

DIFFUSION, SORPTION AND STORAGE OF HYDROGEN IN NANOSTRUCTURAL CARBON

Nechaev Yu.S., Alexeeva O.K.⁽¹⁾.

*Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Kurdjumov Institute of Metals Physics;
Vtoraja Baumanskaja St. 9/23, Moscow, 105005 Russia; netchaev@online.ru

⁽¹⁾RRC "Kurchatov Institute", Hydrogen Energy & Plasma Technology Institute;
Kurchatov sq., Moscow, 123182 Russia; alex@hepti.kiae.ru

Introduction

Some new significant results on diffusion, sorption and storage of hydrogen in graphite and novel carbon nanomaterials are presented, those have been obtained on the basis of the thermodynamic analysis [1-4] of the experimental data reported in a series of papers of 1997-2002 years, and a comparison with the theoretical data [5] ('ab initio' molecular orbital (MO) studies of chemisorption of hydrogen atoms on graphite).

Results and discussion

In many cases, the main processes of hydrogen desorption both in an isotropic graphite (peaks I, II, III, IV) and in novel carbon nanomaterials with sp^2 hybridization can be characterized as trapping-with-diffusion rate-controlled processes with the diffusion activation enthalpies of $Q_I \approx 20$ kJ/mol ($H_{2(ads)}$), $Q_{II} = 120$ kJ/mol ($H_{2(ads)}$), $Q_{III} = 250$ kJ/mol ($H_{(abs)}$), $Q_{IV} \approx 365$ kJ/mol ($H_{(abs)}$), corresponding to the related desorption enthalpies (due to the reversible diffusant trapping by carbon chemisorption "sites"). As far as we know, there has been no such consideration in the previous theoretical and experimental studies. The entropy (frequency) factors of the hydrogen diffusion coefficients in these materials have also been determined: $D_{0I} \approx 0,003$ cm²/s, $D_{0II} = 1800$ cm²/s, $D_{0III} \approx 0,007$ cm²/s, $D_{0IV} \approx 600$ cm²/s).

Desorption peak III in the isotropic graphite is related with dissociative chemisorption of H_2 gas molecules on carbon chemisorption sites localized in graphene layers in grains-crystallites and corresponding to potential "HC- molecules" (within model 'F' [5], sp^3 rehybridization). The total process III is described by an absorption isotherm of the Sieverts-Langmuir type ($(X_{III}/X_{III_{lim}}) = K_{III}(P_{H_2}/P_{H_2}^0)^{1/2}/[1+K_{III}(P_{H_2}/P_{H_2}^0)^{1/2}]$, $K_{III} = \exp(\Delta S_{III}/R)\exp(-\Delta H_{III}/RT)$, $P_{H_2}^0 = 1$ Pa) with the absorption enthalpy of $\Delta H_{III} = -19$ kJ/mol ($H_{(abs.)}$), the absorption entropy of $\Delta S_{III} \approx -(14,7-15,4)R$ and the largest potentially possible concentration of hydrogen atoms (H/C) in

graphene layers of $X_{III_{lim}} = 0,5-1,0$, that is close to the hydrogen content in "a carbohydride-like bulk phase". The process (III) includes the first stage (1) of hydrogen molecules dissociation to atoms with enthalpy of $\Delta H_{(1)} = 228$ kJ/mol ($H_{(gas)}$), the second stage (2) of hydrogen atoms dissolution between graphene layers with $\Delta H_{(II2)} \approx 0$, and the third stage (3) of hydrogen atoms chemisorption on "HC-sites" with $\Delta H_{(III3)} = -247$ kJ/mol($H_{(abs.)}$); $\Delta H_{III} \approx (\Delta H_{(1)} + \Delta H_{(III3)})$. Thus, peak III in graphite is related with the trapping-with-diffusion of hydrogen atoms in grains-crystallites, with the reversible diffusant trapping (chemisorption) by "HC-sites" in graphene layers; $Q_{III} \approx -\Delta H_{(III3)}$. According to our analysis, the concentration of hydrogen absorbed in graphene layers (the III type peak) in nanostructured graphite (S. Orimo et al. (1999-2001)) and in graphite nanofibers (N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker et al. (1999)) can be close to the largest possible ("carbohydride-like") values ($X_{III_{lim}}$).

The sorption capability of the III type peak in carbon nanofibers and mechanically prepared nanostructured graphite charged under $P_{H_2} = 1-10$ MPa and at room temperatures can be close to the values ($X_{III} \approx 0.5-0.8$), corresponding to the technical targets for hydrogen storage on-board fuel cell vehicles; however, the near-zero "reversibility" (i.e., a very sluggish diffusion kinetics) of the process is not acceptable.

Ab initio MO calculations [5] (model 'F') give the chemisorption energy of hydrogen atoms in the graphene layers of about -195 kJ/mol ($H_{(abs.)}$), i.e., the absolute value is considerably less than for $\Delta H_{(III3)}$. It points to the necessity of the further theoretical and experimental studies of this contradiction, that has a significant importance in the connection with the graphene structure of carbon nanotubes and nanofibers.

Desorption peak IV in the isotropic graphite is related with a dissociative chemisorption of H_2 gas molecules on 'armchair' and/or 'zigzag' edge carbon sites localized mainly near the grain boundary regions and corresponding to potential

* *Fax-Telephone: +(7095) 777 93 50

"HC-like molecules" (within model 'C' and/or 'D' [5], sp^2 hybridization). The total process (IV) is described by a sorption isotherm of the Sieverts-Langmuir type, with $\Delta H_{IV} \approx -140$ kJ/mol ($H_{(abs.)}$); $\Delta H_{(IV3)} \approx (\Delta H_{IV} - \Delta H_{(I)}) \approx -Q_{IV}$. The sorption capacity and the diffusion kinetics ("reversibility") of this peak at room temperatures and the suitable pressures do not satisfy to the hydrogen vehicles target values.

Desorption peaks II and I in isotropic graphite are related with dissociative chemisorption of H_2 gas molecules on carbon sorption sites localized in the regions of grain-crystallites boundaries and boundaries (interfaces) of graphite filler grains and corresponding to potential " H_2C -molecules" (within model 'H' [5] of 'zigzag' edge sp^3 rehybridization sites (for peak II) and model 'G' [5] of 'armchair' edge sp^3 rehybridization sites (for peak I), and also (another variant for peak I) - to potential " H_2C_2 -molecules" (within model 'F' [5] of sp^3 rehybridization in graphene sites). The total process is described by a sorption isotherm of the Henry-Langmuir type ($(X/X_m) = K(P_{H_2}/P_{H_2}^0) / [1 + K(P_{H_2}/P_{H_2}^0)]$, $K = \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT)$, with adsorption enthalpies and entropies values of $\Delta H_{II} \approx -Q_{II}$, $\Delta H_I \approx -Q_I$, $\Delta S_{II} \approx -31R$, $\Delta S_I \approx -23R$, and the largest potentially possible concentrations (H_2/C_{loc}) close to the hydrogen content in "a carbohydride-like adsorbed phase". Peaks II and I are related with the trapping-with-grain boundary diffusion of hydrogen molecules, with reversible trapping (chemisorption) of diffusant atoms by " $H_2C(H_2C_2)$ sites"; the apparent activation enthalpies of the hydrogen diffusion can be close to the desorption enthalpies. The sorption capabilities (H/C_{tot}) of peaks of the II and I types in carbon nanostructures ($2X_{II}\gamma_{II}$ and $2X_I\gamma_I$, with γ_{II} and γ_I being the volume fractions of the sorption regions) can be close to the values (~ 0.8), corresponding to the technical targets for hydrogen storage on-board fuel cell vehicles; however, the near-zero "reversibility" (the diffusion kinetics) of the II type peak is not acceptable, and moreover, the nature, characteristics and conditions of the manifestation of the I type peak in carbon nanotubes and nanofibers have been insufficiently studied.

A specific physical (or physicochemical) multilayer hydrogen adsorption, with the anomalous high sorption capacity and adsorbate packing density ("peak V"), seems to be possible in nanopores of the graphite nanofibers

(N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, et al. (1999)), those (according to our analysis) could be "decorated" with "the carbohydride-like phases"

(peaks of the II and III types). There are some reasons to suppose that the sorption capacity and "reversibility" (the diffusion kinetics) of this almost unstudied process ("peak V") can satisfy to the technique requirements for the hydrogen-fueled vehicles.

Conclusions

Thermodynamic analysis of the known data on hydrogen sorption in novel carbon nanomaterials allows us to suppose that the anomalous large scattering (up to three orders of the magnitude) in the experimental values of the hydrogen capacity at room temperatures and the technological pressures in the studies of different authors is mostly related with unsatisfactory studied physicochemical aspects (processes).

The obtained results are principally of the conceptual and methodological significance, and they can serve as an effective basis both for the further fundamental and technological developments on using novel carbon nanomaterials in the field of hydrogen energy for vehicles.

References

1. Nechaev Yu.S. Characteristics of hydride-like segregation at dislocations in palladium. *Physics Uspekhi (Progresses of Physical Sciences)* 2001;171(11):1251-1261.
2. Nechaev Yu.S. On hydrogen fugacity in metals under electrolytic charging. In: Veziroglu N. et al. editors. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series II, 2002; 82: 161-164.
3. Nechaev Yu.S., Alexeeva O.K. On the nature, capability and reversibility of hydrogen storage in novel carbon nanomaterials for mobile power units. *Int J Hydrogen Energy* 2003.
4. Nechaev Yu.S., Alexeeva O.K. The thermodynamic analysis of the hydrogen sorption by graphite and carbon nanostructures of sp^2 hybridization. *Chemistry Uspekhi (Progresses in Chemistry)* 2003.
5. Yang F.H., Yang R.T. Ab initio molecular orbital study of adsorption of atomic hydrogen on graphite: Insight into hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon* 2002;40:437-444.

ДИФФУЗИЯ, СОРБЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В НАНОСТРУКТУРНОМ УГЛЕРОДЕ

Нечаев Ю.С.* , Алексеева О.К. ⁽¹⁾

ГНЦ РФ ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, Институт металлофизики и функциональных материалов им. Г.В. Курдюмова, ул. 2-ая Бауманская 9/23, Москва, 107005 Россия

⁽¹⁾ РНЦ «Курчатowski институт», Институт водородной энергетики и плазменных технологий, Курчатowska пл. 1, Москва, 123182 Россия

Введение

На основе термодинамического анализа [1-4] экспериментальных данных из ряда работ 1997-2002 г.г. по сорбции водорода графитом и углеродными наноматериалами, а также сопоставления с теоретическими данными [5] (расчеты из первопринципов методом молекулярных орбиталей (МО) хемосорбции атомов водорода на графите) получены новые значимые результаты.

Результаты и обсуждение

Основные процессы десорбции водорода как в изоморфном графите (пики I, II, III, IV), так и в новых углеродных наноматериалах с sp^2 гибридизацией во многих случаях могут быть охарактеризованы как диффузионно-контролируемые процессы с энтальпиями активации диффузии $Q_I \approx 20$ кДж/моль($H_{2(адс.)}$), $Q_{II} = 120$ кДж/моль($H_{2(адс.)}$), $Q_{III} = 250$ кДж/моль($H_{(абс.)}$), $Q_{IV} \approx 365$ кДж/моль($H_{(абс.)}$), отвечающими энтальпиям соответствующих десорбций (из-за обратимого захвата диффузанта хемосорбционными углеродными «центрами»), что не рассматривается в известных нам теоретических и экспериментальных работах. Определены также энтропийные (частотные) факторы коэффициентов диффузии водорода в этих материалах ($D_{0I} \approx 0,003$ см²/с, $D_{0II} = 1800$ см²/с, $D_{0III} \approx 0,007$ см²/с, $D_{0IV} \approx 600$ см²/с).

Десорбционный пик III в изотропном графите связан с диссоциативной хемосорбцией молекулярного газообразного водорода на углеродных хемосорбционных центрах, локализованных в графеновых слоях в зернах-кристаллитах и отвечающих потенциальным «НС-молекулам» (в рамках модели 'F' [5] sp^3 регибридизации). Суммарный процесс III описывается изотермой сорбции типа Сивертса-Лэнгмюра $((X_{III}/X_{IIIм}) = K_{III}(P_{H_2}/P_{H_2}^0)^{1/2}/[1+K_{III}(P_{H_2}/P_{H_2}^0)^{1/2}]$, $K_{III} = \exp(\Delta S_{III}/R)\exp(-\Delta H_{III}/RT)$, $P_{H_2}^0 = 1$ Па) с энтальпией абсорбции $\Delta H_{III} = -19$ кДж/моль ($H_{(абс.)}$), энтропией абсорбции $\Delta S_{III} \approx -(14,7-15,4)R$ и предельной концентрацией атомов водорода

(H/C) в графеновых слоях $X_{IIIм} \approx 0,5-1,0$, близкой к составу «карбогидридной объемной фазы». Процесс (III) включает стадию (1) диссоциации молекул водорода на атомы с энтальпией $\Delta H_{(1)} = 228$ кДж/моль($H_{(газ)}$), стадию (2) растворения атомов водорода между графеновыми слоями с $\Delta H_{(III2)} \approx 0$ и стадию (3) хемосорбции атомов водорода на «НС-центрах» с $\Delta H_{(III3)} \approx -247$ кДж/моль($H_{(абс.)}$); при этом $\Delta H_{III} \approx (\Delta H_{(1)} + \Delta H_{(III3)})$. Пик III в графите отвечает диффузия атомов водорода в зернах-кристаллитах с обратимым захватом (хемосорбцией) диффузанта «НС-центрами» в графеновых слоях; при этом $Q_{III} \approx -\Delta H_{(III3)}$. В наноструктурированном (механосинтезом) графите (S. Orimo, et al. (1999-2001)) и в графитных нановолокнах (N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, et al. (1999)) содержание абсорбированного в графеновых слоях водорода (пик типа III) согласно нашему анализу приближается к предельным («карбогидридным») значениям ($X_{IIIм}$). Сорбционная емкость пика типа III в нановолокнах и наноструктурированном (механосинтезом) графите при давлениях водорода $P_{H_2} = 1-10$ МПа и комнатных температурах может приближаться к значениям ($X_{III} \approx 0,5-0,8$), отвечающим технологическим требованиям для водородной энергетики транспортных средств однако им не соответствует нулевая «обратимость» (диффузионная кинетика) процесса.

МО расчеты [5] из первопринципов (модель 'F') дают энергию хемосорбции атомов водорода в графеновых слоях (-195 кДж/моль($H_{(абс.)}$), существенно меньшую по абсолютной величине, чем $\Delta H_{(III3)}$, что указывает на целесообразность дальнейших теоретических и экспериментальных исследований этого противоречия, имеющего существенную значимость в связи с графеновой структурой углеродных нанотрубок и нановолокн.

Десорбционный пик IV в изотропном графите связан с диссоциативной хемо-

* *Факс (7095)7779350 E-mail netchaev@online.ru

сорбцией молекулярного газообразного водорода на “креслоподобных” и/или “зигзагоподобных” краевых углеродных центрах, очевидно, локализованных преимущественно вблизи зернограничных областей и отвечающих потенциальным “НС-молекулам” (в рамках моделей ‘С’ и/или ‘D’ [5] sp^2 гибридизации). Суммарный процесс описывается изотермой сорбции типа Сиверта - Лэнгмюра с $\Delta H_{IV} \approx -140$ кДж/моль($H_{(абс.)}$); при этом $\Delta H_{(IV3)} \approx (\Delta H_{IV} - \Delta H_{(I)}) \approx -Q_{IV}$. Сорбционная емкость и диффузионная кинетика (обратимость) пика при комнатных температурах не удовлетворяют требованиям для водородного автотранспорта.

Десорбционные пики II и I в изотропном графите связаны с диссоциативной хемосорбцией молекулярного газообразного водорода на сорбционных углеродных центрах, локализованных в областях границ зерен кристаллитов и границ (поверхностей) зерен графитного наполнителя и отвечающих потенциальным “H₂C-молекулам” (в рамках модели ‘H’ [5] краевых “зигзагообразных” центров sp^3 регибридизации (для пика II) и модели ‘G’ [5] краевых “креслообразных” центров sp^3 регибридизации (для пика I), а также (другой вариант для пика I) – потенциальным “H₂C₂-молекулам” (в рамках модели ‘F’ [5] графеновых центров sp^3 регибридизации). Суммарный процесс описывается изотермой сорбции типа Генри-Лэнгмюра ($(X/X_m) = K(P_{H_2}/P^0_{H_2})/[1+K(P_{H_2}/P^0_{H_2})]$, $K = \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT)$) с энтальпиями и энтропиями адсорбции, достигающими величин $\Delta H_{II} \approx -Q_{II}$, $\Delta H_I \approx -Q_I$, $\Delta S_{II} \approx -31R$, $\Delta S_I \approx -23R$, и предельными локальными концентрациями ($H_2/C_{локал.}$), близкими к составу “карбогидридной адсорбированной фазы”. Пикам II и I отвечает диффузия молекул водорода в межзеренных областях графита с обратимым захватом (хемосорбцией) атомов диффузанта «H₂C(H₂C₂)-центрами»; при этом эффективные энтальпии активации диффузии могут быть близки к энтальпиям десорбций. Сорбционные емкости ($H/C_{общ.}$) пиков типа II и I в углеродных наноструктурах ($2X_{II} \gamma_{II}$ и $2X_I \gamma_I$, где γ_{II} и γ_I – объемные доли сорбционных областей) могут приближаться к значениям (~0,8), удовлетворяющим требованиям для водородного автотранспорта, однако им не удовлетворяют низкая обратимость (диффузионная кинетика) пика типа II, а также недостаточная изученность природы, характеристик и условий проявления пика типа I в углеродных нанотрубках и нановолокнах.

Специфическая физическая (или физико-химическая) многослойная адсорбция

водорода, характеризующаяся аномально высокой сорбционной емкостью и плотностью упаковки адсорбата («пик V»), по-видимому, могла иметь место в нанополостях графитных нановолокон (N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, et al. (1999)), которые (согласно нашему анализу) могли быть «декорированы» «карбогидридной фазой» (пики типа II и III). Имеются основания предполагать, что сорбционная емкость и обратимость (диффузионная кинетика) этого почти не изученного процесса («пик V») могут удовлетворять технологическим требованиям для водородного автотранспорта.

Выводы

Проведенный термодинамический анализ данных по сорбции водорода новыми углеродными наноматериалами дает основания полагать, что аномально большой разброс (до трех порядков величины) экспериментальных значений их сорбционной емкости при комнатных температурах и технологических давлениях в работах разных авторов связан, главным образом, с физико-химическими недостатками изученными аспектами (процессами).

Полученные результаты имеют в основном концептуальную и методологическую значимость и могут служить эффективной базой для дальнейших как фундаментальных, так и технологических разработок по использованию новых сорбционных углеродных наноматериалов для водородной энергетики транспортных средств.

Литература

1. Нечаев Ю.С. Характеристики гидридоподобных сегрегаций водорода на дислокациях в палладии. Успехи физических наук 2001;171(11):1251-1261.
2. Nechaev Yu.S. On hydrogen fugacity in metals under electrolytic charging. In: Veziroglu N. et al. editors. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002; 82: 161-164.
3. Nechaev Yu.S., Alexeeva O.K. On the nature, capability and reversibility of hydrogen storage in novel carbon nanomaterials for mobile power units. Int J Hydrogen Energy 2003.
4. Нечаев Ю.С., Алексеева О.К. Термодинамический анализ сорбции водорода графитом и углеродными наноструктурами. Успехи химии 2003.
5. Yang F.H., Yang R.T. Ab initio molecular orbital study of adsorption of atomic hydrogen on graphite: Insight into hydrogen storage in carbon nanotubes. Carbon 2002;40:437-444.