

PACS numbers: 61.48.-c, 61.72.Bb, 64.75.Bc, 81.05.ub, 81.05.Zx, 88.30.R-

Гидрофуллерит $C_{60}H_{60}$

А. Ф. Савенко, М. А. Полищук, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко,
В. А. Боголепов, А. П. Помыткин, Е. А. Каменецкая

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

Фуллерен является четвёртой аллотропной формой углерода. Такие свойства, как объёмная ($8,25 \cdot 10^{22}$ атомов Н/см³), массовая (7,7 масс.% Н) и электрохимическая (2000 мА·час/г) ёмкости фуллерита превосходят многие аналогичные свойства металлгидридов и углеводородов. Решение проблемы реверсивного гидрирования каждого атома углерода в каркасе фуллереновой молекулы позволит создать хранилище водорода с ёмкостью до 7,7 масс.% Н. В настоящей работе оценена полная водородоёмкость фуллерита C_{60} ; экспериментально получены гидрофуллерены с различным содержанием водорода; определён оптимальный режим гидрирования C_{60} , приводящий к полному гидрированию фуллереновой молекулы C_{60} . Выяснено, что последовательность образования гидрированной фуллереновой молекулы $C_{60}H_{60}$ в фуллерите состоит из: растворения молекулярного водорода в октапорах ГЦК-решётки фуллерита, диссоциации молекул при переходе водорода в тетраэдрические пустоты, взаимодействия атома водорода с молекулой фуллерена; показано, что процесс хемосорбции водорода молекулой C_{60} после концентрации водорода, отвечающей $C_{60}H_{36}$, лимитируется диффузионными процессами в фуллерите. Анализ показал, что процесс второй стадии хемосорбции подчиняется модели сжимающейся оболочки; предложена модель взаимодействия H_2 с фуллеритом C_{60} ; предложен механизм определения степени гидрирования молекулы C_{60} .

Фуллерен є четвертою алотропною формою вуглецю. Такі властивості, як об'ємна ($8,25 \cdot 10^{22}$ атомів Н/см³), масова (7,7 мас.% Н) і електрохімічна (2000 мА·год./г) місткості фуллериту перевершують багато аналогічних властивостей металогідридів та вуглеводнів. Розв'язання проблеми реверсивного гідрування кожного атома вуглецю в каркасі фуллеренової молекули уможливить створити сховище водню з місткістю до 7,7 мас.% Н. У цій роботі оцінено повну воднемісткість фуллериту C_{60} ; експериментально одержано гідрофуллерени з різним вмістом водню; визначено оптимальний режим гідрування C_{60} , що призводить до повного гідрування фу-

ллеренової молекули C_{60} . З'ясовано, що послідовність утворення гідрованої фуллеренової молекули $C_{60}H_{60}$ у фуллериті складається з: розчинення молекулярного водню в октапорах ГЦК-ґратниці фуллериту, дисоціації молекул при переході водню в тетраедричні порожнечі, взаємодії атома водню з молекулою фуллерену; показано, що процес хемосорбції водню молекулою C_{60} після концентрації водню, що відповідає $C_{60}H_{36}$, лімітується дифузійними процесами у фуллериті. Аналіз показав, що процес другої стадії хемосорбції підпорядковується моделі оболонки, що стискається; запропоновано модель взаємодії H_2 з фуллеритом C_{60} ; запропоновано механізм визначення ступеня гідрування молекули C_{60} .

Fullerene is the fourth allotropic form of carbon. Its properties, as the bulk ($8.25 \cdot 10^{22}$ atoms H/cm^3), mass (7.7 wt.% H) and electrochemical (2000 mA·h/g) capacities of fullerite, exceed many similar properties of metal hydrides and hydrocarbons. The problem solution of reversible hydrogenation of each carbon atom in the fullerene molecule skeleton will allow creating the hydrogen storage of capacity up to 7.7 wt.% H. In a given paper, the total hydrogen capacity of C_{60} fullerite is estimated; hydrofullerenes with different hydrogen content are experimentally fabricated; the optimal mode of C_{60} hydrogenation is determined, leading to the complete hydrogenation of the C_{60} fullerene. As found, the sequence of formation of hydrogenated fullerene molecule $C_{60}H_{60}$ in fullerite consists of dissolution of molecular hydrogen in the octahedral pores of f.c.c. lattice of fullerite, dissociation of molecules in the transition of hydrogen into the tetrahedral interstices, hydrogen atom interaction with a fullerene molecule. As shown, the process of hydrogen chemisorption by C_{60} molecule after the hydrogen concentration corresponding to $C_{60}H_{36}$ is limited by diffusion processes in fullerite. The analysis shows that the process of the second stage of chemisorption follows the model of imploding shell; a model of the H_2 interaction with C_{60} fullerite is advanced; the mechanism for determining the degree of the C_{60} molecule hydrogenation is proposed.

Ключевые слова: фуллерит, фуллереновая молекула, водород, гидрирование, гидрофуллерены, атом углерода, ГЦК-решётка.

(Получено 25 января 2012 г.; после доработки — 1 марта 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что источники ископаемых топлив, к которым относятся в основном уголь, нефть и природный газ, исчерпаются в недалеком будущем, а экологические проблемы (изменение климата, кислотные дожди, истощение озонового слоя, загрязнения, разливы нефти и др.), вызванные их использованием, усиливаются. Растущая ценность энергии и возрастающий экологический вред, причиняемый ущерб и различие в благосостоянии населения промышленно развитых и развивающихся стран постоянно увеличиваются. Все это приводит к усилению напряженности в отношениях

между развивающимися и индустриальными странами, включая постоянно растущую нелегальную иммиграцию в промышленные страны, такие как Европейский Союз и США.

Водородная энергетика является несомненным решением этих взаимосвязанных глобальных проблем. В ее рамках каждая страна сможет производить топливо, т.е. водород, в тех количествах, в которых она нуждается, укрепит свою экономику, используя доступные первичные источники энергии. Поэтому в дальнейшем страны не будут расходовать средства на закупку нефти и/или природного газа. Это ускорит их экономический рост и, в то же время, исключит отрицательное воздействие на окружающую среду. Следовательно, Водородная Экономика поможет развивающимся странам развиваться быстрее, защитить окружающую среду и ликвидировать напряженное состояние между развивающимися и промышленно развитыми странами.

Одной из проблем, сдерживающих внедрение водородной энергетики, является безопасное хранение и транспортировка водорода. Решение этой задачи будет способствовать быстрейшему продвижению водорода на энергетический рынок. Хранение водорода в твердом теле удовлетворяет многим требованиям. Плотность водорода в единице объема многих гидридов превышает плотность жидкого водорода. Большинство из таких материалов не взрывоопасны, контейнеры для их хранения компактны и дешевы, хранение и транспортировка этих контейнеров представляет меньше трудностей по сравнению с жидким и газообразным водородом.

Одним из таких материалов может стать открытая в 1985 году четвертая аллотропная форма углерода — фуллерены. Как показано в работе [1], такие свойства, как объемная ($8,25 \cdot 10^{22}$ атомов Н/см³), массовая (7,7 масс.% Н) и электрохимическая (2000 мА·час/г) емкости фуллерита превосходят многие аналогичные свойства металлогидридов и углеводородов. Решение вопроса реверсивного гидрирования каждого атома углерода в каркасе фуллереновой молекулы позволит создать хранилище водорода с емкостью до 7,7 масс.% Н.

Два последних десятилетия много научных работ было посвящено решению именно этой проблемы [2–17]. В своих работах [1, 18] мы указывали, что водород в ГЦК-решетке фуллерита (фуллерена в твердом состоянии) может находиться в решеточном (абсорбированном) и фуллерированном (хемосорбированном) состояниях. В работе [19] показано, что только при $T \rightarrow 0$ К ГЦК-решетка фуллерита на одну молекулу C_{60} может содержать до 18 атомов водорода в абсорбированном состоянии. Однако, при понижении температуры до -12 – 24°C (в разных источниках приводятся разные значения,) ГЦК-решетка фуллерита переходит в простую кубическую (ПК).

При нормальных условиях следует рассматривать только окта- и

тетрамеждоузлия как места возможного расположения атомов водорода. В этой же работе дано теоретическое обоснование возможности гидрирования всех атомов углерода в фуллереновом каркасе.

В данной работе даны условия экспериментов и обсуждаются экспериментальные результаты, полученные при исследовании особенностей взаимодействия газообразного водорода с фуллеритом C_{60} .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Выбор условий экспериментальных исследований

В последнее время много внимания уделяется исследованию возможностей выполнения полного гидрирования фуллереновой молекулы C_{60} [1–18]. Однако ни в одной из этих работ конечной цели достигнуто не было. Только в работе [20] при использовании давления водорода около 7–9 ГПа научной группе И. О. Башкина удалось достичь поставленной цели не только для фуллерита C_{60} , но и для УНТ, нановолокон [21] и даже для графита. В этих работах сообщалось о том, что был прогидрирован каждый углеродный атом, образующий ту или иную структуру.

Исследователи, использовавшие для гидрирования фуллереновых молекул высокие давления, отмечали, что процесс гидрирования часто приводит к деструкции и фрагментации фуллереновых молекул. Поэтому, для выполнения исследований было необходимо выбрать оптимальное давление водорода, которое бы не разрушало фуллереновый каркас и вместе с тем инициировало протекание реакции между атомом водорода и атомом углерода, формирующим фуллереновый каркас.

В работе [4] авторам удалось прогидрировать фуллереновую молекулу C_{60} на Ru катализаторе в жидкой фазе до состояния $C_{60}H_{48}$ при давлении 12,0 МПа. В этом случае не было отмечено ни деструкции, ни фрагментации фуллереновых молекул.

2.2. Определение оптимальной температуры взаимодействия

Для определения оптимального режима реакции гидрирования фуллереновой молекулы при давлении водорода 12 МПа нами был выполнен 75 часовой эксперимент [25]. В ходе этого эксперимента была выяснена температура, при которой скорость взаимодействия водорода с фуллереновой молекулой будет максимальной. Конструкция и принцип работы использовавшейся экспериментальной установки описаны в работе [23]. Для выполнения эксперимента использовали навески фуллерита C_{60} массой 0,5–1 г. Образец поме-

щался в рабочую ампулу, находящуюся в экспериментальном реакторе из нержавеющей стали. Реактор вакуумировали в течение одного часа для удаления газообразных примесей из фуллерита.

После этого из металлгидридного накопителя в реактор подавали водород до давления 12,5 МПа и выдерживали 4 часа (рис. 1). Затем температуру в реакторе поднимали до 200°C (со скоростью 1° в минуту). При этом давление в реакторе увеличивалось на 0,3 МПа (достигая 12,8 МПа). Это повышение давления может объясняться разложением сольватов, образовавшихся при кристаллизации

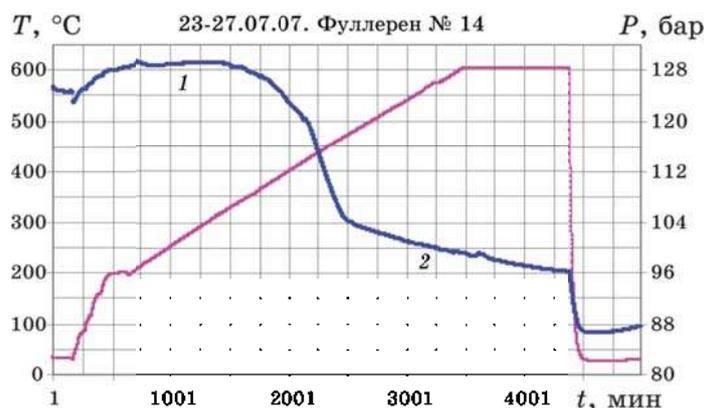


Рис. 1. Зависимость изменения давления в реакторе при изменении температуры со скоростью 0,125 градусов в минуту. (1 — кривая изменения давления в реакторе; 2 — кривая изменения температуры в реакторе).

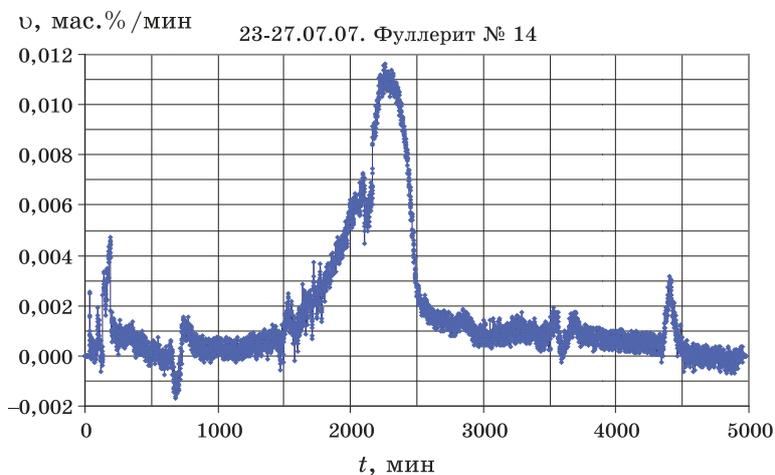


Рис. 2. Изменение скорости взаимодействия фуллерита C_{60} во времени (скорость подъема температуры от 200 до 600°C — 0,125°C/мин).

фуллерита.

Для стабилизации баро-температурного режима образец выдерживали еще 4 часа ($T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 12,8$ МПа). На 625 минуте продолжили подъем температуры в реакторе от 200 до 600°C со скоростью 0,125 градусов в минуту.

В ходе этого эксперимента было выяснено, что максимальной скорости взаимодействия система достигла на 2250 минуте (рис. 2),

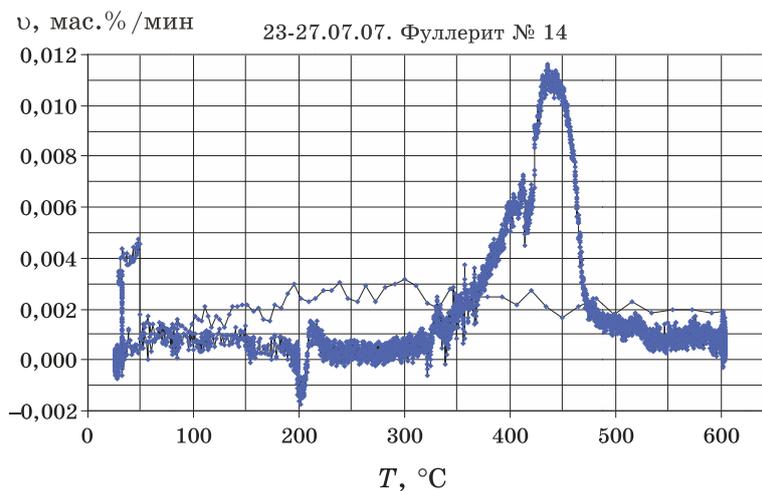


Рис. 3. Зависимость скорости взаимодействия фуллерита C_{60} с водородом от температуры.

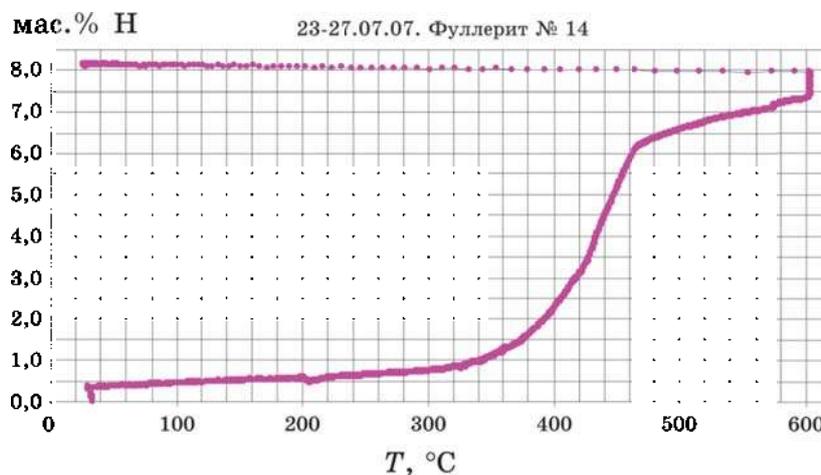


Рис. 4. Температурная зависимость изменения массы образца фуллерита в ходе эксперимента.

что соответствовало температуре 433°C (рис. 3). Следует отметить, что скорость взаимодействия была достаточно высокой в интервале времени от 2181 до 2410 минуты (около 4 часов) (рис. 2). Это соответствовало изменению температуры от 425 до 455°C (рис. 3). При дальнейшем повышении температуры скорость взаимодействия начала снижаться. В этом эксперименте выдержка образца в течение 10 часов при $P = 13$ МПа и температуре 200°C привела к увеличению массы образца на 0,6 масс.%. Общее количество водорода, поглощенное образцом в ходе эксперимента, зафиксировано на уровне 8,2 масс.% Н (рис. 4).

Другой эксперимент (образец № 10) показал, что предварительный отжиг фуллерита в вакууме при 350°C приводит затем к более интенсивному взаимодействию его с газообразным водородом (рис. 5, а, б). Быстрый (в течение 3 часов) подъем температуры до 550°C при давлении водорода 12,5 МПа приводит к насыщению образца водородом до 7,3 масс.% Н (рис. 5, б) в течение этого периода.

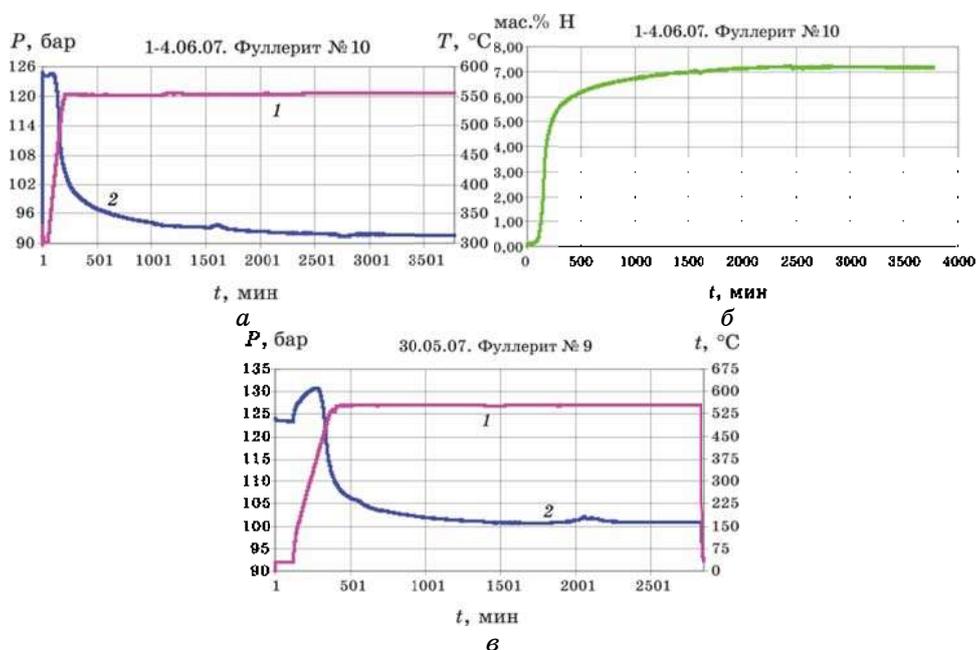


Рис. 5. Экспериментальные кривые, отражающие процесс взаимодействия газообразного водорода с фуллеритом C_{60} ($P_{\text{исх.}} = 12,5$ МПа, $T_{\text{конеч.}} = 550^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева — 1,91 градуса в минуту): а — временная зависимость изменения температуры (кривая 1) и давления (кривая 2) в реакторе (образец № 10); б — временная зависимость изменения массы образца (образец № 10); в — временная зависимость изменения температуры (кривая 1) и давления в реакторе (кривая 2) для образца № 9.

Дальнейшая выдержка при температуре 550°C в течение более 65 часов не увеличивает количества водорода в образце. Возможно часть водорода была поглощена образцом (при $T = 350^\circ\text{C}$) на начальной стадии во время заполнения реактора водородом.

Для сравнения приводятся результаты экспериментальных исследований образца № 9 (рис. 5, в), который не отжигался предварительно в вакууме. На кривой 2 виден характерный всплеск давления в реакторе, инициированный выбросом углеводородов при нагреве выше 250°C. Эксперименты показали, что для удаления из решетки фуллерита углеводородных примесей, фуллерит достаточно нагреть в вакууме выше температуры 250°C.

Поскольку начальный период взаимодействия фуллерита с газообразным водородом остался не до конца выясненным, возникла необходимость тщательного изучения этой стадии взаимодействия.

2.3. Изучение начальной стадии взаимодействия газообразного водорода с фуллеритом

Так как в предыдущих исследованиях было установлено, что оптимальной температурой взаимодействия газообразного водорода с фуллеритом (при $P = 12\text{--}13$ МПа) является температурный интервал 425–455°C, поэтому все дальнейшие исследования выполнялись при этих условиях.

Перед началом эксперимента навеску порядка 1 г фуллерита отжигали в вакууме при $T = 449^\circ\text{C}$ в течение одного часа. После этого в реактор из металлогидридного накопителя напускался водород до давления 13 МПа. В ходе эксперимента изучались три основные зависимости (рис. 6):

1. изменение массы образца во времени (рис. 6, а, г);
2. изменение температуры образца во времени (рис. 6, б, д);
3. изменение давления водорода в реакторе во времени (рис. 6, в, е).

Замеры данных выполнялись с помощью компьютерной программы каждую минуту. На полученные экспериментальные кривые на рисунках 6, г, д и е нанесли вспомогательные линии « nt » и « kl », позволяющие выявить особенности протекающих процессов.

При изучении полученных данных на экспериментальных кривых были отмечены следующие особенности:

рисунок 6, а — увеличение массы от 0 до точки А на 0,085 масс. % может свидетельствовать об адсорбции водорода на поверхности порошка фуллерита;

рисунок 6, б — на участке кривой от 0 до точки А (3 мин) наблюдается экзотермический эффект за счет повышения давления в реакторе до 130 МПа и абсорбции H_2 ; на участке А–В (7 мин) можно отметить процесс снижения T на 6 градусов при неизменной массе образца (рис. 6, а);

рисунок 6, *a* — на отрезке BSC (27 мин) кривой увеличение массы образца на 0,5 масс.% соответствует, согласно расчетам, внедрению 4 атомов H на одну молекулу C_{60} ;

На рисунке 6, *г*, *д* в точке S виден излом, свидетельствующий об

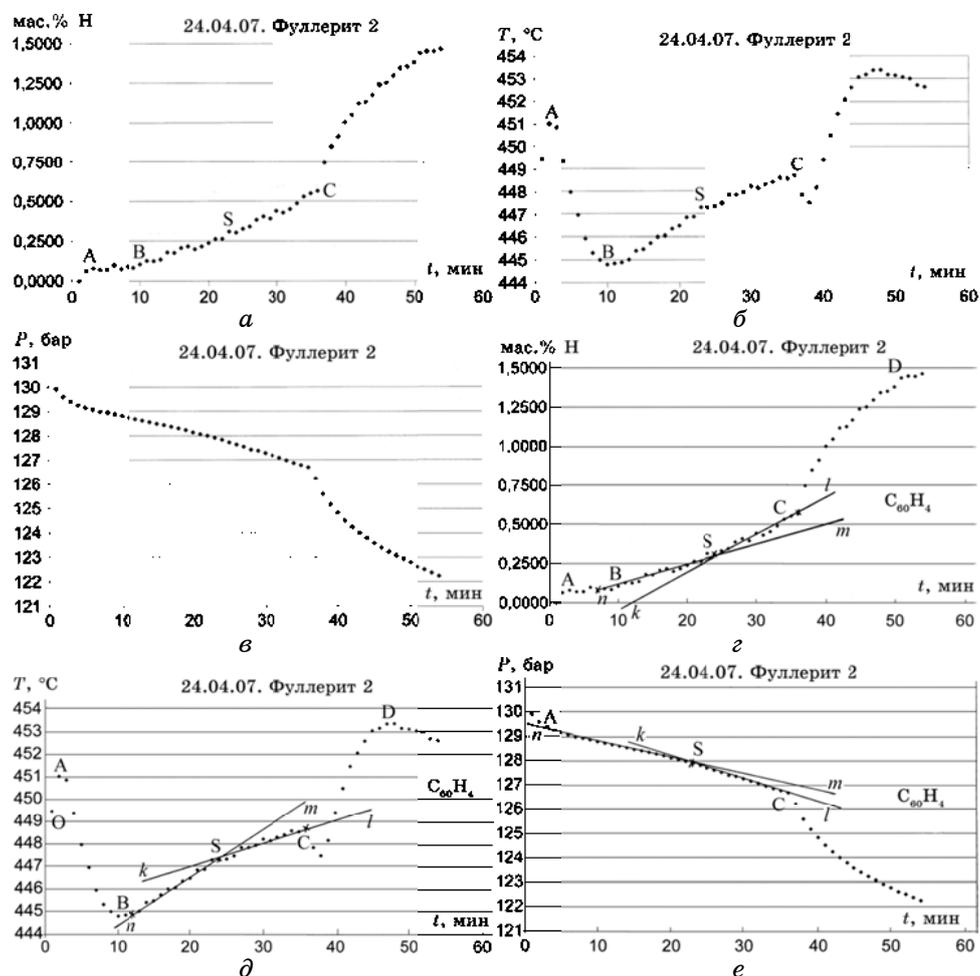


Рис. 6. Экспериментальные зависимости, полученные в результате исследования взаимодействия водорода с фуллеритом, отражающие образование твердого раствора водорода в фуллерите: *a*, *г* — зависимость изменения массы фуллерита во времени; *б*, *д* — изменение температуры фуллерита во времени; *в*, *е* — изменение давления водорода в реакторе. Расстояние между точками на диаграммных кривых соответствует одной минуте. Рисунки *г*, *д*, *е* дополнены вспомогательными линиями «*nt*» и «*kl*». Участок «BS» соответствует абсорбции молекулярного водорода, «SC» — соответствует диссоциативной абсорбции водорода.

изменении характера взаимодействия; рис. 6, δ — можно отметить, что суммарная реакция на участке SC более эндотермична, чем на отрезке BS; рис. 6, ε — скорость взаимодействия на отрезке SC больше, чем на участке BS; точка C является местом, в котором резко меняется закон взаимодействия.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Решеточный водород

После рассмотрения экспериментальных данных и теоретических расчетов, сделанных на основе молекулярно-кинетической теории, эффекты, обнаруженные на экспериментальных кривых, можно интерпретировать следующим образом.

В течение первых трех минут на поверхности порошка фуллерита протекает процесс абсорбции молекул водорода и начинается их диффузия в объем кристаллитов. В ходе процесса абсорбции водород диффундирует по окта- и тетрамеждоузлиям.

При переходе из окта- в тетрамеждоузлия молекула водорода подвергается процессу диссоциации (с затратой энергии). При дальнейшем движении в объем фуллерита атомы водорода попадают из тетра- в октамеждоузлия, где рекомбинируют, образуя молекулу (выделяя при этом энергию). Процессы диссоциации и рекомбинации протекают последовательно до полного заполнения октамеждоузлий и образования молекулярной ГЦК-подрешетки водорода (рис. 7).

Энергия активации этого процесса является суммой энергий активации элементарных актов, составляющих данную последова-

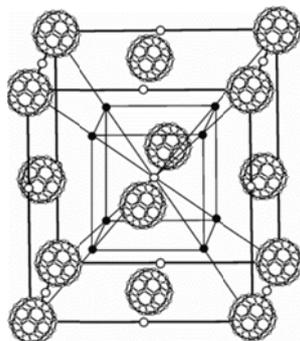
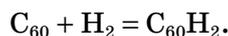


Рис. 7. Элементарная ячейка ГЦК-фуллерита: \circ — октамеждоузлие, содержащее молекулу водорода; \bullet — тетрамеждоузлия, заполненные атомами водорода; \otimes — узлы кристаллической решетки, занимаемые молекулами фуллеренов.

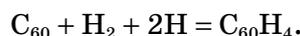
тельность. Пока будут существовать свободные октамеждоузлия, до тех пор количество актов диссоциации будет равно количеству актов рекомбинации. При завершении процесса заполнения водородом октамеждоузлий ГЦК-подрешетки фуллерита обе молекулярные подрешетки будут содержать равное количество молекул в элементарных ячейках. Образовавшийся твёрдый раствор внедрения можно записать следующим образом:



На экспериментальных кривых этому процессу соответствует участок «BS». В точке «S» на экспериментальных кривых имеется излом, свидетельствующий об изменении характера взаимодействия водорода с фуллеритом.

Можно предположить, что далее процесс абсорбции водорода идет по пути заполнения тетрамеждоузлий атомарным водородом (рис. 6, δ участок SC). Но в этом случае энергозатраты на диссоциацию не будут компенсироваться последующими экзоэффектами реакций рекомбинации. Поэтому суммарное энергопотребление этого процесса будет больше, чем на предыдущей стадии BS (рис. 6, δ) и будет определяться только величиной энергии активации реакции диссоциации молекул водорода.

В случае заполнения всех тетрамеждоузлий содержание водорода в фуллерите удваивается, поскольку в ГЦК-решетке каждому октамеждоузлию соответствует два тетрамеждоузлия. Образование твёрдого раствора при этом можно выразить уравнением:



Атомно-молекулярная подрешётка водорода будет содержать три водородных частицы (одну молекулу и два атома) на одну молекулу фуллерена.

На этом процесс физической абсорбции водорода фуллеритом заканчивается. При уменьшении давления водорода процесс абсорбции сменяется процессом десорбции, и весь процесс идет в обратном направлении.

С точки зрения молекулярно-кинетической теории такой механизм абсорбции водорода фуллеритом вполне возможен. Если рассматривать взаимодействующие атомы и молекулы в виде жестких сфер, то можно отметить, что радиусы сфер частиц, вписываемых в окта- и тетрамеждоузлия определяются формулами:

$$R_0 = 0,41r, \quad R_T = 0,22r,$$

где r — радиус сферы частицы, находящейся в узлах элементарной

ячейки (в случае фуллерена C_{60} $r = 0,35$ нм), а R_0 и R_T — радиусы вписываемой сферы частицы в окта- и тетрамеждоузлия (соответственно).

В случае фуллерита $R_0 = 0,41 - 0,35$ нм = $0,1435$ нм, $R_T = 0,22 - 0,35$ нм = $0,077$ нм. Объёмы этих пустот будут соответственно равны $V_0 = 12,37 \text{ \AA}^3$, $V_T = 1,91 \text{ \AA}^3$. Если принять диаметр и объём молекулы водорода равными $D_{H_2} = 0,212$ нм, $V_{H_2} = 4,99 \text{ \AA}^3$, а атома водорода — $D_H = 0,092$ нм, $V_H = 0,523 \text{ \AA}^3$, то следует отметить, что молекула водорода свободно помещается в октамеждоузлии, а атом водорода — в тетраэдрической пустоте.

Таким образом, можно достаточно уверенно утверждать, что в ходе насыщения решетки фуллерита водородом протекают следующие процессы формирования физически сорбированного водорода (рис. 6, а, з): 1. участок кривой ОА — адсорбция H_2 на поверхности кристаллов; 2. участок AS — абсорбция H_2 ; 3. участок SC — диссоциативная абсорбция водорода; 4. AC — двустадийная абсорбция водорода решеткой фуллерита; 5. СК — хемосорбция водорода молекулой фуллерена.

3.2. Фуллерированный водород

Эксперименты показали, что абсорбированный фуллеритом водород после снятия внешнего давления постепенно самопроизвольно десорбируется при нормальных условиях. Такая подвижность водорода может означать, что процесс хемосорбции водорода всеми молекулами фуллерена C_{60} будет протекать равномерно с образованием энергетически равноценных молекул, или хотя бы молекул фуллерена, имеющих равное количество атомов водорода по всему объему решетки. В этом случае топохимия реакции образования гидрида будет соответствовать объемному образованию гидрида.

Для выяснения топологической модели взаимодействия водорода с фуллеритом была выполнена серия экспериментов. В них применялся разработанный авторами метод экспресс-анализа наличия молекул фуллерена C_{60} в растворе [24]. Эти эксперименты показали, что топохимия реакции хемосорбции водорода молекулой фуллерена в фуллерите до концентрации $C_{60}H_{36}$ подчиняется топохимической модели объемного образования продукта, а после достижения этого состава действует модель сжимающейся оболочки (рис. 8).

Анализируя экспериментальные данные, относящиеся к хемосорбции водорода, следует отметить, что, как и процесс абсорбции, этот процесс также протекает в две стадии. К первой стадии можно отнести равномерное гидрирование молекул фуллерена по всему объему фуллерита до 36–48 атомов водорода. Вторая стадия на кинетических кривых выражена параболической зависимостью. Это свидетельствует о диффузионно-лимитированном характере проте-

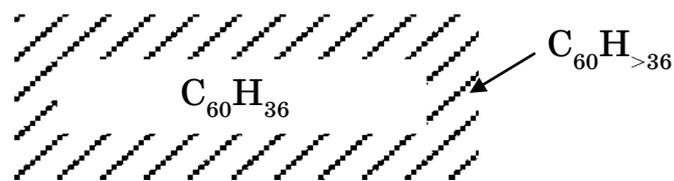


Рис. 8. Топохимическая модель сжимающейся оболочки, характерная для гидрирования фуллерита после достижения концентрации $C_{60}H_{36}$.

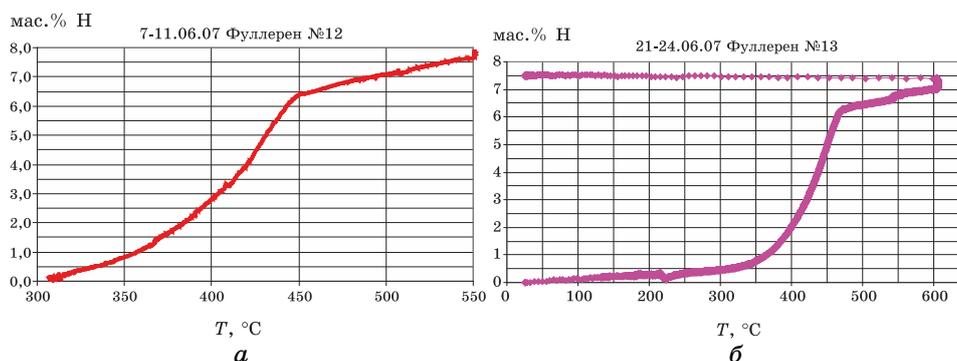


Рис. 9. Температурная зависимость изменения массы образца фуллерита: *а* — образец № 12; *б* — образец № 13.

кания процесса (рис. 4, 5, б).

Для изучения первой стадии хемосорбции была выполнена серия экспериментов, результаты которых приведены в этой работе (образцы № 9 и № 10 — рис. 5, № 12–13 — рис. 9 и № 14 — рис. 1–4). Результаты полученных экспериментальных данных и приведенных на этих рисунках, сведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов показал, что величина температурного интервала I стадии хемосорбции ($T_I - T_{II} = \Delta T$) не зависит от скорости подъема температуры и составляет приблизительно 115–125 градусов, в то время как достижение этого температурного интервала может длиться в течение 60–2000 минут. Однако следует отметить, что повышение скорости подъема температуры (V_H) значительно влияет на начало взаимодействия, сдвигая его в более высокотемпературную область (см. табл. 1 T_I). При низких скоростях нагрева реакция протекает более полно (Δm).

С увеличением скорости подъема температуры увеличивается средняя скорость изменения массы фуллерита во времени ($V_{\Delta m}^t$). При этом средняя масса поглощаемого водорода, рассчитанная на один градус подъема температуры, остается постоянной для любой скорости нагрева ($V_{\Delta m}^t = \text{const}$).

ТАБЛИЦА 1. Сводная таблица экспериментальных и расчётных данных, полученных при изучении I-й стадии хемосорбции водорода фуллеритом.

№ эксперимента	Скорость нагрева образца V_{H}^{H} (°C/мин)	Температура начала I-й стадии хемосорбции T_1 (°C)	Температура начала II-й стадии хемосорбции T_2 (°C)	Температурный интервал реализации I-й стадии хемосорбции $\Delta T = T_2 - T_1$ (°C)	Изменение массы в течение I-й стадии хемосорбции Δm (масс.%)	Длительность I-й стадии хемосорбции t_1 (мин)	Средняя скорость изменения массы во времени $\frac{\Delta m}{t_1} = V_{\Delta m}^t$ [масс.%/мин]	Средняя масса поглощаемого водорода на один градус подъёма температуры $\frac{\Delta m}{\Delta T} = V_{\Delta m}^T$ [масс.%/°C]
12	0,061	314	436	122	5,9	2000	0,0030	0,048
14	0,125	340	460	120	5,8	1100	0,0052	0,048
13	0,139	346	465	119	5,8	1000	0,0058	0,049
9	1,34	380	503	123	5,5	92	0,060	0,045
10	1,91	400	516	116	5,38	61	0,088	0,046

Исходя из вышесказанного и обращая внимание на поведение последних двух параметров $V_{\Delta m}^t$ и $V_{\Delta m}^T$, можно заключить, что гидрирование фуллереновой молекулы является энергорегулируемым процессом, в котором температура системы определяет количество атомов водорода на оболочке фуллереновой молекулы. Этот вывод имеет большое значение для дальнейшего исследования системы фуллерен-водород и, особенно, в прикладном плане.

Таким образом, можно заключить, что водород в решетке фуллерита при $T = 450^\circ\text{C}$ сохраняет высокую подвижность до общей его концентрации 5,5–6,0 масс.%, что отвечает 48 атомам водорода, хемосорбированным каждой молекулой C_{60} . После этого процесс взаимодействия лимитируется диффузионными процессами и процессами взаимодействия молекул фуллерена между собой.

Многоступенчатость процесса формирования молекулы фуллерена в плазменных условиях в дальнейшем отражается на ее поведении в кристаллической решетке и при её взаимодействии с химическими элементами и соединениями. Эту многоступенчатость процесса формирования молекулы фуллерена, наблюдаемую при прохождении атома углерода от атомарного состояния до формирования сферической молекулы, можно выразить последовательностью: атом–пентагон–кластер пентагонов–сфера.

Существенную роль в строении молекулы C_{60} играет пентагон, часто выступающий в роли самостоятельного (автономного) энергетического центра на поверхности молекулы, ответственного за существование молекулы в свободном и связанном состоянии.

Так, при гидрировании молекулы C_{60} (рис. 4, рис. 5, б, рис. 9) в ГЦК-решетке фуллерита, после присоединения к каждой молекуле 48 атомов водорода (что соответствует 6,16 масс.% H), энергия активации реакции взаимодействия водорода с фуллеритом резко изменяется, при этом скорость реакции уменьшается. Поскольку каждая молекула в ГЦК-решетке имеет 12 ближайших соседей, то по всей вероятности, за связь с каждым соседом ответственен один из 12 оставшихся несвязанных с водородом электронов (12 электронов из 60 π -электронов, ответственных за внешние связи молекулы фуллерена). Каждый из 12 электронов, по-видимому, принадлежит одному из локальных энергетических центров на поверхности каркаса фуллереновой молекулы. Такими идентичными энергетическими центрами на поверхности каркаса молекулы C_{60} могут быть 12 пентагонов.

При присоединении 48 атомов H у каждого из пентагонов остаётся по одному π -электрону, спаренному с аналогичным электроном соседней фуллереновой молекулы. При разрыве этих связей молекулы C_{60} теряют связь между собой, присоединяя на освободившиеся связи атомы H. При этом кристаллическая решетка разрушается, а фуллерит превращается в углеводород или гидрофуллерен,

представляющий собой смолоподобную густую массу.

Поскольку на второй стадии хемосорбции процесс взаимодействия водорода с фуллеритом подчиняется модели сжимающейся оболочки, то, в этом случае, не следует ожидать равномерного распределения водорода между всеми фуллереновыми молекулами (т.е. не следует ожидать равномерного формирования молекул с одинаковым количеством атомов водорода по всему объёму). Этим процесс второй стадии хемосорбции в фуллерите отличается от предыдущей стадии.

3.3. Модель взаимодействия газообразного водорода с фуллеритом

Исходя из вышесказанного, можно предложить модель процессов, имеющих место при взаимодействии фуллерита с водородом (рис. 10). Из нее следует, что процесс взаимодействия газообразного водорода с фуллеритом включает в себя несколько активируемых стадий. К поверхностным стадиям можно отнести адсорбцию и переход молекул водорода из адсорбированного в абсорбированное со-



Рис. 10. Гипотетическая модель процессов, протекающих при взаимодействии газообразного водорода с фуллеритом.

стояние. Диффузионные процессы включают молекулярную диффузию, атомарную диффузию и перенос атомов водорода через слой гидрированных молекул фуллерена. Они контролируются объемной диффузией и диффузией по границам зерен. Процесс образования гидридной фазы состоит из цепочки элементарных актов, включающей абсорбцию молекул водорода, диссоциативную абсорбцию и хемосорбцию атомов водорода молекулами фуллерена.

Относительный вклад каждой из этих стадий в скорость взаимодействия в ходе реакции меняется. При этом лимитирующее влияние поверхностных и диффузионных процессов на скорость реакции часто не позволяет непосредственно изучать процесс взаимодействия фуллереновой молекулы с атомом водорода.

Учитывая предложенную модель и экспериментальные данные, полученные при гидрировании фуллерита, следует отметить, что на практике при анализе экспериментальных результатов следует учитывать как решеточный (H_p) (рис. 11), так и фуллерированный (H_ϕ) водород (рис. 12). Общее ($H_{\text{общ}}$) содержание водорода в фуллерите C_{60} может достигать 8,2 масс.%, т.е.

$$H_{\text{общ}} = H_p + H_\phi = H_4 + H_{60} = H_{64} \text{ т.е. } 0,5 + 7,7 = 8,2 \text{ масс.\% H.}$$

В ходе выполнения процесса насыщения газообразным водородом фуллерита общее содержание водорода всегда соответствует сумме этих двух составляющих (табл. 2), после снятия давления и извлечения образца из реактора решеточный водород самопроизвольно десорбируется из решетки фуллерита при нормальных условиях. В фуллерите остается в основном только хемосорбированный водород. По этой причине на практике при исследовании систем

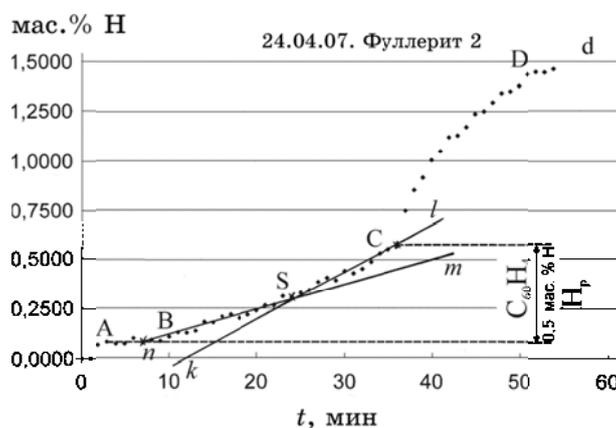


Рис. 11. Адсорбция H_2 и двухстадийная абсорбция водорода в ГЦК-решетке фуллерита. Стрелкой отмечено содержание решеточного водорода (H_p).

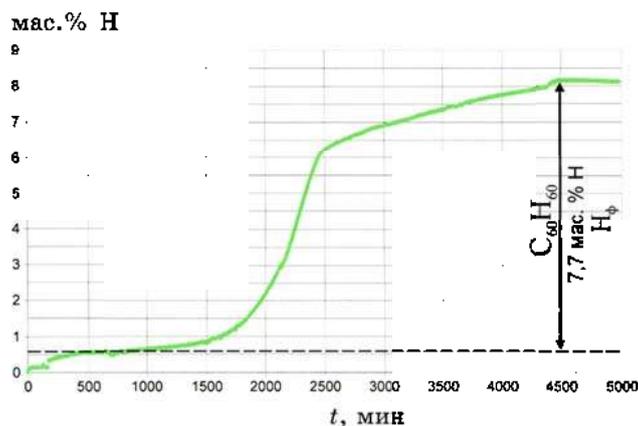


Рис. 12. Экспериментальная кривая взаимодействия газообразного водорода с фуллеритом. Стрелкой отмечена доля фуллерированного водорода ($H_{\text{ф}}$).

ТАБЛИЦА 2. Соотношение содержания решеточного и фуллерированного водорода в фуллерите в ходе процесса насыщения фуллерита водородом.

№ п/п	Общее содержание водорода ($H_{\text{общ.}}$)		Решеточный водород ($H_{\text{р}}$)		Фуллерированный водород ($H_{\text{ф}}$) в соединении $C_{60}H_x$	
	масс. % Н	атомы Н/ C_{60}	масс. % Н	атомы Н/ C_{60}	масс. % Н	x
1	1,346	10	0,519	4	0,826	6
2	2,158	16	0,519	4	1,639	12
3	2,958	22	0,519	4	2,439	18
4	3,745	28	0,519	4	3,225	24
5	5,281	40	0,519	4	4,761	36
6	6,769	52	0,519	4	6,250	48
7	8,211	64	0,519	4	7,692	60

фуллерит–водород желательно пользоваться данными табл. 2.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Экспериментально получены гидрофуллерены с различным содержанием водорода.
2. Определен оптимальный режим гидрирования C_{60} , приводящий к полному гидрированию фуллереновой молекулы C_{60} .
3. Оптимальными условиями выполнения процесса гидрирования фуллерита C_{60} является $P = 12$ МПа и $T = 425\text{--}455^\circ\text{C}$.
4. Экспериментально показано, что при взаимодействии молекулярного водорода с фуллеритом отсутствует индукционный период,

обусловленный диссоциативной адсорбцией молекулярного водорода.

5. Последовательность процессов образования гидрированной фуллереновой молекулы $C_{60}H_{60}$ в решетке фуллерита состоит из: растворения молекулярного водорода в октаэдрических порах ГЦК-решетки фуллерита, диссоциации молекул при переходе водорода в тетраэдрические пустоты, взаимодействии атомов водорода с молекулой фуллерена.

6. Показано, что гидрирование фуллереновой молекулы является энергорегулируемым процессом, в котором температура системы определяет количество атомов водорода на оболочке фуллереновой молекулы.

7. Процесс хемосорбции водорода молекулой C_{60} после достижения концентрации водорода, отвечающей $> C_{60}H_{48}$, лимитируется диффузионными процессами в фуллерите и процессами взаимодействия молекул фуллерена между собой.

8. Результаты, полученные при использовании разработанного метода спектрального анализа, показывают, что процесс второй стадии хемосорбции подчиняется модели сжимающейся оболочки.

9. Предложена модель взаимодействия H_2 с фуллеритом C_{60} .

10. Предложен механизм определения степени гидрирования молекулы C_{60} в решетке фуллерита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работы выполнены при поддержке IAEA (контракт № 15895/RO) и Комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. V. Schur, B. P. Tarasov, Y. M. Shul'ga, S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, and A. P. Pomytkin, *Carbon*, **41**: 1331 (2003).
2. C. Jin, R. Hettich, R. Compton, D. Joyce, J. Blencoe, and T. Burch, *J. Phys. Chem.*, **98**, No. 16: 4215 (1994).
3. A. S. Lobach, B. P. Tarasov, Yu. M. Shul'ga, A. A. Perov, A. N. Stepanov, *Izv. RAN. Ser. Khim.*, No. 1: 483 (1996) (in Russian).
4. K. Shigematsu, K. Abe, M. Mitani, and K. Tanaka, *Chem. Express*, **7**, No. 12: 37 (1992).
5. M. I. Attalla, A. M. Vassallo, B. N. Tattam, and J. V. Hanna, *J. Phys. Chem.*, **97**: 6329 (1993).
6. L. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, No. 24: 8634 (1990).
7. C. C. Henderson and P. A. Cahill, *Science*, **259**: 1885 (1993).

8. I. O. Bashkin, V. E. Antonov, A. I. Kolesnikov, E. G. Ponyatovsky, J. Mayers, S. F. Parker, J. Tomkinson, A. P. Moravsky, and Yu. M. Shul'ga, *Molecular Materials*, **13**, No. 1–4: 251 (2000).
9. M. Gerst, H.-D. Beckhaus, C. Ruchardt, E. E. B. Campbell, and R. Tellgmann, *Tetrahedron Lett.*, **34**: 7729 (1993).
10. A. D. M. Darwish, R. Taylor, and R. Loutfy, *Proc. of 197th Meeting of Electrochemical Society (Toronto: 2000)*, Abstract No. 693.
11. R. Nozu and O. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, No. 6: 1919 (1996).
12. B. P. Tarasov, V. N. Fokin, A. P. Moravsky, and Yu. M. Shul'ga, *Izv. RAN. Ser. Khim.*, No. 4: 679 (1997) (in Russian).
13. B. P. Tarasov, V. N. Fokin, A. P. Moravsky, Yu. M. Shul'ga, and V. A. Yartys', *J. Alloys and Comp.*, **25**: 253 (1997).
14. B. P. Tarasov, *Zhurn. Obshchei Khimii*, **68**: 1245 (1998) (in Russian).
15. B. P. Tarasov, V. N. Fokin, A. P. Moravsky, Yu. M. Shul'ga, V. A. Yartys', and D. V. Schur, *Promotion of Fullerene Hydride Synthesis by Intermetallic Compounds. Proc. of 12th World Hydrogen Energy Conference (Buenos Aires, Argentina: 1998)*, vol. **2**, p. 1221.
16. N. F. Goldshleger, B. P. Tarasov, Yu. M. Shul'ga, A. A. Perov, O. S. Roschupkina, and A. P. Moravsky, *Izv. RAN, Ser. Khim.*, No. 5: 999 (1999) (in Russian).
17. N. F. Goldshleger, B. P. Tarasov, Yu. M. Shul'ga, O. S. Roschupkina, A. A. Perov, and A. P. Moravsky (Eds. K. M. Kadish, P. V. Kamat, and D. Guldi) *Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Pennington, NJ: The Electrochemical Society: 1999), vol. **7**, 647.
18. З. А. Матыгина, Д. В. Щур, *Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2002).
19. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, No. 13: 3330 (2008).
20. И. О. Башкин, 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, *Письма в ЖЭТФ*, **79**, № 5: 280 (2004).
21. I. O. Bashkin, V. E. Antonov, A. V. Bazhenov, I. K. Bdikin, D. N. Borisenko, E. P. Krinichnaya, A. P. Moravsky, Yu. A. Ossipyan, E. G. Ponyatovsky, T. N. Fursova, A. I. Harkunov, and Yu. M. Shulga, *Proc. of 8th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (September 14–20, 2003, Sudak, Crimea, Ukraine)*, p. 796.
22. I. O. Bashkin, V. E. Antonov, A. V. Bazhenov, T. N. Fursova, R. V. Lukashev, M. K. Sakharov, Yu. M. Shulga, and V. A. Zavaritskaya, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (September 22–28, 2007, Sudak, Crimea, Ukraine)*, p. 686.
23. A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, K. A. Meleshevich, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, M. V. Lototsky, V. K. Pishuk, L. O. Teslenko, and V. V. Skorokhod, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Proc. of NATO ARW on HMSCCN (Sevastopol, 2005)* (Dordrecht, The Netherlands: Springer: 2007), p. 365.
24. Д. В. Щур, З. А. Матыгина, С. Ю. Загинайченко, *Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них* (Днепропетровск: Наука и образование: 2007).
25. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, and A. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1143 (2011).