

# CARBON MATERIALS HYDROGENATED UNDER HIGH PRESSURE

**Bashkin I.O.,\* Antonov V.E., Bazhenov A.V., Bdikin I.K., Borisenko D.N., Krinichnaya E.P.<sup>(1)</sup>, Moravsky A.P.<sup>(1)</sup>, Ossipyan Yu.A., Ponyatovsky E.G., Fursova T.N., Harkunov A.I., Shulga Yu.M.<sup>(1)</sup>**

Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432, Russia

<sup>(1)</sup> Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432, Russia

Many recent works are devoted to the hydrogen interaction with carbon nanomaterials in connection with the discussed application of these materials for hydrogen storage. This research is carried out in the pressure range of a hundred atmospheres (10 to 12 MPa) from room temperature to liquid nitrogen. The maximum hydrogen content brought in the carbon nanotubes or in graphite nanofibers in different works ranges from less than 1 to more than 10 wt.% (from  $H/C < 0.12$  to  $H/C > 1.3$  in terms of the atomic ratio). Generally, hydrogen absorption is reversible, and the absorbed hydrogen usually is evolved from the sample upon decompression at the hydrogenation temperature. The main mechanism of hydrogen absorption discussed is physisorption of the  $H_2$  molecules on the graphene sheets. The data on the physical properties are few, and those available do not contradict to the assumption of hydrogen physisorption.

The aim of this work is to estimate whether the hydrogen uptake in the carbon nanostructures can be large when high hydrogen pressure is applied. We find that carbon nanofibers and nanotubes can take up at least 7 wt.% hydrogen at elevated temperatures in the pressure range to 9 GPa, and the products are rather thermally stable.

A specimen of graphite nanofibers (GNF), carbon multi-wall (MWNT) or single-wall (SWNT) nanotubes of about 60 mg weight was placed into the high-pressure cell and subjected to hydrogen atmosphere generated by means of thermal decomposition of  $AlH_3$ . The treatment involved sample exposition under hydrogen-gas pressure of 3 or 9 GPa for 18 h at a temperature of 350°C, and then for 6 h at 450°C or higher. Finally, the cell was cooled to -140°C and decompressed at low temperature. The hydrogenated product was recovered from the high-pressure cell and stored under liquid nitrogen until further measurements. This experimental technique was previously applied for hydrogenation of fullerene  $C_{60}$ .

Each hydrogenated sample was divided into species of several milligram weight for thermal desorption measurements, the elemental analysis and the X-ray and IR optic characterization. The data obtained are illustrated below using GNF hydrogenated at a pressure of 9 GPa and maximum temperature of 450°C.

To estimate the thermal stability, a piece of the sample was loaded into a non-hermetic copper ampoule, and the ampoule was placed into cold quartz reactor connected with the calibrated volume and the vacuum system. After evacuation to  $10^{-3}$  Torr, the sample was heated to 600–650°C at a rate of about 20°C/min, and the pressure of the evolved gas was measured. The pressure-gauge curves for GNF-H are presented in Fig. 1. The right axis is to show the amount of hydrogen evolved,  $x$ , calculated from the pressure value with the assumption that all gas evolved consisted of the  $H_2$  molecules.

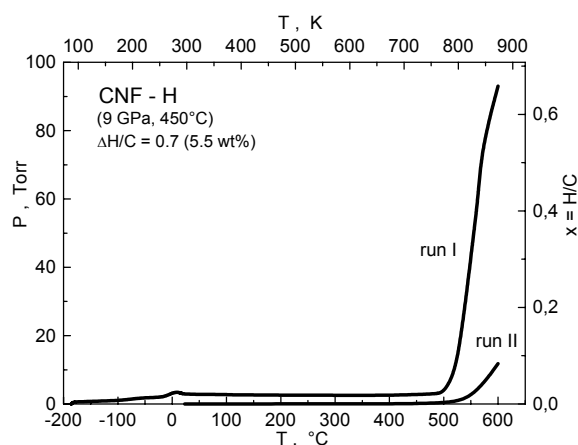


Fig. 1. Gas evolution from GNF hydrogenated at the maximum parameters of  $P=9$  GPa and  $T=450^\circ\text{C}$  (two heating runs).

In the first run, weak gas evolution was observed between 77 K and room temperature with a small jump around 0°C, then gas evolution was zero up to 450°C. The onset of the second stage when gas intensely evolved was observed around 500°C. The rate of gas evolution was not high therefore some amount of gas additionally evolved when heating was repeated from room temperature. The total amount of gas desorbed thus measured was 5 to 6 wt.% H.

\* Факс: 7 (096) 524 9701 E-mail: bashkin@issp.ac.ru

The total amount of hydrogen retained in the hydrogenated nanostructures after recovery to room temperature was determined using combustion the samples in the oxygen flow at 1400°C and weighing H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> produced. The *x* values for GNF, MWNT and SWNT of different purity were in the range of 6 to 6.8 wt.% H. These values are in reasonable agreement with *x* ≈ 5 wt.% H obtained in thermal desorption experiments provided that incomplete gas evolution is taken into account in the latter case. This correspondence indicates that hydrogen was evolved mainly as H<sub>2</sub> molecules rather than as hydrocarbon molecules.

It is reasonable to associate weakly bound hydrogen evolving below room temperature in the amount of 0.3 to 0.5 wt.% with physisorption that is generally accepted now as the main mechanism of hydrogen absorption in carbon nanomaterials at pressures to 12 MPa and room and lower temperatures. To elucidate the nature of binding of the main part of hydrogen remaining in the samples to 450-500°C, we measured the IR optic spectra and the X-ray diffraction patterns of the samples in the initial state, after high-pressure hydrogenation and after various outgassing annealing runs.

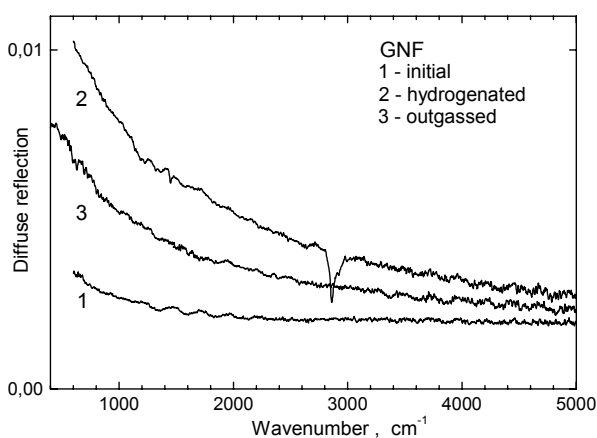


Fig. 2. Optic diffuse scattering spectra from GNF in the initial state (1), after hydrogenation (2) and after annealing to 600°C (3).

A characteristic feature of the optic spectra from the initial samples is a monotonous decrease of the intensity as the photon energy increases, which is due to light absorption by the free charge carriers. Hydrogenation results in much higher transparency of the nanomaterials in the whole experimental range. There appear also narrow absorption lines near 2860 cm<sup>-1</sup> characteristic of the vibrational modes of the covalent C–H bonds. These lines are no more observed after annealing and outgassing. A general decrease of transmittance can be explained by partial recovery

of the high-frequency conductivity of the free charge carriers. The vibrational peaks of the covalent C–H bonds vanish from the spectra when about 40% hydrogen is removed from the hydrogenated samples by means of partial annealing.

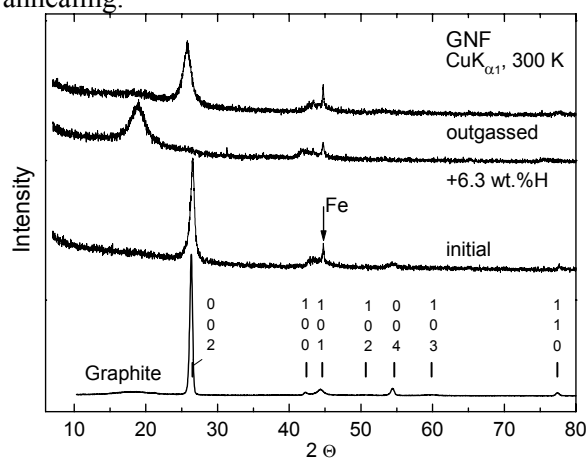


Fig. 3. X-ray diffraction patterns from GNF in the initial state, after hydrogenation and after the annealing run to 600°C.

The X-ray patterns of initial GNF, MWNT and low-purity SWNT demonstrate a strong reflection near the position of the graphite (002) line, 2θ=26.5°, and several weak reflections near other graphite lines. After hydrogenation, the strongest peak is not observed, but a new broad intense peak appears near 19°. Other reflections are also modified. The 19° peak vanishes after annealing, and the diffraction pattern is restored in the main. Under the assumption that hydrogen is distributed between the graphene sheets moving them apart, the observed shift of the (002) peak corresponds to the parameter *c* increase by about 40%, that is from 3.36 to 4.67 Å.

The data obtained at room temperature can be interpreted in terms of two states of hydrogen. Some part of hydrogen is trapped on the covalent C–H bonds whereas the better part of strongly bound hydrogen appears to be in the form of H<sub>2</sub> molecules inactive in IR.

# УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ГИДРИРОВАННЫЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

**Башкин И.О., Антонов В.Е., Баженов А.В., Бдикин И.К., Борисенко Д.Н.,  
Криничная Е.П.<sup>(1)</sup>, Моравский А.П.<sup>(1)</sup>, Осипьян Ю.А., Понятовский Е.Г., Фурсова Т.Н.,  
Харкунов А.И., Шульга Ю.М.<sup>(1)</sup>**

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

<sup>(1)</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Взаимодействию углеродных наноматериалов с газообразным водородом посвящено большое число работ последнего времени в связи с обсуждаемой перспективой использования этих материалов для аккумуляции водорода. Диапазон давлений в исследованиях составляет около сотни атмосфер (10-12 МПа) при температурах от комнатной до жидкого азота. Максимальное количество водорода, введенного в углеродные нанотрубки или графитовые нановолокна, от работы к работе колеблется в пределах от 1 и менее до 10 и более вес.% (в единицах атомного отношения, от  $H/C < 0.12$  до  $H/C > 1.3$ ). Как общую закономерность отмечают обратимость процессов адсорбции и десорбции водорода в циклах повышения и понижения давления при комнатной и азотной температурах. В качестве основного механизма поглощения водорода рассматривают физисорбцию молекул  $H_2$  на графитных сетках. Исследования физических свойств немногочисленны, и их результаты не противоречат предположению о физисорбции водорода.

Целью нашей работы было оценить способность углеродных наноструктур к поглощению водорода под высоким давлением. Обнаружено, что при давлениях до 9 ГПа и повышенных температурах углеродные нановолокна и нанотрубки способны поглощать не менее 7 вес.% водорода, при этом образуются материалы с высокой термической устойчивостью.

Навеску графитовых нановолокон (ГНВ), углеродных многостенных (МНТ) или одностенных нанотрубок (ОНТ) массой около 60 мг помещали в камеру высокого давления и насыщали водородом, полученным при термическом разложении  $AlH_3$ . Процедура обработки включала выдержку в атмосфере газообразного водорода при давлении 3 или 9 ГПа в течение 18 ч при температуре 350°C, а затем еще 6 ч при 450°C или выше и охлаждение камеры до -140°C, после чего давление снижали до атмосферного при низкой температуре. Разборку камеры, извлечение насыщенного водородом материала и его последующее хранение до

начала измерений проводили в жидком азоте. Эту методику ранее применяли для гидрирования фуллерена  $C_{60}$ .

От гидрированных продуктов отбирали образцы массой в несколько миллиграммов для определения их термической устойчивости и содержания водорода, исследования методами рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии. Полученные результаты ниже иллюстрируются на примере ГНВ, гидрированных под давлением 9 ГПа при температурах до 450°C.

Для оценки термической устойчивости образец в жидком азоте перегружали в негерметичную медную капсулу, капсулу помещали в охлажденный кварцевый реактор, соединенный с вакуумируемым калиброванным объемом, и после откачки системы до  $10^{-3}$  мм рт. ст. измеряли давление газа, выделяющегося при нагреве ампулы до 600-650°C со скоростью около 20°C/мин. Манометрические кривые для ГНВ-Н приведены на рис. 1. На правой оси показано количество выделившегося водорода  $x$ , вычисленное из давления в предположении, что газ состоял только из молекул  $H_2$ .

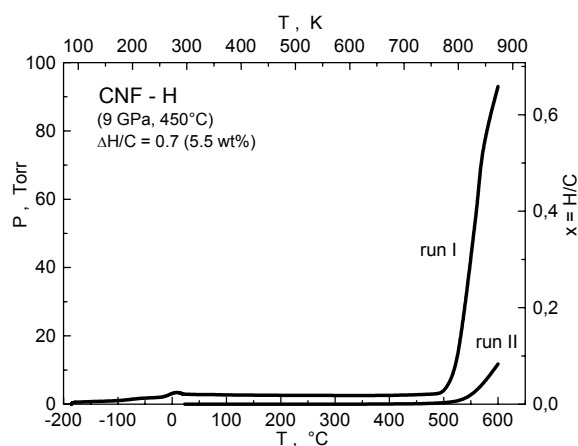


Рис. 1. Газовыделение из ГНВ, гидрированных при максимальных значениях  $P=9$  ГПа,  $T=450^\circ\text{C}$  (два цикла нагрева).

В первом цикле наблюдается слабое газовыделение в интервале от 77 К до комнатной температуры с небольшим скачком около 0°C, далее при нагреве до 450°C газ из образцов практически не выделяется, и вторая стадия интенсивного выделения начинается около

500°C. Скорость газовыделения невысока, и при повторном нагреве происходит выделение дополнительного количества газа. Полная величина газовыделения составляла 5-6 вес.% Н.

Полное количество водорода, сохраняющееся в гидрированных наноструктурах после отогрева до комнатной температуры, определяли методом сжигания образцов в токе кислорода при 1400°C и взвешивания образующихся H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Для ГНВ, МНТ и ОНТ разной степени очистки измеренные значения  $x$  лежали в пределах от 6 до 6.8 вес.% Н. Эти значения удовлетворительно согласуются с оценками  $x \approx 5$  вес.% Н по газовыделению при температурах до 650°C, если учитывать, что газовыделение было неполным. Такое согласие свидетельствует, что водород выделялся преимущественно в виде молекул H<sub>2</sub>, а не углеводородов.

Наличие в образцах 0.3-0.5 вес.% слабо связанного водорода, выделяемого 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 при температурах до 450-500°C, были измерены ИК спектры и рентгенограммы образцов в исходном состоянии, после обработки под давлением водорода и после различных дегазирующих отжигов.

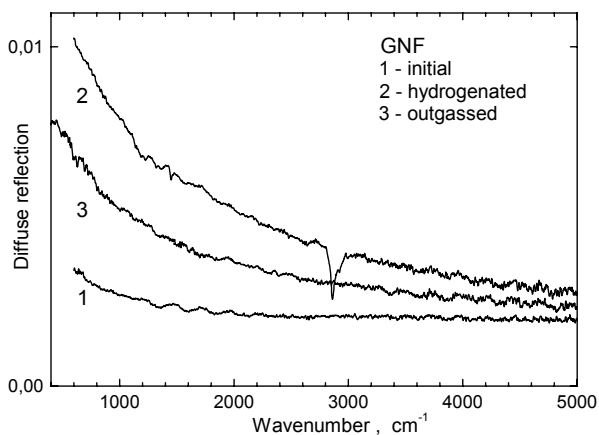
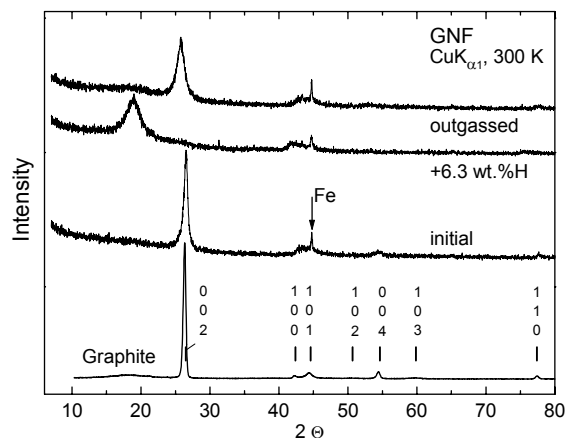


Рис. 2. Спектры диффузного рассеяния света на ГНВ в исходном состоянии (1), после гидрирования (2) и отжига до 600°C (3).

Для оптических спектров исходных образцов характерно монотонное падение интенсивности с ростом энергии фотонов, обусловленное поглощением света свободными носителями

заряда. После гидрирования наноматериалы становятся существенно прозрачнее во всем диапазоне измерений, и появляются узкие линии поглощения при 2860 см<sup>-1</sup>, характерные для валентного колебания С-Н связи. После отжига и дегазации эти линии исчезают. Общее уменьшение пропускания можно объяснить частичным восстановлением высокочастотной проводимости свободных носителей заряда.



Колебательные пики ковалентных С-Н связей, исчезают из спектров, если из гидрированных образцов частичным отжигом удалить ~40% водорода.

Рис. 3. Рентгенограммы ГНВ в исходном состоянии, после гидрирования и отжига до 600°C.

На дифрактограммах исходных ГНВ, МНТ и ОНТ слабой очистки имеется сильный рефлекс вблизи положения линии (002) графита  $2\theta = 26.5^\circ$  и слабые рефлексы вблизи прочих линий графита. После насыщения водородом сильнейший рефлекс исчезает, появляется новый широкий пик около  $19^\circ$ . Прочие рефлексы также изменяются. После отжига пик при  $19^\circ$  исчезает, дифрактограмма в основном восстанавливается. Если считать, что водород располагается между графитными сетками, раздвигая их, смещение пика (002) соответствует увеличению параметра  $c$  примерно на 40%, от 3.36 до 4.67 Å.

Сумму данных можно интерпретировать в предположении о двух состояниях водорода: часть водорода захватывается на С-Н связи, но более половины сильно связанного водорода присутствует, по-видимому, в виде молекул H<sub>2</sub>, неактивных в ИК спектре.