

Парамагнитные центры в одностенных углеродных нанотрубках, инкапсулированных палладием, и их взаимодействие с водородом при $H/C \geq 1.0$

А. Г. Липсон⁺*, Е. И. Саунин⁺, Б. Ф. Ляхов⁺, А. Ю. Цивадзе⁺

⁺ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Россия

* University of Illinois, Department of Nuclear Plasma and Radiological Engineering, Urbana, IL, USA 61801

Поступила в редакцию 30 мая 2008 г.

После переработки 23 июня 2008 г.

Методом ЭПР при температурах 77 и 293 К исследована природа парамагнитных центров в наноструктуре на базе одностенных углеродных нанотрубок (ОУН), инкапсулированных Pd. Обнаружено, что наряду с примесными центрами (наночастицы Fe_3O_4 внутри ОУН), ответственными за широкий сигнал ЭПР ($\Delta H = 75$ Гс, $g = 2.065$ при $T = 293$ К), в композите Pd-ОУН образуются сильные π -комплексы с переносом заряда типа (Pd- C_x), проявляющиеся в виде узкого резонанса ($\Delta H = 6-8$ Гс, $g = 2.002$ при $T = 77$ К). Установлено, что эти комплексы являются центрами преимущественной адсорбции, обеспечивающими достижение высокой гравиметрической плотности водорода ($H/C \geq 1.0$) внутри ОУН.

PACS: 61.82.Bg, 76.30.-v, 81.07.De

В последние 5–10 лет наметился значительный интерес к разработке новых наноструктурированных материалов, в которых могли бы реализоваться условия для хранения водорода [1–3]. В этой связи наиболее перспективными объектами являются одностенные углеродные нанотрубки (ОУН), обладающие низкой плотностью и высокой емкостью по водороду [4–6], а также недавно предложенные и синтезированные органические комплексы переходных металлов [7, 8], способные хранить до 14 масс.% водорода при относительно невысокой энергии связи молекул H_2 .

В работе [6] нами предложена наноструктура на основе ОУН, инкапсулированных металлическим палладием, объединяющая уникальные свойства ОУН (в отношении их потенциальной емкости по отношению к водороду) и палладия (обладающего способностью к диссоциации молекулярной формы водорода на атомы при высоких значениях коэффициента его диффузии). Полученный синергетический эффект позволил достигнуть значений 8–12% масс. емкости H_2 (отвечающих значениям $x = H/C \sim 1.0-1.5$) в композите Pd-ОУН при комнатной температуре. Существенно, что водород в системе Pd-ОУН в основном локализован внутри ОУН и слабо связан с кристаллической решеткой (энергия активации $\epsilon_H = 0.08$ эВ/ат.Н). Однако механизм достижения столь высокой плотности H_2 при низком значении энергии связи в системе Pd-ОУН остается неизвестным. В этой связи важнейшей задачей являлась идентификация центров адсорбции водорода в системе Pd-ОУН и их специфики в срав-

нении с центрами физисорбции молекулярного водорода в ОУН.

Взаимодействие водорода с ОУН и природа центров адсорбции исследовались ранее в [9–12] с помощью методов ЭПР и ЯМР. В работах [9,10] было установлено, что в ОУН, синтезированных с помощью метода CVD на железном катализаторе, существует два вида парамагнитных центров, проявляющихся при низких температурах в интервале 4–30 К. В неочищенных ОУН детектируется лишь сигнал феррорезонанса, связанный с примесными центрами Fe. В более чистых образцах ОУН ($\sim 92\%$) при низкой температуре появляется узкий сигнал ЭПР ($\Delta H \sim 20$ Гс, $g \sim 2.003$), который авторами [9] приписывался собственным парамагнитным центрам (ПМЦ), представляющим собой оборванные связи углерода на поверхности ОУН. В [9, 10] также было обнаружено, что взаимодействие собственных ПМЦ с молекулярным водородом (адсорбируемым ОУН из газовой фазы в количестве 1–2% масс) при низких температурах приводит к уменьшению интенсивности узкого сигнала ЭПР. Напротив, следствием взаимодействия атомарного водорода с графитом (бомбардировка графита МэВ-протонами) является возрастание интенсивности сигнала ЭПР оборванных связей [13].

В настоящем сообщении представлены данные о природе парамагнитных центров в наноструктуре на базе чистых (95%) и сверхчистых ($> 98\%$) ОУН, инкапсулированных Pd, которая предназначена для

хранения водорода в ОУН при высокой гравиметрической плотности [6]. Показано, что наряду с примесными центрами (наночастицы Fe_3O_4 внутри ОУН), отвечающими за широкий сигнал ЭПР ($\Delta H = 75$ Гс, $g = 2.065$ при $T = 293$ К), в системе Pd-ОУН образуются сильные π -комплексы с переносом заряда типа (Pd- C_x), проявляющиеся в виде узкого резонанса ($\Delta H = 6-8$ Гс, $g = 2.002$ при $T = 77$ К). С учетом полученных экспериментальных данных, в развитие представлений [14], рассмотрена модель адсорбции водорода на активных центрах Pd-C.

В экспериментах использовали два вида ОУН примерно одного диаметра и длины, синтезированных по технологии CVD: (1) - HiPco™ Bucky™ tubes-CNI, lot# 79 (чистота 95%, диаметр 1.2–1.3 нм, длина 1.0–2.0 мкм) Carbon Technologies Inc., USA, а также (2) Super pure Single Walled Carbon Nanotubes (чистота > 98%, диаметр 1.2 нм, длина 1.0 мкм), Carbon-C Inc., USA. Образцы композита Pd-ОУН готовились согласно методике [6]. В качестве подложек использовали 50-микронные Pd фольги площадью $S = 1.0$ см² производства Alfa-Aeser, чистотой 99.95%. ОУН с плотностью ~ 0.4 мг/см² были осаждены на поверхность Pd фольг с подслоем палладия ($h \sim 0.5$ мкм), нанесенным с обеих сторон электрохимически и инкапсулированы сверху дополнительным слоем Pd толщиной 0.7 мкм. С целью уменьшения концентрации примесей и обеспечения раскрытия устьев ОУН перед их нанесением на Pd нанотрубки выдерживались в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре в течение 3 ч. Насыщение образцов Pd-ОУН водородом осуществлялось электрохимическим методом при $T = 283$ К. Немедленно, после остановки электролиза, образцы промывались дистиллированной водой и помещались в резонатор ЭПР спектрометра (съемка при $T = 293$ К) или в дьюар с жидким азотом (съемка при $T = 77$ К).

Спектры образцов Pd-ОУН, а также их индивидуальных компонентов (включая порошки ОУН и фольги Pd/PdH_x) регистрировались с помощью радиоспектрометра SE/X 2547 "Radiopan" на частоте 9.4 ГГц, при мощности СВЧ 8–10 мВт и рабочих температурах 77 и 293 К, соответственно.

Эксперименты показали, что оба вида ОУН (1) и (2), а также композиты Pd-ОУН, на их основе при $T = 293$ К демонстрируют широкий сигнал ЭПР с ярко выраженной аксиальной анизотропией (рис.1), интенсивность которого зависит от вида ОУН: в сверхчистых образцах Carbon-C (2) амплитуда сигнала в 7 раз ниже, чем в CNI. Кроме того, интенсивность широкого сигнала в исходных ОУН (1), не подвергавшихся травлению в азотной кислоте, при-

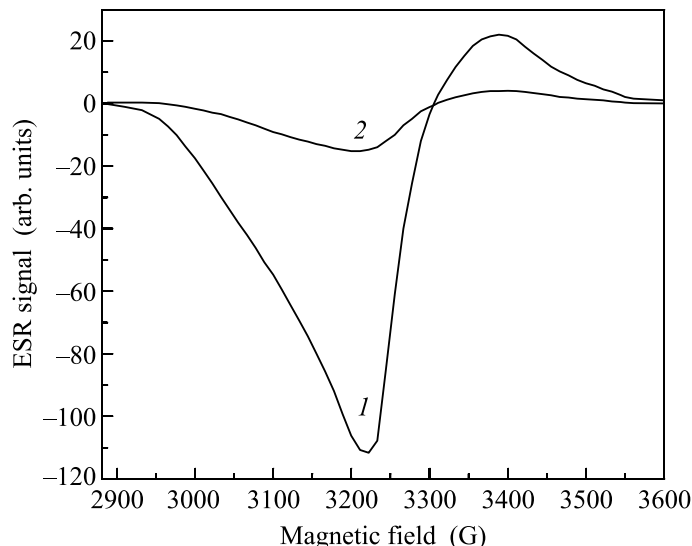


Рис.1. Широкий сигнал ЭПР при $T = 293$ К, обусловленный примесью Fe_3O_4 в образцах Pd-ОУН(CNI) – кривая 1 и в Pd-ОУН(Carbon-C) – кривая 2

мерно в 1.5 раза выше, чем его интенсивность после травления (см. таблицу). Отметим, что исходный образец Pd подложки с нанесенным слоем электрохимического Pd, не содержащий ОУН, не демонстрирует резонансов при 293 и/или при 77 К (таблица). В то же время, в образцах Pd-ОУН (1) и (2) при $T = 293$ К наблюдается широкий сигнал, характерный для их ОУН компоненты, с соответствующим ослаблением, отвечающим величине скин-эффекта в Pd покрытии на поверхности образцов Pd-ОУН. При охлаждении образцов ОУН и Pd-ОУН до температуры 77 К широкий сигнал исчезает полностью, восстанавливаясь при последующем нагреве до $T = 293$ К. Аналогично, эффект обратимого уменьшения широкого сигнала (в 2–3 раза) достигается при облучении образцов дозой ~ 10 кГр от γ -источника Co^{60} на воздухе.

Совокупность представленных экспериментальных данных, включая: (i) наличие резонанса в исходных ОУН, (ii) зависимость интенсивности сигнала от чистоты ОУН, (iii) значения параметров ΔH и g , в сравнении с известными данными [10, 15], позволяют однозначно идентифицировать принадлежность широкого резонанса примесным центрам, которые (в очищенных ОУН) представляют собой наночастицы Fe_3O_4 , локализованные, в основном, внутри ОУН, вблизи их устьев [10]. Данное утверждение хорошо согласуется с факторами влияния температуры и γ -облучения на интенсивность сигнала. Действительно, хорошо известно, что в структуре наночастиц магнетита ниже 120 К наблюдается так называемый переход Фервея (Verwey transition [16]), обу-

Параметры сигналов ЭПР в системе Pd-ОУН и ее компонентах

| Сигнал ЭПР | $T = 293 \text{ K}$ | | | $T = 77 \text{ K}$ | | |
|----------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------------|---------------|---------------|
| | Тип образца | I (спин/мг) | $\Delta H(G)$ | g -factor | I (спин/мг) | $\Delta H(G)$ |
| ОУН (1) – CNI – исходные | $1.5 \cdot 10^{18}$ | 75 ± 3 | 2.066 | – | – | – |
| ОУН (1) – CNI – травленные | $1.0 \cdot 10^{18}$ | 73 ± 3 | 2.065 | – | – | – |
| ОУН (2) – Carbon C | $2.1 \cdot 10^{17}$ | 73 ± 2 | 2.065 | – | – | – |
| Pd'-Pd-Pd' | – | – | – | – | – | – |
| Pd-ОУН(1) | $8.2 \cdot 10^{17}$ | 73 ± 3 | 2.067 | $3.0 \cdot 10^{14}$ | 6.0 ± 0.5 | 2.0017 |
| Pd-ОУН(2) | $1.6 \cdot 10^{17}$ | 73 ± 3 | 2.065 | $2.5 \cdot 10^{14}$ | 6.0 ± 0.5 | 2.0018 |

Примечание. I – интегральная интенсивность сигнала приведенная к массе навески ОУН в мг (оценена путем сравнения со стандартом ДФПГ); ΔH – ширина линии сигнала на полувысоте ординаты максимума; значение g -фактора оценено путем его сравнения со стандартом. Знак (–) обозначает отсутствие измеримого сигнала

словленный зарядовым упорядочением в структуре Fe_3O_4 , которое, в свою очередь, связано с трансформацией ферромагнитного оксида железа в его немагнитную форму ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$). Аналогично, ионизирующее излучение при атмосферном давлении влечет за собой обратимое восстановление высшего оксида Fe_2O_3 в низшую форму FeO при генерации кислородных вакансий. Указанные процессы приводят к скачкообразному понижению спиновой восприимчивости [16, 17] и, таким образом, к существенному ослаблению широкого сигнала ЭПР.

В отличие от $T = 293 \text{ K}$, сигнала ЭПР от индивидуальных компонентов композита Pd-ОУН, включая собственно ОУН (1) и (2), при $T = 77 \text{ K}$ не наблюдается (таблица). Однако сами образцы Pd-ОУН демонстрируют узкий резонанс с $\Delta H \sim 6.0 \text{ Gc}$ и $g \sim 2.002$ (рис.2). Отсутствие резонанса в индиви-

дуальных компонентах композита и появление симметричного узкого синглета с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, указывает на образование сильного π -комплекса (комплекса с переносом заряда) между системой сопряженных связей атомов углерода на поверхности ОУН и d -орбиталью атома Pd [18]. Следует отметить, что невозможность наблюдения данного сигнала в композите Pd-ОУН при комнатной температуре обусловлена, по видимому, перекрытием узкого резонанса и высокополевого крыла широкого сигнала (рис.1), а также тем, что π -комплексы обладают парамагнетизмом Кюри, обуславливающим значительное снижение спиновой восприимчивости образца при повышении температуры от 77 до 293 K.

При насыщении образцов Pd-ОУН водородом и их последующей выдержке при $T = 293$ и/или 77 K происходят драматические изменения интенсивностей обоих (широкого и узкого) резонансов. Кинетика интенсивности широкого примесного резонанса, отражающая динамику скорости выхода водорода из композита Pd-ОУН (CNI), представлена на рис.3. При этом характерно, что ширина и положение этого сигнала по полю не испытывают существенных изменений. Как видно из рис.3, при максимальной скорости выхода водорода непосредственно из устьев ОУН, при $T = 293 \text{ K}$ в первые 10–20 мин после окончания наводороживания [6] достигается двукратное понижение интенсивности широкого резонанса по сравнению с его исходным значением. В дальнейшем, при снижении скорости выхода водорода из ОУН и полной десорбции водорода из них (при $t > 60$ мин), наблюдается полное восстановление интенсивности сигнала, регистрировавшегося перед наводороживанием образцов.

С учетом представлений о природе примесных центров в ОУН, кинетика изменения интенсивности широкого резонанса при выходе водорода из образцов Pd-ОУН находит свое естественное объяснение. Ес-

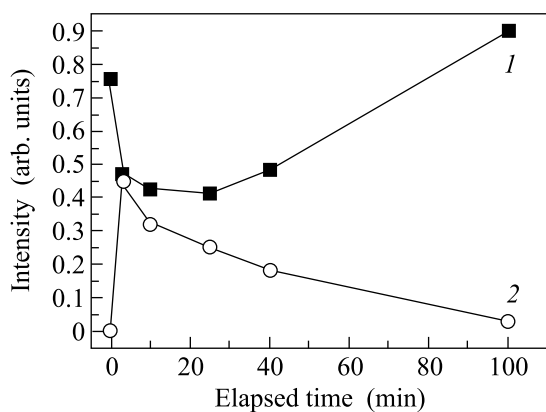


Рис.2. Интенсивности широкого сигнала ЭПР (кривая 1) и десорбции (скорости выхода) водорода (кривая 2 – построена по данным [6]) в образцах Pd-ОУН(CNI) при их выдержке при $T = 293 \text{ K}$

дуальных компонентах композита и появление симметричного узкого синглета с g -фактором, близким

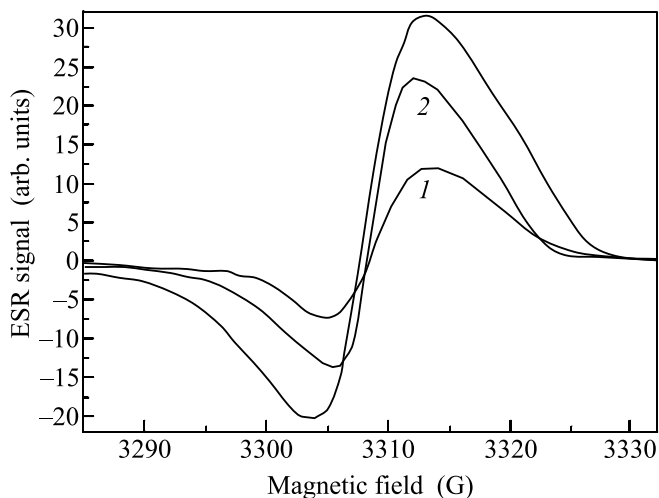


Рис.3. Узкий сигнал ЭПР в образцах Pd-ОУН(Carbon-C) при $T = 77$ К: образец, не содержащий водорода (до и после наводороживания – кривая 1); наводороженный образец при $T = 77$ К – кривая 2; наводороженный образец после его выдержки/отжига при $T = 293$ К в течение 5 мин – кривая 3

ли десорбируемый из ОУН поток водорода взаимодействует с наночастицами Fe_3O_4 (состоящими из смеси оксидов Fe_2O_3 и FeO), расположенными в устьях ОУН, то при высоком давлении выходящего водорода (при $\text{H}/\text{C} > 1$), как и при гамма-облучении, под действием H_2 будет происходить частичное восстановление высшего оксида Fe_2O_3 в FeO , тем более интенсивное, чем выше скорость протекания водорода через устья ОУН. При понижении скорости выхода водорода (в присутствии кислорода воздуха) равновесие будет смещено в сторону образования ферромагнитного оксида Fe_2O_3 , что влечет за собой восстановление широкого сигнала.

Поведение узкого резонанса в процессе абсорбции и десорбции водорода в композите Pd-ОУН имеет характер, противоположный кинетике широкого резонанса. При насыщении образца Pd-ОУН (2) водородом с последующим быстрым охлаждением до 77 К [6] наблюдается рост интенсивности узкого сигнала (в два раза) без существенных изменений других его параметров (рис.2, кривая 2). При дальнейшей выдержке образца при $T = 77$ К в течение нескольких часов параметры узкого сигнала остаются неизменными. При размораживании образца, выдержке его при 293 К в течение малого времени (5–10 мин, в течение которого наблюдается высокая скорость десорбции водорода) и последующего охлаждения до 77 К, наблюдается дальнейшее увеличение интенсивности сигнала, сопровождающееся его уширением (с 6 до 9 Гс). При дальнейших циклах размораживания и вы-

держки образцов при 293 К (вплоть до $t = 60$ мин, отвечающего полному выходу водорода из системы Pd-ОУН), с последующим охлаждением до 77 К, наблюдается постепенное возвращение параметров узкого резонанса к параметрам, наблюдавшимся до наводороживания образца (рис.4, рис.2).

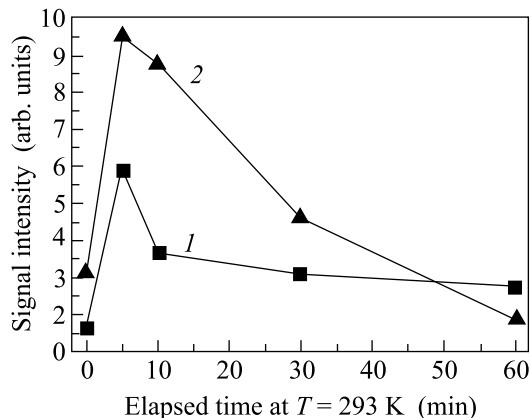


Рис.4. Изменение интенсивности узкого резонанса при выдержке наводороженных образцов Pd-ОУН(CNI) – кривая 1 и Pd-ОУН(Carbon-C) – кривая 2 при $T = 293$ К в течение фиксированных промежутков времени с последующими измерениями при $T = 77$ К

Поведение узкого резонанса при высокой гравиметрической плотности водорода в ОУН ($\text{H}/\text{C} > 1.0$) кардинально отличается от поведения собственных парамагнитных центров в ОУН (резкое уменьшение сигнала) при их взаимодействии с молекулярным водородом из газовой фазы [9, 10]. Действительно, при физисорбции молекулярного водорода с плотностью $\text{H}/\text{C} < 0.2$ уменьшение интенсивности сигнала собственных ПМЦ ОУН связано с диамагнитным вкладом молекул H_2 , адсорбированных на эти ПМЦ. В этой связи обнаруженное увеличение интенсивности узкого резонанса при $\text{H}/\text{C} > 1.0$ более напоминает взаимодействие атомарного водорода с ПМЦ в графите [13]. Можно предположить, что высокая гравиметрическая плотность H_2 достигается в результате диссоциативной адсорбции (атомарного) водорода на внутренней стенке ОУН, где расположены активные центры адсорбции, то есть π -комплексы Pd-C. Значительное увеличение интенсивности и некоторое уширение узкого сигнала ЭПР при термическом циклировании (размораживание с выдержкой образцов при $T = 293$ К и охлаждение до 77 К) может быть связано с увеличением числа связей Pd-C, обусловленным сильными деформациями сжатия в инкапсулирующем ОУН палладии при частичной десорбции водорода из него (сопровождающейся $\beta \rightarrow \alpha$ -переходом

и резким изменением параметра решетки) [19, 20]. Действительно, в процессе деформации происходит увеличение объема окружающего ОУН Pd-покрытия, влекущее за собой увеличение площади адгезионного контакта между атомами Pd и стенкой ОУН, сопровождающегося переносом электрона с ОУН на d -оболочку Pd [21]. Это приводит к образованию дополнительных π -комплексов Pd-C, вносящих вклад в интенсивность узкого резонанса. В свою очередь, уширение сигнала при термическом циклировании, возможно, связано с обменным спиновым взаимодействием, проявляющимся при увеличении концентрации π -комплексов [18].

Экспериментальные данные, полученные при идентификации ПМЦ и их взаимодействию с водородом, позволяют предложить модель адсорбции, реализуемую при высоких плотностях H_2 в системе Pd-ОУН. Согласно [6], атомарный водород, проникающий внутрь ОУН через их открытые концы (находящиеся в контакте с Pd покрытием), оказывается слабо связанным с ОУН (энергия активации десорбции H_2 $\epsilon_H = 0.08$ эВ/ H_{at}). В отсутствие Pd покрытия слабое взаимодействие атомного водорода с ОУН невозможно, поскольку энергия реакции ненасыщенных связей углерода с атомарным H составляет 2.5 эВ/ H_{at} при максимальной концентрации H_2 $H/C \sim 0.7$ [5]. Поэтому низкое значение энергии связи и высокая концентрация водорода ($H/C > 1$) в системе Pd-ОУН связаны, на наш взгляд, с образованием π -комплексов с переносом заряда типа Pd-C, играющих роль активных центров адсорбции. Существенно, что механизм образования таких комплексов и динамика адсорбции водорода на них исследованы в данной работе.

Формирование сильных π -комплексов Pd-ОУН с возможной конфигурацией PdC₄ (по аналогии с [14]) происходит на межфазной границе палладий-углерод при взаимодействии ненасыщенных связей $2p^2$ углерода с $4d$ (гибридизированной с $5S$ [19]) орбиталью Pd. Такое взаимодействие сопровождается переносом электронов (дырок) через потенциальный барьер Pd-C [22], в результате чего будет наблюдаться слабая положительная поляризация внутренней поверхности ОУН. В этом случае при наводороживании системы Pd-ОУН атомарный водород, проникающий внутрь нанотрубки через ее PdH_x покрытие, может адсорбироваться преимущественно на центрах Pd-C (локализованных внутри ОУН, вблизи открытых концов), образуя слабые водородные связи с π -комплексом ($\epsilon_H \leq 0.1$ эВ/ H_{at}), которые не влияют на параметры сигнала ЭПР. Результирующая атомная конфигурация хранения водорода в ОУН, отвечаю-

щая концентрации водорода $H/C > 1.0$, может быть выражена как C_xPdH_y (где $y > x$). Для полного выяснения механизма “сверхадсорбции” водорода в системах типа Pd-ОУН необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, изучена природа парамагнитных центров в наноструктуре на базе чистых (95%) и сверхчистых (> 98%) одностенных углеродных нанотрубок (ОУН), инкапсулированных Pd, обеспечивающих хранение водорода в ОУН с высокой граvimетрической плотностью. Показано, что наряду с примесными центрами (наночастицы Fe₃O₄ внутри ОУН), являющимися причиной широкого сигнала ЭПР ($\Delta H = 75$ Гс, $g = 2.065$ при $T = 293$ К), в композите Pd-ОУН образуются сильные π -комплексы с переносом заряда типа (Pd-C_x), проявляющиеся в виде узкого резонанса ($\Delta H = 6-8$ Гс, $g = 2.002$ при $T = 77$ К). Обнаружено, что интенсивность узкого сигнала комплексов Pd-C возрастает в процессе интенсивной адсорбции/десорбции водорода в ОУН при $H/C > 1.0$. С учетом полученных экспериментальных данных, в развитие представлений [14], предложена модель адсорбции водорода на активных центрах Pd-C вблизи открытых концов ОУН.

1. L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature (London)* **414**, 353 (2001).
2. R. Coontz and B. Hanson, *Science* **305**, 957 (2004).
3. C. R. Becher, *Physique* **4**, 1055 (2003).
4. A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, and P. Wenger, *Appl. Phys. A* **78**, 941 (2004).
5. A. Nikitin, H. Ogasawara, D. Mann et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 225507 (2005).
6. A. G. Lipson, B. F. Lyakhov, E. I. Saunin, and A. Yu. Tsivadze, *Phys. Rev. B* **77**, 081405R (2008).
7. E. Durgun, S. Ciraci, W. Zhou, and T. Yildirim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 226102 (2006).
8. A. B. Phillips and B. S. Shivaram, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 105505 (2008).
9. K. Shen, D. L. Tierney, T. Pietra β , *Phys. Rev. B* **68**, 165418 (2003).
10. S. Musso, S. Porro, M. Rovere et al., *Diamond and Related Materials* **15**, 1085 (2006).
11. V. Likodimos, S. Glenis, N. Guskos, and C. L. Lin, *Phys. Rev. B* **76**, 075420 (2007).
12. K. Shen and T. Pietra β , *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1567 (2004).
13. K. W. Lee and C. E. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 137206 (2006).
14. T. Yildirim and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 175501 (2005).

15. Y. Koseoglu and B. Aktas, *Phys. Stat. Sol. (a)* **203**, 1595 (2006).
16. S. Tiwari, R. Prakash, R. J. Choudhary, and D. M. Phase, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4943 (2007).
17. W. B. Mi, J. J. Shen, D. L. Hou et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 055009 (2008).
18. C. P. Poole, *Electron Spin Resonance*, Wiley, New York, 1983.
19. Y. Fukai and H. Sugimoto, *Adv. Phys.* **32**, 263 (1985).
20. A. Lipson, B. J. Heuser, C. Castano et al., *Phys. Rev. B* **72**, 212507 (2005).
21. J. J. Palacios, P. Tarakeshwar, and D. M. Kim, *Phys. Rev. B* **77**, 113403 (2008).
22. H. Reihert, M. Denk, J. Okasinski et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116101 (2007).