

ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ФУЛЛЕРИДОВ ПЛАТИНЫ

Матысина З.А., Загинайченко С.Ю.¹, Щур Д.В.¹

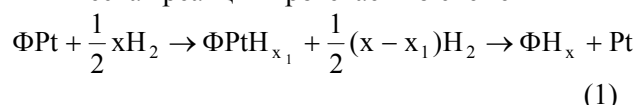
Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, ул. Научная, 13, 49050, Украина

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины,

ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

Fax: 38 (8044) 424-03-81, E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

Разработана статистическая теория процесса фазовых превращений, реализующихся в результате гидрирования металлофуллерида. Такая реакция исследовалась экспериментально для фуллеридов палладия и платины [1,2]. В случае платины с повышением температуры химическая реакция протекает по схеме



где $\Phi = \text{C}_{60}, \text{C}_{70}$. В интервале температур 400-550 К образуется вначале гидрофуллерид ΦPtH_x , затем с повышением температуры в интервале 600-700 К формируется фаза гидрофуллерита ΦH_x и выделяется чистая платина.

Выполненные расчеты позволили объяснить и обосновать фазовые превращения, возникающие с повышением температуры в системе фуллерид-водород. Для решения поставленной задачи методом средних энергий рассчитаны свободные энергии f_i ($i=1,2,3$) соответственно фаз ΦPt , ΦPtH_x , ΦH_x , получены их зависимости от температуры, концентраций c_1 , c_2 , x фуллеренов C_{60} , C_{70} и водорода, параметра порядка η в распределении фуллеренов по узлам кристаллической решетки и от энергетических констант. В расчетах приняты упрощающие приближения: ГЦК решетка кристаллов типа L_{12} предполагается геометрически идеальной, взаимодействия фуллеренов, атомов платины и водорода учитываются для ближайших соседей, при этом принято приближение сферически симметричных жестких шаров, корреляция в замещении узлов и междоузлий фуллеренами и атомами платины и водорода во внимание не принимается. Предполагается также, что атомы платины и водорода размещаются в междоузлиях кристаллической решетки фуллерита. С учетом, что радиусы атомов H и Pt и молекул $\Phi = \text{C}_{60}, \text{C}_{70}$ соответственно равны 0,46; 1,3875 и 7,1 Å, принято, что атомы платины в фазах ΦPt , ΦPtH_x размещаются в октаэдрических O междоузлиях, атомы же водорода в фазе ΦPtH_x занимают тетраэдрические Θ и тригональные Q позиции.

Расположение атомов водорода в октамеждоузлиях в силу их большого объема может оказаться неравновесным. В октамеждоузлиях могут попасть несколько атомов водорода. Поэтому предполагается, что в фазе ΦH_x атомы водорода занимают тетраэдрические и тригональные междоузлия, образуя гантели вдоль пространственных диагоналей куба элементарной ячейки фуллерита, а в октапозиции попадают несколько атомов водорода, которые образуют гантели соответственно по осям, параллельным ребрам куба ячейки, т.е. в октаэдрических междоузлиях формируются водородные кластеры (позиции D_1, D_2), как показано на рис.1.

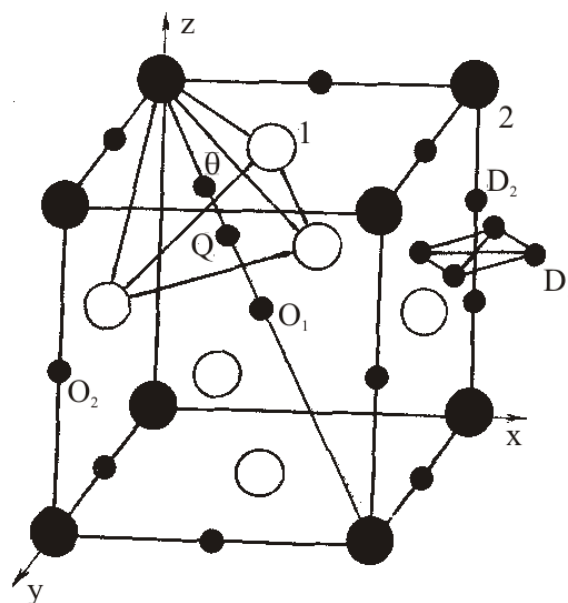


Рис. 1. ГЦК решетка L_{12} гидрофуллерита.

○ ● – узлы первого и второго типа фуллеренов Φ_1, Φ_2 ,

● – междоузлия, октаэдрические O_1, O_2 , тетраэдрические Θ , тригональные Q и кластерные D_1, D_2 .

Выполнена оценка энергетических констант всех составляющих химической реакции (1) с использованием экспериментальных данных о

температурных интервалах фазовых превращений на различных стадиях реакции.

Построены графики, определяющие концентрационные зависимости свободных энергий фаз FPt , FPtH_x , FH_x для разных температур. По точкам пересечения этих графиков и с использованием метода общих касательных к ним построена фазовая диаграмма системы, определяющая температурные и концентрационные области формирования всех фаз химической реакции [2-36].

Рассчитана растворимость водорода в фазах FPtH_x , FH_x , определяемая равновесной концентрацией атомов водорода в зависимости от температуры. Формулы этих зависимостей имеют вид

$$x = 4 \left[\frac{1}{\lambda} \exp \frac{-(\omega_2 \eta + \varepsilon_2)}{kT} + 1 \right]^{-1} \text{ для фазы } \text{FPtH}_x \quad (2)$$

$$x = 10 \left[\frac{1}{\lambda} \exp \frac{-(\omega_3 \eta + \varepsilon_3)}{kT} + 1 \right]^{-1} \text{ для фазы } \text{FH}_x, \quad (3)$$

где λ - активность атомов водорода, ω_i , ε_i ($i=2,3$) - энергетические параметры названных фаз, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Из формул (2), (3) следует, что с повышением температуры ($T \rightarrow \infty$) концентрация x водорода в фазе FPtH_x стремится к четырем ($x_0=4$), а в фазе FH_x стремится к десяти ($x_0=10$) (Рис. 2). В этом случае все междоузлия в этих фазах заполняются атомами водорода и формируются соединения FPtH_4 и FH_{10} с большим содержанием водорода.

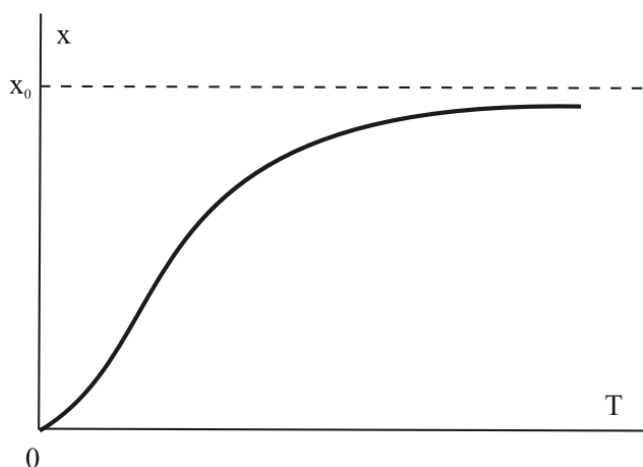


Рис. 2. Характер температурной зависимости растворимости водорода при отрицательном значении энергетического параметра в экспоненте.

$x_0 = 4$ для фазы FPtH_x , $x_0 = 10$ для фазы FH_x .

Литература

1. Matysina ZA, Schur DV, Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerenes, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
2. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko SYu, Schur DV, The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
3. Schur DV, Dubovoy AG, Zaginaichenko SYu, Savenko AF, Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase, Extended Abstracts, An International Conference on Carbon Providence (Rhode Island, USA): American Carbon Society, 196-8, 2004,
4. Isayev KB, Schur DV, Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon
5. Zaginaichenko Svetlana Yu, Schur Dmitry V, Matysina Zinaida A, The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials, Carbon, 41, 7, 1349-1355, 2003, Elsevier
6. Shul'ga YuM, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga NYu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV, On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/Interperiodica
7. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV, Hydrogen solubility in alloys under pressure, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon
8. Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu, Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, International journal of hydrogen energy, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier
9. Nikolski KN, Baturin AS, Bormashov VS, Ershov AS, Kvacheva LD, Kurnosov DA, Muradyan VE, Rogozinskiy AA, Schur DV, Sheshin EP, Field emission investigation of carbon nanotubes doped by different metals, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 123-130, 2004, Springer Netherlands
10. Schur DV, Lavrenko VA, Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, Vacuum, 44, 9, 897-898, 1993, Pergamon
11. Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SY, Adejev VM, Voitovich VB, Phase transformations in metals hydrides, Hydrogen energy progress, 2, 1235-1244, 1996, UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA

12. Zaginaichenko SYu, Matysina ZA, Schur DV, The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon
13. Tarasov Boris P, Shul'ga Yuriy M, Lobodyuk Oleksander O, Onipko Oleksiy, Hydrogen storage in carbon nanostructures, International Symposium on Optical Science and Technology, 197-206, 2002, International Society for Optics and Photonics
14. Матысина ЗА, Загинайченко СЮ, Щур ДВ, Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах, 2006, Laboratory 67
15. Lytvynenko, Yu M, Schur, DV, Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal, Renewable energy, 16, 1, 753-756, 1999, Pergamon
16. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Baranowski, Bogdan, Shpak, Anatoliy P, Skorokhod, Valeriy V, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003, 172, 2006, Springer Science & Business Media
17. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Trefilov, VI, Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides, 82, 2002, Springer Science & Business Media
18. N.S. Anikina, S.Y. Zaginaichenko, M.I. Maistrenko, AD Zolotarenko, G.A. Sivak, D.V. Schur, L.O. Teslenko. Spectrophotometric Analysis of C 60 and C 70 Fullerenes in the Toluene Solutions / Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials // 2004, V. 172 NATO Science Series II. - P. 207-216
19. Чеховский А.А., Загинайченко С.Ю. Подсосонный В.И., Адеев В.М., Дубовой А.Г., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М.. Электросинтез фуллеритов / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 214-218 (4-8 июня 2002 г., Минск).
20. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. Особенности процессов дугового синтеза углеродных наноматериалов. / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 121.
21. Залуцкий В.П., Дубовой А.Г., Щур Д.В., Золотаренко А.Д. Рентгеноструктурный метод исследования и диагностики углеродных наносистем / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 372.
22. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. К вопросу дугового синтеза углеродных наноматериалов / Сб.тезисов 3-ей Межд. конф-ции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», М.: Изд. МГУ, 2004, С.110.
23. В.М., Коваль А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Помыткин А.П., олотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Ориентированные углеродные нанотрубки, полученные каталитическим пиролизом ацетилена / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 204-207 (4-8 июня 2002 г., Минск).
24. Каверина С.Н., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Матысина З.А., -Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Получение углеродных нанотрубок, заполненных переходными металлами / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 208-211 (4-8 июня 2002 г., Минск).
25. Каверина С.Н., Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Золотаренко А.Д. Заполнение углеродных нанотрубок переходными металлами / Материалы 1-ой Международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 17-19 октября 2002 г., Москва: Изд. Ратмир-Вест, 2002, С. 213.
26. Савенко А.Ф., Боголепов В.А., Каверина С.Н., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Пишук В.К. Метод синтеза спиралеподобных углеродных нанотрубок / Труды 8-ой Международной конференции "Водородное материаловедение и химия

углеродных наноматериалов", Судак, Крым, Украина, сентябрь 14-20, 2003, С. 416-417.

27. Куций В.Г., Золотаренко А.Д., Боголепов В.А., Щур Д.В., Лысенко Е.А. Углерод-марганцевый электрод на основе наноструктурного углерода для источников тока / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 120.

28. Симановский А.П., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Щур Д.В. Синтез углеродных наноматериалов плазменнодуговым методом / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 127.

29. Майстренко М.И., Аникина Н.С., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Сивак Г.А., Щур Д.В., Определение коэффициентов экстинкции растворов C60 и C70 с помощью эвм, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 598-599, 2003

30. Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В. Щур Д.В., Количественный анализ толуольных растворов фуллеренов C60 и C70 спектрофотометрическим методом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 620-621, 2003

31. Золотаренко АД, Савенко АФ, Антропов АН, Майстренко МИ, Никуленко РН, Власенко АЮ, Пишук ВК, Скороход ВВ, Щур ДВ, Степанчук АН, Бойко ПА, Влияние природы материала стенки реактора на морфологию и

структуру продуктов дугового распыления графита, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 424-425, 2003

32. Щур Д.В., Астратов Н.С., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Защита ценных бумаг с помощью фуллеренов, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 832-833, 2003

33. Янкович В.Н., Золотаренко А.Д., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Особенности использования люминофоров в источниках света с холодным катодом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 853, 2003,

34. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, Т.И. Шапошникова, И.В. Ляху, Л.И. Копылова, А.Д. Золотаренко, Использование фуллеренов для защиты ценных бумаг, Труды VII Международной Конференции НАНСИС-2004, 124, 2004

35. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, И.В. Ляху, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга, А.Д. Золотаренко, Введение фуллеренов в ценные бумаги, Труды Международной Конференции Углеродные фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, Москва, Россия, 46, 2004

36. D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, A.F. Savenko, V.A. Bogolepov, S.N. Koverina, A.D. Zolotarenko, Helical carbon nanotubes, International conference Carbon "Carbon 04", Providence, Rhode Island, USA, 187, 2004