

УДК 532.6: 541.183/.183.7

**О ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДАХ К ИССЛЕДОВАНИЮ
СТРУКТУРНЫХ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ**

И. В. Гринев, В. В. Зубков, В. М. Самсонов

Тверской государственной университет
кафедры теоретической физики и общей физики

Представлен обзор теоретических подходов к исследованию структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев молекулярных флюидов на твердых поверхностях и в пористых адсорбентах. Среди методов исследования особое внимание уделено применению классического метода функционала плотности, а среди предметов исследования – адсорбции водорода в пористых углеродных материалах. Выбор указанных объектов исследования обуславливается возможными перспективами создания адсорбционного аккумулятора водорода, предназначенного для его использования в качестве топлива на автомобильном транспорте и других транспортных средствах.

***Ключевые слова:** адсорбционные слои, углеродные адсорбенты, классический метод функционала плотности, водородная энергетика.*

1. Введение. Ультратонкие пленки, т.е. двумерные наноструктуры толщиной до сотен нанометров играют важную роль в природе и в современной технологии. Тонкие пленки широко используются в качестве оптических и антиадгезионных покрытий, в технологии получения кабелей на основе сверхпроводников, при создании химических или оптических сенсоров, а также в микро- и наноэлектронике [1]. Для получения тонких пленок используется ряд процессов: испарение в вакууме, катодное распыление, реактивное катодное распыление, разложение в газовой фазе (осаждение из паров или с помощью химической реакции), химическое и электрохимическое осаждение и поверхностные реакции. Фактически все известные методы получения ультратонких пленок можно условно разделить на две большие группы: осаждение из газовой или из жидкой фазы. Методы

осаждения из газовой фазы часто подразделяют на физические и химические. Для физических методов характерно использование источника частиц (атомов, ионов или кластеров), при воздействии на который происходит их испарение с последующей диффузией (и, возможно, частичной конденсацией) в вакууме и осаждением на подложку. Химические методы обычно используют процессы испарения молекулярных прекурсоров, при разложении которых происходит формирование требуемого материала на подложке.

Различные процессы получения пленок отличаются рядом особенностей. Например, при вакуумном испарении происходит осаждение испаренных атомов или молекул при почти отвесном падении. При катодном распылении наличие заряженных частиц, атомных пучков и газов с высоким парциальным давлением приводит к значительно более сложным условиям роста и обычно к большему числу структурных дефектов. Методы химического покрытия представляют большое разнообразие условий роста и применяются главным образом для выращивания более толстых слоев, так что провести сравнение этих методов с испарением и распылением затруднительно.

Несмотря на большое разнообразие методов получения пленок, механизмы их роста, согласно современным представлениям [1,2], можно разделить всего на три класса: по Фольмеру и Веберу (ФВ) [3], по Франку и Ван дер Мерве (ФМ) [4,5,6] и по Крыстанову и Странскому [7]. Механизм роста пленок зависит от условий роста, природы наносимого вещества, материала и структуры подложки (монокристаллическая, поликристаллическая, текстурированная, аморфная), а также метода получения. Тонкие пленки, как правило, разделяют на эпитаксиальные и неэпитаксиальные. В случае эпитаксиального роста кристаллическая решетка пленки является как бы продолжением кристаллической решетки подложки. При небольшом несоответствии параметров ячеек может наблюдаться формирование дислокаций несоответствия на границе «пленка-подложка», а также образование островковых структур (так называемых квантовых точек). Однако эпитаксиальный рост может наблюдаться и тогда, когда параметры ячеек сильно отличаются или пространственная группа материала пленки отлична от пространственной группы подложки. В этом случае элементарные ячейки пленки и подложки должны иметь

такую взаимную ориентацию, чтобы было возможно «срастание» кристаллических решеток.

По Фольмеру и Веберу рост пленки безотносителен к структуре подложки и начинается с образования на поверхности отдельных трехмерных зародышей-островков. По мере поступления атомов из источника происходит рост островков, их срастание и образование сплошного покрытия; последующий рост – это собственно продолжение нормального роста кристалла в случае монокристаллической пленки и зерен поликристаллической. Рост по Фольмеру и Веберу может реализоваться как на кристаллической, так и на аморфной подложках, но чаще всего реализуется при осаждении благородных металлов на поверхности щелочно-галлоидных кристаллов и оксидов.

Механизм роста пленки по Франку и Ван дер Мерве связан с образованием на начальном этапе отдельных поверхностных зародышей, которые затем срастаются, последовательно образуя моноатомные слои. При этом, согласно экспериментальным данным, образование нового монослоя может происходить до полного заполнения предыдущего слоя. Как правило, рост пленок по механизму Франка и Ван дер Мерве происходит в системах, состоящих из материалов с малым несоответствием параметров решеток (металлы на металлах, полупроводники на полупроводниках).

Согласно Крыстанову и Странскому на поверхности кристалл-подложка происходит последовательный послойный рост пленки с образованием двумерных кристаллов толщиной примерно в несколько атомных слоев (в зависимости от системы подложка-пленка), а на (или же в) этом двумерном кристалле образуются отдельные островки-зародыши. Последующий рост пленки происходит по схеме Фольмера-Вебера. Рост по механизму Крыстанова и Странского наблюдается для металлов на полупроводниках и металлов на металлах.

В отличие от первого, второй и третий механизмы роста реализуются только на поверхности кристаллов с обязательной ориентированной кристаллизацией пленки. Механизму Фольмера-Вебера соответствует слабая адгезия, механизму Франка-ван-де-Мерве – очень сильная, а схеме Странского-Крыстанова – промежуточное значение адгезии. В последнем случае условие хорошей адгезии имеет место только для нескольких первых монослоев.

Обзор различных теоретических подходов к механизмам роста конденсированных пленок представлен в монографии [2]. Наиболее

ранние теории и достаточно успешные подходы можно назвать термодинамическими, поскольку они основываются на термодинамике поверхностей. В [2] эта группа моделей названа капиллярной моделью. Помимо указанной модели можно также отметить атомистические и стохастические модели. В рамках атомистической модели для расчетов концентраций критических зародышей не привлекаются термодинамические представления. Напротив, расчеты проводятся в рамках статистической механики ансамблей Гиббса. В рамках капиллярной и атомистической моделей впервые был описан процесс роста пленок по механизму Фольмера и Вебера. Стохастические подходы принято делить на дискретные, соответствующие микроскопическому описанию, и континуальные, соответствующие гидродинамическому описанию.

Как правило, начальной стадией образования ультратонких слоев является адсорбция. Под адсорбцией понимается изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой, отнесенное к единице площади поверхности этого слоя [8]. С термодинамической точки зрения адсорбция связана с самопроизвольным выравниванием химических потенциалов веществ в объеме системы и поверхностном (межфазном) слое. При физической адсорбции указанный процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии системы, а при хемосорбции – вследствие химического взаимодействия вещества с поверхностью. В последнем случае поверхностная энергия может даже возрастать. Как правило, считают, что физической адсорбции соответствует энергия адсорбции меньшая 40 кДж/моль, а химической – энергия, большая 40 кДж/моль. Однако такое деление весьма условно. Учитывая, что адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента, более обоснованной является классификация этих процессов с точки зрения сил связи, действующих при столкновении атомов и молекул с поверхностью. Физическая адсорбция происходит благодаря силам Ван дер Ваальса. Обменные силы имеют место при слабой хемосорбции на однородных и неоднородных поверхностях. Такая слабая хемосорбция характеризуется тем, что в противоположность случаю сил связи Ван-дер-Ваальса электронная оболочка адсорбированного атома может проникать в электронную оболочку металла. Гетерополярные силы имеют место при сильной хемосорбции. В отличие от обменных сил

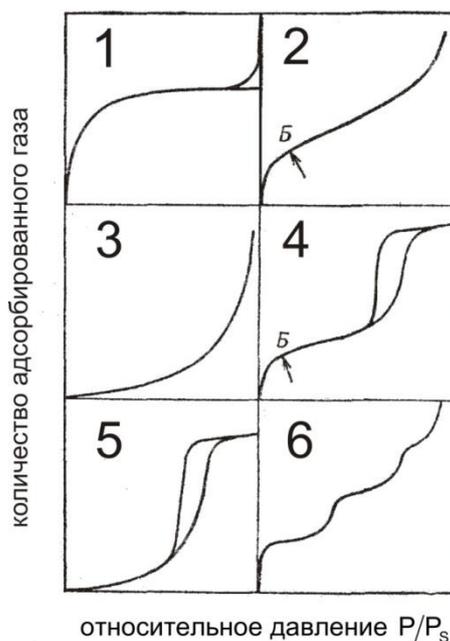
связи, когда происходит частичное перекрытие электронных оболочек, гетерополярные силы связаны с передачей электрона от адсорбированного атома к металлу и наоборот. Очевидно, что при хемосорбции свойства адсорбированного вещества могут значительно изменяться [8,9]. Для систематизации сил притяжения удобно использовать классификацию А.В. Киселева [10], которая широко применяется в теории физической адсорбции и молекулярной хроматографии. Эта классификация условно разделяет межмолекулярные взаимодействия, не сопровождающиеся химическими реакциями, на два основных типа: неспецифические и специфические, приводящие, соответственно, к неспецифической и специфической адсорбции. К специфическим взаимодействиям А.В. Киселев отнес взаимодействия с полярными молекулами. Неспецифические взаимодействия существуют во всех случаях адсорбции, но их относительный вклад зависит от электронной структуры взаимодействующих партнеров. Взаимодействию атомов с подложкой посвящена третья глава настоящей работы.

При количественном описании адсорбции в основном используют две величины. Первая из них, называемая абсолютной адсорбцией, определяется количеством или массой адсорбата, приходящимся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента (метод слоя конечной толщины [11]). Вторая характеристика величины адсорбции определяется избытком вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же объеме массивной фазы, отнесенным к единице площади поверхности или на единицу массы адсорбента. Эту величину называют гиббсовской или избыточной адсорбцией (метод избыточных величин Гиббса рассмотрен, например, в [8,11,12]). Следует отметить, что существует два варианта метода конечной толщины [13,14]. Согласно первому варианту метода, восходящему к работам Э. Гуттенгейма [15], выделяют, с помощью двух математических поверхностей, физический неоднородный слой и рассматривают экстенсивные величины, относящиеся к этому слою. При этом входящие в основные уравнения экстенсивные величины не являются избытками по отношению к однородным объемным фазам. В рамках второго варианта метода вводятся избытки, отвечающие методу поверхностных фаз Гиббса. Толщина слоя при этом не конкретизируется. Фактически она выбирается такой, чтобы область неоднородности целиком находилась

внутри этого слоя. Если она берется «с запасом», то полученное в рамках второго метода фундаментальное уравнение для поверхности отвечает уравнению адсорбции Гиббса. Более того, если устремить толщину слоя к нулю, то мы в точности получим уравнение Гиббса, что невозможно в рамках первого метода, так как фундаментальное уравнение в нем не может быть получено с помощью общего термодинамического подхода.

Важнейшими характеристиками адсорбции являются изотермы адсорбции – зависимости величины адсорбции вещества от относительного давления p/p_0 при данной температуре (p – текущее давление пара, p_0 – давление насыщенных паров при той же температуре) и теплоты адсорбции – наименьшей энергии, которую необходимо сообщить адсорбированной частице, чтобы она покинула поверхность [16,17,18].

Несмотря на огромное количество изотерм адсорбции, приведенное в литературе для самых различных твердых тел, наиболее типичные изотермы, как правило, можно отнести к одному из шести типов по классификации, предложенной С. Брунауером, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (см. рис. 1) [16,17,19]. Тем не менее, существуют и такие изотермы адсорбции, которые невозможно отнести к какому-то определенному типу из указанной классификации. Изотермы типа 1 описывают адсорбцию на пористых телах, изотермы типа 2 соответствуют многослойной адсорбции на непористых или макропористых твердых телах. Точка перегиба B , согласно П. Эммету и С. Брунауеру, отвечает завершению образования первого монослоя. Изотермы типа 3 наблюдаются в системах с относительно слабым взаимодействием адсорбент – адсорбат. Зависимости типа 4 характерны для мезопористых адсорбентов [25] и содержат петлю гистерезиса. Изотермы типа 5 соответствуют слабому взаимодействию адсорбента с адсорбатом и также характеризуются петлей гистерезиса. Изотермы типа 6 описывают ступенчатую полислойную адсорбцию. Зависимости адсорбции отличаются также по поведению степени поглощения адсорбента при высоких (близких к насыщению) давлениях. Считается, что ограниченное поглощение, наблюдаемое в случае 5, соответствует полному заполнению пор в адсорбенте. Резкий рост величины адсорбции, например, в случае 2, свидетельствует о начале объемной конденсации.



Р и с. 1. Пять типов изотерм адсорбции (1-5) по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера и ступенчатая изотерма (6).

2. Полуэмпирические подходы к адсорбционным слоям.

Первый и наиболее распространенные до сих пор подходы адсорбционных основываются на применении к ним полуэмпирических уравнений состояния. Впервые такого рода уравнение было предложено Д. Генри [20]. Оно соответствует случаю мономолекулярной адсорбции на плоской однородной поверхности и имеет вид:

$$\Gamma = K_{n,p} p ,$$

где $K_{n,p}$ – константа Генри. При выводе этого уравнения пренебрегается размерами частиц и взаимодействием между ними. Видно, что величина адсорбции прямо пропорциональна давлению адсорбата. В рамках кинетической теории газов, было получено более конкретное выражение для адсорбции в области малых давлений [18]

$$\Gamma = \frac{N_A \tau_0 P}{\sqrt{2\pi MRT}} e^{q/RT} , \quad (2)$$

где τ_0 – время молекулярного колебания, q – энергия взаимодействия молекулы с поверхностью, т.е. теплота адсорбции, M – молекулярный вес адсорбата, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Учитывая размеры молекул, И. Ленгмюр [21] получил более реалистическую зависимость адсорбции от давления

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m b p}{1 + b p}. \quad (3)$$

Здесь Γ_m – предельное количество адсорбата в монослое, b – коэффициент, зависящий только от температуры. При этом принимается, что в каждом месте энергетически однородной поверхности адсорбента может адсорбироваться лишь одна молекула. Причем считается, что между адсорбированными молекулами отсутствует латеральное взаимодействие. Таким образом, уравнение Ленгмюра (3) позволяет описывать изотерму мономолекулярной адсорбции до полного заполнения первого слоя адсорбата. Несмотря на ряд обнаруженных противоречащих ему экспериментальных фактов, в целом ленгмюровская картина адсорбции является полезной абстракцией, передающей важные черты явления.

Учет латеральных взаимодействий адатомов привел А.Н. Фрумкина [22] к следующему уравнению

$$p = \frac{\theta}{k_1 (1 - \theta)} \exp(-2A\theta), \quad (4)$$

где $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ – степень заполнения поверхности адсорбатом.

Р. Фаулер и Э. Гюггенгейм [23] также учитывая латеральное взаимодействие адатомов, но с помощью решетчатых методов, также предложили свое уравнение адсорбции

$$p = \frac{\theta}{k_1 (1 - \theta)} \exp\left(\frac{2\theta}{kT} w\right). \quad (5)$$

Здесь k_1 – константа Генри, w – энергия взаимодействия пары соседних молекул, k – постоянная Больцмана.

Вышеупомянутые уравнения адсорбции позволяют описать только лишь мономолекулярную адсорбцию. В области промежуточных значений давлений адсорбция изменяется пропорционально некоторой положительной степени давления:

$$\Gamma = k p^{1/n}, \quad (6)$$

где $n > 1$. Это выражение представляет собой уравнение Фрейндлиха, полученное им эмпирически. Теоретическое обоснование такой зависимости стало возможным только при учете того, что места адсорбции характеризуются разными теплотами адсорбции.

Одним из самых простых, но в то же время качественно правильным и получившим широкое применение, уравнением полимолекулярной адсорбции является уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [16,17]

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{C p/p_s}{(1 - p/p_s)[1 + (C - 1)p/p_s]}, \quad (7)$$

где $C \approx \exp[(q_1 - q_L)/RT]$ – константа равновесия, $q_1 - q_L$ – чистая теплота адсорбции, q_1 – средняя теплота адсорбции в первом слое, q_L – теплота конденсации. В теории БЭТ считается, что адатомы не участвуют в латеральных взаимодействиях, но взаимодействуют с соседями в ближайших по вертикали слоях. Как и в подходе Ленгмюра, поверхность адсорбента считается однородной. К тому же, полагается, что теплоты адсорбции во всех слоях, кроме первого, прилегающего к поверхности адсорбента, равны.

Очевидно, что ряд положений, лежащих в основе теории БЭТ, не соответствуют реальной картине процесса адсорбции. В связи с этим, уравнение БЭТ долгое время подвергалось (и подвергается по сей день) критике со стороны исследователей. Отказ от некоторых упрощений теории БЭТ позволил получить новые уравнения адсорбции, среди которых можно выделить уравнение Г.Л. Арановича [24]. Тем не менее, неизбежные модельные представления приводят к ограничению в применении полученных уравнений для изотерм адсорбции.

Согласно полимолекулярной теории физической адсорбции М. Поляни поле поверхности адсорбента распространяется на расстояние в несколько атомных слоев и не зависит от температуры и плотности адсорбата. При этом уравнение состояния для любого объема или слоя адсорбата является таким же, как и для объемной фазы того же вещества при такой же температуре и плотности. Зависимость изобарно-изотермического потенциала ε от величины объема φ той части адсорбционного пространства, в которой изобарно-изотермический потенциал выше ε ,

$$\varphi = \varphi(\varepsilon) \quad (8)$$

была названа характеристической кривой. В широком интервале температур характеристическая кривая не зависит от температуры. При определенных предположениях относительно изобарно-изотермического потенциала возможно по характеристической кривой

для одного газа найти характеристическую кривую для другого газа. Это в своё время было отмечено М. М. Дубининым [25,26], показавшим, что потенциальная теория адсорбции дает возможность вычислить изотермы адсорбции различных паров на одном и том же адсорбенте по характеристической кривой, полученной из изотерм адсорбции одного пара, так как соотношение адсорбционных потенциалов различных паров практически не зависит от адсорбционного объема. Таким образом, координаты точек характеристических кривых для разных адсорбтивов в случае одного и того же адсорбента при всех значениях адсорбционного объема находятся в постоянном отношении β , называемом коэффициентом аффинности характеристических кривых. Отсюда следует, что построив характеристическую кривую по экспериментальной изотерме адсорбции одного адсорбтива и зная соответствующий коэффициент аффинности для какого-нибудь другого адсорбтива, можно найти изотерму адсорбции для этого второго адсорбтива. Эта идея легла в основу развитой М. М. Дубининым совместно с его учениками теории объемного заполнения микропор [25,26]. Используя распределение пор по размерам Вейбула, М.М. Дубинин и В.А. Астахов получили следующее уравнение адсорбции [27]:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left[-(A/\beta E_0)^n\right]. \quad (9)$$

Здесь β – коэффициент аффинности, E_0 – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара на данном адсорбенте (для бензола $\beta=1$), Γ_0 – предельное значение адсорбции в микропорах, A – дифференциальная мольная работа адсорбции. Параметр n зависит от вида адсорбента. Например, для цеолитов $n=3$, а для микропористых углеродных адсорбентов $n=2$. В последнем случае принято уравнение (9) называть уравнением Дубинина-Радушкевича [28].

На основе теории объемного заполнения микропор, можно определить основные структурно-энергетические характеристики модели идеализированного микропористого адсорбента. Эта теория широко используется как при расчете адсорбционных равновесий на микропористых адсорбентах, так и при расчете реальных адсорбционных процессов в промышленности.

Несмотря на большое количество подходов и моделей в теории адсорбции, вплоть до настоящего времени нет сколько-нибудь

универсального уравнения для изотермы адсорбции. Наиболее ценными представляются некоторые обобщенные уравнения, позволяющие при определенных допущениях получать основные изотермы адсорбции [29] и те работы, в которых предпринимаются попытки систематизации и обобщения уравнений адсорбции [30,31].

3. Решеточные модели. Одним из популярных методов изучения поверхностных явлений является метод (или модель) решеточного газа (МРГ) [32]. Решеточные модели являются первыми и наиболее распространенными моделями в теории поверхностных явлений. Самая известная модель И. Лэнгмюра [21] по сути дела является первой формулировкой МРГ, оперирующей понятиями о заполненных и свободных узлах. Эта модель неоднократно использовалась как для описания равновесия адсорбции, так и для расчета скоростей адсорбции и десорбции [33]. Далее естественно последовали ее обобщения на случай неоднородных поверхностей и на случай учета межмолекулярного взаимодействия адсорбированных частиц на однородной поверхности [32,34].

Основной особенностью решеточных моделей является то, что полный объем системы делится на некоторые элементарные объемы, которые образуют периодическую решетку. Статистическая задача пространственного распределения молекул существенно упрощается введением допущения о пространственной регулярности распределения молекул. Это заменяет континуальное описание распределения молекул на дискретное. В адсорбционном варианте МРГ сложное (но периодическое) адсорбционное поле вблизи поверхности заменяется на дискретную, но также периодическую систему центров. В зависимости от расположения этой упорядоченной совокупности адсорбционных центров, различают одномерную и двумерную решеточные модели: в одномерном случае центры образуют цепочку, в двумерном – располагаются на поверхности (плоскости). Центры могут быть одинаковыми или разными. В первом случае решеточная модель имитирует однородную поверхность, во втором – неоднородную. Потенциалы взаимодействия в решеточных моделях заменяются числами. Поскольку модель строится так, что физический адсорбционный слой в ней вообще не фигурирует, то объем как переменная выпадет из теории, и формально термодинамика решеточных моделей становится эквивалентной термодинамике избыточных величин. Можно считать, что в качестве системы

сравнения здесь взяты решетка из незанятых центров и объем газа, равный его объему над адсорбентом. Общие уравнения для термодинамических величин, характеризующих адсорбцию, получаются по форме такими же, как и в случае объемного метода измерения адсорбции [13,14]. Следует подчеркнуть также, что с физической точки зрения решеточные модели не соответствуют определению адсорбции по Гиббсу. Это обусловлено прежде всего тем, что множество адсорбционных центров конечно (или счетно), и, значит, существует предельное количество адсорбированных молекул (предельная адсорбция) в монослое, равное числу адсорбционных центров. Это, очевидно, противоречит реальной картине физической адсорбции, так как количество физически адсорбированного вещества не должно иметь предела. Таким образом, монослойные решеточные модели должны обнаруживать «нефизическое» поведение при стремлении числа частиц к числу адсорбционных центров. Адсорбционный слой в решеточных моделях «несжимаем», что, конечно, противоречит физическим соображениям. Кроме того, в этих моделях отсутствует постепенное уменьшение плотности вещества по мере удаления от поверхности, которое имеет место в реальных системах и обуславливает «нежесткость» адсорбционной фазы. Это, пожалуй, самое основное возражение против решеточных моделей удалось снять в работах Ю.К. Товбина. Предложенный Ю.К. Товбиным кластерный подход [35] позволил провести статистическое обоснование МРГ жидкого состояния без априорного использования понятия решетки. Было показано, что решеточные модели жидкости имеют строгое статистическое обоснование и непосредственно связаны с функциями молекулярных распределений, которые описываются уравнениям Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ). Традиционные решеточные модели являются первым шагом в последовательности разбиения пространства на элементарные объемы, которые в пределе приближаются к континуальному описанию. Для описания структурных характеристик требуются последующие приближения, которые позволяют учесть не только среднюю плотность системы, но и неоднородности локальной плотности. Приближение к континуальному описанию осуществляется путем увеличения числа мест, занятых молекулой в решетке, что эквивалентно более тонкому делению на ячейки для молекулы фиксированного размера. Молекулам окружения недоступны не только узел, занятый центром рассматриваемой

молекулы, но и узлы одной или нескольких координационных сфер. Такая процедура обеспечивает сколь угодно близкий подход к континуальному описанию. Доказательство связи МРГ и цепочки БГКИ позволило рассматривать решеточную модель как способ перечисления конфигураций, и модель приближается к континуальной по мере того, как размер ячейки уменьшается, т. е. растет число мест, занимаемых молекулой.

Одним из мощных детерминистских методов исследования МРГ является метод трансфер-матрицы (МТМ), сформулированный Г. Крамерсом и Г. Ванье [36]. В работе [37] дано определение трансфер-матрицы на языке МРГ. В МТМ сложная задача непосредственного нахождения большой статистической суммы сводится к нахождению максимального по модулю собственного числа трансфер-матрицы. МТМ позволяет вычислять все термодинамические характеристики системы, в том числе вероятности различных конфигураций адсорбированных частиц, которые используются при нахождении концентрационных зависимостей кинетических величин (коэффициент диффузии, константа скорости десорбции, константа скорости реакции и т.д.).

4. Атомистическое моделирование. Другим классом мощных методов изучения адсорбционных явлений являются методы атомистического моделирования – метод молекулярного моделирования (МД) и метод Монте-Карло (МК). Методы МД и МК с высокой степенью точности воспроизводят структурные характеристики различных систем на молекулярном уровне и дают информацию о потенциалах взаимодействия между различными типами молекул. Существенным недостатком МД является существование ограничений, связанных с возможностями интегрирования уравнений движения. Эти ограничения сводятся к ограничению размеров изучаемых систем и промежутков времени, в течение которых могут рассматриваться процессы. Использование этих методов обычно требует больших затрат времени, а процесс расчета многих термодинамических характеристик сильно затруднен.

Преимущество МРГ по отношению к методам атомистического моделирования связано с возможностью моделирования молекулярных процессов на существенно больших промежутках времени. Тем не менее, МРГ не относится к методам, с помощью которых возможно описание адсорбционных явлений, основываясь только лишь на

потенциалах взаимодействия между частицами вещества. В частности эффективный гамильтониан в МРГ определяется не только параметрами парного взаимодействия, но и теплотой адсорбции для конкретного сорта частицы в конкретном узле решетки [32].

Одним из немногих современных методов, дополняющим методы *ab initio*, методы атомистического моделирования МД и МК, метод решетчатого газа, а также ряд полуфеноменологических методов является классический метод функционала плотности (МФП) [38]. В настоящее время МФП является одним из немногих теоретических подходов, позволяющих по заданному потенциалу взаимодействия найти структурные и термодинамические характеристики мягкой материи.

В настоящее время активно развивается концепция, называемая «многомасштабным моделированием» [39]. Она базируется на сопряжении нескольких методов моделирования в виде иерархической расчетной схемы, включающей в себя квантово-механические, атомистические, мезоскопические и континуальные модели изучаемой системы и ее фрагментов. Многомасштабная схема, в зависимости от преследуемых целей, может включать в себя как все перечисленные уровни моделирования, так и отдельные связки методов, лежащие в основе используемых моделей. В рамках этой концепции при переходе к новому пространственно-временному масштабу более точный уровень используется для параметризации более грубой модели. Классический МФП занимает одно из центральных и важных мест в данной иерархии методов, так как на знании межчастичных потенциалов позволяет рассчитать все термодинамические свойства как однородных, так и неоднородных фаз флюидов.

5. Классический метод функционала плотности. МФП является, на наш взгляд, одним из наиболее перспективных методов изучения структурных и, как следствие, физических свойств жидкостей и твердых тел. Данный метод применяется для изучения вещества, как на микроскопическом, так и на мезоскопическом уровнях. Под микроскопическим уровнем мы понимаем описание на уровне электронной структуры, а под мезоскопическим – на уровне атомной подструктуры. Очевидно, в перспективе, для полного описания массивных фаз и малых объектов оба варианта МФП должны быть объединены. МФП на микроскопическом уровне широко используется для «*ab initio*» вычислений структуры атомов, молекул, кристаллов,

поверхностей и их взаимодействий. МФП на микроскопическом уровне имеет много вариантов и приближений. Применительно к молекулам и кластерам этот метод может рассматриваться как один из вариантов квантовохимических расчетов. Использование более простых моделей (например, модели «желе») и более грубых приближений позволяет изучать распределение электронной плотности в граничных слоях, например в граничных слоях металлов [40]. Суть МФП сводится к ответу на вопрос: существует ли в принципе полное и точное описание основного состояния системы в терминах ее плотности $\rho(\mathbf{r})$. Теория МФП дает на этот вопрос положительный ответ. Некоторые основные варианты МФП будут подробно рассмотрены во второй главе.

Классический МФП позволяет рассчитать структурные и термодинамические свойства флюидов на поверхностях с различной геометрией. Интерес к подобным задачам связан с изучением как фундаментальной картины поведения флюидов различной природы на естественных поверхностях и в порах со сложной геометрией, так и, с практической точки зрения, с хранением водородного топлива и задачей селективной адсорбции.

В последние годы надежды на увеличение адсорбируемости водорода связывают с использованием углеродных одностенных нанотрубок (ОСНТ) [41], углеродных нановолокон и фуллеренов [41,42]. Молекулярное моделирование адсорбции водорода методом Монте-Карло на ОСНТ уложенных пучком с разным межтрубным расстоянием, при 77 и 293 К и давлениях до 20 МПа, показало высокую адсорбционную активность таких структур [43,44]. Результаты моделирования адсорбции водорода на ОСНТ, нановолокнах и щелевидных микропористых углеродных адсорбентах все же не позволяют сделать однозначные выводы об их потенциальной адсорбционной активности. Расчеты, выполненные для простейших щелевидных моделей микропор, образованных графитоподобными гексагональными плоскостями методом Монте-Карло [44,45], также не дают однозначного ответа об эффективности микропористых углеродных адсорбентов при аккумулировании водорода (подробнее см. в п. 1.3).

Вместе с тем, технологии синтеза углеродных микропористых адсорбентов разнообразны и хорошо разработаны, что позволяет существенно менять их пористую структуру и химическое состояние поверхности [46]. Образование микропористой системы пор в

углеродном адсорбенте может идти не только по механизму образования щелевидных пор. Исходные углеродсодержащие материалы, например древесина, природные ископаемые угли, торф, полимерные материалы, карбиды металлов и неорганических материалов и т.д. обычно имеют различный химический состав, молекулярную и кристаллическую структуру. В результате термохимического процесса синтеза из этих материалов может образовываться высокоразвитая углеродная микропористая матрица с большим объемом пор и специфичными центрами адсорбции водорода.

Работы, связанные с применением некоторых ранних теорий [47] (обобщенная теория Ван-дер-Ваальса, модели П. Таразоны, ББГКИ) были одними из первых, с помощью которых в том или ином приближении качественно можно было рассмотреть распределение адсорбата в узких порах. Адсорбционные явления в мезопорах¹ могут быть изучены и с помощью решеточных моделей [48, 49], в рамках которых возможно исследование распределения микропор в объеме адсорбента, а также динамики адсорбции. Обзор статистических подходов и подходов, связанных с молекулярной динамикой, изложен в работе [50]. Существует ряд работ, посвященных изучению распределения адсорбата в порах адсорбента методом компьютерного моделирования [51-54]. Развитие МФП позволило с новых позиций подойти к этой задаче [54-62]. В настоящее время МФП и методы компьютерного моделирования взаимно дополняют друг друга [57,60].

Изучение равновесных состояний простых и сложных флюидов на искривленных поверхностях представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В одной из наиболее ранних работ [63], связанных с применением классического МФП к межфазным поверхностям с криволинейной геометрией, в рамках приближения с весовыми множителями, предложенного П. Таразоной, была рассмотрена зависимость поверхностного натяжения простого леннард-джонсовского флюида в точке контакта со сферической частицей от ее радиуса кривизны. Потенциал частицы моделировался потенциалом жесткой сферы. Было показано, что при малых радиусах кривизны асимптотические разложения поверхностного натяжения и плотности в точке контакта в ряд по кривизне частицы

¹ В соответствии с классификацией М.М. Дубинина [25], к микропорам относятся поры шириной менее 2 нм, к мезопорам – поры шириной 2-50 нм и к макропорам – поры, ширина которых превышает 50 нм.

несправедливы. В работе Д. Хендерсона и С. Соколовского [64] на основе подхода П. Таразоны были рассмотрены фазовые равновесия простого леннард-джонсовского флюида в сферической полости в зависимости от ее радиуса и интенсивности взаимодействия с адсорбатом. Показано, что при уменьшении радиуса полости капиллярная конденсация наблюдается при меньших плотностях объемной фазы пара, находящейся в равновесии с адсорбатом. Некоторые термодинамические характеристики флюидов на смачиваемых сферических частицах с малой кривизной были рассмотрены Т.В. Быковым и К. Зенгом [65] в рамках так называемой гибридной теории, включающей в себя МФП и элементы термодинамики. Ими были рассчитаны толменовская длина, барьер нуклеации жидкого конденсата, расклинивающее давление и др. Авторы указанной выше работы использовали в качестве потенциала сферической подложки потенциал с некоторыми фиксированными параметрами, позволяющими рассмотреть явление конденсации. В качестве модификации МФП была также взята теория П. Таразоны. В [66] были рассмотрены структура и поверхностное натяжение слоя жидкости на твердой сферической поверхности, потенциал которой моделировался потенциалом жесткой сферы. И. Напар и А. Лааксонен [67] в рамках простейшей модификации МФП с весовыми множителями рассмотрели зависимость расклинивающего давления в конденсате простого флюида от радиуса сферической частицы. Потенциал взаимодействия «частица-флюид» моделировался потенциалом Юкавы. В работе [68] изучена зависимость величины избыточной адсорбции простого однокомпонентного флюида на твердой сферической поверхности от ее радиуса кривизны. Потенциал поверхности был представлен в виде суммы потенциала отталкивания твердой сферы и слабого потенциала притяжения в форме потенциала Юкавы. Была также изучена зависимость поверхностного натяжения и адсорбции от величины энергетического параметра потенциала притяжения. Указанными авторами было показано, что радиусам кривизны порядка нескольких атомных диаметров соответствует большее значение избыточной адсорбции по сравнению с адсорбцией на плоской поверхности.

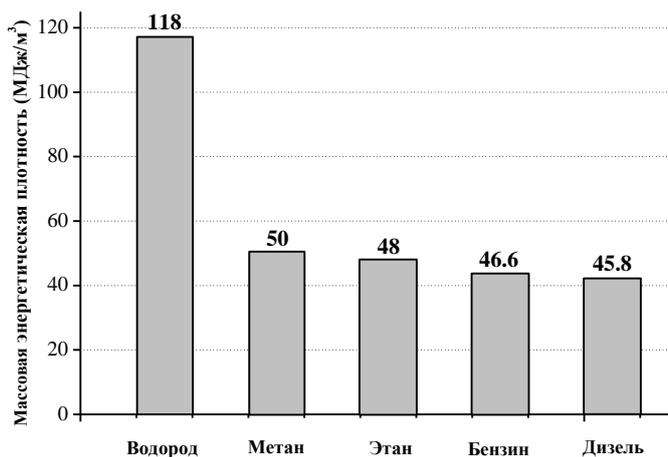
6. Потенциальные приложения МФП в водородной энергетике и других прикладных областях. Экономическая и экологическая ситуации в мире сложились таким образом, что

человечество вынуждено искать вместо жидких и твердых топлив альтернативные. Таким топливом могут быть водород, метан и другие углеводородные газы. Однако их внедрение, особенно водорода, в промышленных масштабах, сдерживают проблемы экономической эффективности, решение которых в свою очередь зависит от преодоления трудностей, связанных с хранением и транспортировкой.

Для хранения водорода используются четыре основные технологии [69]: в виде сжатого газа, жидкости, металлгидридов и при помощи адсорбции водорода углеродными наноматериалами. Чтобы увеличить плотность водорода [70], его необходимо либо компримировать до сотен атмосфер, либо охладить ниже температуры кипения (20 К), либо перевести в связанное состояние. Первые два подхода реализуются в физических методах, когда молекулы водорода не взаимодействуют со средой хранения, третий – в химических или физико-химических методах (адсорбция, абсорбция, химическая реакция), когда водород компактно «упакован» в материале хранения.

Рассмотрим детально указанные способы хранения и сравним их эффективность по основным характеристикам [69]: а) объемной плотности водорода $\rho = m_H/W$ (m_H – масса атомов водорода, W – объем, занимаемый водородом), б) массовой плотности водорода $W_t = (m_H/(m_C + m_H)) \cdot 100\%$ (m_H – масса атомов водорода, m_C – масса атомов углерода), в) объемной энергетической плотности $E_w = E/W$ (E – энергия, содержащаяся в атомах водорода), г) массовой энергетической плотности $E_{m_H} = E/m_H$.

Водород является наиболее привлекательным топливом, так как его атомы состоят только из одного протона и электрона. Поэтому он обладает наибольшим отношением числа валентных электронов к числу протонов и нейтронов из всех элементов, что обуславливает его высокую энергетическую массовую плотность. На рис. 2 приведены показатели энергетической массовой плотности водорода и других видов топлива.



Р и с . 2. Массовая энергетическая плотность различных видов топлива

Видно, что значение энергетической массовой плотности водорода превосходит показатели других видов топлива почти в два с половиной раза. Плотность водорода при давлении 0,1 МПа и температуре 273 К равна 0,089 кг/м³, что обуславливает создание систем хранения, в которых водород имеет более высокую плотность. На рис. 3 представлена диаграмма, показывающая объемную энергетическую плотность для водорода в различных формах хранения, и для других видов топлива. Здесь, в отличие от данных, представленных на рис. 2, показатели водорода резко отстают от традиционных видов топлива. Наилучшую объемную энергетическую плотность среди форм хранения водорода показали металлогидриды (10,78 ГДж/м³), затем жидкий водород (9 ГДж/м³), газообразный водород при 70 МПа (4,7 ГДж/м³) и водород в наноструктурах (3,5 ГДж/м³).

Сравнивая четыре приведенных способа хранения по объемной плотности водорода внутри систем хранения (рис. 4), видим, что металлогидриды занимают лидирующую позицию (150,8 кг/м³), даже превосходя жидкий водород (70,8 кг/м³), далее следует газообразный водород под давлением 70 МПа (36 кг/м³) и водород в наноструктурах (30 кг/м³).

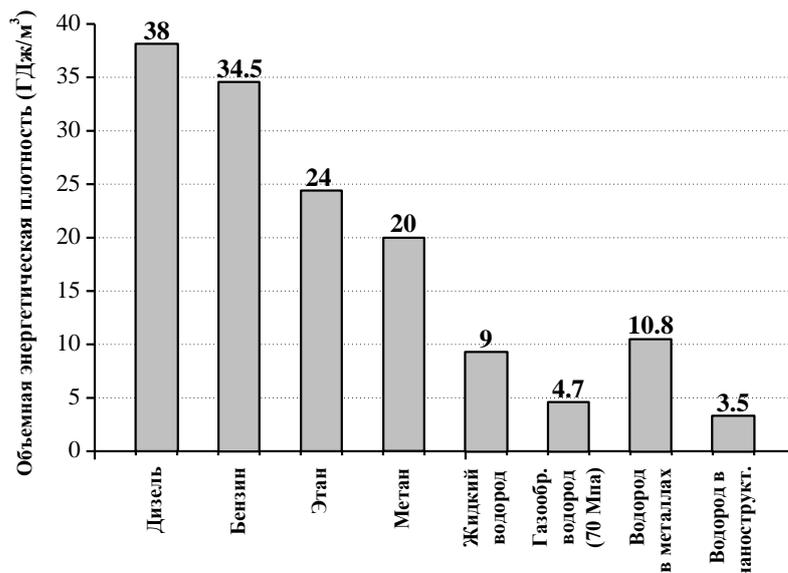


Рис. 3. Объемная энергетическая плотность (ГДж/м³) традиционных видов топлива и водорода при различных способах хранения

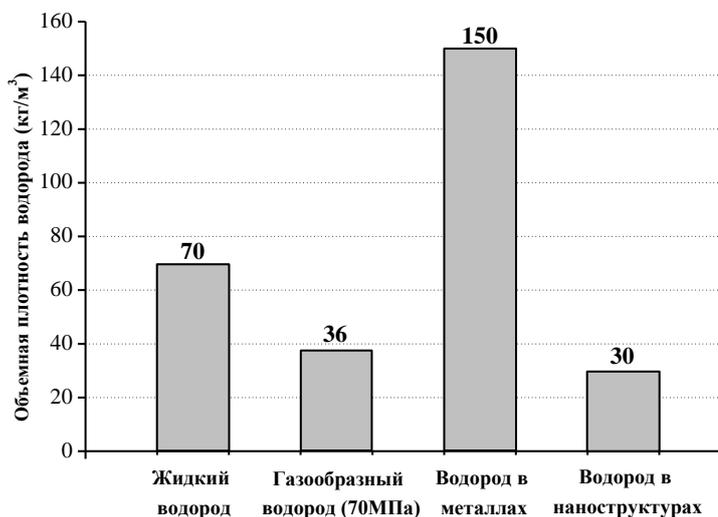
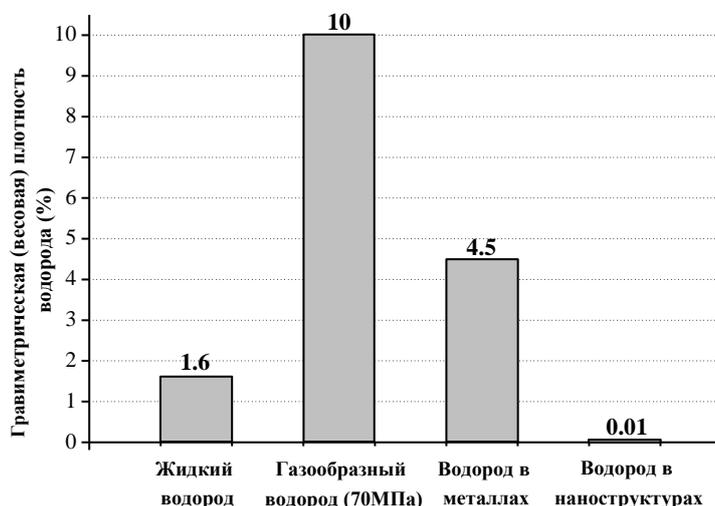


Рис. 4. Зависимость объемной плотности водорода от типа хранения.

На рис. 5 приведены показатели массовой плотности водорода (в процентах) в зависимости от существующих способов хранения. Хранение водорода в сжатом состоянии при давлении 70 МПа является наилучшим с точки зрения гравиметрических показателей (10 масс. %). Далее следует хранение водорода в металлах (4,5 масс. %) при температуре 298 К и давлении 0,1 МПа, затем в сжиженном состоянии

(1,6 масс. %) при температуре 298 К и давлении 0,1 МПа и в наноструктурах (0,01 масс. %) при тех же термодинамических параметрах.

Как видно, ни один из способов хранения не является достаточно эффективным одновременно с позиций энергетической плотности, объемной плотности и массовой плотности.



Р и с . 5 . Зависимость объемной плотности водорода от типа хранения.

Рассмотрим различные способы хранения водорода более подробно. Наиболее распространенной формой хранения водорода является его хранение в виде сжатого газа в баллонах высокого давления. В настоящее время используют баллоны, выдерживающие давление до 80 МПа, в которых плотность водорода достигает 37 кг/м^3 , что примерно в два раза меньше плотности жидкого водорода. Проблема прочности баллонов очень актуальна, так как их разгерметизация освобождает огромную энергию сжатого газа, которая может привести к значительным разрушениям.

Жидкий водород хранится в криогенных системах при температуре 21,2 К и атмосферном давлении. Вследствие низкой критической температуры водорода (33 К) жидкий водород может храниться только в открытых системах, так как водород не имеет жидкой фазы при температурах выше критической. Давление в закрытых системах при нормальной температуре достигает величины в 100 МПа. С жидким водородом связаны две значительные проблемы

[69,70]: для его сжижения требуются большие энергетические затраты, составляющие до 40% от общего энергетического содержания водорода, и при его хранении происходит вскипание, вследствие чего он должен стравливаться. Это приводит к потерям водорода как топлива на 1,5-2% в день, что не безопасно в замкнутых помещениях. Величина стравливаемого водорода из-за притока тепла пропорциональна отношению площади системы хранения к ее объему. Очевидно, что наилучшее отношение будет у сферических систем. Однако такие системы в изготовлении более трудны, чем цилиндрические. Еще одна проблема длительного хранения жидкого водорода связана с необходимостью проведения его орто-пара-конверсии [70], поскольку спонтанное превращение орто-модификации, доля которой в равновесном газообразном водороде при комнатной температуре составляет 25%, в пара-водород, стабильный при криогенных температурах 20 К, сопровождается тепловыделением (1407 Дж/моль), превышающем теплоту испарения жидкого водорода 921 Дж/моль.

Существует также другая разновидность водорода – кашеобразный водород [69]. Это смесь жидкого и твердого водорода, она рассматривается как форма хранения водорода на воздушных судах, но также может быть использована и в автомобильном транспорте. Два преимущества очевидны: более высокая плотность (примерно на 15% выше, чем у жидкого водорода), так как присутствуют твердые составляющие, и меньшая склонность к испарению. В настоящее время кашеобразный водород используется в космических программах в качестве топлива.

Водород можно также хранить в химически связанном состоянии в виде гидридов и металлогидридных систем [69,70]. Многие металлы и сплавы обладают способностью абсорбировать и десорбировать водород. Водород проникает в металлы в виде молекул или в качестве атомов. Он хранится в пространстве между атомами металла в атомарном состоянии. При проникновении водорода внутрь металла атомная решетка металла расширяется, и в металле могут возникнуть внутренние дефекты решетки и напряжения. Находясь внутри атомной решетки металла, ядро атома водорода притягивает электроны металла. В результате образуется связь металл – атом водорода, которая приводит к увеличению плотности водорода при нормальном давлении. Гидриды формируются из многих металлов: палладия ($\text{PdH}_{0,6}$), редкоземельных металлов (REH_2 и REH_3) и магния (MgH_2). Однако

больше всего для хранения водорода подходит сплав LaNi_5 , который обладает быстрой и полностью обратимой сорбцией с малым гистерезисом.

Недостатками металлгидридных систем являются: резкое падение массового содержания водорода после прохождения нескольких десятков циклов зарядки — разрядки и медленное формирование гидрида с большим выделением тепла, которое необходимо отводить. В настоящее время всесторонне протестированы только системы Mg_2FeH_6 , Mg_2NiH_4 , LaNi_5H_6 и $\text{PdH}_{0,6}$, не отличающиеся большими показателями содержания водорода.

Еще одним привлекательным способом хранения водорода является использование металлоорганических каркасов (metal-organic frameworks, MOFs) [70-72]. Это новый класс микропористых полимерных материалов, структурообразующими элементами которых являются моноядерные или полиядерные координационные центры — ионы металлов, связанные органическими фрагментами. При давлении водорода 2 МПа они адсорбируют до 1% (масс.) водорода при комнатной температуре и до 4,5% (масс.) при 70 К [70]. В настоящее время для MOFs отмечаются более низкая адсорбционная емкость по водороду, чем для современных наноуглеродных материалов [72]. Тем не менее, MOFs имеют ряд преимуществ [72]. Например, каналы в них абсолютно упорядочены, что обеспечивает более эффективный доступ водорода к их внутреннему пространству, поверхность внутри каналов MOFs может быть легко модифицирована для изменения их кривизны, что позволяет оптимизировать сорбционные свойства. Однако с экономической точки зрения более перспективными на настоящий день являются углеродные наноматериалы [73].

Одной из важнейших задач, успешное решение которой во многом будет способствовать дальнейшему прогрессу водородной энергетики, является организация технически и экономически эффективного хранения и транспортировки водорода. Хотя водород — энергоемкий и экологически чистый энергоноситель, его использование представляет значительные неудобства, связанные с чрезвычайно низкой плотностью (около $0,09 \text{ кг/м}^3$). Для обеспечения 100-километрового пробега электромобиля на топливных элементах необходимо иметь на борту $\sim 11 \text{ м}^3$ водорода.

Известны целевые показатели, заявленные Департаментом энергетики США (The U.S. Department of Energy — DOE) для систем

хранения водорода: достичь к 2010 г. емкости по водороду не менее 6,0% (масс.) при плотности хранения $45 \text{ кг H}_2/\text{м}^3$ (по другим источникам, 6,5% (масс.) и $62 \text{ кг H}_2/\text{м}^3$ [71-73]). К 2015 г. предполагается достичь емкости 9,0% (масс.) и плотности $81 \text{ кг}/\text{м}^3$, что отвечает реальным требованиям автомобильной промышленности. Поэтому исследования различных аспектов адсорбции водорода привлекают внимание многих ученых, в том числе и с целью создания безопасного аккумулятора для хранения водорода. Улучшение безопасности и повышение уровня массового содержания водорода в адсорбентах являются главными целями для широкого внедрения водорода в качестве нового топлива. В этом плане перспективными адсорбентами являются наноструктуры, построенные из наночастиц различной формы [74]. Проведем краткий обзор результатов, полученных в этой области. Одним из самых изученных объектов нанометрового диапазона является нанотрубка [75,76]. С. Ли и другие [77], моделируя взаимодействия системы различных нанотрубок при температуре 77 К и давлении 15 МПа, получили массовую плотность водорода — W_t , равную 6,88 %. Результат авторов работы [78] для системы нанотрубок при температуре 80 К и давлении 10 МПа составляет $W_t \sim 8,25 \%$. К. Ванг и К. Джонсон [79] для системы нанотрубок, находящихся при температуре 77 К и давлении 5 МПа в результате моделирования получили $W_t = 5\%$. Эти же исследователи [80] выполнили моделирование пространственного расположения нанотрубок с целью получения наилучшей структуры для повышения количества хранимого водорода. В результате было выяснено, что расстояние между нанотрубками в большой степени влияет на количество адсорбированного водорода, которое достигает максимального значения, когда влияние соседних нанотрубок мало, и адсорбцию водорода можно рассматривать как адсорбцию, приходящуюся на одну изолированную нанотрубку. После оптимизации пространственной структуры системы нанотрубок при давлении 5 МПа и температуре 77 К — W_t составило 10%. Эти данные соответствуют результатам работы [79], где те же авторы, при таких же термодинамических параметрах для одиночной нанотрубки, получили значение $W_t = 10.5\%$. Авторы работы [81] опытным путем получили $W_t = 5,5 \%$. В [82] Симонян и др. осуществили моделирование адсорбции водорода на заряженных одностенных нанотрубках. Это дало

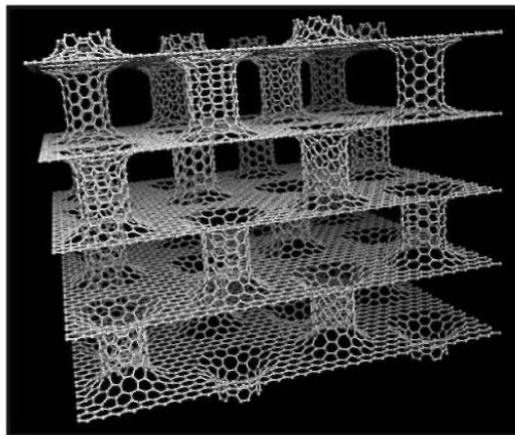
увеличение показателя адсорбции W_t всего на несколько десятых долей процента даже при использовании улучшенной конфигурации расположения нанотрубок. Следует учитывать, что на внутреннюю поверхность нанотрубок адсорбировалось только $W_t = 1,6\%$ при давлении 5 МПа и температуре 77 К, а при давлении 5 МПа и температуре 293 К результат составил всего $W_t = 0,2\%$. Этот результат согласуется с опытными данными А. Энсона и др. [69], в которых $W_t = 0,1\%$, и результатами моделирования в работе [83], где авторы получили результат адсорбции менее одного массового процента. Исследования по адсорбции водорода в неорганических нанотрубках, проведенные Ю. Ченом и др. [84], прорывных результатов не принесли. Массовое и объемное содержание водорода почти равно приведенным ранее показателям адсорбции в углеродных нанотрубках. Результаты численного эксперимента из работы [85] на неорганических нанотрубках сравнимы с адсорбцией водорода в углеродных нанотрубках. Углеродные нанотрубки, покрытые одноатомным слоем никеля, как это показали Д. Ли и др. [86], способны хранить при нормальных условиях ($T = 300$ К, $P = 0,1$ МПа) до $W_t = 10\%$ водорода. При этом десорбция водорода происходит при температуре 328 К, которая является идеальной для использования в топливных элементах.

Также некоторыми исследователями были предприняты попытки вычислить предельную физическую адсорбцию водорода. Например, А.А. Богданов [87] выполнил расчеты адсорбции при сверхкритических температурах и показал, что адсорбция водорода уменьшается в 10 раз при росте температуры от критической до комнатной. На основе опубликованных экспериментальных изотерм адсорбции в сверхкритической области получен критерий, позволяющий определить предельную адсорбцию водорода при разных температурах, согласно которому двухсторонняя адсорбция водорода на графитовый лист при 77 К составляет $W_t = 5\%$, а при 293 К всего $W_t = 1\%$ при рассмотрении диапазона давлений от 1 МПа до 10 МПа. В работе А. Диллона и др. сообщается о заполнении водородом однослойных нанотрубок диаметром около 1,2 нм, синтезированных электродуговым методом с использованием Со в качестве катализатора [88]. Образец заполнялся водородом в течение 10 мин при комнатной температуре и давлении водорода 0,5 атм. Количество поглощенного водорода W_t составило

0,01%, однако, поскольку образец содержал небольшое количество однослойных углеродных нанотрубок (0.1-0,2%), количество поглощенного нанотрубками водорода, оцененное в результате пересчета с учетом этого содержания, W_t оценивается в 5-10%. С целью повышения сорбционной способности однослойных нанотрубок по отношению к водороду разработан метод их открытия, при этом приводится значение $W_t=10\%$ с учетом реального содержания нанотрубок в образце (0,05 %) [88]. Еще более высокие показатели сорбционной способности нанотрубок по отношению к молекулярному водороду наблюдались в экспериментах, в которых использовались многослойные нанотрубки, допированные Li и K [88]. Максимальное содержание водорода ($W_t=14,5\%$) наблюдается при $T=673$ К для образца, допированного Li, в условиях роста температуры. В результате выдерживания этого образца в течение 2 ч. при $T=653$ К и атмосферном давлении водорода содержание водорода возросло до 20%. Аналогичные результаты получены при заполнении водородом графита, допированного Li и K. Однако уровень заполнения допированного графита составляет 35-70% от значения W_t , которое достигается в случае использования нанотрубок. Показано, что допированные образцы выдерживают до 20 циклов «сорбция-десорбция» с потерей сорбционной емкости не более 10 %. Довольно высокий уровень сорбционной способности наблюдался также в работах [88,89], авторы которых использовали в качестве образца массив пространственно ориентированных многослойных нанотрубок диаметром 50-100 нм с поверхностной плотностью $108-109$ мм⁻². Выдержка образцов в течение 2 ч. при давлении молекулярного водорода 10 атм. приводит к увеличению массы образцов на 5-7%. После удаления частиц катализатора с открытых вершин нанотрубок масса обработанных таким способом образцов нанотрубок возрастает в результате поглощения водорода при комнатной температуре и давлении 10 атм. на величину от 8,8 до 13,8%.

В.В. Фенелонов и др. [90] проводят обзор различных углеродных наноструктур как накопителей водорода. В частности утверждается, что происхождение различных количественных данных по массовой плотности водорода является следствием трудности получения чистых нанотрубок. В [73] Г. Димитракакис и др. рассматривают новый вид пространственной углеродной наноструктуры (рис. 6). Проведя

исследование адсорбции водорода методом *ab initio* и методом Монте-Карло, авторы выяснили, что величина адсорбции водорода на данной структуре, допированной катионами лития, достигает 41 грамма водорода на 1 дм³.



Р и с . 6 . Новая углеродная наноструктура, предложенная в работе [73].

Рекордный уровень заполнения графитовой структуры молекулярным водородом наблюдался в работе [91,92], где в качестве сорбента использовались углеродные нановолокна со структурой типа «рыбная кость» (herringbone). Заполнение материала массой около 0,2 г водородом проводилось в течение 24 ч при комнатной температуре и давлении водорода до 112 атм. Эксперимент показал, что данная структура способна поглощать свыше 60% водорода, причем около 2/3 поглощенного водорода может быть легко извлечено обратимым образом. К сожалению, приведенные экспериментальные результаты не нашли своего подтверждения в последующих работах.

Относительно микропористых углеродистых адсорбентов следует выделить следующие работы. Г. Биркетт и Д. Ду в [93] рассматривают метод моделирования, который позволяет получить распределение пор по размерам и посчитать количество адсорбированного вещества на углеродных наноматериалах. В работе [94] авторы определяют оптимальные условия для адсорбции и хранения газов (водорода и метана) в пористых углеродных адсорбентах. Они приходят к выводу, что адсорбция водорода на углероде в любой форме (активный углерод или нанотрубки) слишком слаба для того, чтобы хранить водород при нормальной температуре.

Оптимальная температура 115 К, полученная ими для водорода, далека от желательной окружающей температуры в 300 К. Для метана оптимальная температура составляет приблизительно 254 К, что делает его более перспективным как альтернативное топливо. В работе [95] была изучена адсорбция водорода на углеродных наноструктурах различной природы, морфологии и текстуры при двух разных условиях: при низкой температуре (77 К) и атмосферном давлении и при комнатной температуре (298 К) и высоком давлении (90 бар). Результаты исследований показали, что температура имеет большее значение для адсорбции водорода, нежели давление. Согласно гравиметрическим измерениям, емкость адсорбированного водорода на чистых углеродных структурах зависит от их текстуры, а не от морфологии. А.А. Фомкиным и В.А. Синициным [96] были проанализированы структурно-энергичные особенности адсорбции на образцовых углеродистых адсорбентах с различными разрезами микропор. Авторы оценили адсорбцию при температурах в 77, 200, 300, и 400 К и давлении до 20 МПа. Было показано, что при 300 К такие адсорбенты могут обеспечить гравиметрическую плотность водорода 7,9 %. Проанализированы возможные пути дальнейшего увеличения адсорбирующей способности адсорбентов из-за увеличения объема микропор. В [97] Ф. Крэкнел и П. Гордон рассматривают влияние геометрии пор адсорбента на величину адсорбции метана. Авторы приходят к выводу, что углеродные адсорбенты с оптимальным размером пор больше подходят для адсорбции метана, чем цеолиты. В работе [98] автором был проанализирован метод конечной толщины стенок микропор. Также было проведено сравнение данного метода с классическим методом стенок бесконечной толщины. В оригинальной работе [99] М. Сегал и др. предлагают использование углеродистых микропористых материалов в газовых датчиках.

Надо отметить, что нанотрубки являются производными фуллеренов, адсорбционные свойства которых изучены слабо. Поэтому исследование свойств фуллеренов по адсорбции водорода является особенно актуальным. Наряду с обычными фуллеренами существуют дефектные фуллерены, оболочки которых раскрыты и их внутреннее пространство пригодно для адсорбции молекул водорода. Такие структуры способны составить конкуренцию нанотрубкам вследствие существования двусторонней адсорбции. При этом следует учитывать, что в дефектных фуллеренах усиление адсорбционного потенциала

гораздо выше, чем у нанотрубок. Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что изучение адсорбционных свойств дефектных фуллеренов является актуальной задачей.

В работе [100] представлены результаты исследования адсорбционных свойств фуллеренов. Было выяснено, что механизм адсорбции органических веществ на фуллеренах намного более продуктивен, чем на активных углях и саже. Сделан вывод, что три обстоятельства могут быть причиной более высокой эффективности фуллеренов как адсорбентов. Во-первых, в пересчете на площадь взаимодействия адсорбционный потенциал активных углей может быть меньше потенциала фуллеренов. Во-вторых, проблемы ориентации молекул адсорбтивов по отношению к молекулам фуллеренов не существует. В-третьих, в молекулах фуллеренов дефекты структуры отсутствуют. Все эти факторы могут, вероятно, влиять также на уровень полимолекулярности адсорбции. А.В. Вахрушев и др. [69] с помощью метода молекулярной динамики детально рассмотрели адсорбирование водорода и углеводородов фуллеренами, нанотрубками и различными нанокапсулами. В частности, авторами предложена модельная нанокапсула, состоящая из трех нанотрубок различного диаметра, соединенных вместе. Внутри нанокапсулы находится имеющий единичный положительный заряд эндоэдральный комплекс $K@C_{60}$, используемый в качестве запирающей частицы. Расчеты авторов показывают, что такая нанокапсула способна хранить 17,5 % метана при внутреннем давлении порядка 10 МПа и температуре 300 К.

Создание новых материалов – адсорбентов, способных хранить углеводороды при нормальных условиях, является важной и актуальной задачей [69,70,72]. Исследования проводятся как опытным путем, так и в области моделирования с целью изучения наилучшей конфигурации наноэлементов для эффективной адсорбции, а также материала адсорбента. Следует отметить, что теоретические аспекты хранения как водорода, так и углеводородов в наноструктурах, физические механизмы процессов аккумуляции и выделения данных веществ, а также динамика открытия и закрытия наноструктур практически не исследованы. Несмотря на то, что рядом авторов уже был сделан вывод о том, что адсорбционная емкость углеродных и иных адсорбентах недостаточна для создания пригодного для практического применения адсорбционного аккумулятора водорода, предназначенного для высоких (комнатных) температур, исследования в этой области продолжают. В

качестве примера можно отметить экспериментальную работу [101], в которой изучалась адсорбция водорода на специальных волокнах, содержащих углеродные нанотрубки. Однако и в этой работе при высоких температурах были найдены значения адсорбции, явно недостаточные для практического применения указанных адсорбентов.

В наших работах [102-106] с использованием классического МФП исследовалась адсорбция газов и паров, в том числе водорода, на поверхности графита и в пористых углеродных материалах. Кроме адсорбентов с плоской геометрией рассматривались адсорбенты со сферической геометрией, включая молекулы фуллеренов. В частности, был разработан и апробирован метод расчета профилей плотности и изотерм адсорбции на внешней и внутренней поверхностях сферических адсорбентов, включая молекулы фуллеренов C_{60} , C_{240} , C_{540} . На основе сравнительного анализа сделан вывод, что индустриальные углеродные адсорбенты, адекватно моделируемые щелевидной порой, и молекулы фуллерена C_{60} обладают приблизительно одинаковой адсорбционной емкостью, т.е. массовой плотностью водорода (около 9 %). При температуре 77 К, отвечающей температуре кипения азота, и давлении 20 МПа в щелевидной нанопоре массовая плотность составляет 9,4%, а на фуллерене C_{60} – 9,1%. Примечательно, что примерно те же показатели были найдены экспериментально в работе [101] для материалов, содержащих углеродные нанотрубки. Показано, что при низких температурах и высоких давлениях такие наноструктуры, как щелевидная нанопора, так и молекулы фуллеренов, а также фуллериты могут быть использованы в качестве накопителей (аккумуляторов) водорода с приемлемой адсорбционной емкостью. При комнатных температурах значения массовой плотности водорода, найденные нами и другими авторами, явно недостаточны для практического использования известных адсорбентов для решения проблемы аккумуляции водорода.

7. Заключение. Из приведенного обзора видно, что классический МФП может рассматриваться как один из наиболее строгих и перспективных теоретических методов изучения адсорбции на плоских и искривленных поверхностях, а также в пористых материалах. Такие материалы, как: углеродные нанотрубки, фуллерены, пористые адсорбенты являются весьма перспективными для практического применения, и разработка методов расчета адсорбции на указанных

адсорбентах несомненно представляет интерес, даже если они окажутся неперспективными как накопители водорода для его последующего использования в качестве топлива. На данный момент полученные нами результаты свидетельствуют о том, что обычные индустриальные адсорбенты на основе пористых графитов, фуллеренов и углеродных нанотрубок не позволяют решить проблему практического создания высокотемпературного адсорбционного аккумулятора водорода. В принципе остается возможность использования каких-либо «экзотических» структур типа структуры, показанной на рис. 6, которую можно рассматривать как комбинацию щелевидных пор и углеродных нанотрубок, адсорбентов с активными центрами или адсорбентов с плотной упаковкой углеродных нанотрубок. Однако практическая реализация таких проектов также представляется сомнительной. Вместе с тем, пока вопрос об использовании углеродных наноструктур для хранения водорода, метана и других газов остается открытым и нуждается в дальнейшем изучении как теоретически, так и экспериментально. По сути сферическая и цилиндрическая геометрии – самые простые и в то же время самые основополагающие типы геометрий подложек. Пористый адсорбент можно представить, как комбинацию определенным образом распределенных цилиндрических и сферических (менисковых) элементов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13_03_00119).

Список литературы

1. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.
2. Иевлев, В. М. Рост и субструктура конденсированных пленок / В. М. Иевлев, А. В. Бугаков, В. И. Трофимов. – Воронеж: Издательство Воронежского государственного технического университета, 2000. – 386 с.
3. Volmer, M. Nuclei formation in supersaturated states / M. Volmer, A. Weber // Z. Phys. Chem. – 1926. – V. 119. – P. 277.
4. Van der Merwe, J. H. Misfitting monolayers / J. H. Van der Merwe, F. C. Frank // Proc. Phys. Soc. – 1949. – V. 62A. – № 5. – P. 315.
5. Frank, F. C. One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth / F. C. Frank, J. H. van der Merwe // Proceedings of

- the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1949. – V. 198. – №. 1053. – P. 216.
6. Van der Merwe, J. H. Misfitting Monolayers And Oriented Overgrowth // Discuss. Faraday Soc. – 1949. – V. 5. – P. 201.
 7. Stranski, I. N. Theory of orientation separation of ionic crystals / I. N. Stranski, L. Kr`stanov // Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math. Naturw. – 1938. – V. 146. – P. 797.
 8. Ролдугин, В. И. Физикохимия поверхности / В. И. Ролдугин. – Долгопрудный: «Интеллект», 2008. – 568 с.
 9. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Уч. Для ВУЗов. / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
 10. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А. В. Киселев. – М.: ВШ, 1986. – 360 с.
 11. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
 12. Флад, Э. Межфазовая граница газ – твердое тело / Э. Флад. – М.: Мир, 1970. – 435 с.
 13. Лопаткин, А. А. Теоретические основы физической адсорбции / А. А. Лопаткин. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 344 с.
 14. Русанов, А. И. Лекции по термодинамике поверхностей / А. И. Русанов. – СПб.: Лань, 2013. – 240 с.
 15. Guggenheim, E. A. The thermodynamics of interfaces in systems of several components / E. A. Guggenheim // Trans. Faraday Soc. – 1940. – V. 35. – P. 397.
 16. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
 17. Брунауер, С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауер. – М.: ИЛ, 1948. – 786 с.
 18. Де Бур, Я. Динамический характер адсорбции / Я. Де Бур. – М.: ИЛ, 1962. – 290 с.
 19. Brunauer, S. On a theory of the van der Waals adsorption of gases / S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller // J. Amer. Chem. Soc. – 1940. – V. 62. – P. 1723.
 20. Henry, D. C. A Kinetic Theory of Adsorption / D. C. Henry // Phill. Mag. – 1922. – V. 44. – № 262. – P. 689.

21. Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum / I. Langmuir // J. Amer. Chem. Soc. – 1918. – № 40. – P. 1361.
22. Фрумкин, А. М. Труды Хим. Института им. Карпова вып. 4 / А. М. Фрумкин. – 1925. – С. 56.
23. Фаулер, Р. Статистическая термодинамика / Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм. – М.: ИЛ, 1949. – 612 с.
24. Аранович, Г. Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции / Г. Л. Аранович // Жур. Физ. Химии. – 1988. – Т. 62. – № 11. – С. 3000.
25. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость / М. М. Дубинин. – М.: ВАХЗ, 1972. – 172 с.
26. Дубинин, М. М. Современное состояние теории объемного заполнения микропористых адсорбентов при адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах / М. М. Дубинин // ЖФХ. – 1965. – Т. 39. – № 6. – С. 1305.
27. Дубинин, М. М. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами / М. М. Дубинин, В. А. Астахов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – С. 5.
28. Дубинин, М. М. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей / М. М. Дубинин, Л. В. Радужкевич // Докл. АН СССР. – 1947. – Т. 55. – С. 331.
29. Tvardovski, A. V. Description of Adsorption and Absorption Phenomena from a Single Viewpoint / A. V. Tvardovski // Journal of colloid and interface science. – 1996. – V. 179. – P. 335.
30. Товбин, Ю. К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело / Ю. К. Товбин. – М.: Наука, 1990. – 288 с.
31. Толмачев, А. М. Феноменологическая термодинамика сорбции / А. М. Толмачев // Успехи химии. – 1982. – Т. 50. – № 5. – С. 769.
32. Товбин, Ю. К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах / Ю. К. Товбин. – М.: Физматлит, 2012. – 624 с.
33. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир. 1979. – 567 с.
34. Рогинский, И. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях / И. З. Рогинский. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – 643 с.

35. Товбин, Ю. К. Корреляционные функции решеточной модели многокомпонентной конденсированной среды / Ю. К. Товбин // Журнал физической химии. – 1981. – Т. 55. – С. 273.
36. Kramers, H. A. Statistics of the two-dimensional ferromagnet. Part I / H. A. Kramers, G. H. Wannier // Phys. Rev. – 1941. – V. 60. – P. 252.
37. Бэкстер, Р. Точно решаемые модели в статистической механике / Р. Бэкстер. – М.: Мир, 1985. – 486 с.
38. Wu, J. Density-Functional Theory for Complex Fluids / J. Wu, Z. Li // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2007. – V. 58. – P. 85.
39. Gubbins, K. E. The role of molecular modeling in confined systems: impact and prospects / K. E. Gubbins, Y.-C. Liu, J. D. Moorewa, J. C. Palmera // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 58.
40. Погосов, В. В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы / В. В. Погосов. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
41. Dillon, A. C. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben // Nature. – 1997. – V. 386. – P. 377.
42. Murata, K. Adsorption Mechanism of Supercritical Hydrogen in Internal and Interstitial Nanospaces of Single-Wall Carbon Nanohorns Assembly / K. Murata, K. Kaneko, H. Kanoh, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima // J.Phys.Chem.B. – 2002. – V. 106. – P. 11132.
43. Darkrim, F. Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes / F. Darkrim, D. Levesque // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 109. – P. 4981.
44. Yin, Y. F. Molecular Simulations of Hydrogen Storage in Carbon Nanotube Arrays / Y. F. Yin, T. Mays, B. McEnan // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 10521.
45. Rzepka, M. Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes / M. Rzepka, P. Lamp // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – P. 10894.
46. Дубинин, М. М. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / М. М. Дубинин. – М: Наука, 1983. – 100 с.
47. Vanderlick, T. K. Molecular Theories Of Confined Fluids / T. K. Vanderlick, L. E. Scriven, H. T. Davis // Journal of Chemical Physics. – 1989. – V. 90. – P. 2422.

48. Товбин, Ю. К. Теоретическое исследование кластеров аргона в узких порах / Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров, Н. Ф. Васюткин // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73. – № 3. – С. 500.
49. Товбин, Ю. К. Фазовые диаграммы флюидов в щелевидных узкопористых системах / Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович, Д. В. Еремич // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – № 3. – С. 512.
50. Evans, R. Theory of Condensation in Narrow Capillaries / R. Evans, P. Tarazona // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 52. – P. 557.
51. Magda, J. J. Molecular dynamics of narrow, liquid-filled pores / J. J. Magda, M. Tirrell, H. T. Davis // Journal of Chemical Physics. – 1985. – V. 83. – P. 1888.
52. Magda, J. J. Erratum: Molecular dynamics of narrow, liquid-filled pores / J. J. Magda, M. Tirrell, H. T. Davis // Journal of Chemical Physics. – 1986. – V. 84. – P. 2901.
53. Ванин, А. А. Молекулярно-статистическое моделирование адсорбции бинарной смеси леннард-джонсовских флюидов в графитовой мезопоре квадратного сечения / А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, – № 11. – С. 2064.
54. Ванин, А. А. Адсорбция метана, азота и их смесей в порах слоистого углеродного адсорбента по данным компьютерного моделирования / А. А. Ванин, К. Рул, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 8. – С. 1465.
55. Evans, R. Fluids adsorbed in narrow pores: phase equilibria and structure / R. Evans // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990. – V. 2. – P. 8989.
56. Pan, H. Isothermic Heats of Adsorption on Carbon Predicted by Density Functional Theory / H. Pan, J. A. Ritter, P. B. Balbuena // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – V. 37. – P. 1159.
57. Jagannathan, K. Density functional theory and Monte Carlo simulations for hard sphere fluids in square and rectangular channels / K. Jagannathan, A. Yethiraj // Journal of Chemical Physics. – 2002. – V. 116. – P. 5795.
58. Tang, Y. Modeling inhomogeneous van der Waals fluids using an analytical direct correlation function / Y. Tang, J. Wu // Phys. Rev. E. – 2004. – V. 70. – P. 011201.

59. Tripathi, S. Adsorption of associating fluids at active surfaces: a density functional theory / S. Tripathi, W. G. Chapman // *Condensed Matter Physics*. – 2003. – V. 6. – P. 523.
60. Vishnyakov, A. Molecular Level Models for CO₂ Sorption in Nanopores / A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 8736.
61. Lastoskie, C. Pore Size Heterogeneity and the Carbon Slit Pore: A Density Functional Theory Model / C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke // *Langmuir*. – 1993. – V. 9. – P. 2693.
62. Figueroa-Gerstenmaier, S. Application of the fundamental measure density functional' theory to the adsorption in cylindrical pores / S. Figueroa-Gerstenmaier, F. J. Blas, J. B. Avalos, L. F. Vega // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118. – P. 830.
63. Samborski, A. Hard sphere cavity in a liquid-density functional approach / A. Samborski, J. Stecki, A. Poniewierski // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 8958.
64. Henderson, D. Hard-sphere bridge function calculated from a second-order Percus–Yevick approximation / D. Henderson, S. Sokolowski // *Journal of Chemical Physics*. – 1995. – V. 103. – P. 7541.
65. Bykov, T. V. Heterogeneous nucleation on mesoscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory / T. V. Bykov, X. C. Zeng // *Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 117. – P. 1851.
66. Blokhuis, E. M. On the determination of the structure and tension of the interface between a fluid and a curved hard wall / E. M. Blokhuis, J. Kuipers // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – P. 054702.
67. Napari, I. Disjoining pressure of thin films on spherical core particles / I. Napari, A. Laaksonen // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 10363.
68. Hadjiagapiou, I. A. Wetting on a Spherical-Shell Substrate / I. A. Hadjiagapiou // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – V. 101. – P. 8990.
69. Вахрушев, А. В. Моделирование процессов аккумуляции водорода и углеводов наноструктурами / А. В. Вахрушев, А. М. Липанов, М. В. Суетин. – Москва-Ижевск: ИКИ, НИЦ «РХД», 2008. –120 с.
70. Тарасов, Б. П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода / Б. П. Тарасов, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т.50. – № 6. – С. 34.
71. Klontzas, E. Molecular Hydrogen Interaction with IRMOF-1: A Multiscale Theoretical Study / E. Klontzas, A. Mavrandonakis, G. E.

- Froudakis, Y. Carissan, W. Klopper // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 13635.
72. Isaeva, V. Metal-organic frameworks – New materials for hydrogen storage / V. Isaeva, L. Kustov // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2007. – V. 77. – № 4. – P. 721.
73. Dimitrakakis, G. K. Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage / G. K. Dimitrakakis, E. Tylianakis, G. E. Froudakis // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – № 10. – P. 3166.
74. Niemann, M. U. Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review / M. U. Niemann, S. S. Srinivasan, A. R. Phani, A. Kumar, D. Y. Goswami, E. K. Stefanakos // *Journal of Nanomaterials.* – 2008. – V. 2008. – P. 1.
75. Меууаппан, М. Carbon nanotubes science and applications / М. Меууаппан. – Boca Raton: CRC Press LLC, 2005. – 279 p.
76. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. -М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
77. Lee, S. Novel Mechanism of Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes / S. Lee, A. Kay, Y. Lee, G. Seifert, T. Frauenheim // *Journal of the Korean Physical Society.* – 2001. – V. 38. – № 6. – P. 686.
78. Ye, Y. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes / Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley // *Applied physics letters.* – 1999. – V. 74. – № 16. – P. 2307.
79. Wang, Q. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores / Q. Wang, K. Johnson // *Journal of chemical physics.* – 1999. – V. 110. – № 11. – P. 577.
80. Wang, Q. Optimization of Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Adsorption / Q. Wang, K. Johnson // *Journal Phys. Chem. B.* – 1999. – № 103. – P. 4809.
81. Zuttel, A. Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures / A. Zuttel, Ch. Nutzenadel, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, F. A. Weidenkaf, T. Kiyobayashi // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2002. – V. 330-332. – P. 676.
82. Simonyan, V. V. Molecular simulation of hydrogen adsorption in charged single-walled carbon nanotubes / V. V. Simonyan, P. Diep, J. K. Johnson // *Journal Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – P. 9778.

83. Guay, P. On the control of carbon nanostructures for hydrogen storage applications / P. Guay, B. Stansfield, A. Rochefort // *Carbon*. – 2004. – V.42. – P. 2187.
84. Cagin, T. Computational materials chemistry at the nanoscale / T. Cagin, J. Che, Y. Qi, Y. Zhou, E. Demiralp, G. Gao, W. A. Goddard III // *Journal of Nanoparticle Research*. – 1999. – V. 1. – P. 51.
85. Jhi, S. Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: A path to room-temperature hydrogen storage / S. Jhi, Y. Kwon // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 69. – P. 245407-1.
86. Lee, J. Hydrogen storage and desorption properties of Ni-dispersed carbon nanotubes / J. Lee, H. Kim, J. Kang // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 143126-1.
87. Богданов, А. А. О предельной физической адсорбции водорода в углеродных материалах / А. А. Богданов // *Журнал технической физики*. – 2005. – Т. 75. – № 9. – С. 139.
88. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // *УФН*. – 2004. – Т. 174. – С. 1191.
89. Chen, Y. Hydrogen storage in aligned carbon nanotubes / Y. Chen, D. T. Shaw, X. D. Bai, E. G. Wang, C. Lund // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V.78. – P. 2128.
90. Fenelonov, B. V. Carbon Adsorbents as Candidate Hydrogen Fuel Storage Media for Vehicular Applications / B. V. Fenelonov, E. A. Ustinov, V. A. Yakovlev, Ch. N. Barnakov, M. S. Mel'gunov // *Kinetics and catalysis*. – 2007. – V. 48. – № 4. – P. 599.
91. Chambers, A. Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers / A. Chambers, C. Park, R. Terry, K. Baker, N. M. Rodriguez // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – V. 102, – № 22. – P. 4253.
92. Park, C. Further Studies of the Interaction of Hydrogen with Graphite Nanofibers / C. Park, P. E. Anderson, A. Chambers, C. D. Tan, R. Hidalgo, N. M. Rodriguez // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – V. 103. – № 48. – P. 10572.
93. Birkett, G. R. On the physical adsorption of gases on carbon materials from molecular simulation / G. R. Birkett, D. D. Do // *Adsorption*. – 2007. – V. 13. – P. 407.
94. Bhatia, S. K. Optimum Conditions for Adsorptive Storage / S. K. Bhatia, A. L. Myers // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – P. 1688.

95. Zubizarreta, L. H₂ storage in carbon materials / L. Zubizarreta, E. I. Gomez, A. Arenillas, C. O. Ania, J. B. Parra, J. J. Pis // *Adsorption*. – 2008. – V. 14. – P. 557.
96. Fomkin, A. A. Hydrogen Adsorption on Model Nanoporous Carbon Adsorbents / A. A. Fomkin, V. A. Sinitsyn // *Protection of metals*. – 2008. – V. 44. – № 2. – P. 150.
97. Cracknell, R. F. Influence of Pore Geometry on the Design of Microporous Materials for Methane Storage / R. F. Cracknell, P. Gordon, K. E. Gubbins // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V.97. – P. 494.
98. Bhatia, S. K. Density Functional Theory Analysis of the Influence of Pore Wall Heterogeneity on Adsorption in Carbons / S. K. Bhatia // *Langmuir*. – 2002. – V.18. – P. 6845.
99. Siegal, M. P. Nanoporous Carbon Films for Gas Microsensors / M. P. Siegal, W. G. Yelton, D. L. Overmyer, P. P. Provencio // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – № 4. – P. 1194.
100. Березкин, В. И. Фуллереновые микрокристаллы как адсорбенты органических соединений / В. И. Березкин, И. В. Викторовский, А. Я. Вуль, Л. В. Голубев, В. И. Петрова, Л. О. Хорошко // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – Т. 37. – № 7. – С. 802.
101. Haji, A. Reversible Hydrogen Storage in Electrospun Composite Nanofibers / A. Haji, K. Nasouri, A. M. Shoushtari, A. Kafrou // *Proceeding of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. – 2013. – V. 2. – № 3. – P. 03NCNN05.
102. Самсонов, В. М. Применение метода функционала плотности к исследованию проблемы создания адсорбционного водородного топливного элемента / В. М. Самсонов, В. В. Зубков, И. В. Гринев // *Письма в ЖТФ*. – 2011. – Т. 37. – № 7. – С. 23-30.
103. Самсонов, В. М. Исследование структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев на основе метода функционала плотности. Локальная плотность в адсорбционном слое на плоской твердой поверхности / В. М. Самсонов, В. В. Зубков, И. В. Гринев // *Коллоидный журнал*. – 2011. – Т. 73. – № 4. – С. 520-528.
104. Зубков, В. В. Применение метода функционала плотности к исследованию адсорбции водорода в плоскопараллельной графитовой поре / В. В. Зубков, В. М. Самсонов, И. В. Гринев // *Поверхность*. – 2012. – № 1. – С. 56-63.
105. Зубков, В. В. Применение метода функционала плотности к исследованию адсорбции водорода в щелевидных порах

графитового адсорбента / В. В. Зубков, В. М. Самсонов, И. В. Гринев // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 7. – С. 906-911.

106. Зубков, В. В. Исследование структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев на основе метода функционала плотности. Локальная плотность и изотермы адсорбции на сферических поверхностях / В. В. Зубков, В. М. Самсонов, И. В. Гринев // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75. – № 5. – С. 577-584.

ON THEORETICAL APPROACHES TO THE STUDY OF THE STRUCTURAL AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ADSORPTION LAYERS

I. V. Grinev, V. V. Zubkov, V. M. Samsonov

Tver State University

Chairs of Theoretical and General Physics

A review is presented of theoretical approaches to structural and thermodynamic properties of adsorption layers of molecular fluids on solid surfaces and in porous adsorbents. Among methods of research a special emphases is made on the application of the classical density functional method, and among objects of research – on hydrogen adsorption in porous carbon materials. The choice of the object of research relates to prospects of hydrogen energetics, in particular, to the adsorption hydrogen accumulator design to be used as fuel of road transport and other vehicles.

Keywords: *adsorption layers, carbon adsorbents, classical density functional method, hydrogen energy.*

Об авторах:

САМСОНОВ Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики Тверского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: samsonoff@inbox.ru;

ГРИНЕВ Илья Викторович – научный сотрудник Тверского государственного университета;

ЗУБКОВ Виктор Викторович – канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры общей физики Тверского государственного университета;