Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 6, с. 372 – 376 © 2021 г. 25 сентября

О физике и атомных механизмах интеркаляции молекулярного водорода в графитовые нановолокна

*Ю. С. Нечаев[+], Е. А. Денисов[*1)], Н. А. Шурыгина[+], А. О. Черетаева[×], Е. К. Костикова[°], С. Ю. Давыдов[∇]*

[+]*Научный центр металловедения и физики металлов, Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина, 105005 Москва, Россия*

[*]*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 С.-Петербург, Россия*

[×]*Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий, Тольяттинский государственный университет, 445020 Тольятти, Россия*

[°]*Институт прикладных математических исследований, Карельский научный центр Российской академии наук, 185910 Петрозаводск, Россия*

[∇]*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 13 августа 2021 г.
После переработки 24 августа 2021 г.
Принята к публикации 25 августа 2021 г.

В настоящем исследовании представлены результаты детального анализа, полученные с использованием эффективной методики обработки термодесорбционных спектров водорода, фундаментальных экспериментальных данных Башкина и др. о трех состояниях водорода (# 1, # 2 и # 3), отвечающих физической сорбции, хемосорбции и интеркаляции, в графитовых нановолокнах (ГНВ), подвергнутых гидрированию в H_2 при давлении 9 ГПа и температуре 753 K (с последующей закалкой), что приводило к содержанию водорода до 6.3 вес. %. В частности, в настоящей работе внимание сосредоточено на раскрытии физики и атомных механизмов интеркаляции в ГНВ специфического молекулярного водорода (состояние # 3), несколько более стабильного, чем хемосорбированный водород (состояние # 2), а также на сопоставлении с результатами анализа и интерпретации известных уникальных данных Родригез и др. по "супер" хранению водорода в "ноу-хау" активированных ГНВ.

DOI: 10.31857/S1234567821180075

В работе [1] получены фундаментальные результаты изучения (с использованием нескольких экспериментальных методов исследования) состояний водорода в графитовых нановолокнах (в материале содержалось около 90 % графитовых нановолокон (ГНВ)), подвергнутых воздействию молекулярного водорода при давлении 9 ГПа, сначала при температуре $T = 623$ K (выдержка $\Delta t = 18$ ч), а затем при $T = 723$ K ($\Delta t = 6$ ч) с последующим охлаждением (закалкой) до 133 K и "разгружением" (при этой температуре) до атмосферного давления. Это в конечном счете приводило к суммарному содержанию водорода в материале до $C_{\mathrm{H}\Sigma} = 6.3$ вес. % (получено посредством взвешивания продуктов горения материала).

В работе [1] изучали также одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), содержание которых в полученном материале не превышало 50–60 % (остальное сажа); суммарное содержание водорода в материале достигало $C_{\mathrm{H}\Sigma} = 6.8$ вес. %. Дальнейшее экспериментальное изучение состояний водорода в ОУНТ, подвергнутых воздействию молекулярного водорода при давлении ~ 5 ГПа и температуре ~ 770 K, проведено в работах [2–5].

В работе [1], которую цитируют и в последующих работах [2–5], отмечено, что изменение картин рентгеновской дифракции свидетельствует о "распухании" кристаллической решетки ГНВ при гидрировании (до $C_{\mathrm{H}\Sigma} = 6.3$ вес. %) и о почти полном возвращении к исходной структуре после удаления около 5.1 вес. % водорода (при нагреве материала до 873 K (рис. 1 в [1])) до остаточного содержания $C_{\mathrm{H(resid.)}} \approx \approx 1.2$ вес. %. Отмечено [1], что наблюдаемое смещение пика (002) при поглощении 6.3 вес. % водорода может указывать на увеличение межплоскостного расстояния в ГНВ на 40 %, от 3.36 до 4.67 Å. Методом ИК спектроскопии установлено [1], что гидрирование приводит к возрастанию пропускания света наноматериалом в изученном диапазоне энергий 400–5000 см$^{-1}$, характерных для валентных колеба-

1)e-mail: yuri1939@inbox.ru

ний C–H связи. Удаление из ГНВ около 40 % поглощенного под давлением водорода подавляет колебательные пики C–H связи.

Совокупность экспериментальных данных [1] (в том числе из рис. 1 в [1]) свидетельствует о трех возможных состояниях водорода в гидрированных и закаленных под давлением ГНВ, а именно: 1) (состояние # 1) малая часть водорода (до $C_{\mathrm{H}(\#1)} \approx \approx 0.15$ вес. %) сохраняется при 77 K в виде слабо связанных адсорбированных молекул и выделяется (при нагреве, см. рис. 1 в [1]) при температурах ниже и около комнатной; 2) (состояние # 2) значительная часть водорода (до $C_{\mathrm{H}(\#2)} \approx 2.5$ вес. %) образует C–H ковалентные связи (согласно ИК спектроскопии), т.е. находится в хемосорбционном состоянии, и выделяется (при нагреве, рис. 1 в [1]) при температурах около 820 K; 3) (состояние # 3) значительная часть водорода ($C_{\mathrm{H}(\#3)} \approx 2.6$ вес. %) находится в специфическом молекулярном состоянии, которое авторы [1] называют "новым состоянием" ("неактивным" к ИК спектроскопии), располагается (по мнению авторов [1]) между графеновыми слоями и выделяется при температурах около 840 K, т.е. оно несколько более стабильно, чем хемосорбционное состояние; 4) (состояние # 3*) существенная часть водорода ($C_{\mathrm{H}(\#4)} \approx C_{\mathrm{H(resid.)}} \approx 1.2$ вес. %) находится в еще более стабильном (очевидно, также "неактивном" к ИК спектроскопии) состоянии и проявляется при втором (дополнительном) нагреве материала до 873 K (рис. 1 в [1]), а также при взвешивании продуктов горения материала.

Близкие результаты получены в работе [1] и для ОУНТ. Однако физика специфического молекулярного состояния (# 3 и # 3*) водорода в ГНВ и ОУНТ в работах [1–5] не раскрывается, при этом данные из рис. 1 в [1] не обработаны в полной мере, а предположение [1] об увеличении межплоскостного расстояния в ГНВ на 40 % (при поглощении 6.3 вес. % водорода) не согласуется с представленными ниже оценками локального давления водорода.

В настоящем исследовании внимание сосредоточено на анализе (с использованием методологии [6–12] и результатов [13–16]) экспериментальных данных [1] (главным образом, из рис. 1 в [1]) для ГНВ, и, в частности, на раскрытии физики и атомных механизмов интеркаляции такого специфического молекулярного водорода (состояние # 3 и # 3*) в ГНВ, а также на сопоставлении с результатами [17–20] анализа и интерпретации уникальных экспериментальных данных [21–23] по "супер" хранению "обратимого" ($\sim 38 \pm 10$ вес. %) и "необратимого" ($\sim 11 \pm 3$ вес. %) водорода в "ноу-хау" активированных ГНВ.

На рисунке 1 в [1] представлены кривые температурной зависимости давления (P_{H2}) и соответствующего ему количества водорода (C_{H}, вес. %), выделившегося из образца при нагреве со скоростью $\beta = 0.33$ K/c для ГНВ, насыщенных водородом при давлении 9 ГПа и температурах до 723 K. Поскольку водород из рабочей камеры в этих экспериментах не откачивался, то десорбционный поток водорода (J_{H}) здесь пропорционален производной P_{H2} (или C_{H}) по времени (см., например, общепринятое выражение (1) в работе [12]). В этой связи целесообразно отметить, что в работе [12] был реализован другой крайний (типичный) случай, когда скорость откачки газа из камеры достаточно высока, а десорбционный поток водорода (J_{H}) пропорционален давлению водорода в камере P_{H2} (см. выражение (1) в [12]).

Согласно методологии [6–12], посредством дифференцирования кривых (C_{H}/β) по температуре, что отвечает дифференцированию кривых C_{H} по времени (поскольку при нагреве с постоянной скоростью $dT = \beta dt$), можно получить термодесорбционные спектры водорода для ГНВ, представленные на рис. 1a, b. Результаты обработки этих спектров с использованием методики [8] представлены в табл. 1.

Методика [8] содержит несколько последовательных этапов ее реализации, в том числе аппроксимацию таких спектров симметричными гауссианами, отвечающими различным температурам ($T_{\max}$) максимальной скорости десорбции.

Второй этап методики включает обработку гауссианов в приближении сорбционных процессов (реакций) первого или второго порядка, при этом использовали [8] соответствующие кинетические уравнения:

$$-\left(\frac{1}{\beta}\right)\frac{dC}{dt} = -\frac{dC}{dT} = K\frac{C}{\beta} = K_0\left(\frac{C}{\beta}\right)\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \tag{1}$$

$$-\left(\frac{1}{\beta}\right)\frac{dC}{dt} = -\frac{dC}{dT} = K\frac{C^2}{C_0\beta} = = K_0\left(\frac{C^2}{C_0\beta}\right)\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \tag{2}$$

в которых t – время; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; $C = C_{\mathrm{H}}$ – концентрация водорода в исследуемом материале, отвечающая рассматриваемому гауссиану для данной температуры T и времени нагрева t, $C_0 = C_{\mathrm{H0}}$ – концентрация при $t = 0$.

Из температурной зависимости потока десорбции $((-dC/dt) = J_{\mathrm{H}})$, деленного на скорость нагрева (β), определяли значения констант скорости десорбции

Таблица 1. Результаты обработки при помощи методики [8] (в приближении реакций первого и второго порядка) термодесорбционных спектров водорода (из рис. 1a, b) для ГНВ. Здесь: $T_{\max}$ – температура наибольшей скорости десорбции для данного пика; Q – энергия активации десорбции для данного пика; K_0 – предэкспоненциальный фактор константы скорости десорбции для данного пика

Номер пика	$T_{\max}$, К	Q, кДж/моль	K_0, 1/с	Доля пика в спектре	C_{H0}, вес. %
Реакция первого порядка					
1	245	12.7	4.4	0.022	0.13
2	839	240	$1.2 \cdot 10^{13}$	0.978	5.7
Реакция второго порядка					
1	245	25	$3.1 \cdot 10^{3}$	0.016	0.11
2	833	307	$3.0 \cdot 10^{17}$	0.984	6.5

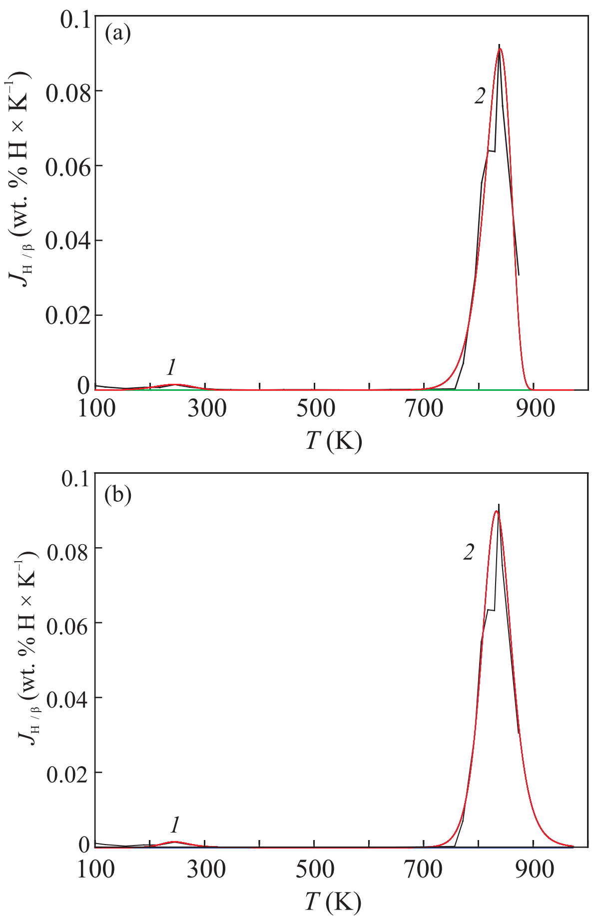

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость термодесорбционного потока водорода (J_{H}), разделенного на скорость нагрева ($\beta = 0.33$ К/с), в ГНВ [1], насыщенных водородом при давлении 9 ГПа и температурах до 723 К: (a) – аппроксимация [8] спектра двумя пиками (# 1 и # 2) в приближении реакций первого порядка; (b) – аппроксимация [8] спектра двумя пиками (# 1 и # 2) в приближении реакций второго порядка

водорода (K) при различных температурах (в определенном температурном интервале около $T_{\max}$); отсюда, используя уравнение Аррениуса, определяли значения энергий активации (Q) и предэкспоненциальных множителей (K_0) констант скорости десорбции водорода. Уточнение полученных значений $T_{\max}$, Q и K_0 проводили с помощью методов численного моделирования [9] термодесорбционных спектров в приближении пиков для процессов (реакций) первого или второго порядка (см. рис. 1a, b и табл. 1).

Анализ [8] полученных характеристик для пика # 1 (табл. 1, рис. 1), отвечающего состоянию водорода # 1, показывает, что десорбционный процесс протекает как реакция первого порядка, при этом лимитирует диффузия молекул водорода в рабочей камере (в газе), сопровождающаяся их обратимым захватом "центрами" физической сорбции в ГНВ. Энергия активации такой диффузии ($Q_{\#1}$) близка к энергии связи диффузанта с "центрами" физической сорбции молекул водорода в углеродных наноматериалах [6, 13]. Предэкспоненциальный фактор константы скорости такого процесса описывается известным выражением $K_{0\#1} \approx (D_{0\#1}/L^2)$, где величина $L \approx 0.5$ см отвечает характеристическому диффузионному размеру, близкому (по порядку величины) к размеру рабочей камеры, а величина $D_{0\#1} \approx 1\,\text{см}^2/\text{с}$ отвечает предэкспоненциальному фактору эффективного коэффициента диффузии водорода (с "разбросом" возможных значений не более двух порядков [6]).

Анализ [6, 8] полученных характеристик для пика # 2 (табл. 1, рис. 1), очевидно, отвечающего состояниям водорода # 2 и # 3, показывает, что десорбционный процесс может протекать как реакция второго порядка, при этом лимитирует "отрыв" молекул водорода от поверхности материала (возможны хемосорбционные модели "F" и/или "G", показанные на рис. 8 в [6]).

При рассмотрении предположения [1] об увеличении межплоскостного расстояния в ГНВ на 40 % (при поглощении 6.3 вес. % водорода) можно воспользоваться оценками работы [14], где для описания межслойной связи атомов графена использовались двухатомный потенциал Леннарда–Джонса и теория ван-дер-ваальсовой адгезии эпитаксиального графена [15], а также данные [16] об энергии ван-дер-ваальсовой связи (на единицу площади). Тогда получаем (в приближении идеального газа), что для того, чтобы раздвинуть графеновые плоскости до 4.67 Å, требуется локальное давление водорода ~ 1 ГПа. Полученная таким образом величина на порядок ниже давления (9 ГПа), применявшегося в работе [1]. Отсюда следует, что при 9 ГПа должно происходить существенно большее "распухание" кристаллической решетки ГНВ (при гидрировании до $C_{\mathrm{H}\Sigma} = 6.3$ вес. %), чем отмечено в работе [1].

Физику и атомные механизмы интеркаляции в ГНВ [1] молекулярного водорода, "неактивного" к ИК спектроскопии (состояния # 3 и # 3*), можно описать при помощи водородного спилловер эффекта и явления Курдюмова по термоупругому равновесию фаз, как это сделано в работах [7, 17–20] при анализе и интерпретации уникальных экспериментальных данных [21–23] по "супер" хранению водорода в "ноу-хау" активированных ГНВ.

Имеются основания [7, 17–20] предполагать, что в ГНВ [1] (при насыщении водородом при давлении 9 ГПа и температурах до 723 К) в областях около частиц металлического катализатора образуются (из-за локальных напряжений и деформаций) закрытые (в определенном смысле) углеродные (графеновые) нанополости (см. рис. 24 в [7]), в которые проникают через определенные дефекты атомы водорода и ассоциируют там в молекулы, не способные выйти обратно через те же дефекты, что приводит к возникновению в этих наноплоскостях более высокого (чем 9 ГПа) локального давления водорода (за счет энергии ассоциации атомов водорода в молекулы).

В рамках такой модели можно объяснить и количественно описать интеркаляцию в ГНВ [1] специфического молекулярного водорода (состояния # 3 и # 3*), несколько более стабильного, чем хемосорбированный водород (состояние # 2). При этом целесообразно принять во внимание результаты работ [24–28].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 18-29-19149 мк).

Авторы работы выражают также искреннюю признательность М. М. Бржезинской за плодотворную дискуссию.

1. И. О. Башкин, В. Е. Антонов, А. В. Баженов, И. К. Бдикин, Д. Н. Борисенко, Е. П. Криничная, А. П. Моравский, А. И. Харкунов, Ю. М. Шульга, Ю. А. Осипьян, Е. Г. Понятовский, Письма в ЖЭТФ **79**, 280 (2004) [JETP Lett. **79**, 226 (2004)].
2. Ю. М. Шульга, И. О. Башкин, А. В. Крестинин, В. М. Мартыненко, Г. И. Зверева, И. В. Кондратьева, Ю. А. Осипьян, Е. Г. Понятовский, Письма в ЖЭТФ **80**, 884 (2004) [JETP Lett. **80**, 752 (2004)].
3. K. P. Meletov, A. A. Maksimov, I. I. Tartakovskii, I. O. Bashkin, V. V. Shestakov, A. V. Krestinin, Yu. M. Shulga, K. S. Andrikopoulos, J. Arvanitidis, D. Chistofilos, and G. A. Kourouklis, Chem. Phys. Lett. **433**, 335 (2007).
4. M. Brzhezinskaya, V. Shamko, G. Yalovega, A. Krestinin, I. Bashkin, and E. Bogoslavskaja, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **196**, 99 (2014).
5. M. Brzhezinskaya, E. A. Belenkov, V. A. Greshnyakov, G. E. Yalovega, and I. O. Bashkin, J. Alloys Comp. **792**, 713 (2019).
6. Ю. С. Нечаев, УФН **176**, 581 (2006) [Phys.-Uspekhi **49**, 563 (2006)].
7. Yu. S. Nechaev and T. N. Veziroglu, Int. J. of Phys. Sci. **10**, 54 (2015).
8. Yu. S. Nechaev, N. M. Alexandrova, A. O. Cheretaeva, V. L. Kuznetsov, A. Öchsner, E. A. Kostikova, and Yu. V. Zaika, Int. J. Hydrogen Energy **45**, 25030 (2020).
9. Ю. В. Заика, Е. К. Костикова, Ю. С. Нечаев, Журнал технической физики **91**, 232 (2021) [Technical Physics **66**, 210 (2021)].
10. Ю. С. Нечаев, Н. М. Александрова, Н. А. Шурыгина, А. О. Черетаева, Е. А. Денисов, Е. К. Костикова, Изв. РАН, Серия физическая **85**, 918 (2021).
11. Yu. S. Nechaev, N. M. Alexandrova, N. A. Shurygina, A. O. Cheretaeva, E. K. Kostikova, and A. Öchsner, J. Nucl. Mater. **535**, 152162 (2020).
12. X. Zhao, R. A. Outlaw, J. J. Wang, M. Y. Zhu, G. D. Smith, and B. J. Holloway, J. Chem. Phys. **124**, 194704 (2006).
13. I. Nayyar, B. Ginovska, A. Karkamkar, T. Gennett, and T. Autrey, J. Carbon Res. **6**, 1 (2020).
14. С. Ю. Давыдов, ФТТ **60**, 808 (2018).
15. Z. H. Aitken and R. Huang, J. Appl. Phys. **107**, 123531 (2010).
16. W. Wang, S. Dai, X. Li, D. J. Srolovitz, and Q. Zheng, Nat. Commun. **6**, 7853 (2015).
17. Yu. S. Nechaev, N. M. Alexandrova, N. A. Shurygina, and A. O. Cheretaeva, Nanotubes and Carbon Nanostructures **28**, 233 (2020).
18. Ю. С. Нечаев, Е. А. Денисов, Н. М. Александрова, Н. А. Шурыгина, А. О. Черетаева, Е. К. Костикова, A. Öchsner, Поверхность. Рентгеновские,синхротронные и нейтронные исследования **2** (2022) (в печати).

19. Yu. S. Nechaev, E. A. Denisov, A. O. Cheretaeva, Yu. V. Gavrilov, and S. V. Verzhichinskaya, in *Book of Abstracts, 15th Intern. Conf. “Advanced nanostructures” (ACNS’2021)*, St.-Petersburg (2021), p. 131.
20. Yu. S. Nechaev, in *Book of Abstracts. 7th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology*, Magnus Group, Tokyo (2021), p. 38.
21. C. Park, P. E. Anderson, A. Chambers, C. D. Tan, R. Hidalgo, and N. M. Rodriguez, J. Phys. Chem. B **103**, 10572 (1999).
22. R. T. K. Baker, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Ltd., Amsterdam (2005), p. 932.
23. B. K. Gupta, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, J. Alloys Compd. **381**, 301 (2004).
24. А. А. Артюх, Л. А. Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **109**, 481 (2019).
25. В. А. Демин, Д. Г. Квашнин, П. Ванчо, Г. Марк, Л. А. Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **112**, 319 (2020).
26. А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **110**, 692 (2019).
27. А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **111**, 728 (2020).
28. А. И. Подливаев, К. С. Гришаков, К. П. Катин, М. М. Маслов, Письма в ЖЭТФ **113**, 182 (2021).