

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ  
ОТКРЫТОГО ТИПА  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

---

Сборник трудов  
IV международной научной конференции  
**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ  
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ,  
НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**  
(Сарсембиновские чтения)  
10-12 октября 2016 г.



Алматы 2016

## ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ КАК СПОСОБ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Х.А. Абдуллин<sup>1</sup>, М.Т. Габдуллин<sup>1</sup>, Т.С. Рамазанов<sup>1</sup>, Д.В. Щур<sup>3</sup>,  
Д.Г. Батрышев<sup>1,2</sup>, Д.В. Исмаилов<sup>1</sup>, Е. Ерланулы<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа  
при КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup> *Лаборатория инженерного профиля КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

<sup>3</sup> *Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина*

### *Annotation*

In this work we consider a method of catalytic hydrogenation of fullerenes as a way to store hydrogen. The technique based on the determination of hydrogen-sorption characteristics of samples at different pressures and temperatures was developed to carry out work on hydrogenation of fullerene samples. As a result, hydrogenated C<sub>60</sub> fullerenes were obtained and the velocities of interaction of C<sub>60</sub> with hydrogen were studied. To determine the optimum mode of the hydrogenation reaction of the fullerene molecule at hydrogen pressure of 12 MPa 75 hour experiment was performed in which optimum reaction temperature was determined and hydrofullerites with a hydrogen content of about 8.2 wt.% were obtained.

*Ключевые слова:* водородная энергетика, фуллерен, гидрогенизация, сорбция.

### *Введение*

Одним из перспективных альтернативных источников энергии является водород. Водород H<sub>2</sub> – это идеальное топливо с высокой теплотой сгорания и безвредным продуктом горения – водяным паром. В мире ведутся многочисленные исследования в области «водородной энергетики» для получения и использования водорода в качестве энергоносителя.

Одной из проблем водородной энергетики является то, что газообразный водород имеет низкую плотность, поэтому при его транспортировке и хранении возникают некоторые трудности.

Для хранения водорода предлагаются различные виды водородных аккумуляторов – источников водорода, в которых при комнатной температуре атомы водорода находятся в

связанном состоянии с материалом сорбента либо химически, либо в инкапсулированном виде. С повышением температуры такие связи водорода с сорбентом разрушаются, тем самым высвобождая атомы водорода. На данный момент, для хранения водорода благодаря своей низкой удельной плотности и большой удельной поверхности используются углеродные наноматериалы: активированный уголь [1], графен [2-3], многостенные и одностенные углеродные нанотрубки [4-5], фуллерены [6-7] и т.д.

В настоящее время самый распространенный метод заполнения молекулярным водородом углеродных наноструктурированных материалов заключается в использовании высоких и сверхвысоких давлений, которые заставляют молекулы водорода проникать в мельчайшие поры и полости углеродных структур, размер которых соизмерим с поперечным размером молекулы водорода. В процессе эксплуатации гидрированного материала при нагреве он постепенно отдает накопленный водород.

#### *Эксперимент*

В представленной работе рассмотрен метод каталитического гидрирования фуллеренов [7]. Процесс гидрогенизации фуллеренов включает формирование С-Н связей в результате разрушения двойных С=С связей фуллеренов и Н-Н связей молекулярного водорода [7-10]. Несмотря на то, что реакция гидрогенизации является экзотермической, требуется дополнительная энергия для разрыва этих связей. Таким образом, необходимо преодолеть определенный энергетический барьер для осуществления реакции.

В целях получения гидрофуллеренов были проведены экспериментальные работы по каталитическому гидрированию фуллереновой молекулы. Гидрогенизация проходила при параметрах давления порядка 12,5 МПа и в интервале температур от комнатной до 600 °С. В ходе этого эксперимента определялась температура, при которой скорость взаимодействия водорода с фуллереновой молекулой будет максимальной. Для проведения эксперимента использовали навески фуллерита С60 массой 0,501 г., синтезированные в электродуговом разряде [11]. Реактор вакуумировали в течение одного часа для удаления примесей из фуллерита. После этого в реактор подавали водород до давления 12,5 МПа и выдерживали 4 часа. Затем температуру в реакторе поднимали до 200 °С (со скоростью 1° в минуту). При этом давление в реакторе увеличивалось на 0,3 МПа (достигнув 12,8 МПа). Это может быть объяснено разложением сольватов, образовавшихся при кристаллизации фуллерита. Для стабилизации баро-температурного режима образец выдерживали еще 4 часа (Т = 200 °С, Р = 12,8 МПа). На 480 минуте продолжили подъем температуры в реакторе от 200 до 600 °С со скоростью 0,125 градусов в минуту. С учетом данных параметров был построен график зависимости изменения давления в реакторе от времени гидрогенизации при изменении температуры (рисунок 1).

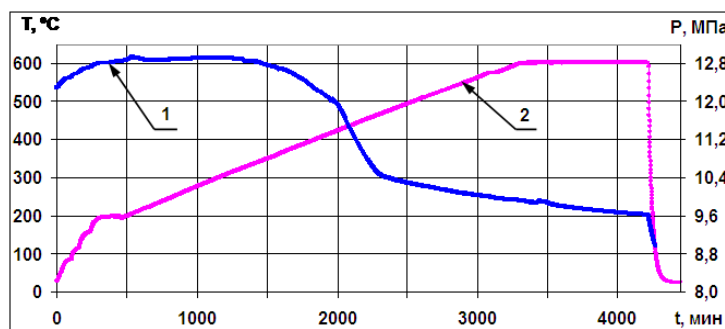


Рисунок 1 – Зависимость изменения давления в реакторе от времени при изменении температуры со скоростью 0,125 градусов в мин. (1 – кривая изменения давления в реакторе; 2 – кривая изменения температуры в реакторе)

Далее были получены графики скорости взаимодействия водорода с образцом в зависимости от времени и температуры – рисунки 2 и 3, соответственно.

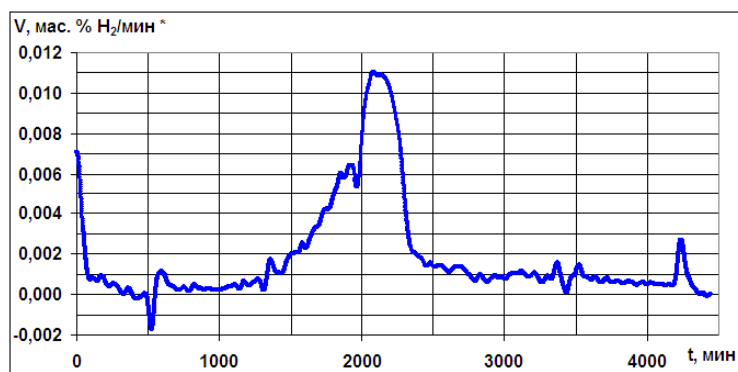


Рисунок 2 – Изменение скорости взаимодействия фуллерита  $C_{60}$  во времени

Обозначение оси « $V$ , мас.% $H_2$ /мин» – скорость изменения (производная по времени) процентного отношения массы сорбированного водорода к массе образца за единицу времени (1 мин.).

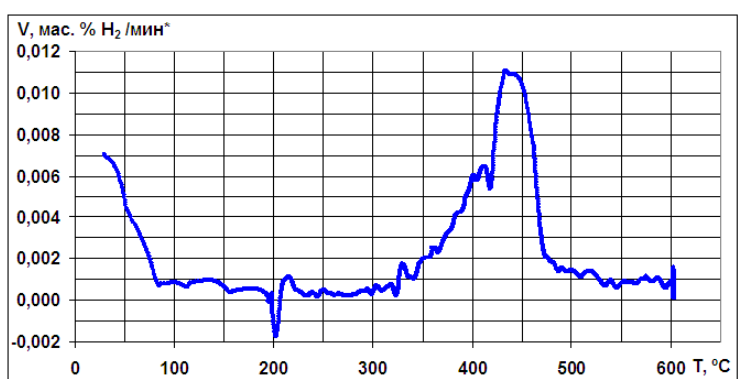


Рисунок 3 – Зависимость скорости взаимодействия фуллерита  $C_{60}$  с водородом от температуры

В ходе эксперимента было выяснено, что максимальной скорости взаимодействия система достигла на 2150 минуте (рисунок 2), что соответствовало температуре 433 °С (рисунок 3).

В эксперименте выдержка образца в течение 10 часов при  $P = 13,0$  МПа и температуре 200 °С приводит к изменению массы образца на 0,6 мас.%. Общее количество водорода, поглощенное образцом в ходе эксперимента, зафиксировано на уровне 8,2 мас.%  $H_2$  (рисунок 4).

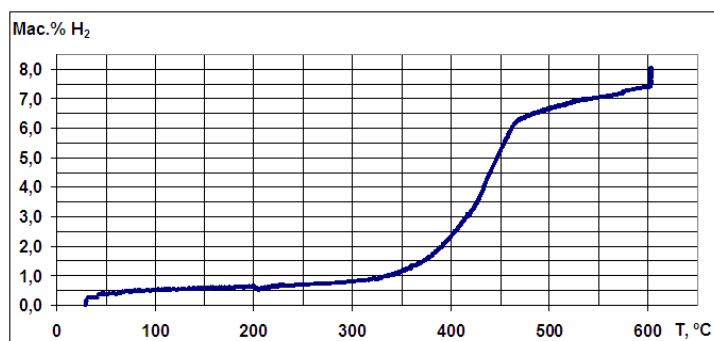


Рисунок 4 – Температурная зависимость изменения массы образца фуллерита  $C_{60}$  в ходе эксперимента

### *Вывод*

Таким образом, в данной работе была разработана методика на основе определения водород-сорбционных характеристик образцов при различных значениях давления и

температуры. А также были получены наводороженные фуллерены  $C_{60}$  и изучены скорости взаимодействия фуллеритов  $C_{60}$  с водородом, определены, оптимальны режимы проведения реакции гидрирования фуллереновой молекулы при давлении водорода 12 МПа, определена оптимальная температура реакции в диапазоне 425–455°C, и были получены гидрофуллериты с содержанием водорода около 8,2 мас. %.

Исследования проводились в рамках программы МОН РК: 0265/ПЦФ «Разработка новых углеродных наноматериалов широкого спектра применения», 2015-2017 гг.

1. Schlapbach L.; Züttel A., Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 2001, 414, (6861), 353-358.
2. Novoselov K. S. et al. «Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene», *Nature* 438, 197 (2005) DOI:10.1038/nature04233
3. Srinivas G.; Zhu Y. W.; Piner R.; Skipper N.; Ellerby M.; Ruoff R., Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon* 2010, 48, (3), 630-635
4. Ye Y.; Ahn C. C.; Witham C.; Fultz B.; Liu J.; Rinzler A. G.; Colbert D.; Smith K. A.; Smalley R. E., Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 1999, 74, (16), 2307-2309.
5. Zhang X. R.; Cao D. P.; Chen J. F., Hydrogen adsorption storage on single-walled carbon nanotube arrays by a combination of classical potential and density functional theory. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, (21), 4942-4950.
6. Dresselhaus S., Williams K., Eklund P.C., Hydrogen absorption in carbon materials// *MRS Bulletin*. – 1999. – V.24, N11. – P.45-50.
7. Shigematsu K., Abe K., Mitani M., Tanaka K., Catalytic hydrogenation of fullerene  $C_{60}$  // *Chem. Express*. – 1992. – V.7, N12. – P.37-40.
8. Jin C., Hettich R., Compton R., Joyce D., Blencoe J., Burch T. Direct solid-phase hydrogenation of fullerenes// *J. Phys. Chem.* – 1994. – V.98. – P.4215.
9. Henderson, C. C.; Cahill, P. A.,  $C_{60}H_2$  - Synthesis of the Simplest  $C_{60}$  Hydrocarbon Derivative. *Science* – 1993. – V.259, N.5103 – P. 1885-1887.
10. Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Savenko A.F., Bogolepov V.A. Experimental evaluation of total hydrogen capacity for fullerite // *Int J Hydrogen Energy*. -2011. –Vol.36(1). –P. 1143-1151.
11. Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т., Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г., Исмаилов Д.В., Щур Д.В., Синтез фуллеренов в дуговом разряде // *Вестник КазНУ, серия физическая*, 2015, Том 52, №1, стр. 40-45.