



Статья поступила в редакцию 27.02.15. Ред. пер. № 2189

The article has entered in publishing office 27.02.15. Ed. reg. No. 2189

УДК 541.67:541.142

## ОБ ИНТЕРКАЛЯЦИИ Н<sub>2</sub> НАНОФАЗЫ В ГРАФЕНОВЫЕ СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ В СВЯЗИ СО СПИЛЛОВЕР ЭФФЕКТОМ

*Ю.С. Нечаев*

ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина,

Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова

105005 Москва, 2-я Бауманская ул., д. 9/23

E-mail: Yuri1939@inbox.ru

Заключение совета рецензентов: 03.03.15    Заключение совета экспертов: 07.03.15    Принято к публикации: 11.03.15

Рассматриваются экспериментальные данные, демонстрирующие проявление спилловер эффекта при интеркаляции твердого водорода в графитовые нановолокна.

Ключевые слова: высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ), epitаксиальные графены, графитовые нановолокна, гидрирование, твердый водород, интеркаляция, хранение Н<sub>2</sub>, спилловер эффект.

### ON THE H<sub>2</sub> NANOPHASE INTERCALATION INTO GRAPHENE-LAYERS STRUCTURES: RELEVANCE TO THE SPILLOVER EFFECT

*Yu.S. Nечаев*

I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy,  
G.V. Kurdjumov Institute of Metals Science and Physics  
9/23, 2-ya Baumanskaya str., Moscow, 105005, Russia  
E-mail: Yuri1939@inbox.ru

Referred: 03.03.15    Expertise: 07.03.15    Accepted: 11.03.15

Experimental data on manifestation of the spillover effect, when intercalation of the solid hydrogen into graphite nanofibers, are considered.

Keywords: HOPG, epitaxial graphenes, graphite nanofibers, hydrogenaton, solid hydrogen, intercalation, H<sub>2</sub> storage, spillover effect.



Юрий Сергеевич  
Нечаев  
Yury S. Nечаев

**Сведения об авторе:** д-р ф.-мат наук, профессор, главный научный сотрудник Института металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина».

**Образование:** Московский институт (технический университет) стали и сплавов (МИСиС).

**Область научных интересов:** физическое материаловедение.

**Публикации:** [www.scopus.com.scopeesprx.elsevier.com/results](http://www.scopus.com.scopeesprx.elsevier.com/results) (Scopus – Results: AU-ID (“Nechaev,Yu.S.”)7005536791).

**Author data:** Dr. Sc., Prof., Chief researcher of G.V. Kurdjumov Institute of Metals Science and Physics, I.P. Bardin Institute for Ferrous Metallurgy.

**Education:** Moscow Institute (Technical University) of Steel and Alloys (MISiS).

**Scientific-research fields** physical materials science.

**Publications:** [www.scopus.com.scopeesprx.elsevier.com/results](http://www.scopus.com.scopeesprx.elsevier.com/results) (Scopus – Results: AU-ID (“Nechaev,Yu.S.”)7005536791)

## 1. Introduction

The spillover effect manifestation in hydrogenated carbon-based nanomaterials has been not enough studied up to nowadays, particularly, relevance for solving the current problem of the hydrogen on-board efficient and safety storage.

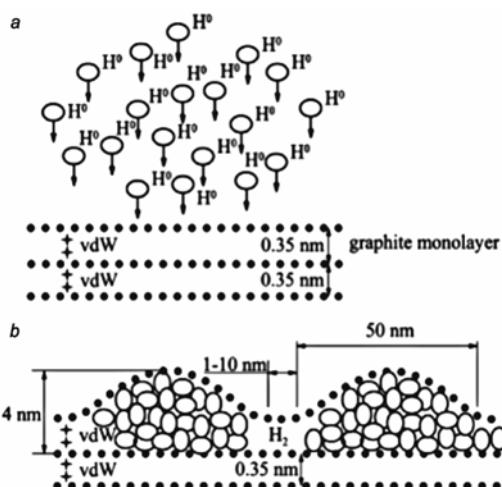
## 2. Experimental/methodology

The thermodynamic analysis [1-12] of the related experimental data (Figs. 1-4) has been done.

## 3. Results and discussion

### 3.1. The physics of intercalation of H<sub>2</sub> gaseous nanophase of a high density into graphene nanoblisters in HOPG and epitaxial graphenes (without the spillover effect)

Fig. 1 shows the two steps ((a) and (b)) of hydrogenation (at 300 K and  $P_{(H_{\text{gas}})} \approx 0.1$  mPa, without any catalyst) of surface graphene layers of a high oriented pyrolytic graphite (HOPG).



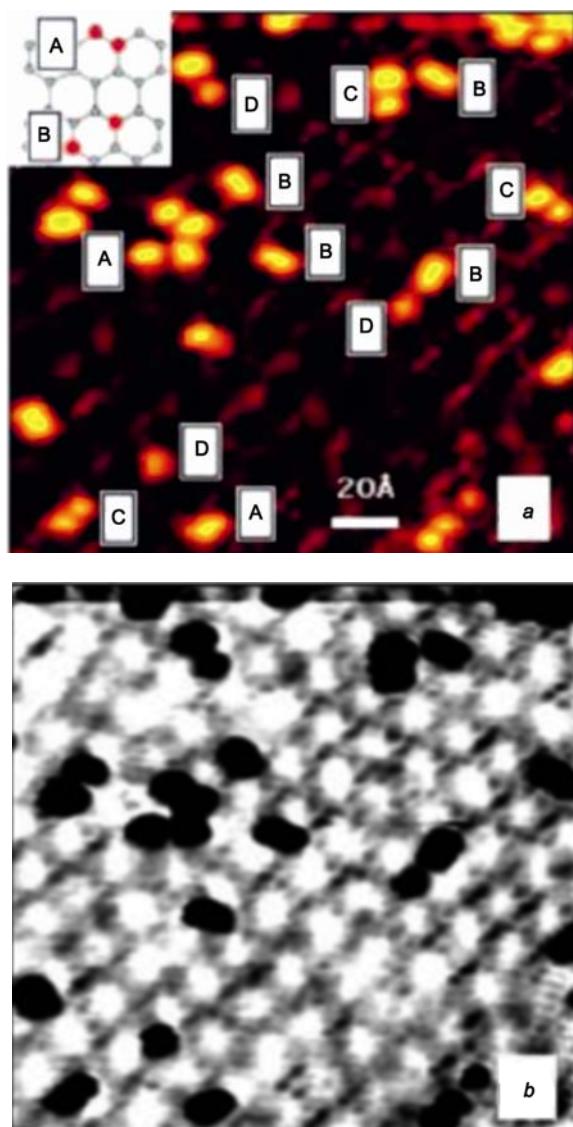
**Рис. 1.** Модель {Waqar (2007), из STM и AFM данных}, показывающая интеркаляцию водорода в ВОПГ; гидрирование было проведено при 300 К и  $P_{(H_{\text{gas}})} \approx 0.1$  мПа, без какого-либо катализатора. (а) Стадия проникновения (интеркаляции) атомарного водорода. (б) Молекулярный газообразный водород, образующийся из интеркалированного атомарного водорода и «запертый» внутри поверхностных графеновых наноблистеров (при  $P_{(H_{2\text{gas}})} \approx 100$  мПа). Размеры образцов представлены не точно в масштабе. Эффект сжатия водорода достигает 12 порядков (от 0,1 мПа до 100 МПа).

Согласно анализу [1-3], это происходит за счет энергии ассоциации атомов водорода в молекуле, «запертые» внутри блистеров

**Fig. 1.** Model {Waqar (2007) from STM and AFM data} showing the hydrogen accumulation (intercalation) in HOPG, with forming blister-like surface nanostructures; hydrogenation was done at 300 K and  $P_{(H_{\text{gas}})} \approx 0.1$  mPa, without any catalyst. (a) Pre-atomic hydrogen penetration (intercalation) step. (b) Molecular gaseous hydrogen, “captured” inside the surface graphene nanoblisters (at  $P_{(H_{2\text{gas}})} \approx 100$  mPa), after the intercalation step. Sizes are not drawn exactly in scale. The compression effect is of 12 orders (from 0.1 mPa to 100 MPa). According to analysis [1-3], it is at the expense of the energy of association of hydrogen atoms to the “captured” molecules

Similar STM, AFM and other data of different researchers for the epitaxial graphenes (Fig. 2) have been also analyzed in [1-3] (the “open access” Journals).

The very recent experimental data {Geim et al. (2014)} show that a hydrogen atom can not pass through a perfect graphene network. The analysis [1-3] of a number of experimental data (Figs. 1, 2) show that a hydrogen atom can pass through permeable defects in graphene, i.e. grain boundaries, their triple junctions and/or others.



**Рис. 2.** (а) STM данные для гидрированного эпитаксиального графена (на SiC подложке) {Balog et al. (2009)}. (б)

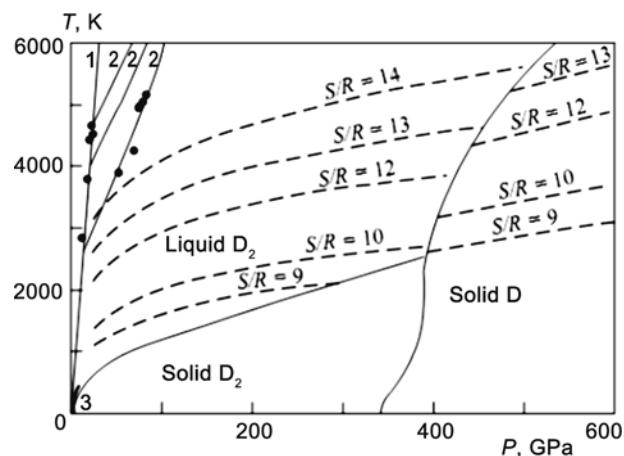
Те же данные, что и в (а), но в другой (перевернутой) цветовой схеме, выявляющей предпочтительную адсорбцию водорода на SiC поверхности. Температура водородного пучка составляла  $T_{(\text{beam})} = 1600$  К, время воздействия  $t = 5$  с, интенсивность потока атомов водорода  $F = 10^{12}-10^{13}$  атомов/см<sup>2</sup>с ( $P_{(H_{\text{gas}})} \approx 0.1$  мПа [1-3])

**Fig. 2.** (а) STM image of hydrogenated graphene/SiC {Balog et al. (2009)}. (б) Same image as in (а) with inverted color scheme, giving emphasis to preferential hydrogen adsorption on the SiC surface. Hydrogen dose at  $T_{(\text{beam})} = 1600$  К,  $t = 5$  с,  $F = 10^{12}-10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>s ( $P_{(H_{\text{gas}})} \approx 0.1$  мПа [1-3])

### 3.2. The physics of intercalation of the solid $H_2$ nanophase into hydrogenated graphite nanofibers (with metallic catalysts)

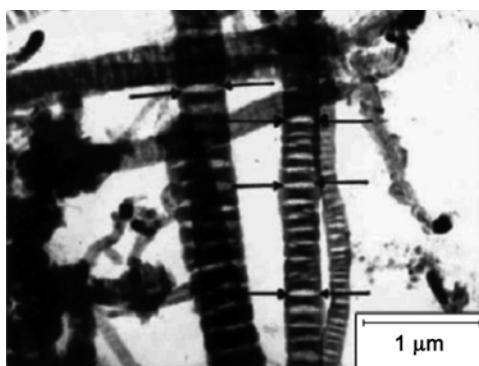
Fig. 3 and 4 show some data those have been considered in [1-3].

Obviously, it is a manifestation of the spillover effect, relevance to providing of the necessary partial pressure of atomic gaseous hydrogen (when the material hydrogenation at initial molecular hydrogen pressure  $P_{H_2} = 8 \text{ MPa}$ ).



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма дейтерия {Trunin et al. (2010)}: адиабаты (1, 2) и изоэнтропы ( $S/R$ ), • – экспериментальные данные; 3 – кривая плавления, утолщенная линия отвечает экспериментальным данным. Диаграмма показывает, что при  $T = 300 \text{ K}$  и  $P = 50 \text{ ГПа}$  водород находится в твердом молекулярном состоянии высокой плотности ( $\sim 0.5 \text{ г}/\text{см}^3$ )

**Fig. 3.** Phase diagram of deuterium {Trunin et al. (2010)}, adiabats (1, 2) and isoentrops ( $S/R$ ), • – the experimental data; 3 – melting curve, where the thickened portion is the experimental data. The diagram shows that at  $T = 300 \text{ K}$  and  $P = 50 \text{ GPa}$  hydrogen exists in the solid molecular state of a high density ( $\sim 0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ )



**Рис. 4.** Микрофотография {Gupta et al. (2004)} графитовых нановолокон (ГНВ) с Pd-катализатором, гидрированных при  $300 \text{ K}$  и начальном давлении  $P_{(H_2\text{gas})} \approx 8 \text{ MPa}$ , после удаления из них (при  $300 \text{ K}$ , за  $10 \text{ мин}$  {Park et al. (1999)}) интеркалированной нанофазы твердого  $H_2$  (17 масс. %) высокой плотности  $\sim 0.5 \text{ г}/\text{см}^3$  (анализ [1-3]). Стрелки на рисунке указывают на щелеподобные закрытые нанопоры линзообразной формы, где находилась интеркалированная нанофаза твердого  $H_2$  (под давлением  $\sim 50 \text{ ГПа}$ , согласно данным на рис. 3 [1-3]). Такую же величину давления можно также получить [1-3], рассматривая деформацию материала и напряжения, необходимые для образования закрытых нанопор линзообразной формы (за счет энергии ассоциации атомов водорода в молекулы, «запертые» внутри нанопор). Очевидно, что это наглядное проявление спилловер эффекта, обеспечивающего необходимое парциальное давление атомарного газообразного водорода (при гидрировании материала при начальном давлении молекулярного водорода  $P_{H_2} = 8 \text{ MPa}$ )

**Fig. 4.** Micrograph {Gupta et al. (2004)} of graphite nanofibers (GNFs), with Pd-catalyst (hydrogenated at  $300 \text{ K}$  and initial  $P_{(H_2\text{gas})} \approx 8 \text{ MPa}$ ), after release from them (at  $300 \text{ K}$ , for  $10 \text{ min}$  {Park et al. (1999)}) of the intercalated solid  $H_2$  nanophase (17 mass. %) of a high density of  $\sim 0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$  (analysis [1-3]). The arrows in the picture indicate some of the slit-like closed nanopores of the lens shape, where the solid  $H_2$  intercalated nanophase (under pressure of  $50 \text{ GPa}$ , according to data on Fig. 3) was localized [1-3]. Such a pressure level can be also evaluated [1-3] by the consideration of the material deformation and the necessary stresses for forming the lens shape closed nanopores (at the expense of the energy of association of hydrogen atoms to molecules “captured” inside the nanopores)

## 4. Conclusions

1. The “thermodynamic forces” and energetics of forming of graphene nanoblisters (under atomic hydrogen treatment, without catalysts) in the surface HOPG layers (Fig. 1) and epitaxial graphenes (Fig. 2) have been quantitatively described, particularly, the conditions of the thermal-elastic thermodynamic equilibrium [1-3].

2. The physics of intercalation of  $H_2$  gaseous nanophase of a high density into graphene nanoblisters (Figs. 1, 2) have been revealed [1-3].

3. The physics of intercalation of the solid  $H_2$  nanophase into hydrogenated graphite nanofibers with Pd-catalyst (Figs. 3, 4) have been considered [1-3].

4. In the light of analysis [1-3], the spillover effect is obviously manifested in data {Gupta et al. (2001, 2004)} (Fig. 4) and data {Park et al. (1999)}.

5. It can be used for solving of the very current problem of the hydrogen on-board efficient and safety storage.

## Acknowledgements

The author is grateful to A. Yürüm, A. Tekin, N.K. Yavuz and Yu. Yürüm, participants of the joint RFBR-TUBAK project, for helpful and fruitful discussions.

This work has been supported by the RFBR (Project #14-08-91376 CT) and the TUBITAK (Project # 213M523).

## References

1. Nechaev Yu.S., Filippova V.P., Alp Yurum, Yuda Yurum, Veziroglu N.T. The Reversible hydrogenation-dehydrogenation of membrane and epitaxial graphenes // Journal of Chemical Engineering and Chemical Research, Vol. 2, # 1 (2015) p.p. 421-457.
2. Nechaev Yu.S. and Nejat Veziroglu T. On the hydrogenation-dehydrogenation of graphene-layer-nanostructures: Relevance to the hydrogen on-board storage problem // Int. Journal of Physical Sciences, Vol. 10, Iss. 2 (2015) P. 54-89.
3. Nechaev Yu.S., Alp Yurum, Adem Tekin, Nilgun Karatepe Yavuz, Yuda Yurum, Veziroglu N.T. Fundamental open questions on engineering of super hydrogen sorption in graphite nanofibers: Relevance for clean energy applications // American Journal of Analytical Chemistry, Vol. 5, # 16 (2014) P. 1151-1165.
4. Nechaev Yu.S. and Veziroglu N.T. On thermodynamic characteristics of the thermal desorption of hydrogen from hydrogenated graphene layers. Chapter 4, in: Handbook of Carbon Nanomaterials, Vol. 5, Graphene – Fundamental Properties. Eds. F. D’Souza, K.M. Kadish. World Scientific Publ. Co Pte. Ltd., Singapore, (20014) P. 219-258.
5. Nechaev Yu.S. and Veziroglu N.T. Thermodynamic aspects of the stability of the graphene/graphane/hydrogen systems, relevance to the hydrogen on-board storage problem // Advances in Materials Physics and Chemistry. Vol. 3 (2013) P. 255-280.
6. Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N. On thermodynamic stability of hydrogenated graphene layers, relevance to the hydrogen on-board storage // The Open Fuel Cells Journal. Vol. 6 (2013) P. 21–39.
7. Nechaev Yu.S. Physical and chemical interactions of hydrogen with carbonaceous nanostructures (An analytical study – indirect experiment). Chapter 2, in: Carbon Nanomaterials for Gas Adsorption. Eds. M.L. Teranova, S. Orlanducci, M. Rossi. Pan Stanford Publ. Pte. Ltd., Singapore (2013) P. 39-130.
8. Nechaev Yu.S. Solid hydrogen intercalation in closed graphane-hydride-like nanostructures, Relevance to the storage applications. Chapter 5, in: Nanotechnology, Vol. 6, Energy and Environment. Eds. S. Sinha, N.K. Navani, G.N. Govil. Stadium Press LLS, U.S.A. (2013) P. 111-136.
9. Nechaev Yu.S. On the solid hydrogen intercalation in multilayer carbohydride-like graphane nanostructures, relevance to storage applications // Journal of Nano Research, Vol. 15 (2011) P. 75-93.
10. Nechaev Yu.S. The high-density hydrogen carrier intercalation in graphane-like nanostructures, relevance to its on-board storage in fuel-cell-powered vehicles // The Open Fuel Cells Journal, Vol. 4 (2011) P.p. 16-29.
11. Nechaev Yu.S. On the solid hydrogen carrier intercalation in graphane-like regions in carbon-based nanostructures // Int. Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, # 15 (2011) P. 9023-9031.
12. Nechaev Yu.S. Carbon nanomaterials, relevance to solving the hydrogen storage problem // Journal of Nano Research, Vol. 12 (2010) P. 1-44.

