

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

И. О. Башкин¹⁾, 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 °С получены соединения, которые содержат 6.3–6.8 вес.% Н и термически устойчивы в вакууме до 500 °С. 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 С–Н связи. Удаление около 40 % поглощенного под давлением водорода полностью подавляет колебательные пики С–Н связи. Экспериментальные результаты свидетельствуют о двух состояниях водорода в материалах при комнатной температуре: заметная часть водорода образует С–Н 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 обуславливает 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.% Н. 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 полагают, что доминирующим механизмом поглощения

водорода является физическая сорбция молекул Н₂ 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 К [2] согласуются с предположением о физической сорбции водорода. Максимальное содержание водорода в нанотрубках, подвергнутых глубокой очистке, превышало 6 вес.% при давлениях от 2 до 20 атм и температуре 77 К [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 °С. В результате обработки получены образцы, которые содержали до 7 вес.% Н и отличались от наноструктур, гидрированных в мягких условиях, более высокой термической устойчивостью: основная масса водорода выделялась при $T \geq 500$ °С.

Исходные ГНВ синтезировали в проточном кварцевом реакторе в газовой смеси CO:H₂ = 4:1 при

¹⁾e-mail: bashkin@issp.ac.ru

600 °С 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 °С. 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 AlH₃. Выдержку под давлением водорода 9 ГПа проводили в две ступени: 18 ч при $T = 350$ °С, а затем еще 6 ч при 450 °С. В конце выдержки камеру охлаждали до –140 °С 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 C₆₀.

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 ммрт.ст. и нагревали ампулу со скоростью около 20 °С/мин, измеряя давление газа P , выделяющегося в процессе нагрева до 600–650 °С. 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 H₂. Зависимости $x(T)$ для ГНВ–Н и ОНТ–Н очень похожи. В интервале от 77 К до 0 °С количество выделившегося газа растет с температу-

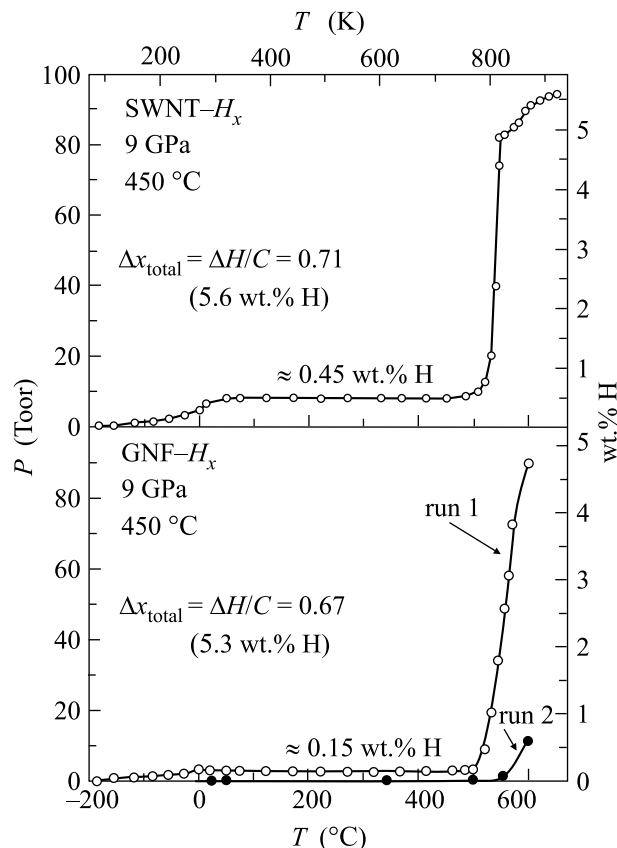


Рис.1. Температурная зависимость давления газа в предварительно вакуумированном объеме (левая вертикальная шкала) и ее пересчет в количество водорода, выделившегося из образца (правая шкала) при нагреве со скоростью 20 °С/мин для одностенных углеродных нанотрубок (SWNT) и графитовых нановолокон (GNF,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

рой относительно слабо, вблизи 0 °С 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 °С газ из образцов практически не выделяется, но около 500 °С начинается вторая стадия интенсивного выделения, и к 600–650 °С набирается еще около 5 вес.% Н – на порядок больше, чем при нагреве до комнатной температуры. Скорость газовой выделению невысока, при условиях нагрева процесс не успевает завершиться к 600–650 °С и, как показано на рис.1 на примере ГНВ–Н, при повторном нагреве образца до 600 °С с той же скоростью происходит выделение дополнительного количества газа.

Чтобы определить полное содержание водорода и оценить состав выделившегося газа, образцы гид-

рированных ГНВ и ОНТ, отогретье до комнатной температуры, сжигали в токе кислорода при 1400 °С и взвешивали продукты горения, H₂O и CO₂. Эти измерения дали $x = 6.3$ вес.% Н для ГНВ и $x = 6.8$ вес.% Н 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.% Н по газовой выделению между комнатной температурой и 650 °С, если учитывать, что газовой выделение было неполным. Такое согласие свидетельствует, что водород выделялся преимущественно в виде молекул H₂, а не углеводородов (например, если бы выделялся метан CH₄, то в экспериментах по газовой выделению количество его молекул и, соответственно, давление были бы вдвое ниже). Сопоставление результатов сжигания с данными по газовой выделению позволяет заключить, что после измерений с нагревом до 600–650 °С, представленных на рис.1, в образцах ГНВ и ОНТ осталось около 1.2 и 1.7 вес.% Н, 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.% Н в ГНВ и 4.3 вес.% Н в ОНТ) осуществляли, выдерживая образец в вакуумированном объеме при температуре около 500 °С, пока давление выделенного газа не достигало расчетной величины. Отжиг ГНВ при 700 °С был проведен в динамическом вакууме < 10⁻⁵ ммрт.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_{α1} излучения.

Дифрактограмма исходных ГНВ включает сильный рефлекс вблизи положения линии (002) графита при 2Θ = 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 °С, 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 °С ведет к полному восстановлению

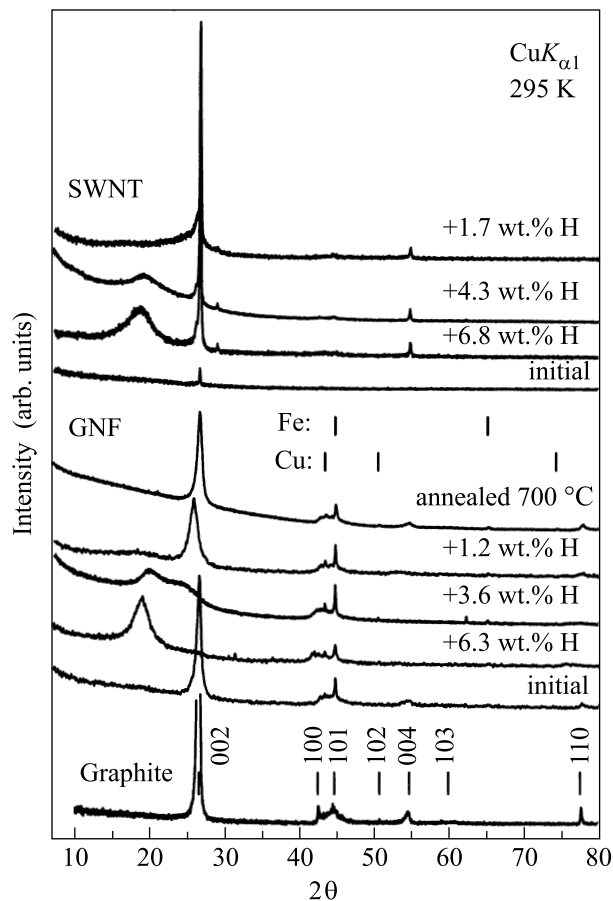


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы одностенных углеродных нанотрубок и графитовых нановолокон в исходном состоянии, после насыщения водородом при 9 ГПа (6.8 и 6.3 вес.% Н, соответственно), после удаления около 40% поглощенного водорода (4.3 и 3.6 вес.% Н), после дегазирующих отжигов до 600–650 °С (1.7 и 1.2 вес.% Н) и после длительного отжига при 700 °С (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.% Н после частичного отжига с дифрактограммами крайних состояний, отметим, что она представляет собой дифракционную картину двухфазного состояния, в котором сильнейшие рефлексы смещены навстречу (2Θ ≈ 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 (2Θ ~ 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 катали-

затора 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 $\sim 0.8^\circ$, 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 $400 - 5000\text{ см}^{-1}$ 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-

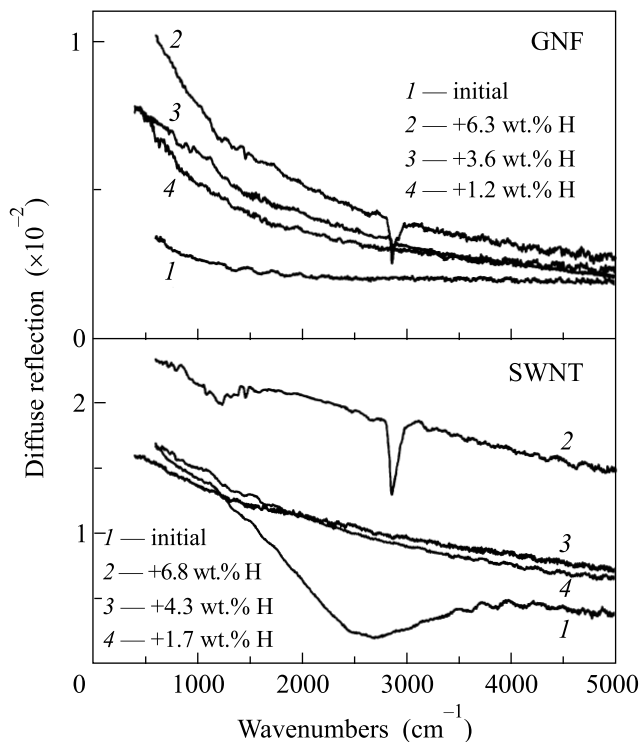


Рис.3. ИК спектры диффузного отражения графитовых нановолокон и одностенных углеродных нанотрубок в исходном состоянии, после насыщения водородом при 9 ГПа, после удаления около 40% поглощенного водорода и после дегазирующих отжигов. Комнатная температура

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 отжигках. 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 $600 - 650^\circ\text{C}$ 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 °С, совпадает со спектром после нагрева до 600 °С (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 К в виде слабо связанных адсорбированных молекул и выделяется при температурах ниже комнатной. До 40% сохранившегося до комнатной температуры водорода формирует прочные С–Н связи, термически стабильные до ~500 °С. Однако 60% сильно связанного водорода или более присутствует в состоянии, неактивном в ИК спектре. При температуре ~500 °С 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.% Н 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.% Н, 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 размо-

ла в шаровых мельницах [10, 11]. Однако в этих работах дифракционные измерения осложнялись тем, что проникаемость 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 термообработке и также участвуют в процессах гидрирования и дегидрирования. Все структурные рефлексии на дифрактограммах ОНТ, по-видимому, обусловлены наличием этих (многослойных) частиц в гидрированном или негидрированном состояниях. Поглощение водорода ОНТ продуктом (6.8 вес.% Н по сравнению с 6.3 вес.% Н 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, большая часть которого находится в новом состоянии, характеризующемся отсутствием в ИК спектрах колебательных мод, присущих С–Н 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 (IWFA C'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).