

## О физике и атомных механизмах интеркаляции молекулярного водорода в графитовые нановолокна

Ю. С. Нечаев<sup>+</sup>, Е. А. Денисов<sup>\*1)</sup>, Н. А. Шурыгина<sup>+</sup>, А. О. Черетаева<sup>×</sup>, Е. К. Костикова<sup>°</sup>, С. Ю. Давыдов<sup>∇</sup>

<sup>+</sup> Научный центр металловедения и физики металлов,  
Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина, 105005 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 С.-Петербург, Россия

<sup>×</sup> Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий,  
Тольяттинский государственный университет, 445020 Тольятти, Россия

<sup>°</sup> Институт прикладных математических исследований,  
Карельский научный центр Российской академии наук, 185910 Петрозаводск, Россия

<sup>∇</sup> 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 К (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  $T = 623$  К (выдержка  $\Delta t = 18$  ч), а затем при  $T = 723$  К ( $\Delta t = 6$  ч) с последующим охлаждением (закалкой) до 133 К и “разгрузением” (при этой температуре) до атмосферного давления. Это в конечном счете приводило к суммарному содержанию водорода в материале до  $C_{H\Sigma} = 6.3$  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 мате-

риале достигало  $C_{H\Sigma} = 6.8$  вес. %. Дальнейшее экспериментальное изучение состояний водорода в ОУНТ, подвергнутых воздействию молекулярного водорода при давлении  $\sim 5$  ГПа и температуре  $\sim 770$  К, 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  $C_{H\Sigma} = 6.3$  вес. %) и о почти полном возвращении к исходной структуре после удаления около 5.1 вес. % водорода (при нагреве материала до 873 К (рис. 1 в [1])) до остаточного содержания  $C_{H(resid.)} \approx 1.2$  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  $cm^{-1}$ , характерных для валентных колеба-

<sup>1)</sup>e-mail: yuri1939@inbox.ru

ний С–Н связи. Удаление из ГНВ около 40% поглощенного под давлением водорода подавляет колебательные пики С–Н 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  $C_{H(\#1)} \approx 0.15$  вес. %) сохраняется при 77 К 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  $C_{H(\#2)} \approx 2.5$  вес. %) образует С–Н ковалентные связи (согласно ИК спектроскопии), т.е. находится в хемосорбционном состоянии, и выделяется (при нагреве, рис. 1 в [1]) при температурах около 820 К; 3) (состояние # 3) значительная часть водорода ( $C_{H(\#3)} \approx 2.6$  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 К, т.е. оно несколько более стабильно, чем хемосорбционное состояние; 4) (состояние # 3\*) существенная часть водорода ( $C_{H(\#4)} \approx C_{H(\text{resid.})} \approx 1.2$  вес. %) находится в еще более стабильном (очевидно, также “неактивным” к ИК спектроскопии) состоянии и проявляется при втором (дополнительном) нагреве материала до 873 К (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 ( $P_{H_2}$ ) и соответствующего ему количества водорода ( $C_H$ , вес. %), выделившегося из образца при нагреве со скоростью  $\beta = 0.33$  К/с для ГНВ, насыщенных водородом при давлении 9 ГПа и температурах до 723 К. Поскольку водород из рабочей камеры в этих экспериментах не откачивался, то десорбционный поток водорода ( $J_H$ ) здесь пропорционален производной  $P_{H_2}$  (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  $P_{H_2}$  (см. выражение (1) в [12]).

Согласно методологии [6–12], посредством дифференцирования кривых ( $C_H/\beta$ ) 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. 1а, б. 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 ( $T_{\text{max}}$ ) 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:

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

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

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

Из температурной зависимости потока десорбции ( $(-dC/dt) = J_H$ ), деленного на скорость нагрева ( $\beta$ ), 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. 1а, б) 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 | $C_{H_0}$ , 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                |

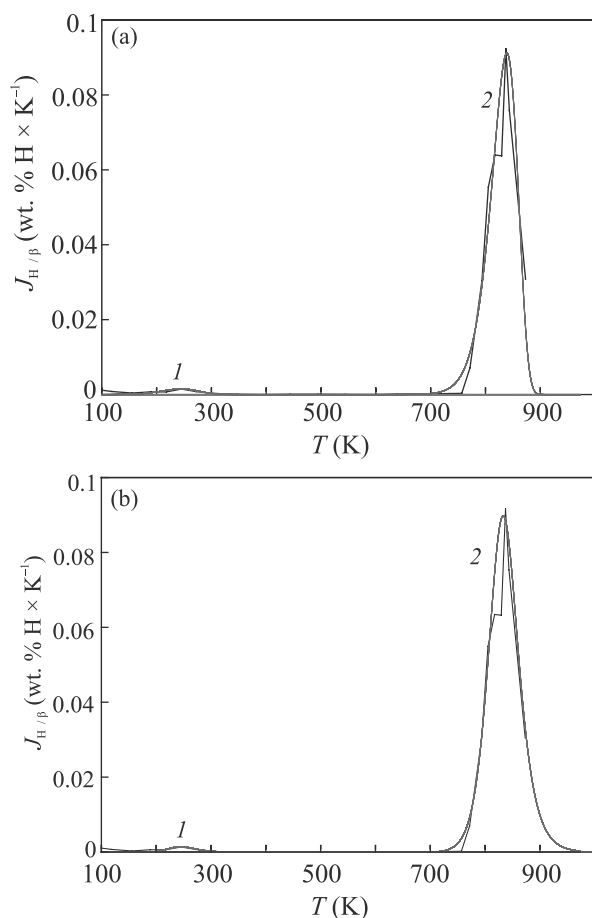


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость термодесорбционного потока водорода ( $J_H$ ), разделенного на скорость нагрева ( $\beta = 0.33$  К/с), в ГНВ [1], насыщенных водородом при давлении 9 ГПа и температурах до 723 К: (а) – аппроксимация [8] спектра двумя пиками (# 1 и # 2) в приближении реакций первого порядка; (б) – 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. 1а, б 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  $D_{0\#1} \approx 1$  см<sup>2</sup>/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 описа-

ния 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  $4.67 \text{ \AA}$ , требуется локальное давление водорода  $\sim 1 \text{ ГПа}$ . Полученная таким образом величина на порядок ниже давления ( $9 \text{ ГПа}$ ), применявшегося в работе [1]. Отсюда следует, что при  $9 \text{ ГПа}$  должно происходить существенно большее “распухание” кристаллической решетки ГНВ (при гидрировании до  $C_{H2} = 6.3 \text{ вес. \%}$ ), 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  $9 \text{ ГПа}$  и температурах до  $723 \text{ К}$ ) 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  $9 \text{ ГПа}$ ) 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, А. 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. 7<sup>th</sup> 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).