

Низкотемпературная сорбция водорода пористым углеродным материалом, содержащим нанокластеры палладия

А. В. Долбин¹, В. И. Дубинко², Н. А. Винников¹, В. Б. Есельсон¹, В. Г. Гаврилко¹,
Р. М. Баснукаева¹, М. В. Хлыстюк¹, С. В. Чередниченко¹, В. О. Коцюбинский³,
В. М. Бойчук³, П. И. Колковский³

¹Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркина Національної академії наук України,
Харьков, 61103, Україна
E-mail: dolbin@ilt.kharkov.ua

²Національний научний центр «Харьківський фізико-технічний інститут», Харьков, 61108, Україна

³Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 76018, Україна

Статья поступила в редакцию 21 августа 2020 г., опубликована онлайн 22 июля 2020 г.

В температурном интервале 8–290 К исследована сорбция изотопов водорода композитным наноструктурным углеродным материалом, содержащим кластеры палладия со средним размером 3–5 нм. Исследования показали, что суммарное количество сорбированного водорода сильно зависит от методики изготовления композита и составляет 2–4,5 % массы образца. В кинетике сорбции и десорбции водорода композитом выделены два процесса с характеристическими временами, различающимися более чем на порядок. Относительно быстрый процесс, предположительно, соответствовал заполнению молекулами водорода полостей углеродной матрицы, более длительный — диффузии водорода в кристаллическую решетку нанокластеров палладия. В температурных зависимостях коэффициентов диффузии водорода и дейтерия в композитных образцах выделены две температурных области. Выше 60 К значения энергии активации диффузии в содержащем нанокластеры палладия образце более чем в два раза превышали значения, полученные для исходной углеродной матрицы. Ниже 60 К коэффициенты диффузии дейтерия в исходной углеродной матрице слабо зависели от температуры, тогда как в случае диффузии водорода и дейтерия в нанокластеры палладия изменение характера температурной зависимости наблюдалось при более низкой температуре (~30 К), причем ниже этой температуры энергия активации уменьшилась примерно на порядок.

Ключевые слова: низкотемпературная сорбция изотопов водорода, нанокластеры палладия, кинетика сорбции, коэффициенты диффузии.

1. Введение

Палладий является одним из наиболее эффективных катализаторов, используемых в органическом синтезе и водородной энергетике; по количеству технологических применений палладий превышает все другие металлы платиновой группы. Учитывая высокую стоимость палладия, целесообразно максимально уменьшить его количество, например, за счет увеличения активной поверхности путем создания композитного материала, содержащего наноразмерные кластеры палладия. Изучение взаимодействия водорода с нано-

материалами, твердыми телами и пористыми структурами является достаточно сложной задачей, которая привлекает особое внимание, поскольку использование водорода в качестве топлива становится все более актуальным. Производство водорода каталитическими методами, хранение водорода в твердых телах и сжигание его в топливных элементах [1] — это лишь некоторые важные технологии, в которых используется палладий. Для всех этих применений весьма важным является взаимодействие водорода с поверхностью адсорбента. Эффективное использование водорода для

решения энергетической проблемы требует глубокого понимания всех основных процессов, связанных с производством, хранением, очисткой и использованием водорода. С этой точки зрения палладий является очень привлекательным материалом, поскольку на его поверхности водород может легко диссоциировать и диффундировать в кристаллическую решетку. Однако так называемое «отравление» поверхности палладия содержащимися в водороде примесями может серьезно снизить уровень поглощения водорода [1].

Поверхностные явления, связанные с образованием гидридов переходных металлов MeH_x (дейтериды MeD_y), довольно слабо изучены, несмотря на их важность [2]. Было показано [3–9], что взаимодействие H_2 (D_2) с тонкими пленками некоторых переходных металлов приводит к образованию гидридов (дейтеридов) при давлениях около 10^{-6} – 10^{-2} Торр даже при низких температурах (78 К) [2]. В таких условиях палладий [10, 11] способен поглощать большое количество водорода, как это было впервые сообщено Грэмом [12], и может быть перспективной средой для хранения водорода [13]. Гидриды палладия привлекают большое внимание также ввиду их необыкновенных структурных, термодинамических и механических свойств [14].

Накопление водорода в пористых материалах обусловлено взаимодействием молекулярного водорода с поверхностью пор. Такое взаимодействие определяет стабильность адсорбированных молекул водорода и, исходя из этого, оптимальную температуру хранения. Однако силы, вовлеченные в этот процесс, являются по сути дисперсионным взаимодействием с низкой энтальпией [15]. Слабое физическое взаимодействие между молекулами водорода и сорбента обуславливает низкие температуры сорбции. Криосорбция водорода в пористых материалах может стать перспективной технологией для его хранения [16]. Недавно был предложен новый подход для увеличения способности углеродных материалов к накоплению водорода, который основан на объединении сорбционных свойств пористого углерода и поглощающей способности металлических или интерметаллических наночастиц [17]. Наблюдалось улучшение способности к накоплению водорода в композиционных материалах, которые состоят из наночастиц металла или оксида металла, внедренных в пористую углеродную матрицу или нанотрубки [16]. Такое увеличение поглощения водорода было объяснено эффектом перекрытия (spillover). Эффект перекрытия в случае водорода известен в катализе больше четырех десятилетий, хотя до сих пор недостаточно изучен. Он определяется как диссоциативная хемосорбция водорода на наночастицах металла или оксида металла с последующей миграцией атомов водорода на соседние поверхности реципиента путем вторичного распространения и поверхностной диффузии [18]. Например, сообщалось, что адсорбционная способность

относительно водорода при 298 К и 100 кПа в случае нанесения палладиевого катализатора на активированный уголь или одностенные углеродные нанотрубки (SWNT) увеличивается в 2,9 раза для активированного угля и в 1,6 раза для SWNT по сравнению с такими же чистыми материалами [18]. Однако результаты все еще являются противоречивыми [19]. Присутствие кислородных групп на кварцевых или углеродных носителях может существенно влиять на эффективность сорбции водорода [20, 21]. В этих работах были построены изотермы адсорбции водорода при 77 и 273 К при различных давлениях. При низкой температуре (до 77 К) поглощение водорода в основном связано с физическим поглощением в микропористом объеме углеродной матрицы, и влияние металла наблюдается слабо. При комнатной температуре на образование гидрида PdH_x практически не влияет химический состав поверхности углеродной матрицы. Соотношение H/Pd в основном контролируется размером частиц Pd. В работах [20, 21] наблюдались два эффекта, связанных с различными механизмами сорбции водорода. Во-первых, уменьшение размера наночастиц Pd приводит к увеличению емкости накопления H_2 . Во-вторых, наличие кислородосодержащих поверхностных групп вблизи металлических наночастиц способствует переносу атомов водорода на поверхность углерода. Таким образом, размер наночастиц Pd слабо влияет на накопительную способность H_2 для углеродных материалов, полученных с помощью методов термической обработки естественных органических веществ, имеющих высокую плотность поверхностных кислородосодержащих функциональных групп. С другой стороны, сорбция водорода сильно зависит от степени дисперсности катализатора для углеродных материалов, полученных химическим осаждением из паровой фазы, имеющих низкую концентрацию кислородосодержащих групп [18].

2. Методы и объекты исследований

Фазовый состав и кристаллическая микроструктура синтезированных материалов исследовались с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 (фокусировка рентгеновских лучей по Бреггу–Брентано излучения медного анода, $\lambda = 0,154178$ нм с использованием Ni-фильтра). Усредненный размер областей когерентного рассеяния кристаллических фаз рассчитывался с использованием уравнения Шеррера. Изотермы низкотемпературной (77 К) адсорбции–десорбции азота были получены с помощью измерителя пористости (Quantachrome Autosorb Nova 2200e). Предварительная дегазация образцов выполнялась при температуре 120° С в течение 12 ч. Величина удельной площади поверхности (SBET, m^2/g) рассчитывалась при помощи многоточечного метода BET. Распределение пор по размерам было получено с использованием метода DFT [22]. Электронно-

микроскопические изображения и элементный состав образцов исследовались с помощью микроскопа VEGA 3 TESCAN с энергодисперсионной приставкой.

Углеродная матрица, которая затем использовалась для синтеза кластеров палладия (далее исходные углеродные матрицы обозначаются как С1 и С2), была получена путем карбонизации и химической активации из растительного сырья — сухих семян абрикоса (размер фракции около 0,25–1 мм) [23]. Исходное сырье было карбонизировано в реакторе высокого давления, полученный материал измельчали до размера фракции около 200–250 мкм и смешивали с гидроксидом калия. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч, сушили до постоянного веса при 90 °С и отжигали в атмосфере аргона при 900 °С (скорость нагрева 10 °С/мин) в течение 20 мин. Для обеспечения гидрофильности использовалось легирование углеродной матрицы азотом. С этой целью полученные порошки смешивали с HNO_3 в качестве источника азота при непрерывном перемешивании при 50 °С в потоке N_2 . Синтезированные материалы промывали до нейтрального рН и сушили при 90 °С до постоянного веса. Среднее содержание азота в образцах составляло до 1,5–2,0 масс. %. Основным различием между процедурами синтеза образцов С1 и С2 являлось различное отношение $m(\text{KOH})/m(\text{C})$ на стадии активации. С2 имел более низкую плотность ($0,51 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) по сравнению с С1 ($0,65 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), что соответствует более высокой пористости. Такая методика синтеза была использована для получения всех образцов.

Нанокластеры палладия в активированной в вакууме при 250 °С углеродной матрице были созданы путем ее насыщения азеотропным раствором тетрахлорпалладиевой кислоты (H_2PdCl_4) и ацетона (1:2). Тетрахлорпалладиевая кислота была приготовлена растворением PdCl_2 в растворе HCl . Процедура восстановления палладия была выполнена путем термообработки подготовленных образцов в потоке смеси водорода и аргона при температуре 100 или 300 °С в течение 4 часов. Содержание палладия в образцах составляло 14–15 масс. %.

Для удаления поверхностного молекулярного хлора проводилось вакуумирование образца Pd:Carbon-100 (допированный палладием углерод после восстановления при 100 °С) в течение шести суток непосредственно в измерительной ячейке; полученный материал обозначался как Pd:Carbon-100+. С целью удаления остатков влаги ячейка периодически промывалась чистым газообразным азотом. Для насыщения образцов был использован нормальный водород с чистотой 99,98 % (примеси: $\text{O}_2 \leq 0,01 \%$ и $\text{N}_2 \leq 0,01 \%$). Исследования были выполнены в температурном интервале 8–290 К при помощи оборудования, подробно описанного ранее [24–26]. Наименьшая температура исследований была обусловлена минимальным давлением насыщенных паров водорода, доступным для измерений: при 7 К равновесное давление паров водорода

составляет $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Торр. Насыщение водородом было начато при температуре 110 К и давлении 10 Торр. В процессе насыщения и последующего охлаждения образца давление газообразного водорода в измерительной системе поддерживалось не менее чем в 2,5–3 раза меньшим равновесного давления насыщенных паров H_2 при данной температуре. По мере сорбции водорода образцом в ячейку добавлялись дополнительные порции газа. Такой режим насыщения образца позволил избежать конденсации паров водорода и образования пленки на поверхности исследуемого образца и стенках ячейки. Подача газообразного H_2 прекращалась при достижении в ячейке равновесного давления 10^{-2} Торр. Затем ячейка герметизировалась и регистрировалось изменение давления в процессе десорбции водорода из образца при ступенчатом нагревании. Газообразный водород, выделяющийся в результате нагревания, отбирался в вакуумированный калиброванный объем, давление в котором измерялось при помощи двух емкостных датчиков давления MKS-627, позволявших измерять давления от 10^{-4} до 1000 Торр. Погрешность измерения давления составляла не более 0,12% от измеряемого значения. Отбор газа из образцов длился до тех пор, пока давление газа над образцом не уменьшалось до 10^{-2} Торр, после чего выполнялся переход к следующему значению температуры.

3. Результаты и обсуждение

На дифрактограмме исходной углеродной матрицы С2 наблюдалось широкое гало в области углов $2\theta = 10\text{--}30^\circ$, типичное для аморфных углеродных материалов (рис. 1). На дифрактограмме для материала Pd:Carbon-100 дополнительно наблюдалось увеличение интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей в области углов $2\theta = 30\text{--}50^\circ$, что соответствует положению рефлексов (111) и (200) металлического палладия. Значительное увеличение ширины и перекрытие рефлексов возможно в случае, если размер металлических частиц не превышает 2 нм. Увеличение температуры восстановления до 300 °С инициировало рост кластеров и уменьшение ширины рефлексов. Операция деконволюции с применением функций Лоренца [рис. 1(б), (в)] позволила рассчитать полную ширину на половине высоты рефлексов (111) и (200) и определить наиболее вероятные значения размеров кластеров палладия для образцов Pd:Carbon-100 и Pd:Carbon-300 — 1,7 нм и 4,7 нм соответственно (предполагалось, что кластеры имеют форму, близкую к сферической).

Особенностью образца Pd:Carbon-100 можно считать наличие минимум двух различных по размерам частиц фракций. Наличие незначительного (не более 10 %) количества частиц в составе фракции с размерами около 8 нм можно считать следствием агломерации кластеров палладия.

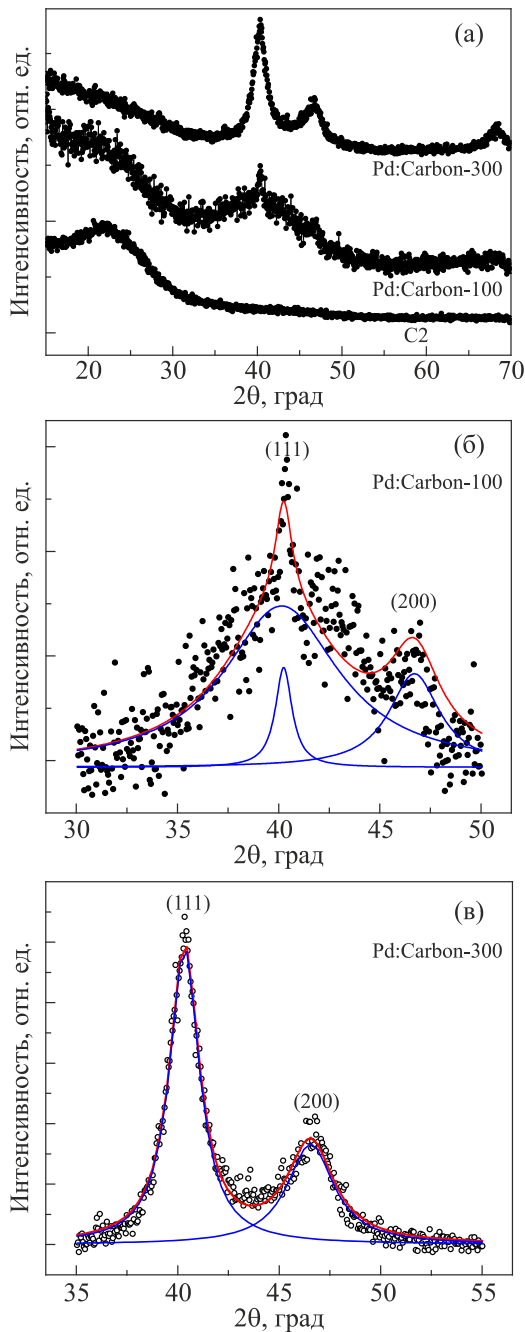


Рис. 1. Дифрактограммы исходной углеродной матрицы C2 и композитов «нанокластеры палладия–углеродная матрица» (а), разделение рефлексов (111) и (200) для образцов Pd:Carbon-100 (б) и Pd:Carbon-300 (в).

Рентгенодифрактометрические данные находятся в согласии с результатами низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы сорбции–десорбции как для исходной матрицы, так и для образца с кластерами палладия характерны для физической адсорбции в микропористых системах при условии мономолекулярной адсорбции [рис. 2(а)]. Присутствие слабой петли гистерезиса соответствует IV типу в соответствии с классификацией IUPAC, что является следствием по-

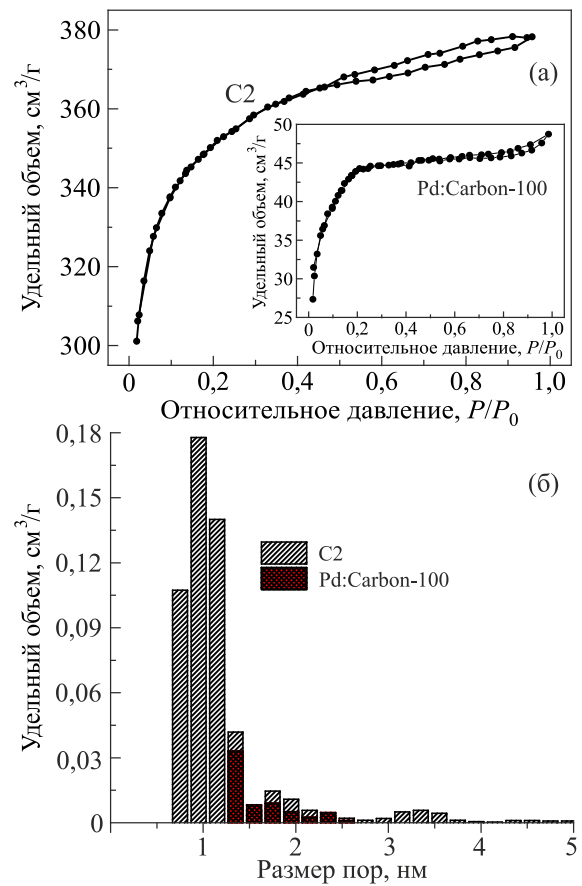


Рис. 2. Изотермы сорбции–десорбции азота при 77 К (а) и распределение пор по размерам для исходной углеродной матрицы C2 и композита «нанокластеры палладия–углеродная матрица» (б).

лимолекулярной конденсации в мезопорах. Значения удельной площади поверхности для исходной углеродной матрицы C2 и материала Pd:Carbon-100 составили 1313 и 163 м²/г соответственно.

Обращает внимание отсутствие в материале Pd:Carbon-100 свободных микропор с размерами меньшими 1,3 нм, доминирующими для исходной матрицы. Можно предположить, что для композита Pd:Carbon-100 микропоры заполнены металлическими кластерами. В то же время присутствуют кластеры с относительно большими размерами, локализованные на внутренней поверхности мезо- и макропор углеродной матрицы. Мезопоры для образца Pd:Carbon-100 непосредственно наблюдались методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3). Энергодисперсионный анализ показал равномерное распределение палладия по объему углеродной матрицы (рис. 4). Другим важным результатом является наличие в углеродной матрице сорбированного хлора, присутствие которого обусловлено как условиями синтеза, так и значительным сорбционным потенциалом микропористого углерода по отношению к молекулярному хлору.

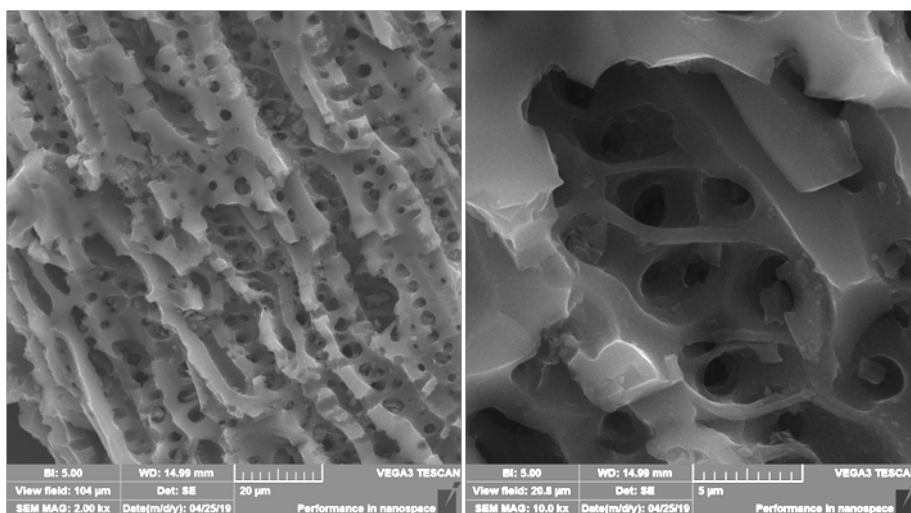


Рис. 3. Морфология образца Pd:Carbon-100.

При помощи изложенной в разд. 2 методики были исследованы сорбционные характеристики образцов углеродной матрицы, содержащих нанокластеры палладия, по отношению к изотопам водорода. Температурные зависимости количества водорода (далее в тексте в молях H_2 на один грамм массы образца), десорбированного из образца Pd:Carbon-100, представлены на рис. 5 (●). Кон-

троль десорбции выполнялся в температурном интервале 8–290 К, однако практически весь сорбированный образцом водород был десорбирован из образцов при нагреве до 80 К. Обращает внимание наличие нескольких пиков температурной зависимости количества десорбированного из образца водорода. Такие пики обычно наблюдаются в случае веществ с несколькими характерными

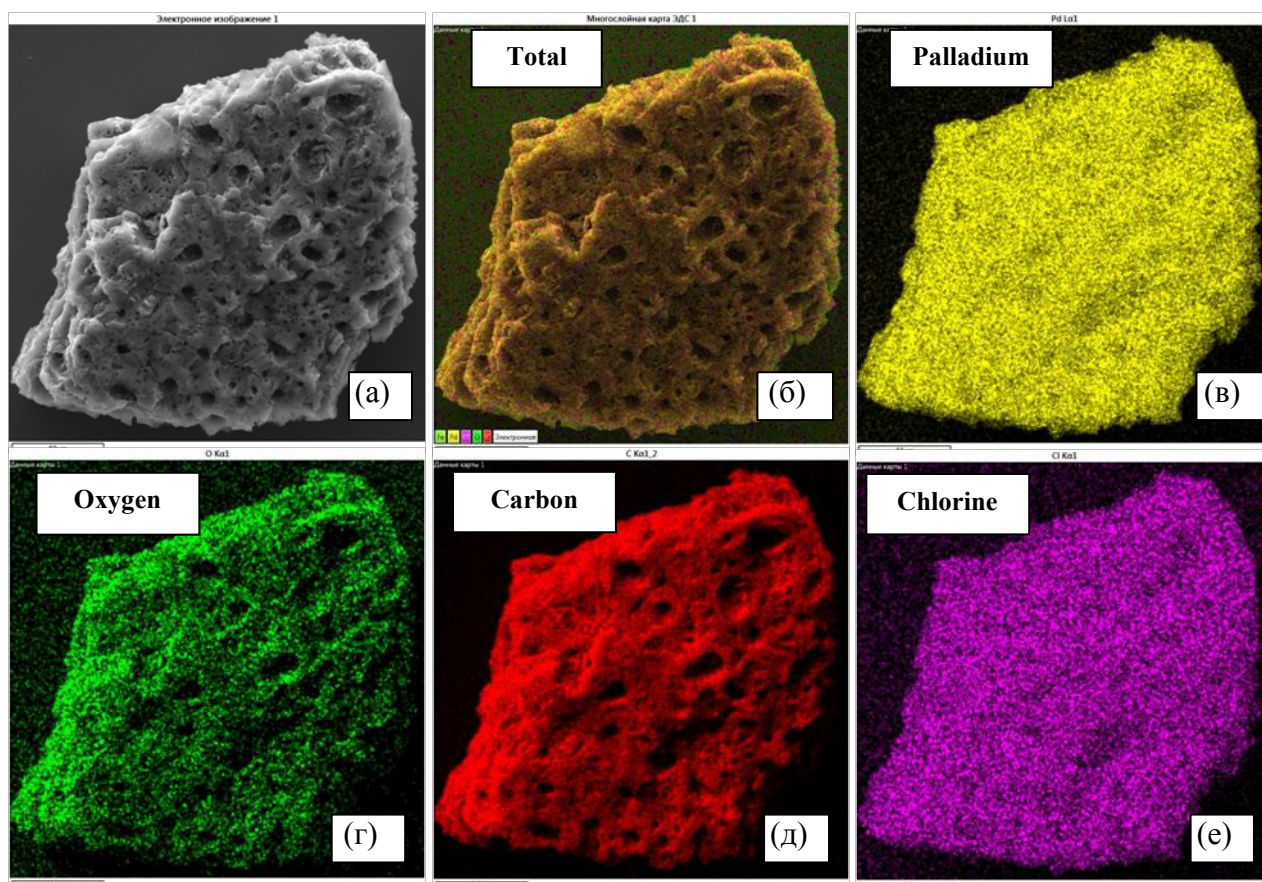


Рис. 4. Морфология (а) и полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изображения распределения элементов в объеме образца Pd:Carbon-100: итоговое (б); Pd (в); кислород (г); углерод (д); хлор (е).

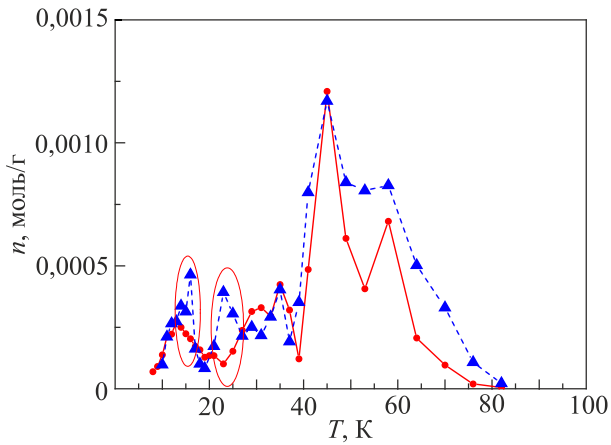


Рис. 5. Температурные зависимости количества водорода (●) и дейтерия (▲), десорбированных из образца пористого углерода, содержащего нанокластеры палладия (Pd:Carbon-100). Соединяющие точки линии проведены для удобства восприятия диаграмм. Обозначены низкотемпературные особенности.

размерами пор (например, в случае жгутов нанотрубок [26]). При повышении температуры образца и превышении энергией тепловых колебаний активационной энергии примеси в порах (в каналах жгутов трубок) происходит активная десорбция примеси. Также такие пики могут быть связаны с фазовыми переходами и другими процессами изменения структуры образца [26, 27].

После динамической откачки в течение 3-х суток при комнатной температуре образец Pd:Carbon-100 был насыщен дейтерием (содержащим не более 0,002 % примесей) по той же методике, как и в случае водорода. Температурные зависимости количества дейтерия, десорбированного из образца в соответствии с описанной выше методикой, представлены на рис. 5 (▲). Низкотемпературные аномалии десорбции дейтерия, обозначенные на рис. 5, могут быть обусловлены особенностями взаимодействия дейтерия с кластерами палладия [28, 29], а также со структурой углеродной матрицы образца.

В соответствии с описанной выше методикой были проведены исследования сорбции и последующей десорбции дейтерия исходной углеродной матрицей C1, результаты показаны на рис. 6 (○).

Сорбционная емкость исходной углеродной матрицы оказалась значительно выше по сравнению с образцами, содержащими нанокластеры палладия. Возможно, это обусловлено частичным перекрытием пор углеродной матрицы в процессе химической обработки при создании нанокластеров палладия. Для образца Pd:Carbon-100+ со сниженным содержанием хлора сорбционная емкость возросла по сравнению с образцом Pd:Carbon-100, но не достигла величины, определенной для исходной углеродной матрицы (рис. 6, табл. 1).

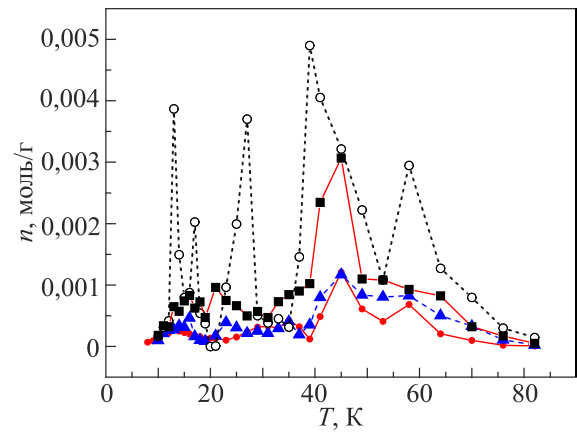


Рис. 6. Температурные зависимости количества водорода (●) и дейтерия (▲), десорбированного из образца Pd:Carbon-100, дейтерия, десорбированного из очищенного от хлора образца (Pd:Carbon-100+) (■) и из образца исходной углеродной матрицы (C1) (○).

Выполнены исследования кинетики сорбции и десорбции изотопов водорода образцом исходной углеродной матрицы (C1) и образцами, содержащими нанокластеры палладия (Pd:Carbon-100 и Pd:Carbon-100+). Исследования проводились в соответствии с методикой, подробно описанной ранее [24, 25]. Экспериментальные временные зависимости изменения давления ΔP при сорбции (либо десорбции) H_2 и D_2 образцами, содержащими нанокластеры палладия, удовлетворительно описывались суммой двух экспоненциальных функций с различными параметрами экспоненты (τ_1, τ_2) (рис. 7):

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

Таблица 1. Энергии активации диффузии водорода и дейтерия для различных образцов в температурном интервале 80–150 К

Образец	Энергии активации диффузии*				Суммарное количество сорбированного водорода, масс. %	
	E_{a1}, K		E_{a2}, K			
	H_2	D_2	H_2	D_2	H_2	D_2
Pd:Carbon-100	223,2	251,5	560	334,5	1,68	2,08
Pd:Carbon-100+	235	267,5	593	368,6	4,05	4,56
Углеродная матрица C1	–	69,2	–	146,5	–	8,55

Примечание: * E_{a1} и E_{a2} соответствуют процессам диффузии с различными характеристическими временами.

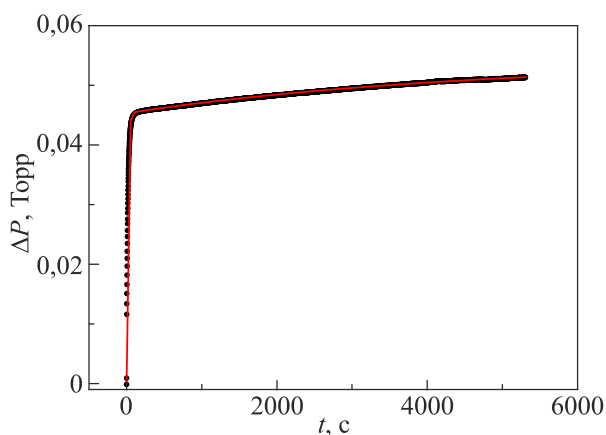


Рис. 7. Характерная зависимость изменения давления дейтерия в процессе десорбции из образца Pd:Carbon-100 при температуре $T = 12$ К.

где τ_1 и τ_2 — характеристические времена сорбции водорода с различных участков поверхности образца; A и B — подгоночные коэффициенты.

При одинаковых температурных условиях характеристические времена процессов сорбции и десорбции

для одного и того же образца совпадали в пределах погрешности эксперимента. Значения параметров экспонент τ_1 и τ_2 , а также параметров A и B находились подгонкой к экспериментальным данным. Можно предположить, что параметры экспонент τ_1 и τ_2 соответствуют характеристическим временам процессов относительно быстрого заполнения молекулами изотопов водорода полостей углеродной матрицы (τ_1) и гораздо более длительному процессу диффузии водорода в кристаллическую решетку нанокластеров палладия (τ_2), рис. 8.

Данное предположение подтверждается тем, что параметр τ_2 для углеродной матрицы С1 на несколько порядков меньше, чем для образцов, содержащих нанокластеры палладия (рис. 9).

В случае исходной углеродной матрицы параметр τ_2 , по всей видимости, соответствует заполнению водородом подсистемы более мелких пор. Заполнение образцов нанокластерами палладия и, частично, атомами хлора приводит к блокированию этой подсистемы, в результате чего ее вклад в кинетику насыщения образцов Pd:Carbon-100 и Pd:Carbon-100+ выявить не

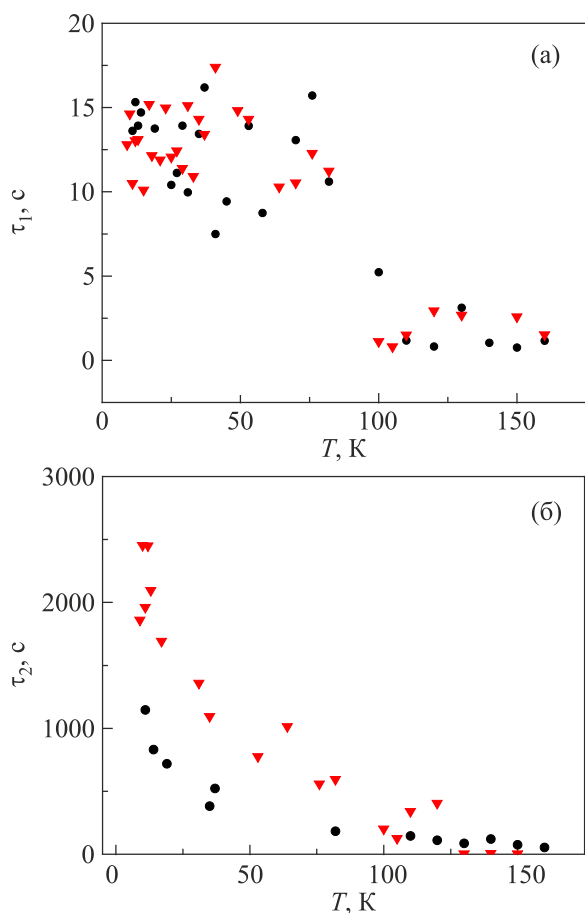


Рис. 8. Температурные зависимости характеристических времен десорбции водорода (\blacktriangledown) и дейтерия (\bullet) из образца Pd:Carbon-100: с участков поверхности углеродной матрицы (а); из нанокластеров палладия (б).

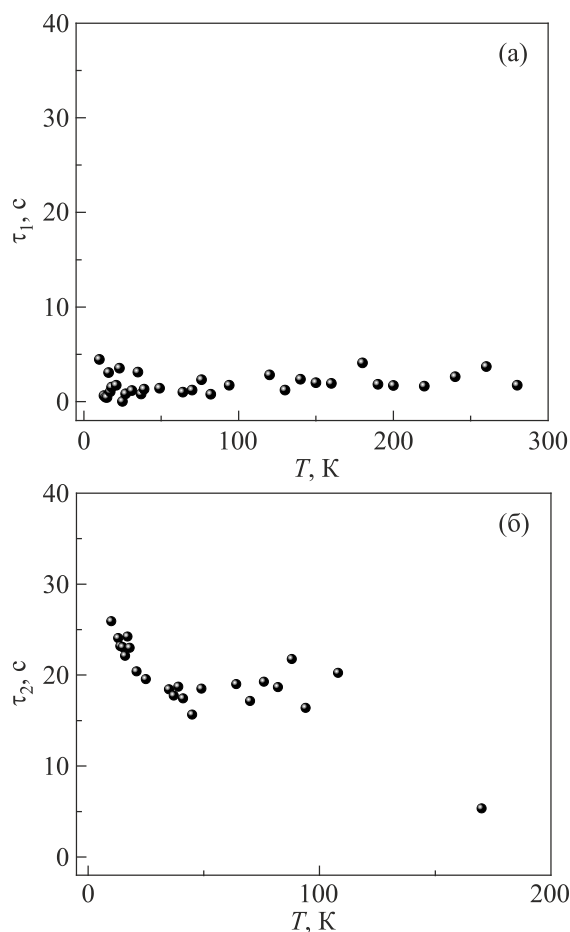


Рис. 9. Температурные зависимости характеристических времен десорбции дейтерия из исходной углеродной матрицы: из подсистемы больших пор (а), из подсистемы малых пор (б).

удается. Необходимо отметить, что параметры τ_2 при десорбции из образца Pd:Carbon-100 водорода оказались существенно больше, чем в случае десорбции дейтерия при одинаковых температурах образца. По всей видимости, это объясняется особенностями взаимодействия изотопов водорода с кристаллической решеткой палладия.

На основании характеристических времен τ была выполнена оценка коэффициентов диффузии водорода в образцы углеродной матрицы и нанокластеры палладия:

$$D \approx \frac{\bar{\ell}^2}{6 \cdot \tau}, \quad (2)$$

где $\bar{\ell}$ — среднее значение размера зерна углеродной матрицы (~10 мкм) либо нанокластеров палладия (2 нм); τ — характеристическое время диффузии. Заполнение зерен порошка углеродной матрицы и нанокластеров палладия молекулами водорода соответствует объемному случаю диффузии. Ввиду этого находящийся в знаменателе формулы (2) коэффициент пропорциональности для близкой к двумерному случаю диффузии считался приблизительно равным 6. Коэффициент диффузии может быть записан в виде

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где D_0 — энтропийный фактор, зависящий от частоты соударений молекул матрицы и примеси; k_B — постоянная Больцмана. Для определения энергии активации (E_a) диффузии изотопов водорода в образцах температурная зависимость коэффициентов диффузии построена в координатах $\ln(D)-1/T$ (см. рис. 10). Энергия активации определялась из выражения (3) линейным приближением экспериментальных данных для термоактивационного участка.

Из приведенных на рис. 10 зависимостей $D(T^{-1})$ видно, что для коэффициентов диффузии водорода и дейтерия в Pd:Carbon-100 можно выделить две температурных области, в которых зависимости имеют различный характер. Ниже 60 К коэффициенты диффузии водорода и дейтерия (D_1) в образце Pd:Carbon-100 слабо зависят от температуры. Слабая температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода и его изотопов при низкой температуре наблюдалось ранее и для других углеродных наноструктур: фуллерита, углеродных нанотрубок, графена и активированных углей СКН (сферический карбонил насыщенный) [24, 25, 30–33]. В случае

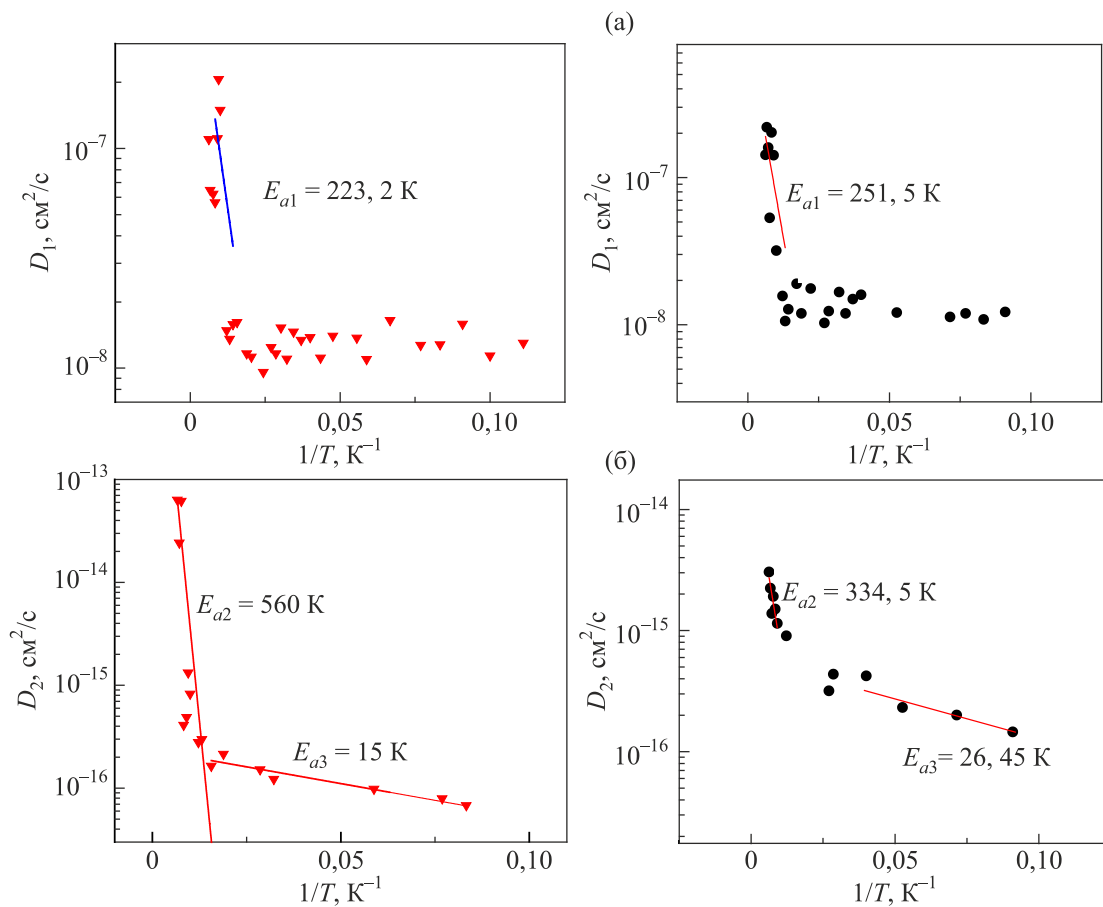


Рис. 10. Зависимости коэффициентов диффузии D от $1/T$ для водорода (\blacktriangledown) и дейтерия (\bullet) в образце Pd:Carbon-100: для углеродной матрицы (а), для нанокластеров палладия в углеродной матрице (б).

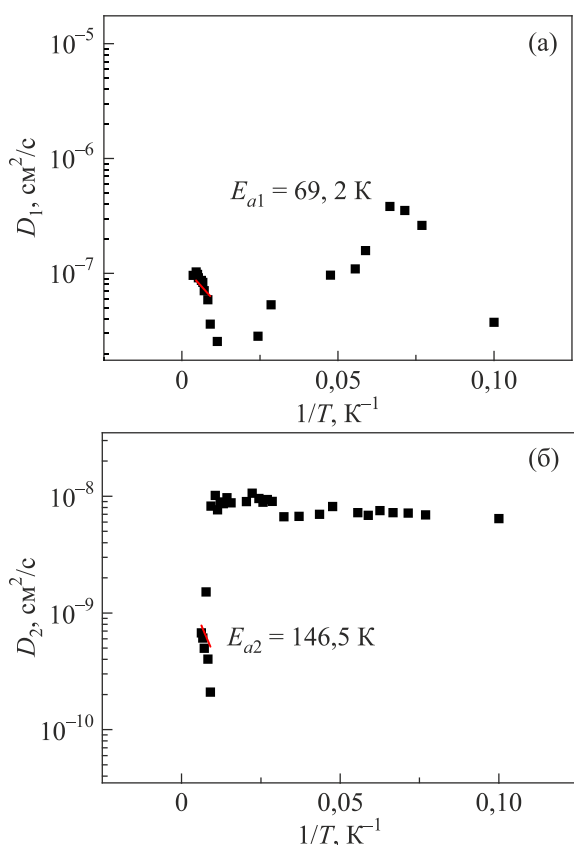


Рис. 11. Зависимости коэффициентов диффузии от $1/T$ для дейтерия в образце исходной углеродной матрицы С1: для подсистемы больших пор (а), для подсистемы малых пор (б).

коэффициентов диффузии водорода и дейтерия в нанокластерах палладия (D_2) изменение характера температурной зависимости наблюдалось при более низкой температуре ($\sim 30 \text{ K}$), причем уменьшался угол ее наклона к оси абсцисс, т. е. энергия активации E_{a3} уменьшилась примерно на порядок.

Аналогичным образом были получены энергии активации диффузии водорода и дейтерия в освобожденном от хлора образце Pd:Carbon-100+, которые оказались несколько выше, чем для образца Pd:Carbon-100 (табл. 1). Следует отметить, что значения энергии активации, полученные для образца С1 для термоактивных участков зависимостей D от $1/T$ (см. рис. 11), существенно меньше, чем значения, полученные в случае образца Pd:Carbon-100 для нанокластеров палладия ($E_{a2} = 334,5 \text{ K}$), и близки к значениям, полученным для углеродной матрицы ($E_{a1} = 251,5 \text{ K}$), см. табл. 1.

4. Заключение

В температурном интервале 8–290 К исследована сорбция изотопов водорода наноструктурным углеродно-палладиевым материалом со средним размером частиц палладия 2 нм. Исследования показали, что суммарное количество сорбированного образцом водорода

сильно зависит от методики изготовления образца и составляет 2–4,5 % массы образца.

В результате исследований кинетики сорбции и десорбции изотопов водорода образцами, содержащими нанокластеры палладия, обнаружено, что временные зависимости изменения давления при сорбции (либо десорбции) H_2 и D_2 удовлетворительно описываются суммой двух экспоненциальных функций с параметрами экспонент, отличающимися более чем на порядок. Такой характер зависимостей, по всей видимости, соответствует относительно быстрому заполнению молекулами изотопов водорода полостей углеродной матрицы и гораздо более длительному процессу диффузии водорода в кристаллическую решетку нанокластеров палладия. В температурных зависимостях коэффициентов диффузии водорода и дейтерия в исследованных образцах можно выделить две температурных области, в которых зависимости имеют различный характер. Выше 60 К значения энергии активации диффузии для образца, содержащего нанокластеры палладия, более чем в два раза превышали значения, полученные для исходной углеродной матрицы. Ниже 60 К коэффициенты диффузии дейтерия в исходной углеродной матрице слабо зависели от температуры (что говорит о квантовой природе диффузии), тогда как в случае диффузии водорода и дейтерия в нанокластерах палладия изменение характера температурной зависимости наблюдалось при более низкой температуре ($\sim 30 \text{ K}$), причем ниже этой температуры энергия активации уменьшилась примерно на порядок.

Авторы выражают признательность Национальной академии наук Украины за частичную финансовую поддержку исследований в рамках программы: «6541230: Фундаментальные научные исследования по важнейшим проблемам развития научно-технического, социально-экономического, общественно-политического, человеческого потенциала», проект № 0120U101002.

1. A. Winkler, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1114 (2009).
2. E. Nowicka, Z. Wolfram, W. Lisowski, and R. Dus, *Fizika A* **4**, 301 (1995).
3. R. Du's, *Surf. Sci.* **42**, 324 (1974).
4. R. Du's, E. Nowicka, and Z. Wolfram, *Surf. Sci.* **1**, 216 (1989).
5. E. Nowicka, Z. Wolfram, and R. Du's, *Surf. Sci.* **247**, 248 (1991).
6. E. Nowicka, Z. Wolfram, and R. Du's, *Surf. Sci.* **45**, 13 (1990).
7. R. Du's, *Surf. Sci.* **52**, 440 (1975).
8. R. Du's, E. Nowicka, and Z. Wolfram, *Surf. Sci.* **269**, 545 (1992).
9. E. Nowicka, Z. Wolfram, and R. Du's, *Surf. Sci.* **65**, 90 (1993).
10. *Hydrogen in Metals I. Basic Properties, Topics in Applied Physics*, G. Alefeld and J. Völkl (eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1978), Vol. 28.

11. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Metals Park, Ohio: American Society for Metals (1986).
12. T. Graham, *Proc. R. Soc.* **17**, 212 (1969).
13. A. Züttel, *Mater. Today* **6**, 24 (2003).
14. F. Calvo and A. Carré, *Nanotechnology* **17**, 185 (2006).
15. J. Weitkamp, M. Fritz, and S. Ernst, *Int. J. Hydrogen Energ.* **20**, 967 (1995).
16. N. Texier-Mandoki, J. Dentzer, and T. Piquero, *Carbon* **42**, 2744 (2004).
17. R. Campesi, F. Cuevas, and R. Gadiou, *Carbon* **28**, 1516 (2008).
18. Ph. Dibandjo, C. Zlotea, and R. Gadiou, *Int. J. Hydrogen Energ.* **38**, 952 (2013).
19. R. Campesi, F. Cuevas, M. Latroche, and M. Hirscher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 104 (2010).
20. D. J. Suh, T. J. Park, and S. K. Ihm, *Carbon* **48**, 2920 (1993).
21. L. F. Wang, F. H. Yang, R. T. Yang, and M. A. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 1990 (2009).
22. C. M. Lastoskie, N. Quirke, and K. E. Gubbins, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **104**, 745 (1997).
23. A. I. Kachmar, V. M. Boichuk, I. M. Budzulyak, V. O. Kotsyubynsky, B. I. Rachiy, and R. P. Lisovskiy, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* **27**, 669 (2019).
24. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillko, V. G. Manzhelii, N. A. Vinnikov, and S. N. Popov, *JETP Lett.* **93**, 577 (2011).
25. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillko, V. G. Manzhelii, N. A. Vinnikov, and S. N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 1352 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1091 (2010)].
26. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillko, 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)].
27. М. И. Багацкий, В. В. Сумароков, М. С. Барабашко, *ФНТ* **42**, 128 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 94 (2016)].
28. F. Scaramuzzi, *J. Alloys Compd.* **385**, 19 (2004).
29. E. Nowicka, Z. Wolfram, W. Lisowski, and R. Dus, *Fizika A* **4**, 301 (1995).
30. А. В. Долбин, Н. А. Винников, В. Б. Есельсон, В. Г. Гаврилко, Р. М. Баснукаева, М. В. Хлыстюк, А. И. Прохвятилов, В. В. Мелешко, О. Л. Резинкин, М. М. Резинкина, С. В. Чередниченко, and Л. Керіньскі, *ФНТ* **46**, 355 (2020) [*Low Temp. Phys.* **46**, 293 (2020)].
31. A. V. Dolbin, M. V. Khlistyuck, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillko, N. A. Vinnikov, R. M. Basnukaeva, I. Maluenda, W. K. Maser, and A. M. Benito, *Appl. Surf. Sci.* **361**, 213 (2016).
32. В. А. Даніленко, І. І. Ясковець, І. Ю. Уварова, А. В. Долбин, В. В. Есельсон, Р. М. Баснукаева, and Н. А. Винников, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 173109 (2014).
33. А. В. Долбин, В. Г. Манжельий, 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)].

Низькотемпературна сорбція водню пористим вуглецевим матеріалом, що містить нанокластери палладію

О. В. Долбин, В. І. Дубінко, М. А. Вінніков,
В. Б. Есельсон, В. Г. Гаврилко, Р. М. Баснукаева,
М. В. Хлыстюк, С. В. Чередниченко,
В. О. Коцюбинський, В. М. Бойчук,
П. І. Колковський

У температурному інтервалі 8–290 К досліджено сорбцію ізоотопів водню композитним наноструктурним вуглецевим матеріалом, що містить кластери палладію із середнім розміром 3–5 нм. Дослідження показали, що сумарна кількість сорбованого водню сильно залежить від методики виготовлення композиту і становить 2–4,5% маси зразка. У кінетиці сорбції та десорбції водню композитом виділено два процеси з характерним часом, які відрізняються більш ніж на порядок. Відносно швидкий процес, вірогідно, відповідав заповненню молекулами водню порожнин вуглецевої матриці, більш тривалий процес — дифузії водню в кристалічну решітку нанокластерів палладію. У температурних залежностях коефіцієнтів дифузії водню і дейтерію в композитних зразках спостерігалися дві температурні області: вище 60 К значення енергії активації дифузії в зразку, що містив нанокластери палладію, більш ніж у два рази перевищували значення, які були отримані для чистої вуглецевої матриці. Нижче 60 К коефіцієнти дифузії дейтерію в чистій вуглецевій матриці слабо залежать від температури, тоді як у разі дифузії водню і дейтерію в нанокластери палладію зміна характеру температурної залежності спостерігалася за нижчої температури (~ 30 К), причому нижче цієї температури енергія активації зменшилася приблизно на порядок.

Ключові слова: низькотемпературна сорбція ізоотопів водню, нанокластери палладію, кінетика сорбції, коефіцієнти дифузії.

Low-temperature sorption of hydrogen by porous carbon material containing palladium nanoclusters

A. V. Dolbin, V. I. Dubinko, N. A. Vinnikov,
V. B. Yeselson, V. G. Gavrillko, R. M. Basnukaeva,
M. V. Khlystyuk, S. V. Cherednichenko,
V. O. Kotsyubinsky, V. M. Boychuk,
and P. I. Kolkovsky

Sorption of hydrogen isotopes of composite nanostructured carbon material containing palladium clusters with an average size of 3–5 nm was studied in the temperature range of 8–290 K. It was shown that the total sorbed hydrogen highly depends on the method of producing the composite and accounts for 2–4.5 % of the mass of the sample. It was allocated two processes with characteristic times differing more than an order of magnitude in

the kinetics of hydrogen sorption and desorption by a composite. The relatively fast process seems to be consistent filling hydrogen molecules in the cavities of the carbon matrix, and longer process — hydrogen diffusion into the crystal lattice of palladium nanoclusters. There were two temperature zones in the samples in temperature dependences of the diffusion coefficients of deuterium in composite: above 60 K, the activation energy diffusion in a sample containing palladium nanoclusters was more than two times higher values obtained for a pure carbon matrix. Below 60K diffusion coefficient of deuterium in a pure

carbon matrix had practically no temperature dependences, while in the case of deuterium diffusion into palladium nanoclusters, the change the nature of the temperature dependence was observed at a lower temperature (~ 30 K), and below this temperature, the activation energy decreased about an order of magnitude.

Keywords: low-temperature sorption of hydrogen isotopes, nanoclusters of paladium, sorption kinetics, diffusion coefficients.