

Влияние на сорбцию водорода обработки холодной плазмой углеродных наноструктур

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

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

О.Л. Резинкин, М.М. Резинкина

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, 61002, Украина*

Статья поступила в редакцию 26 февраля 2018 г., опубликована онлайн 27 июня 2018 г.

Методами рентгеновской дифракции и термопрограммированной десорбции исследовано влияние обработки импульсным высокочастотным разрядом в атмосфере водорода на структуру и сорбционные характеристики углеродного синтетического нанопористого сорбента СКН (сферический карбонит насыщенный). Показано, что обработка СКН импульсным газовым разрядом привела к хемосорбции 0,4 мас. % водорода, а также увеличила физическую сорбцию водорода в 1,7 раза. Предполагается, что увеличение сорбционной емкости обусловлено изменениями эквивалентных размеров пор, возникающими в результате химического взаимодействия атомов углерода СКН с ионизированным в процессе разряда водородом.

Методом рентгенівської дифракції та термопрограмованої десорбції досліджено вплив обробки імпульсним високочастотним розрядом в атмосфері водню на структуру та сорбційні характеристики вуглецевого синтетичного нанопористого сорбенту СКН (сферичний карбоніт насичений). Показано, що обробка СКН імпульсним газовим розрядом привела до хемосорбції 0,4 мас.% водню, а також збільшила фізичну сорбцію водню в 1,7 рази. Можна припустити, що збільшення сорбційної ємності обумовлено змінами еквівалентних розмірів пор, що виникають в результаті хімічної взаємодії атомів вуглецю СКН та іонізованим в процесі розряду воднем.

PACS: 61.43.Gt Порошки, пористые материалы;
52.77.-j Плазменные приложения;
88.30.R- Хранение водорода.

Ключевые слова: импульсный разряд, сорбционная емкость, хранение водорода, адсорбция.

Введение

Плазменная обработка поверхностей успешно применяется в течение многих лет для изменения структуры и химического состава приповерхностного слоя атомов с целью улучшения эксплуатационных характеристик и получения новых физических свойств материалов. Особую актуальность эта методика приобрела с появлением и широким распространением наноструктур, представляющих собой монослой или каркасную систему, плазменная обработка которой затрагивает весь объем объекта. Весьма перспективной такая обработка выглядит

применительно к материалам, которые образованы новыми аллотропными модификациями углерода — фуллеренами, нанотрубками и графеном.

В последнее время появился новый класс углеродных наноструктур — так называемые синтетические нанопористые угли СКН (сферический карбонит насыщенный), имеющие высокие удельные объем и поверхность сорбционных пор. Структура СКН представляет собой, в основном, чередующиеся упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец — гексагонов [1]. Эти материалы по своим сорбционным характеристикам не только не уступают таким известным

углеродным наноматериалам, как фуллерит, углеродные нанотрубки и графен, но по некоторым параметрам существенно их превосходят. Ввиду более простого технологического процесса получения, доступности исходного сырья и несравнимо меньшей стоимости такие сорбенты в ряде случаев могут успешно заменять дорогостоящие наноматериалы. Эти сорбенты имеют структуру, близкую к структуре оксида графена с высокой концентрацией щелевидных пор [2]. Особенности структуры СКН позволяют ожидать высокой эффективности таких углеродных сорбентов в качестве молекулярных фильтров для разделения газовых и жидких смесей, удаления радионуклеотидов и в других прикладных областях [3]. Плазменная обработка позволяет функционализировать составляющие сорбент графеновые плоскости, минуя стадию влажного химического взаимодействия с химически активными веществами. Это делает возможным использование полученных структур как в медицинских целях, для фильтрации крови и деинтоксикационных процедур, так и в качестве молекулярных сенсоров. Плазменная обработка ранее использовалась для полимерных поверхностей [4], а также для углеродных нанотрубок [5–7] и пиролитического углерода [8,9]. Эта обработка может быть применена для модификации мультислойного графена и трехмерных углеродных наноструктур. Она также считается приемлемой при обработке графена с целью удаления полимерного остатка [10], разделения слоев в многослойных образцах [11] и обработке границ углеродных плоскостей [12]. Такая плазменная обработка влияет на упорядочение sp^2 -гибридизованных атомов углерода и способствует присоединению к углеродному слою различных функциональных групп, существенно изменяя химический состав поверхности и ее электронную структуру. На сегодняшний момент практически отсутствует информация о влиянии плазменной обработки на сорбционные свойства углеродных наноструктур. В данной работе методом термопрограммированной десорбции были исследованы сорбционные характеристики нанопористого углерода СКН, предварительно обработанного в ионизированной среде импульсного высокочастотного (ВЧ) разряда в атмосфере водорода при пониженном давлении. Также сделаны оценки количества водорода, химически сорбированного образцами СКН в процессе обработки.

1. Методика исследований и подготовка образцов

Исследования сорбции-десорбции водорода исходным и модифицированным импульсным ВЧ разрядом в атмосфере водорода образцами сорбента СКН были выполнены в температурном интервале от 9 до 1173 К. Нами также исследована кинетика насыщения и последующей десорбции водорода из этих образцов.

Импульсный высокочастотный разряд представляет собой совокупность процессов, возникающих при про-

текании импульсного электрического тока через газовую среду. Обычно протекание тока становится возможным только после достаточной ионизации газа и образования плазмы. Высокочастотный разряд в отличие от тлеющего разряда при постоянном токе обладает рядом свойств и характеристик, обеспечивающих его успешное и широкое применение для плазмохимической обработки поверхности. Эти отличия связаны со специфическим механизмом отбора энергии электронами и ионами у ВЧ поля и характерным пространственным распределением параметров плазмы, которое существенным образом не только количественно, но и качественно может меняться с изменением параметров газового разряда [13]. Наблюдаются отличия структуры свечения и величин потенциалов зажигания и горения разрядов при ВЧ и при постоянном токе, у ВЧ разряда они много меньше, чем у тлеющего при постоянном токе. Разогрев плазмы при ВЧ разряде происходит преимущественно путем передачи энергии от ВЧ поля к заряженным частицам, главным образом к электронам, и от них другим частицам плазмы (атомам, молекулам, ионам). Выполненные нами предварительные эксперименты показали, что обработка образцов СКН в водороде разрядом при постоянном токе практически не влияет на сорбционные характеристики образца.

Обработка образца СКН импульсным ВЧ разрядом была проведена в атмосфере водорода при комнатной температуре и давлении $P \approx 2$ Торр. Электрическая емкость разрядного контура составляла 0,1 мФ, собственная частота разрядного контура $f \approx 1,1$ МГц, амплитудное значение напряжения — до 800 В, частота следования импульсов — 5 Гц, расстояние между электродами — около 2 мм. Образец находился непосредственно на высоковольтном электроде, имеющем специальную площадку (см. рис. 1(а)). Конфигурация электрического поля в ячейке была такова, что зона интенсивного газового разряда распространялась на столлик с образцом 1 (см. рис. 1(б)).

Суммарное время обработки образца составило 24 часа. Подвижность электронов и проводимость плазмы существенно зависят от соотношения частоты внешнего высокочастотного электрического поля f и эффективной частоты упругих столкновений электронов ν_0 с тяжелыми частицами — молекулами и ионами водорода. Для большинства типов газовых разрядов $\nu_0 \approx 10^9 P$, где P — давление в разрядной камере (Торр), т.е. в нашем случае $\nu_0 \approx 2$ ГГц, что на три порядка больше f . При давлении водорода в разрядной камере равном 2 Торр длина свободного пробега электрона λ приблизительно составляла 0,4 мм [13], что на несколько порядков меньше длины волны приложенного электромагнитного поля (около 100 м). Поэтому можно предположить, что в нашем случае передача энергии ВЧ поля электронам осуществлялась в промежутке между столкновениями электронов с тяжелыми частицами. В ВЧ поле с ам-

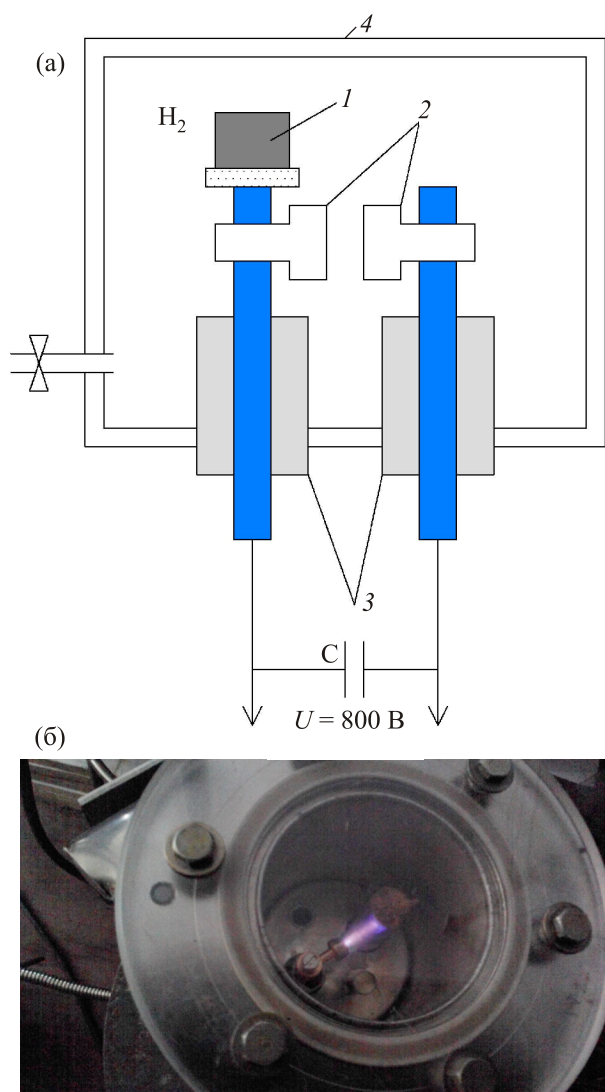


Рис. 1. Схема ячейки для модификации образца сорбента СКН импульсным газовым разрядом в атмосфере водорода: 1 — образец, 2 — электроды, 3 — изоляторы, 4 — герметичный корпус (а). Фотография ячейки с образцом в момент разряда (б).

плитудой напряженности $E_0 \approx 4 \cdot 10^5$ В/м энергия, приобретаемая электронами за промежуток времени между столкновениями с частицами газа, составляла 160 эВ, что вполне достаточно для ионизации молекулярного водорода (энергия ионизации молекулы и атома водорода составляет 4,22 и 13,6 эВ соответственно [14]), а также образования или разрыва С–Н связи (около 4,15 эВ [14]). Такой энергии, видимо, может быть достаточно для образования дефекта Стоуна–Уэйлса в углеродной плоскости (около 100 эВ), но недостаточно для образования вакансии (свыше 300 эВ) [15]. Таким образом, можно предположить, что примененный нами метод может обеспечивать функционализацию (гидрогенизацию) углеродных наноструктур практически без повреждения их структуры.

Исследования сорбционных характеристик исходного и модифицированного образцов нанопористого углерода СКН были выполнены при помощи лабораторного стенда, конструкция и принцип действия которого подробно описаны ранее [16,17]. Образцы синтетического сорбента СКН представляли собой гранулированный порошок со средним размером гранул около 0,4 мм, масса каждого образца около 100 мг. До начала сорбционных исследований образцы находились в той же газовой среде, в которой было проведено облучение. Перед началом исследований образцы кратковременно (не более 10 мин) извлекались из высоковольтной ячейки на воздух и помещались в ячейку стенда для исследования сорбционных характеристик. До начала исследований каждый из образцов с целью удаления возможных газовых примесей и влаги был вакуумирован в течение трех суток при комнатной температуре непосредственно в измерительной ячейке стенда.

2. Рентгеноструктурные исследования образцов СКН

Проведены рентгеноструктурные исследования при комнатной температуре трех типов образцов: гранулированные образцы СКН в исходном состоянии в виде шариков со средним диаметром 0,4 мм, образцы СКН, модифицированные в «холодной» плазме водорода, образцы, изготовленные из порошка, полученного при механическом измельчении (растирании) шариков СКН исходного состояния. Соответствующие этим трем типам состояний образцов СКН рентгеновские дифрактограммы приведены на рис. 2 и 3.

Полученные рентгеновские дифрактограммы (рис. 2 и 3) отличаются очень слабой интенсивностью как фонового, так и когерентного рассеяния. Обусловлено это, скорее всего, весьма малой плотностью образцов СКН.

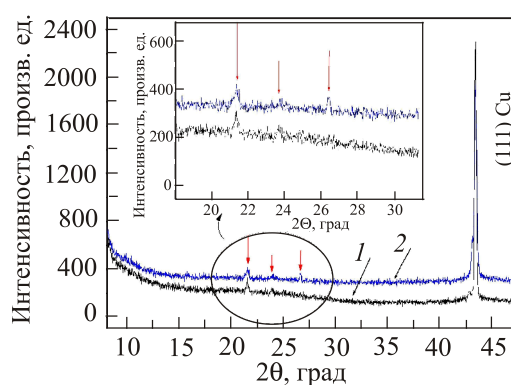


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Рентгеновские дифрактограммы исходного (1) и модифицированного в водородной плазме (2) образцов СКН. Вертикальными стрелками отмечены дифракционные пики кристаллических фаз. Наблюдаемая на углах $2\theta > 40^\circ$ интенсивная линия (111) принадлежит рассеянию на медной подложке. На вставке приведен в увеличенном масштабе участок сравниваемых дифрактограмм (1) и (2).

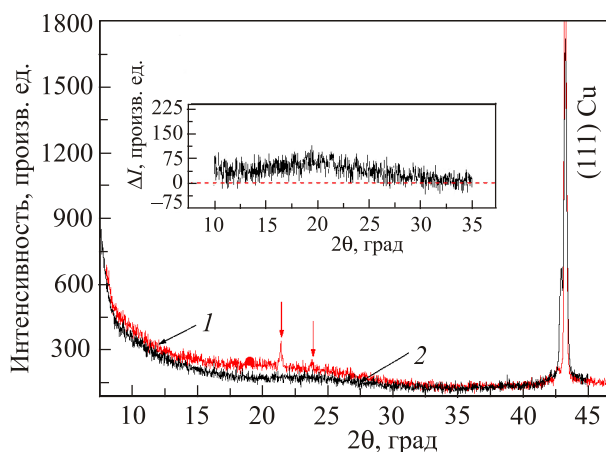


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Рентгеновские дифрактограммы исходного (1) и механически диспергированного (2) образцов СКН. На вставке приведена угловая зависимость разности фоновых интенсивностей рассеяния образцами (1) и (2) в области галло, наблюдаемого для исходного состояния.

Исходный образец СКН, как видно на рис. 2, является двухфазным и состоит из аморфной фазы, рассеяние от которой определяет фоновую интенсивность, и фазы с относительно высоким уровнем кристалличности. О последнем свидетельствует наличие на углах $2\theta = 21,4^\circ$ и $23,8^\circ$ слабых, но довольно узких ($< 0,3^\circ$) дифракционных пиков интенсивности. Наличие этих пиков может быть связано с дифракцией на графитовых кластерах, сформированных в процессе гранулирования.

Обработка образцов СКН водородной плазмой приводит в ряде случаев к формированию еще одной фазы высокой кристалличности. При этом на углах $2\theta = 26,5^\circ$ появляется максимум шириной $2\theta = 0,2^\circ$ (рис. 2). Надо отметить, что в районе этого отражения находятся дифракционные пики от структур углеродных наноматериалов — оксидов графена [18], одностенных и многостенных нанотрубок [19] и др. Как видно на рис. 2, обработка в водородной плазме оказывает также заметное влияние и на аморфную фазу СКН. В результате этого повышается и сглаживается интенсивность фонового рассеяния. В отличие от исходного состояния, дифрактограммы модифицированного СКН не содержат каких-либо особенностей изменения фона, и он практически постоянен в широком интервале углов дифракции. Кроме того, установлено, что в результате обработки СКН водородной плазмой происходит смещение когерентных дифракционных отражений в область больших углов на $0,03\text{--}0,04^\circ$. Последнее свидетельствует об изменении межплоскостных расстояний и увеличении плотности кристаллической фазы, очевидно, вследствие химического взаимодействия атомов ^1H с углеродом сорбента.

Как показали рентгеноструктурные исследования, механическое диспергирование образцов СКН приводит практически к полному исчезновению кристаллических

фаз и разрушению областей ближнего порядка (рис. 3). Об этом говорит исчезновение пиков на углах $2\theta = 21,4^\circ$ и $23,8^\circ$ (см. рис. 3), а также повышение гомогенизации микроструктуры образцов. В интервале $2\theta = 12\text{--}28^\circ$ происходит проседание диффузного фона и в дальнейшем слабое монотонное уменьшение его интенсивности с ростом углов рассеяния. В то же время для исходного СКН, кроме пиков когерентного рассеяния, характерно наличие на малых углах дифракции сильно размытого максимума (см. вставку рис. 3), свидетельствующего о наличии в СКН неупорядоченной фазы со слабо выраженными областями ближнего порядка.

Невыясненным остается вопрос столь радикального влияния механического диспергирования, приводящего к разрушению кристаллической фазы, на структуру СКН. Нам представляется наиболее вероятной следующая гипотеза. Исчезновение отражений от кристаллической фазы при диспергировании обусловлено не ее разрушением, а полным переходом остаточного графита в аморфную фазу СКН под действием механических напряжений.

Малое количество пиков когерентной дифракции и слабая интенсивность полученных дифрактограмм, определяемые природой материала СКН, не позволили, к сожалению, нам сделать количественные оценки и более конкретные заключения о влиянии плазменного протонирования и механического измельчения на структуру и свойства этого сорбента.

3. Влияние обработки СКН высокочастотным импульсным разрядом на низкотемпературную сорбцию водорода

Насыщение водородом исходного и предварительно обработанного высокочастотным импульсным разрядом образцов СКН выполнялось в процессе охлаждения от 77 К до минимальной температуры исследований (9 К). По мере сорбции водорода образцом в ячейку добавлялись дополнительные порции газообразного H_2 . В процессе насыщения давление водорода в измерительной ячейке поддерживалось в 2,5–3 раза ниже давления насыщенных паров H_2 при данной температуре. Такой режим насыщения образцов позволил избежать конденсации паров водорода на поверхности зерен порошка и стенках ячейки. Насыщение образцов прекращалось при температуре 9 К после достижения в ячейке равновесного давления $\sim 0,01$ Торр. При таких условиях насыщения химическое взаимодействие водорода с образцами практически исключалось, т.е. имела место только физическая сорбция водорода углеродными структурами, обусловленная силами Ван дер Ваальса. Десорбция водорода исследовалась в процессе ступенчатого нагрева образца и отбора выделившегося газа в калиброванный предварительно вакуумированный объем, давление в котором определялось при помощи двух емкостных датчиков давления

MKS-627, позволявших измерять давления от 10^{-3} до 1000 Торр с точностью 0,12% от измеряемого значения. Отбор газа из образца СКН при постоянной температуре длился до тех пор, пока давление водорода над образцом не уменьшалось до 10^{-2} Торр, после чего определялось суммарное количество десорбированного при данной температуре газа и выполнялся переход к следующему значению температуры. Сопоставление десорбционных диаграмм (см. рис. 4) трех образцов синтетического сорбента СКН (исходного (○), обработанного высокочастотным импульсным разрядом (▲) и облученного γ -квантами в среде водорода (●) [2]) показывает, что наиболее эффективным с точки зрения низкотемпературной физической сорбции водорода при равных условиях насыщения оказался обработанный импульсным разрядом сорбент СКН. Диаграмма на рис. 4 качественно соответствует распределению адсорбированных молекул водорода по энергии связи с сорбентом СКН.

На рис. 4 видно, что обработка образца СКН импульсным газовым разрядом существенно повлияла на высоту и положение максимумов десорбции водорода. Можно предположить, что такая обработка привела к частичной функционализации углеродных поверхностей СКН, т.е. ковалентному связыванию химически активного ионизированного в процессе импульсного разряда водорода с элементами углеродного каркаса образца. Модификация образца СКН импульсным газовым разрядом привела к возрастанию суммарной сорбционной емкости СКН (см. табл.1). Прежде всего, низкотемпературный ($T \approx 14$ К) пик на десорбционной диаграмме существенно возрос и заметно сместился в область более низких температур. Этот пик обусловлен десорбцией водорода с наименее энергетически выгодных участков поверхности СКН, т.е. пор большого диаметра, для которых влиянием противоположных стенок на физически сорбированные молекулы водорода можно практически пренебречь. Увеличение вклада таких пор в сорбционную емкость модифицированного образца, по всей видимости, объясняется двумя взаимозависимыми факторами. Первый из них связан с увеличением эквивалентного диаметра поры (либо расстояния между углеродными плоскостями), вызванным химическим присоединением атомарной примеси [20] (водорода) в процессе обработки СКН

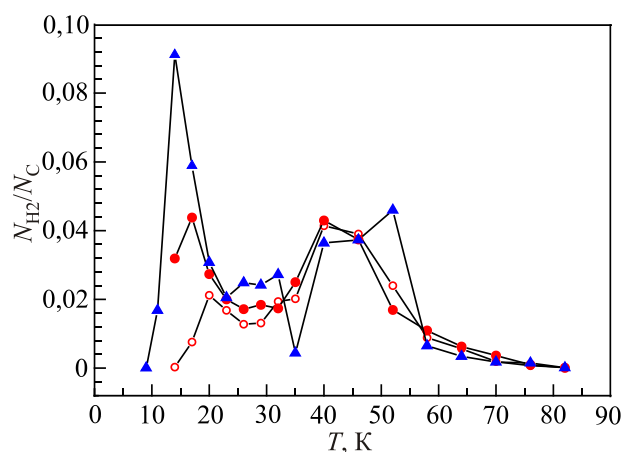


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости относительного количества водорода N_{H_2}/N_C (N_{H_2} — количество молекул водорода, N_C — количество атомов углерода в образце), десорбированного из образцов СКН ((○) — исходный, (▲) — обработанный высокочастотным импульсным разрядом в среде водорода, (●) — облученный γ -квантами в среде водорода [2]).

импульсным газовым разрядом. С другой стороны, такое увеличение или «раскрытие» поры может открыть доступ молекулам H_2 к ранее недоступным участкам сорбционной поверхности, что также увеличивает суммарную сорбционную емкость СКН.

Модификация образца СКН импульсным газовым разрядом привела также к смещению высокотемпературного ($T \approx 52$ К) десорбционного пика в область более высоких температур (см. рис. 4). Этот пик, по всей видимости, соответствует десорбции молекул водорода с участков поверхности пор, имеющих малый радиус кривизны (или из малых щелевых пор), на которых энергия связи молекул с сорбентом является большой. Присоединение атомов водорода ковалентными связями к стенкам таких пор могло изменять их эквивалентный размер, что увеличивало влияние противоположных стенок на физически сорбированные молекулы водорода и способствовало росту температуры высокотемпературного максимума.

Кинетика сорбции и десорбции водорода обработанным импульсным разрядом образцом СКН была исследована методом измерения временной зависимости давления газа над образцом в замкнутом объеме.

Таблица 1. Количество физически и химически сорбированного водорода в модифицированных и исходном образцах СКН

Образец	Физсорбция		Хемосорбция	
	N_{H_2}/N_C	Массовые концентрации %	N_H/N_C	Массовые концентрации %
СКН, обработанный импульсным разрядом в среде водорода	0,43	7,2	0,048	0,4
Исходный СКН [2]	0,261	4,3	0,003	0,025
Облученный γ -квантами в среде водорода СКН [2]	0,352	5,9	0,0228	0,19

Методика исследований и описание экспериментального оборудования подробно изложены в работах [16,17,21]. Экспериментальные временные зависимости изменения давления ΔP при сорбции (либо десорбции) примеси H_2 порошком СКН удовлетворительно описываются суммой двух экспоненциальных функций с различными параметрами экспонент (τ_1, τ_2) (рис. 5):

$$\Delta P = A (1 - \exp(-t/\tau_1)) + B (1 - \exp(-t/\tau_2)). \quad (1)$$

Значения параметров экспонент τ_1 и τ_2 , а также параметров A и B находились путем подгонки к экспериментальным данным. Можно предположить, что параметры экспонент τ_1 и τ_2 соответствуют характеристическим временам процессов заполнения молекулами водорода подсистем пор СКН, имеющих различный размер и пространственную конфигурацию. О том, что совокупность пор образца СКН можно условно разделить на две подсистемы, свидетельствует наличие двух пиков на десорбционной диаграмме (см. рис. 4). 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 эксперимента. На рис. 6 приведены температурные зависимости характеристических времен (τ_1 и τ_2) десорбции водорода из образца СКН, обработанного высокочастотным импульсным разрядом, а также исходного образца СКН.

Ввиду сложности геометрии внутренней структуры СКН определить размеры пор, соответствующие характеристическим временам τ_1 и τ_2 , не представлялось возможным.

При температуре, близкой к 10 К, для характеристических времен τ_1 и τ_2 в случае модифицированного высокочастотным импульсным разрядом СКН наблюдалось практически полное отсутствие температурной зависимости. Такое поведение $\tau_{1,2}(T)$ характерно в слу-

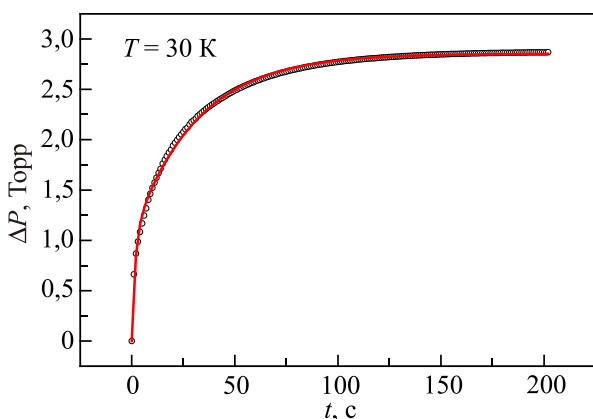


Рис. 5. Изменение давления в процессе десорбции водорода из образца СКН при температуре образца 30 К (○) и аппроксимация при помощи выражения (1) (сплошная линия).

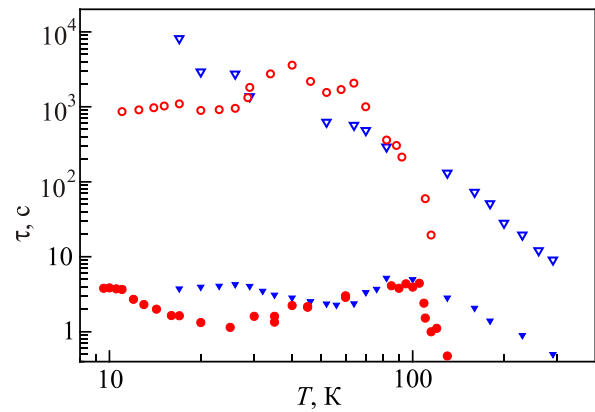


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Характеристические времена сорбции (десорбции) водорода: τ_1 (●), τ_2 (○) — обработанного высокочастотным импульсным разрядом СКН; τ_1 (▼), τ_2 (▽) — исходного СКН.

чае преобладания туннельного механизма диффузии над термоактивационным [16,22]. Необходимо отметить, что для углеродных наноматериалов, подобных СКН, приемлемыми моделями структуры являются системы пересекающихся углеродных нанотрубок либо пересекающихся графеновых плоскостей [23]. Туннельный механизм диффузии водорода в углеродных нанотрубках и оксиде графена наблюдался в работах [24–29].

Отметим, что обработка импульсным разрядом привела к небольшому уменьшению характеристических времен сорбции водорода в подсистемах как больших, так и меньших пор, по всей видимости, за счет изменения межплоскостного расстояния при химическом присоединении водорода к углеродным поверхностям щелевых пор СКН.

4. Определение количества водорода, химически сорбированного образцом СКН

Количество водорода, химически сорбированного образцом СКН в процессе обработки импульсным разрядом, было определено методом термопрограммированной десорбции в температурном интервале 293–1173 К. До начала исследований исходный и обработанный импульсным разрядом образцы СКН находились в среде водорода при комнатной температуре и давлении 1 атм в течение трех суток. Непосредственно перед началом исследований газообразный водород был удален из измерительной ячейки. В ходе исследований образец ступенчато нагревался с шагом 100 °С. Выделявшийся из образца газ при каждом значении температуры образца конденсировался на охлаждаемую жидким гелием поверхность. Температура образца поддерживалась постоянной до тех пор, пока давление в измерительной ячейке не снижалось до 10^{-3} Торр. После этого ячейка с образцом отсекалась краном от измерительной системы, и выполнялся качественный и количественный анализы

собранный конденсат. Диаграммы высокотемпературной десорбции водорода из образцов СКН (обработанного импульсным разрядом и исходного) представлены на рис. 7.

Из полученных данных видно, что заметная десорбция водорода из обработанного импульсным разрядом образца СКН наблюдалась при нагреве образца выше 300 °С, тогда как из исходного образца небольшие количества водорода выделяются только при температуре выше 600 °С. Необходимо отметить, что диаграмма десорбции для обработанного импульсным разрядом образца СКН имеет два максимума: при 600 и 800 °С. Это может быть объяснено различным характером химических связей хемосорбированного водорода. Кроме водорода, в десорбированном из образцов газе были обнаружены в небольших количествах метан, окись и двуокись углерода. Наличие таких газов может быть обусловлено термическим разложением образовавшихся при хемосорбции соединений, а также взаимодействием углерода образцов СКН с остатками воздуха и влаги, содержащихся в образце.

Сопоставление относительных количеств физически (N_{H_2}/N_C , где N_{H_2} — количество молекул водорода, N_C — количество атомов углерода в образце) и химически (N_H/N_C , где N_H — количество атомов водорода, N_C — количество атомов углерода в образце) сорбированного водорода, а также относительные массовые концентрации водорода в исследованных образцах приведены в табл. 1.

Отметим, что обработка импульсным разрядом образца СКН с точки зрения количества хемосорбированного водорода оказалась эффективнее, чем облучение гамма-квантами. Можно предположить, что причиной этого является различие физических механизмов в указанных методах обработки образцов. При облучении гамма-квантами основную роль в модификации образца играют комптоновские электроны и ионизированные

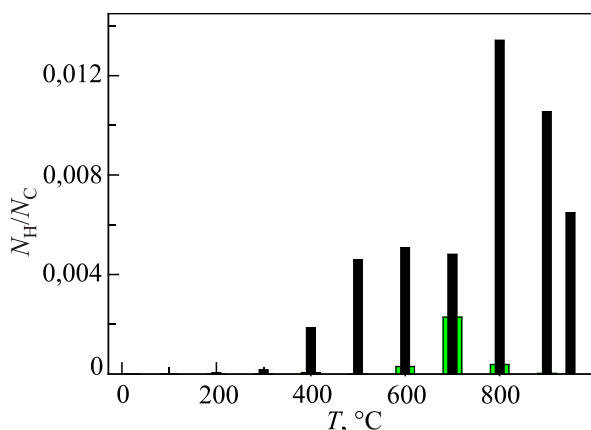


Рис. 7. Диаграммы высокотемпературной десорбции водорода из обработанного импульсным разрядом (заполненные столбцы) и исходного (полые столбцы) образцов СКН.

гамма-квантами атомы водорода [25]. И те, и другие, несмотря на значительную энергию (около 500 кэВ [25]), вероятнее всего, рассеиваются в приповерхностном слое гранул СКН, т.е. в первых 2–3-х атомарных слоях углерода [2]. При обработке импульсным высокочастотным разрядом, ввиду распределения потенциала электрического поля во всем объеме пор образца, можно предположить, что ионизация водорода возможна непосредственно в порах, в результате чего обработке подвергается весь доступный для сорбции объем образца.

Выводы

Обработка импульсным разрядом в атмосфере водорода существенно (в 1,7 раза) увеличила сорбционную емкость углеродного синтетического сорбента СКН по отношению к физически сорбируемому водороду. Можно предположить, что такое увеличение обусловлено изменениями эквивалентных размеров пор, возникающими в результате химического взаимодействия СКН с ионизированным в процессе разряда водородом. Показано, что обработка СКН импульсным разрядом привела к хемосорбции 0,4 масс.% водорода.

Авторы выражают глубокую признательность Национальной академии наук Украины за финансовую поддержку данной работы в рамках программы «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий», проект № 0115U001397, а также М.И. Багацкому за плодотворное обсуждение результатов работы.

1. В.Б. Фенелонов, *Пористый углерод*, ИК СО РАН, Новосибирск (1995).
2. А.В. Долбин, В.Г. Манжелей, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, М.В. Хлыстюк, В.П. Малецкий, В.Г. Николаев, Е.В. Кудряченко, И.Ю. Уварова, Н.А. Трипачко, В.Ю. Кода, *ФНТ* **41**, 373 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 287 (2015)].
3. V.V. Sarnatskaya, A.S. Sidorenko, D.A. Klymchuk, I.M. Khohulya, L.A. Yushko, V.N. Maslenniy, and V.G. Nikolaev, *Experimental Oncology* **35**, 83 (2013).
4. E.M. Liston, L. Martinu, and M.R. Wertheimer, *J. Adhes. Sci. Technol.* **7**(10), 1091 (1993).
5. A. Felten, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, G. Van Lier, and J.C. Charlier, *J. Appl. Phys.* **98**, 074308 (2005).
6. T. Xu, J. Yang, J. Liu, and Q. Fu, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 8945 (2007).
7. J.G. Jones, A.R. Waite, C. Muratore, and A.A. Voevodin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 995 (2008).
8. G.P. Keeley, N. McEvoy, S. Kumar, N. Peltekis, M. Mausser, and G.S. Duesberg, *Electrochem. Commun.* **12**, 1034 (2010).
9. N. McEvoy, N. Peltekis, S. Kumar, E. Rezvani, H. Nolan, and G.P. Keeley, *Carbon* **50**, 1216 (2012).
10. N. Peltekis, S. Kumar, N. McEvoy, K. Lee, A. Weidlich, and G.S. Duesberg, *Carbon* **50**, 395 (2012).

11. K.S. Hazra, J. Rafiee, M.A. Rafiee, A. Mathur, S.S. Roy, and J. McLauhlin, *Nanotechnology*, **22**, 025704 (2011).
12. L.M. Xie, L.Y. Jiao, and H.J. Dai, *J. Amer. Chem. Soc.* **132**, 14751 (2010).
13. Н.А. Капцов, *Явления в газах и вакууме*, Гос. изд-во технико-теоретической литературы, Москва (1950).
14. В.И. Веденеев, Л.В. Гурвич, В.Н. Кондрагьев, *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*, Изд-во АН СССР, Москва (1962).
15. S.S. Moliver, R.R. Zimagullov, and A.L. Semenov, *Tech. Phys. Lett.* **37**, 678 (2011).
16. 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).
17. 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)].
18. A.V. Dolbin, M.V. Khlistuck, 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)].
19. 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, В.Ю. Кода, *ФНТ* **44**, 439 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 334 (2018)].
20. A.V. Dolbin, M.V. Khlistyuck, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I. Maluenda, W.K. Maser, and A.M. Benito, *Appl. Surf. Sci.* **361**, 213 (2016).
21. 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)].
22. A.F. Andreev and I.M. Lifshitz, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **56**, 2057 (1969).
23. M. Konstantakou, A. Gotzias, M. Kainourgiakis, A.K. Stubos, and A. Theodore, *Appl. of Monte Carlo Method in Science and Engineering*, InTech (2011).
24. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, and 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)].
25. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, И.И. Ясковец, И.Ю. Уварова, Б.А. Данильченко, *ФНТ* **40**, 317 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 246 (2014)].
26. В.А. 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).
27. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, С.Н. Попов, Б.А. Данильченко, Н.А. Трипачко, *ФНТ* **37**, 744 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 589 (2011)].
28. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 1216 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 962 (2012)].
29. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, *ФНТ* **39**, 475 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 370 (2013)].

Effect of cold plasma treatment on the hydrogen sorption by carbon nanostructures

A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, R.M. Basnukaeva, M.V. Khlistyuck, A.I. Prokhvatilov, V.V. Meleshko, O.L. Rezinkin, and M.M. Rezinkina

By the methods of x-ray diffraction and thermogrammed desorption were investigated the effect of treatment with a pulsed discharge in the hydrogen environment on the of SCN (spherical carbonite saturated) sorption structure and characteristics of a carbon synthetic nanoporous sorbent SCN. It is shown that treatment with a pulsed gas discharge led to chemisorption of 0.4 wt. % of hydrogen, and also increased the sorption capacity of SCN during the physical sorption of hydrogen by a factor of 1.7. It can be assumed that the increase in the sorption capacity is due to changes in the equivalent pore size that result from the chemical interaction of the carbon atoms of the SCN with ionized during the discharge process hydrogen.

PACS: 61.43.Gt Powders, porous materials;
52.77.-j Plasma applications;
88.30.R- Hydrogen storage.

Keywords: pulsed discharge, sorption capacity, storage of hydrogen, adsorption.