

Термокаталитический пиролиз молекул CO. Структура и сорбционные характеристики углеродного наноматериала

А.И. Прохвятилов, А.В. Долбин, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева,
В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, М.В. Хлыстюк, И.В. Легченкова,
Ю.Е. Стеценко, В.В. Мелешко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: prokhvatilov@ilt.kharkov.ua*

В.Ю. Кода

*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
бул. Академика Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина*

Статья поступила в редакцию 10 июля 2017 г., опубликована онлайн 26 февраля 2018 г.

Путем диссоциации молекул CO на железоникелевом катализаторе при температуре 400–550 °C получен углеродный наноконденсат, содержащий многостенные углеродные нанотрубки. Методом рентгеновской дифракции показано, что полученный конденсат содержит две фазы разной плотности и степени упорядоченности. Повышение температуры синтеза приводит к увеличению плотности и уменьшению различия фаз, что связано с ростом бездефектности углеродных слоев и их количества в многостенных углеродных нанотрубках. Проведенные в температурном интервале 7–120 К исследования кинетики сорбции и последующей десорбции водорода синтезированными образцами показали, что при понижении температуры от 120 до 65 К для всех исследованных образцов наблюдалось увеличение времен сорбции H₂, что характерно для термически активированной диффузии. При температуре ниже 65 К характеристические времена сорбции водорода слабо зависели от температуры, что может быть объяснено преобладанием туннельного механизма диффузии над термоактивационным. В температурном интервале 7–20 К наблюдались особенности температурной зависимости характеристических времен, по-видимому, связанные с образованием монослоя молекул H₂ на внутренней поверхности полостей нанотрубок. Зависимость энергии активации диффузии водорода от температуры синтеза образцов хорошо коррелирует с данными, полученными методом рентгеновской спектроскопии: наблюдается возрастание энергии активации по мере увеличения относительного количества высокоупорядоченной углеродной фазы.

Шляхом дисоціації молекул CO на залізонікелевому катализаторі при температурі 400–550 °C отримано вуглецевий наноконденсат, що містить багатостінні вуглецеві нанотрубки. Методом рентгенівської дифракції показано, що отриманий конденсат містить дві фази різної густини та ступеня впорядкованості. Підвищення температури синтезу призводить до збільшення густини та зменшення різниці фаз, що пов'язано зі зростанням бездефектності вуглецевих шарів та їх кількості в багатостінних вуглецевих нанотрубках. Проведені в температурному інтервалі 7–120 К дослідження кінетики сорбції та подальшої десорбції водню синтезованими зразками показали, що при зниженні температури від 120 до 65 К для всіх досліджених зразків спостерігалось збільшення часів сорбції H₂, що характерно для термічно активованої дифузії. При температурі нижче 65 К характеристичні часи сорбції водню слабо залежали від температури, що може бути пояснено переважанням тунельного механізму дифузії над термоактивацийним. В температурному інтервалі 7–20 К спостерігалися особливості температурної залежності характеристичних часів, пов'язані, можливо, з утворенням моношару молекул H₂ на внутрішній поверхні порожнин нанотрубок. Залежність

енергії активації дифузії водню від температури синтезу зразків добре корелює з даними, отриманими методом рентгенівської спектроскопії: спостерігається зростання енергії активації в міру збільшення відносної кількості високоупорядкованої вуглецевої фази.

PACS: 61.46.Fg Нанотрубки;
61.43.Gt Порошки, пористые материалы;
68.43.Mn Кинетика адсорбции.

Ключевые слова: термokatалитический пиролиз CO, многостенные углеродные нанотрубки, сорбция водорода, метод рентгеновской дифракции.

Введение

В последнее время большое внимание уделяется получению и исследованию углеродных наноматериалов, обладающих рядом уникальных свойств, обусловленных, в основном, их структурными и морфологическими особенностями. Углеродные наноматериалы (фуллерены, нанотрубки, графены и др.) обладают высокой электропроводностью, сорбционной способностью по отношению к различным веществам, химической и термической стабильностью, прочностью и эластичностью. Все это определяет широкие области их практического применения и в то же время важность создания эффективных методик производства таких материалов.

В предыдущей работе [1] при исследовании интеркаляции молекул CO в C₆₀ под давлением 30 атм и $T \geq 300$ °C на внутренней поверхности камеры насыщения из нержавеющей стали было обнаружено осаждение углеродной сажи и заметное падение давления газа, превышающее сорбционные возможности фуллерита. Авторами [1] было сделано предположение, что наблюдаемые эффекты связаны, по-видимому, с диссоциацией молекул монооксида углерода. Реальность такого процесса фактически доказана еще в начале прошлого века. В работах [2–4] при относительно невысоких температурах $T > 400$ °C на поверхности металлов группы железа наблюдалось разложение молекул монооксида углерода. В дальнейшем при электронно-микроскопических исследованиях [2–4] были найдены не известные ранее морфологические формы (волокна, косички и др.) отдельных элементов структуры получаемого углеродного конденсата. В последующих работах [5–9] было показано, что наблюдаемые морфологические особенности конденсата характерны для совокупности углеродных нанотрубок. Таким образом, разработанные ранее методики пиролиза CO позволяют получать углеродные нанотрубки при относительно невысоких температурах. Однако при их использовании технологический процесс получения высокой концентрации нанотрубок в углеродном конденсате осложняется необходимостью проведения его сепарации для удаления металлической стружки или порошка катализатора. Как сообщается в работе

[9], разработанный в последнее время низкотемпературный термokatалитический метод пиролиза углеродосодержащих газов (CH₄, C₂H₆, CO и др.) позволяет получить по отношению к углероду практически чистый наноматериал, содержащий до 98% углеродных нанотрубок. К сожалению, авторы не приводят подробностей фазового анализа полученного материала.

Настоящая работа посвящена изучению фазового состава, структурных и сорбционных характеристик углеродного наноматериала, полученного при различных температурах термokatалитической диссоциации молекул CO. Сорбционные свойства углеродного порошка изучены в процессах сорбции (десорбции) молекул водорода H₂. Проведено сравнение полученных сорбционных характеристик с известными данными для эффективных сорбентов.

1. Исследования структуры и морфологии образцов углеродного наноматериала, полученного в результате термokatалитической диссоциации молекул CO

1.1. Методика экспериментов

Термokatалитический пиролиз CO проводился в цилиндрической камере диаметром $\phi = 4,5$ см и длиной $l = 20$ см. Для очистки внутренней поверхности камеры ее предварительно прогревали до 400 °C и в течение нескольких часов в ней поддерживали динамический форвакуум. Затем камеру заполняли газом CO чистотой 99,95% до давления 30 атм и нагревали до выбранной температуры. Продолжительность пиролиза молекул CO на активных центрах Fe–Ni катализатора (стенки камеры) определялась необходимостью получения достаточного для экспериментов количества углеродного порошка и колебалась от 5–7 до 50 ч. Особенность предлагаемой в данной работе методики — отсутствие необходимости высокоэнергoзатратного и трудоемкого процесса сепарации конденсата. Термokatалитическое разложение молекул CO и конденсация атомов углерода происходят непосредственно на хорошо обработанной, сплошной поверхности нержавеющей стали реакционной камеры. Получали легко механически отделяемый от катализатора углеродный

конденсат, практически не содержащий посторонних механических и химических примесей.

Структурные и сорбционные характеристики исследовали на углеродном порошке одной и той же серии изготовления. Сведения о фазовом составе и структурных свойствах углеродного конденсата были получены в результате анализа рентгеновских и электронно-микроскопических данных. Рентгеновские исследования были проведены на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) на образцах углеродного порошка, полученного при температурах 400, 450, 500 и 550 °C каталитического пиролиза молекул CO. При рентгеновских исследованиях порошкообразный образец находился в специальной медной кювете, дифракционные отражения от которой использовались для проверки юстировки гониометра. Съемка дифрактограмм проводилась при комнатной температуре с использованием гониометрической приставки ГП-15. Морфологию углеродных конденсатов, полученных при температурах пиролиза 400 и 450 °C, изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEI.

1.2. Результаты и обсуждение

Типичная рентгеновская дифрактограмма углеродного наноматериала (CNM), полученного в данной работе при температуре пиролиза $T = 450 \text{ °C}$ молекул CO, приведена на рис. 1. Кроме дифракции от поликристаллической медной подложки, рентгенограмма содержит только одно отражение от исследуемого углеродного наноматериала в области углов $2\theta = 22\text{--}30^\circ$. По сравнению с дифракционной картиной от Cu подложки это отражение отличается значительно большей шириной, которая слабо зависит от температуры катализатора.

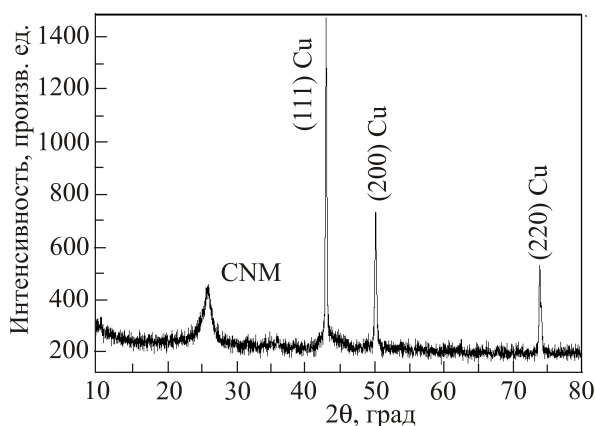


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма углеродного наноматериала (CNM), полученного пиролизом молекул CO на активных центрах Fe–Ni катализатора из нержавеющей стали с температурой 450 °C. На дифрактограмме приведены отражения от медной кюветы, содержащей исследуемый материал.

Подобная дифракционная картина наблюдается также при рентгенографии углеродных одностенных нанотрубок (SWNT) и термически восстановленных оксидов графена (TRGO) [10] (см. рис. 2). Для всех указанных углеродных материалов характерны следующие особенности рентгенограмм. Интенсивность рентгеновской дифракции на этих материалах существенно меньше интенсивности линии (002) от плотноупакованных плоскостей гексагонального ГПУ чистого графита (рис. 2). Угловое положение дифракционной линии, характерной для каждого вещества, возрастает, а ее полуширина уменьшается в ряду SWNT–CNM–TRGO–графит (табл. 1).

Таблица 1. Структурные параметры дифракционных максимумов рассеяния рентгеновских лучей ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$): угловое положение (2θ), интегральная интенсивность (I) и высота (h) пиков отражения, их полуширина (FWHM) для графита (G), термовосстановленного оксида графена (TRGO), синтезированного нами углеродного наноматериала (CNM), одностенных углеродных нанотрубок (SWNT), полученные в рентгеновских исследованиях данной работы

Параметры	G	TRGO	CNM	SWNT
2θ , град	26,345	26,292	26,066	25,704
I , произв.ед.	2751	585	410	485
h , произв.ед.	6390	463	201	148
FWHM, град	0,404	1,188	1,909	3,086

Для анализируемых углеродных модификаций отсутствуют отражения на больших углах, что свидетельствует об отсутствии в них дальнего порядка атомного распределения. В отличие от характерной для SWNT дифракционной картины наблюдаемые отражения от образцов CNM и TRGO обладают асим-

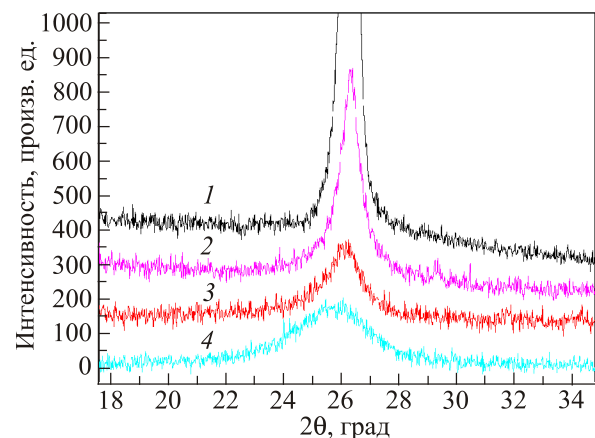


Рис. 2. Сравнение рентгеновских дифрактограмм чистого графита G (1), термически восстановленного оксида графена TRGO (2), исследуемого в данной работе углеродного наноматериала CNM (3) и одностенных углеродных нанотрубок SWNT (4).

метрией. Это свидетельствует о присутствии в рассматриваемом угловом интервале еще одной линии, принадлежащей второй углеродной наноструктурированной фазе. Последнее было подтверждено в [10] при анализе данных рентгеновских исследований TRGO.

На рис. 3 представлен результат анализа дифракции от CNM для температуры катализатора 450 °С. Видно, что полученная дифрактограмма может быть адекватно описана как сумма интенсивностей двух линий, соответствующих дифракции от двух углеродных фаз, отличающихся друг от друга степенью кристалличности. Малоугловой рефлекс свидетельствует о слабой кристалличности соответствующей углеродной фазы-II и имеет структурные параметры, типичные для аморфных состояний твердых тел. Угловое размытие дифракционной линии этой фазы достигает нескольких градусов. Это свидетельствует о значительных локальных искажениях структуры областей ближнего порядка и статических смещениях атомов углерода в них относительно характерных для чистого графита. Расположенное на больших углах отражение соответствует тому, что фаза-I CNM обладает более высокой степенью кристалличности. Дифракционное отражение от этой фазы имеет полуширину в разы меньшую, чем малоугловое рассеяние (пик от фазы II, рис. 3), но значительно шире (002) линии ГПУ графита.

В интервале 400–550 °С нами было проведено исследование влияния температуры пиролиза молекул СО на структурные и морфологические характеристики обеих фаз I и II углеродного наноконденсата. Результаты рентгеновского анализа приведены на рис. 4, 5, а SEM микрофотографии углеродного порошка — на рис. 6. Совокупное рассмотрение полученных результатов позволяет сделать следующие заключения. Температура поликристаллического Fe–Ni катализатора и, соответственно, пиролиза СО оказывает заметное влияние на структурные характеристики фаз углеродного наноконденсата.

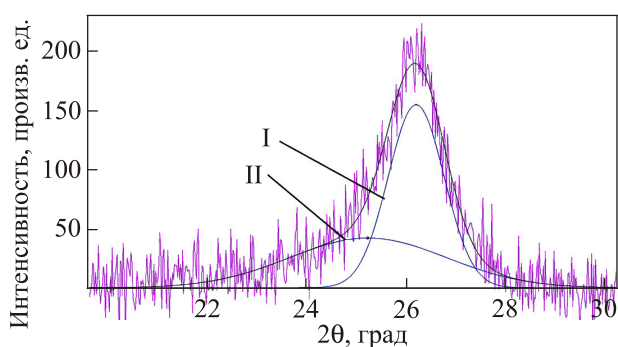


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Разделение вкладов в рассеяние рентгеновских лучей на фазах высокой и низкой кристалличности углеродного наноматериала (CNM) в области углов отражения от плотноупакованных базисных плоскостей (002) ГПУ решетки чистого графита.

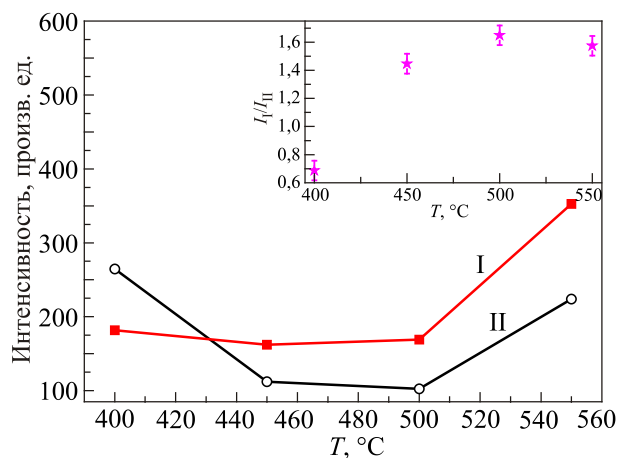


Рис. 4. Влияние температуры поликристаллического Fe–Ni катализатора на интенсивности рентгеновской дифракции от фаз I (■) и II (○) разной степени «кристалличности», полученных при пиролизе молекул СО. На вставке приведена зависимость изменения отношения I_I/I_{II} интегральных интенсивностей рентгеновского рассеяния на фазах I и II от температуры катализатора.

С повышением температуры в использованном нами интервале происходит уменьшение различия свойств двух фаз за счет изменения фазового состава в пользу высококристаллической фазы I. Об этом свидетельствует неодинаковое для фаз I и II температурное изменение интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей, что наглядно видно из их отношения I_I/I_{II} (рис. 4, вставка). Кроме того, неожиданным явилось наблюдение сдвига дифракционных отражений в область больших углов и, следовательно, уменьшения межплоскостных расстояний, свидетельствующие об увеличении плотности фаз при повышении температуры катализатора. Причем для высококристаллической фазы I это изменение менее выражено, чем для фазы II (см. рис. 5). Для равновесных

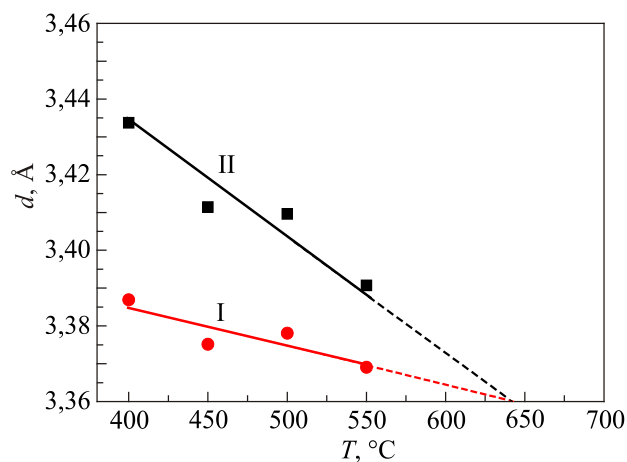


Рис. 5. Влияние температуры пиролиза молекул СО на межплоскостные расстояния d в высококристаллической фазе I и низкокристаллической фазе II углеродного наноконденсата.

кристаллических твердых тел такое поведение не характерно, их плотность с повышением температуры обычно уменьшается. Наблюдаемое в нашем случае аномальное температурное поведение плотности фаз обусловлено, по-видимому, особенностями роста морфологических форм углеродного наноконденсата и их температурной чувствительности. Как уже отмечалось выше, при пиролизе молекул СО на поверхности металлов группы Fe, используемых в качестве катализаторов, при температурах выше 300–350 °С происходит синтез углеродных многослойных нанотрубок диаметром 20–200 нм и длиной до нескольких микрон [6,9]. Близость примененной нами технологии к использованным ранее в работах [2–9], а также полученные здесь результаты позволяют считать, что в наших экспериментах происходил, как и в [2–9], синтез углеродных нанотрубок.

Такое допущение подтверждается результатами исследований методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) углеродного конденсата, полученного при температурах 400–550 °С (см. рис. 6). Исследования были выполнены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6700F (Япония) с ускоряющим напряжением первичного пучка 15 кВ с максимальным разрешением до 1 нм. При проведении исследований направленный поток первичных электронов СЭМ вызывает зарядку образца. В проводящих кристаллитах неправильной формы плотность заряда распределяется таким образом, что на участках с малой кривизной поверхности (сколах и дефектах графитовой слоистой структуры, на концах нанотрубок) она оказывается наибольшей. Это приводит к локальному понижению эффективной работы выхода электрона и, соответственно, к увеличению плотности потока вторичных электронов с данных участков. На растровых изображениях эти участки выглядят контрастно более светлыми. Таким образом, нанотрубки малодефектной цилиндрической формы на растрах имеют однородную яркость, а графеноподобные примеси, места локальных дефектов и концы нанотрубок — засвеченные края.

По данным СЭМ, полученный нами конденсат состоит в основном из произвольно ориентированных низкодефектных углеродных нанотрубок диаметром 20–80 нм с небольшим содержанием второй углеродной фазы в виде плоских слоистых кристаллитов графита с размерами 40 нм–1 мкм. Наибольшее ее количество (до 20 %) имеет образец, полученный при температуре катализатора 400 °С (рис. 6(а)). Наименьшее (менее 2%) — образец, полученный при 550 °С (рис. 6(в)). Аналогичная структура углеродного порошка наблюдалась в [9] при синтезе многослойных нанотрубок на твердофазном никелевом катализаторе с температурой вблизи 700 °С, а также в работах [7,8] на железо-никель-кобальтовом порошковым катализаторе. Как видно на рис. 6(б), при низкотемпературном синтезе (400–450 °С) получается двухфаз-

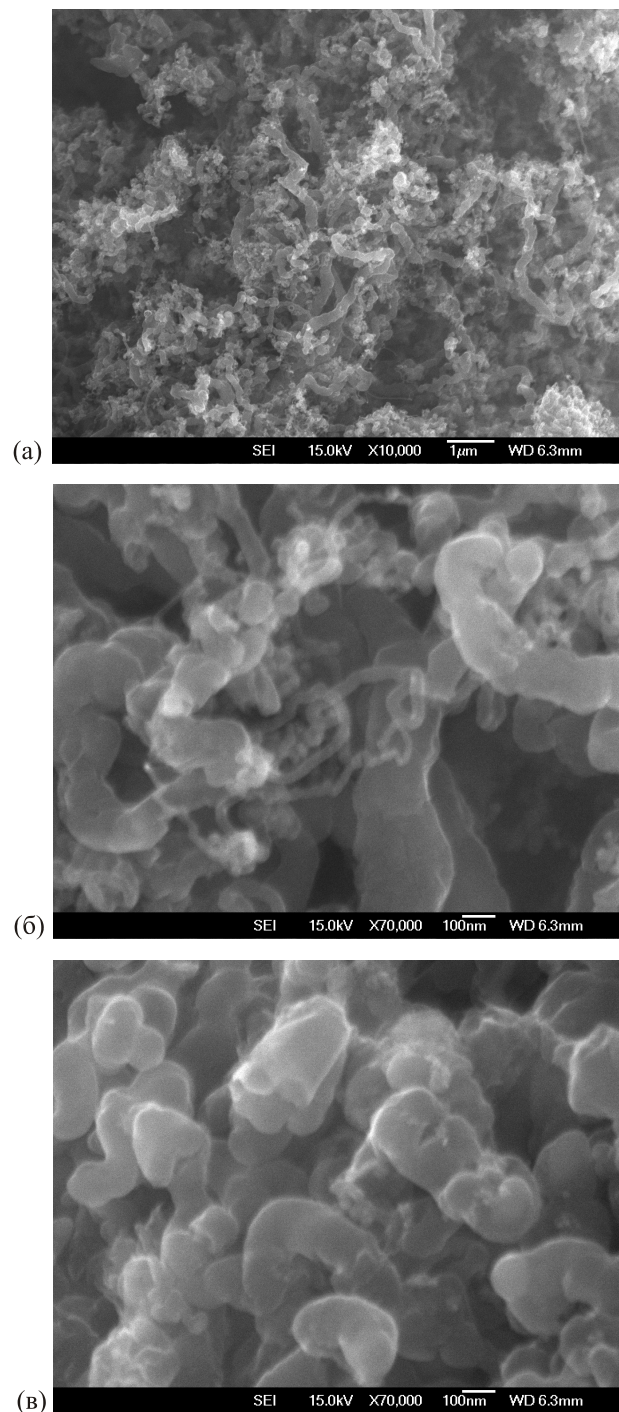


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки углеродного наноматериала (CNM), полученные на сканирующем электронном микроскопе при комнатной температуре: общий вид образца при увеличении $\times 10000$ (а); типичная форма наночастиц углеродного конденсата, полученного при температурах пиролиза монооксида углерода 400 (б) и 550 (в) °С (увеличение $\times 70000$).

ный конденсат (фазы I и II), содержащий нанотрубки малого и большого диаметров. Для обоих типов трубок характерны дефекты в виде изгибов, скручивания, неравномерности диаметра по их длине. Морфология

структуры конденсатов высокотемпературного синтеза ($T > 450$ °С) отличается более высокой однородностью. В этом случае наблюдаются углеродные нанотрубки преимущественно большого диаметра (более 100 нм). При этом большинство нанотрубок оканчиваются наростами в виде «грибной» шляпки (рис. 6(в)).

2. Сорбция водорода углеродным наноматериалом, полученным в результате пиролиза СО

2.1. Методика исследований

Сорбция водорода углеродным наноматериалом, полученным в результате термического каталитического разложения СО, была исследована в температурном интервале 7–120 К при помощи лабораторного стенда, конструкция и принцип действия которого подробно описаны ранее [11–13]. В исследованиях были использованы образцы, полученные при температурах катализатора 400, 450 и 550 °С, масса образцов 0,04798, 0,0537 и 0,4067 г соответственно. Перед проведением исследований каждый из образцов был вакуумирован в течение четырех суток непосредственно в измерительной ячейке стенда для удаления возможных газообразных примесей. С целью удаления остатков влаги ячейка периодически промывалась чистым азотом. Для насыщения образцов был использован нормальный водород чистотой 99,98% (примеси: $O_2 \leq 0,01\%$ и $N_2 \leq 0,01\%$). Насыщение образцов углеродных наноматериалов водородом выполнялось при давлениях ~ 1 Торр. Наименьшая температура исследований обусловлена минимальным давлением насыщенных паров водорода, доступным для измерений: при 7 К равновесное давление водорода $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Торр, минимальное измеряемое давление составляет $1 \cdot 10^{-4}$ Торр. В процессе насыщения давление H_2 поддерживалось в 2,5–3 раза меньшим, чем равновесное давление паров H_2 при данной температуре. По мере сорбции водорода образцом, в ячейку добавлялись дополнительные порции H_2 . Такой режим насыщения образца позволил избежать конденсации паров водорода и образования пленки на поверхности образца и стенках ячейки. Подача H_2 прекращалась при достижении в ячейке равновесного давления 10^{-2} Торр. Затем ячейка герметизировалась, и регистрировалось изменение давления в процессе десорбции водорода из порошка при ступенчатом нагревании. Газообразный водород, выделяющийся при нагревании, собирался в вакуумированный калиброванный объем, давление в котором определялось при помощи двух емкостных датчиков давления MKS-627, позволявших измерять давления от 10^{-3} до 10^3 Торр с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Отбор газа из образца длился до тех пор, пока давление газа над образцом не уменьшалось до 10^{-2} Торр, после чего выполнялся переход к следующему значению температуры. Величина ступени нагрева составляла 1 К. Продолжительность выдержки образца при стабильном значении

температуры определялась, в основном, скоростью десорбции водорода из образца, а также количеством десорбированного при данной температуре водорода. В температурном интервале 6,8–40 К среднее время выдержки образца при стабильном значении температуры составляло ~ 180 мин.

2.2. Результаты сорбционных исследований и обсуждение

Характерная температурная зависимость количества водорода, десорбированного из образца углеродного наноматериала, полученного при температуре катализатора 400 °С (CNM-400), представлена на рис. 7. Для сравнения на рисунке приведены зависимости, полученные при десорбции водорода из одностенных углеродных нанотрубок: закрытых на концах [14], подвергнутых термической обработке с целью раскрытия торцов [15], а также углеродных нанотрубок, облученных γ -квантами (1,2 МэВ) в среде водорода [16].

Все десорбционные диаграммы на рис. 7 имеют два максимума. Низкотемпературный максимум, по-видимому, соответствует десорбции водорода с наиболее низкоэнергетических участков поверхности исследованных объектов — внешней поверхности жгутов углеродных нанотрубок в случае образцов SWNT [15] и поверхности многостенных углеродных нанотрубок углеродного наноматериала (CNM-400). Второй, более высокотемпературный десорбционный максимум, по-видимому, соответствует десорбции водорода из внутренних полостей углеродных нанотрубок, куда молекулы водорода могли проникать через дефекты торцов и внешней поверхности нанотрубок. Для образца CNM-400 этот пик несколько сдвинут в область более низких температур по отношению ко второму десорбционному пику для образцов углеродных нанотрубок, что объясняется большим внутренним диа-

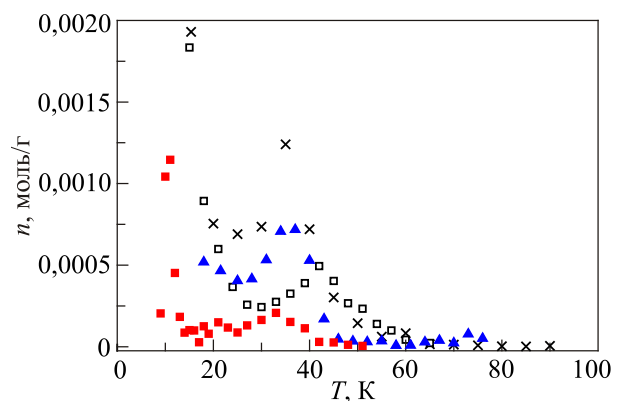


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости относительного количества водорода (молей H_2 на грамм порошка), десорбированного из образцов: CNM-400 (■), c-SWNT (□) [14], o-SWNT (×) [15] и образца SWNT, облученного γ -квантами в среде водорода (▲) [16].

метром многостенных углеродных нанотрубок по сравнению с одностенными нанотрубками.

На рис. 8 приведены десорбционные диаграммы для образцов CNM, полученных при различных температурах катализатора (400, 450 и 550 °C).

С увеличением температуры катализатора наблюдается изменение соотношения между высокотемпературным и низкотемпературным десорбционными максимумами — уменьшение амплитуды низкотемпературного (11–12 K) и увеличение интенсивности высокотемпературного (33–34 K). Исходя из результатов рентгеноструктурных исследований, можно предположить, что увеличение температуры катализатора приводит к увеличению плотности и степени «кристалличности» углеродного конденсата, снижению дефектности его структуры. В свою очередь, это приводит к увеличению в конденсате доли многостенных углеродных нанотрубок, десорбция водорода из полостей которых обуславливает высокотемпературный пик. Снижение доли аморфной «разупорядоченной» фазы, десорбция водорода из которой происходит при минимальной температуре исследований, приводит к уменьшению низкотемпературного десорбционного максимума (рис. 8).

Кинетика сорбции и десорбции водорода образцами CNM была исследована методом измерения временной зависимости давления газа над образцом в замкнутом объеме. Методика исследований и описание экспериментального оборудования подробно изложены в работах [11–13]. Экспериментальные временные зависимости изменения давления при сорбции (либо десорбции) водорода образцом достаточно хорошо описывались экспоненциальной функцией с одним параметром экспоненты τ [10]. Временные зависимости изменения давления, полученные при сорбции и десорбции водорода для одного и того же значения температуры образца, отличались незначительно, и их характеристические времена совпадали в пределах погрешности методики эксперимента. На рис. 9 приведена характерная зависи-

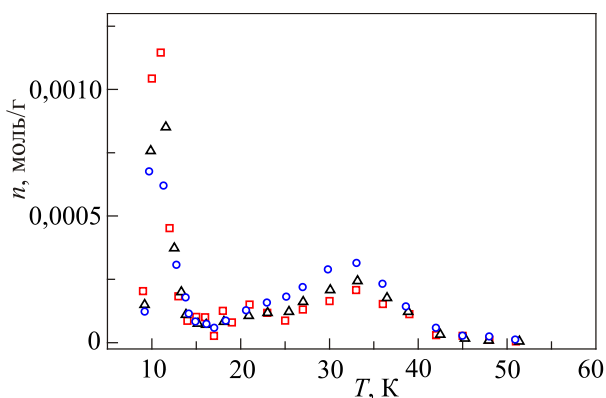


Рис. 8. Температурные зависимости относительного количества водорода, десорбированного из образцов CNM-400 (□), CNM-450 (Δ) и CNM-550 (○).

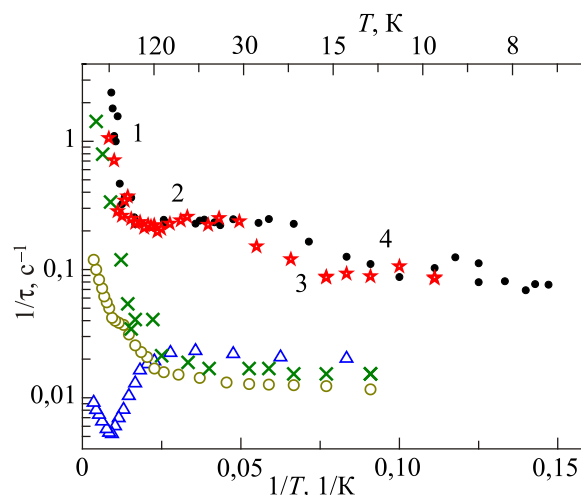


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Обратные характерные времена сорбции (десорбции) водорода образцами CNM-400 (★), MCM-41 (●) [18], одностенных углеродных нанотрубок [19] с-SWNT (Δ), o-SWNT (○) и образцом SWNT, облученным γ -квантами в среде водорода (×).

мость $1/\tau$ от обратной температуры для углеродного образца CNM-400. Для сравнения на рисунке также показаны аналогичные зависимости для одностенных углеродных нанотрубок (средний диаметр 1,2 нм [17]) и наноструктурного материала MCM-41 (диаметр каналов 2,5 нм [18]).

Обращает на себя внимание ряд особенностей приведенных зависимостей. Наклонный линейный участок 1 (65–120 K) соответствует температурному интервалу доминирования термоактивационного характера диффузии водорода в исследованных образцах. Оценки энергии активации для этого участка (рис. 10) приведены в табл. 2.

В температурном интервале участка 2, на котором зависимость характеристических времен диффузии от температуры практически отсутствует (20–65 K), доминирует практически безактивационный (туннельный)

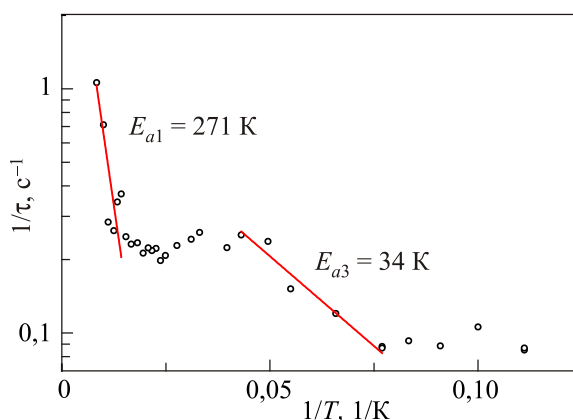


Рис. 10. Линейные участки зависимости $1/\tau$ от $1/T$ для диффузии H_2 в CNM-400.

Таблица 2. Максимальные концентрации водорода и энергия активации водорода в углеродных наноматериалах CNM, полученных при различной температуре катализатора, MCM-41 [18], жгутах одностенных углеродных нанотрубок [14,21], активированном угле [22,23] и восстановленном гидразином оксиде графена RGO-Hz [24]

Образец	Q_{\max}		Энергия активации E_a , К
	ммоль/г	мас. %	
CNM-400	4,7	0,91	271
CNM-450	4,0	0,77	333,2
CNM-550	4,11	0,8	380,1
MCM-41 [18]	35,5	7,0	466
c-SWNT [14,21]	6,9	1,18	230
o-SWNT [14,21]	6,7	1,17	212
Облученные SWNT [14,21]	7,1	1,22	480
Активированный уголь [22,23]	2,9–10,6 (при 77 К) [22]	2–4 (при 77 К) [23]	469–625 (3,9–5,2 кДж/моль) [22]
RGO-Hz [24]	6,3	1,1	61,6

механизм диффузии молекул водорода вдоль углеродных поверхностей. Участок 3 (температурный интервал 12–20 К), по-видимому, соответствует завершению образования монослоя молекулярного водорода при охлаждении либо его разрушению при нагреве образца. Этот процесс сопровождается изменением подвижности молекул водорода и является термоактивационным, поскольку связан со структурным переупорядочением H_2 .

В температурном интервале 12–20 К в ходе десорбционного процесса возможно возникновение вакансий в первом и последующих слоях H_2 на внутренней поверхности полостей многостенных углеродных нанотрубок, что также обуславливает термоактивационный характер участка 3. Необходимо отметить, что энергия активации этого процесса совпала в пределах погрешности эксперимента для всех исследованных образцов CNM и составила $E_{a3} \approx 34$ К. Также необходимо отметить, что в случае образцов одностенных углеродных нанотрубок на зависимостях практически полностью отсутствовали низкотемпературные особенности, обусловленные образованием или распадом монослоя молекул H_2 . По всей видимости, это объясняется меньшим диаметром внутренних полостей одностенных углеродных нанотрубок, их средний диаметр составлял 1,2 нм, тогда как многостенные нанотрубки в наших образцах CNM имели внешний диаметр 20–80 нм. Ввиду малого диаметра одностенных углеродных нанотрубок, различия в поведении кинетики десорбции первого и последующих слоев молекул H_2 практически полностью нивелируются влиянием противоположной стенки внутренней полости трубки [20]. К сожалению, мы не располагаем информацией о количестве слоев многостенных нанотрубок в наших образцах, однако качественное подобие полученных для них зависимостей $1/\tau$ от $1/T$ с аналогичными зависимостями для MCM-41, диаметр каналов которого составлял 2,5 нм [18], дает возможность предположить, что внутренние диаметры их полостей были близки.

При температуре ниже 12 К коэффициенты диффузии водорода в CNM проявляют слабую температурную зависимость (участок 4). Такое поведение зависимости $1/\tau$ от $1/T$ может быть объяснено изменением механизма заполнения внутренних полостей углеродных нанотрубок от послойного роста к капиллярной конденсации молекул до полного заполнения полостей.

Приведенные на рис. 11 зависимости удельного количества и энергии активации диффузии водорода в образцах CNM от температуры катализатора при синтезе CNM обнаруживают хорошую корреляцию с данными, полученными методом рентгеновской спектроскопии для интегральных интенсивностей рентгеновского рассеяния на фазах высокой и низкой кристалличности (рис. 4). Повышение температуры катализатора способствует уменьшению в синтезируемом углеродном наноматериале доли графеноподобного аморфного углерода, сорбция водорода на котором происходит при минимальных температурах эксперимента, что несколько снижает суммарную сорбционную емкость образца.

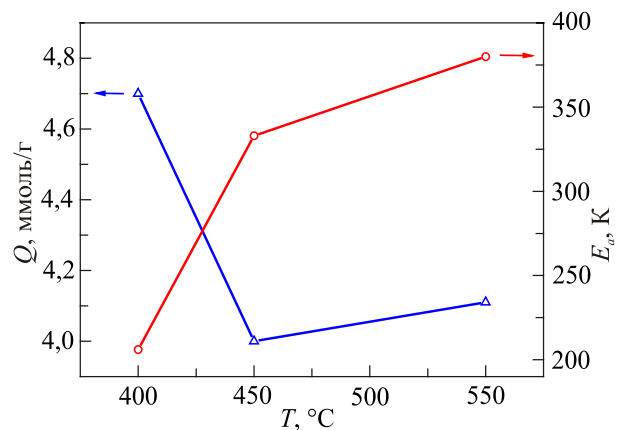


Рис. 11. Удельное количество и энергия активации диффузии водорода в образцах CNM в зависимости от температуры катализатора при синтезе.

С другой стороны, повышение температуры катализатора увеличивает долю многостенных углеродных нанотрубок в синтезируемом образце, что, в свою очередь, увеличивает энергию активации диффузии водорода за счет более высокого, чем у отдельных графеновых плоскостей, потенциала адсорбции водорода во внутренних полостях и, возможно, между стенками нанотрубок, имеющих дефекты поверхности.

Выводы

Основываясь на результатах проведенных рентгеноструктурных, электронно-микроскопических и сорбционных исследований образцов углеродного наноконденсата, синтезированного при диссоциации молекул СО на железоникелевом катализаторе с температурой в интервале 400–550 °С, можно сделать следующие заключения. Использованный нами метод синтеза позволяет получить углеродный конденсат высокой чистоты, содержащий многостенные углеродные нанотрубки с минимальным содержанием иных, кроме нанотрубок, углеродных форм или неуглеродных примесей. При всех температурах синтеза полученный конденсат содержит две фазы разной плотности и степени кристалличности. Повышение температуры синтеза приводит к увеличению плотности и уменьшению различия фаз. Как следует из рис. 5 (экстраполяция зависимостей $d(T)$ обеих фаз I и II к высоким температурам), при синтезе в области $T > 650$ °С возможно получение монофазных конденсатов высокого качества. Наблюдаемое необычное температурное изменение плотности связано, скорее всего, с ростом совершенства (бездефектности) углеродных слоев и их количества в многостенных углеродных нанотрубках при повышении температуры синтеза.

В температурном интервале 7–120 К исследована кинетика сорбции и последующей десорбции водорода синтезированными образцами. Временные зависимости изменения давления при сорбции либо десорбции водорода хорошо описывались экспоненциальной функцией с одним параметром. Для всех исследованных образцов наблюдалось увеличение времен сорбции H_2 при понижении температуры от 120 до 65 К, что характерно для термически активированной диффузии. При температуре ниже 65 К характеристические времена сорбции водорода слабо зависели от температуры, что может быть объяснено преобладанием туннельного механизма диффузии над термоактивационным. При более низких температурах в температурном интервале 7–20 К имелись особенности температурной зависимости характеристических времен, по-видимому, связанные с образованием монослоя молекул H_2 на внутренней поверхности полостей нанотрубок.

Выполнены оценки энергии активации диффузии водорода в исследованных образцах. Зависимость энергии активации диффузии водорода от температуры

синтеза образцов хорошо коррелирует с данными, полученными методом рентгеновской спектроскопии: наблюдается возрастание энергии активации по мере увеличения относительного количества высокоупорядоченной углеродной фазы.

Авторы выражают признательность Национальной академии наук Украины за финансовую поддержку данной работы в рамках программы «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий», проект №6/17-Н, а также П.В. Зиновьеву за плодотворное обсуждение результатов работы.

1. В.В. Мелешко, И.В. Легченкова, Ю.Е. Стеценко, А.И. Прохвятилов, *Fiz. Nizk. Temp.* **42**, 169 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 126 (2016)].
2. Л.В. Радужкевич, В.М. Лукьянович, *ЖФХ* **26**, 88 (1952).
3. Е.С. Вавилов, И.Н. Ковалев, Д.А. Жеребцов, *Углеродный материал с высокой адсорбционной способностью*, Science, Technology and Life 2014: Proc. Intern. Sci. Conf. Czech Republic, Karlovy Vary, 27–28 December (2014), p. 29.
4. А.М. Нестеренко, Н.Ф. Колесник, Ю.С. Ахматов, В.И. Сухомлин, О.В. Прилуцкий, *Металлы* **3**, 12 (1982).
5. Е.С. Вавилов, И.Н. Ковалев, Д.А. Жеребцов, *STL'2014*, 29 (2014).
6. И.Ю. Кулиш, В.А. Скачков, О.Р. Бережная, Н.Ф. Колесник, *Восточно-европейский журнал передовых технологий* **3**, 6(75) (2013).
7. А.Г. Кириченко, И.Ю. Кулиш, Н.Ф. Колесник, *Восточно-европейский журнал передовых технологий* **2**, 6(56) (2012).
8. И.Ю. Кулиш, А.Г. Кириченко, Н.Ф. Колесник, *Восточно-европейский журнал передовых технологий* **5**, 10(59) (2015).
9. М.М. Томишко, О.В. Демичева, А.М. Алексеев, А.Г. Томишко, Л.Л. Клинова, О.Е. Фетисова, *Рос. Хим. Журн. (Журн. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева)* **LII**, 39 (2008).
10. A.V. Dolbin, M.V. Khlistuk, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.I. Prokhvatilov, I.V. Legchenkova, V.V. Meleshko, W.K. Maser, and A.M. Benito, *Fiz. Nizk. Temp.* **43**, 471 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 383 (2017)].
11. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, N.I. Danilenko, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 613 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 484 (2009)].
12. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *JETP Lett.* **93**, 577 (2011).
13. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 1352 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1091 (2010)].
14. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, B.A. Danilchenko, and N.A. Tripachko, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 744 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 589 (2011)].
15. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S.N. Popov, N.A. Vinnikov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 1209 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 939 (2009)].

16. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, N.A. Tripachko, and B.A. Danilchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 790 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 610 (2013)].
17. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S.N. Popov, N.A. Vinnikov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 1209 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 939 (2009)].
18. А.В. Долбин, М.В. Хлыстюк, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, *ФНТ* **42**, 1455 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 1139 (2016)].
19. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, and B.A. Danilchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **40**, 317 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 246 (2014)].
20. H. Ikegami, Y. Yamato, T. Okuno, J. Taniguchi, N. Wada, S. Inagaki, and Y. Fukushima, *Phys. Rev. B* **76**, 144503 (2007).
21. B.A. Danilchenko, I.I. Yaskovets, I.Y. Uvarova, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, R.M. Basnukaeva, and N.A. Vinnikov, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 173109 (2014).
22. X. Zhao, B. Xiao, A.J. Fletcher, and K.M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8880 (2005).
23. B. Panella, M. Hirscher, and S. Roth, *Carbon* **43**, 2209 (2005).
24. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, N.S. Mysko, E.V. Bulakh, W.K. Maser, and A.M. Benito, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 1397 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1090 (2013)].

Thermocatalytic pyrolysis of CO molecules. Structural and sorption characteristics of carbon nanomaterial

A.I. Prokhvatilov, A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, M.V. Khlistyuck, I.V. Legchenkova, Yu.E. Stetsenko, V.V. Meleshko, and V.Yu. Koda

By dissociating CO molecules on an iron-nickel catalyst in a temperature range of 400–550 °C, was obtained a carbon nanocondensate containing multi-walled carbon nanotubes. The x-ray diffraction method shows that the resulting condensate contains two phases of different density and degree of order. An increase of the synthesis temperature leads to increase of density and decrease of the phase difference, which is due to increase in the nondefectiveness of carbon layers and their quantity in multi-walled carbon nanotubes. The studies of the sorption kinetics and the subsequent desorption of hydrogen by synthesized samples in the temperature range of 7–120 K showed that with temperature lowering from 120 to 65 K, an increase in the H₂ sorption characteristic times was observed for all samples, which is indicative for thermally activated diffusion. At temperatures below 65 K, the characteristic times of hydrogen sorption were slightly dependant on temperature, which can be explained by predominance of the diffusion tunnel mechanism over the thermoactivation mechanism. In the temperature range of 7–20 K we observed peculiarities of the temperature dependence of the characteristic times, apparently caused by formation of a monolayer of H₂ molecules on the inner surface of the nanotube cavities. The dependence of the activation energy of hydrogen diffusion on the synthesis temperature of the samples correlates well with the data obtained by x-ray spectroscopy: an increase in the activation energy occurs as the relative amount of the highly ordered carbon phase increases.

PACS: 61.46.Fg Nanotubes;
61.43.Gt Powders, porous materials;
68.43.Mn Adsorption kinetics.

Keywords: thermocatalytic pyrolysis of CO, multi-walled carbon nanotubes, hydrogen sorption, x-ray diffraction.