

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АТОМНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР

Нечаев Ю.С., Филиппова В.П.

Институт металловедения и физики металлов им. Г. В. Курдюмова Государственного научного центра РФ ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина, <http://www.thermet.net/imfm.htm>

105005 Москва, Российская Федерация

Поступила в редакцию – 14.09.2015

Представлены результаты изучения методами термодинамического анализа ряда наиболее цитируемых экспериментальных и теоретических данных – характеристик термостабильности гидрированных мембранных и эпитаксиальных графенов, а также атомных механизмов процессов их гидрирования и дегидрирования. Показано несоответствие некоторых теоретических данных для графана с результатами термодинамической «поверки». Рассмотрены лимитирующие стадии и атомные механизмы процессов хемосорбции атомарного водорода мембранными и эпитаксиальными графенами (в связи с проблемой эффективного и безопасного хранения водорода в экоавтомобилях с топливными элементами).

*Ключевые слова:* графеновые незакрепленные мембраны, графаны, эпитаксиальные графены, гидрирование и дегидрирование, атомные механизмы, характеристики термостабильности, проблема хранения водорода в экоавтомобилях с топливными элементами

УДК 541.67:541.142

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (145)
  2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ (146)
  3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРИДОВ ГРАФЕНА (146)
    - 3.1. Об энергетических характеристиках теоретических графанов (146)
    - 3.2. Сопоставление термостабильности теоретического [3] и экспериментального [2] графанов (147)
  4. ОБРАБОТКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ [12-20] ПО СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЭПИТАКСИАЛЬНЫМ ГРАФЕНОМ (147)
  5. ДИСКУССИЯ (148)
  6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (151)
- ЛИТЕРАТУРА (151)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Как отмечено в многочисленных статьях 2007-2014 г.г. различных авторов, например, [1-5], гидрирование графеновых слоистых систем, как прототип ковалентной химической функционализации и эффективный инструмент воздействия на электронную структуру графена,

имеет фундаментальную и прикладную значимость.

Это имеет отношение к проблеме атомных механизмов и характеристик термостабильности гидрированных графеновых слоистых систем [1-9], связанной с весьма актуальной проблемой эффективного и безопасного хранения водорода в экоавтомобилях с топливными элементами [6-9].

Последней проблемой занимались и занимаются многие ученые в различных странах, в т.ч. и в России, в рамках государственных и частных больших грантов (проектов), на протяжении последних 25 лет. Но эта проблема все еще не решена (в плане эффективности и безопасности).

Настоящая работа посвящена проблеме раскрытия атомных механизмов и определения характеристик термостабильности гидрированных графеновых слоистых систем, в связи с актуальной проблемой разработки фундаментальных основ нанотехнологии эффективного и безопасного хранения водорода в углеродных наноматериалах. Особое внимание уделено формулированию и рассмотрению

некоторых «открытых» фундаментальных вопросов.

В настоящей работе, представляющей дальнейшее развитие и модифицирование результатов предыдущих аналитических работ [6-9], используются ссылки на иллюстрации (рис. 1-25) в работе [8], опубликованной в «открытом» журнале, к которой имеется свободный доступ в Интернете (на сайте этого журнала).

## 2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

В настоящем аналитическом исследовании используется термодинамический анализ [6-9] большого массива экспериментальных и теоретических литературных данных, в т.ч. метод круговых процессов, метод химических потенциалов, таблицы стандартных термодинамических констант и свойств веществ, формальная кинетика.

Аналитические результаты [6-9], полученные посредством термодинамического анализа соответствующих данных, имеют характер «опосредованного» эксперимента, позволяющего получать новое знание. Применимость такого знания не ограничена рамками какого-либо заранее заданного атомного механизма или модели процесса, как это имеет место во многих теоретических подходах. Вместе с тем такое знание способствует раскрытию реального механизма процесса.

Метод термодинамического анализа был успешно применен в различных областях физического материаловедения (работы 1990-2014 г.г., цитируемые на сайте [www.scopus.com/scopesprx.elsevier.com/results](http://www.scopus.com/scopesprx.elsevier.com/results) (Scopus – Results: AU-ID(“Nechaev, Yu.S.”7005536791))).

## 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРИДОВ ГРАФЕНА

В Таблице 1 представлены результаты анализа, сопоставления и интерпретации теоретических, экспериментальных и полуэмпирических данных из работ [1-11] (Рис. 1-4 в [8]). Определены

Таблица 1  
Теоретические, экспериментальные и аналитические значения характеристик процессов (из работ [1-11]).

Материал	Величина/Количество				
	$\Delta H_{(C-H)}$ (эВ)	$\Delta H_{(bind)}$ (эВ)	$\Delta H_{(C-C)}$ (эВ)	$\Delta H_{(des)}$ (эВ)	$K_{0(des)}$ ( $e^{\pm}$ )
Графен [1]	(2.5±0.1)ан.	6.56	(2.7)ан.	(2.5)ан.	
Графен [4]	1.50	5.03	(2.35)ан.	(1.5)ан.	
Графен [3]	2.46±0.17			2.46±0.17	(2.1±0.5)10 <sup>17</sup>
Графен [3]ан.	2.46±0.17			2.46±0.17	2.0·10 <sup>15</sup>
Графеновая мембрана [2]ан.	2.5 ± 0.1 2.6 ± 0.1			2.5 ± 0.1 2.6 ± 0.1	7·10 <sup>12</sup> 5·10 <sup>13</sup>
Графен эпигтаксильный [2]ан.	1.84 1.94			1.84 1.94	7·10 <sup>12</sup> 5·10 <sup>13</sup>
Графен эпигтаксильный, TDS пик #1 [2]ан.				0.6±0.3	2·10 <sup>7</sup>
Графен эпигтаксильный, TDS пик #2 [2]ан.				0.6±0.3	1·10 <sup>8</sup>
Графен эпигтаксильный, TDS пик #3 [2]ан.				0.23±0.	2.4
Графен [4]		7.40	(4.9)ан.		
Графен [6-8]	2.6	9.95	4.9	2.6	
Графит [6-8]		7.41±0.05	4.94±0.03		
Алмаз [6-8]		7.38±0.04	3.69±0.02		
Гидрофулерен C <sub>60</sub> H <sub>36</sub> [10]	2.64 ± 0.01				
Гидрированные углеродные нанотрубки (C <sub>2</sub> H) [11]	2.5 ± 0.2				

термодинамические характеристики гидридов графена, включая энергию их образования из графена и атомарного газообразного водорода, энергию разрыва C-H  $sp^3$ -связей ( $\Delta H_{(C-H)}$ ), энергию образования гидридов графена из атомарного газообразного углерода и атомарного газообразного водорода ( $\Delta H_{(bind)}$ ), энергию разрыва C-C  $sp^3$ -связей ( $\Delta H_{(C-C)}$ ), а также энергию активации ( $\Delta H_{(des)}$ ) и предэкспоненциальный фактор константы скорости ( $K_{0(des)}$ ) десорбции водорода.

### 3.1. ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ГРАФЕНОВ [1, 4]

В работе [1], была предсказана стабильность алмазоподобного графана CH (рис. 1 в [8]) на основе вычислений «из первых принципов» двух его энергетических характеристик: 1)  $\Delta H_{bind. (graphane[1])} = 6.56$  эВ; 2)  $\Delta H_{f298(graphane[1])}^0 = -0.15$  эВ – стандартная энергия образования графана из графита и молекулярного газообразного водорода.

При помощи термодинамического метода круговых процессов, используя только одну

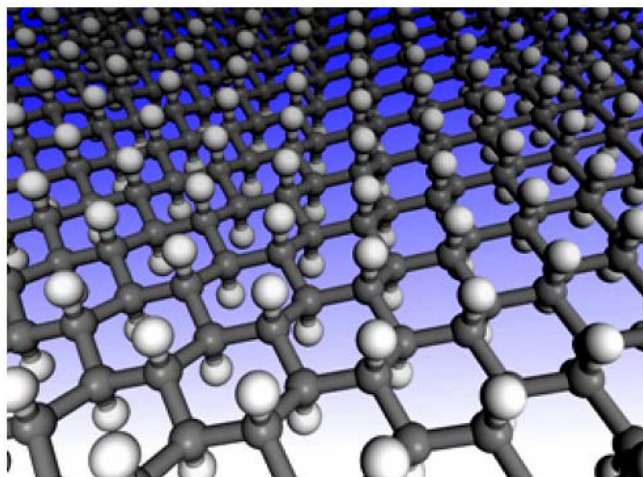


Рис. 1 из [8]. Структура теоретического графана в конфигурации кресла. Атомы углерода приведены серым цветом, атомы водорода – белым цветом. На рисунке показана алмазоподобная искаженная гексагональная сетка с углеродом в  $sp^3$ -гибридизации [1].

теоретическую характеристику  $\Delta H_{(C-C)graphane[1]}^{f298}$  можно определить  $\Delta H_{(C-H)graphane[1]} = 2.5$  эВ и  $\Delta H_{(C-C)graphane[1]} = 4.9$  эВ. Последняя величина ( $\Delta H_{(C-C)graphane[1]}$ ) близка к значениям аналогичной характеристики для графена ( $\Delta H_{(C-C)graphene[4]} = 4.93$  эВ) и графита ( $\Delta H_{(C-C)graphite[6-8]} = 4.94$  эВ). С другой стороны, используя величины  $\Delta H_{bind.(graphane[1])}$  и  $\Delta H_{(C-H)graphane[1]}$ , при помощи термодинамического метода круговых процессов можно получить совершенно другое значение характеристики  $\Delta H_{(C-C)graphane[1]} = 2.7$  эВ, значительно отличающееся от величины  $\Delta H_{(C-C)graphane[1]} = 4.9$  эВ, а также от величины аналогичной характеристики для алмаза  $\Delta H_{(C-C)diamond[6-8]} = 3.7$  эВ.

Очевидно, что это «открытый» вопрос о несоответствии теоретической величины  $\Delta H_{bind.(graphane[1])}$  результатам термодинамической «поверки».

В работе [4] изучали хемосорбцию водорода в графене методом атомного моделирования с использованием Бреннеровского (Brenner) потенциала межатомного взаимодействия. Были определены две энергетических характеристики графана СН: 1)  $\Delta H_{cohes.(graphane[4])} = 5.03$  эВ — когезионная энергия, т.е.  $\Delta H_{bind.(graphane[4])}$ ; 2)  $\Delta H_{(C-H)graphane[4]} = 1.50$  эВ.

Используя величины  $\Delta H_{cohes.(graphane[4])}$  и  $\Delta H_{(C-H)graphane[4]}$ , при помощи термодинамического метода круговых процессов можно определить

величину  $\Delta H_{(C-C)graphane[4]} = 2.35$  эВ, сравнительно близкую к величине  $\Delta H_{(C-C)graphane[1]} = 2.7$  эВ. С другой стороны, используя только величину  $\Delta H_{(C-H)graphane[4]}$  т. е., без использования величины  $\Delta H_{bind.(graphane[4])}$ , можно получить при помощи термодинамического метода круговых процессов совершенно другое значение характеристики  $\Delta H_{(C-C)graphane[4]} = 3.9$  эВ.

Очевидно, что это также «открытый» вопрос о несоответствии теоретической величины  $\Delta H_{bind.(graphane[4])}$  результатам термодинамической «поверки».

### 3.2. СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО [3] И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО [2] ГРАФАНОВ

В работе [3] изучали процесс дегидрирования графана при помощи метода молекулярной динамики. Термодинамический анализ (в рамках формальной кинетики) теоретических данных [3] и соответствующих им экспериментальных данных [2] показал, что теоретическое значение константы скорости процесса десорбции водорода при 723К ( $K_{(des.)723K} = 1/\tau_{0.63(des.)723K}$ , где  $\tau_{0.63(des.)723K}$  – «время релаксации» процесса) на три порядка превышает экспериментальное значение.

Такое несоответствие теоретических и экспериментальных значений константы скорости позволяет предполагать, что теоретический графан [1, 3] не вполне адекватен экспериментальному [2] («открытый» вопрос).

Некоторые результаты термодинамического анализа работ [1-11] (Таблица 1), а также ряда других работ [12-20] (Таблицы 2 и 3) рассматриваются в разделе 5 («Дискуссия») данной статьи.

### 4. ОБРАБОТКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ [12-20] ПО СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЭПИТАКСИАЛЬНЫМ ГРАФЕНОМ

В Таблицах 2 и 3 представлены результаты обработки и интерпретации экспериментальных данных [12-20] (Рис. 4-18, 24 в [8]). При помощи методов формальной кинетики определены (в аппроксимации реакции

Таблица 2  
Значения кинетических характеристик процессов  
(из работ [12-14])

Материалы	Величины/Количества		
	$\Delta H_{(des.)}$ (эВ)	$K_{0(des.)}$ (с <sup>-1</sup> )	$\tau_{0.63(des.)553K}$ (с)
Графен/SiO <sub>2</sub> [12]	0.11±0.07	0.15	70
Графен/Ni [13]			130
НОРГ [13]			130
(SiC-D/QFMLG-H) [14]	0.7±0.2	9·10 <sup>2</sup>	
(SiC-D/QFMLG) [14]	2.0±0.6	1·10 <sup>6</sup>	

первого порядка) характеристики процессов сорбции водорода: константа скорости реакции ( $K_{(des.)} = 1/\tau_{0.63(des.)}$ ), энергия активации ( $\Delta H_{(des.)}$ ), предэкспоненциальный фактор ( $K_{0(des.)}$ ) константы скорости.

Некоторые модели (Рис. 4 в [8]) и характеристики [6] хемосорбции водорода на графите (на базальных и краевых плоскостях) использованы для интерпретации результатов обработки данных [12-20], в связи с проблемой накопления и хранения водорода [6-9].

## 5. ДИСКУССИЯ

1. Термодинамический анализ (с использованием метода круговых процессов [6-9]) теоретических данных [1, 4] об энергетических характеристиках графана (CH) (рис. 1 в [8]) показал несоответствие (несовместимость) теоретических величин  $\Delta H_{bind(graphane[1])}$  и  $\Delta H_{bind(graphane[4])}$  с результатами термодинамической «проверки», что, возможно, связано с уровнем отсчета энергии.

2. Термодинамический анализ (в рамках формальной кинетики [6-9]) теоретических данных [3] и соответствующих им экспериментальных данных [2] показал,

Таблица 3  
Значения кинетических характеристик процессов  
(из работ [15-20])

Образцы	Величины/Количества			
	$\Delta H_{(des.)}$ I(эВ)	$K_{0(des.)I}$ (с <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{(des.)II}$ (эВ)	$K_{0(des.)II}$ (с <sup>-1</sup> )
1LG-15W (графен) [15]	0.6 ± 0.2	2·10 <sup>4</sup>	0.19±0.07	3·10 <sup>-2</sup>
2LG-15W(би-графен) [15]			0.9±0.3	1·10 <sup>3</sup>
1LG-5W (графен) [15]	0.15±0.04	2·10 <sup>-2</sup>	0.31±0.07	5·10 <sup>-1</sup>
2LG-5W (би-графен) [15]	0.50±0.15	2·10 <sup>3</sup>	0.40±0.15	1
НОРГ [16], TDS-пики I, II	0.6 ± 0.2	1.5·10 <sup>4</sup>	1.0±0.3	2·10 <sup>6</sup>
Графен/SiC [17]			3.6	2·10 <sup>14</sup>
НОРГ [18], TDS-пики I, II	2.4 [18]		4.1 [18]	
НОРГ [18], TDS-пик I	(2.4 ± 0.5)эВ	2·10 <sup>10</sup> ан		
GNF [19,20], TDS-пики I, II	(2.4 ± 0.5)эВ			

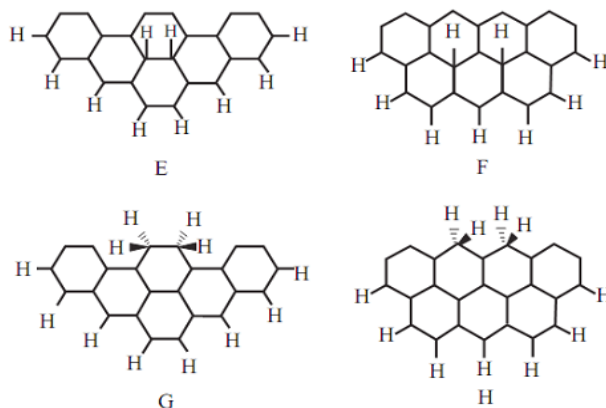


Рис. 4 из [8]. Некоторые теоретические модели (ab initio molecular orbital calculations) хемосорбции атомарного водорода на базальной и краевой плоскостях графита [Yang and Yang, 2002].

что теоретическое значение константы скорости процесса десорбции водорода при 723 ( $K_{(des.)723K} = 1/\tau_{0.63(des.)723K}$ , где  $\tau_{0.63(des.)723K}$  – «время релаксации» процесса) на три порядка превышает экспериментальное значение. Такое несоответствие теоретических и экспериментальных значений константы скорости позволяет предполагать, что теоретический графан [1, 3] не вполне адекватен экспериментальному [2].

Это несоответствие, как и отмеченное несоответствие в пункте 1, подтверждает правомерность «открытых» вопросов, сформулированных К.С. Новоселовым и др. (2009) [2]: (i) Является ли графан (CH) [1] «до-сих-пор-теоретическим материалом» (“the until-now-theoretical material”)? (ii) Может ли в экспериментальном графане (CH) [2] иметь место более сложное взаимодействие с водородом, чем предполагается теорией [1] (“a more complex hydrogen bonding, than the suggested by the theory”)?

3. Процессы хемосорбции атомарного водорода незакрепленными графеновыми мембранами [2] (the free-standing graphene membranes), очевидно, не лимитируются диффузией водорода и могут быть адекватно описаны и интерпретированы в рамках физической модели, отвечающей уравнению Поляни-Вигнера (the Polanyi-Wigner equation) для реакций первого порядка [6-9].

Энергия активации десорбции водорода  $\Delta H_{des.(memb.)[2,3]} = \Delta H_{C-H(memb.)[1,3]} = 2.5 \pm 0.1$  эВ для

экспериментального [2] и теоретического [3] графана совпадает (в соответствии с моделью Поляни-Вигнера) с величиной энергии разрыва C-H связей  $\Delta H_{C-H(membr.[1,3])}$  для теоретических графанов [1, 3] (Таблица 1).

Величина  $K_{0des.(membr.[2])} = 7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$  для экспериментального графана [2] близка (в соответствии с моделью Поляни-Вигнера) к известной величине колебательной частоты для C-H связей.

Вместе с тем, величина  $K_{0des.(membr.[3])} = 2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  для теоретического графана [3] на два-три порядка превышает известную величину колебательной частоты для C-H связей, что согласуется с несоответствием, отмеченным в пункте 2, и позволяет предполагать, что теоретический графан [1, 3] не вполне адекватен экспериментальному [2].

Энергия активации адсорбции водорода (в приближении  $K_{0ads.} \approx K_{0des.}$ ) составляет  $\Delta H_{ads.(membr.[2])} = 1.0 \pm 0.2 \text{ эВ}$  для экспериментального [2] графана.

Теплоту адсорбции можно определить как  $(\Delta H_{ads.(membr.[2])} - \Delta H_{des.(membr.[2])}) = -1.5 \pm 0.2 \text{ эВ}$  (экзотермическая реакция).

4. Процессы хемосорбции атомарного водорода эпитаксиальными (экспериментальными) графенами [2, 2-17] (Таблицы 1-3), в отличие от процессов хемосорбции атомарного водорода незакрепленными графеновыми мембранами, очевидно, лимитируются диффузией водорода и могут быть адекватно описаны и интерпретированы в рамках известного диффузионного приближения

как реакции первого порядка [6-9]. Но они, очевидно, не могут быть адекватно описаны и интерпретированы в рамках физической модели, отвечающей уравнению Поляни-Вигнера для реакций первого или второго порядка, как это имеет место в некоторых опубликованных работах.

Энергия активации десорбции водорода составляет  $\Delta H_{des.(epitax.)[2,2-17]} = 0.5 \pm 0.4 \text{ эВ}$ . Величина  $\ln K_{0des.(epitax.)[2,2-17]}$  составляет  $5 \pm 8$ , а величина  $K_{0des.(epitax.)[2,2-17]}$  составляет от  $5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  до  $5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  (Таблицы 1-3).

Энергия активации адсорбции водорода (в приближении  $K_{0ads.} \approx K_{0des.}$ ) составляет  $\Delta H_{ads.(epitax.)[2,2-17]} = 0.3 \pm 0.2 \text{ эВ}$ .

Полученные величины можно описать как  $\Delta H_{des.[2, 2-17]} \approx Q_{app.I[6-8]}$  и  $K_{0des.[2, 2-17]} \approx (D_{0app.I[6-8]} / L^2)$ , где  $Q_{app.I[6-8]}$  и  $D_{0app.I[6-8]}$  — характеристики хемосорбционного процесса I [6-8],  $L \approx d_{sample[2,2-17]}$  — характеристический диффузионный размер (порядка диаметра образца эпитаксиального графена  $d_{sample[2,2-17]}$ ). Процесс I [6-8] лимитируется диффузией водорода и отвечает хемосорбционным моделям “F” и/или “G” (Рис. 4 в [8]).

Эти результаты определенно указывают, что в эпитаксиальных графенах [2, 2-17] процессы дегидрирования лимитируются диффузией водорода из хемосорбционных «центров» типа “F” и/или “G” (Рис. 4 в [8]), локализованных на внутренней стороне графеновых пленок (слоев), к внешним краям образцов эпитаксиального графена.

Эти результаты также указывают, что в межфазной (граничной) области между графеновым слоем и подложкой имеет место диссоциативно-ассоциативная хемосорбция молекулярного водорода, характерная для межзеренных и/или «свободных» поверхностей в графитных материалах и наноматериалах [6-8]. Очевидно, что там водород находится преимущественно в молекулярном состоянии.

Отметим, что между соседними графеновыми слоями в графитных материалах и наноматериалах имеет место диссоциативная хемосорбция молекулярного водорода (процесс III, модель “F\*” [6-8]), т. е., там растворяется и диффундирует только атомарный водород.

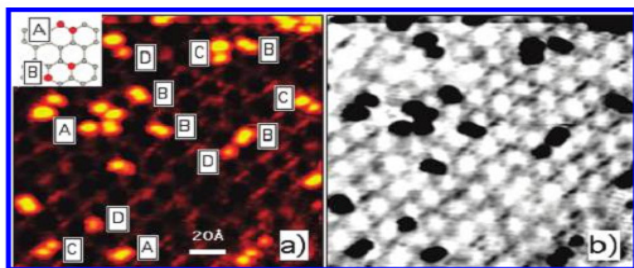


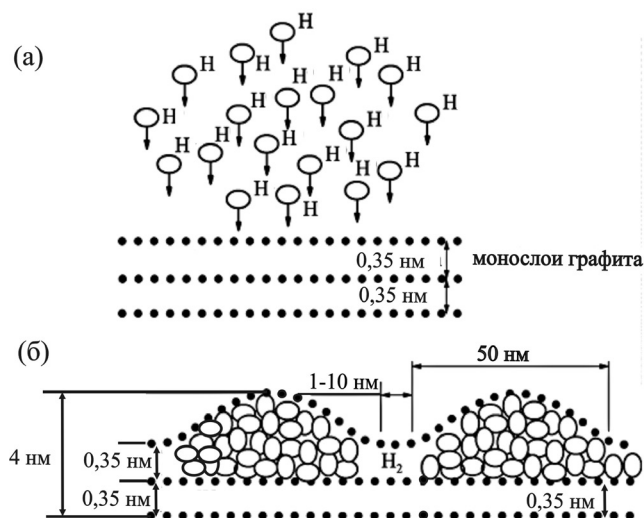
Рис. 13 из [8]. СТМ изображение: (а) - гидрированного графена на SiC [Балог и др., 2009]; (б) — тоже изображение (а) в обратных лучах, показывающее зоны преимущественной водородной адсорбции на поверхности SiC. Водородная доза  $P_{(H_{gas})} \approx 0.1 \text{ мПа}$  при  $T$  (в пучке) = 1600 К,  $t = 5 \text{ с}$ ,  $F = 10^{12} - 10^{13} \text{ атомов/см}^2 \cdot \text{с}$ .

При этом диффузия атомов водорода между соседними графеновыми слоями, очевидно, не имеющими алмазоподобных искажений, характерных для графана (Рис. 1 в [8]), происходит с энергией активации  $Q_{\text{app. III [6-8]}} = 2.6 \pm 0.1$  эВ, что совпадает (в пределах погрешностей) с величиной  $\Delta H_{\text{C-H (membr. [1,3])}} = 2.5 \pm 0.1$  эВ для экспериментального [2] и теоретического [3] графана [2] («открытый» вопрос).

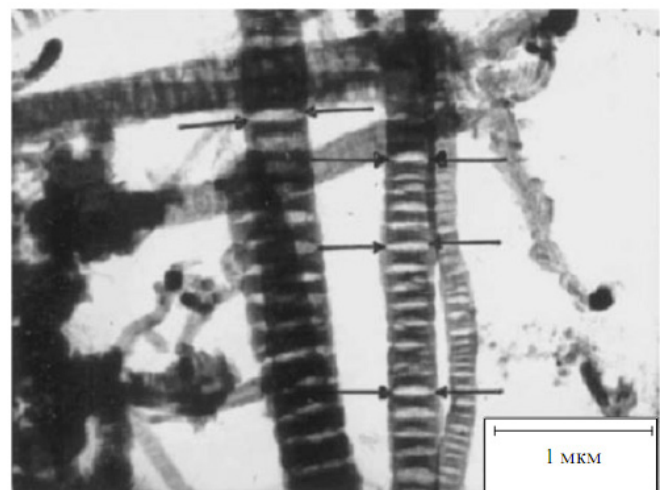
Эти и ряд других результатов, например [5-9], позволяют предполагать, что атомы водорода (при плазменной обработке образцов эпитаксиального графена) проникают в межфазную (граничную) область образцов между графеновым слоем и подложкой только через некоторые дефекты в графеновом слое, проницаемые для атомов водорода (границы зерен, их тройные узлы

и др.). Это может привести к образованию графеновых наноблистеров, заполненных интеркалированным газообразным молекулярным водородом высокой плотности (Рис. 6-8, 11-16, 19-21 в [8]).

5. Физика интеркаляции нанопазы газообразного молекулярного водорода высокой плотности в поверхностные графеновые наноблистеры в эпитаксиальном графене и пиролитическом графите (Рис. 6-8, 11-16, 19-21 в [8]), а также физика интеркаляции нанопазы твердого молекулярного водорода высокой плотности в графитовые нановолокна (Рис. 24 в [8]), применительно к проблеме компактного и эффективного хранения водорода (Рис. 9 в [7] и Рис. 25 в [8]), рассмотрены в аналитических работах [7-9, 21].



**Рис. 21 из [8].** Модель (Waqar (2007), STM-AFM data) интеркаляции водорода в высоко ориентированном пиролитическом графите посредством образования поверхностных графеновых наноблистеров: (а) – начальная стадия процесса, т.е. до воздействия атомарного водорода (H) на поверхностный слой графита; (б) – конечная стадия процесса, т.е. после воздействия атомарного водорода (с давлением  $P_{\text{H(cas)}} \sim 10^4$  Па) на поверхностный слой графита, приводящего к образованию поверхностных графеновых наноблистеров, заполненных интеркалированным газообразным молекулярным водородом с плотностью  $\sim 0.045$  г/см<sup>3</sup> (при 300 К), отвечающей сжатию молекулярного водорода до  $P_{\text{H2(cas)}} \sim 10^8$  Па ( $\sim 10^3$  бар) (за счет энергии ассоциации атомарного водорода в графеновых наноблистерах [7, 8]).



**Рис. 24 из [8].** Микрофотография (Gupta et al. (2004) [19]) гидрированных графитовых нановолокон, состоящих из чередующихся графитовых (полиграфеновых) нанофрагментов (темные полосы на снимке) и разделяющих их щелевидных линзовидных нанополостей (светлые полосы, в т.ч. отмеченные стрелками). В щелевидных нанополостях, согласно анализу [7, 8], находился интеркалированный твердый молекулярный водород ( $\sim 17$  масс. %  $\text{H}_2$ ) высокой плотности ( $\sim 0.5$  г/см<sup>3</sup>), отвечающей «мегабарному» сжатию при 300 К (за счет энергии ассоциации атомарного водорода в закрытых щелевидных нанополостях). Наблюдаемая на микрофотографии линзовидная форма щелевидных нанополостей указывает на наличие остаточной деформации полиграфеновых нанофрагментов, возможной только при высоком поверхностном давлении [7, 8].

**6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

При помощи термодинамического анализа ряда наиболее цитируемых экспериментальных и теоретических данных определены характеристики термостабильности гидрированных мембранных и эпитаксиальных графенов, а также более детально раскрыты атомные механизмы процессов их гидрирования и дегидрирования.

Показано несоответствие некоторых теоретических данных для графана с результатами термодинамической «поверки», что может быть связано с уровнем отсчета энергии, а также с тем, что теоретический графан может быть не вполне адекватен экспериментальному.

Рассмотрены лимитирующие стадии и атомные механизмы процессов хемосорбции атомарного водорода мембранными и эпитаксиальными графенами.

**БЛАГОДАРНОСТИ.** Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-91376). Авторы выражают глубокую признательность турецким коллегам по совместному проекту РФФИ (проект № 14-08-91376) и TUBITAK (проект № 213M523) Ю. Юрум (Yu. Yürüm), А. Юрум (А. Yürüm), А. Текин (А. Tekin) и Н.К. Явуз (N.K. Yavuz) за плодотворную дискуссию.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Sofo JO, Chaudhari AS, Barber GD. Graphane: A Two-Dimensional Hydrocarbon. *Phys. Rev. B.*, 2007, 75(15), Article ID: 153401.
2. Elias DC, Nair RR, Mohiuddin TMG, Morozov SV, Blake P, Halsall MP, Ferrari AC, Boukhvalov DW, Katsnelson MI, Geim AK, Novoselov KS. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 2009, 323(5914):610-626.
3. Опенов Л.А., Подливаев А.И. Термическая десорбция водорода из графана. *Письма в ЖТФ*. 2010, 36(1):69-75.
4. Dzhurakhalov AA, Peeters FM. Structure and Energetics of Hydrogen Chemisorbed on a Single Graphene Layer to Produce Graphane. *Carbon*, 2011, 49:3258-3266.

5. Hu S, Lozada-Hidalgo M, Wang FC, ..., Geim AK. *Condensed Matter. Materials Science*, 2014. arXiv:1410.8724 [cond-at.mtrl-sci].
6. Nechaev YuS. Carbon Nanomaterials, Relevance to the Hydrogen Storage Problem. *J. Nano Res.* 2010, 12:1-44.
7. Nechaev YuS, Veziroglu TN. On Thermodynamic Stability of Hydrogenated Graphene Layers, Relevance to the Hydrogen On-Board Storage. *The Open Fuel Cells Journal*, 2013, 6:21-39.
8. Nechaev YuS, Veziroglu TN. Thermodynamic Aspects of the Graphene/Graphane/Hydrogen Systems: Relevance to the Hydrogen On-Board Storage Problem. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2013, 3(5):255-280.
9. Nechaev YuS, Yürüm A, Tekin A, Yavuz NK, Yürüm Yu, Veziroglu TN. Fundamental Open Questions on Engineering of “Super” Hydrogen Sorption in Graphite Nanofibers: Relevance for Clean Energy Applications. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 5(16):1151-1165.
10. Pimenova SM, Melkhanova SV, Kolesov VP, Lobach AS. The enthalpy of formation and CH bond enthalpy of hydrofullerene C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>. *J. Phys. Chem. B.*, 2002, 106(9):2127-2130.
11. Bauschlicher (Jr.) CW, So CR. High coverages of hydrogen on (10,0), (9,0), and (5,5) carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 2002, 2(4):337-341.
12. Wojtaszek M, Tombros N, Garreta A, Van Loosdrecht PHM, Van Wees BJ. A road to hydrogenating graphene by a reactive ion etching plasma. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(6):063715.
13. Castellanos-Gomez A, Wojtaszek M, Tombros N, van Wees BJ. Reversible hydrogenation and bandgap opening of graphene and graphite surfaces probed by scanning tunneling spectroscopy. *Small.*, 2012, 8(10):1607-1613.
14. Bocquet FC, Bisson R, Themlin J-M, Layet JM, Angot T. Reversible hydrogenation of deuterium-intercalated quasi-free-standing graphene on SiC(0001). *Physical Review. B. Condensed Matter and Materials Physics*, 2012, 85(20), Article ID: 201401.
15. Luo Z, Yu T, Kim K-J, Ni Z, You Y, Lim S, Shen Z, Wang S, Lin J. Thickness-Dependent Reversible Hydrogenation of Graphene Layers. *ACS Nano.*, 2009, 3(7):1781-1788.
16. Hornekaer L, Šljivančanin Ž, Xu W, Otero R, Rauls E, Stensgaard I, LSGsgaard E, Hammer B, Besenbacher F. Metastable Structures and

- Recombination Pathways for Atomic Hydrogen on the Graphite (0001) Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96:156104.
17. Watcharinyanon S, Virojanadara C, Osiecki JR, Zakharov AA, Yakimova R, Uhrberg RIG, Johansson LI. Hydrogen Intercalation of Graphene Grown on 6H-SiC(0001). *Surface Science*, 2011, 605(17-18):1662-1668.
18. Waqar Z, Klusek Z, Denisov E, Kompaniets T, Makarenko I, Titkov A, Saleem A. Effect of Atomic Hydrogen Sorption and Desorption on Topography and Electronic Properties of Pyrolytic Graphite. *Electrochemical Society Proceedings*, 2000, 16:254-265.
19. Gupta BK, Tiwari RS, Srivastava ON. Studies on Synthesis and Hydrogenation Behavior of Graphitic Nanofibers Prepared through Palladium Catalyst Assisted Thermal Cracking of Acetylene. *J. Alloys Compd.*, 2004, 381:301-308.
20. Park C, Anderson PE, Chambers A, Tan CD, Hidalgo R, Rodriguez NM. Further Studies of the Interaction of Hydrogen with Graphite Nanofibers. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103:10572-10581.
21. Nechaev YuS, Veziroglu TN. Mechanism and Energetics of the Unique Spillover Effect. Manifestation, Relevance to the Efficient Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers. *International Journal of Chemistry*, 2015, 7(2):207-212.

### Нечаев Юрий Сергеевич

д.ф.-м.н., проф.,

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина  
23/9, стр. 2, ул. Радио, 105005 Москва, Россия  
yuri1939@inbox.ru

### Филиппова Варвара Петровна

к.ф.-м.н., с.н.с.

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина  
23/9, стр. 2, ул. Радио, 105005 Москва, Россия  
varia.filippova@yandex.ru

## THERMODYNAMIC PROPERTIES AND ATOMIC MECHANISMS OF HYDROGENATION-DEHYDROGENATION GRAPHENE STRUCTURES

Yuri S. Nechaev, Varvara P. Filippova

G.V. Kurdjumov Institute of Metals Science and Physics, State Research Center of the Russian Federation "I. P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy", <http://www.thermet.net/imfm.htm>  
23/9, bd. 2, Radio str., 105005 Moscow, Russian Federation  
yuri1939@inbox.ru, varia.filippova@yandex.ru

**Abstract.** The results of the study (by methods of thermodynamic analysis of a number of the most cited experimental and theoretical data) characteristics of the thermal stability of hydrogenated membrane and epitaxial graphenes, as well as the atomic mechanisms of the processes of hydrogenation and dehydrogenation, are presented. A discrepancy of some theoretical data for graphene with the results of thermodynamic "verification" is shown. It is considered the rate-limiting stages and atomic mechanisms of processes of atomic hydrogen chemisorption with membrane and epitaxial graphenes, relevance to the problem of the efficient and safety storage of hydrogen in the fuel cell powered ecological vehicles.

**Keywords:** near-free graphene membranes, graphanes, epitaxial graphenes, hydrogenation and dehydrogenation, the atomic mechanisms, the thermal stability characteristics, the hydrogen on-board storage problem

PACS: 61.46. ± w, 61.48.+c, 68.43. ± h, 89.30. ± g

Bibliography – 21 references

Received – 14.09.2015

RENSIT, 2015, 7(2):145-152

DOI: 10.17725/rensit.2015.07.145