Письма в ЖЭТФ, том 79, вып. 5, с. 280 – 285

Термостабильные соединения водорода на базе углеродных нанотрубок и нановолокон, полученные под высоким давлением

И. О. Башкин[1)], *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*

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

[+]*Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 3 февраля 2004 г.

Выдержкой графитовых нановолокон и одностенных углеродных нанотрубок в атмосфере водорода под давлением 9 ГПа при температурах до 450°C получены соединения, которые содержат 6.3 – 6.8 вес.% H и термически устойчивы в вакууме до 500 °C. Изменение картин рентгеновской дифракции свидетельствует о распухании кристаллической решетки графитовых нановолокон при гидрировании и о возвращении к исходной структуре после удаления водорода. Методом ИК спектроскопии установлено, что гидрирование приводит к возрастанию пропускания света наноматериалами в изученном диапазоне энергий 400 – 5000 см$^{-1}$ и к появлению линий поглощения при 2860 – 2920 см$^{-1}$, характерных для валентных колебаний C – H связи. Удаление около 40 % поглощенного под давлением водорода полностью подавляет колебательные пики C – H связи. Экспериментальные результаты свидетельствуют о двух состояниях водорода в материалах при комнатной температуре: заметная часть водорода образует C – H связи, но большая часть располагается между графеновыми слоями или внутри нанотрубок.

PACS: 61.46.+w, 61.48.+c, 62.50.+p, 78.30.Na

Взаимодействие углеродных наноструктурных материалов с газообразным водородом интенсивно изучается в течение последних пяти лет. Наличие развитой поверхности в этих материалах обусловливает большой прикладной интерес, направленный на создание аккумуляторов водорода и уменьшение потребления органического топлива в современной индустрии. Для академических исследований интересен характер взаимодействия водорода с углеродными нанотрубками и нановолокнами. В опубликованных работах насыщение наноструктур водородом осуществляли в сравнительно мягких условиях: давление водорода не превышало 100 – 120 атм (10 – 12 МПа) при температурах жидкого азота или комнатной (см., например, обзор [1]). Данные различных авторов о максимальном количестве запасенного водорода имеют разброс в два порядка, от нескольких десятых до нескольких десятков вес.% H. В качестве общей закономерности отмечают обратимость процессов поглощения и выделения водорода в циклах повышения и понижения давления как при комнатной, так и при азотной температурах. Опираясь на данные о поглощении и выделении водорода в зависимости от давления или температуры, большинство авторов полагает, что доминирующим механизмом поглощения водорода является физисорбция молекул H_2 на графеновых слоях. Исследования физических свойств немногочисленны. Результаты недавних измерений электронных транспортных свойств и рамановских спектров одностенных нанотрубок в процессе адсорбции – десорбции водорода при давлениях до 8 атм и температурах от 4 до 500 K [2] согласуются с предположением о физисорбции водорода. Максимальное содержание водорода в нанотрубках, подвергнутых глубокой очистке, превышало 6 вес.% при давлениях от 2 до 20 атм и температуре 77 K [2].

Под давлением химический потенциал водорода возрастает, и известно много примеров увеличения растворимости водорода или образования гидридных фаз в системах металл – водород при высоких давлениях. В данной работе изучено взаимодействие водорода с углеродными наноструктурами – графитовыми нановолокнами (ГНВ) и углеродными одностенными нанотрубками (ОНТ) – при термобарообработке с максимальными параметрами 9 ГПа и 450 °C. В результате обработки получены образцы, которые содержали до 7 вес.% H и отличались от наноструктур, гидрированных в мягких условиях, более высокой термической устойчивостью: основная масса водорода выделялась при $T \geq 500$ °C.

Исходные ГНВ синтезировали в проточном кварцевом реакторе в газовой смеси $CO : H_2 = 4 : 1$ при

[1)]e-mail: bashkin@issp.ac.ru

600 °C в течение 6 ч, используя смесевой катализатор Fe : Cu = 7 : 3. Сканирующая электронная микроскопия показала, что длина ГНВ составляет в среднем 30 мкм, а диаметр – от 100 до 300 нм. Содержание графитовых нановолокон в полученном материале было около 90%.

Сажу, содержащую 15 – 20% ОНТ, синтезировали электродуговым методом в атмосфере гелия при давлении 0.86 атм, используя металлический катализатор Co : Ni = 3 : 1 [3]. Для очистки ОНТ от примесей сажу подвергали ультразвуковой обработке в концентрированной соляной кислоте, а затем многостадийной обработке соляной кислотой, чередуемой с окислением на воздухе при температурах до 540 °C. Содержание одностенных нанотрубок в продукте было оценено с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и составляло 50 – 60%.

В опытах навеску ГНВ или ОНТ массой около 60 мг помещали в камеру высокого давления и насыщали водородом, получаемым термическим разложением AlH_3. Выдержку под давлением водорода 9 ГПа проводили в две ступени: 18 ч при $T = 350$ °C, а затем еще 6 ч при 450 °C. В конце выдержки камеру охлаждали до −140 °C и при этой температуре разгружали до атмосферного давления. Насыщенный водородом материал извлекали из камеры и в последующем хранили в жидком азоте. Подробнее методика описана в работе [4], где ее применяли для гидрирования фуллерита C_{60}.

От гидрированных порошков ГНВ и ОНТ отбирали образцы массой в несколько миллиграммов для определения их термической устойчивости и содержания водорода, исследования методами рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии.

Чтобы оценить термическую устойчивость, образец в ванне с жидким азотом загружали в негерметичный медный контейнер, а контейнер помещали в кварцевую ампулу, охлаждаемую снаружи жидким азотом. Ампулу присоединяли к вакуумной системе с калиброванным объемом, откачивали систему до давления 10^{-3} мм рт. ст. и нагревали ампулу со скоростью около 20 °C/мин, измеряя давление газа P, выделяющегося в процессе нагрева до 600 – 650 °C. Массу образца определяли взвешиванием после измерений.

Типичные манометрические кривые для ГНВ – Н и ОНТ – Н приведены на рис.1. На правой оси графиков указано количество выделившегося водорода x, рассчитанное в предположении, что газ состоял только из молекул H_2. Зависимости $x(T)$ для ГНВ – Н и ОНТ – Н очень похожи. В интервале от 77 К до 0 °C количество выделившегося газа растет с температу-

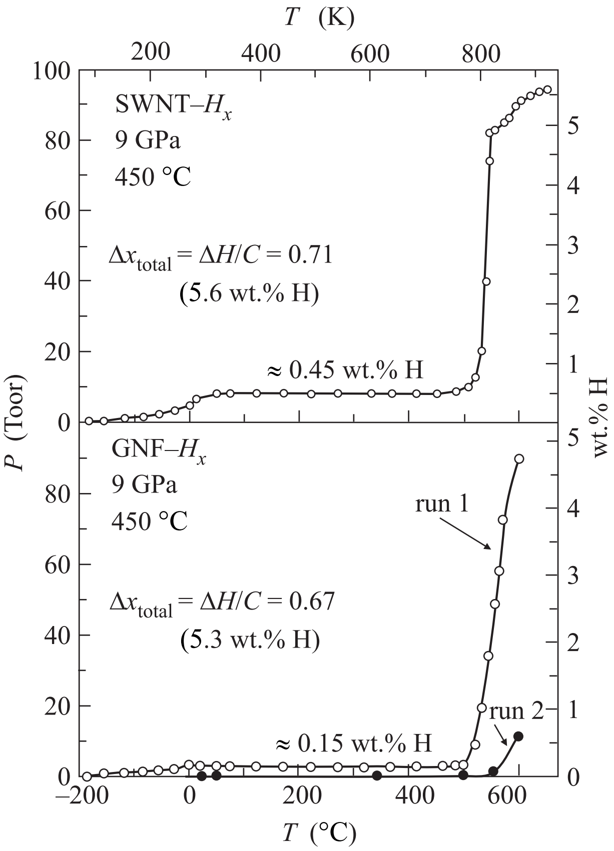

Рис.1. Температурная зависимость давления газа в предварительно вакуумированном объеме (левая вертикальная шкала) и ее пересчет в количество водорода, выделившегося из образца (правая шкала) при нагреве со скоростью 20 °C/мин для одностенных углеродных нанотрубок (SWNT) и графитовых нановолокон (GNF, два цикла нагрева), насыщенных водородом при давлении 9 ГПа и температурах до 450 °C

рой относительно слабо, вблизи 0 °C наблюдается небольшой скачок, а около комнатной температуры газовыделение прекращается. Суммарное количество водорода, выделившегося при нагреве до комнатной температуры, составляет 0.15 – 0.5 вес.%. При нагреве от комнатной температуры до 450 °C газ из образцов практически не выделяется, но около 500 °C начинается вторая стадия интенсивного выделения, и к 600 – 650°C набирается еще около 5 вес.% Н – на порядок больше, чем при нагреве до комнатной температуры. Скорость газовыделения невысока, при условиях нагрева процесс не успевает завершиться к 600 – 650 °C и, как показано на рис.1 на примере ГНВ – Н, при повторном нагреве образца до 600 °C с той же скоростью происходит выделение дополнительного количества газа.

Чтобы определить полное содержание водорода и оценить состав выделившегося газа, образцы гидрированных ГНВ и ОНТ, отогретые до комнатной температуры, сжигали в токе кислорода при 1400 °C и взвешивали продукты горения, H_2O и CO_2. Эти измерения дали $x = 6.3$ вес.% H для ГНВ и $x = 6.8$ вес.% H для ОНТ (что соответствует химическим формулам $CH_{0.81}$ и $CH_{0.88}$) с разбросом данных менее ±0.05 вес.%. Полученные значения удовлетворительно согласуются с оценками $x \approx 5$ вес.% H по газовыделению между комнатной температурой и 650°C, если учитывать, что газовыделение было неполным. Такое согласие свидетельствует, что водород выделялся преимущественно в виде молекул H_2, а не углеводородов (например, если бы выделялся метан CH_4, то в экспериментах по газовыделению количество его молекул и, соответственно, давление были бы вдвое ниже). Сопоставление результатов сжигания с данными по газовыделению позволяет заключить, что после измерений с нагревом до 600 – 650 °C, представленных на рис.1, в образцах ГНВ и ОНТ оставалось около 1.2 и 1.7 вес.% H, соответственно.

На рис.2 показаны рентгеновские дифрактограммы ГНВ и ОНТ в исходных и гидрированных состояниях, а также после различных отжигов. Частичные отжиги для удаления ~40% поглощенного под давлением водорода (остаточное содержание 3.6 вес.% H в ГНВ и 4.3 вес.% H в ОНТ) осуществляли, выдерживая образец в вакуумированном объеме при температуре около 500 °C, пока давление выделившегося газа не достигало расчетной величины. Отжиг ГНВ при 700 °C был проведен в динамическом вакууме $< 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение 6 ч. Дифрактограмма размолотого графита высокой плотности МПГ – 6 представлена на рис.2 для сравнения. Измерения проводили при комнатной температуре на дифрактометре Siemens D500 с использованием монохроматизированного $CuK_{\alpha 1}$ излучения.

Дифрактограмма исходных ГНВ включает сильный рефлекс вблизи положения линии (002) графита при $2\Theta = 26.5°$, ряд слабых рефлексов вблизи положений прочих линий графита и линии компонентов катализатора. После насыщения ГНВ водородом вместо сильнейшего рефлекса графита появляется широкий интенсивный пик около 19°, следующие рефлексы графита заметно смещаются к малым углам, и лишь линии катализатора положений не изменяют. После двух циклов нагрева до 600 °C, показанных на рис.1, пик при 19° исчезает и дифрактограмма в основном возвращается к исходному виду. Сильнейший рефлекс, однако, остается заметно смещенным в сторону малых углов, что согласуется с фактом неполного удаления водорода. Длительный вакуумный отжиг при 700 °C ведет к полному восстановлению

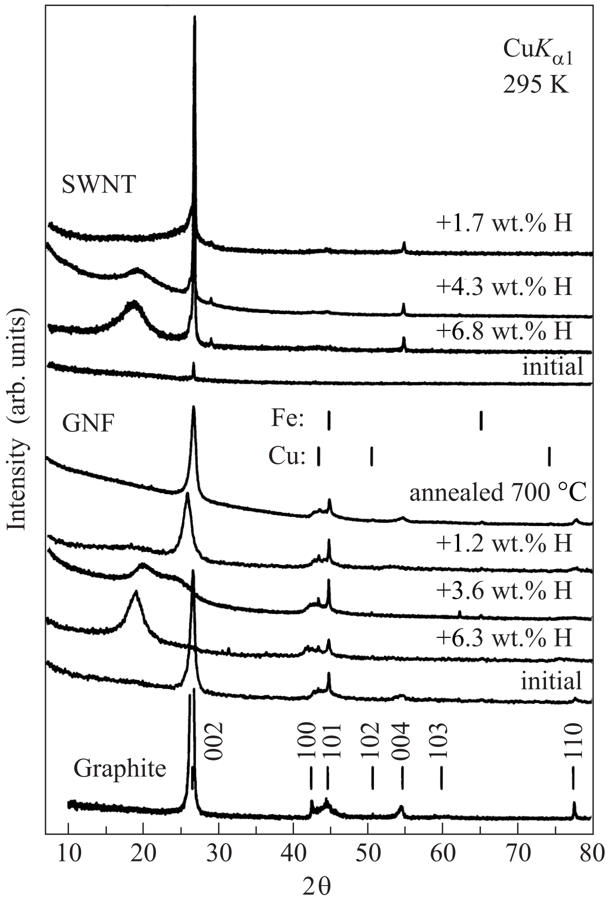

Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы одностенных углеродных нанотрубок и графитовых нановолокон в исходном состоянии, после насыщения водородом при 9 ГПа (6.8 и 6.3 вес.% H, соответственно), после удаления около 40% поглощенного водорода (4.3 и 3.6 вес.% H), после дегазирующих отжигов до 600 – 650 °C (1.7 и 1.2 вес.% H) и после длительного отжига при 700 °C (ГНВ). Для сравнения приведена дифрактограмма порошка графита МПГ – 6. Штрих-диаграммы Fe и Cu показывают примесь катализатора в ГНВ. Комнатная температура

исходной дифракционной картины. Сравнивая теперь дифрактограмму образца с 3.6 вес.% H после частичного отжига с дифрактограммами крайних состояний, отметим, что она представляет собой дифракционную картину двухфазного состояния, в котором сильнейшие рефлексы смещены навстречу ($2\Theta \approx 19.9$ и 24.0°) и сильно уширены.

На дифрактограммах исходных ОНТ рефлексов от нанотрубок нет (слабый рефлекс в принципе можно наблюдать на малых углах ($2\Theta \sim 6°$) вследствие треугольной упаковки ОНТ в пучках, см., например, [5]). Острый слабый рефлекс на месте линии (002) графита следует связать с присутствием в материале примеси графитизированных частиц. Рефлексы катализатора не наблюдаются. После гидрирования ОНТ возникает широкий пик около 18.5°, и резко усиливаются узкие рефлексы (002) и (004) графита. Удаление 2.5 вес.% H ведет к ослаблению широкого пика и смещению его к большим углам на $\sim$0.8°, а после нагрева до 650 °C этот пик исчезает. Острые рефлексы (002) и (004) графита сохраняются, и их интенсивность по отношению к фону мало меняется. В литературе сообщалось, что ОНТ не разрушаются при гидростатических давлениях до 13 ГПа [5]. Поэтому изменения дифракционной картины ОНТ в результате термобарообработки в водороде следует приписать графитизации присутствовавших в исходном материале частиц аморфного углерода и гидрированию – дегидрированию некоторой доли графитизированных частиц.

Слабо связанный водород в количестве менее 0.5 вес.%, выделяющийся при нагреве до комнатной температуры, разумно приписать физисорбции, считающейся основным механизмом поглощения водорода углеродными наноматериалами при давлениях до 12 МПа и невысоких температурах. Для выяснения природы связанного состояния основной массы водорода, сохраняющегося до высоких температур, были измерены ИК спектры диффузного отражения ГНВ и ОНТ в исходном состоянии, после обработки под давлением водорода и после дегазирующих отжигов. Измерения проводились в диапазоне 400 – 5000 см$^{-1}$ при комнатной температуре с помощью ИК фурье-спектрометра Bruker IFS – 113v. Результаты представлены на рис.3.

Диффузное отражение несет информацию, в первую очередь, о спектре пропускания образца [6]. Для спектра исходных ГНВ характерно монотонное падение пропускания с ростом энергии фотонов, такая спектральная зависимость аналогична спектрам очищенных нанотрубок [7]. Как и в случае нанотрубок, проявляющих свойства сильно дефектного металла либо полуметалла, наиболее вероятной причиной уменьшения пропускания ГНВ с энергией фотонов является поглощение света свободными носителями заряда, определяемое их высокочастотной проводимостью. В спектре исходных ОНТ на поглощение свободными носителями накладывается широкий минимум пропускания около 2600 см$^{-1}$. Аномалии подобного вида ранее наблюдались и подробно обсуждались для гранулированных композитных материалов, состоящих из проводящей и непроводящей компонент, см. работу [8] и ссылки в ней.

После гидрирования пропускание ГНВ существенно возрастает во всем диапазоне измерений и появляются узкая линия поглощения при 2860 см$^{-1}$ по-

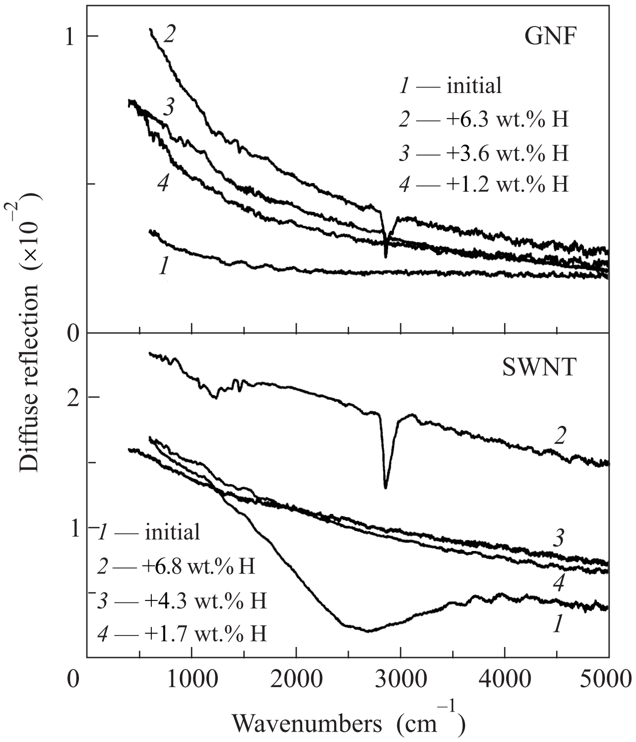

Рис.3. ИК спектры диффузного отражения графитовых нановолокон и одностенных углеродных нанотрубок в исходном состоянии, после насыщения водородом при 9 ГПа, после удаления около 40% поглощенного водорода и после дегазирующих отжигов. Комнатная температура

лушириной 38 см$^{-1}$ и более слабая линия 2920 см$^{-1}$. Эти энергии характерны для валентных колебаний C – H связи. В спектрах гидрированных ОНТ пропускание тоже увеличивается, появляется асимметричная линия с максимумом поглощения 2860 см$^{-1}$ и полушириной 95 см$^{-1}$, и исчезает широкий минимум. Асимметрию колебательного пика C – H связи в ОНТ можно объяснить перекрытием линий 2860 и 2920 см$^{-1}$. Исчезновение широкого минимума необратимо при последующих дегазирующих отжигах. Сопоставляя с изменениями дифракционной картины ОНТ, можно полагать, что минимум в спектре пропускания исходных ОНТ обусловлен электрическими свойствами примеси аморфного углерода в материале, а его исчезновение связано с графитизацией углеродных наночастиц в процессе термобарообработки в водороде.

Наиболее заметным эффектом частичной ($\sim$40 %) дегазации и ГНВ, и ОНТ образцов является исчезновение линий C – H колебаний. Частично восстанавливается фоновое пропускание, занимая промежуточное положение между спектрами исходного и гидрированного образцов. После нагрева до 600 – 650 °C и удаления основной массы водорода спектры еще немного приближаются к спектрам исходных образцов, но полного возврата не происходит: спектр ГНВ, отожженных в течение 6 ч в вакууме при 700 °C, совпадает со спектром после нагрева до 600 °C (кривая *4*).

Уменьшение поглощения свободными носителями при гидрировании может быть связано как с уменьшением концентрации свободных носителей, так и с увеличением скорости их рассеяния на дефектах. Трансформировав спектры диффузного отражения в спектры поглощения, мы обнаружили, что в области малых волновых чисел ν поглощение изменяется как $\sqrt{\nu}$, что соответствует спектральной зависимости поглощения свободными носителями в приближении Друде для ν, много меньших скорости рассеяния свободных носителей. Используя соотношения Друде, получили, что в результате гидрирования ГНВ и ОНТ высокочастотная проводимость свободных носителей уменьшается в 9 раз.

Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о трех возможных состояниях водорода в гидрированных и закаленных под давлением углеродных наноструктурах. Малая часть водорода (до 0.5 вес.%) сохраняется при 77 K в виде слабо связанных адсорбированных молекул и выделяется при температурах ниже комнатной. До 40% сохранившегося до комнатной температуры водорода формирует прочные C – H связи, термически стабильные до ~500 °C. Однако 60% сильно связанного водорода или более присутствует в состоянии, неактивном в ИК спектре. При температуре ~500 °C водород в этом состоянии удерживается дольше, чем ковалентно связанный водород. Изменение дифракционной картины многослойной структуры ГНВ при гидрировании можно рассматривать как обусловленное преимущественно увеличением параметра решетки c. В этом случае смещение пика (002) при поглощении 6.3 вес.% H соответствует увеличению межплоскостного расстояния между графеновыми слоями примерно на 40%, от 3.36 до 4.67 Å. Столь большое увеличение c позволяет предполагать, что третье состояние – это молекулярный водород, располагающийся между графеновыми слоями по объему нановолокна. Это предположение вполне объясняет двухфазную дифракционную картину частично отожженного образца ГНВ с 3.6 вес.% H, в котором, по-видимому, существуют концентрационная неоднородность и микронапряжения. Ранее идея о накоплении молекулярного водорода между графеновыми слоями высказывалась при изучении взаимодействия атомарного водорода с графитом [9] или при изучении взаимодействия водорода с графитом в процессе размола в шаровых мельницах [10, 11]. Однако в этих работах дифракционные измерения осложнялись тем, что проницаемость атомарного водорода ограничивалась одним углеродным слоем [9], а размол в мельницах быстро приводил образец в аморфное состояние [10, 11].

Вопрос о позициях водорода при нормальных условиях в гидрированном ОНТ продукте сложнее. Теоретически рассматривалась возможность проникновения молекулы водорода сквозь стенку замкнутой ОНТ [12]. Однако для нашего продукта следует учитывать наличие до 40 – 50 вес.% примеси углеродных наночастиц, которые кристаллизуются при термобарообработке и также участвуют в процессах гидрирования и дегидрирования. Все структурные рефлексы на дифрактограммах ОНТ, по-видимому, обусловлены наличием этих (многослойных) частиц в гидрированном или негидрированном состояниях. Поглощение водорода ОНТ продуктом (6.8 вес.% H по сравнению с 6.3 вес.% H в ГНВ), тем не менее, нельзя объяснить только гидрированием примесных углеродных частиц, которые составляют меньшую часть образца и гидрируются не полностью. Разумно предположить, что в гидрированном ОНТ продукте вполне сопоставимые количества водорода содержались как в углеродных наночастицах, так и собственно в нанотрубках. Близкие величины температур и скоростей десорбции водорода из гидрированных ОНТ и ГНВ позволяют предполагать, что характер связи между водородом и углеродом в ОНТ и ГНВ, а также механизмы выхода водорода могут быть подобны.

Итак, в результате взаимодействия углеродных наноматериалов с водородом при высоких давлениях и температурах получены термически устойчивые соединения, содержащие до 6.8 вес.% водорода, бóльшая часть которого находится в новом состоянии, характеризующемся отсутствием в ИК спектрах колебательных мод, присущих C – H связи.

Работа выполнена при поддержке Российской научно-технической программы “Фуллерены и атомные кластеры”, программы ОФН РАН “Новые материалы и структуры” и проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 02-02-16859.

---

1. A. C. Dillon and M. J. Heben, Appl. Phys. **A72**, 133 (2001).
2. B. K. Pradhan, G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu et al., Physica **B323**, 115 (2002).
3. R. O. Loutfy, T. P. Lowe, J. L. Hutchison et al., *Abstr. IV Workshop Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC'99)*, St.-Petersburg, Russia, 1999, p. 117.

4. V. E. Antonov, I. O. Bashkin, S. S. Khasanov et al., J. Alloys Compounds **330-332**, 365 (2002).
5. S. M. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka et al., Phys. Rev. **B63**, 205417 (2001).
6. R. R. Willey, Appl. Spectrosc. **30**, 593 (1976); M. P. Fuller, and P. R. Griffiths, Anal. Chem. **50**, 1906 (1978).
7. А. В. Баженов, В. В. Кведер, А. А. Максимов и др., ЖЭТФ **113**, 1883 (1998).
8. P. Sheng, Phys. Rev. Lett. **45**, 60 (1980).
9. Е. А. Денисов, Т. Н. Компаниец, И. В. Макаренко и др., Материаловедение **2**, 45 (2002).
10. S. Orimo, T. Matsushima, H. Fujii et al., J. Appl. Phys. **90**, 1545 (2001).
11. T. Fukunaga, K. Itoh, S. Orimo et al., J. Alloys Compounds **327**, 224 (2001).
12. Y. Ma, Y. Xia, M. Zhao et al., Phys. Rev. **B63** 115422 (2001).