

CARBON ONIONS, PREPARATION AND HYDROGEN ABSORBING PROPERTIES

O.O.Mykhaylyk*, R.M.D. Brydson**, D.N.Batchelder**, Yu.M.Solonin*, T.V.Khomko*

*Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, 3 Krzhyzhanovsky str., UA-03142, Kyiv, Ukraine

**Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK

1. Introduction

Carbon onions consist of concentric multilayered graphitic sheets and can be attributed to the fullerene family. This new carbon nanomaterial was first reported by Ugarte [1] and has attracted great interest of specialists in field of nanotechnology, material science and hydrogen energetic. The carbon onions were intensively investigated by different structural and spectroscopic methods such as high-resolution electron microscopy (HREM), Raman spectroscopy (RS), electron energy loss spectroscopy (EELS) and some other. Nevertheless many questions concerning carbon onions formation, structure and properties are still unclear. One of these questions is why onions structure is highly spherical and how the graphitic carbon atoms rearrange to attain sphericity. This and some other questions have not yet been cleared up because of the difficulty in mass production of the carbon onions. Else one reason of such situation is the difficulty in comparison of structural and spectroscopic results obtained by various authors, which used the materials of different origin.

The main objective of this investigation is to carry out the investigation of carbon onions of identical origin by complex of structural and spectroscopic methods and to study some properties of this new carbon nanomaterial, especially the possibility of hydrogen storage.

2. Experimental procedure

The carbon onions were prepared by annealing the diamond nanoparticles in vacuum according the procedure described in [2]. Nanocrystalline diamond can be produced by a variety of methods such as thin film deposition, detonation synthesis and shock explosion. One of the authors formerly took part in the production and structure investigation of the diamond nanopowders prepared by explosive method using a carbon containing blasting agent as a precursor [3,4]. Here namely such explosive nanodiamond was used for carbon onions production.

The crystal structure of the initial nanodiamond and the products of the vacuum annealing at 1000 and 1500°C was studied by X-ray diffractometry (XRD) and HREM. The dependence of the $\beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$ (β is the angular half-width of the X-ray peaks after correction for instrumental broadening) on $4 \sin^2 \theta / \lambda^2$ was used for separate determination of the lattice distortion $\Delta a/a$ and mosaic blocks size D . The X-ray diffractograms were compared with the select area electron diffraction (SAED) from diamond nanoparticles and prepared onions. The HREM was accompanied by EELS to estimate the amount of sp^2 bonded carbon on different stages of the diamond to onions transformation. The results of EELS were compared with the data of RS. For nanodiamond particle size determination we also used the small angle X-ray scattering (SAXS).

The hydrogen high pressure apparatus, cryogenic system and volumetric method were used for estimation of the carbon onions interaction with hydrogen.

3. Results

In Fig.1 the X-ray diffractograms for different stages of nanodiamond to onion

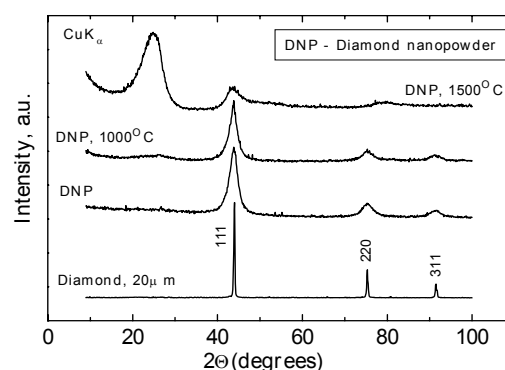
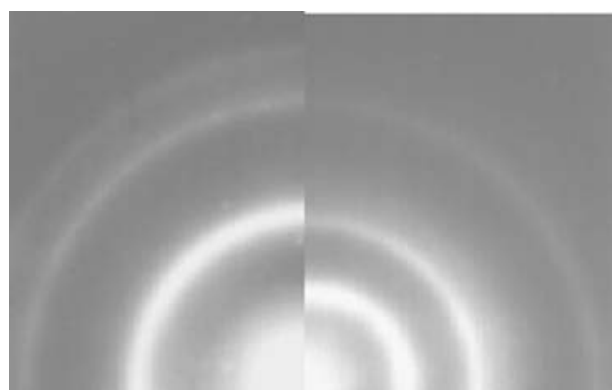


Fig.1. The stages of nanodiamond to onion transformation

transformation are shown. For comparison the diffractogram of the diamond with 20 μ m particle size also presented. The diffraction peaks both

diamond nanoparticles and onions (the product obtained at 1500°C) are extremely broadened. It especially clear when compare with the sharp peaks of conventional diamond powder. After the annealing at 1500°C the diffractogram transformed into the diffractogram with intensive broad graphite peak (002) at $25^\circ 2\theta$. The similar but very weak peak can be observed after treatment also at 1000°C. The data of X-ray diffraction correlate with the SAED(Fig.2).



(111) (220) (002) (100) (110)
Diamond Graphite (onions)

Fig.2. SAED for nanodiamond and onions

The analysis of the angular dependence of the X-ray peaks broadening have shown that β is determined exceptionally by small diamond particles size which estimated as 5 nm. This result is confirmed by HREM of diamond nanopowders (Fig.3).

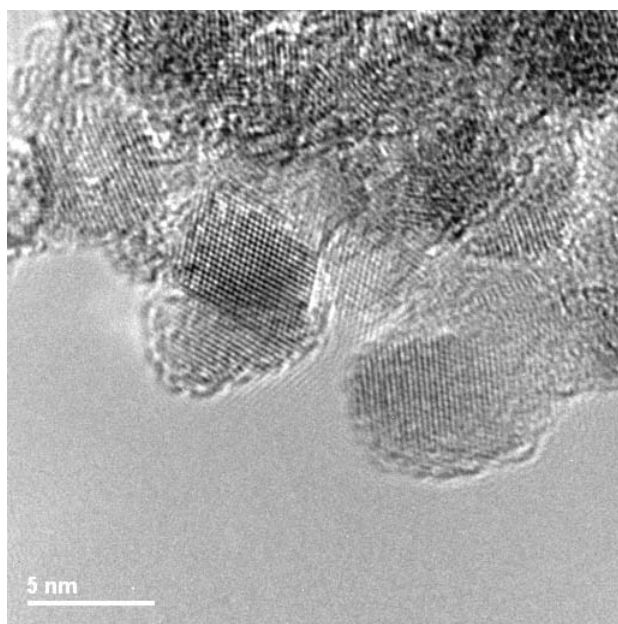


Fig.3. HREM of diamond nanoparticles

One can observe that small graphite sheets already exist on the surface of diamond nanoparticles.

After annealing in vacuum the spherical carbon onions consisting of concentric graphitic sheets were obtained. According to the HREM (Fig.4) the onions size is also about 5 nm equal to that of diamond nanoparticles.

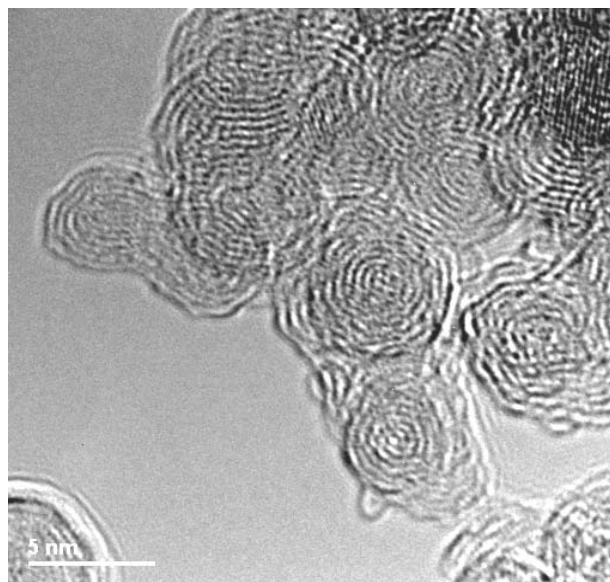


Fig.4. HREM of carbon onions

RS and EELS of the initial diamond nanoparticles and carbon onions confirm the transformation of the carbon-carbon bonds from sp^3 to sp^2 type.

Investigations of hydrogen absorbing properties of carbon onions prepared in this work revealed the cryogenic hydrogen capacity more than 12 wt%.

References

- [1] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature*, 1992, 359, 707-709.
- [2] Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Mal'kov I.Y., Titov V.M., Onion-like carbon from ultra-disperse diamond, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 222, 343-348.
- [3] Trefilov V.I., Savvakina G.I., Skorokhod V.V., Solonin Yu.M., Khrienko A.F., Structure of explosive nanodiamond, *DAN SSSR*, 1978,239,N4,838-841.
- [4] Savvakina G.I., Skorokhod V.V., Solonin Yu.M., Trefilov V.I., Carbides formation and nonstoichiometric cubic MoC during explosive synthesis, *DAN SSSR*, 1983,270,N1, 92-96.

УГЛЕРОДНЫЕ ЛУКОВИЦЫ, ПОЛУЧЕНИЕ И ВОДОРОД-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

А.А.Михайлик*, Р.М.Д.Бридсон**, Д.Н.Батчелдер**, Ю.М.Солонин*, Т.В.Хомко*

*Институт проблем материаловедения НАН Украины, 03142, Киев, ул. Кржижановского, 3

**Институт материаловедения, Университет г. Лидс, Лидс, LS2 9JT, Англия

1. Введение

Углеродные луковичи (УЛ) состоят из концентрических графитоподобных слоев, образующих сферические частицы диаметром до нескольких десятков нанометров. Впервые о таком материале сообщалось в статье Угарте [1] и с тех пор УЛ вызывают интерес у многих специалистов в области нанотехнологий, материаловедения и водородной энергетики. Они интенсивно исследовались различными структурными и спектроскопическими методами. Однако, многие вопросы, касающиеся образования УЛ, их структуры и свойств до сих пор не выяснены. Одним из таких вопросов является сферичность УЛ и механизм ее формирования. Этот и многие другие вопросы остались невыясненными, во-первых, из-за трудности приготовления УЛ в относительно больших количествах и, во-вторых, из-за того, что большинство структурных и спектроскопических исследований было выполнено на УЛ различного генезиса.

Основная цель этой работы заключается в исследовании приготовленных в идентичных условиях УЛ с использованием комплекса структурных и спектроскопических методов и в определении возможности и условий сорбции водорода этим материалом.

2. Эксперимент

УЛ были приготовлены отжигом алмазных нанопорошков (АНП) в вакууме в соответствии с методикой, описанной в [2]. Нанокристаллический алмаз может быть получен рядом методов, таких как осаждение тонких пленок, детонационные методы и другие. Один из авторов этой работы ранее принимал участие в исследовании особенностей синтеза и структуры АНП, приготовленных методом безконтейнерного взрыва [3,4].

Кристаллическая структура исходных АНП и структура продуктов, образующихся в результате их отжига в вакууме при 1000 и 1500°C, исследовали рентгеновским дифрактометрическим методом и методом

высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Зависимость $\beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$ (β - полуширина рентгеновских линий после исправления на инструментальное уширение) от $4 \sin^2 \theta / \lambda^2$ была использована для отдельного определения искажений решетки $\Delta a/a$ и размера областей когерентного рассеяния D. Рентгеновские дифрактограммы сравнивались с электронной микродифракцией от АНП и УЛ. ВРЭМ сопровождалась спектроскопией энергетических потерь электронов (СЭПЭ). Результаты СЭПЭ сравнивали с полученными в работе данными по Рамановской спектроскопии (РС) АНП и получаемых из них УЛ. Размер частиц исследованных в работе порошков определяли также методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Прибор высокого давления водорода и криогенная система были использованы для оценки водород-сорбционной способности УЛ.

3. Результаты.

На рис.1. приведены дифрактограммы для различных стадий превращения АНП в УЛ. Для

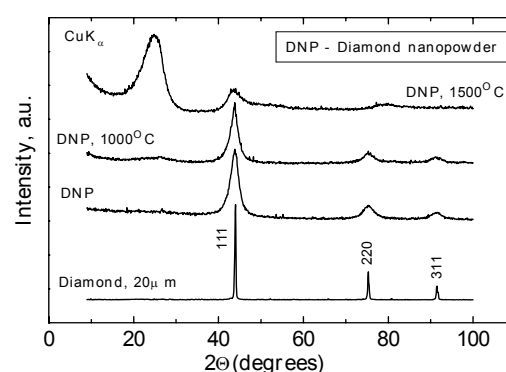
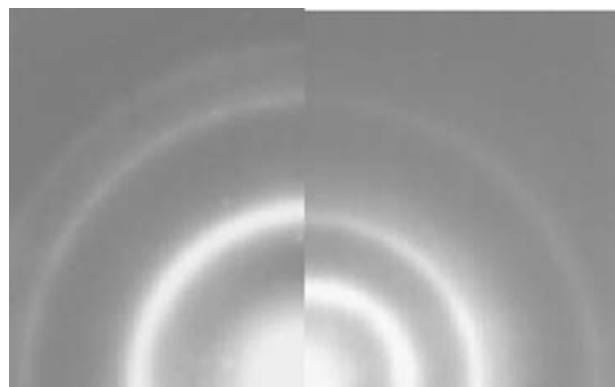


Рис.1. Стадии превращения АНП в УЛ

сравнения приведена также дифрактограмма алмаза с размером частиц 20μm. Рентгеновские линии как исходного АНП так и УЛ очень сильно размыты. Это особенно заметно при сравнении их с линиями от крупного алмаза. Для образца, отожженного при 1500°C, на

рентгенограмме появляется интенсивная но сильно размытая линия (002) графита на $25^{\circ}2\theta$. Подобный, но очень слабый пик можно наблюдать также на рентгенограмме АНП после обработки при 1000°C . Данные рентгеновского анализа согласуются с электронной микродифракцией от АНП и полученных из него УЛ (Рис.2.).



(111) (220) (002) (100) (110)
АНП УЛ

Рис.2. Электронная микродифракция от АНП и УЛ

Анализ угловой зависимости уширения рентгеновских линий показывает, что оно определяется исключительно малым размером областей когерентного рассеяния порядка 5нм, совпадающим в нашем случае с размером частиц АНП. Этот результат подтверждается ВРЭМ АНП (Рис.3). Видно также, что

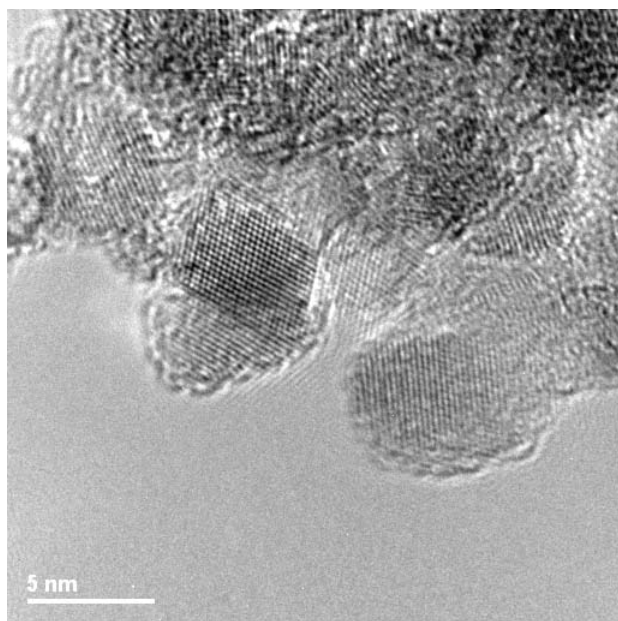


Рис.3. ВРЭМ алмазных нанопорошков

поверхность частичек АНП уже покрыта отдельными чешуйками графита. После отжига

в вакууме АНП превращаются в УЛ, состоящие из концентрически упакованных графитоподобных слоев, что подтверждается ВРЭМ УЛ (Рис.4). Средний размер частиц УЛ равен 5 нм, т.е. наследует размер исходных частиц АНП.

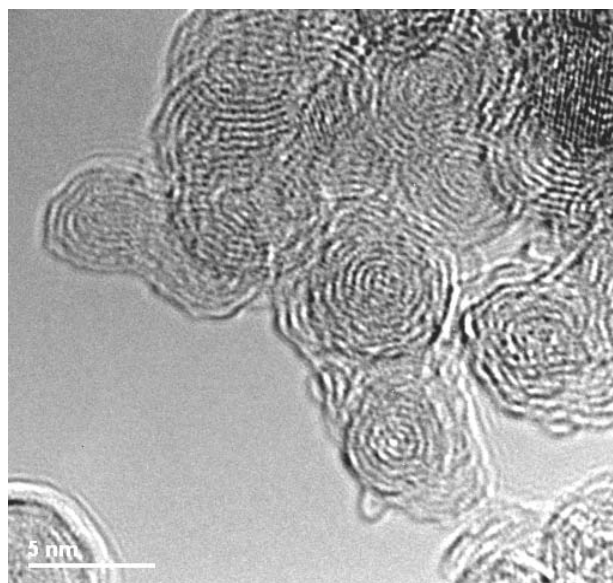


Рис.4. ВРЭМ углеродных лукович

РС и СЭПЭ показывают перестройку углерод-углеродных связей в направлении от sp^3 к sp^2 при переходе от АНП к УЛ.

Исследования водород-сорбционных свойств УЛ, полученных в данной работе, показали, что они способны сорбировать при низких температурах до 12 вес.% водорода.

Литература

- [1] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature*, 1992, 359, 707-709.
- [2] Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Mal'kov I.Y., Titov V.M., Onion-like carbon from ultra-disperse diamond, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 222, 343-348.
- [3] Трефилов В.И., Саввакин Г.И., Скороход В.В., Солонин Ю.М., Хриенко А.Ф., Особенности структуры ультрадисперсных алмазов, полученных высокотемпературным синтезом в условиях взрыва, *ДАН СССР*, 1978, 239, №4, 838-841.
- [4]. Саввакин Г.И., Скороход В.В., Солонин Ю.М., Трефилов В.И., Возможность карбидообразования и нестехиометрическая кубическая фаза карбида молибдена, образующаяся при высокотемпературном ударном сжатии, *ДАН СССР*, 1983, 270, №1, 92-96.