерных частот фононных мод графена (особенно низкочастотных ZA, ZO, TA и частично LA) с частотами внешних колебаний молекулы, определяемыми энергией её ван-дер-ваальсового взаимодействия с поверхностью. Близость или перекрытие этих энергетических масштабов обеспечивают эффективную связку между адсорбатом и фононным полем каркаса и, следовательно, подтверждает и определяет степень вовлечения молекулы в коллективные (фононные) колебания углеродного каркаса.

Расчет фононных спектров графита [358] показал, что в зависимости от вида колебаний энергия фонона будет составлять: для поперечной акустической моды ZA от 0 до 0,06 эВ, поперечной оптической моды ZO ≈ 0,1 эВ, поперечной акустической в слое TA моды ≈ от 0,06 до 0,1 эВ, продольной акустической моды LA от 0 до 0,16 эВ, и продольной оптической LO и поперечной оптической в слое TO моды ≈ 0,17–0,2 эВ. В то же время энергия Ван-дер-Ваальсового взаимодействия адсорбированной молекулы с поверхностью, как было показано выше, для разных газов изменяется от 4,8 (для неона) до 19,3 кДж/моль (для ксенона), что в пересчете на эВ будет составлять от ≈ 0,05 до 0,2 эВ, то есть сопоставимо с энергиями низкоэнергетических фононных мод (ZA, а также TA, ZO и частично LA) графита при характерных векторах волнового числа. При этом средние значения энергий взаимодействия для большинства адсорбатов (метана, диоксида углерода, азота, кислорода, криптона и др.) с противоположными стенками микропор в МУА будут составлять около 0,1 до 0,15 эВ. Таким образом, энергии взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью микропор достаточно, чтобы существенно модифицировать спектр низкоэнергетических изгибных (ZA типа) мод углеродных стенок и вызвать локальные смещения атомов перпендикулярно слоям. Эти смещения можно интерпретировать как индуцированные адсорбатом изгибные колебания C–C

связей, приводящие, в эффективном описании, к сжатию узких микропор, наблюдаемому в области температур ниже ~310 K.

С другой стороны, повышение температуры сопровождается уменьшением степени локализации молекулы в непосредственной близости к конкретному адсорбционному центру на стенке микропоры за счёт роста энтропийного вклада и кинетической энергии, а также увеличением амплитуды её колебаний в объёме поры. Это, совместно с повышением подвижности самого каркаса, приводит к снижению эффективности удержания стенки в смещённом перпендикулярно слою состоянии. Также постепенно вклады различных акустических фононных мод (ZA, LA, TA) в эффективные упругие характеристики углеродного каркаса, зависящие от температуры, становятся сопоставимыми и перераспределение энергии между изгибными и продольными/сдвиговыми модами (LA, TA) приводит к доминированию латерального расширения углеродного слоя в эффективном описании.

Кроме того, при изотермической адсорбции первых молекул адсорбат, снижая поверхностную энергию стенок микропор (в смысле обобщённой трактовки закона Бангама для микропористых твёрдых тел), способствует их эффективному латеральному расширению и, как следствие, расширению каркаса нанокристаллита с микропорами, сдвиговых деформаций ЕМЗ, и соответственно, расширению адсорбента в целом на макроуровне. Таким образом, в пределе малых заполнений (вплоть до адсорбции первых молекул) снижение поверхностной энергии стенок микропор и связанный с этим Бангам-подобный вклад также может способствовать наблюдаемой деформации расширения адсорбента, наряду с изменениями фононного спектра.

Помимо этого в [359] на основе концепции граничных слоев с использованием метода связанных диполей рассчитана эффективная локальная поляризуемость для пленки н-гексана по подложке из

политетрафторэтилена. Авторы показали, что присутствие адсорбата анизотропно меняет поляризуемость поверхностных атомов подложки: латеральная компонента поляризуемости возрастала по сравнению с «объемным» значением в теле полимера, в то время как нормальная компонента проявляла снижение. Наблюдаемая в [359] анизотропия поляризуемости очевидно имеет общий характер для адсорбции на поверхности твердого тела, и также может способствовать деформации расширения адсорбента, наряду с обозначенными выше эффектами.

Таким образом, высказанное предположение о влиянии спектра колебательных мод (фононов) углеродных слоев на знакопеременную зависимость адсорбционной деформации непротиворечиво и может рассматриваться в качестве объяснения деформационных эффектов. При этом адсорбированные молекулы могут выступать элементами, повышающими «жесткость» каркаса твердого тела, изменяя амплитуду низкоэнергетических фононных мод графеноподобных слоев образующих стенки микропор, что приводит к снижению их подвижности.

Для подтверждения выдвинутых предположений и концепции фононов мягких мод были проведены исследования изменения структуры Sorbonorit-4 с температурой методом спектроскопии комбинационного рассеяния в среде несорбируемого газа – гелия и в среде диоксида углерода, обладающего наиболее сильными взаимодействиями «адсорбент-адсорбат». Измерения спектров комбинационного рассеяния проводили в интервале температур от 223 до 343 K. Деконволюцию спектров осуществляли в соответствии с подходом, описанном в разделе 3.1.1., рисунок 3.5. Основные результаты анализа КР-спектров представлены на рисунке 5.22.

Результаты анализа позволили установить, что смещение D-полос, в частности D1 полосы, рисунок 5.22 (*б*) при адсорбции CO_2 не происходит в отличие от G-полос, рисунок 5.22 (*а, в*), для которых наблюдается не только смещение полос в область более высоких значений, но и изменение характера

температурной зависимости. Это наблюдение подтверждает, что реакция твердого тела на адсорбцию CO_2 и очевидно других газов, прежде всего, вызвана взаимодействиями адсорбата с графеноподобными микропорами, образующими нанокристаллиты.

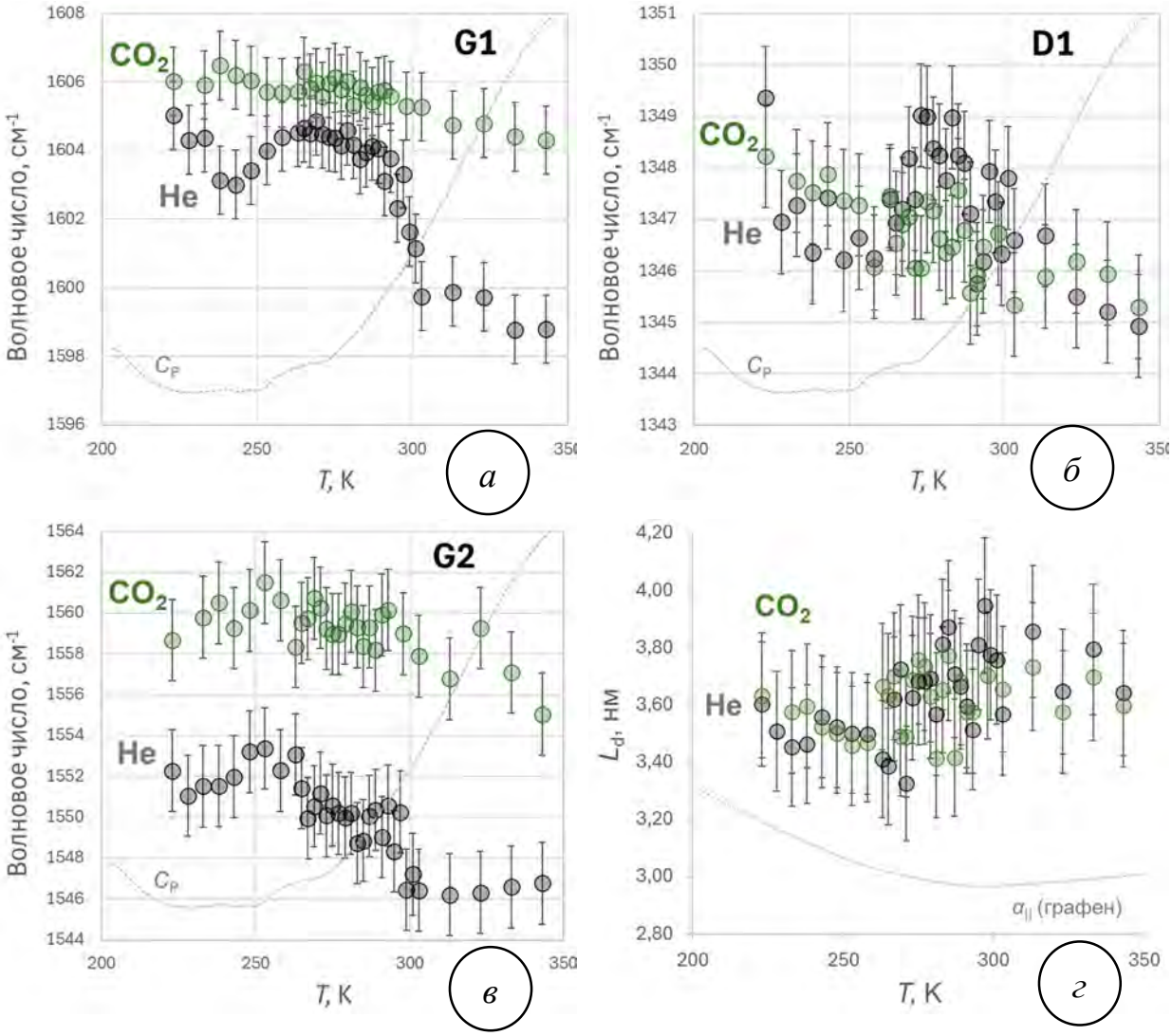


Рисунок 5.22 – Температурная зависимость смещения полос комбинационного рассеяния (*а*) σ_{G1}, (*б*) σ_{D1}, (*в*) σ_{G2}, и соотношения интенсивностей L_a (*г*) для Sorbonorit-4 в потоке He (серые символы) и CO_2 (зеленые символы). На графиках для наглядности при сравнении приведены температурные зависимости для изобарной теплоемкости C_P (*а, б, в*) и термического коэффициента расширения графена $\alpha_{||}$ (*г*) [286].

Как следует из рисунка 5.22, для адсорбции CO_2 в Sorbonorit-4 во всем температурном интервале наблюдается монотонное смещение максимума G1-

полосы в область меньших волновых чисел от 1606 $см^{-1}$ до 1605 $см^{-1}$. В то же время для Sorbonorit-4 в среде несорбируемого газа – гелия, наблюдается сложная температурная зависимость с наличием впадин и резких изменений смещения G1-полосы в область меньших волновых чисел от 1605 $см^{-1}$ до 1599 $см^{-1}$, в идентичном температурном интервале, что как было указано выше связано динамикой каркаса МУА аналогичной фазовому переходу второго рода, первопричиной которого является размораживание колебаний графеноподобных слоев углерода. Таким образом, наличие молекул адсорбата в порах МУА приводит к упорядочиванию, стабилизации его каркаса и снижению температурной деформации или повышению термической стабильности. Если смещение D1-полосы Sorbonorit-4 без адсорбата в исследованном температурном диапазоне составляет $\chi_{G1} = -0{,}049$ $см^{-1}/K$, что близко к значению для графена ($\chi_G = -0{,}054 \pm 0{,}004$ $см^{-1}/K$ [272]), то для Sorbonorit-4 с адсорбированным CO_2 $\chi_{G1}(CO_2) = -0{,}017$ $см^{-1}/K$, что в целом соответствует характерным сдвигам G1-полосы для углеродных материалов [360].

Для G2 пика, рисунок 5.22 (*в*) наблюдается качественно схожая, но более выраженная температурная зависимость. Среднее смещение пика во всем исследованном температурном диапазоне для Sorbonorit-4 без адсорбата составляет $\chi_{G2} = -0{,}065$ $см^{-1}/K$, в то время как для Sorbonorit-4 с адсорбированным CO_2 в два раза меньше $\chi_{G2}(CO_2) = -0{,}032$ $см^{-1}/K$.

Изменение среднего размера атомно-упорядоченных графеновых областей (или нанокристаллитов графита), определенного по (3.1), рисунок 5.22 (*г*), с точностью до погрешности измерения совпадает как для «сухого» адсорбента (без адсорбата), так и для адсорбента с адсорбированным CO_2, и качественно повторяет изменения температурного расширения графена [286].

Результаты исследования изменения структуры адсорбента Sorbonorit-4 в среде несорбируемого газа – гелия, и в среде адсорбтива CO_2 с наибольшей энергией взаимодействия «адсорбент – адсорбат», в рамках проводимого

исследования, позволили подтвердить, что молекулы газов сорбируются преимущественно в графеноподобных щелевидных микропорах, а адсорбат выступает участником коллективных колебаний атомов, составляющих твердое тело, и выступает в качестве стабилизатора углеродного каркаса, ограничивая возможность колебаний графеноподобных слоев, приводя тем самым к снижению эффектов температурной деформации, вплоть до препятствия структурной перестройке нанокристаллитов МУА, задерживая наступление перехода аналогичную фазовому переходу второго рода.

Тогда на основе полученных сведений о влиянии адсорбата на микропористую структуру адсорбента, а также о структуре МУА, раздел 3.3, при различных температурах, можно сделать предположения об универсальных механизмах деформации МУА, стимулированной адсорбцией газов. Иллюстрация деформационных механизмов при различных температурах приведена на рисунке 5.23.

Как отмечено выше, деформация, стимулированная адсорбцией, начинается с деформации микропоры имеет знакопеременную зависимость связанную, прежде всего, с состоянием твердого тела при данной температуре и определяется фононным механизмом – соотношением вкладов различных низкочастотных фононных мод (ZA, LA, TA) [361]. Деформация микропоры приводит к деформации углеродного нанокристаллита в котором микропора расположена, что в свою очередь приводит к деформации ЕМЗ в целом. Деформация ЕМЗ может приводить к развороту соседних ЕМЗ, что приводит к усилению деформации микрокристаллов, за счет макроэффектов и, соответственно, проявлению стресс-эффектов на уровне гранулы углеродного адсорбента.

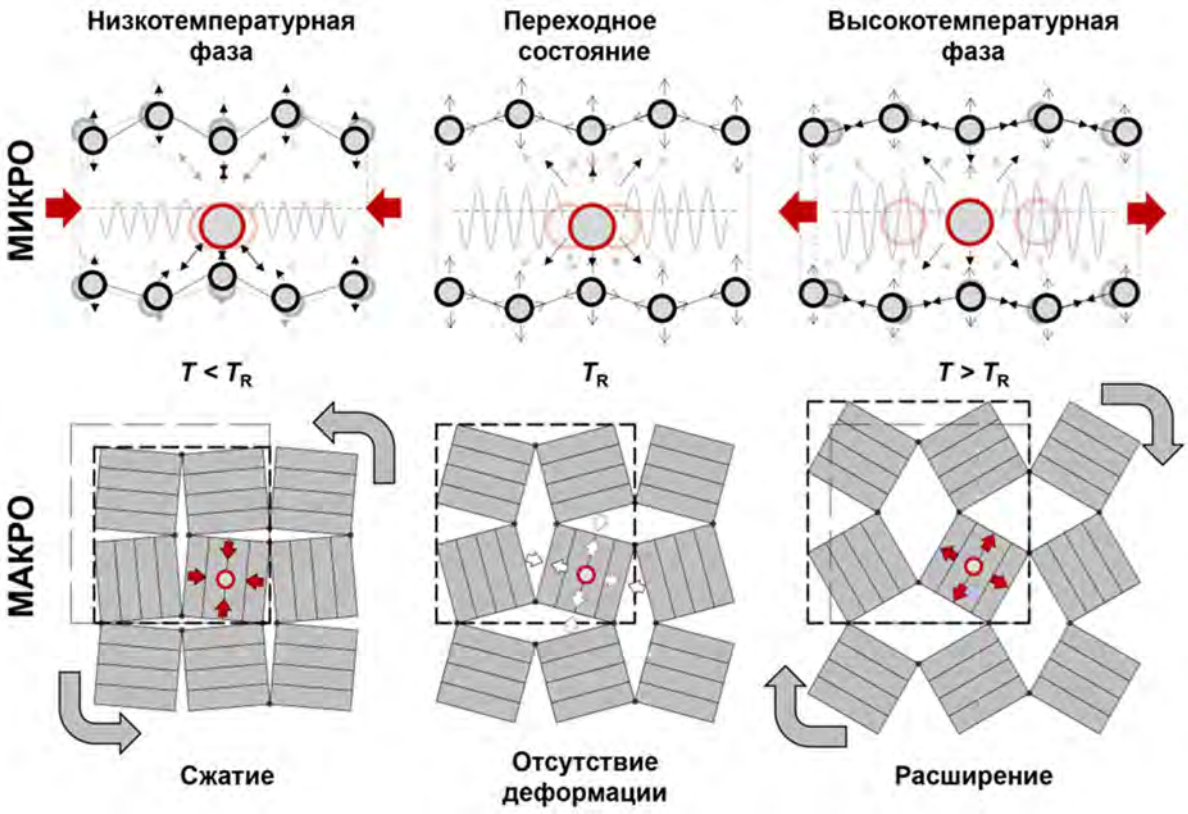


Рисунок 5.23 – Иллюстрация механизма деформации МУА стимулированной адсорбцией газов при различных температурах на микро и макроуровнях. Серые шары черной окружностью – атомы углерода, составляющие стенку микропор (графеноподобный слой). Серые квадраты – ЕМЗ. Серые круги с красной окружностью – молекула адсорбированного газа. Красные стрелки – направления деформации микропоры и ЕМЗ. Серые и чёрные стрелки на микроуровне – направления колебаний атомов, составляющих микропору и адсорбированной молекулы. Более темный цвет символизирует преобладающие колебания. T_R – температура реверсии деформации.

Наличие молекул адсорбата в структуре адсорбента приводит к повышению жесткости каркаса, и препятствует возникновению структурной перестройки, аналогичной фазовому переходу второго рода, а наличие распределения нанокристаллитов с микропорами и ЕМЗ по размерам, а также присутствие кристаллической и аморфной фаз углерода в структуре МУА, обеспечивает распределение молекул газа в микропорах разного размера, оптимум которого изменяется с температурой, в том числе, за счет изменения подвижности молекул, как это было показано в [149, 150], что, вероятно,

определяет плавное изменение начального деформационного эффекта с температурой.

Предположение о возбуждении фононов в каркасе адсорбента в процессе адсорбции, как о первопричине адсорбционной деформации качественно подтверждают результаты исследования спектроскопии комбинационного рассеяния, рисунок 5.22 (*г*). Изменение среднего размера атомно-упорядоченных графеновых областей (или нанокристаллитов графита) от температуры, выявило совпадение температурных зависимостей для «сухого» адсорбента (в среде несорбируемого газа He) и для адсорбента с CO_2 в микропорах, которое может быть повышено смещением по температуре.

Теперь рассмотрим эксперимент, подтверждающий предположения о влиянии шарнирной (сдвиговой) деформации ЕМЗ на начальный деформационный стресс-эффект. Рассмотрим эксперимент с адсорбцией индивидуальных веществ и двухкомпонентными газовыми смесями, состоящими из этих компонентов. При этом один компонент должен иметь большую энергию взаимодействия с поверхностью углерода чем другой.

Если считать, что деформация МУА определяется только микропорами, то при заполнении газовой смеси 1 молекула на микропору, должна наблюдаться деформация МУА пропорциональная вкладу адсорбированного компонента в смеси. С другой стороны, если принять гипотезу о проявлении шарнирных деформаций ЕМЗ, помимо деформации микропор, то условие пропорциональности вкладов в деформацию должно нарушаться.

Для проверки выдвинутой гипотезы экспериментально исследовали деформацию Sorbonorit-4 при адсорбции диоксида углерода CO_2, метана CH_4 и их смесей с различными концентрациями CO_2/CH_4: 25/75, 50/50, 75/25 %об. Диоксид углерода имеет большую энергию взаимодействия с углеродной поверхностью по сравнению с метаном на величину около $\varepsilon_{CO2\text{-}C}/\varepsilon_{CH4\text{-}C} = 1{,}28$, что позволяет получить в эксперименте более заметные изменения деформационных эффектов. Исследования проводили в интервале температур

от 243 до 333 K при давлениях вплоть до давления насыщенного пара диоксида углерода при температуре эксперимента. Сравнение деформационных зависимостей Sorbonorit-4 при адсорбции диоксида углерода CO_2, метана CH_4 и их смесей при температуре 293 K представлено на рисунке 5.24.

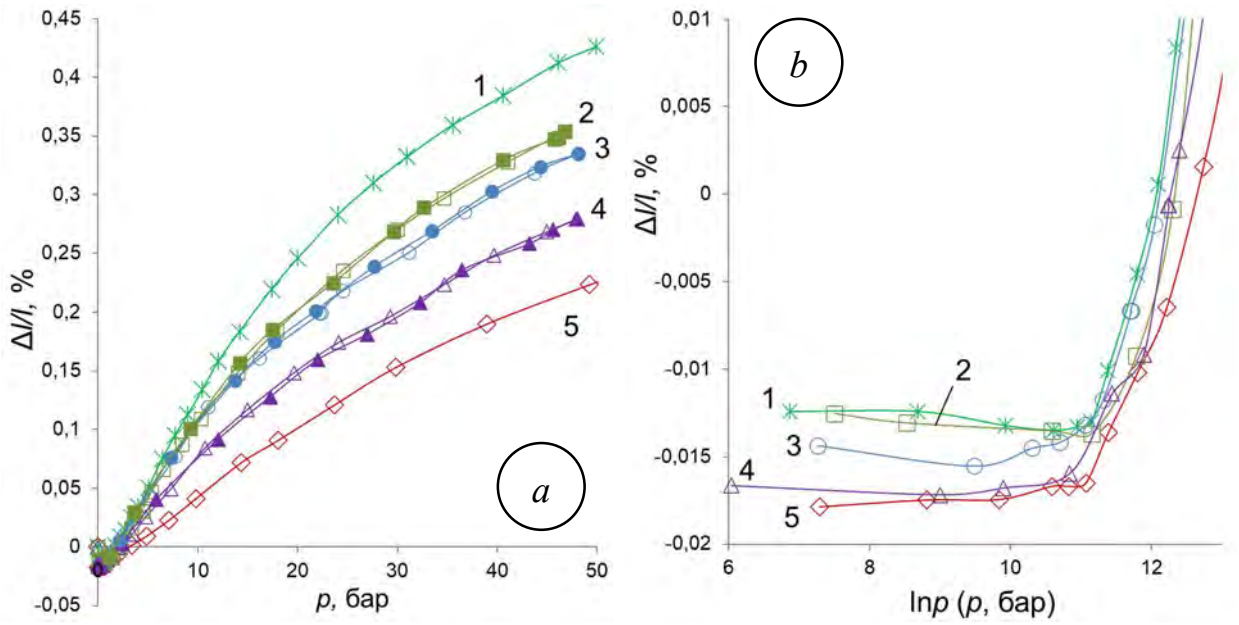


Рисунок 5.24 – Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от давления адсорбтива: 1 – CO_2, 2 – CO_2/CH_4-75/25 %об., 3 – CO_2/CH_4-50/50 %об., 4 – CO_2/CH_4-25/75 %об., 5 – CH_4; при температуре 293K в линейных (*а*) и полулогарифмических (*б*), координатах. Символы – экспериментальные данные. Линии – проведены для удобства восприятия. Планки на символах – расширенная неопределенность измерения.

Характер деформационных зависимостей адсорбции газовых смесей, рисунок 5.24, соответствует зависимостям для индивидуальных газов: наблюдается область деформационного стресс-эффекта и последующая область, характеризующаяся плавным сжатием при температурах ниже 310 K, которое с ростом давления также плавно переходит в расширение.

Результаты определения начального деформационного стресс-эффекта Sorbonorit-4 в зависимости от адсорбтива (концентрации диоксида углерода в смеси CO_2/CH_4) при различных температурах представлены на рисунке 5.25. Здесь же приведены результаты расчета компонентов адсорбата в газовой смеси методом, основанным на теории идеального раствора (IAST), по [362].

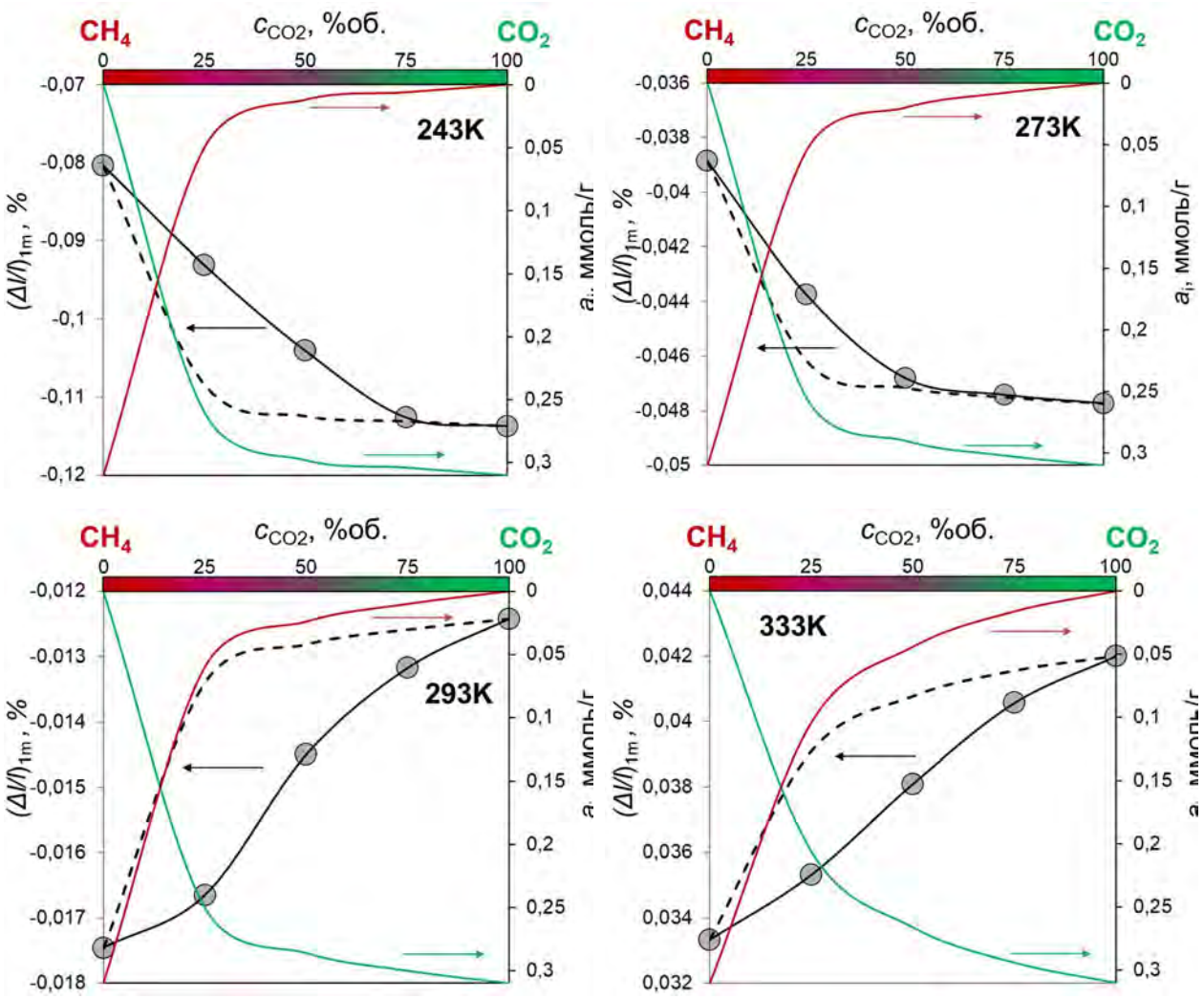


Рисунок 5.25 – Величины начального деформационного стресс-эффекта Sorbonorit-4 в зависимости от адсорбтива (концентрации диоксида углерода в смеси CO_2/CH_4) при температурах 243, 273, 293, 333 K. Символы – экспериментальные данные. Сплошные черные линии – проведены для удобства восприятия. Пунктирная черная линия – модельная деформация микропор адсорбента, рассчитанная пропорционально вкладу доли адсорбированного компонента в смеси по (5.1). Сплошная зеленая линия – величина адсорбции CO_2 в смеси при заполнении 1 молекула на микропору. Сплошная красная линия – величина адсорбции CH_4 в смеси при заполнении 1 молекула на микропору.

Расчет модельной деформации пропорционально вкладу доли адсорбированного компонента в смеси проводился по (5.1).

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\mathrm{MIX(1m)}} = \frac{(\Delta l/l)_{\mathrm{CO2(1m)}} \cdot a_{\mathrm{i(CO2,1m)}}}{a_{\mathrm{CO2(1m)}}} + \frac{(\Delta l/l)_{\mathrm{CH4(1m)}} \cdot a_{\mathrm{i(CH4,1m)}}}{a_{\mathrm{CH4(1m)}}} \qquad (5.1)$$

где $(\Delta l/l)_{MIX(1m)}$, $(\Delta l/l)_{CO2(1m)}$, $(\Delta l/l)_{CH4(1m)}$ – деформация МУА при адсорбции смеси CO_2/CH_4, CO_2, CH_4 при величине заполнения одна молекула в микропоре, соответственно. Деформации для индивидуальных компонентов определены из эксперимента; $a_{i(CO2,1m)}$, $a_{i(CH4,1m)}$ – адсорбция компонента в смеси (CO_2 и CH_4) при заполнении одна молекула в микропоре; $a_{CO2(1m)}$, $a_{CH4(1m)}$ ≈ 0,31 ммоль/г – адсорбция индивидуальных веществ CO_2 и CH_4 при величине заполнения одна молекула в микропоре.

Рассмотрим результаты анализа деформационных зависимостей, рисунок 5.25. Здесь следует отметить, что изменение оцениваемых стресс-эффектов находится в пределах погрешности измерений, ввиду малых величин деформации в указанной области, поэтому полученные результаты рассматриваются как качественные. При низких температурах 243, 273 K результаты эксперимента показывают менее выраженные деформационные эффекты с изменением концентрации компонентов смеси относительно модели деформации МУА только за счет микропор. При увеличении температуры, расчетная деформация, наоборот, показывает завышенные значения. Таким образом, для всего исследованного температурного интервала не только количественно, но и по характеру зависимости деформации, расчетные и экспериментальные данные различаются, что подтверждает наличие дополнительного механизма деформации, не связанного непосредственно с деформацией в микропорах. При этом экспериментальные деформации показывают заниженные значения относительно предложенных в модели. Наблюдаемые различия могут быть связаны с совокупностью факторов: распределением пор по размерам, приводящем к адсорбции молекул с различной энергией взаимодействия с поверхностью в порах разных ширин, и со сдвиговой (шарнирной) деформацией ЕМЗ. Таким образом, в одинаковых термодинамических условиях молекулы CH_4 должны адсорбироваться в более широких порах, вызывающих меньший вклад сдвиговой деформации ЕМЗ, по сравнению с

вкладом от CO_2, который должен адсорбироваться в более узких порах. При этом деформационный вклад от CH_4 очевидно ограничивает деформационные эффекты от адсорбции CO_2.

В подтверждение предлагаемой гипотезы свидетельствует изменение соотношения величины деформационного для CO_2 и CH_4. При низких температурах деформация стимулированная адсорбцией CO_2 имеет более выраженный эффект. Однако, с ростом температуры, когда влияние колебательных мод углеродных слоев смещается от поперечных к продольным колебаниям, что, вероятно, характерно для слоев, образующих наиболее узкие поры адсорбента, которые преимущественно заполняет CO_2, адсорбция CO_2 приводит к меньшему эффекту сжатия по сравнению с CH_4, рисунок 5.25.

Таким образом, можно утверждать, что состояние углеродного адсорбента при соответствующей температуре определяет характер его деформации на начальной стадии адсорбции, т. е. знак и амплитуду стресс-деформации. Амплитуда деформационного стресс-эффекта определяется сдвиговыми деформациями ЕМЗ, т. е. их перегруппировкой (поворотом) друг относительно друга, и, вероятно, будет наблюдаться для любого типа адсорбентов, имеющих иерархическую структуру – нанокристаллиты, содержащие микропоры, образующие макрокристаллы, соединенные между собой в макрообъект. Для отдельно взятой микропоры направление (сжатие или расширение) и амплитуда начальной деформации будет определяться силами ван-дер-ваальсового взаимодействия между адсорбированной молекулой и стенкой поры и колебательным спектром углеродных графеноподобных слоев.

Следует отметить, что в реальных адсорбентах дополнительным фактором, влияющим на амплитуду начальных деформационных эффектов, является степень неоднородности структуры и состава адсорбента, которая изменяет сжимаемость самого адсорбента. Степень неоднородности

адсорбента определяется наличием дефектов в стенках пор, интеркалированных гетероатомов и недогоревших графитоподобных слоев углерода на внешних границах нанокристаллитов, содержащих различные функциональные группы.

Теперь, понимая причину возникновения начальной знакопеременной температурной зависимости деформации МУА и причины возникновения деформационного стресс-эффекта, рассмотрим более подробно результаты экспериментального исследования деформационного стресс-эффекта для различных адсорбентов. Здесь следует отметить, что интерпретация деформационных эффектов, наблюдаемых на начальной стадии адсорбции, вызывает наибольшие разногласия. Причиной этого является отсутствие стандартизованных методик определения деформации микропористых адсорбентов, позволяющих получать сравнимые значения. Начальный участок изотермы, на котором проявляются деформационные эффекты, часто оказывается вне рассмотрения из-за недостаточной регенерации адсорбента и сохранении в пористой структуре молекул адсорбата, удаляемых из пор адсорбента при более высоких температурах или временах регенерации, либо в случае экспериментальных ограничений оборудования (например, регенерация и измерения в разных ячейках, и требуется перенос оборудования из одной ячейки в другую), а также начала эксперимента от состояния системы с различным минимальным абсолютным давлением (глубиной вакуума) [158]. Это часто приводит к невозможности обнаружения деформационных стресс-эффектов, либо искажению его амплитуды (обнаружение невоспроизводимых результатов), а также к невозможности сравнения экспериментальных результатов, выполненных различными научными коллективами.

В работе для обеспечения возможности сравнения наблюдаемых стресс-эффектов выполняли подготовку адсорбентов и проведение испытаний по разработанной методике, см. раздел 2.2.3. Оценку связи структуры МУА и величины деформационного стресс-эффекта проводили по

экспериментальным изотермам деформации, см. раздел 4.1.2, при величине заполнения микропор адсорбента, соответствующем в среднем одна молекула на микропору, в первом приближении считая, что при данном заполнении заканчивается переход от однокомпонентной к двухкомпонентной системе. Для расчета величины адсорбции, соответствующей заполнению одна молекула на микропору был использован метод, описанный в разделе 3.2 [247, 277]. На рисунке 5.26 представлены зависимости амплитуды деформационного стресс-эффекта в углеродных адсорбентах ($(\Delta l/l_0)_{1m}$), наблюдаемого при адсорбции диоксида углерода (*a*) и метана (*b*) от обратной температуры.

Как следует из рисунка 5.26, для всех исследованных адсорбционных систем амплитуда деформационного стресс-эффекта обратно пропорциональна температуре: $(\Delta l/l)_{1m} \sim B_{1m}/T$, где $B_{1m}<0$. В таблице 5.1 представлены значения углового коэффициента B_{1m} для всех исследованных адсорбционных систем.

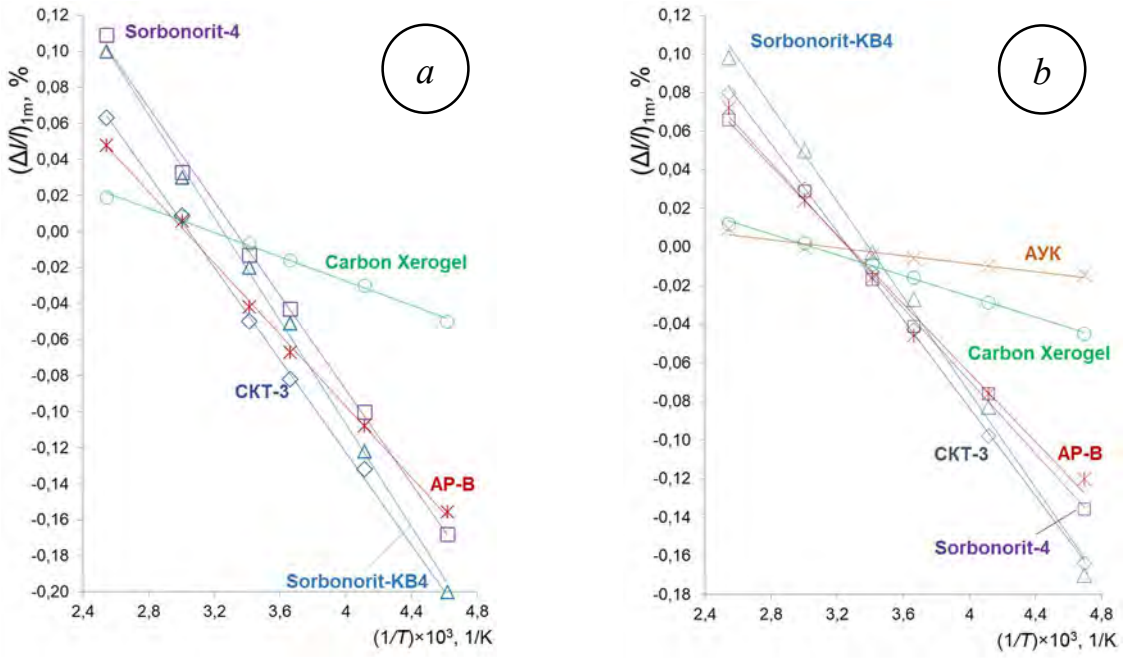


Рисунок 5.26 – Зависимость амплитуды деформационного стресс-эффекта в исследуемых углеродных адсорбентах от обратной температуры, при адсорбции: *а* – диоксида углерода, *б* – метана. Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – линейная аппроксимация.

Таблица 5.1 – Угловой коэффициент зависимости величины начального деформационного стресс-эффекта исследуемых углеродных адсорбентов B_{1m} от обратной температуры при величине заполнения микропор, соответствующей 1 молекуле диоксида углерода/метана на микропору.

Адсорбент	$B_{1m} \times 10^5$, 1/K	
	CH_4	CO_2
СКТ-3	–115,8	–128,4
Sorbonorit-4	–104,1	–126,7
Sorbonorit-KB4	–144,1	–154,0
АУК	–10,4	---
АР-В	–89,3	–99,1
Carbon Xerogel	–26,9	–33,6

В среднем значения углового коэффициента для адсорбции диоксида углерода превышают значения, полученные при адсорбции метана в соответствующих адсорбентах, что, по-видимому, связано с более сильным взаимодействием CO_2 со стенками микропор углеродных адсорбентов. По данным таблицы 5.1, отношение угловых коэффициентов зависимости интенсивности изменения деформации при величине адсорбции 1 [молекула/микропора] от обратной температуры для диоксида углерода и метана на исследованных адсорбентах в среднем составляют 1,15, что, в первом приближении, коррелирует с соотношением параметров ван-дер-ваальсового взаимодействия $\varepsilon_{CO2\text{-}C}/\varepsilon_{CH4\text{-}C}$ = 1,28 [312] и в перспективе открывает возможность для прогнозирования деформационных откликов МУА при адсорбции различных газов по минимальному набору экспериментальных данных – двух кривых адсорбционно-стимулированной деформации для адсорбтива, выбранного в качестве стандарта.

Используя линейность температурной зависимости деформационного стресс-эффекта, рисунок 5.26, можно определить температуру реверсии T_R, при которой происходит переход начальной деформации от сжатия к расширению, т. е. температуру, при которой адсорбция на конкретном адсорбенте не будет сопровождаться начальными деформационными

эффектами. Результаты расчета температуры перехода сжатие-расширения или нулевого деформационного эффекта представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Температура перехода начального деформационного эффекта из области сжатия в область расширения.

Адсорбент	T_R, K	
	CH_4	CO_2
СКТ-3	306	328
Sorbonorit-4	307	301
Sorbonorit-KB4	296	307
АУК	316	---
АР-В	306	331
Carbon Xerogel	328	314
$<T_R>$	310	316

Разброс значений температур деформационного перехода для всех исследованных адсорбционных систем не превышает 32 К, а средние температуры перехода исследованных адсорбентов для метана и диоксида углерода близки по значениям. Очевидно, что значение температуры перехода сжатие-расширение определяется структурными свойствами МУА, в первую очередь, пористой структурой, развитость которой определяет подвижность углеродных графеноподобных слоев нанокристаллитов, и соответственно, возможностей для изменения подвижности слоев адсорбированными молекулами. Однако единой причиной схожести температур реверсии для МУА, должно выступать общее свойство, например изменение колебательного спектра графеноподобного слоя, связанное с размораживанием колебаний в слое, что на макроуровне проявляется как изменение температурной зависимости ЛКТР графита в плоскости слоя графита [198], см. раздел 3.3. Тогда именно особенность слоистой структуры углеродного каркаса исследуемых адсорбентов и её свойства являются одним из определяющих факторов, влияющих на проявления адсорбционной деформации.

На рисунке 5.27 представлены зависимости «стресс-деформации» от диаметра микропор углеродного адсорбента соответствующего максимуму распределения на кривой распределения микропор по размерам, определенного методом DFT.

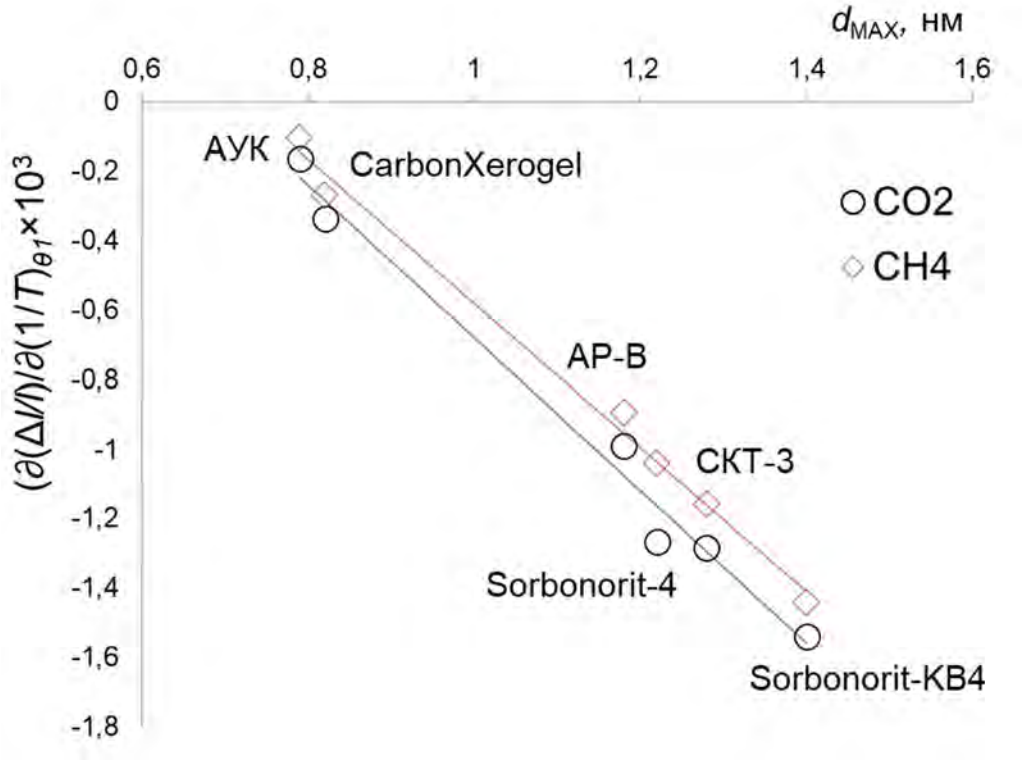


Рисунок 5.27 – Зависимость углового коэффициента деформационного стресс-эффекта (данные таблицы 5.2) от диаметра микропор d_{MAX} [нм] МУА, соответствующего максимуму распределения микропор по размерам, определенного методом DFT.

Как следует из рисунка 5.27 зависимость наклон деформационного стресс-эффекта от диаметра МУА $(\partial(\Delta l/l)/\partial(1/T))_{\theta l} = f(d_{MAX})$ хорошо аппроксимируется прямой. Анализ зависимостей на рисунке 5.27 позволил установить эмпирические соотношения между температурной зависимостью начального деформационного скачка и диаметром микропор для адсорбции диоксида углерода и метана, соответственно:

$$(\partial(\Delta l/l)/\partial(1/T))_{\theta l} \times 10^5\ [1/\mathrm{K}] = -207.4 \cdot d_{MAX}\ [\text{нм}] + 149.5 \qquad (5.2)$$

$$(\partial(\Delta l/l)/\partial(1/T))_{\theta l} \times 10^5\ [1/\mathrm{K}] = -219.8 \cdot d_{MAX}\ [\text{нм}] + 152.1 \qquad (5.3)$$

Рост величины углового коэффициента деформационного стресс-эффекта, в первом приближении, отражает усиление влияния

адсорбированных молекул на ограничение подвижности элементов углеродного каркаса. Зависимости (5.2) и (5.3) определяют более выраженную температурную зависимость начальных деформационных эффектов с увеличением среднего диаметра микропор МУА. Так же как было показано в разделе 3.3, для исследованных МУА усредненный ЛКТР линейно увеличивается в зависимости от диаметра микропор $<\alpha> = f(d_{MAX})$. Таким образом, изменения углового коэффициента деформационного стресс-эффекта пропорциональны изменению ЛКТР для адсорбентов с разной пористой структурой. Этот факт является дополнительным подтверждением связи пористой структуры адсорбента с деформационными эффектами, а также влияния изменения состояния твердого тела с температурой на адсорбционную деформацию при малых заполнениях.

Наличие эмпирических зависимостей $(\partial(\Delta l/l)/\partial(1/T))_{\theta l} = f(d_{MAX})$ (5.2) и (5.3) (см. рисунок 5.27 и опорные точки в таблице 5.2) перехода «стресс-деформации» от сжатия к расширению позволяет, в первом приближении, предсказать эффекты «стресс-деформации» для конкретного нанопористого углеродного адсорбента при адсорбции метана и диоксида углерода, используя только стандартные параметры пористой структуры, определяемые для него из изотермы стандартного пара азота при 77 К.

Результаты анализа зависимостей, представленных на рисунках 5.26 и 5.27, и сопоставления данных из таблиц 5.1 и 5.2 с характеристиками пористой структуры, см. раздел 3.1.2, позволяют отметить ряд важных эмпирических закономерностей:

- Для всех исследованных адсорбционных систем деформационный стресс-эффект в зависимости от обратной температуры $(\Delta l/l)_{1m} = f(1/T)$ в хорошем приближении аппроксимируется прямыми.

- Знак деформационного стресс-эффекта изменяется от отрицательного (сжатие) к положительному (расширение) для исследованных адсорбентов при температуре ~ 315±15 К. Это позволяет сделать важный практический вывод,

состоящий в возможности проведения «щадящей» подготовки адсорбента перед использованием в технологических процессах. Чтобы избежать или минимизировать эффекты деформации адсорбента и, соответственно, продлить срок его службы, после термовакуумной регенерации углеродного адсорбента в технологических колоннах, закачку рабочей среды следует осуществлять при температурах около ~ 313 К.

- угловые коэффициенты B_{1m}, таблица 5.1, углеродных адсорбентов с узким распределением пор по размеру (АУК и CarbonXerogel) существенно ниже, чем значения, полученные для адсорбентов с неоднородной пористой структурой, что качественно свидетельствует о связи распределения микропор по размерам и характера кривой адсорбционной деформации [150];

- в среднем угловые коэффициенты B_{1m} зависимости $(\Delta l/l)_{1m} = f(1/T)$ для исследованных углеродных адсорбентов при адсорбции диоксида углерода, превышают соответствующие значения, полученные при адсорбции метана, таблица 5.1: $B_{1m}(CO_2)/B_{1m}(CH_4)$ = 1,15, что, в первом приближении, коррелирует с соотношением параметров ван-дер-ваальсового взаимодействия $\varepsilon_{CO2\text{-}C}/\varepsilon_{CH4\text{-}C}$ = 1,28 и в перспективе открывает возможность теоретического предсказания деформационного стресс-эффекта для различных адсорбтивов на МУА по минимальному набору данных для одного адсорбтива.

После прохождения начального деформационного скачка, зависимости $\Delta l/l = f(p)$ характеризуются плавным изменением деформации сжатия или расширения и связаны с увеличением количества вещества, адсорбированного в микропорах. В интервале температур $T < T_R$, таблица 5.2, рост адсорбции приводит к сжатию адсорбента до максимального значения (минимум на изотерме на адсорбции), а затем монотонному расширению до величины, как правило, превышающей начальную деформацию. В этой области интересно проанализировать температурную зависимость деформации углеродных адсорбентов, стимулированную адсорбцией при постоянном давлении газовой

фазы, введя понятие коэффициента расширения адсорбента, вызванного адсорбцией, при постоянном давлении или изобары адсорбционной деформации (5.4)

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial(\Delta l/l_0)}{\partial T}\right)_p \quad (5.4)$$

Определения коэффициента α_p и ЛКТР по (3.2) похожи, отличие состоит только в условиях определения: ЛКТР МУА измеряется в условиях вакуума [363], отражая свойства непосредственно адсорбента, а α_p – при постоянном давлении, что определяет свойство системы адсорбент-адсорбат.

На рисунках 5.28 и 5.29 приведены результаты определения зависимости относительной деформации углеродного адсорбента Sorbonorit-4 при адсорбции диоксида углерода и метана от температуры при постоянном давлении, соответственно. Очевидно, что для двух адсорбтивов имеется область температур (выше 280 K для CO_2 и выше 250 K для CH_4) для которой зависимость адсорбционной деформации Sorbonorit-4 от температуры при постоянном давлении удовлетворительно аппроксимируется линейными зависимостями. Все кривые с увеличением температуры сходятся в более узкую область изменения деформации. Однако, в области меньших температур наблюдается существенное отклонение данных зависимостей от линейности, которое в первом приближении можно описать как экспоненциальный рост при движении в сторону снижения температур (экспоненциальное падение при повышении температуры). В области малых величин адсорбции газов деформация Sorbonorit-4 увеличивается с температурой, затем происходит изменение угла наклона кривых, и при высоких давлениях (значениях адсорбции) деформация снижается с увеличением температуры. Подобные температурные зависимости изобар адсорбции характерны и для других исследованных адсорбентов.

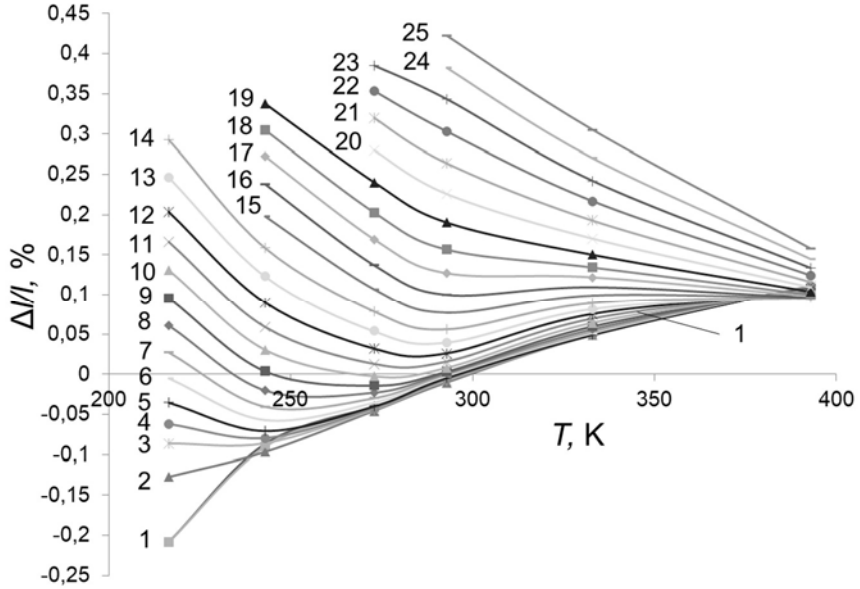


Рисунок 5.28 – Зависимость деформации микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit-4, стимулированной адсорбцией диоксида углерода, от температуры при постоянном давлении ln$p$ (p, Па): 1 – 6,8; 2 – 10,6; 3 – 11,0; 4 – 11,2; 5 – 11,4; 6 – 11,6; 7 – 11,8; 8 – 12,0; 9 – 12,2; 10 – 12,4; 11 – 12,6; 12 – 12,8; 13 – 13,0; 14 – 13,2; 15 – 13,4; 16 – 13,6; 17 – 13,8; 18 – 14,0; 19 – 14,2; 20 – 14,4; 21 – 14,6; 22 – 14,8; 23 – 15,0; 24 – 15,2; 25 – 15,4. Символы – экспериментальные данный; линии – проведены для удобства восприятия.

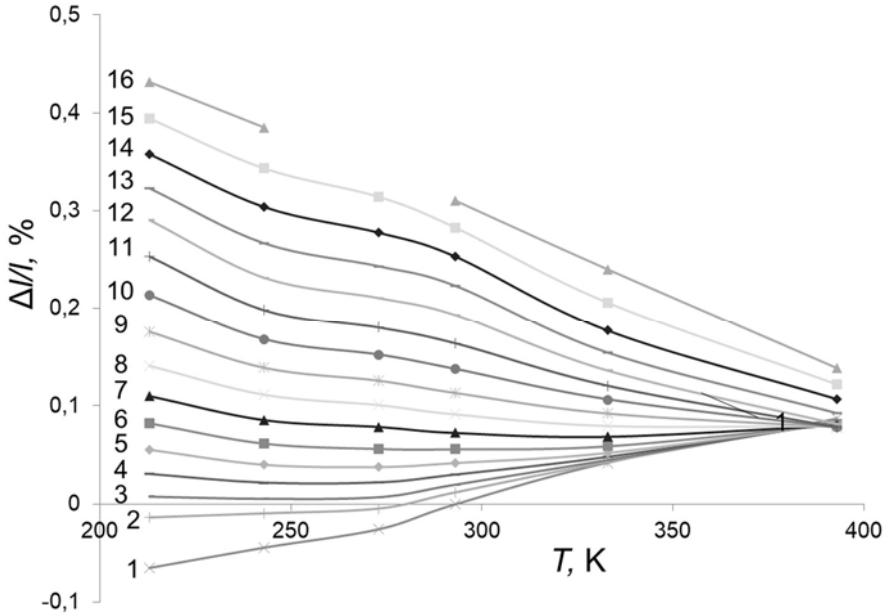


Рисунок 5.29 – Зависимость деформации микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit-4 стимулированной адсорбцией метана, от температуры при постоянном давлении ln$p$ (p, Па): 1 – 12,6; 2 – 13,2; 3 – 13,4; 4 – 13,6; 5 – 13,8; 6 – 14,0; 7 – 14,2; 8 – 14,4; 9 – 14,6; 10 – 14,8; 11 – 15,0; 12 – 15,2; 13 – 15,4; 14 – 15,6; 15 – 15,8; 16 – 16,0. Символы – экспериментальные данные; линии – проведены для удобства восприятия.

Наблюдаемые различия в характере изобар деформации, вероятно, являются проявлением фазового перехода в МУА близкого ко второму роду, при котором для низкотемпературной фазы наблюдаются нелинейные экспоненциальные деформационные эффекты, а для более стабильной высокотемпературной фазы линейные температурные зависимости деформации при постоянном давлении. По результатам анализа ЛКТР, раздел 3.3 таблица 3.9, переход аналогичный фазовому переходу второго рода для Sorbonorit-4 наблюдается при температуре 254,7 K. На изобарах деформации рисунки 5.28 и 5.29 линейная зависимость, в первом приближении, наблюдается выше 280 K для CO_2 и выше 250 K для метана, что коррелирует между собой. При этом диоксид углерода, имеющий большую энергию взаимодействия со стенками микропор, проявляет более выраженные деформационные эффекты, и поздний (при более высоких температурах) переход аналогичный фазовому переходу второго рода для Sorbonorit-4, что может качественно свидетельствовать о том, что адсорбат, несмотря на повышение жесткости каркаса – ограничение колебаний между стенками микропор, может препятствовать переходу микропористого материала в высокотемпературную фазу за счет усиления поперечных колебаний атомов углерода в слое.

Наличие линейной зависимости исследуемых кривых позволяет установить ряд важных закономерностей. Согласно определению (5.4), угловой коэффициент изобар деформации, рисунки 5.28–5.29, α_p, эквивалентен ЛКТР нанопористого материала, но находящегося под действием сил внешнего давления адсорбтива и адсорбционных сил, возникающих в порах. Анализ функций $\alpha_p = f\ (\ln p)$, представленных на рисунке 5.30, показал, что α_p имеет сильную знакопеременную зависимость от давления. При малых давлениях термический коэффициент α_p всех исследованных адсорбентов меньше ЛКТР нанопористого материала, таблица 3.8, что как было отмечено выше связано с ограничением адсорбатом

подвижности элементов углеродного каркаса микропор и повышением его жесткости. Начальная область слабо зависящих от давления значений α_p сменяется резким уменьшением термического коэффициента при усилении адсорбционно-стимулированной деформации.

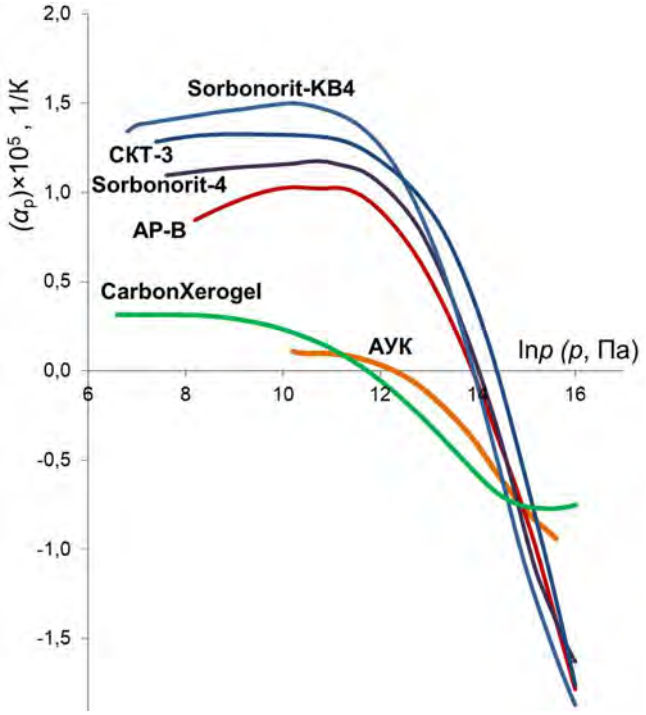


Рисунок 5.30 – Зависимость термического коэффициента α_p исследованных углеродных адсорбентов, определенного из наклона изобар деформации по (5.4) от давления в полулогарифмических координатах.

Зависимости $\alpha_p=f(\ln p)$, представленные на рисунке 5.30, могут использоваться для определения области давлений, в которой наблюдается инверсия кривых адсорбционно-стимулированной деформации. С этой целью для каждого адсорбента определено давление p_{inv}, при котором угол наклона зависимости $(\partial\Delta l/l/\partial T)_p$ или α_p принимает нулевое значение (точка пересечения зависимости $\alpha_p=f(\ln p)$ с осью абсцисс на рисунке 5.30. Значения p_{inv} для всех исследованных МУА приведены в таблице 5.3.

Анализируя результаты давления инверсии деформационных кривых, несмотря на значительную дисперсию значений и отсутствие достоверных корреляций со структурой и свойствами анализируемых МУА, в первом приближении, можно сделать вывод о смещении давления инверсии в область

более низких давлений для адсорбентов с повышенным модулем упругости, см. раздел 5.3. Также наиболее низкие значения давления инверсии наблюдаются для адсорбентов АУК и CarbonXerogel с узкими микропорами, для которых средний диаметр микропор составляет около 0,8 нм по сравнению с остальными МУА, для которых диаметр составляет более 1,1 нм. Однако модуль упругости должен коррелировать с шириной микропор, поэтому истинные причины, определяющие давление инверсии деформационных кривых, требуют более глубокого изучения.

Таблица 5.3 – Давление, при котором наблюдается инверсия деформационных кривых

Адсорбент	p_{inv}*, бар	
	CH_4	CO_2
СКТ-3	17,8±8,0	7,0±6,0
Sorbonorit-4	12,3±5,0	5,5±4,5
Sorbonorit-KB4	11,1±2,0	4,0±3,0
АУК	2,2±1,0	–
АР-В	10,9±2,0	5,0±4,0
Carbon Xerogel	1,2±0,5	0,5±0,5

* оценка проводилась по линейной части изобар, для диоксида углерода в интервале температур от 293 до 393 К, что содержит сравнительно мало экспериментальных точек, поэтому указанные значения следует использовать лишь для качественных оценок.

Помимо инверсии деформационных кривых для метана, наблюдаемых на рисунке 5.29, можно определить ряд технически важных параметров. С одной стороны, по пересечению кривых с осью абсцисс можно вычислить температуру, при которой адсорбент расширяется во всем интервале давлений. Значения этих температур для каждого адсорбента представлены в таблице 5.4, и их соотношение в целом коррелирует с данными по температурам деформационного перехода сжатие-расширение при заполнениях, соответствующих одной молекуле на микропору.

Таблица 5.4 – Температура перехода адсорбционно-стимулированной деформации нанопористых углеродных адсорбентов в область отсутствия начального сжатия T_R^*

Адсорбент	T_R^*, K
	CH_4
СКТ-3	315±2
Sorbonorit-4	319±2
Sorbonorit-KB4	306±4
АУК	345±10
АР-В	322±4
Carbon Xerogel	338±2

T_R^* - температура реверсии деформационных кривых, определенная через угловой коэффициент изобар адсорбции

Следует отметить, что температуры реверсии T_R^*, при которых отсутствует начальное сжатие углеродных адсорбентов, таблица 5.4, в среднем на 10 градусов превышают температуры реверсии, при которых наблюдается нулевой эффект «стресс-деформации» T_R, см. таблицу 5.2. Этот факт указывает на возможность эффекта сжатия даже в условиях заполнений менее одной молекулы на микропору.

Для исследованных систем «метан–МУА» температура реверсии T_R^* в хорошем приближении имеет проявляет линейную зависимость от диаметра микропор, рисунок 5.31, уравнение (5.5).

$$T_R^* \text{ [K]} = -57{,}6 \cdot d_{MAX} \text{ [нм]} + 388{,}4 \qquad (5.5)$$

Линейность изобар деформации в области высокотемпературной фазы, а также их температурная зависимость, имеющая сходимость в области высоких температур, рисунки 5.28 и 5.29, свидетельствуют о том, что при достижении определенной температуры $T_{a=0}$ деформация адсорбента будет иметь близкие по величине значения при всех исследованных давлениях, т. е. не зависеть от адсорбции. Информация об этой температуре для пористых тел важна, т. к. очевидно именно при этих температурах перестанут возникать адсорбционные эффекты, а при температурах выше, деформация будет

определяться только термическим расширением. Значения $T_{a=0}$ для исследуемых адсорбентов приведены в таблице 5.5.

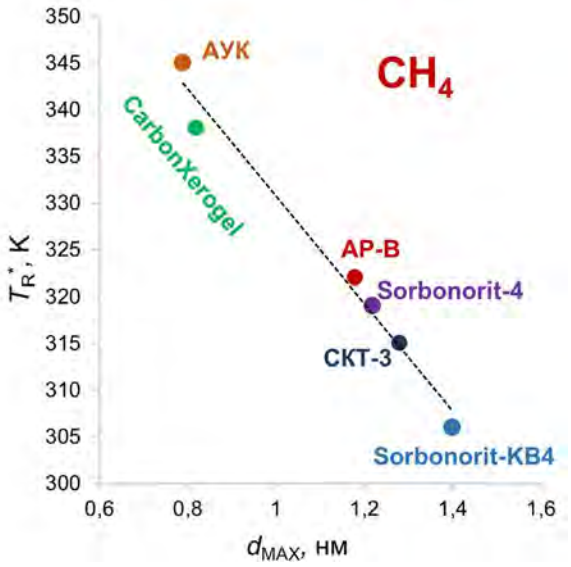


Рисунок 5.31 – Температура перехода деформации нанопористых углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией метана, в область отсутствия начального сжатия нанопористого адсорбента T_R^* в зависимости от диаметра микропор d_{MAX} [нм] в адсорбенте, соответствующего максимуму распределения микропор по размерам, определенного методом DFT.

Как следует из данных таблицы 5.5, начиная с температуры $T_{a=0}$, в среднем составляющей 415 K, влияние адсорбции на деформацию адсорбентов, полученных из торфа (СКТ-3, Sorbonorit-4 и Sorbonorit-KB4), будет минимальным. Для лабораторных углеродных адсорбентов, синтезированных из карбида кремния и резорцинформальдегидных смол, обладающих наиболее узкими микропорами, температура $T_{a=0}$ смещается в область более высоких значений.

Таблица 5.5 – Температура, при которой прекращается адсорбция метана на МУА

Адсорбент	$T_{a=0}$, K
СКТ-3	405±10
Sorbonorit-4	407±14
Sorbonorit-KB4	429±26
АУК	442±30
AP-B	420±11
CarbonXerogel	493±50

Также следует отметить ряд практических выводов для построения адсорбционных процессов, которые можно сделать при анализе изобар деформации:

- Величина начального сжатия, а также конечная величина расширения, достигаемая при высоких давлениях в процессе адсорбции газов на МУА, зависят от температуры: чем ниже температура, тем больше величины деформации. Ввиду чего, при построении адсорбционных процессов необходимо создавать запас пространства адсорбера на его деформацию расширения по величине деформации при минимальной температуре эксплуатации.

- По изобарам деформации можно определить температуры при которых влияние адсорбции на свойства материала будет сведено к нулю, а значит будет достигнута полная регенерация адсорбента. В среднем для адсорбции метана эта температура составляет около 415 K и увеличивается для адсорбентов с узкими порами, меньше 1 нм.

- Исследования структуры и свойств пористых материалов для работы в определенных технологических процессах необходимо проводить либо в среде, в которой будет эксплуатироваться МУА, либо в вакууме. Наличие адсорбата может сильно искажать наблюдаемые свойства, а прямой перенос характеристик материала, исследованного в среде отличной, от панируемой к эксплуатации, не всегда возможен и в ряде случаев может вносить значительные искажения.

5.2.2 Связь между структурой адсорбата в микропорах и деформационными эффектами микропористых углеродных адсорбентов

Отдельно следует разобрать частные случаи отсутствия начальных деформационных эффектов углеродных адсорбентов в широкой области температур, наблюдаемые экспериментально. В частности, такое поведение

деформации наблюдалось при адсорбции н-пентана [364], н-гептана [365], н-октана [366] на АУК, рисунок 5.32, и бензола на различных адсорбентах [367].

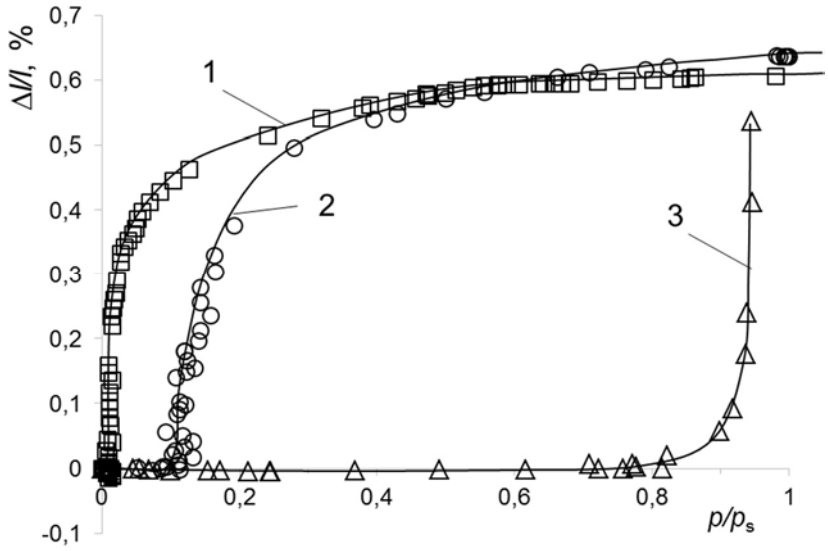


Рисунок 5.32 – Зависимость относительно линейной адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК при температуре 273 K от адсорбции: 1 – н-пентана; 2 – н-гептана; 3 – н-октана. Построено по данным [364–366].

Адсорбция молекул линейных углеводородов на АУК не сопровождается начальными деформационными эффектами, Рисунок 5.32, причем с увеличением длины молекулы алкана область неинертности адсорбента смещается в область более высоких относительных давлений вплоть до 0,75 p/p_S для н-октана. В то же время молекулы метана [179] и диоксида [303] углерода в схожих термодинамических условиях вызывают деформационный эффект сжатия.

Различия в поведении деформационных зависимостей должно объясняться особенностями взаимодействия молекулы адсорбата с противоположными стенками микропор. Согласно результатам анализа пористой структуры адсорбента АУК, см. раздел 3.1.2, диаметр микропор, определенный методом NLDFT, составляет ~ 0,8 нм. Для данного размера пор, по результатам численного моделирования, ключевое отличие адсорбции первых молекул алканов заключается в их расположении относительно стенок

микропоры. В модельной поре шириной 0,8 нм, первые молекулы газов, в частности метана или диоксида углерода располагаются вблизи одной из стенок микропор, в то время как молекулы н-пентана, н-гептана и н-октана занимают положение в центре микропоры, рисунок 5.33.

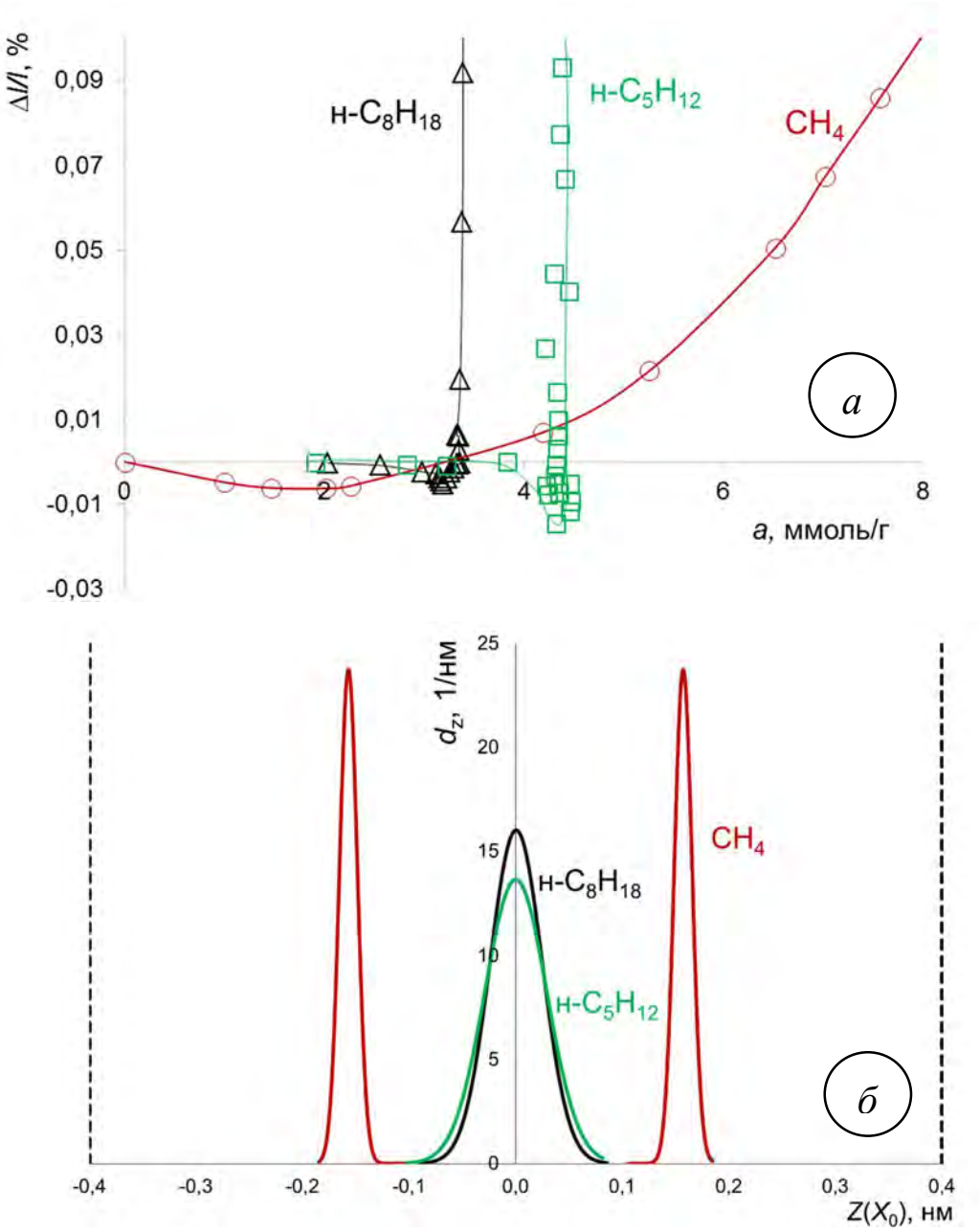


Рисунок 5.33 – (*а*) Зависимость относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции CH_4 [179], н-C_5H_{12} [364] и н-C_8H_{18} [366] при температуре 273 К. (*б*) Распределение плотности вероятности положения молекулы метана, н-пентана и н-октана в модельной поре адсорбента АУК с шириной 0,8 нм. Пунктиром указаны границы модельной микропоры.

Возможность объяснения эффектов начальной «стресс-деформации» адсорбента открывают результаты численного моделирования адсорбции первой молекулы адсорбата на примере молекул углеводородов. Как показано ранее, адсорбция молекул метана, осуществляемая в схожих термодинамических условиях, что в данном исследовании, вызывает начальное сжатие адсорбента АУК [179]. В то же время адсорбция более крупных молекул линейных углеводородов н-пентана [364] и н-октана [366] не сопровождается начальными деформационными эффектами, см. рисунок 5.33 (*б*).

Ввиду того, что сила взаимодействия двух частиц определяется как производная энергии по расстоянию (5.6)

$$F = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)_T \qquad (5.6)$$

А, согласно использованному в настоящей работе потенциалу межмолекулярного взаимодействия Стила 10-4-3 (4.18) [311], энергия взаимодействия молекулы адсорбата с противоположными стенками микропор пропорциональна $\sim 1/r^3$ (5.7)

$$\Phi \sim -C \cdot r^{-3} \qquad (5.7)$$

Тогда сила взаимодействия молекулы адсорбата со стенками микропоры пропорциональна $F \sim 1/r^4$. Отсюда, легко установить, что сила, возникающая при взаимодействии молекулы метана с ближайшей стенкой микропоры (r = 0,24 нм) превышает силу взаимодействия молекулы н-пентана или н-октана (r = 0,4 нм) примерно в 8 раз. Таким образом, за счет большей силы взаимодействия, связанной с расположением вблизи одной из стенок микропор, молекула метана вызывает деформацию поры, в то время как, более крупные, расположенные по центру микропоры, линейные молекулы углеводородов (н-пентан, н-октан) практически не оказывают деформационного эффекта.

Чтобы исключить влияние факторов, связанных с отличиями в кинетических энергиях разных адсорбатов, а также, влияние свойств адсорбента, рассмотрим поведение деформационных зависимостей различных пористых углеродных материалов при адсорбции бензола при 293 K [367, 368], рисунок 5.34, таблица 5.6.

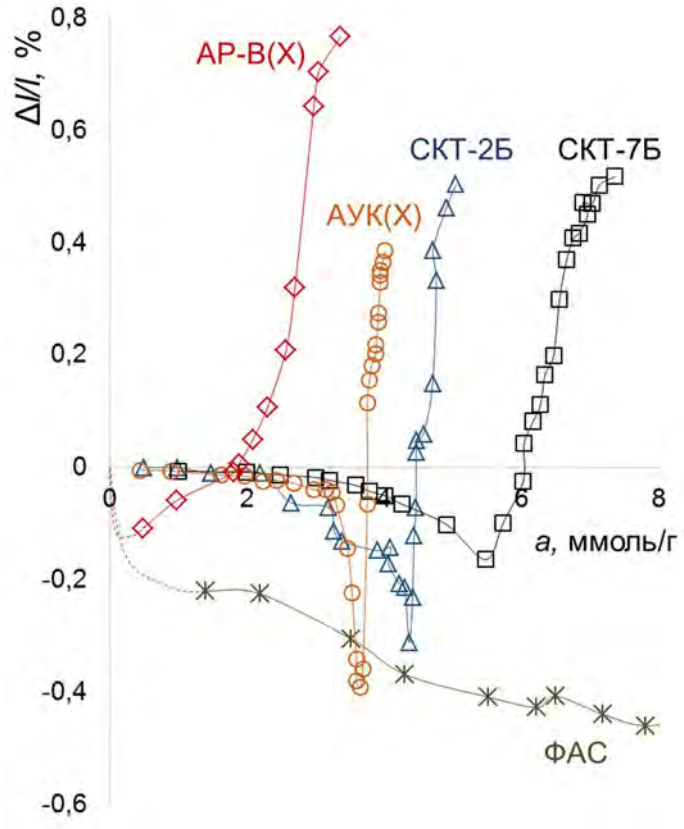


Рисунок 5.34 – Зависимость относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов АУК(Х), СКТ-2Б, СКТ-7Б, АР-В(Х), ФАС при адсорбции паров бензола при 293 K. Построено по данным [367, 368].

Для адсорбентов АУК(Х), СКТ-2Б и СКТ-7Б наблюдается область отсутствия деформационных эффектов при адсорбции бензола вплоть до 2 ммоль/г, затем наблюдается область сжатия, переходящая в расширение с ростом адсорбции. В то же время для адсорбентов АР-В(Х) и ФАС наблюдается начальное сжатие, которое с ростом адсорбции плавно переходит в расширение. Наблюдаемые деформационные зависимости в отличном

приближении коррелируют с предположением о положении молекулы в микропоре, таблица 5.6.

Таблица 5.6 – Параметры углеродных адсорбентов

Адсорбент	X_0, нм	r, нм	Иллюстрация положения молекулы бензола в поре
АУК	0,72*	0,36	
СКТ-2Б	0,8*	0,40	
СКТ-7Б	0,9*	0,45	
АР-В	1,52**	0,26	
ФАС	2,0*	0,26	

* по данным [367]; ** по данным [368]

Подавляющий объем микропор адсорбентов АУК, СКТ-2Б и СКТ-7Б представлен микропорами с размерами менее 0,9 нм, в которых молекула бензола размещается по центру микропоры, что приводит к удалению молекул от стенок микропор, таблица 5.6, и, соответственно, снижению сил, вызывающих деформацию. Дальнейшее сжатие адсорбента с ростом адсорбции, вероятно, связано с наличием распределения пор по размерам и сжатием адсорбента в более широких микропорах. В то же время, для адсорбентов АР-В и ФАС с более широкими порами (от 1,5 до 2 нм) характерно расположение первой молекулы бензола вблизи одной из стенок микропор, на более близком расстоянии, что приводит к возникновению сил, вызывающих сжатие адсорбента.

С другой стороны, анализ результатов экспериментального измерения адсорбционной деформации углеродных адсорбентов при адсорбции метана и диоксида углерода, см. раздел 5.2.1, позволил установить, что величина начального сжатия углеродных адсорбентов, коррелирует с диаметром

микропоры d_{MAX}, соответствующим максимуму распределения микропор по размерам, определенного методом NLDFT. Представленная на рисунке 5.34 корреляция $(\Delta l/l_0)_{MIN} = f(d_{MAX})$ указывает на связь адсорбционно-стимулированной деформации с микропористой структурой адсорбентов, что раньше отмечалось, например, в [150, 369].

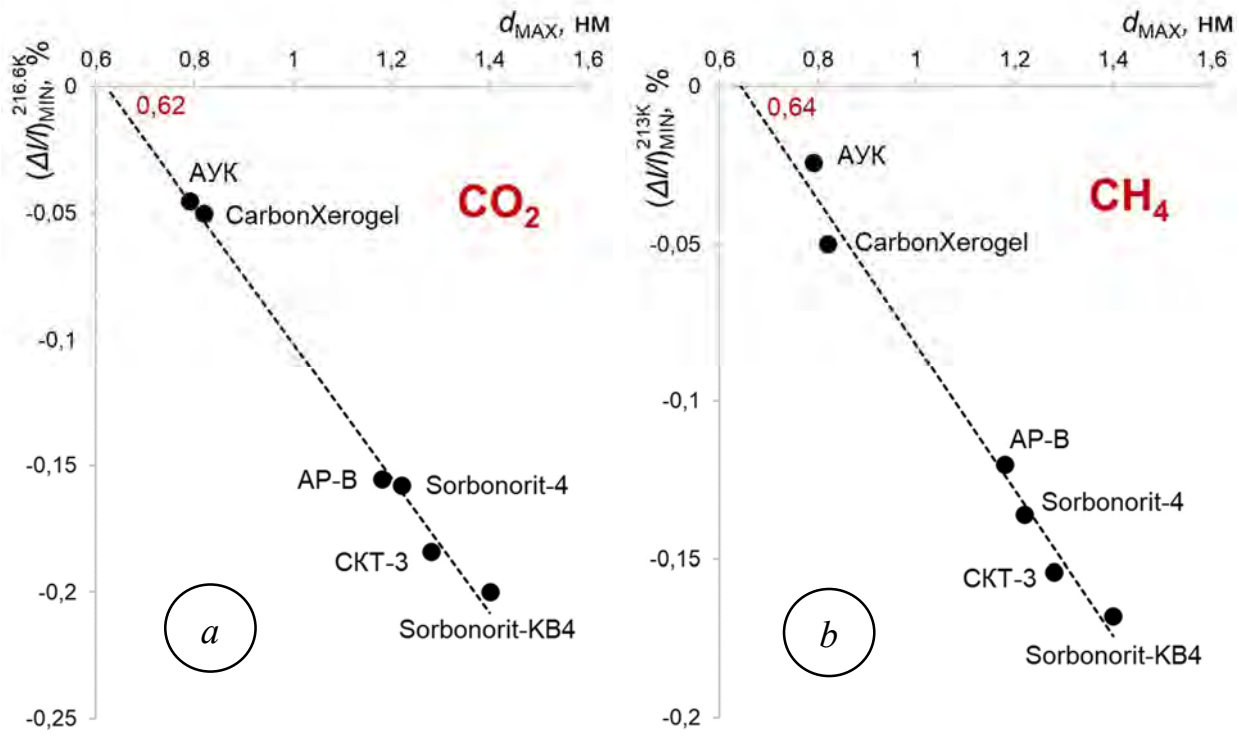


Рисунок 5.34 – Зависимость величины начального сжатия $(\Delta l/l_0)_{MIN}$ [%] исследуемых углеродных адсорбентов, стимулированного адсорбцией: *a* – диоксида углерода при температуре 216,6 K, *b* – метана при температуре 213 K от диаметра микропоры d_{MAX} [нм], соответствующего максимуму распределения микропор по размерам, определенного методом DFT по изотерме адсорбции стандартного пара азота при 77 K.

Как следует из рисунка 5.34, полученные зависимости $(\Delta l/l_0)_{MIN} = f(d_{MAX})$, полученные при адсорбции CO_2 при 216,6 K и CH_4 при 213 K в нанопористых адсорбентах, хорошо аппроксимируются линейными функциями (5.8) и (5.9), соответственно.

$$(\Delta l/l_0^{216.6})_{CO2}\,[\%] = -0{,}268 \cdot d_{MAX}\,[\text{нм}] + 0{,}166 \qquad (5.8)$$

$$(\Delta l/l_0^{213})_{CH4}\,[\%] = -0{,}230 \cdot d_{MAX}\,[\text{нм}] + 0{,}148 \qquad (5.9)$$

Если экстраполировать указанные зависимости в область более узких пор, то пересечение с осью абсцисс ($(\Delta l/l_0)_{MIN} = 0$) будет наблюдаться в диапазоне пор около 0,62…0,64 нм. Такая ширина пор как раз соответствует расположению молекул метана и диоксида углерода по центру микропоры. Так согласно результатам численного моделирования, см. раздел 4.3.1, при адсорбции в микропорах шириной X_0 = 0,6 нм молекула метана с диаметром 0,38 нм, адсорбируется в центре микропоры, одинаково взаимодействуя с противоположными стенками. Следует отметить, что уменьшение ширины микропоры, менее 0,6 нм, не будет приводить к начальному расширению адсорбента. Следует ожидать либо сжатия, что связано с уменьшением среднего расстояния до стенок микропор и может подтверждаться исследованиями численного моделирования адсорбции 1 молекулы метана, раздел 4.3.1, либо отсутствие деформационных эффектов, что иллюстрируется данными исследования деформации адсорбентов при адсорбции бензола, рисунок 5.34 [367].

Рассмотрение частного эффекта отсутствия проявлений адсорбционно-стимулированной деформации с ростом адсорбции, а также установленные эмпирическим путем связи деформационного эффекта с шириной микропоры, подтверждает важный тезис о возможности использования деформационных изотерм для анализа пористой структуры адсорбентов. В то же время развитие этого направления невозможно без создания специализированного дилатометрического оборудования, а также разработки и стандартизации методик, позволяющих получать воспроизводимые результаты.

5.2.3 Классификация проявлений адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов

Анализ структуры и свойств микропористых углеродных адсорбентов позволил установить, что эффекты деформации (знак и амплитуда температурной зависимости) МУА, стимулированные адсорбцией веществ, связаны прежде всего с термодинамическим состоянием и свойствами самого

МУА, а именно с характером колебательного спектра графеноподобных слоев, образующих микропоры. Кроме того, результаты экспериментальных исследований деформации МУА, стимулированной адсорбцией различных веществ, подтвердил качественное сходство характера изотерм деформации жестких МУА в одинаковых термодинамических условиях вне зависимости от фазового состояния исследуемого адсорбтива в газовой фазе. При этом нанодиспергированное состояние адсорбата, находящегося в микропорах под действием поля противоположных стенок микропор, препятствует возникновению фазовых переходов в адсорбированном веществе, что определяет сходство состояния адсорбата в микропорах вне зависимости от термодинамических условий. В одинаковых условиях (a, p, T) различия в деформационных эффектах, вызываемых разными веществами на одном адсорбенте, будет определяться энергией взаимодействия адсорбент-адсорбат, при чем в начальной области преимущественно за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия, и соотношением размеров поры и молекулы, что определяет положение молекулы в микропоре и, соответственно, силы, вызывающие деформацию.

Понимание ключевых факторов, определяющих адсорбционную деформацию МУА, открывает возможность использования полученных данных для классификации деформационных эффектов в зависимости от стимулирующих их механизмов, рисунок 5.35.

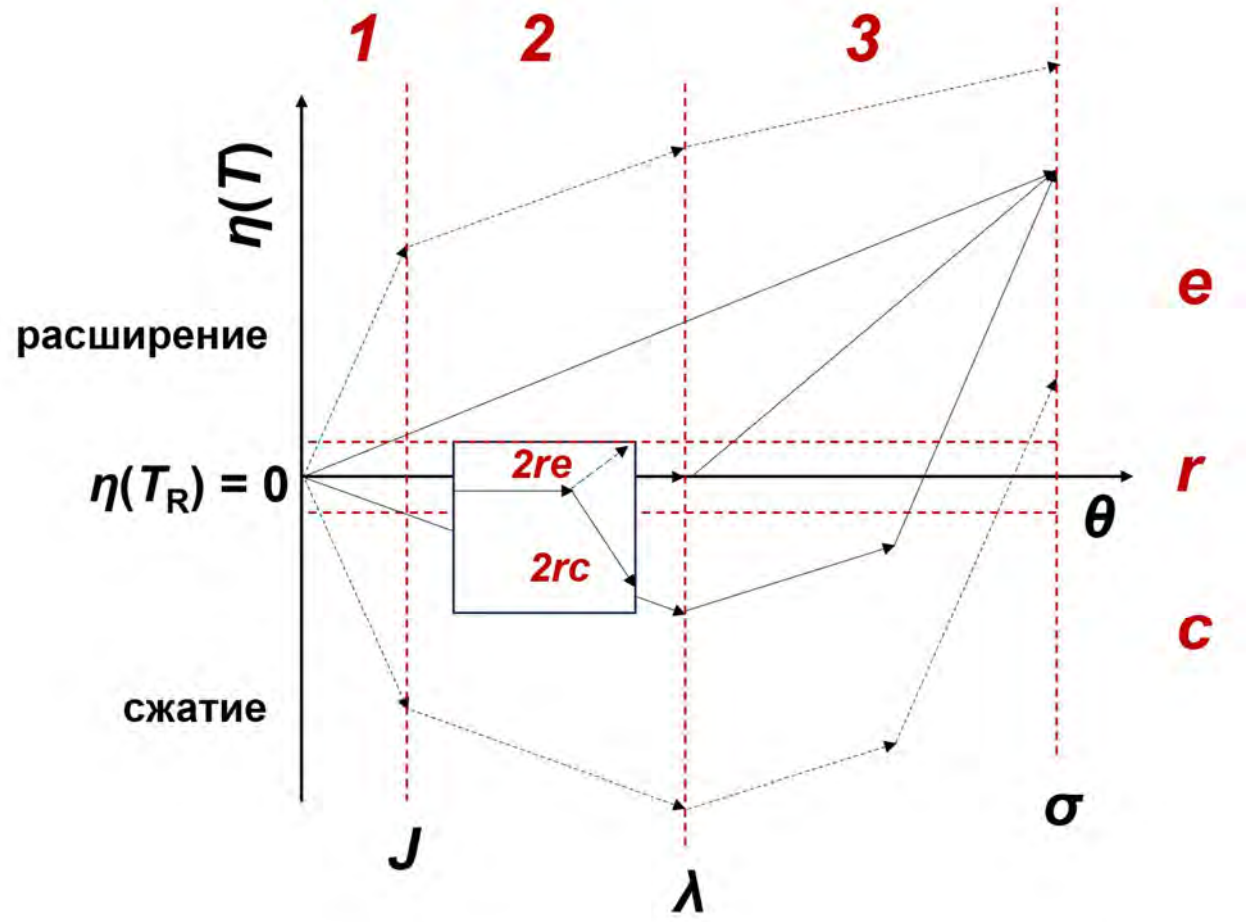


Рисунок 5.35 – Классификация деформационных эффектов, возникающих при адсорбции в микропорах углеродных адсорбентов. Красные символы – классификаторы, отражающие отдельные деформационные эффекты. Черные символы (*J*, *λ*, *σ*) – характеристические точки на деформационной кривой. T_R – температура реверсии.

Для классификации деформационных кривых были выбраны зависимости деформации от заполнения микропор $\eta = f(\theta)$ при $T = const$ или, что близко по характеру получаемых экспериментальных кривых $\eta = f(a)$ при $T = const$. В основе разработанной классификации лежит анализ экспериментальных исследований деформации углеродных адсорбентов, опубликованных в разное время, а также комплекс исследований, выполненный в настоящей работе. Характеристические точки λ и σ на деформационной кривой выбраны в соответствии с предположениями Неймарка А. В. и Гринева И. В. [158] о наличии характеристической кривой адсорбционной деформации, по аналогии с характеристической кривой

адсорбции [18, 218], которую в идеалистическом приближении, можно разложить на деформационные кривые для любых адсорбтивов в широком температурном интервале.

Горизонтальные области (*c, r, e*) и их частные случаи (*a, b*) – определяют направление деформации (*c* – сжатие, *r* – неинертность, *e* – расширение), которое за исключением частных случаев определяется термодинамическим (*p, T*) состоянием системы адсорбент-адсорбат. Исключения из правила связаны с соотношением размеров молекула/микропора, которые приводят к равноудаленному положению молекулы адсорбата от противоположных стенок микропор.

Вертикальные зоны (*1, 2, 3*) – выделяют механизмы деформации в зависимости от заполнения микропор (адсорбции) *1* – деформационный стресс-эффект, *2* – сжатие адсорбента, *3* – расширение адсорбента, определяющиеся взаимодействием молекул адсорбата с адсорбентом и между собой.

Предложенная классификация справедлива, прежде всего, для гранулированных микропористых углеродных адсорбентов, в интервале температур от 213 до 393 K при адсорбции различных адсорбтивов. Основываясь на результатах настоящей работы и литературных данных, можно принять, что обсуждаемая классификация справедлива в более широком температурном интервале, а также для адсорбентов разного типа. Однако суждение о деформации типов материалов, выходящих за рамки настоящей работы, следует выносить с осторожностью. Кроме того, для ряда адсорбентов другого типа, например цеолитов или МОКП, могут наблюдаться иные механизмы деформации, связанные с подвижностью элементов каркаса: катионов для цеолита [22] или линкеров в МОКП [350].

В предложенной классификации деформационные кривые при разных температурах в зависимости от степени заполнения микропор (адсорбции) и механизма деформации в координатах $\eta = f(\theta)$ при $T = const$ разделены на три

области, каждая из которых заканчивается характеристической точкой (состоянием адсорбционной системы) на кривой.

Начальная область *1* характеризуется переходом термодинамической системы от двух невзаимодействующих однокомпонентных систем «адсорбента» и «адсорбтива» к двухкомпонентной системе «адсорбент – адсорбат». Заканчивается область *1* характеристической точкой J (от jump, деформационный скачок или стресс-эффект), которая отражает наступление стабилизированного адсорбатом состояния пористой структуры адсорбента. В первом приближении окончание области *1* наступает при величине заполнения около *1* молекулы в микропоре.

Для данной области характерна экстремальная знакопеременная температурная зависимость деформации МУА от адсорбции (давления) и адсорбент в зависимости от термодинамических условий может деформироваться в любом направлении *c, r, e*. При температурах ниже 315±15 K наблюдается начальное сжатие (область *c*), которое тем больше, чем ниже температура эксперимента. В области температуры реверсии ≈ 315±15 K наблюдаются минимальные деформационные эффекты (область *r*) и постепенный переход от сжатия к деформации расширения с увеличением температуры (область *e*). Рост температуры приводит к скачкообразному росту деформации МУА. При температурах более чем на 30 K удаленных от температуры реверсии величина начальных деформационных эффектов может оказаться соизмеримой с деформационными эффектами расширения, наблюдаемыми при высоких давлениях.

Следует отметить, что определение области *1* сопряжено с экспериментальными трудностями, включая необходимость выполнения процедуры подготовки адсорбента к измерениям, обеспечивающей полное удаление молекул адсорбата из микропор, ввиду чего в измерениях указанная область часто остается за пределами обнаружения в эксперименте. Поэтому развитие стандартизации в области экспериментального исследований

деформации МУА является крайне важной и перспективной задачей, которая позволит развить представления не только о деформации микропористых материалов, но и их пористой структуре и ряде макроскопических параметров, например таких как сжимаемость, модуль упругости и др.

Область *2* связана со сжатием адсорбента в процессе адсорбции. Она может проявляться вне зависимости от начального направления деформации (*c, r, e*) в области *1*. Однако наиболее распространенным случаем является продолжающееся сжатие адсорбента (*1c–2c*). В указанной области молекулы адсорбата заполняют адсорбционное пространство микропор и преимущественно взаимодействуют с адсорбентом, практически не вступая во взаимодействие между собой. Поведение деформационных кривых в указанной области сильно зависит от адсорбционной системы и её температуры. Заканчивается область *2* характеристической точкой, в которой достигается оптимальная укладка молекул в микропорах, приводящая к балансу, когда силы притяжения, вызывающие сжатие микропор, компенсируются силами отталкивания между молекулами. Для характеризации этой точки на деформационной кривой Неймарком А.В. предложен коэффициент энергетической восприимчивости λ, определение и параметрические зависимости для которого приведены в разделе 5.3.

В указанной области наблюдается частный случай неинертности адсорбента *2rc* (*2re*), связанный с особым центросимметричным положением молекулы адсорбата в удалении от стенок микропор, которое наблюдается в среднем при соотношении ширины микропоры к кинетическому диаметру молекул в диапазоне $\approx 1{,}0 < X_0/d_{\text{kin}} < 1{,}7$, с максимумом $X_0/d_{\text{kin}} \approx 1{,}3$. Здесь молекулы адсорбата размещаясь равноудаленно от стенок, оказывают деформационное воздействие на стенки существенно меньшее, чем при расположении вблизи поры, см. раздел 5.2.2., за счет увеличения расстояния между молекулой и поверхностью графеноподобных слоев. Однако за счет распределения пор по размерам, обычно после области неинертности в

зависимости от термодинамического состояния системы наблюдается сжатие (*2rc*) или расширение (*2re*).

Область *3* характеризуется ростом внутреннего давления в микропорах, за счет взаимодействия между увеличивающимся числом молекул в микропорах, приводящего деформации расширения, как правило, переходящее в расширение относительно исходного состояния *3e*, и реже в область расширения относительно уровня стресс эффекта *3c*. Заканчивается область *3* характеристической точкой σ характеризующей величину адсорбционного напряжения [158], см. раздел 5.3, которая отражает предельное адсорбционное напряжение микропористого материала в процессе адсорбции в микропорах при давлении насыщения, или стандартном давлении в сверхкритической области состояния адсорбтива.

Примеры, описания деформационных кривых согласно предложенной классификации, представлены на рисунке 5.36. Результаты анализа показывают, что результаты экспериментальных исследований деформации микропористых адсорбентов, проведенные разными авторами на протяжении последних 100 лет, укладываются в представления о механизмах деформации, описанных и классифицированных в настоящей работе. Кроме того, как следует из рисунка 5.36 (*d*), предлагаемая классификация справедлива и для другого типа адсорбентов (не только МУА) – пористых стекол.

Таким образом, предложенная классификация позволяет качественно оценить температурный интервал, в котором проводилось исследование, особенности пористой структуры и в отдельных случаях размеры микропор лишь по характеру деформационной кривой $\eta = f(\theta)$ или $\eta = f(a)$ при $T = const.$

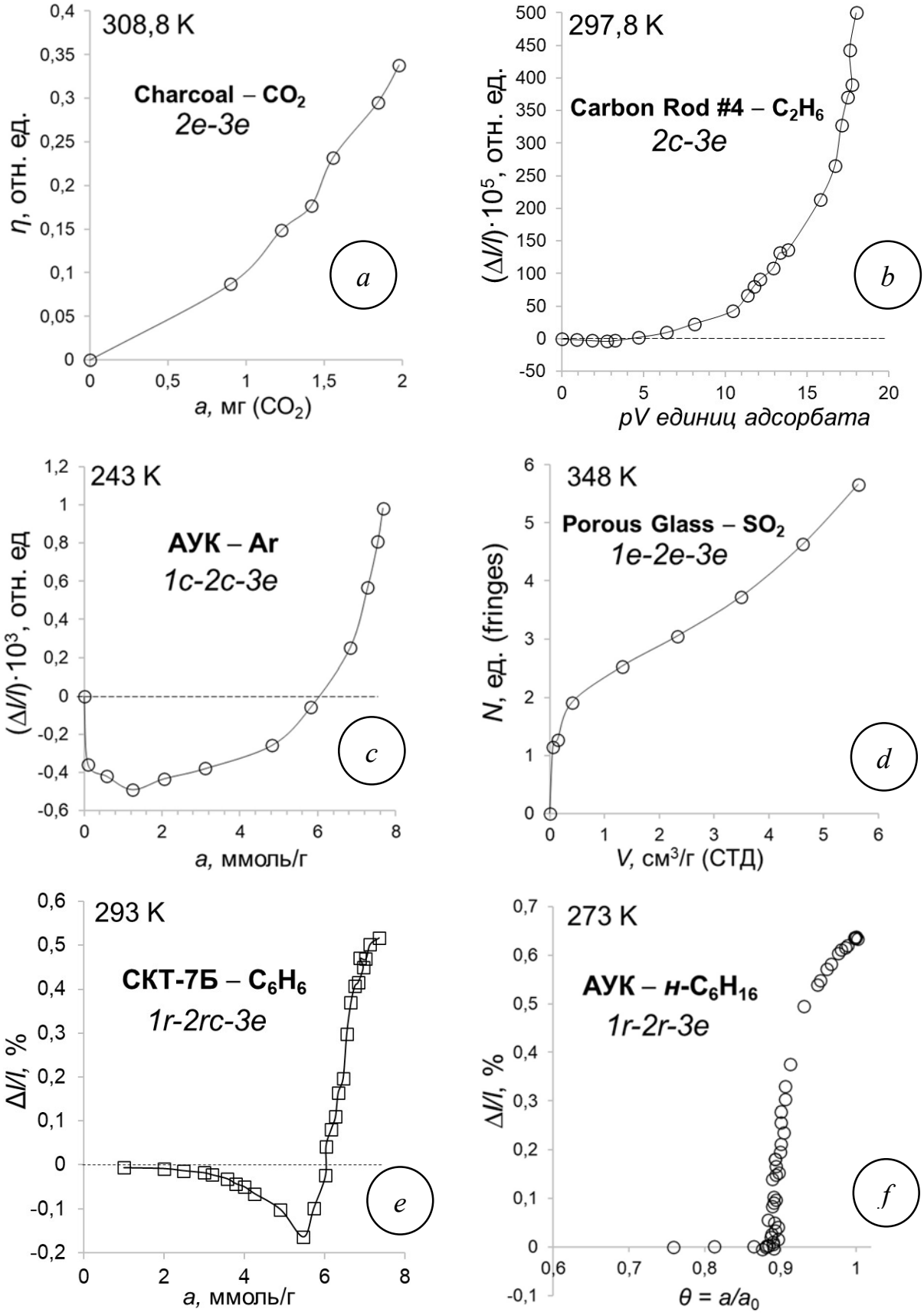


Рисунок 5.36 – Примеры классификации деформационных кривых. Символы – эксперимент, линии – проведены для удобства восприятия. Построено по данным: *a* – [97]; *b* – [102]; *c* – [370]; *d* – [104]; *e* – [367]; *f* – [365].

5.3 Подход к описанию деформации в микропористых материалах с использованием теории объемного заполнения микропор

Как было показано в настоящей главе, микропористые твердые тела с порами менее 2-3 нм, демонстрируют немонотонный характер деформации, стимулированной адсорбцией газов и паров. Например, в области комнатных температур, с увеличением адсорбции микропористое тело сжимается, а затем расширяется. Хотя в литературе неоднократно приводились экспериментальные свидетельства этого явления, однако к настоящему времени предложено недостаточно теоретических подходов, позволяющих количественно оценить и предсказать особенности деформации на основе информации об адсорбционных свойствах микропористого материала. Как отмечалось в Главе I, Неймарк и Гринев [158] разработали термодинамический подход, предполагающий связь деформации адсорбента с величиной адсорбции, который позволяет прогнозировать деформацию микропористых адсорбентов, стимулированную адсорбцией паров углеводородов при разных температурах. Для описания адсорбционно-стимулированной деформации использован математический аппарат теории объемного заполнения микропор, а именно уравнение Дубинина-Радушкевича. Хотя предложенные Неймарком и Гриневым уравнения позволяют количественно оценить деформацию микропористых адсорбентов при адсорбции паров, однако остаются неучтенными факторы, связанные с температурной деформацией пористого твердого тела. Кроме того, описание деформации при адсорбции газов в сверхкритических условиях осталось за рамками предложенной теории. Следует также отметить, что ряд коэффициентов, используемых в соотношениях Неймарка и Гренева, определяется на основе экспериментальных данных для конкретной адсорбционной системы. Следовательно, невозможно точно предсказать деформацию одного и того же микропористого адсорбента, вызванную адсорбцией разных веществ, а также деформацию различных микропористых

адсорбентов, стимулированную адсорбцией конкретного вещества. В настоящей работе предложено развитие подхода Неймарка и Гринева [158] для описания деформации микропористых материалов в широких интервалах до- и сверхкритических температур и давлений при адсорбции газов и паров, на примере метана и диоксида углерода.

Дальнейшее развитие теоретического описания явления адсорбционно-стимулированной деформации предполагает следующие допущения:

(1) Адсорбционно-стимулированная деформация микропористых углеродных адсорбентов считается изотропной, что подтверждается экспериментальными данными, представленными в настоящей работе, см. раздел 5.1.1.

(2) В общем случае, полагается, что на линии давления насыщенного пара $p=p_s$ свойства адсорбата термодинамически эквивалентны свойствам объемной жидкости. Иными словами, внутреннее давление σ_a считалось равным кинетическому давлению в жидкости $p_{кин}$ [35].

(3) Предполагалось, что каркас твердого тела не изменяется в объеме, т. е. адсорбционно-стимулированная деформация адсорбента происходит только за счет изменения объема микропор.

Рассмотрим напряжения, возникающие в микропористом твердом теле в процессе адсорбции. Помимо внешнего давления p деформацию пористого твердого тела вызывает адсорбционное напряжение σ_a, создаваемое молекулами адсорбата, взаимодействующими со стенками поры. Объемная деформация ϵ изотропного образца в линейно-упругом приближении при постоянной температуре определяется соотношением (5.10).

$$\epsilon = \Delta V/V\,|_{T=const} = \gamma_a \cdot (\sigma_a - p) = \frac{1}{K}(\sigma_a - p) \qquad (5.10)$$

где γ_a – сжимаемость адсорбционной системы; $K = 1/\gamma_a$ – модуль всестороннего сжатия; σ_a – адсорбционное напряжение или внутреннее давление адсорбата в микропорах; p – равновесное давление газовой фазы.

Согласно допущениям термодинамической теории адсорбции [32] внешнее давление p можно приравнять к объемному давлению газа. Разницу между адсорбционным напряжением σ_a и объемным давлением газа p обычно называют давлением сольватации $p_{sol} = \sigma_a - p$ [371].

Согласно термодинамически строгому определению [178], адсорбционное напряжение σ_a есть производная от большого термодинамического потенциала адсорбированной фазы $\Omega_a(A,\ W_\Sigma,\ T)$ по изменению объема образца или объема пор W_Σ при заданной дифференциальной мольной работе адсорбции A и температуре T:

$$\sigma_a(A,\ T) = \left(- \frac{\partial \Omega_a(A,\ W_\Sigma,\ T)}{\partial W_\Sigma} \right)_{A,\ T} \tag{5.11}$$

Рассмотрим общий случай, когда микропористый адсорбент, содержащий микро-, мезо- и макропоры, находится в термодинамическом равновесии с газом или паром. Согласно фундаментальному уравнению Гиббса, условие равновесия при постоянной температуре конденсированной фазы можно представить в следующем виде:

$$\Omega_a(A,\ W_\Sigma,\ T) = - \int_{-\infty}^{A} a(A,\ W_\Sigma,\ T)\ \mathrm{d}A \tag{5.12}$$

Дифференциальная мольная работа адсорбции A отсчитывается от состояния насыщения в соответствии с (4.4). При расчете дифференциальной мольной работы адсорбции часто вместо летучести используют давление, что следует из приближения идеального газа. Это приближение правомерно только при исследовании адсорбционных систем при давлениях ниже давления насыщенного пара. Но, так как, целью развиваемого в данной работе подхода является описание адсорбции и адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов в широких интервалах температур и давлений, то приведенное выше приближение идеального газа не использовалось.

Для предсказания деформации адсорбента с помощью уравнений (5.10)–(5.12), необходимо использовать уравнение изотермы адсорбции $a(A, W_\Sigma, T)$. В развиваемом нами подходе, так же, как и в упомянутом выше подходе [158], в качестве уравнения изотермы адсорбции использовалось уравнение Дубинина-Радушкевича [17].

В этом случае большой термодинамический потенциал Ω_a можно выразить, используя основные параметры теории объемного заполнения в виде (5.13)

$$\Omega_a(A, W_0, T) = -a(W_0, T)\int_{-\infty}^{A} f(-A/E)\,\mathrm{d}A = -a_0 E\int_{-A/E}^{\infty} f(x)\mathrm{d}x \qquad (5.13)$$

Переход от суммарного объема пор W_Σ в (5.13) к объему микропор адсорбента W_0 осуществлен в связи с ограничениями теории объемного заполнения микропор, которая рассматривает адсорбцию только в микропорах. Действительно, как было экспериментально показано выше, наиболее значимые деформационные эффекты возникают именно в микропорах углеродных адсорбентов. Наличие заметного объема мезопор в адсорбенте приводит к деформации сжатия в области давлений, близких к насыщению, что наблюдался ранее при адсорбции азота на мезопористом кремнии [112]. Следовательно, прогнозирование адсорбционно-стимулированной деформации нанопористых углеродных адсорбентов, содержащих мезопоры, чья поверхность превышает 25 $м^2/г$ [17], в докритической области температур и давлений будет иметь максимальную погрешность в области давлений, близких к насыщению. При этом пренебрежение в расчетах сжатием мезопор приведет к тому, что теоретическое значение деформации всегда будет выше экспериментальных данных. Также следует учитывать, что при описании деформации микро-мезопористых адсорбентов в области докритических температур, наличие мезопор будет приводить к различиям между рассчитанными и экспериментальными данными, представленными в координатах $\Delta l/l = f(a)$, так

как экспериментально измеряемая величина адсорбции будет включать вклад адсорбции в мезопорах.

Подставляя (5.13) в (5.11), получим выражение для адсорбционного напряжения в математической записи теории объемного заполнения микропор:

$$\sigma_{\mathrm{a}}(A, T) = -\frac{\mathrm{d}\ln a_0}{\mathrm{d}W_0}\,\Omega_{\mathrm{a}}(A, W_0, T) - \frac{\mathrm{d}\ln E}{\mathrm{d}W_0}\int_0^a A\,\mathrm{d}a \qquad (5.14)$$

Стоит отметить, что начальной точкой отсчета при вычислении деформации и адсорбционного напряжения в соответствии с (5.14), является состояние нулевой адсорбции, когда в твердом теле отсутствуют молекулы адсорбата, т. е. $p = 0$ и, следовательно, $A = -\infty$. Это обстоятельство необходимо учитывать при операционном измерении адсорбционно-стимулированной деформации, так как регенерация адсорбента с сохранением определенного количества адсорбированных молекул будет изменять исходное состояние адсорбента, рассматриваемого как точка отсчета. Учитывая это обстоятельство, подготовка адсорбента, предполагающая регенерацию перед измерением, является чрезвычайно важной стадией эксперимента, см. раздел 2.2.3. Ранее влияние степени регенерации углеродного адсорбента на адсорбционно-стимулированную деформацию было экспериментально подтверждено в работе Ивановой с сотр. [372].

Уравнение (5.14) позволяет оценить общие качественные тенденции адсорбционного напряжения. Производная предельной величины адсорбции по объему микропор адсорбента, $\mathrm{d}\ln a_0/\mathrm{d}W_0 \approx 1/W_0$ является положительной величиной, так как широкие поры предоставляют большее пространство для адсорбируемых молекул. В то же время производная энергии адсорбции по объему всегда отрицательна: $\mathrm{d}\ln E/\mathrm{d}W_0 = -\lambda/W_0$, так как, чем уже поры, тем выше характеристическая энергия адсорбции. Здесь λ – коэффициент энергетической восприимчивости. Тот факт, что эффекты изменения адсорбционной емкости и энергии при деформации имеют противоположные

знаки, объясняет наблюдаемую немонотонную деформацию при адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах. В условиях низких давлений и малых заполнений микропор адсорбированные молекулы взаимодействуют, прежде всего, с высокоэнергетическими центрами адсорбции. В этих условиях в (5.14) доминирует слагаемое, связанное с энергией взаимодействия (и соответственно, энергией адсорбции), и, как следствие, на начальном этапе адсорбция приводит к сжатию пор. То есть, первые молекулы адсорбируемого вещества, проникающие в микропоры, становятся центрами притяжения противоположных стенок пор, что приводит к их стягиванию. При достаточно высоких давлениях и, соответственно, заполнениях микропор молекулами адсорбата усиливается и становится преобладающим межмолекулярное отталкивание между адсорбированными молекулами и атомами, составляющими стенки пор. В результате в порах создается положительное напряжение, и они расширяются. Иллюстрацией выше сказанного служат характеристические кривые изотерм адсорбции и напряжения, представленные на рисунке 5.37.

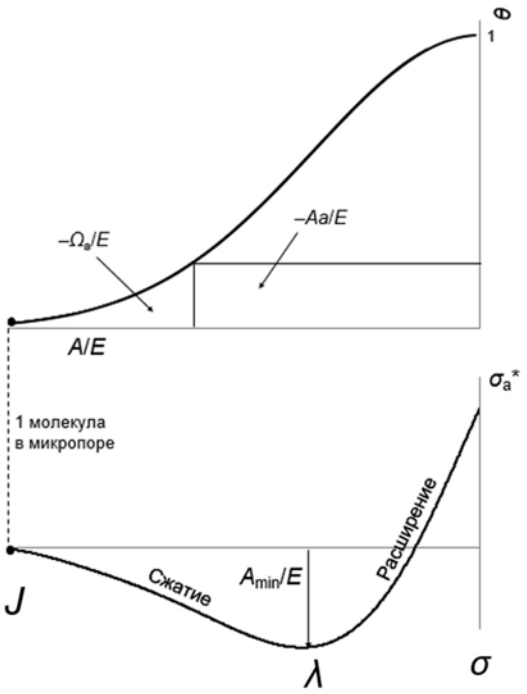


Рисунок 5.37 – Типичные характеристические кривые адсорбции и адсорбционного напряжения, как функции приведенной дифференциальной мольной работы адсорбции *A/E*.

Как следует из рисунка 5.37, на начальной стадии адсорбции, т. е. при низких давлениях и степенях заполнения микропор, адсорбционное напряжение уменьшается, достигая минимума, а затем возрастает, приближаясь к линейной асимптоте при достаточно высоком давлении. Таким образом, изменение адсорбционного напряжения в процессе адсорбции обуславливает немонотонный характер деформации адсорбента: сжатие при уменьшении адсорбционного напряжения и расширение при его увеличении.

В начале адсорбции при низких давлениях газа, когда $-A \gg E$ и $-\mu a \gg -\Omega_a$, выражение для адсорбционного напряжения можно упростить:

$$\sigma_a(A, T) \approx -\frac{\mathrm{d}\ln E}{\mathrm{d}W_0} A\, a(A, W_0, T) = -\frac{\mathrm{d}\ln E}{\mathrm{d}W_0} A\, a_0(W_0, T) f\left(-\frac{A}{E}\right) \qquad (5.15)$$

По мере увеличения дифференциальной мольной работы адсорбции адсорбционное напряжение, равное 0 при $A = -\infty$, принимает отрицательные значения и постепенно уменьшается, что проявляется в виде сжатия адсорбента. Подобные эффекты характерны для любого микропористого твердого тела при условии предварительного вакуумирования образца при достаточно низких давлениях [373].

Как отмечалось выше, при экспериментальном измерении деформации наблюдается начальный деформационный скачок при заполнениях меньших, чем одна молекула в микропоре, – $(\Delta l/l)_{1m}$, см. раздел 5.2 [340]. Деформационный скачок линейно зависит от температуры $(\Delta l/l)_{1m} = f(T)$ и обусловлен переходом термодинамической системы от однокомпонентной системы «адсорбент» к двухкомпонентной системе «адсорбент + адсорбат». При этом начальное состояние МУА в условиях вакуума является напряженным. Таким образом, переход термодинамической системы «адсорбент» в новое состояние «адсорбент + 1 молекула в микропоре» можно принять за точку отсчета, начиная с которой наблюдается типичное поведение характеристических кривых адсорбционного напряжения, рисунок 5.37.

В свою очередь, деформированное состояние адсорбента при величине адсорбции 1 молекула на микропору можно считать исходной точкой

относительно состояния адсорбента при максимальном заполнении микропор. Следовательно, адсорбционное напряжение $\Delta\sigma_{a,1} = \sigma_{a,1} - \sigma_{a,0}$ ($\sigma_{a,1} = \sigma_a(A_1, T)$) отражает изменение деформации образца при десорбции, т. е. переход из состояния насыщения к состоянию минимальной адсорбции (5.16).

$$\Delta\sigma_{a,1} = \sigma_a^* \left(-(1-\lambda) \int_0^{-A_1/E} f(x)\mathrm{d}x + \lambda(A_1/E)\, f(-A_1/E) \right) \tag{5.16}$$

В результате, за исключением области начального скачка, экспериментально измеренная деформация η_{exp} коррелирует с напряжением, рассчитанным по предварительному напряжению $\sigma_{a,1}$ (5.17)

$$\eta_{exp} = \frac{\sigma_a(A,\, T) - \sigma_{a,1}}{K} = \left(\frac{\mathrm{d}\ln a_0}{\mathrm{d}W_0}\, \Omega_a(A,\, W_0,\, T) - \Omega_a(A_1,\, W_0,\, T) - \frac{\mathrm{d}\ln E}{\mathrm{d}W_0} \int_{a_1}^{a} A\mathrm{d}a \right) / \mathrm{K} =$$

$$= \frac{\sigma_a^*}{K} \left((1-\lambda) \int_{-A/E}^{-A_1/E} f(x)\mathrm{d}x - \lambda(A/E)\, f(-A/E) + \lambda(-A_1/E)\, f(-A_1/E) \right) \tag{5.17}$$

Таким образом, в случае выбора уравнения Дубинина-Радушкевича для описания изотермы адсорбции, предложенная модель в соответствии с уравнением (5.12) приводит к следующему выражению для большого термодинамического потенциала Ω_a:

$$\Omega_a(A,\, W_0,\, T) = -\frac{\sqrt{\pi}}{2}\, a_0 \beta E_0 \left(1 - \mathrm{Erf}\left(\frac{-A}{\beta E_0} \right) \right) \tag{5.18}$$

Согласно уравнению (5.11), адсорбционное напряжение может быть определено как (5.19).

$$\sigma_a(A;T) = \sigma_a^* \left(-\lambda \frac{-A}{\beta E_0} \exp\left(-\left(\frac{-A}{\beta E_0} \right)^2 \right) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1-\lambda) \left(1 - \mathrm{Erf}\left(\frac{-A}{\beta E_0} \right) \right) \right) \tag{5.19}$$

Далее экспериментально измеряемое объемное расширение η_{exp} (5.20) может быть преобразовано к виду:

$$\eta_{exp} = \left[-\lambda \left(\frac{-A}{\beta E_0} \exp\left(-\left(\frac{-A}{\beta E_0} \right)^2 \right) - \frac{-A_1}{\beta E_0} \exp\left(-\left(\frac{-A_1}{\beta E_0} \right)^2 \right) \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1-\lambda) \left(\mathrm{Erf}\left(\frac{-A}{\beta E_0} \right) - \mathrm{Erf}\left(\frac{-A_1}{\beta E_0} \right) \right) \right] \frac{\sigma_a^*}{K} \tag{5.20}$$

Здесь: $\sigma_a^* = Ea_0/W_0$ – приведенная величина адсорбционного напряжения, пропорциональная энергии адсорбции.

Относительная линейная деформация, вызванная адсорбцией, $\Delta l/l$, выражается как:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta l_{0,T}}{l} + \left(-\lambda \frac{-A}{\beta E_0} \exp\left(-\left(\frac{-A}{\beta E_0} \right)^2 \right) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1-\lambda) \left(1 - \mathrm{Erf}\left(\frac{-A}{\beta E_0} \right) \right) \right) \frac{\sigma_a^*}{3K} \quad (5.21)$$

Здесь $\Delta l_{0,T}/l$ – деформационный скачок в начальной области заполнений при соответствующей температуре, равный экспериментально измеренной (или теоретически рассчитанной) относительной линейной деформации в начальной области заполнений при величине адсорбции, соответствующей заполнению в 1 молекулу в микропоре. Для промышленных микропористых углеродных адсорбентов величина адсорбции в 1 молекулу на пору может быть оценена с помощью модели, описанной в разделе 3.2, с использованием данных таблиц 3.6 и 3.7 при соответствующей температуре. В среднем ее значение составляет от 0,1 до 0,5 ммоль/г.

Уравнения для расчета адсорбционно-стимулированной деформации (5.17) и (5.21) включают два параметра, K и λ, которые определяются путем поиска корреляции с экспериментальной изотермой деформации.

Коэффициент энергетической восприимчивости λ может быть выбран из условия соответствия максимальному сжатию $A = A_{\min}$, которое определяется уравнением для приведенной экспериментально измеренной деформации (5.17), при исключении начального скачка, путем приравнивания производной к нулю:

$$\left. \frac{\mathrm{d}\eta_{\exp}}{\mathrm{d}A} \right|_{A=A_{\min}} = 0 \quad (5.22)$$

В случае использования уравнения Дубинина-Радушкевича для описания адсорбции коэффициент энергетической восприимчивости определяется как:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(\frac{E}{A_{\min}} \right)^2 \quad (5.23)$$

Коэффициент всестороннего сжатия K можно точно рассчитать из уравнения $K = \gamma_a^{-1}$, где сжимаемость адсорбированной фазы γ_a, в свою очередь, определяется по формуле, предложенной Фомкиным с соавторами [274]:

$$\gamma_a = 3\left(\frac{\Delta l}{l_o}\right)_{p=ps}(P_{кин}-p)^{-1} = 3\left(\frac{\Delta l}{l_o}\right)_{p=ps}\left(-T\left(\frac{dv}{dT}\right)_p / \left(\frac{dv}{dp}\right)_T - p\right)^{-1} \qquad (5.24)$$

где $P_{кин}$ – кинетическое давление в жидкости.

Как следует из данных, приведенных в работе [54], плотность адсорбата близка к плотности жидкости в случае адсорбции инертных газов при относительных температурах $T/T_{cr} \approx 0{,}90$ для аргона и 0,92 для ксенона. Поэтому в случае адсорбции диоксида углерода, можно ожидать, что плотность адсорбата будет близка к плотности жидкости при соответствующих относительных температурах.

Результаты расчетов параметров уравнения (5.21) K и λ из экспериментальных данных адсорбционно-стимулированной деформации, а также приведенное адсорбционное напряжение σ_a* представлены в таблицах 5.7 и 5.8. Результаты расчета начального деформационного скачка $\Delta l_{0,T}/l$ в зависимости от температуры приведены в таблице 5.1, рисунок 5.27.

Таблица 5.7 – Параметры уравнения (5.21) для описания деформации исследуемых углеродных адсорбентов при адсорбции диоксида углерода

Адсорбент	σ_a*, ГПа	K, ГПа	λ
СКТ-3	0,16	8,0	0,23
Sorbonorit-4	0,18	9,0	0,26
Sorbonorit-KB4	0,15	5,6	0,21
АР-В	0,15	9,3	0,18
Carbon Xerogel	0,24	15,9	0,19

Таблица 5.8 – Параметры уравнения (5.21) для описания деформации исследуемых углеродных адсорбентов при адсорбции метана

Адсорбент	σ_a*, ГПа	K, ГПа	λ
СКТ-3	0,18	7,5	0,18
Sorbonorit-4	0,20	7,9	0,18
Sorbonorit-KB4	0,16	5,3	0,16
AP-B	0,10	9,1	0,17
Carbon Xerogel	0,13	15,5	0,21

Используя данные таблиц 5.7, 5.8 и 5.1, можно проанализировать экспериментальные зависимости деформации, как функции различных параметров, а именно: $\Delta l_{0,}/l = f(p)$ и $\Delta l_{0,}/l = f(a)$. Однако более интересным представляется установление корреляции межу исследуемыми параметрами и структурно-энергетическими характеристиками адсорбентов, что позволит оценить возможные деформационные эффекты нанопористых углеродных адсорбентов, возникающие в процессе адсорбции метана и диоксида углерода в широких интервалах давлений и температур. На рисунках 5.38 и 5.39 представлены расчетные и экспериментальные значения деформации микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit-4, стимулированной адсорбцией диоксида углерода и метана, как функции давления и величины адсорбции. Очевидно, что рассчитанные по (5.21) деформационные зависимости описывают экспериментальные данные в хорошем приближении. Наибольшие отклонения результатов расчета от экспериментальных данных наблюдаются в области сверхкритических температур. Так, в случае адсорбции диоксида углерода расчетные величины деформации на линии давления насыщенного пара для температуры тройной точки оказались меньше, чем экспериментально определенные значения. Аналогичный характер зависимостей наблюдается для всех исследованных адсорбционных систем.

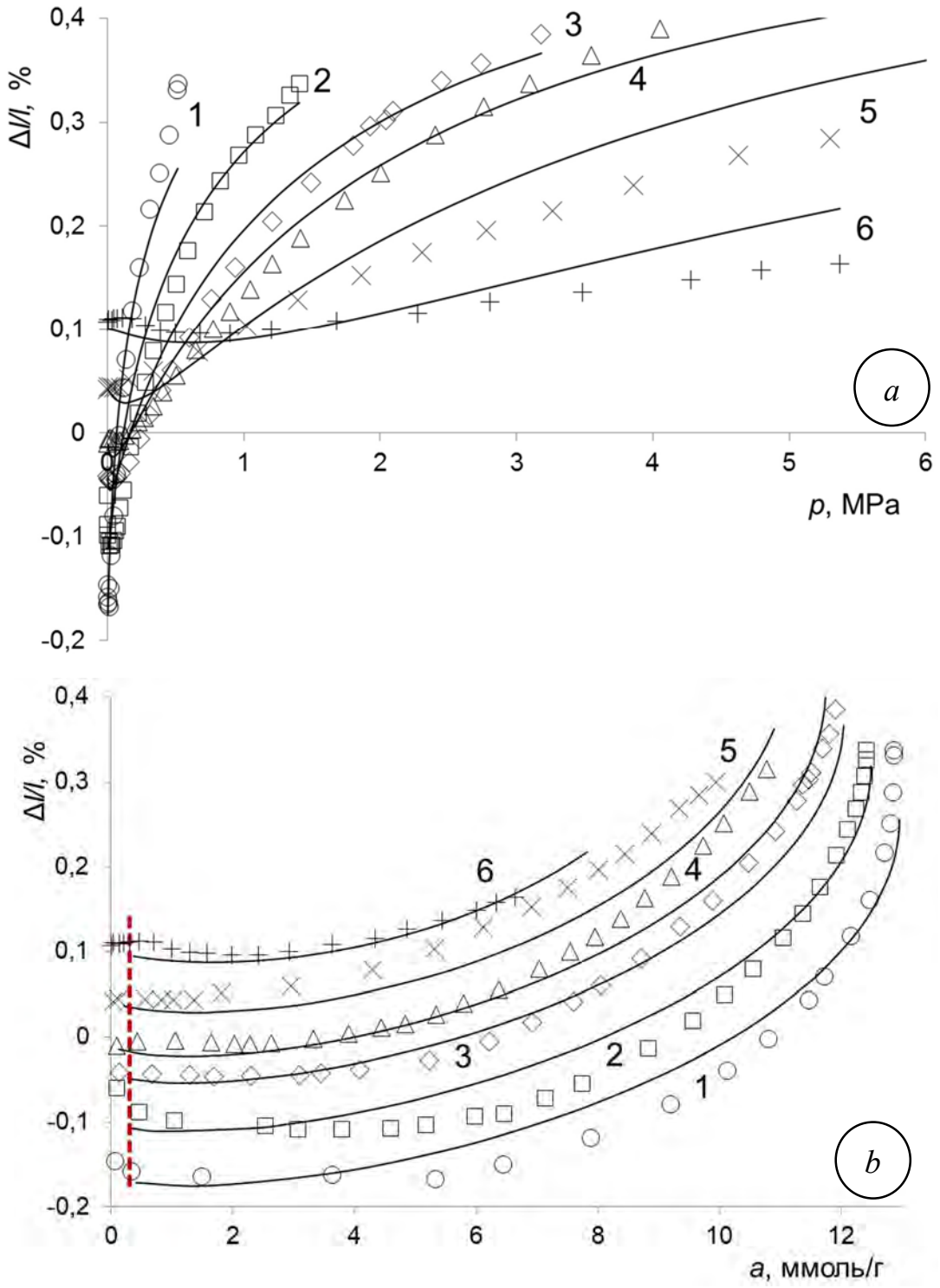


Рисунок 5.38 – Зависимость относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от давления (*a*) и адсорбции (*b*) диоксида углерода при температурах *T,* K: 1 – 216,6, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – расчет на основе теоретического подхода, уравнение (5.21). Пунктиром обозначена зона начального деформационного скачка.

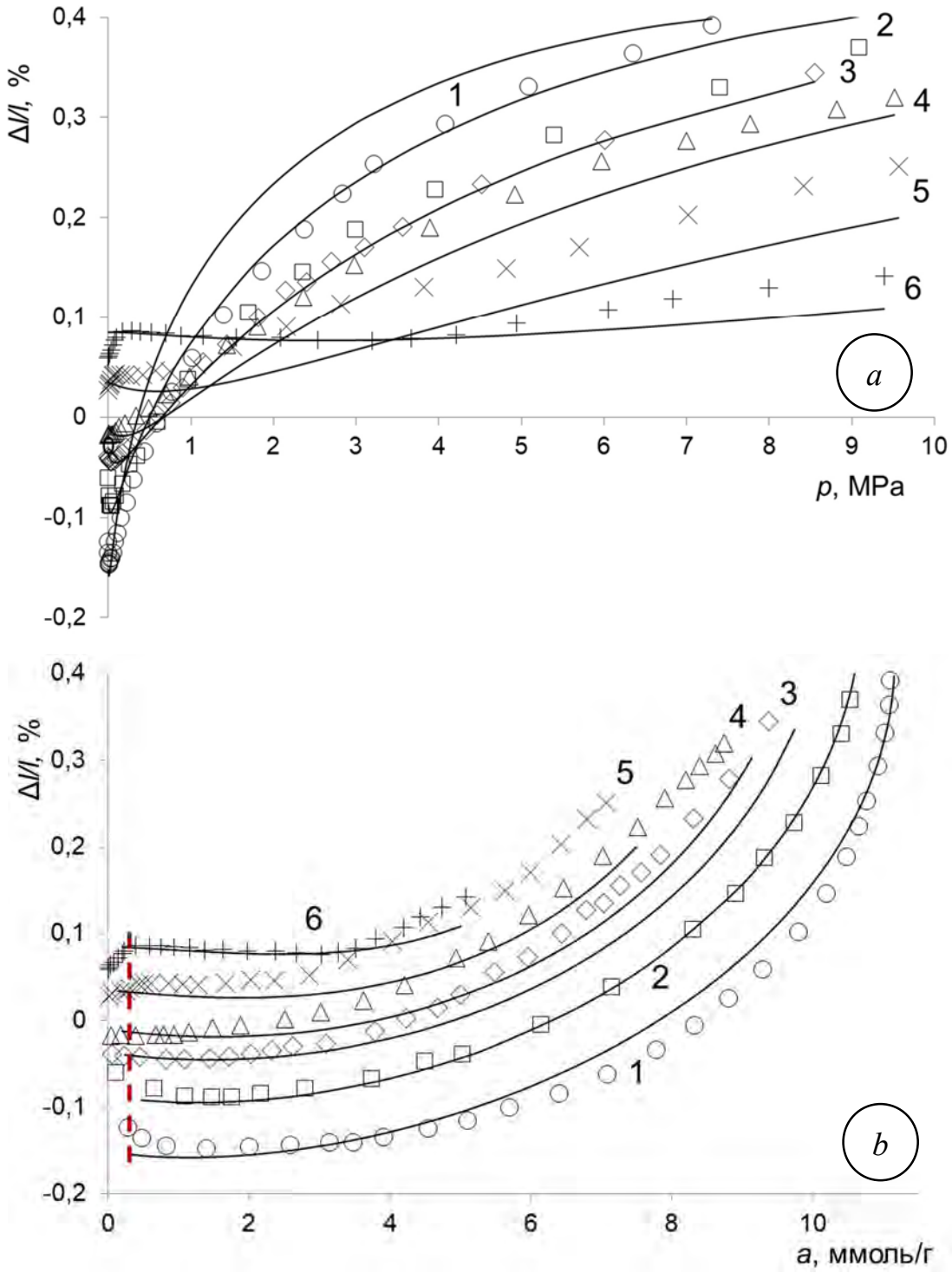


Рисунок 5.39 – Зависимость относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от давления (*a*) и адсорбции (*b*) метана при температурах *T,* K: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – результаты расчета на основе теоретического подхода с использованием уравнения (5.21). Пунктиром обозначена зона начального деформационного скачка.

Отметим, что при описании зависимостей адсорбционно-стимулированной деформации в координатах $\Delta l_{0,}/l = f(a)$ расчет деформации следует проводить для адсорбции в микропорах, так как наблюдаемые деформационные эффекты происходят именно в порах этого типа, а затем при построении зависимости $\Delta l_{0,}/l = f(a)$ к адсорбции в микропорах следует учесть адсорбцию в монослое на поверхности мезопор и капиллярную конденсацию в мезопорах по (4.1) при соответствующих давлениях.

Помимо описания эффектов адсорбционно-стимулированной деформации пористого материала необходимо уметь их предсказывать, что особенно важно для порошкообразных и зерненых адсорбентов, деформацию которых исследовать в прямом дилатометрическом эксперименте не представляется возможным. Для предсказания деформационных эффектов с помощью соотношения (5.21) необходимо оценить величину начального деформационного скачка $\Delta l_{0,T}/l$, модуль всестороннего сжатия K и коэффициент энергетической восприимчивости λ.

Как было показано выше начальный стресс-эффект деформации определяется соотношением размеров молекул адсорбата и ширины микропор адсорбента. На основе эмпирических зависимостей, приведенных в указанных разделах, можно предсказать угол наклона температурной зависимости начального деформационного скачка нанопористых адсорбентов, вызванного адсорбцией диоксида углерода и метана, по данным для средней эффективной ширины (диаметра) микропоры, определенным из изотермы стандартного пара азота при 77 K любым доступным методом. В предлагаемой работе ширина поры оценивалась с помощью известного и проверенного метода теории функционала плотности DFT. Кроме того, получены зависимости параметров микропористой структуры адсорбентов от температуры перехода деформации от начального сжатия к расширению. В результате оказалось возможным предсказать величину и знак начального деформационного скачка для нанопористых углеродных адсорбентов при адсорбции диоксида углерода

и метана в широком интервале давлений и температур, используя стандартные параметры адсорбента, определенные по изотерме адсорбции стандартного пара азота при 77 K.

Для определения модуля всестороннего сжатия K воспользуемся уравнением (5.25) [277, 374]. Результаты расчета представлены на рисунке 5.40. Как видно из рисунка, уменьшение модуля всестороннего сжатия с ростом температуры хорошо описывается убывающей экспоненциальной функцией:

$$K = k_0 + c \cdot \exp(-d \cdot T) \qquad (5.25)$$

Параметры (5.25) для описания температурной зависимости модуля всестороннего сжатия исследуемых адсорбентов, определенные методом Ньютона, приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Параметры уравнения (5.25), описывающего температурную зависимость коэффициента всестороннего сжатия углеродных адсорбентов

Адсорбент	$k_0 \cdot 10^{-10}$	$c \cdot 10^{-11}$	$d \cdot 10^{2}$
СКТ-3	-3,46	55,94	0,83
Sorbonorit-4	-1,92	4,61	0,94
Sorbonorit-KB4	-0,66	31,23	1,05
АР-В	-3,68	33,37	0,65
CarbonXerogel	-3,52	3,65	0,68
АУК	0,32	35,02	2,23

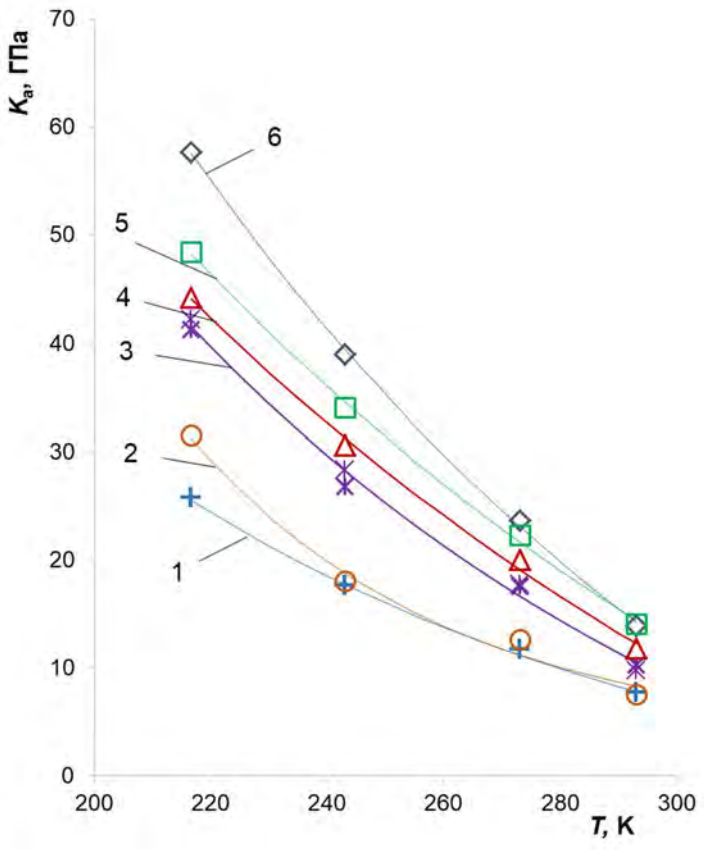


Рисунок 5.40 – Зависимость модуля всестороннего сжатия K_a (ГПа) углеродного адсорбента: 1 – Sorbonorit-KB4; 2 – АУК; 3 – Sorbonorit-4; 4 – AP-B; 5 – CarbonXerogel; 6 – СКТ-3; от температуры T (K). Символами обозначены результаты расчета по сериям экспериментальных исследований деформации углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией CO_2. Линии – аппроксимация экспоненциальной функцией.

На рисунке 5.41 представлены значения модуля всестороннего сжатия для пяти углеродных адсорбентов при $T \approx T_{cr}$ в зависимости от структурного параметра, а именно ширины микропор, определенной методом DFT, см. раздел 3.1.2, таблица 3.5. Также на рисунке 5.41 приведены результаты подбора оптимального модуля всестороннего сжатия методом Ньютона по экспериментальным данным по (5.20) с использованием коэффициента энергетической восприимчивости λ, определенного по эксперименту с помощью (5.23).

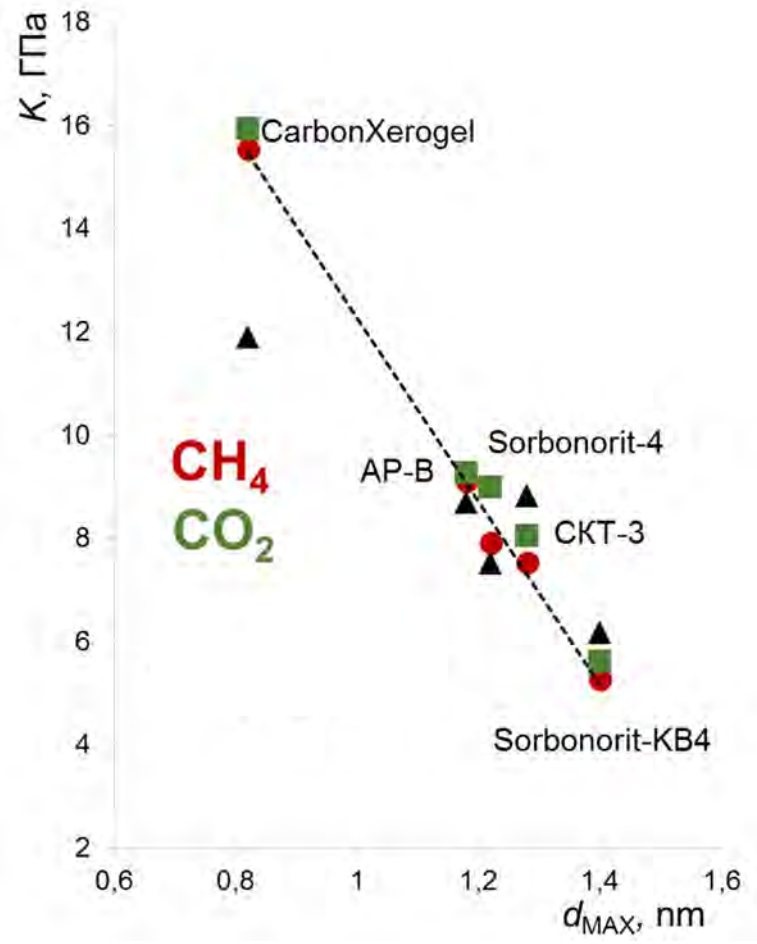


Рисунок 5.41 – Зависимость модуля всестороннего сжатия K (ГПа) от диаметра микропор d_{MAX} (нм) углеродного адсорбента, соответствующего максимуму распределения микропор по размерам, определенного методом DFT. Значения модуля всестороннего сжатия, определенные по (5.20) – черные треугольники; результаты определения модуля всестороннего сжатия по данным адсорбции диоксида углерода – зеленые символы, по данным адсорбции метана – красные символы. Штриховая линия – результат аппроксимации уравнением (5.26).

Как следует из рисунка 5.41, для всех углеродных адсорбентов соответствующие значения модуля всестороннего сжатия, определенные тремя способами, оказались близки друг к другу, за исключением данных, полученных с помощью (5.20) для CarbonXerogel. Указанное отклонение может быть вызвано как наложением погрешностей определения, пересчета и описания экспоненциальной функцией, так как особенностями структуры и свойств данного адсорбента, полученного в лабораторных условиях. При этом

следует отметить близость значений модуля всестороннего сжатия, полученных путем расчетов с использованием экспериментальных данных по деформации при адсорбции метана и диоксида углерода по (5.20). Очевидно, что полученная функциональная зависимость модуля всестороннего сжатия $K = f(d_{MAX})$, где d_{MAX} (нм) – диаметр микропор углеродного адсорбента, в хорошем приближении аппроксимируются линейной функцией:

$$K = -17{,}7\, d_{MAX} + 30{,}2 \qquad (5.26)$$

Таким образом, используя линейную зависимость (5.26), можно определять модуль всестороннего сжатия нанопористых углеродных адсорбентов по изотерме стандартного пара азота при 77 K, а полученную величину K считать независящей от свойств адсорбата и подставлять в уравнение (5.21) при расчете деформации, стимулированной адсорбцией различных газов и паров.

Коэффициент энергетической восприимчивости λ является вторым параметром, используемым для описания эффектов адсорбционно-стимулированной деформации в рамках предложенного подхода. Коэффициент λ определяется как отношение дифференциальной мольной работы адсорбции к характеристической энергии адсорбции для определенного адсорбата, которой соответствует минимум сжатия на деформационной кривой. Иными словами, параметр λ характеризует определенную «оптимальную» структуру адсорбата в микропорах, при которой происходит компенсация эффекта сжатия, обусловленного свойством молекул адсорбата притягивать или «стягивать» поры, эффектом расширения, вызванного силами отталкивания между молекулами адсорбата и стенками микропор. Очевидно, что такое состояние адсорбата должно зависеть от адсорбционной способности нанопористого тела, которая в общем случае определяется как доступным объемом микропор W_0·, так и характеристической энергией адсорбции E_0, и, следовательно, существует функция, связывающая эти параметры:

$$\lambda = f(W_0 \cdot E_0) \qquad (5.27)$$

Произведение $(W_0 \cdot E_0)$ можно рассматривать как некий параметр, характеризующий адсорбционную способность адсорбента.

Для установления указанной зависимости на основе экспериментальных данных, см. раздел 5.2.1, по уравнениям (5.22) и (5.23) были рассчитаны значения параметра λ. Результаты расчетов приведены в таблицах 5.7 и 5.8 для диоксида углерода и метана, соответственно. Сопоставление значений параметра λ для исследуемых углеродных адсорбентов выявило возможность аппроксимации зависимости $\lambda = f(W_0 \cdot E_0)$ линейной функцией, рисунок 5.42.

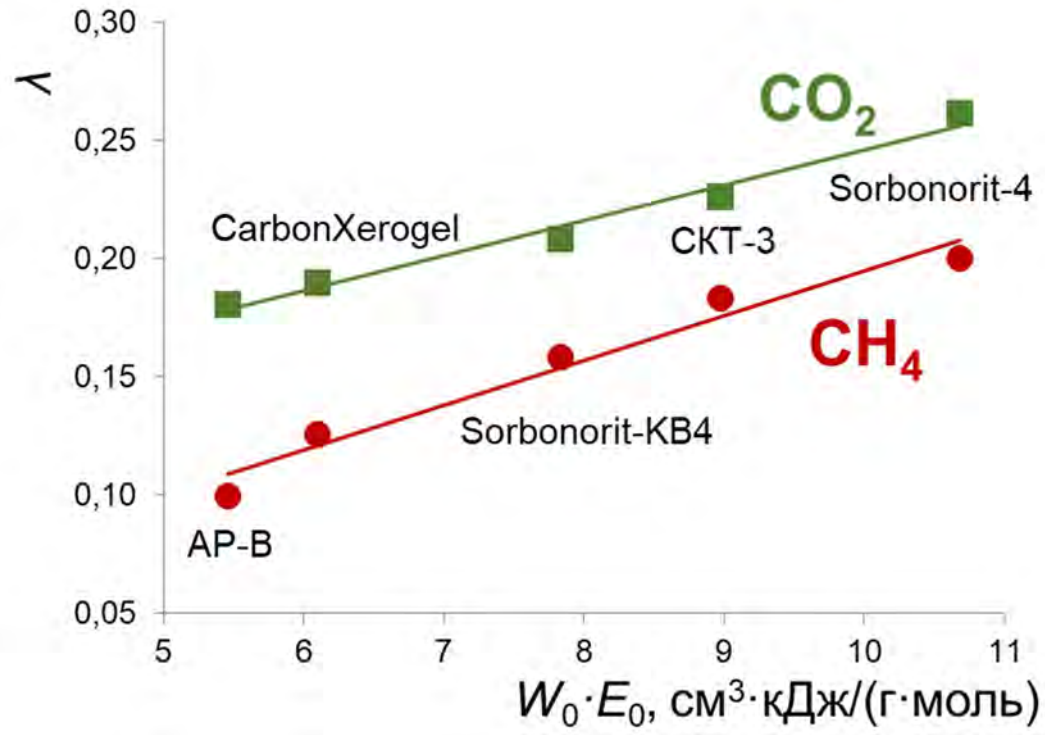


Рисунок 5.42 – Зависимость коэффициента энергетической восприимчивости λ (ГПа) от параметра $W_0 \cdot E_0$ (см^3·кДж/(г·моль)), характеризующего адсорбционную способность исследуемых нанопористых адсорбентов.

Как следует из рисунка 5.42, зависимости $\lambda = f(W_0 \cdot E_0)$, полученные из данных по адсорбции диоксида углерода и метана, хорошо аппроксимируются линейными функциями:

$$\lambda(CO_2) = 1{,}49 \cdot 10^{-2} \, (W_0 \cdot E_0) + 9{,}67 \cdot 10^{-2} \qquad (5.28)$$

$$\lambda(CH_4) = 1{,}90 \cdot 10^{-2} \, (W_0 \cdot E_0) + 5{,}33 \cdot 10^{-3} \qquad (5.29)$$

Уравнения (5.28) и (5.29) позволяют оценить коэффициент энергетической восприимчивости λ для описания деформации нанопористых углеродных адсорбентов при адсорбции диоксида углерода и метана по параметрам пористой структуры, определенным по изотерме азота при 77 K.

Таким образом, все параметры, необходимые для предсказания эффектов деформации нанопористых углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией диоксида углерода и метана, могут быть определены по одной стандартной изотерме адсорбции азота при 77 K на промышленных анализаторах пористой структуры. Для проверки этого утверждения на рисунке 5.43 сопоставлены результаты расчета с экспериментальными данными [179].

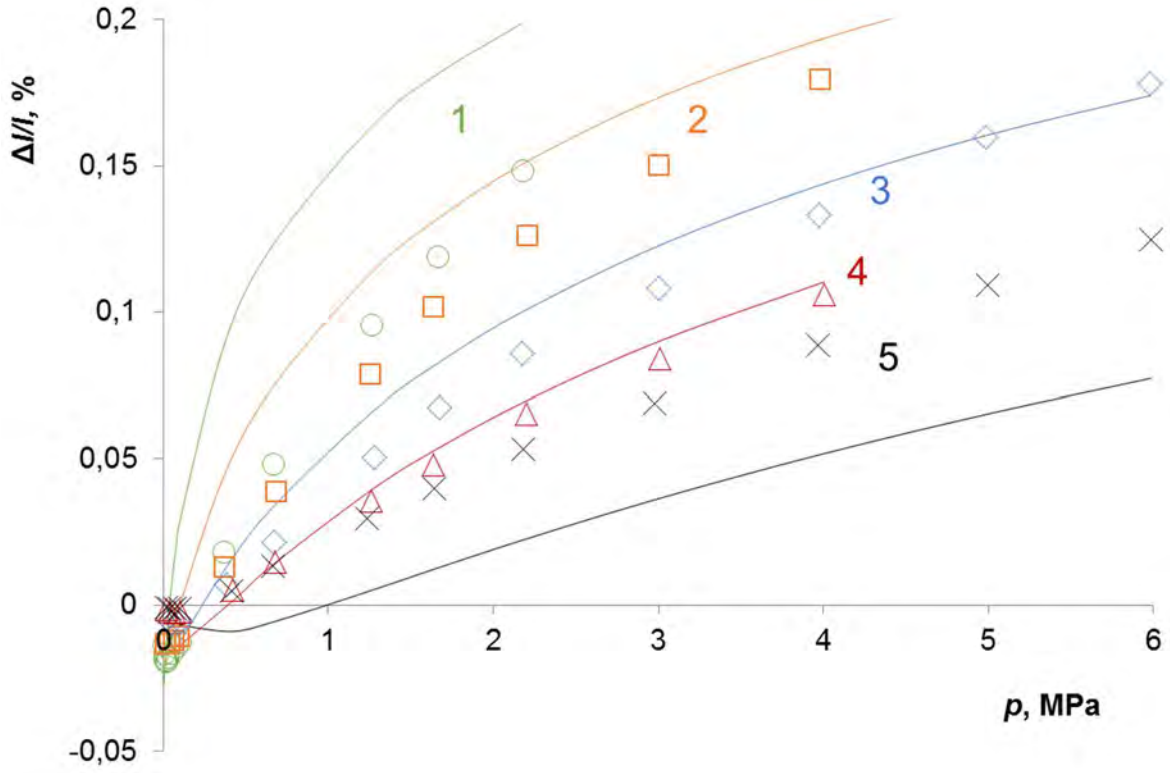


Рисунок 5.43 – Зависимость относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от давления метана при температурах *T,* K: 1 – 216.2, 2 – 243.3, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333. Символы – экспериментальные данные [179]. Линии – расчет на основе теоретического подхода с использованием (5.21).

Как следует из рисунка 5.43, в области начальных давлений зависимости адсорбционно-стимулированной деформации АУК при адсорбции метана, рассчитанные по (5.43), совпадают с экспериментальными данными. Расчетные кривые деформации также отражают закономерности, связанные с инверсией «сжатие-расширение» адсорбента, которые обнаружены в эксперименте. Наблюдаемое расхождение между расчетными и экспериментальными данными, по-видимому, обусловлено следующими причинами:

(1) зависимости для адсорбента АУК рассчитаны только по данным адсорбции стандартного пара азота при 77 K,

(2) значения параметров, входящих в (5.22), а именно коэффициент энергетической восприимчивости λ = 0,286 ГПа и модуль всестороннего сжатия K = 15,9 ГПа получены путем экстраполяции полуэмпирических соотношений (5.29) и (5.26).

Полученные результаты указывают на возможность описания адсорбционно-стимулированной деформации в широком интервале температур и давлений даже для специфичных углеродных адсорбентов, полученных в лабораторных условиях.

ГЛАВА VI. ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Одной из основных и часто упускаемых из виду проблем при разработке или подборе адсорбентов для процессов газовой энергетики является управление экзотермической теплотой адсорбции и эндотермической теплотой десорбции, которые суммарно снижают полезную емкость адсорбента. Тепловые эффекты в процессе адсорбции могут быть значительными и, как правило, при заправке не выше 100 бар приводят к разогреву адсорбента в системах хранения до 40 С [347, 375], однако отдельные авторы отмечают и большее увеличение температуры на 80 °С [376], что приводит к значительному снижению полезной емкости системы хранения. В противоположность, при десорбции адсорбент охлаждается также на величину до 40- градусов в зависимости от термодинамических условий, что при быстрых процессах адсорбции-десорбции, например, при быстрой выдаче из адсорбера АПГ приводит к значительному снижению полезной емкости адсорбционной системы [375]. Для построения систем управления температурой адсорбера при заправке-выдаче, необходимо знать, как свойства адсорбента, так и иметь достоверные представления о термодинамических функциях процесса адсорбции. При этом важно, при исследовании адсорбционных систем рассчитывать термодинамические функции процесса адсорбции с учетом неидеальности газовой фазы, а также адсорбционной и термической неинертности адсорбента, что существенно повышает точность определения. Расчеты проводили при использовании подхода Бакаева (см. Глава I) с использованием результатов экспериментальных исследований адсорбции газов и паров на микропористых углеродных адсорбентах, а также экспериментальных результатов исследований адсорбционной и температурной деформации.

6.1 Определение термодинамических функций процесса адсорбции с учетом неинертности адсорбента и неидеальности газовой фазы

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Как известно, процесс адсорбции, состоящий в переходе молекул из объемной фазы в адсорбированное состояние, происходит с выделением энергии, количество которой характеризуется теплотой адсорбции. Данные о теплоте адсорбции используются при разработке адсорбционных процессов. Помимо прикладного значения, информация о теплоте адсорбции необходима при исследовании механизма адсорбции для оценки характера межмолекулярных взаимодействий «адсорбент – адсорбат» и «адсорбат – адсорбат».

Согласно определению (см. Глава I), дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции q_{st} есть разность между мольной энтальпией равновесного газа h_g и дифференциальной мольной изостерической энтальпией системы «адсорбент – адсорбат» $(\partial H_1/\partial a)_T$. Корректный расчет значений q_{st} в широкой области до- и сверхкритических температур и давлений подразумевает учет всех явлений, происходящих в адсорбционной системе с поглощением/выделением энергии. Примером такого подхода является формула, предложенная В. А. Бакаевым [42], для расчета q_{st} при условии, что адсорбция определена как полное содержание, в которую включены слагаемые, связанные с неидеальностью газовой фазы и неинертностью адсорбента [42]:

$$q_{st}^{a} = -R \cdot Z \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_a \left(1 - \left(\frac{\partial v(a)}{\partial a}\right)_T / v_g\right) - \left(\frac{\partial p}{\partial a}\right)_T \left(v(a) - T\left(\frac{\partial v(T)}{\partial T}\right)_a\right) \qquad (6.1)$$

где $Z = P \cdot v_g/(RT)$ – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P [Па] и температуре T [К], v_g – удельный объем газовой фазы [м^3/кг], R – универсальная газовая постоянная [Дж/(моль·К)], $V_a = V_0(P,T)/m_0$ – приведенный объем системы адсорбент-адсорбат [см^3/г], V_0 и m_0 – объем и масса регенерированного адсорбента, соответственно.

В области давлений ниже атмосферного, когда газовая фаза ведет себя практически идеально, а вклад от неинертности адсорбента и крутизны изотермы адсорбции невелик, теплота адсорбции будет зависеть лишь от наклона изостер [21]:

$$q_{ST} = -R\left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_a \quad . \tag{6.2}$$

Особенностью изостерических теплот адсорбции для адсорбционных систем «однородный по составу пористый адсорбент с узким распределением пор по размерам – инертный газ» является область Генри, в пределах которой теплота при малых величинах адсорбции практически неизменна: $q_{st} \approx$ const. Постоянство теплоты адсорбции было обнаружено при исследовании адсорбции газов на силикалите [377], а также адсорбции инертных газов на синтетическом цеолите [105].

Ввиду того, что адсорбция газов на углеродных адсорбентах, в первом приближении, пропорциональна энергии взаимодействия молекулы адсорбата с порой, см. раздел 4.2, то для углеродных адсорбентов, не содержащих привитых функциональных групп, проявляющих специфические взаимодействия с молекулами адсорбированных газов, теплота адсорбции должна быть также пропорциональна потенциальной энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия. Указанный тезис подтверждается сравнением теплот адсорбции газов на микропористом адсорбенте АУК, который как было указано выше, обладает наиболее однородной структурой (высоким содержанием углерода и узким распределением пор по размерам, рисунок 6.1. Результаты сравнения теплот адсорбции газов, определенных по экспериментальным данным с использованием изостер адсорбции (6.2) в широком интервале давлений и температур на АУК, качественно, подтвердили связь ван-дер-ваальсового взаимодействия с теплотой адсорбции: теплота тем больше, чем выше величина параметра ван-дер-ваальсового взаимодействия для микропоры с шириной соответствующей микропорам АУК. При этом так же как и на величинах адсорбции и адсорбционно-стимулированной

деформации, в области высоких заполнений теплота адсорбции диоксида углерода становится больше теплоты адсорбции ксенона за счет дополнительного вклада взаимодействия адсорбат – адсорбат.

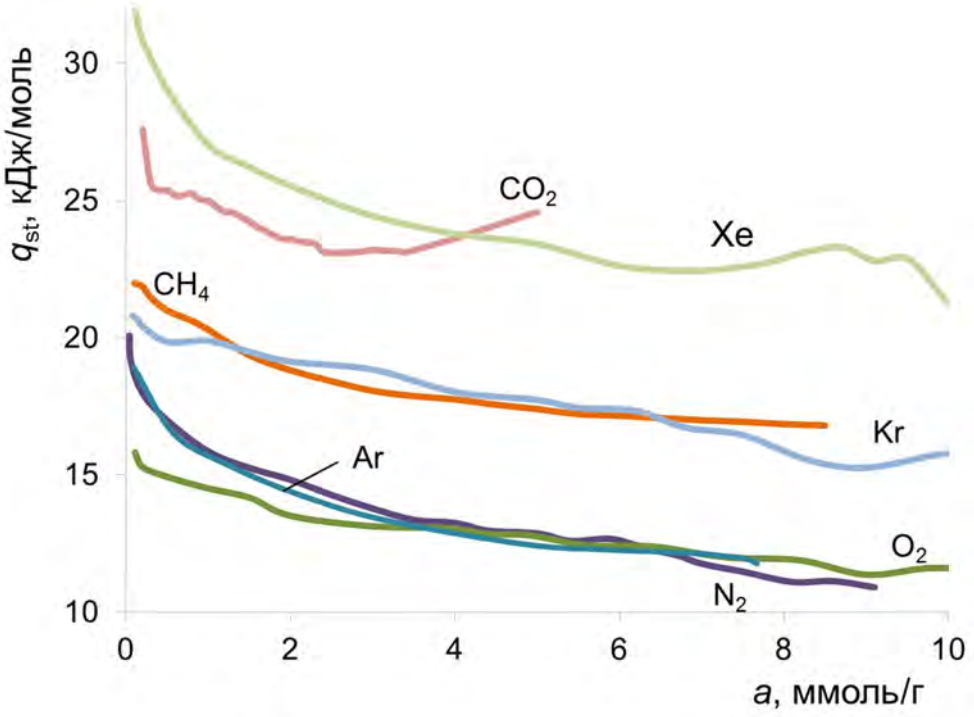


Рисунок 6.1 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции газов (азота, кислорода, аргона, криптона, ксенона, метана и диоксида углерода) на адсорбенте АУК.

Однако для ряда микропористых углеродных адсорбентов характерным является отсутствие области Генри с постоянной теплотой адсорбции, что обусловлено разнообразием центров адсорбции с отличающейся энергией взаимодействия с адсорбируемыми молекулами. Отметим, что центрами адсорбции в углеродных адсорбентах могут служить дефекты графитовых слоев, составляющих стенки микропор, включая внедренные в них примесные атомы и ионы, а также микропоры, характеризующиеся высокой энергией адсорбции [378]. Кроме того, переход системы от однокомпонентного состояния адсорбент к двухкомпонентному адсорбент – адсорбат может сопровождаться изменениями в структуре адсорбента, внешне проявляющийся в его деформации. Подтверждением этого служат результаты расчетов значений теплоты адсорбции CO_2 и CH_4 на исследованных

углеродных адсорбентах, полученные из экспериментальных данных адсорбции в области малых заполнений микропор с помощью (6.2) и представленные на рисунках 6.2 и 6.3. Как следует из рисунков, в области малых заполнений микропор молекулами CO_2 и CH_4 происходит резкое падение теплот адсорбции, что коррелирует с отсутствием области Генри на соответствующих изотермах адсорбции газов, см. Главу III. Однако дальнейшее увеличение количества адсорбированных молекул CO_2 и CH_4 в порах исследованных углеродных адсорбентов не приводит к заметным изменениям значений теплоты адсорбции. Подобный характер зависимости, а именно постоянство значений изостерической теплоты адсорбции в определенном интервале величин адсорбции с последующим плавным падением, свидетельствует об относительной однородности, прежде всего, микропор углеродных адсорбентов. При этом, чем меньше начальное падение теплоты адсорбции, тем выше однородность микропор углеродных адсорбентов [21].

Как отмечалось выше, изменение дифференциальной изостерической теплоты адсорбции на начальной стадии адсорбции связано с заполнением молекулами высокоэнергетических адсорбционных центров. В то же время именно взаимодействие первых молекул адсорбата с первичными центрами адсорбции в микропорах углеродных адсорбентов является одним из факторов, приводящим к возникновению деформационных стресс-эффектов, см. раздел 5.2. Деформация твердых тел, как известно, процесс экзотермический, а уровень изменения теплоты в несколько кДж, соответствует теплоте, выделяемой при упругих обратимых деформациях. Поэтому начальное интенсивное падение теплот адсорбции метана и диоксида углерода, рисунок 6.2, может являться наложением двух факторов: адсорбции на высокоэнергетических центрах и упругой деформации адсорбента.

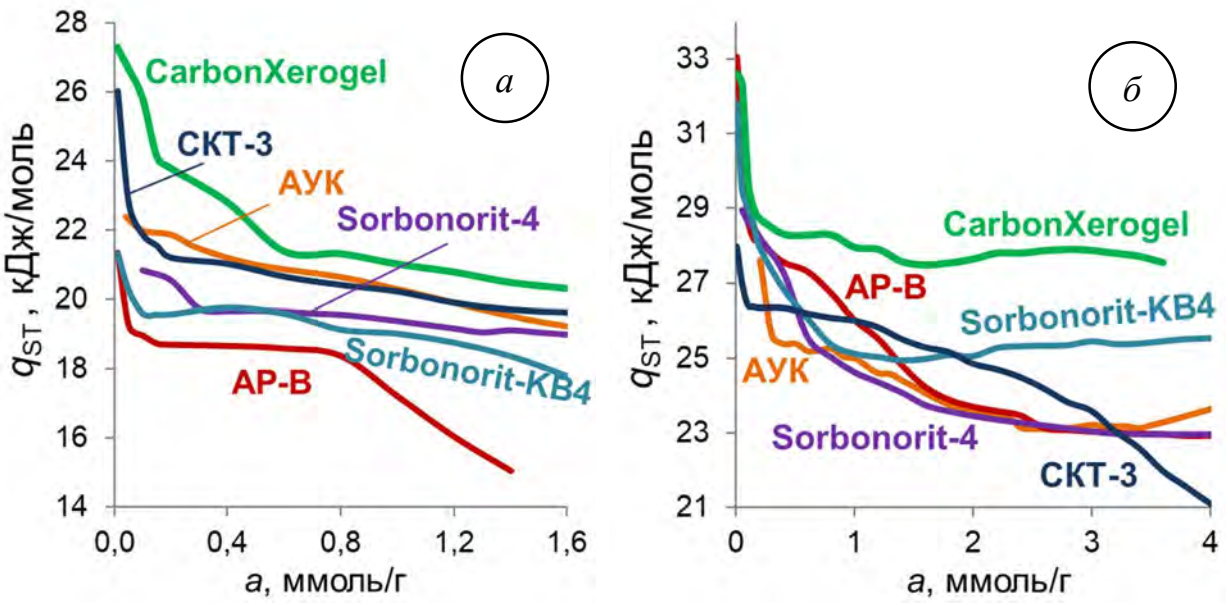


Рисунок 6.2 – Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана (*а*) и диоксида углерода (*б*) в зависимости от величины адсорбции на исследуемых МУА, рассчитанная по экспериментальным данным для начальной области адсорбции с помощью (6.2).

Для оценки влияния деформации на теплоту адсорбции сопоставим изменения изостерической теплоты адсорбции и относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации для начальной области заполнений микропор. На рисунках 6.3 и 6.4 представлены результаты расчетов теплоты адсорбции метана в СКТ-3 и Sorbonorit-4 с использованием экспериментальных изотерм адсорбции, полученных в том же интервале температур 213–393 К, в котором проводились измерения деформационных изотерм. Адсорбенты СКТ-3 и Sorbonorit-4 отличаются распределением пор по размеру и химическим составом (наличием примесей). Так, пористая структура СКТ-3 характеризуется большими размерами микропор и объемом мезопор, но меньшей удельной поверхностью по сравнению с Sorbonorit-4. Кроме того, содержание примесных атомов, а также дефектов углеродного каркаса, в СКТ-3 почти в 2 раза больше, чем в Sorbonorit-4. Отметим, что величина заполнения в ~1 молекулу адсорбата на микропору СКТ-3 и Sorbonorit-4 эквивалентна величинам адсорбции метана ~0,15 ммоль/г и 0,3 ммоль/г, соответственно.

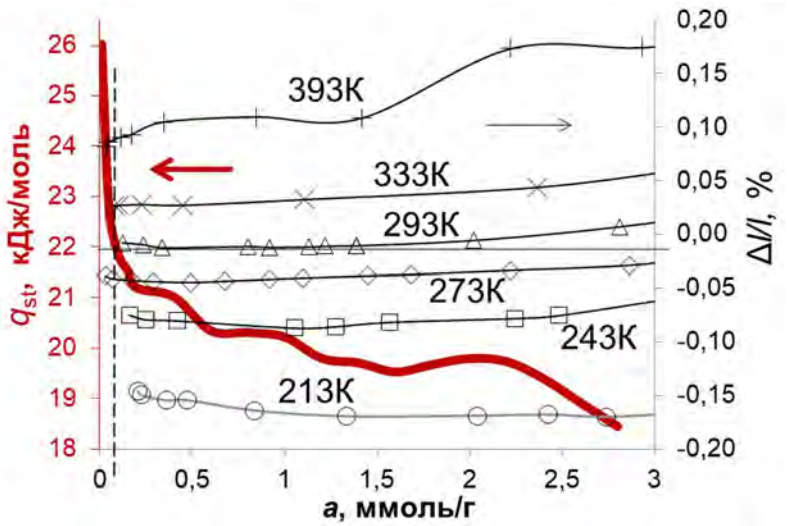


Рисунок 6.3 – Зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты метана на СКТ-3, рассчитанная по экспериментальным данным по (6.2) (красная линия), и адсорбционно-стимулированной деформации (черные линии – проведены для удобства восприятия, символы – эксперимент) СКТ-3 от адсорбции метана. Пунктиром отмечена область «деформационного скачка», ограниченная величиной адсорбции, равной 0,15 ммоль/г.

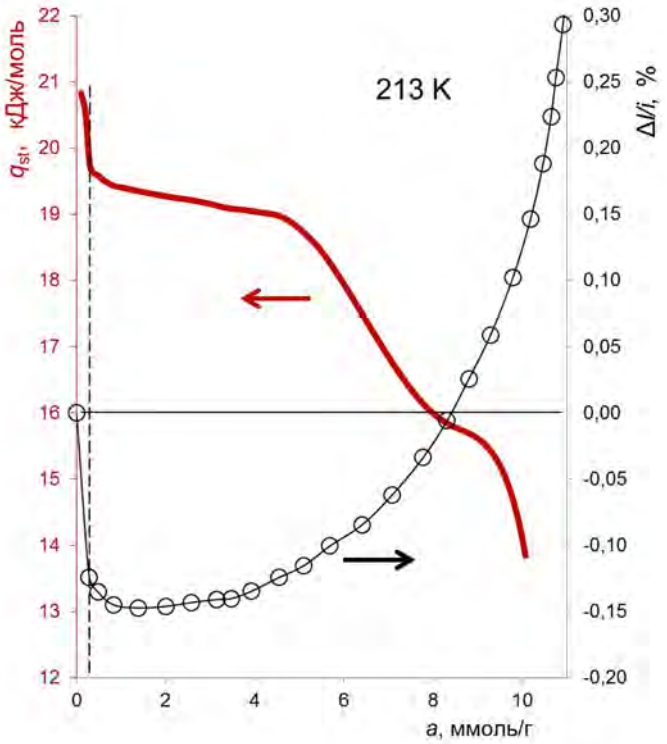


Рисунок 6.4 – Зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4, рассчитанной по 6.2 и адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента при температуре 213К [363]. Пунктиром отмечена область «деформационного скачка» при величине адсорбции 0,3 ммоль/г.

Как следует из рисунка 6.3, в интервале $0 < a \leq 0{,}15…0{,}2$ ммоль/г наблюдается сравнительно резкое снижение теплот адсорбции метана в СКТ-3: от 26 до 21 кДж/моль, в этом же интервале происходит скачок адсорбционно-стимулированной деформации, амплитуда и знак которой зависят от температуры. Изменения параметров q_{ST} и $\Delta l/l_0$, наблюдаемые на начальной стадии адсорбции обусловлены одними и теми же факторами, связанными с переходом исследуемой термодинамической системы от однокомпонентного состояния (микропористое твердое тело) к двухкомпонентной системе (микропористый адсорбент–адсорбат).

Как отмечалось в разделе 5.2, амплитуда и знак начальной скачкообразной деформации адсорбента определяются прежде всего состоянием твердого тела, а именно преимущественным направлением и амплитудой колебаний атомов графеноподобных углеродных слоев, а также интенсивностью ван-дер-ваальсовых взаимодействий молекул адсорбата со стенками микропор. Эффект адсорбционной деформации может быть увеличен за счет усиления взаимодействия адсорбируемых молекул с первичными центрами адсорбции, роль которых выполняют не только узкие поры, но и дефекты углеродных стенок, включая примесные атомы.

В отличие от цеолитов или металлорганических каркасных соединений, в структуру которых входят ионы или кластеры ионов металлов, участвующие в электростатическом взаимодействии с адсорбируемыми молекулами, в углеродных адсорбентах доля примесных ионов металлов невелика, а потому влияние электростатических взаимодействий адсорбат-адсорбент на адсорбцию CO_2 и сопровождающие ее эффекты не столь существенно. Более того, вклад электростатических взаимодействий между примесными ионами и молекулами метана, которые не обладают дипольными и квадрупольными моментами, в адсорбцию равен нулю. Таким образом, адсорбцию молекул CO_2 и CH_4 в углеродных адсорбентах определяет дисперсионное взаимодействие, а основными центрами адсорбции являются микропоры,

ширина которых близка к диаметру молекул адсорбата, а также дефекты структуры, включая гетероатомы и подвижные фрагменты углеродных структур, образующихся в процессе карбонизации и активации [279]. Характер изменения изостерических теплот адсорбции в процессе заполнения пористого пространства, как и проявление деформационных эффектов, зависит от распределения центров адсорбции по энергии взаимодействия, т. е. распределения пор по размерам и наличия дефектов в углеродном каркасе адсорбента. Согласно данным структурных исследований СКТ-3 отличается от Sorbonorit-4 большими размерами микропор, широким распределением пор по размерам и дефектностью углеродного каркаса, обусловленной, в том числе, включением гетероатомов. В результате, при достижении величины адсорбции метана в СКТ-3, соответствующей 1 молекуле на микропору, наблюдается падение теплоты адсорбции: Δq_{ST} = ~ 5,0 кДж/моль, которое превышает значение Δq_{ST} для Sorbonorit-4 – 1,3 кДж/моль. При этом деформационный отклик углеродного адсорбента на заполнение его микропор молекулами адсорбата также сопровождается поглощением энергии, что проявляется в снижении теплоты адсорбции [166], наблюдаемом при адсорбции метана в СКТ-3 и Sorbonorit-4, рисунки 6.3 и 6.4. Совпадение интервалов величин адсорбции, в которых происходят изменения $q_{st} = f(a)$ и $\Delta l/l_0 = f(a)$, дополнительно указывает на преимущественный вклад эндотермического процесса адсорбционной деформации в теплоту адсорбции.

Уменьшение теплоты адсорбции вследствие адсорбционно-стимулированной деформации экспериментально доказано при исследовании адсорбции метана в гибких металл-органических каркасных структурах Co(bdp) и Fe(bdp), где (bdp – 1,4-бензолди(4’-пирозол)) [379]. Калориметрические измерения количества тепла, выделяемого в процессе адсорбции метана в соединениях Co(bdp) и Fe(bdp), а также расчеты по экспериментальным изотермам адсорбции обнаружили уменьшение теплоты адсорбции на ~ 6 и 5 кДж/моль, соответственно, которое авторы объяснили

эндотермическим расширением каркаса соединений вследствие разрушения π-π связей между соседними бензольными кольцами лиганда на начальной стадии адсорбции.

Как следует из анализа рисунка 6.5, на котором представлены зависимости $q_{st} = f(a)$ и $\Delta l/l_0 = f(a)$ для Sorbonorit-4, полученные при температуре равной 213 К для всего диапазона измеренных давлений, при дальнейшем увеличении числа адсорбированных молекул метана адсорбционно-стимулированная деформация плавно меняется с ростом адсорбции без скачкообразных изменений. На этой стадии адсорбция определяется взаимодействием молекул метана с энергетически однородными центрами адсорбции, а также усиливающимся вкладом взаимодействий «адсорбат – адсорбат». Можно предположить, что уменьшение значений $q_{st} = f(a)$ обусловлено также затратами энергии на деформационные процессы – сжатие адсорбента. Увеличение скорости изменения $q_{st} = f(a)$, наблюдаемое в диапазоне от 5 до 8 ммоль/г, можно интерпретировать как усиление взаимодействий «адсорбат – адсорбат» и образование ассоциатов адсорбированных молекул. В диапазоне значений адсорбции от ~ 8 до 9 ммоль/г адсорбционная деформация Sorbonorit-4 приближается к нулю, а затем сжатие сменяется расширением. При этом характер изменения теплоты адсорбции можно объяснить перестройкой структуры растущих ассоциатов адсорбированных молекул в микропорах, приводящей к усилению отталкивания между ними и адсорбентом. Наблюдаемое снижение теплоты адсорбции метана на Sorbonorit-4 можно объяснить вкладом эндотермического эффекта, связанного с расширением адсорбента, также обусловленного силами отталкивания между адсорбентом и адсорбатом.

Схожий характер поведения изостерической теплоты адсорбции был обнаружен при моделировании адсорбции в микропоре углеродного адсорбента методом Монте-Карло [380]. Незначительное падение изостерической теплоты адсорбции в области средних заполнений микропор

объяснялось увеличением степени их заполнения при сохранении уровня энергии взаимодействия «адсорбент – адсорбат». С увеличением заполнения микропоры возрастает энергия взаимодействия «адсорбат – адсорбат», что приводит также к повышению теплоты адсорбции. Затем наблюдалось резкое падение теплоты адсорбции вследствие нарастания сил отталкивания между адсорбированными молекулами и адсорбентом.

Далее оценим вклады в теплоту адсорбции CH_4 и CO_2 в исследуемых углеродных адсорбентах, связанные с неидеальностью газовой фазы и неинертностью адсорбента. С этой целью проанализируем результаты расчета дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана и диоксида углерода в исследуемых углеродных адсорбентах в области высоких давлений и широком интервале температур с помощью (6.1) при следующих приближениях:

1. Деформацию углеродных адсорбентов считали изотропной (см. раздел 5.1.1). Для перехода от объемных к линейным величинам деформации использовали (5.1).

2. Интенсивность термической деформации адсорбента $(\partial v/\partial T)_a$ оценивали по результатам экспериментальных измерений, приведенных в разделе 3.3. В расчетах использовали значения усредненного ЛКТР (20–300 ºС).

3. Интенсивность изменения относительной линейной деформации в зависимости от адсорбции определяли дифференцированием аппроксимационных кривых экспериментальных изотерм деформации в координатах $\partial l/l_0 = f(a)$. При отсутствии экспериментальных данных значения адсорбции в области высоких давлений рассчитывались с помощью методик, описанных в Главе IV.

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции диоксида углерода и метана на микропористых углеродных адсорбентах рассчитана в интервале абсолютных давлений вплоть до 10 МПа и температур

от 213 К (CH_4) и 216,4 К (CO_2) до 393 К. Результаты расчетов теплот адсорбции диоксида углерода и метана в микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 представлены на рисунке 6.5. Погрешность определения теплот адсорбции не превышает 15 %.

Анализ зависимостей теплоты адсорбции CH_4 и CO_2 от величины адсорбции, рисунок 6.5, позволил выявить следующие закономерности.

– Теплота адсорбции обоих газов в Sorbonorit-4 изменяется с увеличением адсорбции, при этом скорость изменения зависит от величины адсорбции и температуры.

– Уменьшение изостерической теплоты адсорбции в начальной области заполнения, в среднем, до 10 молекул на микропору (a < 3 ммоль/г), обусловленное взаимодействием первых адсорбированных молекул диоксида углерода и метана с различными центрами адсорбции и эндотермическим процессом деформации, составляет ~ 3–4 кДж/моль и 5–6 кДж/моль, соответственно, и слабо зависит от температуры.

При достижении средних заполнений микропор скорость изменения теплоты адсорбции уменьшается вплоть до нуля в зависимости от температуры, что, вероятно, обусловлено усилением взаимодействия «адсорбат – адсорбат» и образованием ассоциатов адсорбированных молекул в поре [36]. Особенности взаимодействия молекул диоксида углерода и метана при образовании ассоциатов в микропорах, по-видимому, определяют характер зависимости $q_{st}(a)$: широкий максимум, вырождающийся при увеличении температуры, и плато, переходящее в слабое падение, соответственно.

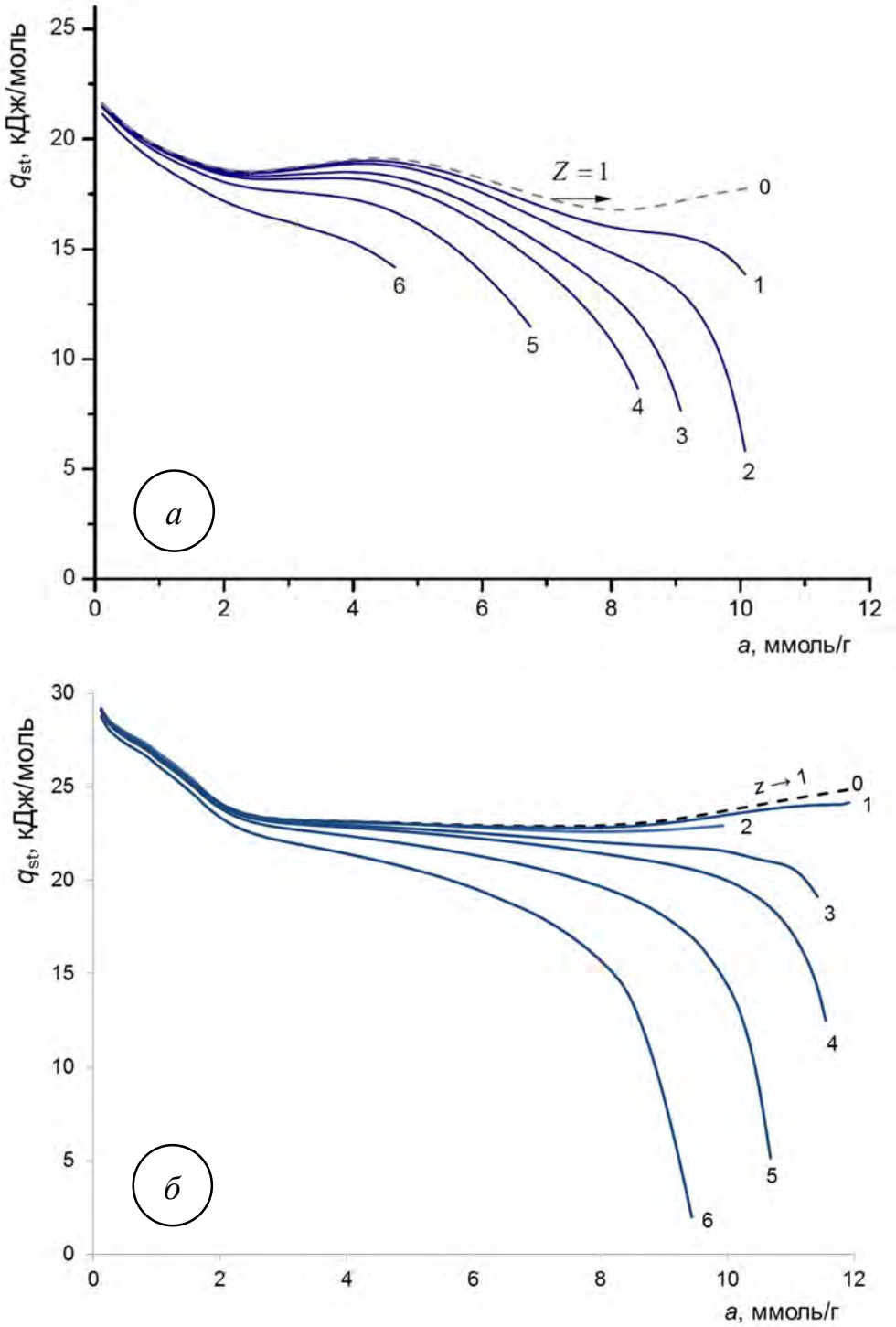


Рисунок 6.5 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана (*а*) и диоксида углерода (*б*) от величины адсорбции на микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 при температурах, К: 1 – 213/216,4 (CH_4/CO_2); 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 333; 6 – 393. Кривая 0 – изостерическая теплота адсорбции без учета поправок на неидеальность газовой фазы и неинертность адсорбента.

– В области высоких заполнений микропор наблюдается резкое падение теплот адсорбции в системах Sorbonorit-4– CO_2 и Sorbonorit-4– CH_4 при $T \geq 273$ К и $T \geq 213$ К, соответственно. Наблюдаемый эффект вызван нарастанием сил отталкивания при уменьшении среднего расстояния между молекулами адсорбата в процессе заполнения пор. Увеличение температуры приведет к усилению этого эффекта.

– Подъем зависимости $q_{st}(a)$, наблюдаемый в адсорбционной системе Sorbonorit-4-метан при температурах 213 и 243 К, можно объяснить преобладанием вклада от взаимодействия «адсорбат – адсорбат», что подтверждается результатами численного эксперимента, имитирующего адсорбцию в модельном углеродном адсорбенте методом Монте-Карло [381]. Отметим, что зависимость $q_{st}(a)$, рассчитанная без учета неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента по (6.2) также демонстрирует рост при достижении высоких степеней заполнения.

Результаты исследования позволили установить, что зависимости $q_{st}(a)$ для разных газов имеют схожий характер. Тем не менее, следует указать на отличия зависимости теплоты адсорбции диоксида углерода на адсорбентах, в пористой структуре которых присутствует заметная доля мезопор и переходных пор (от 2 до 3 нм): в области докритических температур наблюдается замедление падения кривой $q_{st}(a)$ и приближение к значению теплоты конденсации адсорбтив, рисунки 6.6 и 6.7.

Сравнение теплот адсорбции для МУА содержащих в пористой структуре преимущественно микропоры (Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4), микро- и мезопоры (СКТ-3), а также адсорбента с развитой переходной пористостью (АР-В), показали, что наличие значимого объема переходных пор приводит к торможению падения теплоты адсорбции в области высоких заполнений микропор, что определяется полимолекулярной адсорбцией в переходных порах. При этом наличие мезопор в анализируемом интервале адсорбций не оказывает заметного влияния на теплоту, рисунок 6.7.

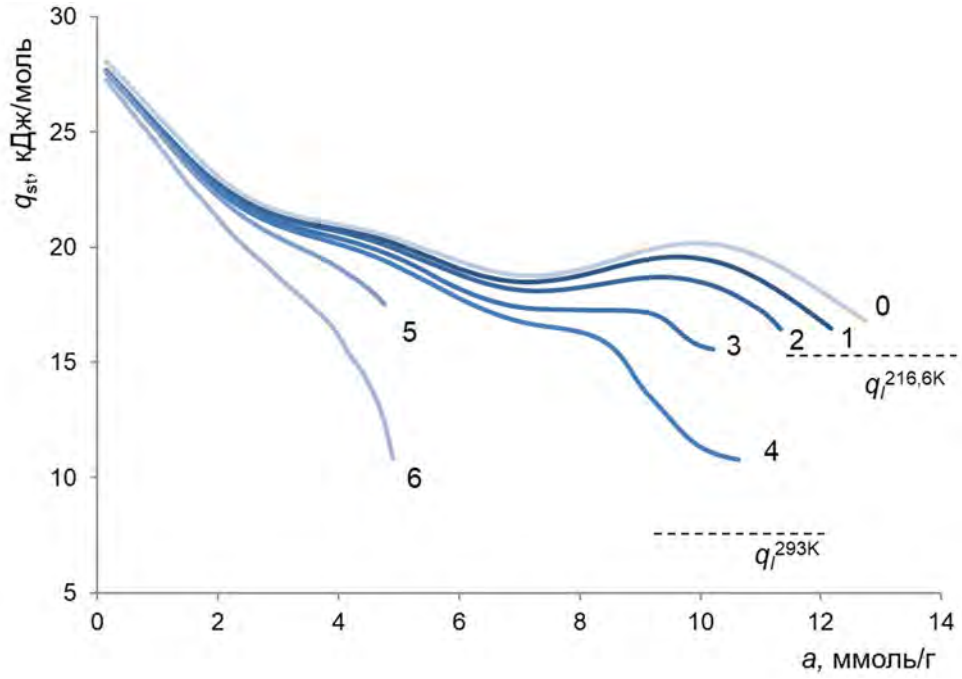


Рисунок 6.6 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции диоксида углерода от величины адсорбции на микропористом углеродном адсорбенте АР-В при температурах, К: 1 – 216,4; 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 333; 6 – 393. Кривая 0 – изостерическая теплота адсорбции без учета поправок на неидеальность газовой фазы и неинертность адсорбента. Штриховыми линиями отмечены значения теплоты конденсации диоксида углерода при соответствующей температуре q_l^T.

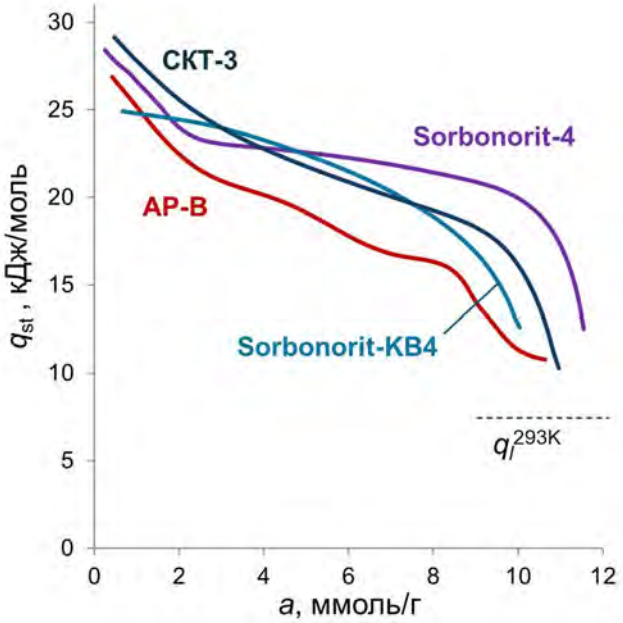


Рисунок 6.7 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции диоксида углерода на МУА при температуре 293 К. Пунктирной линией отмечены значения теплоты конденсации диоксида углерода при анализируемой температуре q_l^{293K}.

Таким образом, расчеты дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции с помощью (6.1), учитывающего неидеальность газовой фазы, неинертности адсорбента, а также крутизны изотермы адсорбции, выявили температурную зависимость функции $q_{st}(a)$, наиболее заметную в области высоких заполнений и давлений газовой фазы. Из сравнения кривых 1–6 с кривой 0 на рисунках 6.5 и 6.6 следует, что чем выше температура и давление, тем сильнее проявляется влияние эффектов неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента. Для оценки соответствующих вкладов от обоих эффектов в теплоту адсорбции были рассчитаны максимальные значения поправок для каждой температуры

$$\Delta_Z = \frac{q_{ST}^{Z\neq 1} - q_0}{q_0};\ \Delta_{\eta(a)} = \frac{q_{ST}^{\eta(a)\neq 0} - q_0}{q_0};\ \Delta_{\eta(T)} = \frac{q_{ST}^{\eta(T)\neq 0} - q_0}{q_0} \qquad (6.3)$$

где Δ_Z, $\Delta_{\eta(a)}$ и $\Delta_{\eta(T)}$ – поправки к дифференциальной теплоте адсорбции q_{st}, обусловленные сжимаемостью газовой фазы ($Z\neq1$), адсорбционно-стимулированной деформацией ($\Delta l/l_0(a)=\eta(a) \neq 0$) и термическим расширением ($\Delta l/l_0(T)=\eta(T) \neq 0$).

В таблицах 6.1 и 6.2 приведены максимальные величины поправок к дифференциальной теплоте адсорбции диоксида углерода и метана в исследованных углеродных адсорбентах при различных температурах. Из таблиц следует, что максимальный вклад в теплоту адсорбции диоксида углерода и метана, и, вероятно, других газов в углеродных адсорбентах вносит неидеальность газовой фазы: ~ –85% и –54% для диоксида углерода и метана, соответственно. Во всех адсорбционных системах поправки Δ_Z принимают отрицательное значение.

Таблица 6.1 – Величина максимального вклада в результирующую теплоту адсорбции диоксида углерода в углеродных адсорбентах до давлений, равных 5 МПа, в интервале температур от 216,4 до 393 K от эффектов неидеальности газовой фазы Δ_Z и неинертности адсорбента, проявляемых в виде температурного расширения, $\Delta_{\eta(T)}$, и адсорбционно-стимулированной деформации, $\Delta_{\eta(a)}$, а также суммарного деформационного эффекта, $\Delta_{\eta(a+T)}$.

T, K	Δq_{st}. %			
	Δ_Z, %	$\Delta_{\eta(T)}$, %	$\Delta_{\eta(a)}$, %	$\Delta_{\eta(a+T)}$, %
СКТ-3 – CO_2				
216,4	-4,35	0,02	-0,04	-0,02
243	-2,91	0,02	-0,04	-0,02
273	-20,02	0,42	-0,51	-0,09
293	-44,26	0,94	-1,99	-1,05
333	-52,19	1,74	-0,08	1,66
393	-23,32	1,04	-0,04	1,00
Sorbonorit-KB4 – CO_2				
216,4	-4,34	0,03	-0,08	-0,05
243	-10,99	0,09	-0,23	-0,14
273	-18,92	0,23	-0,25	-0,02
293	-39,77	0,52	-0,99	-0,47
333	-83,82	1,94	0,04	1,98
393	-22,79	1,09	0,12	1,21
Sorbonorit-4 – CO_2				
216,4	-2,92	0,02	-0,05	-0,03
243	-2,91	0,02	-0,02	0
273	-19,32	0,21	-0,67	-0,46
293	-42,65	0,74	-1,38	-0,64
333	-84,94	2,59	-0,19	2,40
393	-41,51	3,81	0,04	3,85
AP-B – CO_2				
216,4	-5,927	0,01	-0,035	-0,025
243	-12,38	0,03	-0,12	-0,09
273	-20,25	0,08	-0,2	-0,12
293	-41,12	0,24	-0,14	0,10
333	-9,29	0,25	-0,12	0,13
393	-24,98	1,68	0,04	1,72
CarbonXerogel – CO_2				
216,4	-0,143	0,0005	-0,0001	0,0004
243	-0,29	0,002	-0,005	-0,003
273	-2	0,02	-0,18	-0,16
293	-4,29	0,06	-0,29	-0,23
333	-7,93	0,15	-0,04	0,11
393	-13,95	0,53	0,11	0,64

Таблица 6.2 – Величина максимального вклада в теплоту адсорбции метана в углеродных адсорбентах в диапазоне давлений до 10 МПа и в интервале температур от 213 до 393 К от эффектов неидеальности газовой фазы Δ_Z и неинертности адсорбента, проявляемых в виде температурного расширения, $\Delta_{\eta(T)}$, и адсорбционно-стимулированной деформации, $\Delta_{\eta(a)}$, а также суммарного деформационного эффекта, $\Delta_{\eta(a+T)}$.

T, К	Δq_{st}, %			
	Δ_Z, %	$\Delta_{\eta(T)}$, %	$\Delta_{\eta(a)}$, %	$\Delta_{\eta(a+T)}$, %
СКТ-3 – CH_4				
213	-12,11	0,27	-0,86	-0,59
243	-38,51	1,65	-5,69	-4,04
273	-28,98	2,29	-4,23	-1,94
293	-21,13	1,74	-1,67	0,07
333	-13,42	1,89	-0,001	1,89
393	-4,68	1,95	-0,001	1,95
Sorbonorit-KB4 – CH_4				
213	-21,23	0,65	-1,19	-0,54
243	-46,65	2,09	-5,36	-3,27
273	-29,11	2,44	-2,5	-0,06
293	-21,25	2,15	-1,75	0,41
333	13,94	2,6	-0,02	2,58
393	-4,92	2,82	-0,01	2,82
Sorbonorit-4 – CH_4				
213	-14,18	0,34	-0,71	-0,37
243	-54,08	2,82	-5,89	-3,07
273	-36,31	3,09	-3,74	-0,66
293	-27,87	3,02	-2,07	0,95
333	-11,82	1,52	-1,19	0,34
393	-4,64	1,94	-0,43	1,52
AP-B – CH_4				
213	-38,15	0,98	-3,00	-2,02
243	-69,00	3,51	-8,51	-5,00
273	-42,02	3,85	-5,92	-2,07
293	-29,56	3,71	-2,21	1,50
333	-14,44	2,93	-1,44	1,49
393	-4,69	2,15	-0,54	1,60
CarbonXerogel – CH_4				
213	-11,75	0,11	-0,39	-0,28
243	-38,36	0,76	-2,71	-1,95
273	-44,98	1,24	-3,77	-2,54
293	-32,59	1,2	-2,27	-1,07
333	-15,43	0,74	-1,26	-0,52
393	-7,55	1,35	-0,6	0,76

Поправки на температурное расширение углеродного адсорбента $\Delta_{\eta(T)}$ всегда положительны. Значения поправок на адсорбционно-стимулированную деформацию $\Delta_{\eta(a)}$ принимают как положительные, так и отрицательные значения. При этом в соответствии с (6.1), слагаемые, связанные с температурной и адсорбционной деформациями, могут иметь разные знаки, т. к. рост температуры вызывает расширение адсорбента, а адсорбция может привести как к сжатию, так и расширению образца. Следовательно, в определенной области давлений (и величин адсорбции) деформационные эффекты, связанные с температурным расширением и адсорбционно-стимулированным сжатием, компенсируют друг друга. В результате, как следует из таблиц 6.1 и 6.2, суммарная поправка от деформационных эффектов $\Delta_{\eta(a+T)}$ к теплоте адсорбции меньше вклада от каждого из слагаемых.

В заключение анализа дифференциальных мольных теплот адсорбции метана и диоксида углерода следует отметить, что существование температурной зависимости изостерических теплот адсорбции в области высоких давлений имеет важное прикладное значение, т. к. открывает возможность создания новых тепловых машин с гетерогенным рабочим телом (газ – пар – жидкость – адсорбент). Такие системы являются энергетически выгодными, поскольку теплота адсорбции может существенно превышать теплоту конденсации.

Отдельно следует рассмотреть теплоту адсорбции водорода. Как отмечалось в главе IV при исследовании адсорбционно-стимулированной деформации для метана при температурах в среднем на 250 С выше критической температуры адсорбционно-стимулированная деформация должна иметь минимальную зависимость от давления, что может свидетельствовать об изменении механизма физической адсорбции в указанной области. Адсорбция водорода при температуре окружающей среды попадает под этот критерий (температуры выше критической более чем на 250 С). Также в главе III было показано, что адсорбция водорода в изобарно-

изотермических условиях пропорциональна удельной поверхности, определенной по методу БЭТ, а также объему микропор, который в свою очередь вносит наиболее значимый вклад в удельную поверхность. Что может также свидетельствовать об изменении механизма адсорбции.

В большинстве материалов энергия связи водорода с адсорбентом составляет 4–7 кДж/моль [382]. В ряде работ анализируется потенциальная возможность использования активных углей в качестве адсорбентов водорода [383–385]. Для оценки эффективности активных углей, см. раздел 4.1.2, проведены измерения адсорбции водорода в интервале температур 303–368 K и давлений вплоть до 20 МПа, что позволило построить изостеры и рассчитать дифференциальную мольную теплоту адсорбции водорода по (6.2). Результаты расчетов значений $q_{st}(a)$ для серии углеродных адсорбентов представлены на рисунке 6.8.

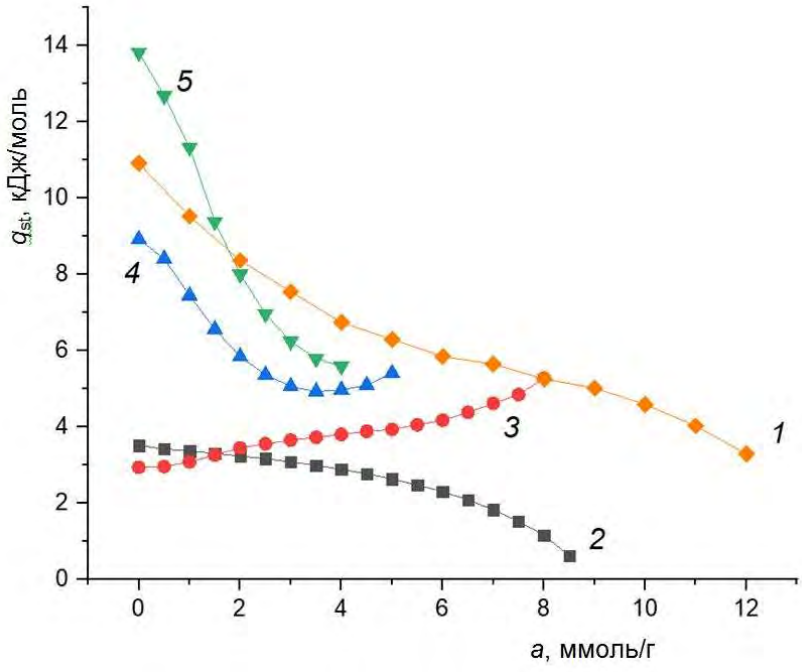


Рисунок 6.8 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции водорода на адсорбентах: 1 – ACS; 2 – ФАС-2008; 3 – ФАС-3; 4 – АУК; 5 – ПАУ-700, при температуре 303 K.

Очевидны различия в характере зависимостей $q_{st}(a)$, рассчитанных для активных углей, произведенных из разных видов полимерного сырья (ACS,

ФАС-2008, ФАС-3, и ПАУ-700) и карбида кремния (АУК). Теплоты адсорбции водорода на адсорбентах ФАС-2008 и ФАС-3, полученных из одного вида сырья − фурфурола, при малых и средних заполнениях микропор близки к значению ~ 3 кДж/моль. Однако рост адсорбции водорода в ФАС-2008 с порами шириной ~1,7 нм и, соответственно, малой стандартной характеристической энергией адсорбции 14 кДж/моль, приводит к плавному падению теплоты адсорбции, что указывает на достаточно однородную поверхность адсорбента. В области высоких давлений средняя плотность адсорбата в микропорах ФАС-2008 близка к плотности газовой фазы. В отличие от ФАС-2008, теплота адсорбции водорода в ФАС-3 увеличивается с адсорбцией от 3 до 5 кДж/моль, что указывает на усиление взаимодействия (притяжения) между молекулами адсорбированного водорода по мере заполнения микропор. Согласно результатам анализа процессов адсорбции в модельном монопористом углеродном адсорбенте [247], среднее количество молекул водорода в единичной микропоре адсорбента ФАС-3 при величине адсорбции, равной 8 ммоль/г, составляет ~ 8 молекул на микропору. Вероятно, уже в этой области заполнений микропор начинают проявляться эффекты кооперативных взаимодействий молекул водорода.

Адсорбция водорода в АУК и ПАУ-700 характеризуется достаточно высокими значениями начальной дифференциальной изостерической теплоты адсорбции, составляющими 9 и 14 кДж/моль, соответственно. Высокая начальная теплота адсорбции водорода в адсорбенте ПАУ-700, по-видимому, обусловлена взаимодействием первых адсорбированных молекул водорода с высокоэнергетическими центрами, т. е. узкими микропорами, дефектами углеродного каркаса, возникающими в процессе образования микропористой структуры при термическом разложении поливинилиденхлорида. Однако возрастание адсорбции водорода до величин ~ 4–5 ммоль/г в АУК и ПАУ-700 сопровождается резким падением теплоты адсорбции водорода до 5–5,5

кДж/моль, т. е. до уровня значений q_{st}, достигаемого, например, при адсорбции в ФАС-3 при a = 8 ммоль/г.

Отметим плавное падение теплоты адсорбции водорода в углеродном адсорбенте ACS: при изменении величины адсорбции от 2 до 12 ммоль/г значение $q_{st}(a)$ уменьшается от 11 до 4 кДж/моль. Такое поведение функции $q_{st}(a)$ может быть обусловлено широким распределением пор по размерам в ACS, что отличает его от других исследованных активных углей.

Дифференциальная мольная изостерическая энтропия адсорбции

Энтропия адсорбционной системы «адсорбент-адсорбат» S_{ad}, является важной термодинамической функцией состояния системы, позволяющей получить информацию об изменениях структуры адсорбата в порах адсорбента, обусловленных взаимодействиями адсорбированных молекул с поверхностью микропор и между собой в молекулярных ассоциатах. Согласно определению [21], изостерическая энтропия адсорбции S_{ad} рассчитывается из данных по дифференциальной мольной изостерической теплоте адсорбции:

$$S_{ad} = S_g - \frac{q_{st}}{T} \ , \qquad (6.3)$$

где S_g – энтропия равновесной газовой фазы.

На рисунке 6.9 представлены зависимости дифференциальной мольной энтропии адсорбции метана и диоксида углерода на микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 от величины адсорбции при различных температурах, отсчитанной от уровня энтропии газовой фазы.

Учет неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента при расчетах q_{st} (6.1) приводит к появлению температурной зависимости энтропии адсорбции: энтропия системы при одинаковой величине адсорбции увеличивается с ростом температуры. Увеличение степени заполнения микропор приводит к усилению температурной зависимости S_{ad}.

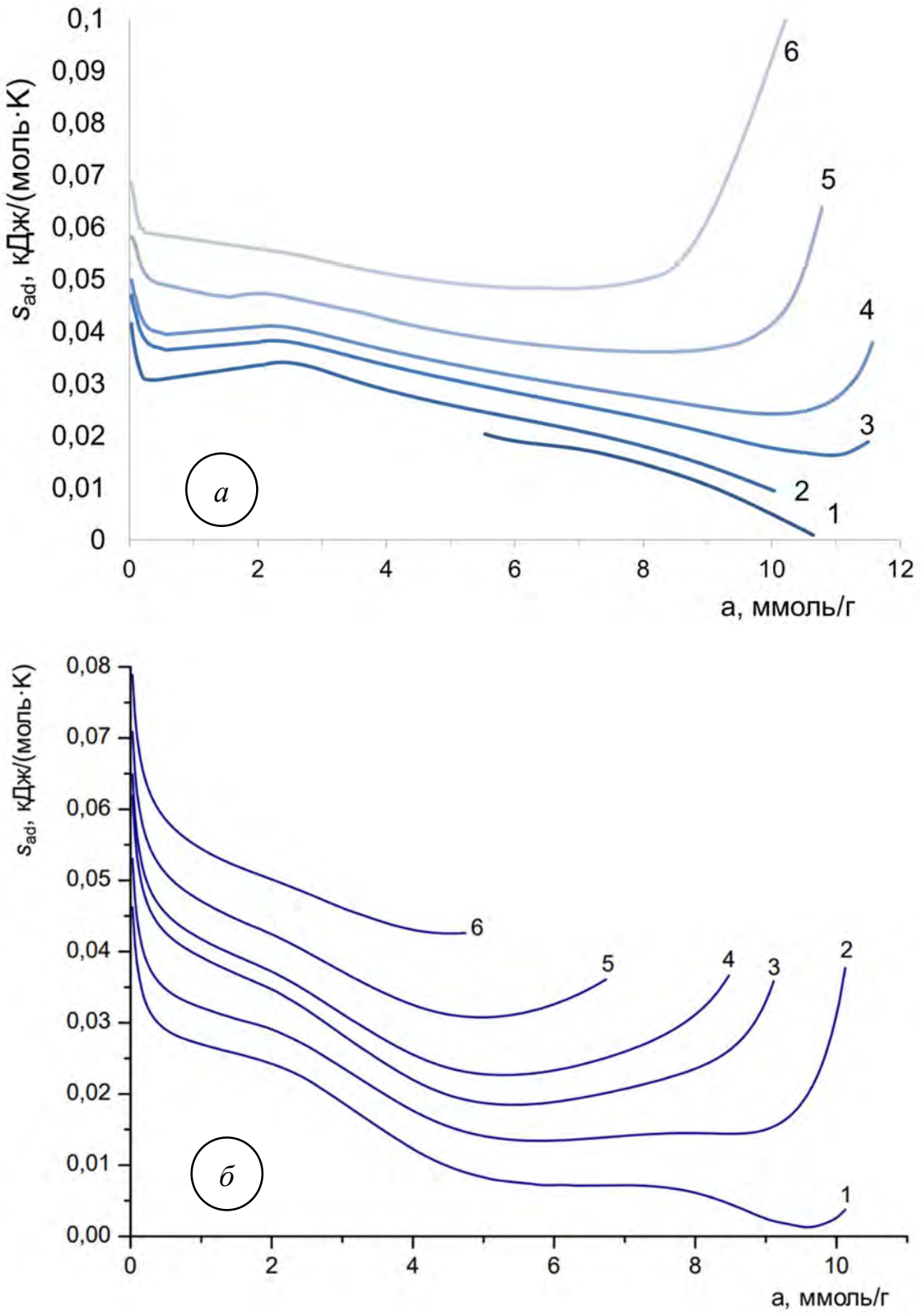


Рисунок 6.9 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической энтропии адсорбции диоксида углерода (*а*) и метана (*б*) от величины адсорбции на микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 при температурах, К: 1 – 213 (CH_4) / 216,4 (CO_2); 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 333; 6 – 393.

Как следует из рисунка 6.9, в области малых и средних заполнений микропор энтропия адсорбционных систем «диоксид углерода/метан – Sorbonorit-4», отсчитанная от уровня энтропии газа, снижается с ростом адсорбции. В начальной области заполнения микропор при $a < 0{,}5$ ммоль/г наблюдается наиболее резкое снижение энтропии адсорбции, что обусловлено переходом подвижных молекул диоксида углерода и метана из хаотичного газообразного состояния в фиксированное адсорбированное. Такой переход сопровождается уменьшением молекулярной подвижности адсорбтива в результате взаимодействия с высокоэнергетическими центрами адсорбции (узкими порами, дефектами углеродного каркаса). Таким образом, анализ зависимостей дифференциальной молярной энтропии от адсорбции $S_{ad} = f(a)$ позволяет качественно сравнивать адсорбенты по количеству центров адсорбции с различной энергией взаимодействия [386], например, при исследовании влияния ионов металлов на селективную адсорбцию различных веществ на металлорганических каркасных структурах. С другой стороны, начальное падение энтропии адсорбционной системы связано с деформационным скачком нанопористого материала, раздел 5.1.2, сопровождающим переход адсорбционной системы от однокомпонентной системы «адсорбент в условиях вакуума» к двухкомпонентной системе «адсорбент – адсорбат».

Дальнейший рост адсорбции сопровождается замедлением падения энтропии. Наиболее резкое изменение характера зависимости $S_{ad}(a)$ наблюдается в интервале величин адсорбции диоксида углерода от 0,5 до 2 ммоль, рисунок 6.9 (*а*). При высоких температурах энтропия адсорбции диоксида углерода плавно уменьшается, но при достижении определенной величины адсорбции наблюдается увеличение значения S_{ad}. Повышение температуры приводит к смещению точки перегиба функции S_{ad} в область меньших величин адсорбции. При низких температурах эксперимента, близких к температуре тройной точки диоксида углерода, небольшое

увеличение энтропии наблюдается в области величин адсорбции a = 2–3 ммоль/г, за которым следует падение S_{ad}.

Исследования адсорбции метана проводились в сверхкритической области, однако начальное падение энтропии также наблюдается при близких термодинамических параметрах (a, p, T), а падение энтропии замедляется с уменьшением температуры. Подобное поведение функции S_{ad} может указывать на близость свойств свободной фазы адсорбтива при температурах, близких к точке кипения (для диоксида углерода – к температуре тройной точки), и адсорбата в начальной области заполнений.

Последующее изменение скорости падения функции S_{ad} в процессе адсорбции обусловлено образованием ассоциатов адсорбированных молекул в поре за счет усиления вклада от взаимодействий «адсорбат – адсорбат». Рост энтропии в области высоких заполнений микропор, наблюдаемый во всем температурном интервале, можно объяснить перестройкой структуры молекулярных ассоциатов в результате усиления сил отталкивания [21].

Подобный ход зависимости дифференциальной мольной энтропии, как функции адсорбции $S_{ad}=f(a)$, характерен для всех исследованных термодинамических систем «адсорбтив – МУА». Сравнение зависимостей $S_{ad}=f(a)$ для различных МУА при адсорбции диоксида углерода и температуре 293 K представлено на рисунке 6.10.

Как следует из рисунка 6.10 энтропия адсорбции диоксида углерода на различных МУА в среднем проявляет схожий характер зависимости. Начальное падение энтропии имеет более выраженный вид для адсорбентов с более узкими порами (Sorbonorit-4 и СКТ-3). Наличие широких микропор в структуре адсорбента наоборот приводит к снижению интенсивности падения энтропии. Для адсорбентов Sorbonorit-4 и Sorbonorit-KB4 наблюдается сравнительно выраженный минимум на зависимости $S_{ad}=f(a)$ в области средних заполнений, в то время как на зависимостях СКТ-3 и АР-В в области средних заполнений наблюдается плато со слабовыраженными колебаниями

энтропии. Различия в характере зависимостей могут быть связаны с наличием повышенного количества интеркалированных примесных атомов в структуре АР-В и СКТ-3, а также наличием развитой мезопористой структуры, что в общем случае приводит к снижению высокоэнергетических адсорбционных центров в структуре адсорбента, и, соответственно, адсорбции молекул на более однородных энергетических центрах в области средних заполнений.

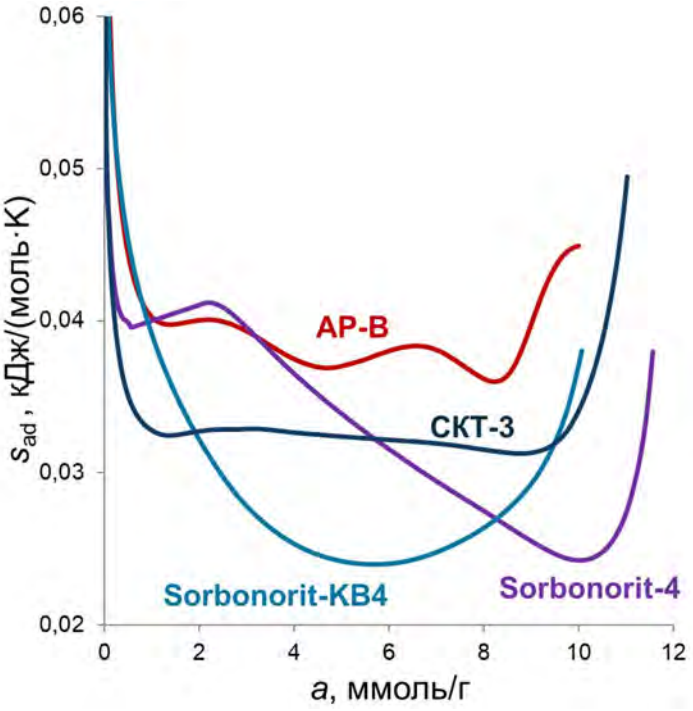


Рисунок 6.10 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической энтропии МУА (Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4, АР-В и СКТ-3) от адсорбции диоксида углерода при температуре 293 К.

Определение температурной зависимости энтропии адсорбции по (6.1) для систем с адсорбентами, содержащими значительный объем мезопор подтверждает выводы о влиянии вклада поверхности мезопор, а также переходных пор. Примером такой системы является диоксид углерода, адсорбированный в АР-В, объем мезо- и переходных пор в котором составляет 42% от общего объема пористого пространства. Для таких адсорбционных систем характерно наличие плато в области средних заполнений, а также замедление роста энтропии в области максимальных величин адсорбции, рисунок 6.11.

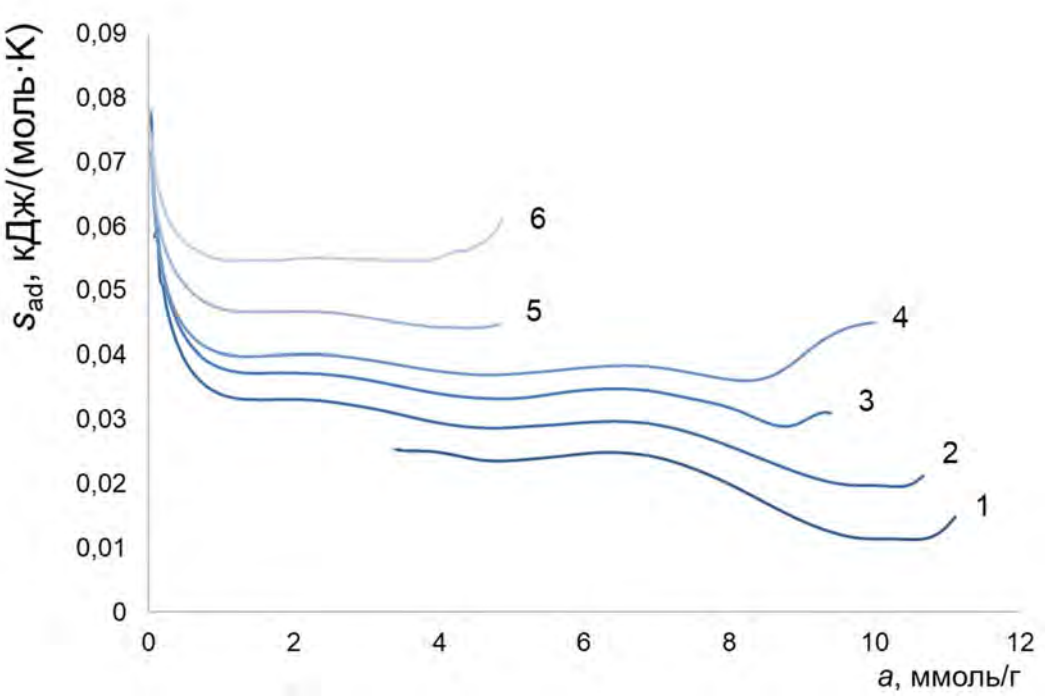


Рисунок 6.11 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической энтропии адсорбции диоксида углерода от величины адсорбции на микропористом углеродном адсорбенте АР-В при температурах, К: 1 –216,6; 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 333; 6 – 393.

Очевидно, что наблюдаемые отличия в характере зависимостей $S_{ad}=f(a)$ для адсорбентов с различной долей микро- и мезопор обусловлены различиями между состоянием адсорбированных молекул в микропорах в виде ассоциатов и в поверхностном слое на поверхности мезопор, сосуществующем с газовой фазой.

Дифференциальная мольная изостерическая энтальпия адсорбции

Энтальпия является термодинамической функцией состояния адсорбционной системы, определяющая количество энергии системы, которое потенциально можно перевести в теплоту, то есть теплосодержание системы. Дифференциальную мольную изостерическую энтальпию адсорбции определяли по (6.4), следующей из определения теплоты адсорбции (6.2):

$$H_{ad} = h_g - q_{st} \qquad (6.4)$$

На рисунке 6.12, на примере МУА Sorbonorit-4, представлены результаты расчета дифференциальной мольной энтропии адсорбции метана и диоксида углерода на микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4, отсчитанной от уровня энтропии газовой фазы, как функции величины адсорбции при различных температурах. Следует отметить, что для всех исследованных систем характер зависимостей энтальпии адсорбции имели схожий характер зависимости.

В соответствии с (6.4) отрицательные значения энтальпии H_{ad} газов на микропористом адсорбенте Sorbonorit-4 обусловлены уровнем отсчета от стандартного состояния газовой фазы — h_g. Как и зависимость изостерической теплоты адсорбции, график $H_{ad} = f(a)$, представленный на рисунке 6.12, отражает особенности, характерные для адсорбции в микропорах углеродных адсорбентов. Увеличение энтальпии H_{ad} в области малых величин адсорбции связано с заполнением высокоэнергетических адсорбционных центров (дефекты углеродного каркаса, узкие поры) молекулами адсорбата. Преобладающий вклад от взаимодействий «адсорбат – адсорбат» в образующихся молекулярных ассоциатах в микропорах отвечает за снижение интенсивности роста энтальпии H_{ad} в области средних заполнений микропор. Интенсивный рост энтальпии адсорбционной системы в области высоких заполнений (максимальных величин адсорбции) обусловлен изменением структуры молекулярных ассоциатов вследствие нарастания сил отталкивания, а также деформацией адсорбента.

Соотношение вкладов от взаимодействий «адсорбат – адсорбат» и «адсорбат – адсорбент» в процесс адсорбции зависит от температуры, что подтверждается зависимостями $H_{ad} = f(T)$ для различных значений величин адсорбции, рисунок 6.13.

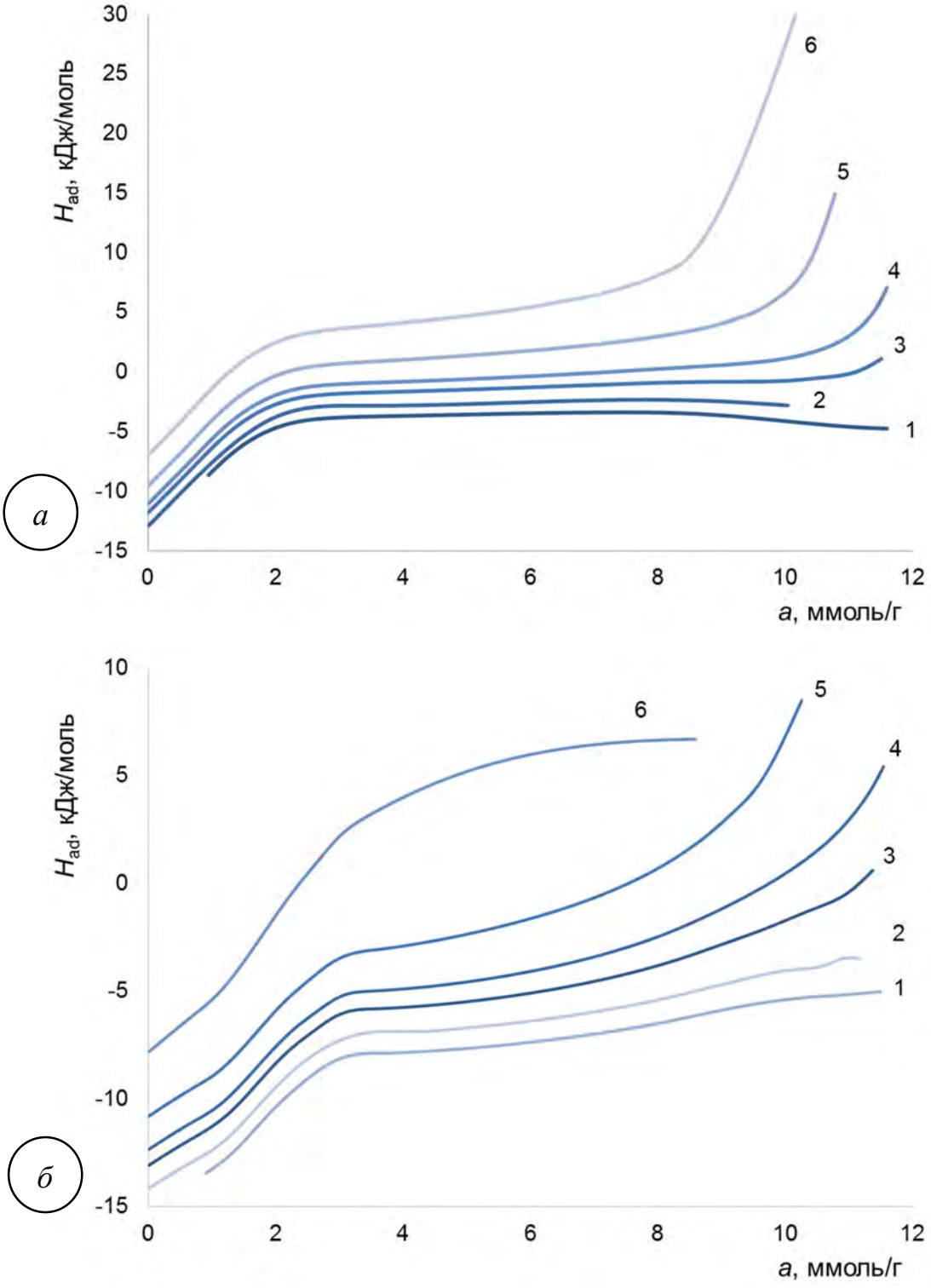


Рисунок 6.12 – Зависимость дифференциальной мольной энтальпии адсорбционной системы «газ – микропористый углеродный адсорбент Sorbonorit-4» от величины адсорбции диоксида углерода (*а*) и метана (*б*) при температурах, К: 1 – 213 (для CH_4) / 216,4 (для CO_2); 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 333; 6 – 393.

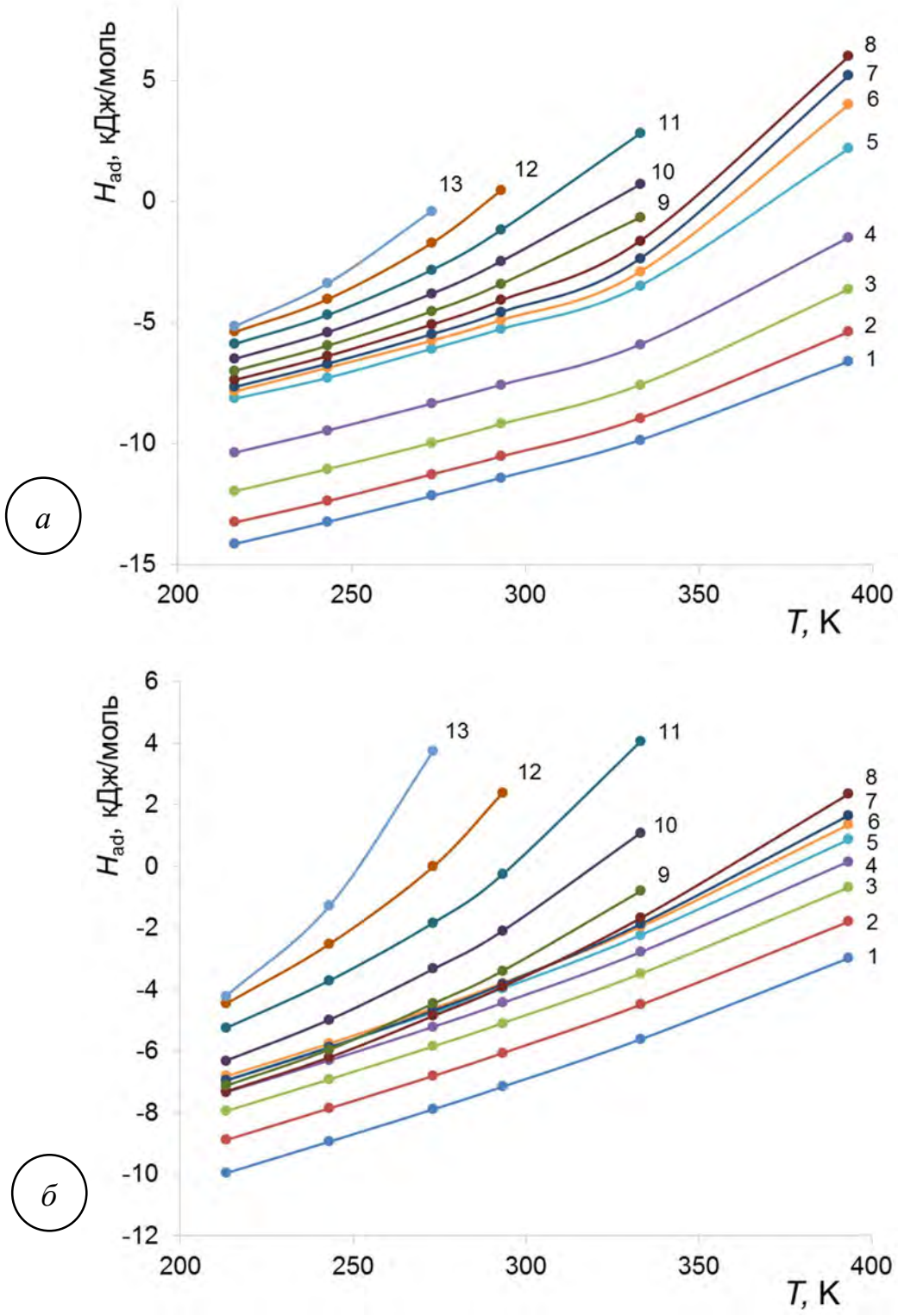


Рисунок 6.13 – Температурные зависимости дифференциальной мольной изостерической энтальпии адсорбции диоксида углерода (*а*) и метана (*б*) в микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 при величинах адсорбции *a*, ммоль/г: 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,8; 5 – 1; 6 – 1,5; 7 – 2; 8 – 3; 9 – 5; 10 – 6; 11 – 7; 12 – 8; 13 – 9. Символы – экспериментальные данные. Линии – проведены для удобства восприятия.

Как следует из рисунка 6.13, при малых величинах адсорбции энтальпия системы практически линейно растет с повышением температуры, так как изостерическая теплота адсорбции слабо зависит от температуры, тогда как энтальпия газовой фазы является линейной функцией от температуры (6.5).

$$h_{\mathrm{g}} = h_0 + \int C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{g}} \mathrm{d}T\,, \tag{6.5}$$

где h_0 – константа интегрирования, C_{p} – изобарная теплоемкость.

С увеличением адсорбции характер зависимости $H_{\mathrm{ad}} = f(T)_a$ меняется, скорость увеличения энтальпии возрастает, что объясняется проявлением температурной зависимости теплоты адсорбции, связанной с влиянием неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента.

Зависимости термодинамической функции состояния адсорбционных систем H_{ad} от величин a и T, полученные с использованием экспериментальных данных по адсорбции метана в Sorbonorit-4, согласуются с результатами численных экспериментов, имитирующих адсорбцию метана в микропористом адсорбенте с помощью метода Monte Carlo [387]. Согласно полученным данным [387], рост энтальпии при заполнениях микропор, близких к насыщению, обусловлен силами отталкивания, возникающими между вводимой в пору молекулой адсорбата и ранее адсорбированными молекулами, и адсорбентом. Показано, что усиление межмолекулярных сил отталкивания приводит к перестройке молекулярных ассоциатов.

Дифференциальная мольная изостерическая теплоемкость адсорбции

Одной из важнейших термодинамических характеристик систем «адсорбент – адсорбат» является их дифференциальная мольная изостерическая теплоемкость. В отличие от удельной теплоемкости объемной фазы, теплоемкость адсорбционной фазы системы зависит не только от давления и температуры, но и от величины адсорбции. Поэтому полное термодинамическое описание адсорбционной системы предполагает анализ

поведения дифференциальной мольной изостерической теплоемкости адсорбционной системы C_a.

В общем случае для определения теплоёмкости адсорбционной системы используется уравнение Кирхгоффа, полученное путем дифференцирования по температуре уравнения (6.4):

$$C_a = \left(\frac{\partial H_l}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial h_g}{\partial T}\right)_a - \left(\frac{\partial q_{st}}{\partial T}\right)_a . \qquad (6.6)$$

Из (6.6), в частности, следует, что при малых давлениях, идеальной газовой фазе и невысоких температурах, можно считать, что: $q_{st} \neq f(T)$, поэтому справедливо приближение: $(\partial q_{st}/\partial T)_a \approx 0$ и $(\partial h_g/\partial T)_a = C_p^g$, и в результате изостерическая теплоемкость адсорбционной системы приблизительно равна изобарной теплоемкости газовой фазы.

На рисунке 6.14, на примере МУА Sorbonorit-4 представлены результаты расчета дифференциальной мольной изостерической теплоемкости адсорбционных систем «диоксид углерода – Sorbonorit-4» (*а*) и «метан – Sorbonorit-4» (*б*) по (6.6).

В области малых величин адсорбции (заполнений микропор) изостерическая теплоемкость исследованных адсорбционных систем плавно увеличивается с ростом температуры, что согласуется с выводом из (6.6) о близости значений молярной теплоемкости адсорбционной системы и изобарной теплоемкости газовой фазы. С увеличением адсорбции рост функции $C_a(T)$ заметно ускоряется. Похожие зависимости наблюдались ранее и для других адсорбционных систем, например, в работах [46, 234].

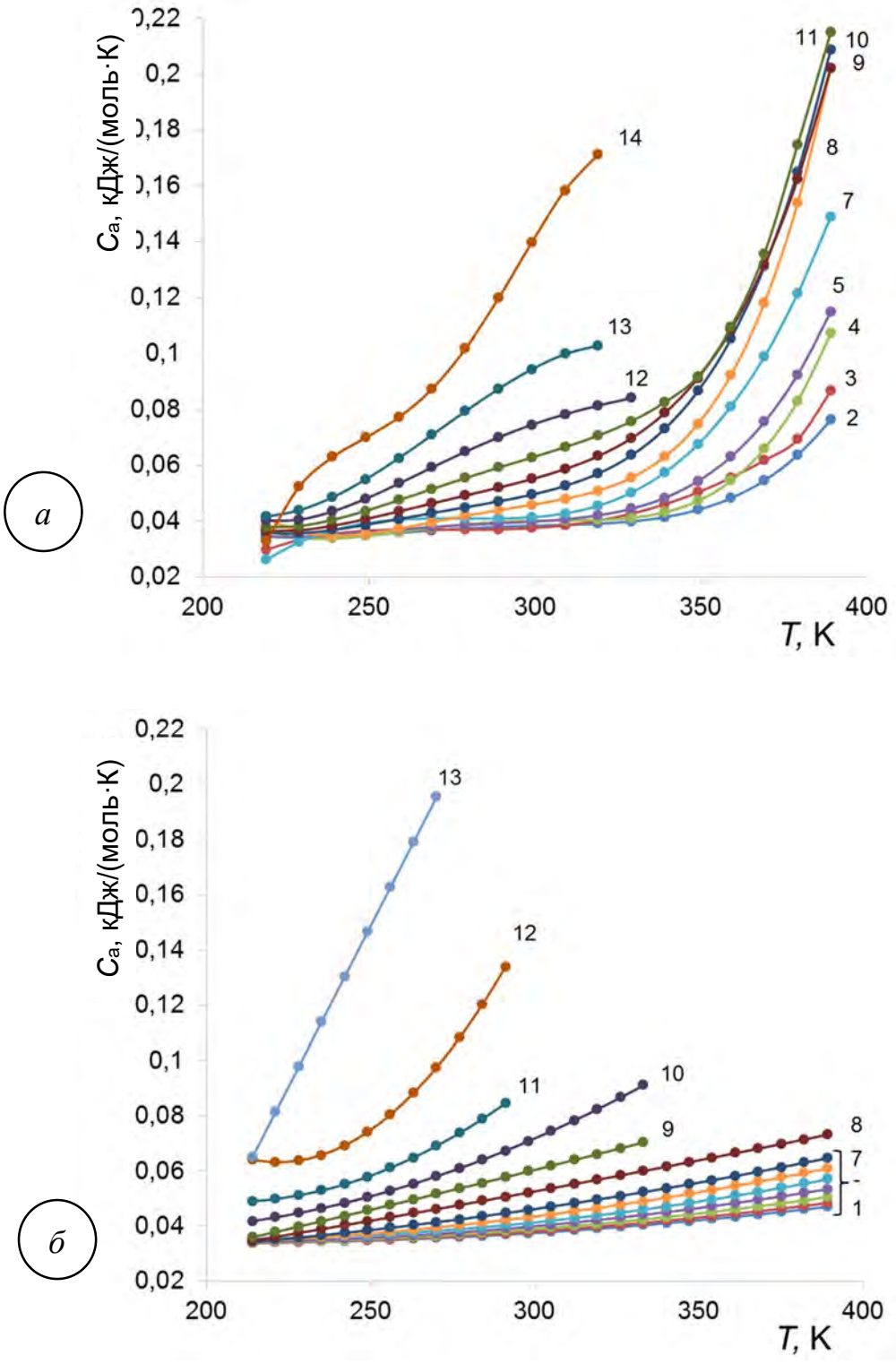


Рисунок 6.14 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоемкости адсорбции диоксида углерода (*а*) и метана (*б*) от температуры на микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 при величинах адсорбции *a*, ммоль/г: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0; 6 – 2,5; 7 – 3,0; 8 – 4,0; 9 – 5,0; 10 – 6,0; 11 – 7,0; 12 – 8,0; 13 – 9,0; 14 – 10,0. Символы – расчет по экспериментальным данным. Линии – проведены для удобства восприятия.

Как было показано для ряда адсорбционных систем «газ – микропористый адсорбент» [21], в области высоких температур на кривых теплоемкости $C_a(T)$ появляются локальные максимумы, при чем с ростом адсорбции они смещаются в область более низких температур. Следовательно, можно ожидать появления максимумов $C_a(T)$ и для исследуемых адсорбционных систем при температурах и давлениях, которых не удалось достигнуть в эксперименте. Тем не менее, тенденция в характере зависимости $C_a(T)$ для исследуемых систем, наблюдаемая на рисунке 6.14, характерна для всех исследованных адсорбционных систем и согласуется с данными, описанными в литературе: при увеличении величины адсорбции максимум теплоемкости (в нашем случае, участок роста функции $C_a(T)$) становится более выраженным и смещается в область низких температур.

Появление максимумов на кривых изостерической теплоемкости адсорбционных систем при высоких концентрациях молекул в порах характерно для микропористых адсорбентов независимо от их природы. Рассмотрим подробнее причины появления максимумов на кривых $C_a(T)$ для системы «адсорбат – микропористый адсорбент».

Рост изостерической теплоемкости с температурой при высоких заполнениях микропор не может быть обусловлен наложением свойств равновесной газовой фазы, поскольку кривые теплоемкости газовой фазы и адсорбционной системы заметно расходятся. В общем случае изостерическая теплоемкость адсорбционной системы характеризует как микропористый адсорбент, так и адсорбат. Сам по себе микропористый адсорбент Sorbonorit-4, по всей видимости, не может быть причиной экстремального поведения изостерической теплоемкости, поскольку его кристаллическая структура при адсорбции остается практически неизменной. Это подтверждается, в частности, обратимостью изотерм адсорбции, см. главу IV. Основной причиной, вызывающей появление максимумов на кривых изостерической

теплоемкости, вероятно, являются отличные от объемных свойства диспергированного вещества в микропорах адсорбентов.

Максимум теплоемкости адсорбционной системы газ(пар) – микропористое твердое тело объясняется переходом адсорбированных молекул из связанного состояния (минимум потенциальной энергии притяжения, соответствующий локализованной адсорбции на центрах адсорбции) к молекулярным ассоциатам, характеризующимся более высокой кинетической энергией. Этот вывод согласуется с результатами численного эксперимента для метана, адсорбированного в микропористых активированных углях [81].

6.2 Описание тепловых эффектов при заправке и выдаче природного газа из систем адсорбционного хранения

Важным аспектом на этапе широкого применения адсорбционных систем хранения газов является возможность использования существующей инфраструктуры. Например, развитие технологии АПГ может опираться на использование уже имеющейся газозаправочной инфраструктуры КПГ высокого давления (19,6 МПа). В то же время точность моделирования процессов заправки/выдачи газа позволит не только разработать системы, в которых адсорбент будет меньше подвержен разрушающему деформационному воздействию, но и нивелировать тепловые эффекты, обеспечив максимум эффективности работы таких систем.

Как было показано выше, уравнение (6.1) для теплоты адсорбции наиболее полно учитывает реальные параметры адсорбционной системы, включая неинертность адсорбента и сжимаемость газовой фазы. В связи с чем, с использованием подходов математического моделирования была проведена оценка термодинамических параметров заправки и выдачи газа из адсорберов, заполненных адсорбентом СКТ-3 в широком интервале давлений вплоть до 19,6 МПа, с различными расходами от 5 до 5000 л/мин, для систем АПГ с

естественной конвекцией (NC), и с принудительным терморегулированием (TM) [376].

На рисунке 6.15 представлены зависимости разности ΔT_q (абсолютная погрешность) определения конечной температуры адсорбента от давления заправки, полученной из расчета разницы q_{st} определенной с учетом и без учета влияния деформации адсорбента.

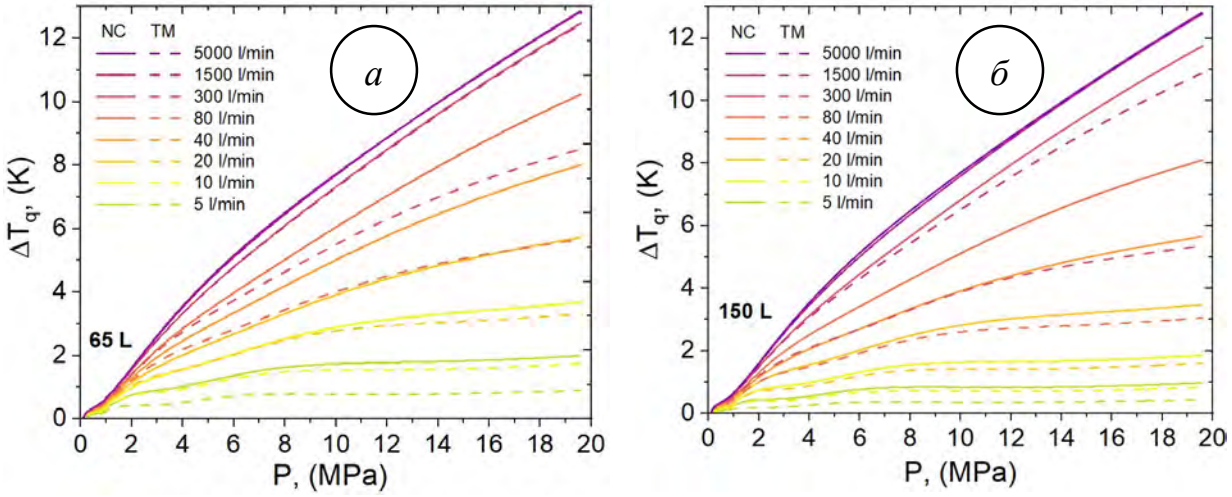


Рисунок 6.15 – Разница (абсолютная погрешность) определения температуры МУА СКТ-3 в конце заправки системы хранения объемом 65 (*а*) и 150 (*б*) л без терморегулирования (сплошные линии) и с терморегулированием (пунктирные линии).

Зависимости на рисунке 6.15 демонстрируют существенный рост погрешности определения температуры адсорбента, с увеличением давления и скорости заправки. Наибольшая погрешность ΔT_q достигает 13К при расходе 5000 л/мин для режима NC и давления заправки 19,6 МПа. При этом следует отметить, что погрешность практически не зависит от объема системы хранения, если она работает в режиме естественной конвекции NC. Наличие системы терморегулирования, в целом, приводит к снижению абсолютной погрешности на величину до 4 К по сравнению с режимом NC. Для расходов заправки от 10 до 100 л/мин наблюдается заметное снижение величины погрешности ΔT_q, которая не превышает 5-6 К в интервале давлений заправки до 10 МПа. Таким образом, отсутствие учета деформации адсорбента может

привести к существенным расхождениям при определении реальных термодинамических параметров полноразмерных АПГ систем, работающих при высоких давлениях.

В свою очередь, использование (6.1) позволяет с высокой точностью определить температуры разогрева системы хранения в процессе заправки [375]. На рисунке 6.16 представлены зависимости средней температуры адсорбента внутри АПГ аккумулятора объемом 65 (*а*) и 150 (*б*) литров при различных расходах заправки и охлаждении в условиях естественной конвекции и с учетом принудительного жидкостного терморегулирования.

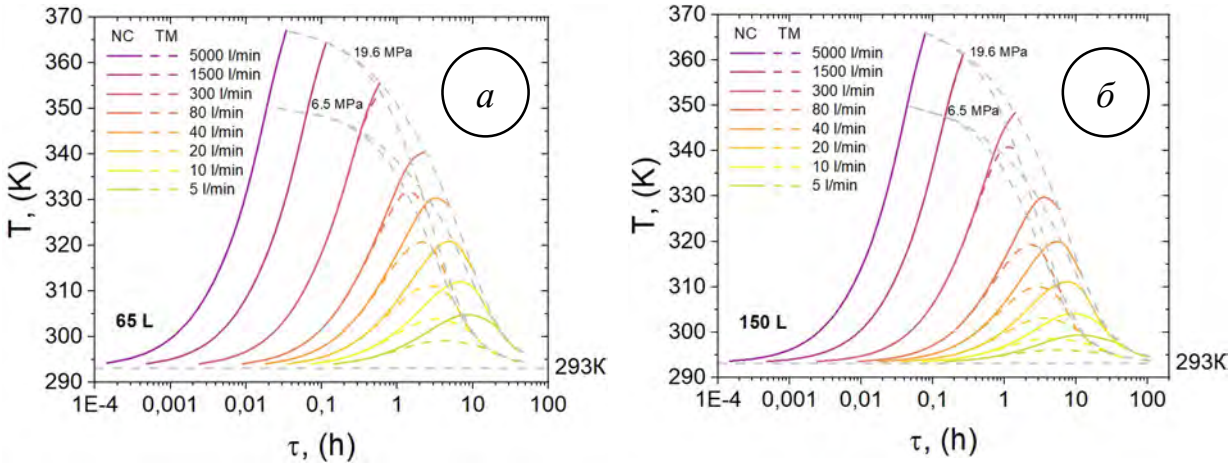


Рисунок 6.16 – Средняя температура адсорбента в процессе заправки АПГ системы хранения объемом 65 л (*а*) и 150 (*б*) л с расходами 5-5000 л/мин при теплообмене в условиях естественной конвекции (сплошные линии) и с учетом принудительного терморегулирования (цветные пунктирные линии). Серые пунктирные линии ограничивают давления заправки для различных систем терморегулирования.

Как следует из рисунка 6.16 даже при сравнительно невысоких скоростях заправки около 300 л/мин система хранения разогревается на 50 K. Зависимости демонстрируют наибольшую эффективность системы терморегулирования в области низких скоростей заправки 5-80 л/мин и высоких давлений, что является следствием повышения времени взаимодействия охлаждающей жидкости с термостатируемым объектом, а также роста эффективности теплообмена в газовой фазе с увеличением давления. При расходах заправки свыше 300 л/мин, рост средней температуры

адсорбента внутри системы АПГ практически не зависит от условий охлаждения. Также из рисунка 6.16 следует, что максимальная эффективность системы терморегулирования адсорбера (по разнице максимальной температуры адсорбента) при постоянном расходе газа, подаваемого в систему с заправочной станции, достигается при большем объеме АПГ резервуара и повышенных давлениях (например, при сравнении кривых $T(\tau)$ для АПГ 65 и 150 л соответственно и расходах менее 300 л/мин). То есть при наличии ТМ и в условиях одинаковой производительности компрессора, выгоднее заправлять системы большего объема.

Анализ зависимости средней температуры адсорбента в конце заправки от продолжительности заправки позволяет получить практически применимые диаграммы для оценки эффективности ТМ и времени заправки. На рисунке 6.17 приведены диаграммы, демонстрирующие разницу средней температуры адсорбента ΔT_{fin}, достигаемую за счет использования принудительного охлаждения (ТМ) для систем объемом 65 л (*а*) и 150 (*б*) л в зависимости от времени заправки (различных расходов) до давлений 19,6 и 6,5 МПа.

$$\Delta T_{fin} = T_{fin}^{NC} - T_{fin}^{TM}, \tag{6.7}$$

где T_{fin}^{NC} – средняя температура адсорбента в конце заправки системы без терморегулирования (NC), K; T_{fin}^{TM} – средняя температура адсорбента в конце заправки системы с терморегулированием (ТМ), K.

Из рисунка 6.17 следует, что для АПГ аккумуляторов вне зависимости от объема система терморегулирования (ТМ) наиболее эффективна в интервалах расходов заправки от 10 до 300 л/мин (заштрихованная область) с пиком эффективности в районе 6 часов. В этих условиях максимальное снижение средней температуры адсорбента достигает 18-19К для аккумуляторов с объемом 65 и 150 л при давлении заправки 19,6 МПа, а при 6,5 МПа – 14-15 К. Со снижением расхода менее 10 л/мин разница между

температурой адсорбента в АПГ системе с принудительным теплообменом (ТМ) и без него фактически (NC) исчезает из-за увеличения времени заправки.

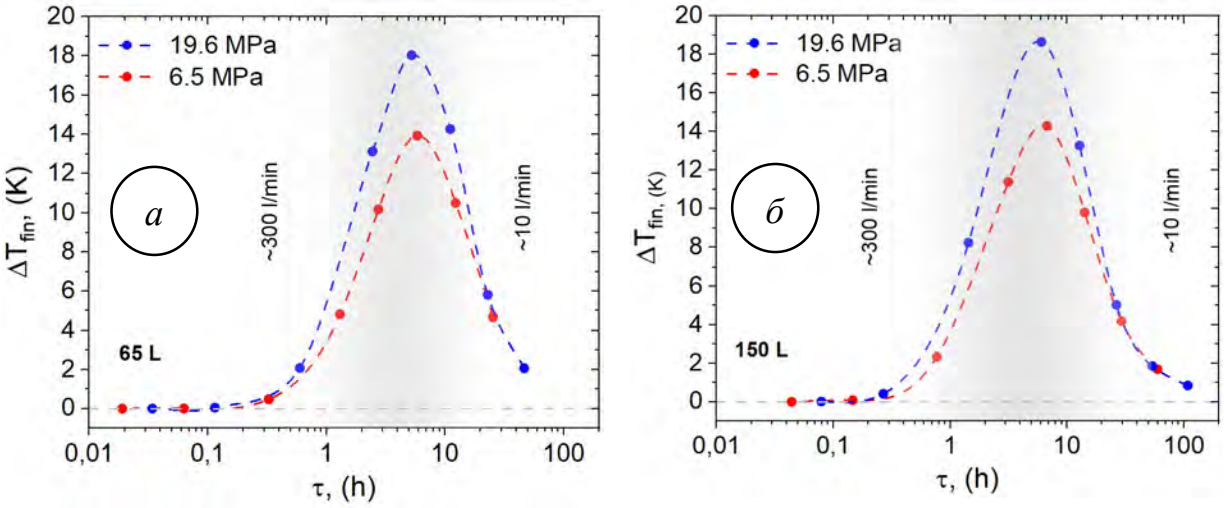


Рисунок 6.17 – Зависимость разницы средней температуры адсорбента в АПГ объемом 65 л (*а*) и 150 (*б*) л от времени заправки $\Delta T(\tau)$, достигаемой за счет использования принудительного охлаждения (ТМ) до давлений 19,6 и 6,5 МПа при различных расходах (временах заправки).

Тепловые эффекты в АПГ системах проявляют более выраженные эффекты по сравнению с КПГ из-за выделения теплоты адсорбции. В этом смысле стабилизация термодинамических характеристик АПГ системы после заправки занимает большее время и требует детального анализа, особенно для системы без предварительного терморегулирования. Результаты расчета процесса стабилизации *P*,*T*-параметров для различных конечных давлений заправки представлены на рисунке 6.18.

Из рисунка 6.18 следует, что скорость охлаждения и, соответственно, снижения давления в АПГ в значительной мере зависят от объема системы – для большего объема АПГ время стабилизации в среднем в 1,5 раза больше. В условиях естественной конвекции скорость охлаждения адсорбента в АПГ объемом 65 изменяется в интервале от 16 до 4 К/ч (за первые 3 часа) а при простое более 10 часов скорость охлаждения не превышает 2 К/ч. Для системы объемом 150 л эти показатели соответствуют от 11 до 3 К/ч (за первые 2 часа) и не более 2 К/ч (при простое более 10 часов).

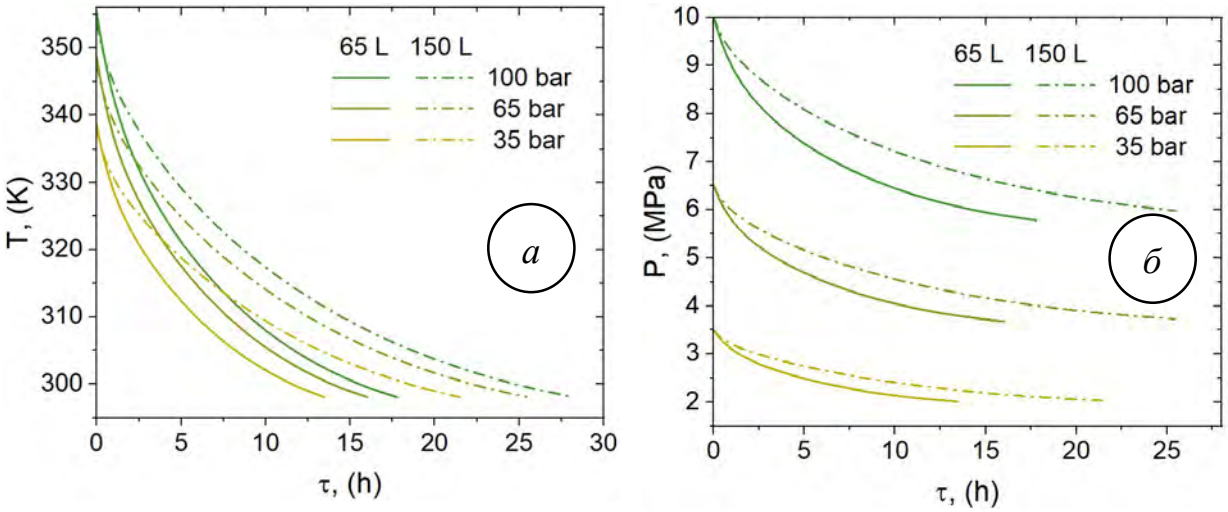


Рисунок 6.18 – Средняя температура адсорбента (*а*) и давление в системе хранения (*б*) АПГ 65 и 150 л в процессе стабилизации термодинамических параметров АПГ (простоя) после заправки до давления 3,5, 6,5 и 10 МПа.

Данные результаты важны для оценки начального состояния системы перед эксплуатацией автомобиля, что актуально для сменных режимов «выдачи-заправки», например, «день-ночь».

Опираясь на результаты, рисунок 6.18, был проанализирован процесс выдачи газа из АПГ для режимов NC и TM. При этом температура охлаждающей жидкости для режима TM принималась равной температуре антифриза в контуре охлаждения двигателя автомобиля (около 90ºС). Расход газа был принят равным 100 л/мин, что соответствует эксплуатации легкового автомобиля B-класса. По результатам расчетов были получены зависимости активной емкости V_a АПГ аккумуляторов (запаса хода автомобиля M) от времени термодинамической стабилизации после заправки, рисунок 6.19.

Наличие системы жидкостного нагрева АПГ системы приводит к независимости V_a (V_a^{TM}) от времени термостабилизации, что положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках системы. Однако, в случае работы АПГ в режиме естественной конвекции, наблюдается сильное падение активной емкости V_a^{NC} с течением времени простоя, поэтому такие системы целесообразно эксплуатировать сразу после заправки. Данный эффект

обусловлен эндотермическими эффектами, возникающими в процессе выдачи газа, которые приводят к снижению температуры адсорбента относительно окружающей среды и росту объема неизвлекаемого газа.

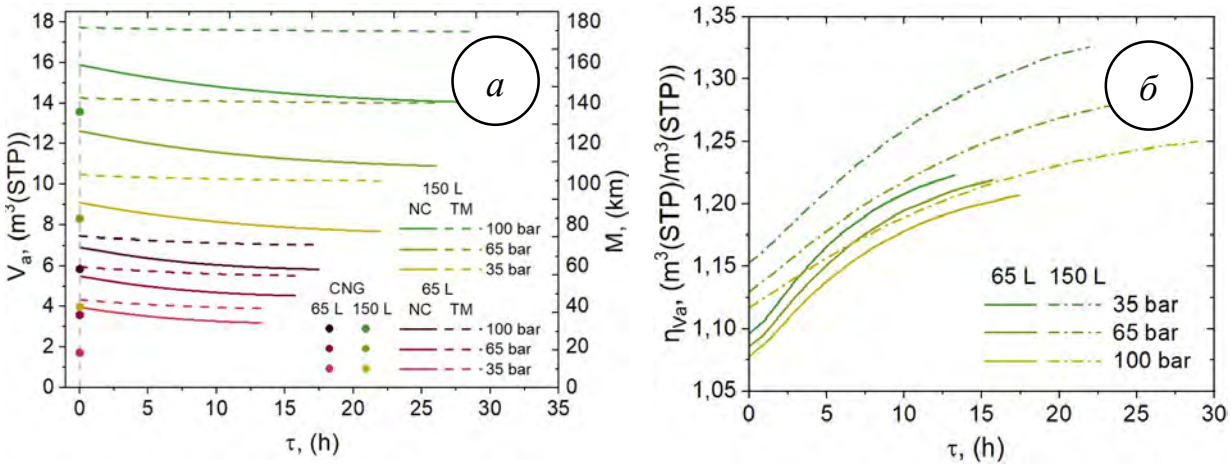


Рисунок 6.19 – (*а*) Зависимости активной емкости V_a АПГ аккумуляторов и запаса хода автомобиля M от времени термодинамической стабилизации АПГ объемом 65 и 150 л после заправки до давлений 3,5, 6,5 и 10 МПа. (*б*) Относительный прирост активной емкости АПГ аккумуляторов η_{V_a}, как отношение V_a^{TM} к V_a^{NC} в зависимости от времени простоя после заправки до давлений 3,5, 6,5 и 10 МПа.

Результаты анализа термодинамики процесса заправки и выдачи газа из систем хранения на примере АПГ системы «метан – СКТ-3» показали, что заправка без терморегулирования приводит к существенному занижению объема запасаемого газа, при этом с увеличением скорости заправки этот эффект усиливается. Ввиду чего, при разработке процессов заправки адсорберов для хранения газа необходимо искать оптимальную скорость, которая может позволить сократить время заправки. В предложенном примере для заправки адсорберов АПГ эта скорость составляет около 300 л/мин.

Влияние деформации адсорбента проявляется в виде механических и термических эффектов. В рассматриваемом примере при зарядке полноразмерной системы АПГ с адсорбером объёмом 65 или 150 л суммарные колебания объёма углеродного адсорбента, полностью заполняющего сосуд, могут достигать величины 1,2 или 2,8 л соответственно. Однако помимо выраженных механических эффектов, деформация проявляет существенные

тепловые эффекты, которые могут оказывать существенное влияние на работу адсорберов. Так, показано, что вне зависимости от объема системы хранения учет деформации адсорбента дает поправку в рассматриваемых условиях в среднем на 13K при естественной конвекции, что при суммарном разогреве до 70K составляет около 18%. Таким образом переход к высоким давлениям хранения, а также высокоскоростным заправкам требует обязательного учета деформации адсорбента.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально показано, что микропористые углеродные адсорбенты в интервале температур 230–290 К претерпевают структурную перестройку, аналогичную фазовому переходу второго рода. Особенности этих трансформаций обусловлены иерархической структурой углеродных адсорбентов, которую условно можно представить как совокупность единичных микропористых зон, включающих графеноподобные слои, образующие нанокристаллиты с микропорами, и окруженных фазой аморфного углерода. При этом перестройка структуры достигается не одновременно по всему объему, а постепенно через деформацию отдельных нанокристаллитов, вызывая их расширение на микроуровне, что создает межфазовые напряжения, которые вследствие распределения нанокристаллитов по размерам, включая различия за счет расстояний между углеродными слоями, и наличия аморфной фазы, приводят к постепенному расширению и к развороту ЕМЗ на макроуровне. Благодаря росту подвижности и перестройке взаимосвязей может возникать переорганизация нанокристаллитов и аморфной фазы, ведущая к изменению степени упорядоченности. Предложен подход к описанию коэффициентов термического расширения углеродных адсорбентов в вакууме, и выявлена зависимость термического коэффициента линейного расширения микропористого адсорбента от средней эффективной ширины микропор. Впервые показано, что в области температур выше 310 К коэффициент термического расширения углеродных адсорбентов линейно возрастает с увеличением ширины микропор.

2. Исследования адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в широком интервале давлений и температур, охватывающих области до- и сверхкритического состояния адсорбата вплоть до $300+T_{\text{cr}}$, обнаружили, что переход в область сверхкритического состояния адсорбата не влияет на форму изотерм и изостер адсорбции в области заполнения микропор,

что является проявлением особого нанодиспергированного состояния адсорбата в микропорах. Расчет количества молекул, адсорбированных в отдельной микропоре углеродного адсорбента, показал, что в микропорах исследуемых адсорбентов при насыщении в пределе может разместиться до 90 молекул адсорбата, что недостаточно для образования макроскопической фазы и, соответственно, проявлений фазовых переходов в адсорбате. Соотношение ширины микропоры и размера молекулы будет определять структуру адсорбата. Ассоциированные в микропорах молекулы могут образовывать один слой (при соотношении 1,2…1,4), который наблюдается равноудаленным от стенок микропор, и в два слоя (при соотношении более 1,7), расположенных вблизи противоположных стенок микропор. В отличие от газов, линейные и ароматические молекулы углеводородов за счет большего числа степеней свободы образуют более сложные структуры ассоциата, с объемным заполнением микропоры.

3. На основе теории объемного заполнения микропор и представления об образовании пористой структуры углеродных адсорбентов предложены модель микропористой структуры углеродного адсорбента, способ описания адсорбционных равновесий газов и паров в модельных адсорбционных системах в до- и сверхкритической области состояния адсорбтива, а также способ соотнесения свойств модельных систем с параметрами реальных адсорбентов. Предложенный метод расчета позволяет прогнозировать оптимальные параметры пористой структуры углеродных адсорбентов при проектировании адсорбционных процессов аккумулирования газов, работающих в заданных термодинамических условиях, а также определить предельные теоретические характеристики адсорбционной системы аккумулирования. Разработанная модель при наличии базы данных с пористой структурой промышленных образцов позволяет осуществить сравнение нескольких кандидатов и выбор подходящего адсорбента под процесс в условиях жестких временных ограничений.

4. Разработана методика и впервые выполнен комплекс дилатометрических измерений адсорбционно-стимулированной деформации ряда микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов в интервале температур от 213 до 393 K и абсолютных давлений до 100 бар. Подтверждены свойства обратимости и изотропности адсорбционно-стимулированной деформации для гранулированных углеродных адсорбентов разного генезиса. Показано, что в общем случае, деформация адсорбента имеет немонотонную знакопеременную зависимость от температуры. Смена знака деформации для всех исследованных систем, наблюдается при температуре реверсии $T_R \approx 310\pm20$ K, которая для одного адсорбента сдвигается в область более высоких температур при адсорбции молекул имеющих большую энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия с графеноподобными стенками микропор. Знак адсорбционной деформации на начальной стадии заполнения пор определяется, в первую очередь, реакцией стенок микропор в углеродных нанокристаллитах и обусловлен конкуренцией между сдвиговыми деформациями каркаса и изменением межатомных расстояний.

5. Показано, что иерархическая структура адсорбента: наличие единичных микропористых зон содержащих нанокристаллиты, заключенных в аморфную фазу, приводит к возникновению начальных деформационных стресс-эффектов при адсорбции первых молекул за счет возникновения сдвиговых (шарнирных) деформаций скручивания ЕМЗ, приводящих к непропорциональному усилению эффекта деформации, возникающей в микропоре. Амплитуда деформационного стресс-эффекта для всех исследованных систем обратно пропорциональна температуре: $(\Delta l/l)_{1m} \sim B_{1m}/T$, а угловой коэффициент B_{1m} зависимости $(\Delta l/l)_{1m} = f(1/T)$ увеличивается с увеличением средней ширины щелевидной микропоры МУА, а также величины ЛКТР. Для отдельно взятого адсорбента амплитуда деформационного стресс-эффекта возрастает для адсорбатов с более сильным

ван-дер-ваальсовым взаимодействием со стенками микропор углеродных адсорбентов.

6. На основе подхода к описанию об адсорбционно-стимулированной деформации нанопористых адсорбентов с использованием математического аппарата теории объемного заполнения микропор развит метод оценки и прогнозирования эффектов адсорбционно-стимулированной деформации нанопористых углеродных адсорбентов при адсорбции метана и диоксида углерода в условиях до- и сверхкритического состояния адсорбтива. Полученные полуэмпирические зависимости позволили впервые создать прогнозную модель деформации микропористых углеродных микропористых адсорбентов, стимулированной адсорбцией метана и диоксида углерода, для которой в качестве исходных данных требуются стандартные параметры пористой структуры адсорбента, определенные по изотерме стандартного пара азота при 77 K.

7. Определены зависимости термодинамических функций исследованных адсорбционных систем от величины адсорбции метана и диоксида углерода. Для исследованных адсорбционных систем характерны температурные зависимости термодинамических функций адсорбции, что обусловлено неидеальностью газовой фазы и неинертностью адсорбента. Вклад указанных факторов в изменение теплоты адсорбции может достигать 80 %. Впервые показано, что стресс-эффект деформации адсорбента отражается на интенсивном падении теплоты адсорбции в области малых заполнений. Вклады термической и адсорбционной деформации разнонаправлены. Если вклад термической деформации состоит в увеличении теплоты адсорбции и наиболее заметен в области высоких температур, достигая 5%, то эффект адсорбционно-стимулированной деформации приводит к снижению теплоты адсорбции на величину до 10%, при этом он существенен при температурах, близких к температурам фазовых переходов в МУА.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lakherwal D.* Adsorption of heavy metals: a review //International journal of environmental research and development. – 2014. – V. 4. – №. 1. – P. 41-48.

2. *Boon J., Martínez I., Rojas S., et al.* Adsorption-enhanced reactions design, engineering and optimization // Frontiers in Chemical Engineering. – 2024. – V. 6. – P. 1396814.

3. *Nugraha M. W., Kim S., Roddick F., et al*. A review of the recent advancements in adsorption technology for removing antibiotics from hospital wastewater //Journal of Water Process Engineering. – 2025. – V. 70. – P. 106960.

4. *Ogden J., Jaffe A. M., Scheitrum D., McDonald Z., Miller M.* Natural gas as a bridge to hydrogen transportation fuel: Insights from the literature //Energy Policy. – 2018. – V. 115. – P. 317-329.

5. *Abdullah N. N., Anwar G.* An Empirical Analysis of Natural Gas as an Alternative Fuel for Internal Transportation // International Journal of English Literature and Social Sciences. – 2021. – V. 6. – №. 1.

6. Bolzonella D., Battista F., Cavinato C., et al., Biohythane production from food wastes // Biohydrogen. – Elsevier, 2019. – P. 347-368.

7. *Цивадзе А. Ю., Аксютин О. Е., Ишков А. Г. и др.* Адсорбционные системы аккумулирования метана на основе углеродных пористых структур // Успехи химии. – 2018. – Т. 87, № 10. – С. 950–983.

8. *Boateng E., Chen A.* Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage // Materials Today Advances. – 2020. – V. 6. – P. 100022.

9. *Wu Y., Weckhuysen B. M.* Separation and purification of hydrocarbons with porous materials //Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – V. 60. – №. 35. – P. 18930-18949.

10. *Hinkov I., Lamari F. D., Langlois P., Dicko M., etc.* Carbon dioxide capture by adsorption // Journal of Chemical Technology and Metallurgy (JCTM). – 2016. – V. 51. – №. 6. – P. 609-626.

11. *Patel S. V., Patel J. M.* Separation of high purity nitrogen from air by pressure swing adsorption on carbon molecular sieves // International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT). – 2014. – V. 3. – P. 450-454.

12. Патент РФ №2732199 «Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом и способ его эксплуатации» авторов Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е., Харитонов В. М., Пулин А. Л.

13. Патент РФ №2766188 «Способы и стенд для измерения деформации гранул нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией или температурой дилатометрическим методом» авторов Школин А.В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е., Харитонов В. М.

14. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения

15. ГОСТ Р ИСО 11095-2007 "Статистические методы. Линейная калибровка с использованием образцов сравнения" (утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2007 г. N 575-ст).

16. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and applied chemistry. – 2015. – V. 87. – №. 9-10. – P. 1051-1069.

17. *Дубинин М. М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ. 1972.

18. *Dubinin M. M.* Physical adsorption of gases and vapors in micropores //Progress in surface and membrane science. – Elsevier, 1975. – V. 9. – P. 1-70.

19. *Gregg S. J., Sing K. S. W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press. 1982.

20. *Rodríguez-Reinoso F., Kaneko K.* Nanoporous materials for gas storage // Green Energy and Technology, edited by Kaneko Katsumi and Francisco Rodríguez-Reinoso. – 2019. – P. 227-330.

21. *Fomkin A. A*. Adsorption of Gases, Vapors and Liquids by Microporous Adsorbents // Adsorption. – 2005. – V. 11. – P. 425–436.

22. *Pulin A. L., Fomkin A. A., Sinisin V. A., Pribylov A. A.* Adsorption-induced deformation of NaX zeolite under high pressures of carbon dioxide // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – V. 50. – № 1. – P. 60-62.

23. *Hill T. L.* Relations between Different Definitions of Physical Adsorption // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 63. – I. 4. – P. 456–460.

24. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы. - М.: Гостехиздат, 1950. 492 с.

25. *Tykodi R. J.* Thermodynamics of adsorption // J. Chem. Phys. – 1954. – V. 22. – N. 10. – P. 1647-1654.

26. *Лопаткин А. А.* Теоретические основы физической адсорбции. - М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.

27. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Ленинград, 1967.

28. *Фомкин А. А., Селиверстова И. И., Серпинский В. В.* Определение параметров микропористой структуры твердых адсорбентов. Сообщение 1. Метод определения удельного объема целиком микропористых адсорбентов // Изв.АН СССР. Сер.хим. – 1986. – № 2. – С. 280-284.

29. *Фомкин А. А., Серпинский В. В.* Исследование адсорбции хлортрифторметана на цеолите NaX в широком интервале давлений и температур // Изв.АН СССР. Сер.хим. – 1974. – № 9. – С. 2108-2110.

30. *Рахмуков Б. Х., Селиверстова И. И., Серпинский В. В., Фомкин А. А.* Адсорбция на микропористом адсорбенте вдоль линии равновесия жидкость-

пар (цеолит NaX - вода) // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1979. – № 11. – С.2419-2422.

31. *Ravikovitch P. I., Neimark A. V.* Calculations of Pore Size Distributions in Nanoporous Materials from Adsorption and Desorption Isotherms // Studies in Surf. Sci. & Catal. – 2000. – V. 129. – P. 597-606.

32. *Hill T. L.* Theory of Physical Adsorption // Advances in catalysis and related subjects / Eds. Frankerburg Y.I. et. al. New York: Acad. Press. – 1952. – V. 4. – P. 211-258.

33. *Myers A. L.* Thermodynamics of adsorption in porous materials // A.I.Ch.E. J. – 2002. – V. 48. – P. 145–160.

34. *Беринг Б. П., Майерс А. Л., Серпинский В. В.* Проблема инертности адсорбентов // ДАН СССР. 1970. Т. 193. С. 119 – 122.

35. *Guggenheim E.A.* Thermodynamics. An advanced treatment for chemist and physicist, 5th edition. Amsterdam: North-Holland publ. corp. 1967. 390 p.

36. *Бакаев В. А.* Об одной возможной формулировке термодинамики сорбционного равновесия // Изв.АН СССР. Сер. хим. – 1971. – № 12. – С. 2648-2653.

37. *Твардовский А. В., Фомкин А. А., Тарасевич Ю. И., Полякова И. Г. и др.* Исследование сорбции водяного пара на катионозамещенном вермикулите. Сообщение 1. Изучение деформации катионозамещенного вермикулита при сорбции водяного пара // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1992. – № 1. – С. 34-39.

38. *Красильникова О. К., Сарахов А. И., Дубинин М. М.* Изменение линейных размеров гранул цеолита NaX при адсорбции криптона // Изв. АН СССР. Серия химич. – 1977. – № 7. – С. 1479-1484.

39. *Беринг Б. П., Красильникова О. К., Серпинский В. В.* Термодинамическая теория изменения размеров микропористых адсорбентов при адсорбции // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 231. – № 2. – С. 373-376.

40. *Березин Г. И., Козлов А. А.* Термодинамика деформации адсорбента при адсорбции // Физическая химия. – 1980. – Т. 253. – С. 373-375.

41. *Bangham D. H., Razouk R. J.* The wetting of charcoal and the nature of the adsorbed phase formed from saturated vapors // Trans. Faraday Soc. – 1937. – V. 33. – P. 1463-1472.

42. *Бакаев В. А.* Молекулярная теория физической адсорбции: Дисс… докт. физ.-мат. наук. М. 1989.

43. *Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Fomkin A. A., Khozina E. V.* Thermodynamics of methane adsorption on carbon adsorbent prepared from mineral coal // Adsorption. – 2021. – Т. 27. – №. 7. – С. 1095-1107.

44. *Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Khozina E. V., Fomkin A. A.* Peculiarities of thermodynamic behaviors of xenon adsorption on the activated carbon prepared from silicon carbide // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – N. 4. – P. 971.

45. *Пулин А. Л., Фомкин А. А.* Термодинамика адсорбции диоксида углерода на цеолите NaX в широких интервалах давлений и температур // Изв. АН. Сер. Хим. – 2004. – № 8. – С. 1570-1573.

46. *Школин А. В., Фомкин А. А.* Термодинамика адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 9. – Т. 58. – С. 1765-1771.

47. *Школин А. В., Фомкин А. А., Потапов С. В.* Термодинамика адсорбции криптона на микропористом углеродном адсорбенте при высоких давлениях // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 4. – С. 607-613.

48. *Gusev V., Fomkin A.* High-Pressure Adsorption of Xe on NaX Zeolite by Microcalorimetry and Isosteric Analysis // J. Coll. Int. Sci. – 1994. – V. 162. – P. 279-283.

49. *Salem M. M. K., Braeuer P., von Szombathely M., Heuchel M., etc.* Thermodynamics of High-Pressure Adsorption of Argon, Nitrogen, and Methane on Microporous Adsorbents // Langmuir. – 1998. – V. 14. – P. 3376-3389.

50. *Vernov A. V., Lopatkin A. A.* Thermodynamic description of adsorption on solids // Zh. Fiz. Khim. – 1980. – V. 54. – P. 2327.

51. *Прибылов А. А., Якубов Т. С., Стекли Г. Ф., Кюрри Л., и др.* Адсорбционные явления при высоких давлениях и температурах. Сообщение 2: Результаты исследований адсорбции метана на цеолите Rho // Изв. АН. Сер. хим. – 1996. – № 3. – С. 568-573.

52. *Харитонов А. Б., Фомкин А. А., Прибылов А. А., Синицын В. А.* Адсорбция диоксида углерода на микропористом углеродном адсорбенте ПАУ-10 // Изв. АН. Сер. хим. – 2001. – №. 4. – С. 566-569.

53. *Li M., Gu A.-Z., Lu X.-S., Wang R.-S.* Supercritical Methane Adsorption Equilibrium Data on Activated Carbon with Prediction by the Adsorption Potential Theory // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – V. 49. – P. 73-76.

54. *Фомкин А. А.* Физическая адсорбция газов, паров и жидкостей при высоких давлениях на микропористых адсорбентах: дис. … докт. физ-мат. наук: 02.00.04. – М., 1993. – 398 с.

55. *Wu, Z., Wee, V., Ma, X., Zhao, D.* Adsorbed natural gas storage for onboard applications //Advanced Sustainable Systems. – 2021. – V. 5. – №. 4. – P. 2000200.

56. *Nie Z., Lin Y., Jin X.* Research on the theory and application of adsorbed natural gas used in new energy vehicles: A review // Frontiers of Mechanical Engineering. – 2016. – V. 11. – №. 3. – P. 258-274.

57. *Lyu J., Kudiiarov V., Lider A.* An overview of the recent progress in modifications of carbon nanotubes for hydrogen adsorption // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – №. 2. – P. 255.

58. *Fomkin A. A., Pribylov A. A., Men'shchikov I. E., Shkolin A.V. etc.* Adsorption-Based Hydrogen Storage in Activated Carbons and Model Carbon Structures // Reactions. – 2021. – V. 2. – №. 3. – P. 209-226.

59. *Fakher S., Imqam A.* A review of carbon dioxide adsorption to unconventional shale rocks methodology, measurement, and calculation // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – №. 1. – P. 1-14.

60. *Tang X., Ripepi N.* High pressure supercritical carbon dioxide adsorption in coal: Adsorption model and thermodynamic characteristics //Journal of CO2 Utilization. – 2017. – V. 18. – P. 189-197.

61. *Simon C. M., Mercado R., Schnell S. K., Smit B., etc.* What are the best materials to separate a xenon/krypton mixture? // Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – №. 12. – P. 4459-4475.

62. *Ryan P., Farha O. K., Broadbelt L. J., Snurr R.Q.* Computational screening of metal-organic frameworks for xenon/krypton separation //AIChE Journal. – 2011. – V. 57. – №. 7. – P. 1759-1766.

63. *Sun Y., Liu C., Su W., Zhou Y., etc.* Principles of methane adsorption and natural gas storage //Adsorption. – 2009. – V. 15. – №. 2. – P. 133-137.

64. *Chattaraj S., Mohanty D., Kumar T., Halder G.* Thermodynamics, kinetics and modeling of sorption behaviour of coalbed methane–A review // Journal of Unconventional Oil and Gas Resources. – 2016. – V. 16. – P. 14-33.

65. *Mirzaei S., Ahmadpour A., Shahsavand A., Pour A.N., et al.* Experimental and simulation study of the effect of surface functional groups decoration on CH_4 and H_2 storage capacity of microporous carbons //Applied Surface Science. – 2020. – V. 533. – P. 147487.

66. *McBain J. W., Britton G. T.* The nature of the sorption by charcoal of gases and vapors under great pressure //Journal of the American Chemical Society. – 1930. – V. 52. – №. 6. – P. 2198-2222.

67. *Menon P. G.* Adsorption at high pressures // Chemical reviews. – 1968. – V. 68. – №. 3. – P. 277-294.

68. *Жуков В. В.* Исследование адсорбции двуокиси углерода цеолитом NaX при высоких давлениях: дис. … канд. физ.-мат. наук: 02.00.04. – М., 1971. – 103 с.

69. *Фомкин А. А.* Исследование адсорбции хлортрифторметана и ксенона на цеолите NaX при высоких давлениях: дис. … канд. физ.- мат. наук: 02.00.04. – М., 1974. – 145 с.

70. *Findenegg G. H.* High-Pressure Physical Adsorption of Gases on Homogeneous Surfaces // Fundamentals of Adsorption / *Myers A.L., Belfort G.* (Eds). – New York: Engineering Foundation. 1983. P. 207-218.

71. *Васильев Б. П.* О свойствах вещества в адсорбированном состоянии по данным исследования адсорбции двуокиси углерода в широком интервале температур и давлений: дис. … канд. физ.-мат. наук: – М., 1957. – 178 с.

72. *Школин А. В., Фомкин А. А., Яковлев В. Ю.* Анализ изостер адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – №. 3. – С. 380-385.

73. *Школин А. В., Фомкин А. А., Синицын В. А.* Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – №. 6. – С. 849-854.

74. *Бурцл Р., Графутин В. И., Илюхина О. В., Мясищева Г. Г. и др.* Возможности изучения нанообъектов в пористом кремнии и подложках кремния, облученных протонами, методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – №. 4. – С. 651-654.

75. *Бардышев И. И., Фомкин А. А.* О неоднородности распределения адсорбированных молекул воды в нанопорах цеолита NaX по данным позитронной спектроскопии // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – Т. 44. – №. 4. – С. 385-388.

76. *Гогелашвили Г. Ш., Вартапетян Р. Ш., Ладычук Д. В., Хозина Е. В., и др.* Энергетические характеристики адсорбированной воды в активных углях

по данным ЯМР-релаксации // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 82. – №. 2. – С. 327-331.

77. *Рахмуков Б. Х., Селиверстова И. И., Серпинский В. В., Фомкин А. А.* Адсорбция на микропористых адсорбентах вдоль линии равновесия жидкость-пар // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1979. – №. 11. – С. 2419-2422.

78. *Dantas S., Cychosz K., Thommes M., Neimark A.V.* Monte Carlo simulation method for calculating pore size distributions from high-pressure CO_2 adsorption in Micro-Mesoporous Carbons // Carbon. – 2021. – V. 173.

79. *Zaitseva E. S., Tovbin Y. K.* Molecular Distributions in a Stratified Vapor–Liquid System inside a Slit-Like Pore at Three Interfaces // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Т. 94. – №. 9. – P. 1761-1770.

80. *Tan Z., Gubbins K. E.* Adsorption in carbon micropores at supercritical temperatures // Journal of Physical Chemistry. – 1990. – V. 94. – №. 15. – P. 6061-6069.

81. *Анучин К. М., Фомкин А. А., Коротыч А. П., Толмачев А. М.* Адсорбционное концентрирование метана. Зависимость плотности адсорбата от ширины щелевидных микропор активированных углей // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50. – №. 2. – С. 156–160.

82. *Сычев В. В., Вассерман А. А., Загорученко В. А. и др.* Термодинамические свойства метана. – М.: Изд-во стандартов. 1979. – 348 с.

83. *Khaddour F., Knorst-Fouran A., Plantier F., Pineiro M. M., etc.* A fully consistent experimental and molecular simulation study of methane adsorption on activated carbon // Adsorption. – 2014. – V. 20. – №. 4. – P. 649-656.

84. *Do D. D., Nicholson D., Do H. D.* Heat of adsorption and density distribution in slit pores with defective walls: GCMC simulation studies and comparison with experimental data // Applied surface science. – 2007. – V. 253. – №. 13. – P. 5580-5586.

85. *Tanaka H., El-Merraoui M., Steele W.A., Kaneko K.* Methane adsorption on single-walled carbon nanotube: a density functional theory model // Chemical physics letters. – 2002. – V. 352. – №. 5-6. – P. 334-341.

86. *Solar C., Blanco A. G., Vallone A., Sapag K.* Adsorption of methane in porous materials as the basis for the storage of natural gas // Natural Gas. – 2010. – V. 205.

87. *Ihm, Y., Cooper, V. R., Gallego, N. C., Contescu, C. I., et al.* Microstructure-dependent gas adsorption: accurate predictions of methane uptake in nanoporous carbons // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2014. – V. 10. – №. 1. – P. 1-4.

88. *Song C., Liu H., Jiao J., Bai D., et al.* High methane storage and working capacities in a NbO-type metal–organic framework // Dalton Transactions. – 2016. – Т. 45. – №. 18. – С. 7559-7562.

89. *Mahdizadeh S.J., Tayyari S.F.* Influence of temperature, pressure, nanotube's diameter and intertube distance on methane adsorption in homogeneous armchair open-ended SWCNT triangular arrays // Theoretical Chemistry Accounts. – 2011. – V. 128. – №. 2. – P. 231-240.

90. *Vela S., Huarte-Larrañaga F.* A molecular dynamics simulation of methane adsorption in single walled carbon nanotube bundles // Carbon. – 2011. – V. 49. – №. 13. – P. 4544-4553.

91. *Zhang X., Cao D., Chen J.* Hydrogen adsorption storage on single-walled carbon nanotube arrays by a combination of classical potential and density functional theory // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – №. 21. – P. 4942-4950.

92. *Gor G. Y., Huber P., Bernstein N.* Adsorption-induced deformation of nanoporous materials – a review // Applied Physics Reviews. – 2017. – V. 4. – №. 1. – P. 011303.

93. *Coudert F. X., Boutin A., Fuchs A. H., Neimark A. V.* Adsorption deformation and structural transitions in metal–organic frameworks: from the unit

cell to the crystal // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2013. – V. 4. – №. 19. – P. 3198-3205.

94. *Brochard L., Vandamme M., Pellenq R.J.-M., Fen-Chong T.* Adsorption-Induced Deformation of Microporous Materials: Coal Swelling Induced by CO2−CH4 Competitive Adsorption // Langmuir. – 2012. – V. 28. – №. 5. – P. 2659-2670.

95. *McBain J. W., Ferguson J.* On the nature of the influence of humidity changes upon the composition of building materials // The Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 31. – №. 4. – P. 564-590.

96. *Meehan F. T.* The expansion of charcoal on sorption of carbon dioxide // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1927. – V. 115. – №. 770. – P. 199-207.

97. *Bangham D. H., Fakhoury N.* The expansion of charcoal accompanying sorption of gases and vapours // Nature. – 1928. – V. 122. – №. 3079. – P. 681-682.

98. *Bangham D. H., Razouk R. I.* The saturation and immersion expansions and the heat of wetting // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1938. – V. 166. – №. 927. – P. 572-586.

99. *Bangham D. H., Fakhoury N.* The swelling of charcoal. Part I.– Preliminary experiments with water vapour, carbon dioxide, ammonia, and sulphur dioxide // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1930. – V. 130. – №. 812. – P. 81-89.

100. *Briggs H., Sinha R. P.* V.–Expansion and contraction of coal caused respectively by the sorption and discharge of gas // Proceedings of the Royal Society of Edinburgh. – 1934. – V. 53. – P. 48-53.

101. *Haines R. S., McIntosh R.* Length changes of activated carbon rods caused by adsorption of vapors // The Journal of Chemical Physics. – 1947. – V. 15. – №. 1. – P. 28-38.

102. *Lakhanpal M. L., Flood E.* A. Stresses and strains in adsorbate–adsorbent systems: IV. contractions of activated carbon on adsorption of gases and vapors at

low initial pressures // Canadian Journal of Chemistry. – 1957. – V. 35. – №. 8. – P. 887-899.

103. *Amberg C. H., McIntosh R.* A study of adsorption hysteresis by means of length changes of a rod of porous glass // Canadian Journal of Chemistry. – 1952. – V. 30. – №. 12. – P. 1012-1032.

104. *Folman M., Yates D. J. C.* Expansion-contraction effects in rigid adsorbents at low coverages // Transactions of the Faraday Society. – 1958. – V. 54. – P. 429-440.

105. *Fomkin A. A., Pulin A. L.* Adsorption deformation of zeolite NaX at high pressures of xenon // Russian chemical bulletin. – 1996. – V. 45. – №. 2. – P. 321-323.

106. *Кононюк В. Ф., Сарахов А. И., Дубинин М. М.* Об изменении линейных размеров гранул синтетических цеолитов при адсорбции паров воды // Изв. АН СССР. Серия химич. – 1972. – № 8. – С. 1691-1697.

107. *Беринг Б. П., Красильникова О. К., Сарахов А. И., Серпинский В. В., и др.* Изменение размеров гранул цеолитов при адсорбции криптона. // Изв. АН СССР. Серия химич. – 1977. – №. 11. – С. 2435-2438.

108. *Красильникова О. К., Кочиржик М.* Исследование адсорбционной деформации гранул кристаллических цеолитов, не содержащих связующего. // Изв. АН СССР. Серия химич. – 1989. – №. 4. – С. 1157-1160.

109. *Твардовский А. В., Тарасевич Ю. И., Жукова А. И., Фомкин А. А., и др.* Сорбционные исследования органозамещенных слоистых силикатов. Сообщение 1. Сорбционная деформация органозамещенных слоистых силикатов. // Изв. АН. Серия химич. – 1992. – №. 9. – С. 1979-1986.

110. *Reichenauer G., Scherer G. W.* Nitrogen adsorption in compliant materials // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – V. 277. – №. 2-3. – P. 162-172.

111. *Reichenauer G., Scherer G. W.* Nitrogen sorption in aerogels // Journal of non-crystalline solids. – 2001. – V. 285. – №. 1-3. – P. 167-174.

112. *Balzer C., Waag A. M., Gehret S., Reichenauer, G., et al.* Adsorption-Induced Deformation of Hierarchically Structured Mesoporous Silica - Effect of Pore-Level Anisotropy // Langmuir. – 2017. – V. 33. – №. 22. – P. 5592-5602.

113. *Balzer C., Wildhage T., Braxmeier S., Reichenauer G., et al.* Deformation of porous carbons upon adsorption //Langmuir. – 2011. – V. 27. – №. 6. – P. 2553-2560.

114. *Balzer C., Reichenauer G., Wiener M.* Sorption-induced deformation of microporous solids studied by in-situ dilatometry // Poromechanics V: Proceedings of the Fifth Biot Conference on Poromechanics. – 2013. – P. 701-709.

115. *Balzer C., Braxmeier S., Neimark A. V., Reichenauer G.* Deformation of microporous carbon during adsorption of nitrogen, argon, carbon dioxide, and water studied by in situ dilatometry // Langmuir. – 2015. – V. 31. – №. 45. – P. 12512-12519.

116. *Landers J., Gor G. Y., Neimark A. V.* Density functional theory methods for characterization of porous materials // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – V. 437. – P. 3-32.

117. *Balzer C., Cimino R. T., Gor G. Y., Neimark A. V., et al.* Deformation of microporous carbons during N2, Ar, and CO2 adsorption: Insight from the density functional theory // Langmuir. – 2016. – V. 32. – №. 32. – P. 8265-8274.

118. *Dolino G., Bellet D., Faivre C.* Adsorption strains in porous silicon // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – №. 24. – P. 17919.

119. *Albouy P. A., Ayral A.* Coupling X-ray scattering and nitrogen adsorption: An interesting approach for the characterization of ordered mesoporous materials. Application to hexagonal silica // Chemistry of materials. – 2002. – V. 14. – №. 8. – P. 3391-3397.

120. *Zickler G. A., Jähnert S., Funari S. S., Findenegg G. H., et al.* Pore lattice deformation in ordered mesoporous silica studied by in situ small-angle X-ray diffraction // Applied Crystallography. – 2007. – V. 40. – №. s1. – P. s522-s526.

121. *Günther G., Prass J., Paris O., Schoen M.* Novel insights into nanopore deformation caused by capillary condensation // Physical review letters. – 2008. – V. 101. – №. 8. – P. 086104.

122. *Prass J., Müter D., Fratzl P., Paris O.* Capillarity-driven deformation of ordered nanoporous silica // Applied physics letters. – 2009. – V. 95. – №. 8. – P. 083121.

123. *Rouquerol J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., et al.* Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. – Academic press, 2013.

124. *Sorenson S. G., Payzant E. A., Gibbons W. T., Soydas B., et al.* Influence of zeolite crystal expansion/contraction on NaA zeolite membrane separations // Journal of membrane science. – 2011. – V. 366. – №. 1-2. – P. 413-420.

125. *Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., et al.* Very large breathing effect in the first nanoporous chromium (III)-Based solids: MIL-53 or $Cr^{III}(OH)\cdot\{O_2C{-}C_6H_4{-}CO_2\}\cdot\ \{HO_2C{-}C_6H_4{-}CO_2H\}_x\cdot H_2O_y$ //Journal of the American chemical society. – 2002. – V. 124. – №. 45. – P. 13519-13526.

126. *Serre C., Bourrelly S., Vimont A., Ramsahye N. A., et al.* An explanation for the very large breathing effect of a metal–organic framework during CO2 adsorption // Advanced materials. – 2007. – V. 19. – №. 17. – P. 2246-2251.

127. *Цивадзе А. Ю., Аксютин О. Е., Ишков А. Г., Князева М. К., и др.* Металл-органические каркасные структуры как адсорбенты для аккумулирования природного газа // Успехи химии. – 2019. – Т. 88. – №. 9. – С. 925-978.

128. *Coudert F. X. Boutin A., Fuchs A. H., Neimark A. V.* Adsorption deformation and structural transitions in metal–organic frameworks: from the unit cell to the crystal // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2013. – V. 4. – №. 19. – P. 3198-3205.

129. *Bahadur J., Melnichenko Y. B., He L., Contescu C. I., et al.* SANS investigations of CO2 adsorption in microporous carbon // Carbon. – 2015. – V. 95. – P. 535-544.

130. *Ребиндер П. А.* Сборник «Доклады на VI съезде физиков», – М.: ОГИЗ – 1928. – С. 29.

131. *Ребиндер П. А., Венстрем Е. К.* Влияние среды и адсорбционных слоев на пластическое течение металлов // Изв. ОМЕН АН СССР, сер. физ. – 1937. – № 4/5. – С. 531-550.

132. *Bangham D. H., Fakhoury N., Mohamed A. F.* The swelling of charcoal. Part II.–Some factors controlling the expansion caused by water, benzene and pyridine vapours //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1932. – V. 138. – №. 834. – P. 162-183.

133. *Bangham D. H., Fakhoury N., Mohamed A. F.* The swelling of charcoal. Part III. Experiments with the lower alcohols // Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences. – 1934. – V. 147. – №. 860. – P. 152-175.

134. *Crawford V. A., Tompkins F. C.* The adsorption of gases on calcium fluoride // Transactions of the Faraday Society. – 1950. – V. 46. – P. 504-514.

135. *Yates D. J. C.* A note on some proposed equations of state for the expansion of rigid porous solids on the adsorption of gases and vapours // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1952. – V. 65. – №. 1. – P. 80.

136. *Yates D. J. C.* The expansion of porous glass on the adsorption of non-polar gases // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1954. – V. 224. – №. 1159. – P. 526-544.

137. *Maggs F. A. P.* The adsorption-swelling of several carbonaceous solids //Transactions of the Faraday Society. – 1946. – V. 42. – P. B284-B288.

138. *Razouk R. I., Saleeb F. Z., Said F. S.* Adsorption expansion and elastic properties of wood charcoal // Carbon. – 1968. – V. 6. – №. 4. – P. 561-570.

139. *Flood E. A., Heyding R. D.* Stresses and strains in adsorbent–adsorbate systems // Canadian Journal of Chemistry. – 1954. – V. 32. – №. 7. – P. 660-682.

140. *Флад Э.* Термодинамическое описание адсорбции по Гиббсу и Поляни // Межфазовая граница газ-твердое тело: Пер. с англ.- М.: Мир. 1970. С.18-76.

141. *Ash S. G., Everett D. H., Radke C.* Thermodynamics of the effects of adsorption on interparticle forces // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics. – 1973. – V. 69. – P. 1256-1277.

142. *Ash S. G., Findenegg G. H.* Calculation of the interaction energy between two parallel adsorbing planes immersed in a solution composed of different size // Transactions of the Faraday Society. – 1971. – V. 67. – P. 2122-2128.

143. *Серпинский В. В., Якубов Т. С.* Равновесная сорбция и деформация твердых сорбентов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. – № 1. – С.71-76.

144. *Jakubov T. S., Mainwaring D. E.* Adsorption-induced dimensional changes of solids //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – V. 4. – №. 22. – P. 5678-5682.

145. *Русанов А. И.* Хемомеханические эффекты в нанопористых телах //Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение" Российская академия наук", 2006. – Т. 406. – №. 6. – С. 776–779.

146. *Русанов А. И., Куни Ф. М.* К теории механохимического явления сорбострикции в нанопористых телах с дисперсионными силами // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – №. 2. – С. 404–426.

147. *Русанов А. И.* Сорбострикция и эффект Ребиндера // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – №. 6. – С. 861–862.

148. *Gor G. Y., Bernstein N.* Revisiting Bangham's law of adsorption-induced deformation: changes of surface energy and surface stress // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – №. 14. – P. 9788-9798.

149. *Ravikovitch P. I., Neimark A. V.* Density functional theory model of adsorption deformation // Langmuir. – 2006. – V. 22. – №. 26. – P. 10864-10868.

150. *Kowalczyk P., Ciach A., Neimark A. V.* Adsorption-induced deformation of microporous carbons: Pore size distribution effect // Langmuir. – 2008. – V. 24. – №. 13. – P. 6603-6608.

151. *Lane J. E., Spurling T. H.* Monte Carlo simulation of the effects of adsorption on interparticle forces // Australian Journal of Chemistry. – 1980. – V. 33. – №. 2. – P. 231-239.

152. *Snook I. K., Van Megen W.* Solvation forces in simple dense fluids. I // The Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 72. – №. 5. – P. 2907-2913.

153. *Kowalczyk P. Furmaniak S., Gauden P. A., et al.* Methane-induced deformation of porous carbons: From normal to high-pressure operating conditions // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – №. 2. – P. 1740-1747.

154. *Kolesnikov A. L., Möllmer J.* Temperature Evolution of Sorbonorit-4 Methane-Induced Deformation through the Eyes of Classical Density Functional Theory // Langmuir. – 2024. – V. 40. – №. 8. – P. 4122-4131.

155. *Kuchta B., Formalik F., Rogacka J., et al.* Phonons in deformable microporous crystalline solids // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2019. – V. 234. – №. 7-8. – P. 513-527.

156. *Formalik F., Fischer M., Rogacka J., et al.* Effect of low frequency phonons on structural properties of ZIFs with SOD topology //Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – V. 304. – P. 109132.

157. *Formalik F., Neimark, A. V., Rogacka, J., et al.* Pore opening and breathing transitions in metal-organic frameworks: Coupling adsorption and deformation // Journal of Colloid and Interface Science. – 2020. – V. 578. – P. 77-88.

158. *Neimark A. V., Grenev I.* Adsorption-induced deformation of microporous solids: A new insight from a century-old theory // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 124. – №. 1. – P. 749-755.

159. *Corrente N. J., Zarębska K., Neimark A. V.* Deformation of Nanoporous Materials in the Process of Binary Adsorption: Methane Displacement by Carbon

Dioxide from Coal // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – V. 125. – №. 38. – P. 21310-21316.

160. *Фомкин А. А., Пулин А. Л.* Описание деформации цеолита NaX при адсорбции ксенона // Изв. РАН. Сер. хим. – 1999. – № 10. – Р.1887-1889.

161. *Dergunov P. I., Tvardovskii A. V., Fomkin A. A., Yakovlev V. Y.* Description of the noninertia of microporous carbon adsorbents in interaction with gases // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2005. – V. 78. – №. 6. – P. 1127-1132.

162. *Школин А. В., Потапов С. В., Фомкин А. А.* Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией ксенона // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77. – №. 6. – С. 802-802.

163. *Школин А. В., Фомкин А. А.* Описание адсорбционно-стимулированной деформации микропористых адсорбентов на основе обобщенного потенциала межмолекулярного взаимодействия 6–n // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – №. 2. – С. 135-141.

164. *Warne M. R., Allan N. L., Cosgrove T.* Computer simulation of water molecules at kaolinite and silica surfaces // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – V. 2. – №. 16. – P. 3663-3668.

165. *Young D. A., Smith D. E.* Simulations of clay mineral swelling and hydration: Dependence upon interlayer ion size and charge // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104. – №. 39. – P. 9163-9170.

166. *Ustinov E. A., Do D. D.* Effect of adsorption deformation on thermodynamic characteristics of a fluid in slit pores at sub-critical conditions //Carbon. – 2006. – V. 44. – №. 13. – P. 2652-2663.

167. *Yang K., Lu X., Lin Y., Neimark A. V.* Deformation of coal induced by methane adsorption at geological conditions // Energy & fuels. – 2010. – V. 24. – №. 11. – P. 5955-5964.

168. *Yang K., Lu X., Lin Y., Neimark A. V.* Effects of CO2 adsorption on coal deformation during geological sequestration // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2011. – V. 116. – №. B8.

169. *Weissmüller J., Duan H. L., Farkas D.* Deformation of solids with nanoscale pores by the action of capillary forces // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – №. 1. – P. 1-13.

170. *Diao R., Fan C., Do D. D., Nicholson D.* Adsorption induced deformation in graphitic slit mesopores: A Monte Carlo simulation study // Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 328. – P. 280-292.

171. *Zou J., Fan C., Zhang J., Liu X., et al.* Effect of Adsorbent Properties on Adsorption-Induced Deformation // Langmuir. – 2021. – V. 37. – №. 51. – P. 14813-14822.

172. *Aljamaan H., Al Ismail M., Kovscek A. R.* Experimental investigation and Grand Canonical Monte Carlo simulation of gas shale adsorption from the macro to the nano scale // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2017. – V. 48. – P. 119-137.

173. *Zeng Y., Liu L., Zhang H., Do D. D., et al.* A Monte Carlo study of adsorption-induced deformation in wedge-shaped graphitic micropores // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 346. – P. 672-681.

174. *Bakhshian S., Sahimi M.* Adsorption-induced swelling of porous media // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2017. – V. 57. – P. 1-13.

175. *Bakhshian S., Hosseini S. A.* Prediction of CO2 adsorption-induced deformation in shale nanopores // Fuel. – 2019. – V. 241. – P. 767-776.

176. *Coussy O.* Poromechanics. – John Wiley & Sons. – 2004.

177. *Brochard L., Vandamme M., Pellenq R. J. M.* Poromechanics of microporous media // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2012. – V. 60. – №. 4. – P. 606-622.

178. *Neimark A. V.* Reconciliation of Gibbs Excess Adsorption Thermodynamics and Poromechanics of Nanoporous Materials // Poromechanics VI. – 2017. – P. 56-63.

179. *Школин А. В., Фомкин А. А.* Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией метана // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71. – №. 1. – С. 116-121.

180. *Al-Ghalith J., Dumitrica T.* Deformed Carbon Nanotubes // Nano-scale Heat Transfer in Nanostructures. – Springer, Cham. – 2018. – P. 55-78.

181. *Varshney V., Lee J., Brown J. S., Farmer B. L., et al.* Effect of length, diameter, chirality, deformation, and strain on contact thermal conductance between single-wall carbon nanotubes // Frontiers in Materials. – 2018. – V. 5. – P. 17.

182. *Dong C.* Coefficient of Thermal Expansion of Single-Wall Carbon Nanotube Reinforced Nanocomposites // Journal of Composites Science. – 2021. – V. 5. – №. 1. – P. 26.

183. *Calizo I., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F., et al.* Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers // Nano letters. – 2007. – V. 7. – №. 9. – P. 2645-2649.

184. *McQuade G. A., Plaut A. S., Usher A., Martin J.* The thermal expansion coefficient of monolayer, bilayer, and trilayer graphene derived from the strain induced by cooling to cryogenic temperatures /Applied Physics Letters. – 2021. – V. 118. – №. 20. – P. 203101.

185. *Yoon D., Son Y. W., Cheong H.* Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy // Nano letters. – 2011. – V. 11. – №. 8. – P. 3227-3231.

186. *Oddone V., Wimpory R. C., Reich S.* Understanding the negative thermal expansion in planar graphite–metal composites // Journal of Materials Science. – 2019. – V. 54. – №. 2. – P. 1267-1274.

187. *Mondal S., Kolya H., Pagidi S., Kang C. W., et al.* Thermal conductivity of graphene-polymer composites // Polymer Nanocomposites Containing Graphene. – Woodhead Publishing, 2022. – P. 245-273.

188. *Mu B., Walton K. S.* Thermal analysis and heat capacity study of metal–organic frameworks // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115. – №. 46. – P. 22748-22754.

189. *Baxter S. J., Schneemann A., Ready A. D., Wijeratne P., et al.* Tuning Thermal Expansion in Metal–Organic Frameworks Using a Mixed Linker Solid Solution Approach // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – V. 141. – №. 32. – P. 12849-12854.

190. *Burtch N. C., Baxter S. J., Heinen J., Bird A., et al.* Negative thermal expansion design strategies in a diverse series of metal–organic frameworks // Advanced Functional Materials. – 2019. – V. 29. – №. 48. – P. 1904669.

191. *Wieme J., Van Speybroeck V.* Unravelling thermal stress due to thermal expansion mismatch in metal–organic frameworks for methane storage // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – V. 9. – №. 8. – P. 4898-4906.

192. *Henke S., Schneemann A., Fischer R. A.* Massive Anisotropic Thermal Expansion and Thermo-Responsive Breathing in Metal–Organic Frameworks Modulated by Linker Functionalization // Advanced Functional Materials. – 2013. – V. 23. – №. 48. – P. 5990-5996.

193. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. – М.: Химия. 1976. – 512 с.

194. *Bangham D. H., Franklin R. E.* Thermal expansion of coals and carbonised coals // Transactions of the Faraday Society. – 1946. – V. 42. – P. B289-B294.

195. *Thirumalai K., Demou S. G.* Thermal expansion behavior of intact and thermally fractured mine rocks // AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 1974. – V. 17. – №. 1. – P. 60-71.

196. *Bauer S. J., Handin J.* Thermal expansion and cracking of three confined water-saturated igneous rocks to 800 C // Rock Mechanics and Rock Engineering. – 1983. – V. 16. – №. 3. – P. 181-198.

197. *Онусайтис Б. А.* Образование и структура каменноугольного кокса. –М.: Изд. АН СССР. – 1960. – 420 с.

198. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел.- М.: Наука. – 1974. – 90 с.

199. *Schelling P. K., Keblinski P.* Thermal expansion of carbon structures // Physical Review B. – 2003. – V. 68. – №. 3. – P. 035425.

200. *Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е., и др*. Адсорбционная и термическая деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции н-октана // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81. – №. 6. – С. 795-802.

201. *Тагер А. А., Цилипоткина М.В.* Пористая структура полимеров и механизм сорбции // Успехи химии. – 1978. – Т. XLVII. – Вып. 1. – С. 152-175.

202. *Слуцкер А. И., Лайус Л. А., Гофман И. В., Гиляров В. Л., и др.* Механизмы обратимой термической деформации ориентированных полимеров // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – №. 7. – С. 1327-1332.

203. *Юсевич А. И., Грушова Е. И.* Термическая деформация микропористой структуры активированных углеродных волокнистых материалов // Ж. физ. Хим. – 2003. – Т. 77. – С. 732-735.

204. *Marques F. C., Lacerda R. G., Champi A., Stolojan V., et al.* Thermal expansion coefficient of hydrogenated amorphous carbon // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83. – №. 15. – P. 3099-3101.

205. *Dubbeldam D. Walton K. S., Ellis D. E., Snurr R. Q.* Exceptional negative thermal expansion in isoreticular metal–organic frameworks // Angewandte Chemie. – 2007. – V. 119. – №. 24. – P. 4580-4583.

206. *Peterson V. K., Kearley G. J., Wu Y., Ramirez-Cuesta A. J., et al.* Local Vibrational Mechanism for Negative Thermal Expansion: A Combined Neutron

Scattering and First-Principles Study //Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – V. 49. – №. 3. – P. 585-588.

207. *Han S. S., Goddard W. A.* Metal− organic frameworks provide large negative thermal expansion behavior // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – №. 42. – P. 15185-15191.

208. *Shi N., Sanson A., Sun Q., Fan L., et al.* Strong Negative Thermal Expansion of Cu_2PVO_7 in a Wide Temperature Range // Chemistry of Materials. – 2021. – V. 33. – №. 4. – P. 1321-1329.

209. *Kwon Y. K., Berber S., Tománek D.* Thermal contraction of carbon fullerenes and nanotubes // Physical review letters. – 2004. – V. 92. – №. 1. – P. 015901.

210. *Luo R., Liu T., Li J., Zhang H., et al.* Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity // Carbon. – 2004. – V. 42. – №. 14. – P. 2887-2895.

211. *Barrera G. D., Bruno J. A. O., Barron T. H. K., Allan N. L.* Negative thermal expansion // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – V. 17. – №. 4. – P. R217.

212. *White G. K.* Solids: thermal expansion and contraction //Contemporary Physics. – 1993. – V. 34. – №. 4. – P. 193-204.

213. *Zhou W., Wu H., Yildirim T., Simpson J. R., et al.* Origin of the exceptional negative thermal expansion in metal-organic framework-5 Zn 4 O (1, 4− benzenedicarboxylate) 3 // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – №. 5. – P. 054114.

214. *Al-Ghouti M. A., Da'ana D. A.* Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review // Journal of hazardous materials. – 2020. – V. 393. – P. 122383.

215. *Langmuir I.* Part I: The Research Laboratory of The General Electric Company 2221. – 1916.

216. *Alafnan S., Awotunde A., Glatz G., Adjei S., et al.* Langmuir adsorption isotherm in unconventional resources: applicability and limitations // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – V. 207. – P. 109172.

217. *Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // Journal of the American chemical society. – 1938. – V. 60. – №. 2. – P. 309-319.

218. *Polanyi M.* Verh. Deul. Physik. Ges. 1914. V.16. P. 1012.

219. *Алехина М. Б.* Промышленные адсорбенты. Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 110 с.

220. *Chang F., Zhou J., Chen P., et al.* Microporous and mesoporous materials for gas storage and separation: a review // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. – 2013. – V. 8. – №. 4. – P. 618-626.

221. *Li D., Chen L., Liu G., Yuan Z. Y., et al.* Porous metal–organic frameworks for methane storage and capture: Status and challenges // New Carbon Materials. – 2021. – V. 36. – №. 3. – P. 468-496.

222. *Reddy M. S. B., Ponnamma D., Sadasivuni K. K., Kumar B., et al.* Carbon dioxide adsorption based on porous materials // RSC advances. – 2021. – V. 11. – №. 21. – P. 12658-12681.

223. *Shet S. P., Priya S. S., Sudhakar K., Tahir M.* A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage //International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – №. 21. – P. 11782-11803.

224. *Соловцова О. В., Маевский А. В., Полонеева Д. Ю., Емелин А. В., и др.* Металлорганическая структура MIL-125 для адсорбционного аккумулирования метана и водорода // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2021. – Т. 57. – №. 4. – С. 364-372.

225. *Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н.* Активные угли России. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.

226. *Downarowicz D.* Adsorption characteristics of propan-2-ol vapours on activated carbon Sorbonorit 4 in electrothermal temperature swing adsorption process // Adsorption. – 2015. – V. 21. – №. 1. – P. 87-98.

227. *Федоров Н. Ф., Иванюк Г. К., Гаврилов Д. Н.* Углеродные адсорбенты из неорганических соединений углерода // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 20-33.

228. *Школин А. В., Фомкин А. А., Синицын В. А.* Адсорбция н-пентана на микропористом углеродном адсорбенте с узким распределением пор по размерам // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 151–157.

229. *Pekala R. W., Kong F. M.* A synthetic route to organic aerogels: Mechanism, structure, and properties. [Resorcinol-formaldehyde]. – Lawrence Livermore National Lab., CA(USA), 1988. – №. UCRL-99554; CONF-8809131-1.

230. *Wiener M., Reichenauer G., Hemberger F., Ebert H. P.* Thermal conductivity of carbon aerogels as a function of pyrolysis temperature // International Journal of Thermophysics. – 2006. – V. 27. – №. 6. – P. 1826-1843.

231. *Kipling J. J., Wilson R. B.* Adsorptive properties of polymer carbons. Part 1. – Comparative data //Transactions of the Faraday Society. – 1960. – V. 56. – P. 557-561.

232. *Мухин В. М., Зубова И. Д., Гурьянов В. В., и др.* Новые технологии получения активных углей из реактопластов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – №. 2. – С. 191-195.

233. *Фенелонов В. Б.* Пористый углерод. – Новосибирск: СО РАН. – 1995. – 513 с.

234. *Solovtsova O. V., Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Fomkin A. A., et al.* ZrBDC-Based Functional Adsorbents for Small-Scale Methane Storage Systems // Adsorption Science & Technology. – 2022. – V. 2022.

235. *Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability //

Journal of the American Chemical Society. – 2008. – V. 130. – №. 42. – P. 13850-13851.

236. NIST Chemistry WebBook, SRD 69 [Электронный ресурс]. // URL: https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/ (дата обращения: 11.05.2025).

237. *Li J. R., Kuppler R. J., Zhou H. C.* Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks // Chemical Society Reviews. – 2009. – V. 38. – №. 5. – P. 1477-1504.

238. *Li Z. Q., Lu C. J., Xia Z. P., Zhou Y., et al.* X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon // Carbon. – 2007. – V. 45. – №. 8. – P. 1686-1695.

239. *Rutman A. M., Skakov Y. A.* Radial distribution functions of atoms and interference functions of partly ordered carbon materials. I. Influence of edge atoms of disperse layers // Sov. Phys. Cryst. – 1989. – V. 34. – P. 338-341.

240. *Fujimoto H.* Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures // Carbon. – 2003. – V. 41. – №. 8. – P. 1585-1592.

241. *Shiryaev A. A., Voloshchuk A. M., Volkov V. V., Averin A. A., et al.* Nanoporous active carbons at ambient conditions: A comparative study using X-ray scattering and diffraction, Raman spectroscopy and N_2 adsorption // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. – 2017. – V. 848. – №. 1. – P. 012009.

242. *Плавник Г. М., Дубинин М. М.* Исследование пористой структуры активных углей из сахарозы методом адсорбции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1966. – Т. 15. – № 4. – С. 628.

243. *Zhigalina V. G., Zhigalina O. M., Ponomarev I. I., Skupov K. M., et al.* Electron microscopy study of new composite materials based on electrospun carbon nanofibers // CrystEngComm. – 2017. – V. 19. – №. 27. – P. 3792-3800.

244. *Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F.* Is the BET equation applicable to microporous adsorbents // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2007. – V. 160. – №. 07. – P. 49-56.

245. *Neimark A. V., Lin Y., Ravikovitch P. I., Thommes M.* Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons // Carbon. – 2009. – V. 47. – №. 7. – P. 1617-1628.

246. *Киселев А. В., Древинг В. П.* Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд. Московского университета. – 1973. – 448 с.

247. *Дубинин М. М.* Микропористые системы углеродных адсорбентов // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. – М.: Наука. – 1983. – С. 100.

248. *Школин А. В., Фомкин А. А.* Измерение адсорбции энергетических газов на углеродных нанотрубках для систем альтернативной энергетики // Измерительная техника. – 2018. – №. 1. – С. 54-59.

249. *Школин А. В., Меньщиков И. Е., Фомкин А. А.* Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров // Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 6, – С. 522–531.

250. *Школин А. В.* Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента с узким распределением пор по размерам при адсорбции углеводородов в широких интервалах давлений и температур: дис. … канд. хим. наук : 02.00.04. – М., – 2009. – 263 с.

251. *Ghabezloo S.* Effect of porosity on the thermal expansion coefficient of porous materials // Poromechanics V: Proceedings of the Fifth Biot Conference on Poromechanics. – 2013. – P. 1857-1866.

252. *Coasne B., Haines J., Levelut C., et al.* Enhanced mechanical strength of zeolites by adsorption of guest molecules // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – V. 13. – №. 45. – P. 20096-20099.

253. *Абдуллаев Н. А.* Параметры Грюнайзена в слоистых кристаллах // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – №. 4. – С. 697–700.

254. *Schneemann A., Bon V., Schwedler I., et al.* Flexible metal–organic frameworks // Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43. – №. 16. – P. 6062-6096.

255. *Emelianova A., Balzer C., Reichenauer G., et al.* Adsorption-induced deformation of zeolites 4A and 13X: experimental and molecular simulation study // Langmuir. – 2023. – V. 39. – №. 32. – P. 11388-11397.

256. Franklin R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1951. – V. 209. – №. 1097. – P. 196-218.

257. *Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Ganesh K. J., et al.* Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // Science. – 2011. – V. 332. – №. 6037. – P. 1537-1541.

258. *Ishikawa S., Saito T., Kuwahara K.* Carbon materials with nano-sized pores derived from carbides // SEI Tech. Rev. – 2016. – V. 82. – P. 152-157.

259. Dou X., Hasa I., Saurel D., et al. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry // Materials Today. – 2019. – V. 23. – P. 87-104.

260. *Dubinin M. M., Plavnik G. M.* Microporous structures of carbonaceous adsorbents // Carbon. – 1968. – V. 6. – №. 2. – P. 183-192.

261. *Kowalczyk P., Gauden P. A., Wiśniewski M., Terzyk A. P., et al.* Atomic-scale molecular models of oxidized activated carbon fibre nanoregions: Examining the effects of oxygen functionalities on wet formaldehyde adsorption //Carbon. – 2020. – V. 165. – P. 67-81.

262. *Strelko Jr V., Malik D. J.* Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon // Journal of colloid and interface science. – 2002. – V. 250. – №. 1. – P. 213-220.

263. *Gomis-Berenguer A. Velasco L. F., Velo-Gala I., Ania C. O.* Photochemistry of nanoporous carbons: Perspectives in energy conversion and environmental remediation // Journal of colloid and interface science. – 2017. – V. 490. – P. 879-901.

264. *Salame I. I., Bandosz T. J.* Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and

potentiometric titrations // Journal of colloid and interface science. – 2001. – V. 240. – №. 1. – P. 252-258.

265. *Striolo A., Chialvo A. A., Cummings P. T., Gubbins K. E.* Water adsorption in carbon-slit nanopores //Langmuir. – 2003. – V. 19. – №. 20. – P. 8583-8591.

266. *Shiryaev A. A., Pré P., Pardanaud C., et al.* Microporosity and nanostructure of activated carbons: characterization by X-ray diffraction and scattering, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy // Adsorption. – 2023. – V. 29. – №. 5. – P. 275-289.

267. *Ferrari A. C., Robertson J.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical review B. – 2000. – V. 61. – №. 20. – P. 14095.

268. *Merlen A., Buijnsters J. G., Pardanaud C.* A guide to and review of the use of multiwavelength Raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: From graphene to amorphous carbons //Coatings. – 2017. – V. 7. – №. 10. – P. 153.

269. *Ferrari A. C.* A model to interpret the Raman spectra of disordered, amorphous and nanostructured carbons // MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2001. – V. 675. – P. W11. 5.1.

270. *Shimodaira N., Masui A*. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 92. – №. 2. – P. 902-909.

271. *Cançado L. G., Takai K., Enoki T., et al.* General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy // Applied physics letters. – 2006. – V. 88. – №. 16.

272. *Tivanov M. S., Kolesov E. A., Praneuski A. G., et al.* Significant G peak temperature shift in Raman spectra of graphene on copper // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – V. 27. – P. 8879-8883.

273. *Gouadec G., Colomban P.* Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties //Progress in crystal growth and characterization of materials. – 2007. – V. 53. – №. 1. – P. 1-56.

274. *Савиных А. С., Канель Г. И., Разоренов С. В.* Влияние структурного состояния графита на параметры и кинетику превращения в алмаз при ударном сжатии //Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – №. 11. – С. 2083–2087.

275. *Рогайлин М. И., Чалых Е. Ф.* Справочник по углеграфитовым материалам – Ленинград: Химия. – 1974. – С. 208.

276. *Kim D. W., Kil H. S., Nakabayashi K., Yoon S. H., et al.* Structural elucidation of physical and chemical activation mechanisms based on the microdomain structure model // Carbon. – 2017. – V. 114. – P. 98-105.

277. *Shkolin, A.V., Men'shchikov, I.E., Khozina, E.V. et al*. Isotropic and anisotropic properties of adsorption-induced deformation of porous carbon materials // Adsorption. – 2023. – V.29. – P 237–253.

278. *Dubinin M. M., Stoeckli H. F.* Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents // Journal of Colloid and Interface Science. – 1980. – V. 75. – №. 1. – P. 34-42.

279. *Фомкин А. А., Школин А. В., Пулин А. Л., Меньщиков И. Е., и др.* Адсорбционная деформация адсорбентов // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – №. 5. – С. 610–619.

280. *Figueiredo J. L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A., et al.* Modification of the surface chemistry of activated carbons // Carbon. – 1999. – V. 37. – №. 9. – P. 1379-1389.

281. *Ordabaeva A. T., Muldakhmetov Z. M., Kim, S. V., et al.* Electrophysical properties and heat capacity of activated carbon obtained from coke fines // Molecules. – 2023. – V. 28. – №. 18. – P. 6545.

282. *Жмуриков Е. И., Бубненков, И. А., Покровский, А. С., и др.* Графит в науке и ядерной технике // Новосибирск. –2013. –198 с.

283. *Zhou Z., Bouwman W. G., Schut H., et al.* Interpretation of X-ray diffraction patterns of (nuclear) graphite // Carbon. – 2014. – V. 69. – P. 17-24.

284. *Парфеньева Л. С., Орлова, Т. С., Картенко, Н. Ф., Шаренкова, Н. В., и др.* Теплопроводность высокопористых биоуглеродных матриц дерева сосны //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 12. – С. 2150-2159.

285. *Бубнова Р. С., Филатов С. К.* Терморентгенография поликристаллов //Ч. II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения. СПб.: СПбГУ. – 2013.

286. *Mounet N., Marzari N.* First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives //Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – V. 71. – №. 20. – P. 205214.

287. *Yoon D., Son Y. W., Cheong H.* Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy // Nano letters. – 2011. – V. 11. – №. 8. – P. 3227-3231.

288. *Kellett E. A., Richards B. P.* The c-axis thermal expansion of carbons and graphites // Journal of Applied Crystallography. – 1971. – V. 4. – №. 1. – P. 1-8.

289. *Ghabezloo S.* Effect of porosity on the thermal expansion coefficient: A discussion of the paper ‘Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste’by ZH Shui, R. Zhang, W. Chen, D. Xuan, Constr. Build. Mater. 24 (9)(2010) 1761–1767 // Construction and Building Materials. – 2010. – V. 24. – №. 9. – P. 1796-1798.

290. *Bao W., Miao F., Chen Z., Zhang H., et al.* Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes // Nature nanotechnology. – 2009. – V. 4. – №. 9. – P. 562-566.

291. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I. 3-е изд., испр. -М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1976. - 584 с. (т. V).

292. *Беломестных В. Н., Теслева Е. П.* Полиморфные превращения типа ориентационный порядок-беспорядок. Часть I. Общие представления // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2003. – Т. 306. – №. 4. – С. 17–22.

293. *Goldenfeld N.* Lectures on phase transitions and the renormalization group. – CRC Press, 2018.

294. *Васильев А. Н.* Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения и стохастической динамике. – СПб.: Изд-во ПИЯФ, 1998. – 774 с.

295. *Rajagopal K., Wilczek F.* Static and dynamic critical phenomena at a second order QCD phase transition // Nuclear Physics B. – 1993. – V. 399. – №. 2–3. – P. 395–425.

296. *Nagle J. F.* Critical phenomena and phase transitions //Changes of State. – Boston, MA: Springer US, 1975. – P. 1-66.

297. *Khudozhitkov A. E., Kolokolov D. I., Stepanov A. G.* Characterization of fast restricted librations of terephthalate linkers in MOF UiO-66 (Zr) by 2H NMR spin–lattice relaxation analysis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – V. 122. – №. 24. – P. 12956-12962.

298. *Croucher C.* On probing the mechanisms of thermal expansion and the effects of bare metal sites on the hydrogen storage properties of metal-organic frameworks. – 2014.

299. *Bristow J. K., Tiana D., Walsh A.* Transferable force field for metal–organic frameworks from first-principles: BTW-FF // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2014. – V. 10. – №. 10. – P. 4644-4652

300. *Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Школин А. В., Яковлев В. Ю., и др.* Оптимизация структурно-энергетических характеристик адсорбентов для хранения метана // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 10. – С. 1814–1822.

301. *Яковлев В. Ю., Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е.* Адсорбция неона в модельных щелевидных углеродных микропористых адсорбентах // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 3. – С. 444–450.

302. *Яковлев В. Ю., Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е.* Адсорбция водорода (H2) в модельных углеродных адсорбентах с щелевидными микропорами // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. – Т. 54. – №. 5. – С. 420–428.

303. *Яковлев В. Ю., Фомкин А. А., Твардовский А. В., Синицын В. А.* Адсорбция диоксида углерода на микропористом углеродном адсорбенте АУК // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – №. 6. – С. 1331–1335.

304. *Zukal A., Dominguez I., Mayerová J., Čejka J.* Functionalization of delaminated zeolite ITQ-6 for the adsorption of carbon dioxide // Langmuir. – 2009. – V. 25. – №. 17. – P. 10314–10321.

305. *Rexer T. F., T. Benham M. J., Aplin A. C., Thomas K. M.* Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions // Energy & Fuels. – 2013. – V. 27. – №. 6. – P. 3099–3109.

306. *Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Цивадзе А. Ю., Школин А. В., и др.* Адсорбция метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур //Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51. – №. 4. – С. 345–345.

307. *Стриженов Е. М., Школин, А. В., Фомкин, А. А., Синицын, В. А., и др.* Низкотемпературная адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-1 // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50. – №. 1. – С. 19–25.

308. *Толмачев А. М., Фоменков П. Е., Кузнецова Т. А., Павлюченков А. С.* Анализ адсорбции газов и паров на углеродных поверхностях методом молекулярной динамики // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55. – №. 5. – С. 461–466.

309. *Balzer C.* Adsorption-induced deformation of nanoporous materials – in-situ dilatometry and modeling: Diss. – Universität Würzburg. – 2018. – 131 p.

310. *Толмачев А. М., Кузнецова Т. А., Годовиков И. А.* Термодинамика адсорбции на микропористых адсорбентах при температурах выше критических // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 227–231.

311. *Steele WA.* The interaction of gases with solid surface. Oxford: Pergamon; 1974.

312. *Shieh J. J., Chung T. S.* Gas permeability, diffusivity, and solubility of poly (4-vinylpyridine) film // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1999. – V. 37. – №. 20. – P. 2851-2861.

313. *Waldman M., Hagler A. T.* New combining rules for rare gas van der Waals parameters // Journal of computational chemistry. – 1993. – V. 14. – №. 9. – P. 1077-1084.

314. *Kaneko K., Ishii C., Ruike M.* Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons // Carbon. – 1992. – V. 30. – №. 7. – P. 1075-1088.

315. *Kaneko K., Cracknell R. F., Nicholson D.* Nitrogen adsorption in slit pores at ambient temperatures: comparison of simulation and experiment // Langmuir. – 1994. – V. 10. – №. 12. – P. 4606-4609.

316. *Bülow M., Shen D., Jale S.* Measurement of sorption equilibria under isosteric conditions: The principles, advantages and limitations // Applied surface science. – 2002. – V. 196. – №. 1-4. – P. 157-172.

317. *Ruthven D. M.* Sorption of oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane, and binary mixtures of these gases in 5A molecular sieve // AIChE Journal. – 1976. – V. 22. – №. 4. – P. 753-759.

318. *Школин А. В., Фомкин А. А., Цивадзе А. Ю., Анучин К. М., и др.* Экспериментальное исследование и численное моделирование адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте в докритической и

сверхкритической областях температур // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – №. 6. – С. 563-571.

319. *Moberg D. R., Becker D., Dierking C. W., Zurheide F., et al.* The end of ice I // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2019. – V. 116. – №. 49. – P. 24413-24419.

320. *Sheppard N., Yates D. J. C.* Changes in the infra-red spectra of molecules due to physical adsorption // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1956. – V. 238. – №. 1212. – P. 69-89.

321. *Thomas S. M.* Rotational motion of adsorbed methane // Chemical Physics Letters. – 1980. – V. 75. – №. 3. – P. 579-581.

322. *Georgiev P. A., Ross D. K., Albers P., Ramirez-Cuesta A. J.* The rotational and translational dynamics of molecular hydrogen physisorbed in activated carbon: a direct probe of microporosity and hydrogen storage performance // Carbon. – 2006. – V. 44. – №. 13. – P. 2724-2738.

323. *Толмачев А. М., Фирсов Д. А., Анучин К. М., Фомкин А. А.* Моделирование адсорбции спиртов в щелевидной поре активного угля методом молекулярной динамики // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – №. 4. – С. 528-538.

324. *Rackers J. A., Wang Z., Lu C., Laur, M. L., et al.* Tinker 8: software tools for molecular design //Journal of chemical theory and computation. – 2018. – V. 14. – №. 10. – P. 5273-5289.

325. *Jorgensen W. L., Maxwell D. S., Tirado-Rives J.* Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids // Journal of the American Chemical Society. – 1996. – V. 118. – №. 45. – P. 11225-11236.

326. *Толмачев А. М., Анучин К. М., Крюченкова Н. Г., Фомкин, А. А.* Теоретический расчет изотерм адсорбции на активных углях методом молекулярной динамики // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – V. 47. – №. 2. – P. 124-129.

327. *Sen W., Qihong F., Ming Z.* Molecular dynamics simulation of liquid alkane occurrence state in pores and slits of shale organic matter // Petroleum exploration and development. – 2015. – V. 42. – №. 6. – P. 844-851.

328. *Andersen H. C.* Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // The Journal of chemical physics. – 1980. – V. 72. – №. 4. – P. 2384-2393.

329. *Френкель Д., Смит Б.* Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям // – М.: Научный мир. – 2013. – 578 с.

330. *Ильин Б. В.* Природа адсорбционных сил. – М.-Л.: ГИТТЛ. – 1952. – 124 с.

331. *Dubinin M. M., Fomkin A. A., Seliverstova I. I., Serpinsky V. V.* Direct Determination of the Density of Adsorbates in Zeolite Micropores // Proceedings of the 5-th International Conference on Zeolites. – Naples : Elsiver. – 1980. – P. 468-476.

332. *Kumar, K. V., Preuss, K., Titirici, M. M., & Rodríguez-Reinoso, F.* Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas // Chemical reviews. – 2017. – V. 117. – №. 3. – P. 1796-1825.

333. *Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Quinn D. F.* Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size // Carbon. – 2002. – V. 40. – №. 7. – P. 989-1002.

334. *Adeniran B., Mokaya R.* Is N-doping in porous carbons beneficial for CO2 storage? Experimental demonstration of the relative effects of pore size and N-doping // Chemistry of Materials. – 2016. – V. 28. – №. 3. – P. 994-1001.

335. *Kumar K. V., Preuss K., Lu L., Guo Z. X., et al.* Effect of nitrogen doping on the CO2 adsorption behavior in nanoporous carbon structures: a molecular simulation study // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – №. 39. – P. 22310-22321.

336. *Паулинг Л.* Природа химической связи. – М.: Хим. лит. – 1947. – 440 с.

337. *Vainshtein B. K., Fridkin V. M., Indenbom V. L., Indenbom V. L.* Modern Crystallography 2: Structure of crystals. Vol. 2. – Springer Science & Business Media. – 2000. – V. 2. – 521 p.

338. *Stoeckli H. F.* Microporous carbons and their characterization: The present state of the art // Carbon. – 1990. – V. 28. – №. 1. – P. 1-6.

339. *Stoeckli F., Rebstein P., Ballerini L.* On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data // Carbon, Elsevier (Pergamon), 1990/28/6/907-909. – 1990.

340. *Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е.* Стресс-эффект адсорбционной деформации углеродного адсорбента на основе каменноугольного сырья при адсорбции метана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60. – №. 3. – С. 227-240.

341. *Ozawa S., Kusumi S., Ogino Y.* Physical adsorption of gases at high pressure. IV. An improvement of the Dubinin—Astakhov adsorption equation // Journal of Colloid and Interface Science. – 1976. – V. 56. – №. 1. – P. 83-91.

342. *Richard M. A., Bénard P., Chahine R.* Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 1: modified Dubinin-Astakhov model // Adsorption. – 2009. – V. 15. – №. 1. – P. 43-51.

343. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Арабей А.Б., и др.* Описание адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур на основе уравнения Дубинина–Астахова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 4, – С. 339-344.

344. *Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E., Strizhenov E.M., et al.* Monolithic microporous carbon adsorbent for low-temperature natural gas storage // Adsorption. – 2019. – V. 25. – P. 1559-1573.

345. *Anto S., Pugazhendhi A., Mathimani T.* Lipid enhancement through nutrient starvation in Chlorella sp. and its fatty acid profiling for appropriate bioenergy feedstock // Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. – 2019. – V. 20. – P. 101179.

346. *Yuan J., Kendall A., Zhang Y.* Mass balance and life cycle assessment of biodiesel from microalgae incorporated with nutrient recycling options and technology uncertainties // Gcb Bioenergy. – 2015. – V. 7. – №. 6. – P. 1245-1259.

347. *Kasiri S., Abdulsalam S., Ulrich A., Prasad V.* Optimization of CO2 fixation by Chlorella kessleri using response surface methodology // Chemical Engineering Science. – 2015. – V. 127. – P. 31-39.

348. *Sdanghi G., Canevesi R. L., Celzard A., Thommes M., et al.* Characterization of carbon materials for hydrogen storage and compression // C. – 2020. – V. 6. – №. 3. – P. 46.

349. Патент РФ № 2781395. Способ наземного адсорбционного хранения природного газа, метана и комплекс для его осуществления (варианты) / *Фомкин А. А., Школин А. В., Меньщиков И. Е., Ишков А. Г., Аксютин О. Е.* – 2022.

350. *Shkolin A. V., Grinchenko A. E., Solovtsova O. V. et al.* In situ dilatometry measurements of deformation of zirconium terephthalate metal-organic framework induced by methane adsorption under storage application conditions // Microporous and Mesoporous Materials. – 2025. – V. 398. – P. 113811.

351. *Gor G. Y., Huber P., Weissmüller J.* Elastocapillarity in nanopores: Sorption strain from the actions of surface tension and surface stress // Physical review materials. – 2018. – V. 2. – №. 8. – P. 086002.

352. *Vandamme M.* Coupling between adsorption and mechanics (and vice versa) // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2019. – V. 24. – P. 12-18.

353. *Balzer C., Morak R., Erko M., Triantafillidis C., et al.* Relationship between pore structure and sorption-induced deformation in hierarchical silica-

based monoliths // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2015. – V. 229. – №. 7-8. – P. 1189-1209.

354. *Yakovlev V. Y., Fomkin A. A., Tvardovski A. V.* Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO2 and a microporous carbon adsorbent // Journal of colloid and interface science. – 2003. – V. 268. – №. 1. – P. 33-36.

355. *Gor G. Y., Neimark A. V.* Adsorption-induced deformation of mesoporous solids // Langmuir. – 2010. – V. 26. – №. 16. – P. 13021-13027.

356. *Серпинский В. В., Якубов Т. С.* Равновесная адсорбция и деформация твердых сорбентов // Известия академии наук СССР серия химическая. 1981. №1. С.71-76.

357. *Reissland J. A., Klemens P. G*. The physics of phonons. – 1975.

358. *Gray D., McCaughan A., Mookerji B.* Phonon Spectra of Graphene // Physics for Solid State Applications. – 2009. – V. 6. – P. 734-740.

359. *Emelyanenko K. A., Emelyanenko A. M., Boinovich L. B.* Van der Waals forces in free and wetting liquid films // Advances in Colloid and Interface Science. – 2019. – V. 269. – P. 357-369.

360. *Rosenburg F., Ionescu E., Nicoloso N., Riedel R.* High-temperature Raman spectroscopy of nano-crystalline carbon in silicon oxycarbide // Materials. – 2018. – V. 11. – №. 1. – P. 93.

361. *Mann S., Kumar R., Jindal V. K.* Negative thermal expansion of pure and doped graphene // RSC advances. – 2017. – V. 7. – №. 36. – P. 22378-22387.

362. *Myers A. L., Prausnitz J. M.* Thermodynamics of mixed-gas adsorption // AIChE journal. – 1965. – V. 11. – №. 1. – P. 121-127.

363. *Shkolin A. V., Men'shchikov I. E., Khozina E. V., Yakovlev V. Y., et al.* Deformation of Microporous Carbon Adsorbent Sorbonorit-4 during Methane Adsorption // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2022. – V. 67. – №. 7. – P. 1699–1714.

364. *Школин А. В., Фомкин А. А., Синицын В. А.* Адсорбционно стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-пентана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – №. 5. – С. 451-457.

365. *Школин А. В., Фомкин А. А.* Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-гептана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. – №. 4. – С. 345-345.

366. *Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е., Пулин А. Л., и др.* Деформация адсорбента АУК и структура адсорбата при адсорбции н-октана // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81. – №. 5. – С. 667-675.

367. *Фомкин А. А., Регент Н. И., Синицын В. А.* Адсорбционная деформация системы «микропористый углеродный адсорбент–бензол» и пористая структура адсорбента // Изв. АН РФ, Сер. хим. – 2000. – №. 6. – С. 1018-1022.

368. *Набиулин В. В., Фомкин А. А., Твардовский А. В.* Деформация углеродного адсорбента АР-В при адсорбции бензола // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48. – №. 4. – С. 333-338.

369. *Eskandari-Ghadi M., Zhang Y.* Effect of pore size distribution on sorption-induced deformation of porous materials: A theoretical study // International Journal of Solids and Structures. – 2022. – V. 242. – P. 111533.

370. *Yakovlev V. Y., Fomkin, A. A., Tvardovski, A. V., Sinitsyn, V. A., et al.* Adsorption-stimulated deformation of microporous carbon adsorbent // Russian chemical bulletin. – 2003. – V. 52. – №. 2. – P. 354-358.

371. *Balbuena P. B., Berry D., Gubbins K. E.* Solvation pressures for simple fluids in micropores // The Journal of Physical Chemistry. – 1993. – V. 97. – №. 4. – P. 937-943.

372. *Иванова Т. Н., Максимова Т. Б., Серпинский В. В.* Дилатометрические измерения на углеродных адсорбентах // Изв. АН СССР. Серия химич. – 1987. – № 7. – С. 927-929.

373. *Tvardovskiy A. V.* Sorbent deformation. – Elsevier. – 2006. – 269 p.

374. *Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е.* Развитие подхода к оценке предельных величин адсорбционно-стимулированной деформации микропористых адсорбентов // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 13 (248). – С. 104-105.

375. *Strizhenov E. M., Chugaev S. S., Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., et al.* Heat and mass transfer in an adsorbed natural gas storage system filled with monolithic carbon adsorbent during circulating gas charging // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – №. 12. – P. 3274.

376. *Shelyakin I. D., Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Chugaev S. S., et al.* Simulation of the Cyclic Adsorption–Desorption Processes in an Adsorbed Natural Gas Storage System Loaded by a Peat-Derived Nanoporous Carbon Adsorbent // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2024. – V. 60. – №. 5. – P. 807-826.

377. *Whittaker P. B., Wang X., Regenauer-Lieb K., Chua H. T.* Predicting isosteric heats for gas adsorption // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – V. 15. – №. 2. – P. 473-482.

378. *Liu Y., Wilcox J.* Effects of surface heterogeneity on the adsorption of CO_2 in microporous carbons // Environmental science & technology. – 2012. – V. 46. – №. 3. – P. 1940-1947.

379. *Mason J. A., Oktawiec J., Taylor M. K., Hudson M. R., et al.* Methane storage in flexible metal–organic frameworks with intrinsic thermal management // Nature. – 2015. – V. 527. – №. 7578. – P. 357-361.

380. *Nicholson D., Quirke N.* The role of isosteric enthalpy of adsorption in micropore characterisation: A simulation study // Studies in Surface Science and Catalysis; Unger, KK, Kreysa, G., Baselt, JP, Eds. – 2000. – P. 11-20.

381. *Власов А. И., Бакаев В. А., Дубинин М. М., Серпинский В. В.* Моделирование методом Монте-Карло адсорбции аргона на активных углях // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 260. – № 4. – С. 904-906.

382. *Kuchta B., Firlej L., Cepel R., Pfeifer P., et al.* Structural and energetic factors in designing a nanoporous sorbent for hydrogen storage // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – V. 357. – №. 1-3. – P. 61-66.

383. *Ströbel R., Jörissen L., Schliermann T., Trapp V., et al.* Hydrogen adsorption on carbon materials // Journal of Power Sources. – 1999. – V. 84. – №. 2. – P. 221-224.

384. *Shindo K., Kondo T., Arakawa M., Sakurai Y.* Hydrogen adsorption/desorption properties of mechanically milled activated carbon // Journal of alloys and compounds. – 2003. – V. 359. – №. 1-2. – P. 267-271.

385. *Sethia G., Sayari A.* Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage // Carbon. – 2016. – V. 99. – P. 289-294.

386. *Pires J.* Textural and surface chemistry characterization of zeolites via adsorption phenomena // Handbook of surfaces and interfaces of materials. – Academic Press. – 2001. – P. 481-507.

387. *Torres-Knoop A., Poursaeidesfahani A., Vlugt T. J., Dubbeldam D.* Behavior of the enthalpy of adsorption in nanoporous materials close to saturation conditions // Journal of chemical theory and computation. – 2017. – V. 13. – №. 7. – P. 3326-3339.