

Влияние температуры восстановления оксида графена на кинетику низкотемпературной сорбции водорода

А.В. Долбин, Н.А. Винников, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко,
Р.М. Баснукаева, М.В. Хлыстюк

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: dolbin@ilt.kharkov.ua*

W.K. Maser and A.M. Benito

Instituto de Carboquímica, 4 Miguel Luesma Castán, Zaragoza E-50018, Spain

Статья поступила в редакцию 31 мая 2018 г., после переработки 8 июня 2018 г.,
опубликована онлайн 25 февраля 2019 г.

Методом термопрограммированной десорбции в температурном интервале 7–120 К исследовано влияние термического восстановления оксида графена на кинетику сорбции и десорбции водорода. Термическая обработка образцов оксида графена привела к уменьшению энергии активации диффузии водорода более чем на порядок (в ~12–13 раз) по сравнению с исходным оксидом графита. Такое изменение энергии активации, по всей видимости, обусловлено разделением (разрыхлением) углеродных плоскостей оксида графита при термическом удалении интеркалированной воды, что изменяет характер сорбции, снижая влияние противоположных стенок межслоевых промежутков.

Ключевые слова: оксид графена, термическое восстановление, кинетика сорбции водорода.

1. Введение

Водород в настоящее время считается наиболее перспективным экологически чистым топливом. Прежде всего, это обусловлено высоким энергосодержанием водородного топлива (142 МДж/кг), что в три раза превышает энергосодержание нефти, при этом продукт его сгорания — водяной пар. На сегодняшний день водородные топливные ячейки являются одним из самых перспективных источников экологически чистой электрической энергии. Для успешного развития основанной на водороде энергетики необходимы отработанные методики производства, накопления, хранения и транспортировки водородного топлива. В свете этого проблема поиска путей и материалов для эффективного реверсивного хранения водорода принимает определяющее значение. За последние десять лет были подробно исследованы такие перспективные с точки зрения хранения водорода материалы, как металлоорганические структуры, активированные углеродосодержащие металлгидридные компаунды [1,2] и другие. Однако ряд принципиальных недостатков (прежде всего, не-

достаточная концентрация водорода в материале накопителя и его низкий ресурс) до сих пор не позволили получить на основе этих материалов пригодные для промышленного применения накопители водорода.

Углеродные наноматериалы являются весьма перспективными сорбентами, в частности, для сорбции газов, поскольку имеют соразмерные газовым частицам полости. Множество работ, выполненных с целью выяснения механизмов и условий оптимального водородного хранения в углеродных наноструктурах (фуллерите, нанотрубках), показали, что средняя энергия сорбции водорода такими структурами составляет 0,2–0,4 эВ/моль (19,3–38,6 кДж/моль) [3]. Эти значения энергии являются промежуточными между энергиями физической и химической сорбции [4]. Открытие и исследование свойств одноатомного углеродного слоя — графена [5] инициировало целый спектр исследований необычных физических свойств этого материала, которые, среди прочего, выявили новые потенциальные возможности для хранения газов. Предельные расчетные значения энергии связи и массовой концентрации водорода в графене для случая физической сорбции составили

0,015–0,06 эВ [6,7] и 3,3% [3] (6,6% для двусторонней сорбции) соответственно. В случае химической сорбции молекулярного водорода необходимая для образования ковалентной связи энергия составляет ~1,5 эВ [8]. Это значение включает в себя энергию диссоциации водорода (диссоциативная адсорбция). Химическая сорбция атомарного водорода на углеродной плоскости — более выгодный с энергетической точки зрения процесс: ~0,7 эВ составляет энергия связи C–H и ~0,3 эВ — барьер хемосорбции [9,10]. Теоретический предел массовой концентрации химически сорбированного на графене водорода — 8,3%, что соответствует одному атому водорода, связанному с каждым углеродным атомом графена (1/12), или, так называемому, графану [11,12]. Однако удаление химически связанного с графеном водорода возможно только при нагреве до высокой температуры (не менее 450 °C [12]), и может приводить к появлению дефектов и разрушению углеродной плоскости.

Реальные, основанные на графене материалы, как правило, состоят из нескольких углеродных плоскостей, связанных слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Характерным примером такого материала является оксид графена, получаемый путем химического окисления графита [13–15] с последующим расслоением ультразвуковой и химической обработкой либо при помощи термического нагрева. Конечные сорбционные свойства графеновых материалов зависят от типа, количества и распределения кислородных функциональных групп на графеновой поверхности, а также от числа и типа дефектов, полученных вследствие их удаления. В свою очередь, эти факторы зависят от технологии восстановления. Расслоение оксида графита термическим нагревом происходит за счет быстрого удаления из межслоевых промежутков воды, интеркалированной во время окислительного процесса, а также кислородосодержащих групп. Этот спонтанный интенсивный процесс приводит к увеличению давления между плотноупакованными слоями оксида графита, что способствует расшелушиванию углеродных плоскостей. Получаемый в итоге материал, термически восстановленный оксид графена (TRGO), состоит из зерен, объединяющих до десяти углеродных плоскостей с межслоевым расстоянием 6–8 Å. Метод термического восстановления оксида графена имеет ряд преимуществ по сравнению с химическими методами восстановления. Во-первых, путем контролируемого нагрева можно управлять количеством кислородосодержащих функциональных групп, дефектов структуры, а также особенностями сорбционных характеристик образцов оксида графена. Известно, что структурные дефекты могут способствовать, по меньшей мере, двукратному увеличению доступной для сорбции площади графена [16,17]. Кроме того, метод термического нагрева не предусматривает использование восстановителей и, таким образом, исключает появ-

ление химических примесей на графеновых поверхностях.

В настоящей работе было исследовано влияние температуры восстановления (термической обработки образца) на кинетику низкотемпературной сорбции водорода.

2. Методика исследований и исследованные образцы

Кинетика сорбции и десорбции газообразного водорода исходным оксидом графита (GtO) и термически восстановленным оксидом графена (TRGO) была исследована в температурном интервале 7–120 К методом измерения временной зависимости давления газа, находящегося в контакте с исследуемым образцом в замкнутом объеме (термопрограммированная десорбция). Методика исследований и описание экспериментального оборудования подробно изложены в работах [18–20]. Исходный оксид графита, который в дальнейшем был подвергнут термической обработке с целью получения оксида графена, был получен при помощи модифицированного метода Хаммерса [13,21] из графитового порошка (Sigma-Aldrich) при помощи сильных окислителей (NaNO_3 , H_2SO_4 и KMnO_4). Подробно процедура изготовления порошка исходного оксида графита (в дальнейшем обозначен как GtO) изложена в [17]. Термическое расслоение полученного порошка оксида графита было выполнено для пяти образцов при различных температурах (200, 300, 500, 700 и 900 °C) в течение 15 минут в атмосфере аргона. Полученные графеносодержащие материалы были обозначены TRGO-200, TRGO-300, TRGO-500, TRGO-700 и TRGO-900. Исходный оксид графита, а также термически обработанные образцы были подробно исследованы при помощи рентгеновской спектроскопии и электронной микроскопии [22]. Эти исследования показали, что нагрев образцов оксида графита до 200 °C вызывает интенсивное испарение воды, интеркалированной между графитовыми плоскостями во время изготовления образцов. Быстрое испарение воды приводит к «расшелушиванию» оксида графита, т.е. резкому увеличению расстояния между углеродными плоскостями, что сильно увеличивает сорбционную емкость этого материала [17]. Нагрев выше 200 °C обуславливает два конкурирующих процесса, определяющих особенности структуры образцов: восстановление графитовой углеродной структуры, уменьшающее межплоскостное расстояние за счет удаления кислородосодержащих групп и релаксации механических напряжений, а также образования дефектов, возникающих при отрыве углеродных атомов, непосредственно связанных сильными ковалентными связями с кислородом в кислородосодержащих группах. Последний из упомянутых факторов наиболее сильно сказывается на структуре и сорбционных свойствах образца, термически обработанного при наибольшей температуре —

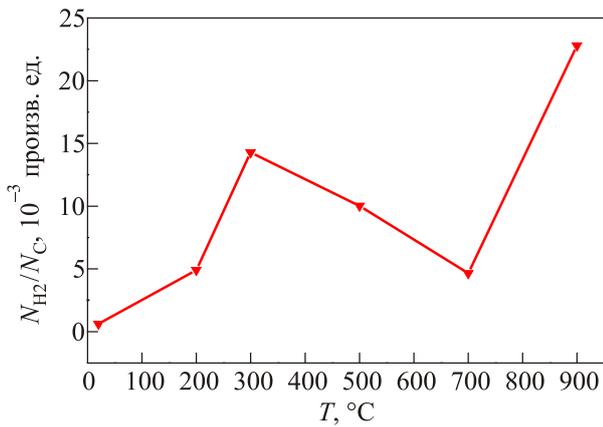


Рис. 1. Температурная зависимость относительного количества водорода N_{H_2}/N_C (N_{H_2} — количество молекул водорода, N_C — количество атомов углерода в образце), десорбированного из образцов GtO и TRGO при различных температурах восстановления [23].

900 °C [17]. Выполненные ранее исследования низкотемпературной сорбции–десорбции водорода термически восстановленным оксидом графена [23] показали, что максимальную сорбционную емкость имеют образцы, термически обработанные при 300 и 900 °C (рис. 1).

Перед проведением исследований каждый из образцов был вакуумирован в течение четырех суток непосредственно в измерительной ячейке для удаления возможных газообразных примесей. Для удаления остатков влаги ячейка периодически промывалась чистым азотом. Для насыщения образцов был использован нормальный водород с чистотой 99,98% (примеси: $O_2 \leq 0,01\%$ и $N_2 \leq 0,01\%$). Насыщение образцов углеродных наноматериалов водородом выполнялось при давлениях ~1 Торр. Наименьшая температура исследований обусловлена минимальным давлением насыщенных паров водорода, доступным для измерений: при 7 К равновесное давление паров водорода составляет $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Торр. Насыщение и десорбция происходили при неизменной заданной температуре образца. Изменение давления газа в замкнутом объеме ячейки с образцом при насыщении либо десорбции измерялось емкостными датчиками давления фирмы MKS “Baratron”, минимальное измеряемое давление: $1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Погрешность измерения давления составляла не более 0,12% от измеряемого значения. После окончания процесса сорбции ячейку герметизировали и регистрировали изменение давления в процессе десорбции примеси из порошка при его ступенчатом нагревании. Газообразный H_2 , выделяющийся при нагревании, порционно отбирался в вакуумированный калиброванный объем. Отбор газа из образцов длился до тех пор, пока давление газа над образцом не уменьшалось до 10^{-2} Торр. По завершению десорбции при заданной температуре температуру образца изменяли до следующего заданного значения и процесс десорбции повторялся.

3. Результаты исследований и обсуждение

Кинетика сорбции и последующей десорбции водорода исходным оксидом графита и термически восстановленным оксидом графена при различных температурах восстановления исследована в температурном интервале 7–120 К. Полученные временные зависимости изменения давления H_2 в ячейке с образцом при сорбции либо десорбции хорошо описываются экспоненциальной функцией с одним параметром (τ) (см. рис. 2).

$$\Delta P = A[1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (1)$$

При постоянном значении температуры характерные времена процессов сорбции и десорбции для одного и того же образца совпадали в пределах погрешности эксперимента. На характеристические времена диффузии водорода в образцах GtO и TRGO могла оказывать влияние конверсия между орто- и пара-спиновыми модификациями молекул H_2 . Для устранения такого влияния на результаты измерений была применена методика, предполагающая проведение измерений характеристических времен сорбции и десорбции в течение короткого времени, за которое спин-ядерная конверсия практически не успевала происходить [25]. На рис. 3 приведены температурные зависимости характеристических времен сорбции (десорбции) H_2 образцом оксида графита (рис. 3(а)), а также термически восстановленными образцами TRGO (рис. 3(а) и (б)). Отметим, что во всем температурном интервале проведения исследований погрешность измерений, обусловленная собственным временем установления теплового равновесия в находящейся в измерительной системе газовой фазе (время термализации), для всех образцов была, по крайней мере, на порядок меньше измеренных характеристических времен.

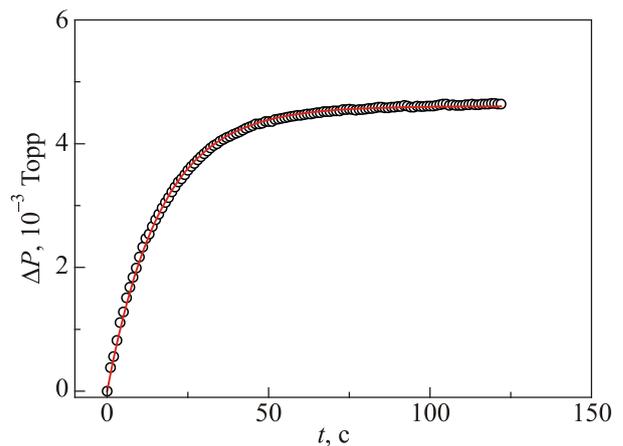


Рис. 2. Экспериментальные данные изменения давления в процессе десорбции H_2 из образца оксида графена, восстановленного при температуре 200 °C (TRGO-200) (символы) и результаты их описания при помощи экспоненциальной функции (линия) (в качестве примера приведены значения, полученные при температуре 12 К).

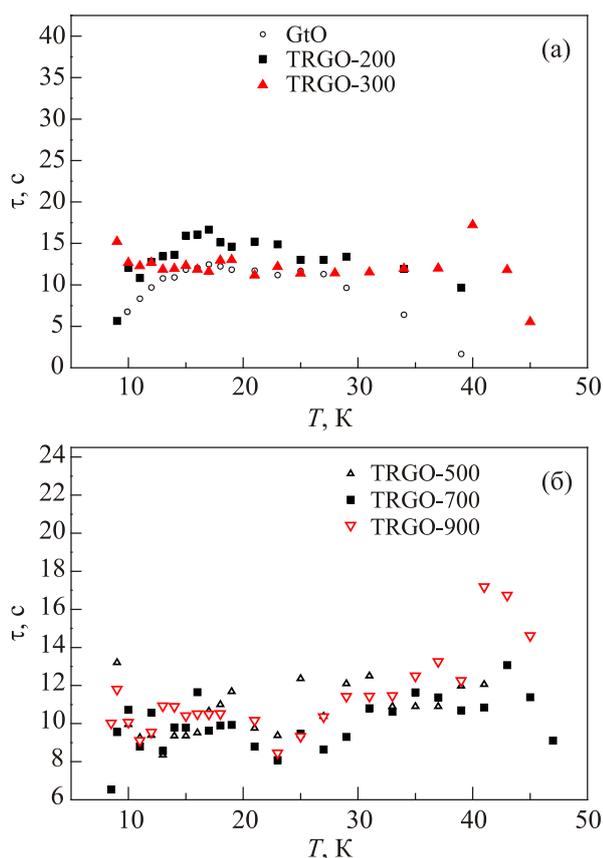


Рис. 3. Температурные зависимости характеристических времен сорбции H₂ образцами GtO, TRGO-200 и TRGO-300 (а); TRGO-500, TRGO-700 и TRGO-900 (б).

При понижении температуры от 50 К до примерно 30–40 К времена сорбции водорода для всех образцов увеличивались (рис. 3(а) и (б)). Такая зависимость свидетельствует о том, что в данном температурном интервале характер поведения сорбции определяется главным образом термически активированной диффузией молекул H₂. При дальнейшем понижении температуры времена сорбции имели тенденцию к уменьшению (рис. 3(б)). При температуре ниже 20 К характеристические времена сорбции H₂ слабо зависят от температуры (рис. 3(а) и (б)). Такие особенности температурной зависимости времен сорбции водорода позволяют предположить, что при температурах ниже 20 К, доминирующим процессом диффузии, определяющим скорость сорбции (десорбции), является туннелирование молекул H₂ между углеродными плоскостями оксида графена. Таким образом, немонотонность температурных зависимостей характеристических времен сорбции водорода образцами GtO и TRGO, по всей видимости, обусловлена конкуренцией термоактивационного механизма диффузии, доминирующего при температурах выше 40 К, и туннельного механизма, вклад которого преобладает при низких температурах. Аналогичные эффекты уже наблюдались ранее при исследовании сорб-

ции газов фуллеритом C₆₀, одностенными углеродными нанотрубками [18,24,26] и химически восстановленным оксидом графена [27]. Аномальное поведение коэффициентов диффузии H₂ при температуре ниже 10 К для образцов GtO и TRGO можно объяснить капиллярной конденсацией молекул H₂ в межслоевых промежутках.

На основании полученных характеристических времен τ была выполнена оценка коэффициентов диффузии водорода в образцы оксида графита и термически восстановленного оксида графена:

$$D \approx \frac{\bar{\ell}^2}{4 \cdot \tau}, \quad (2)$$

где $\bar{\ell}$ — среднее значение размера зерен (гранул) порошка GtO и TRGO (~ 10 мкм) [22]; τ — характеристическое время диффузии.

Можно предположить, что заполнение зерен порошка оксида графена молекулами H₂ происходило преимущественно вдоль углеродных плоскостей. Ввиду этого находящийся в знаменателе формулы (2) коэффициент пропорциональности для близкой к двумерному случаю диффузии считали приблизительно равным четырем.

Для определения энергии активации (E_a) диффузии водорода в оксиде графена температурная зависимость коэффициентов диффузии была построена в координатах $Y = \ln(D)$ от $X = 1/T$ (характерный пример для образцов GtO и TRGO-200 приведен на рис. 4). Энергию активации определяли линейным приближением экспериментальных данных $Y = \ln(D)$ от $X = 1/T$ (3) термоактивационного участка для каждой температуры восстановления:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3),$$

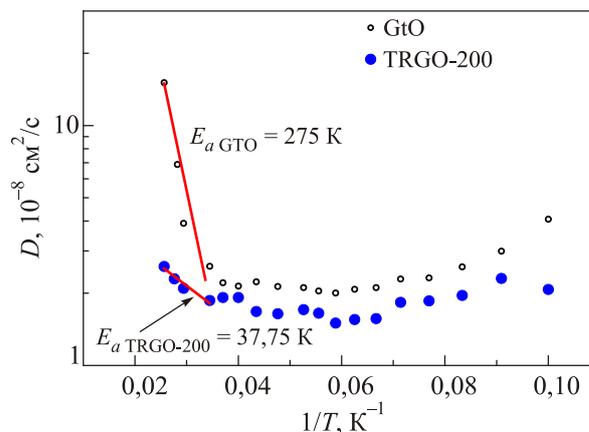


Рис. 4. Линейные участки зависимости $Y = \ln(D)$ от $X = 1/T$ для коэффициентов диффузии водорода в образцах GtO и TRGO-200.

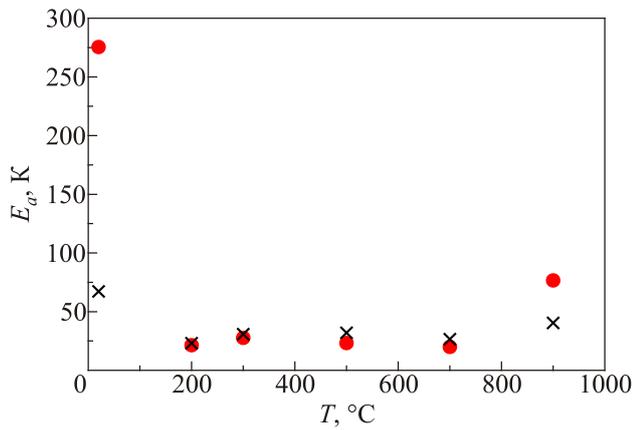


Рис. 5. Зависимость энергии активации диффузии водорода (●) и гелия (×) [22] от температуры термической обработки оксида графена.

где D_0 — предэкспоненциальный множитель, зависящий от частоты соударений молекул примеси и матрицы; k_B — постоянная Больцмана.

Необходимо отметить, что в зависимости $\ln(D)(1/T)$ нами не наблюдались аномалии, подобные обнаруженным ранее для поведения коэффициентов диффузии ^4He в образцах термически восстановленного оксида графена [22]. Эти аномалии, возможно, были связаны с переходом примесных атомов ^4He в состояние двумерной квантовой жидкости. Можно предположить, что такие явления в сорбции молекулярного водорода оксидом графена в исследованном нами температурном интервале отсутствуют.

Зависимость энергии активации диффузии водорода от температуры термической обработки образцов GtO и TRGO приведена на рис. 5, а также в табл. 1.

Необходимо отметить, что полученные значения энергии активации согласуются с имеющимися в литературе данными об энергии физической сорбции водорода мультислойным графеном [7].

Обращает внимание немонотонность зависимости энергии активации от температуры термической обработки образцов оксида графена. Из данных рентгеновской дифракции [22] и рамановской спектроскопии [17] известно, что нагрев образцов до 200 °C вызывает интенсивное испарение интеркалированной между углеродными плоскостями воды и «расшелушивание» листов на отдельные чешуйки [28]. Поскольку при этом количество межслоевых полостей и влияние на молекулы H_2 второй стенки промежутка существенно уменьшается, энергия активации диффузии водорода для об-

работанного при 200 °C образца резко понижается по сравнению с исходным оксидом графита (рис. 5). При нагреве образцов до более высоких температур имеет место несколько процессов, влияющих на кинетику сорбции водорода термически восстановленными образцами. Во-первых, удаляются кислородосодержащие группы, в результате чего соседние чешуйки графена вновь «слипаются» под действием ван-дер-ваальсовых сил [17,29]. Кроме того, нагрев способствует релаксации механических напряжений, выравниванию складок [17]. Эти явления способствуют восстановлению исходной слоистой структуры оксида графена и несколько увеличивают энергию активации (см. рис. 5, температура восстановления 300 °C). С другой стороны, удаление кислородосодержащих групп приводит к отрыву углеродных атомов от плоскостей и образованию дефектов — это открывает дополнительные участки поверхности и пути для сорбции, что несколько снижает энергию активации (для образца, термически восстановленного при 700 °C, рис. 5). Для образца, термически обработанного при 900 °C, влияние восстановления слоистой структуры и графитизации оказалось преобладающим, что способствует увеличению энергии активации. Таким образом, нагрев образцов оксида графита выше 200 °C обуславливают два конкурирующих процесса, определяющих характер температурных зависимостей коэффициентов диффузии водорода в обработанных образцах — восстановление графитовой углеродной структуры, увеличивающее энергию активации, и образование дефектов, снижающее энергию активации. В результате зависимость энергии активации диффузии водорода от температуры термического восстановления оксида графена имеет немонотонный характер (рис. 5).

Полученная методом термопрограммированной десорбции зависимость энергии активации диффузии водорода от температуры термической обработки образцов коррелирует с изменением количества кристаллической фазы оксида графита с повышением температуры отжига [22]. Также необходимо отметить, что зависимость $E_a(T)$ качественно согласуется с полученными ранее значениями энергии активации диффузии гелия [22] (рис. 5). Существенные количественные различия E_a водорода и гелия для исходного оксида графита и образца с максимальной температурой термической обработки, по всей видимости, обусловлены особенностями взаимодействия углеродных плоскостей с примесными частицами (расчетные энергии взаимодействия молекулярного водорода с графеном составляют 0,015–0,06 эВ [6,7], гелия с графеном — 0,011 эВ [30]).

Таблица 1. Энергия активации диффузии водорода в оксиде графита (GtO) и термически восстановленном оксиде графена (TRGO)

Образец	GtO	TRGO-200	TRGO-300	TRGO-500	TRGO-700	TRGO-900
Энергия активации E_a , К	275,5	21,34	27,73	23,23	19,95	76,67

4. Выводы

Термическое восстановление оксида графена оказало существенное влияние на кинетику низкотемпературной сорбции водорода термически обработанными образцами и привело к уменьшению энергии активации диффузии водорода более чем на порядок (в ~12–13 раз) по сравнению с исходным оксидом графита. Такое изменение энергии активации можно объяснить разделением углеродных плоскостей оксида графита при термическом удалении интеркалированной воды, что фактически изменяет характер сорбции, снижая влияние противоположной стенки межслоевого промежутка.

Авторы выражают признательность проф. А.И. Прохватулову за плодотворное обсуждение результатов работы, а также Национальной академии наук Украины за финансовую поддержку работ в рамках программы «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий» (проект № 0115U001397).

1. Y. Gogotsi, R.K. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Laudisio, and J.E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16006 (2005).
2. T. Yildirim and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 175501 (2005).
3. A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, and L. Schlapbach, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 203 (2002).
4. M. Ritschel, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, A. Leonhardt, A. Graff, and C. Taschner, *App. Phys. Lett.* **80**, 2985 (2002).
5. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firson, *Science* **306**, 666 (2004).
6. V. Tozzini and V. Pellegrini, *J. Phys. Chem. C* **115**, 25523 (2011).
7. S. Patchkovskii, J.S. Tse, S.N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, and G. Seifer, *PNAS* **102**, 10439 (2005).
8. Y. Miura, W. Dino, and H. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* **93**, 3395 (2003).
9. T. Zecho, A. Güttler, X. Sha, B. Jackson, and J. Küppers, *J. Chem. Phys.* **117**, 8486 (2002).
10. L. Jeloica and V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 157 (1999).
11. J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, and G.D. Barber, *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).
12. D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, and K.S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
13. W.S. Hummers and R.E. Offermann, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
14. D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z.Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, and J.M. Tour, *ACS Nano* **4**, 4806 (2010).
15. L. Staudenmaier, *Chem. Ber.* **31**, 1481 (1898).
16. I.A. Baburin, A. Klechikov, G. Mercier, A. Talyzin, and G. Seifert, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 6594 (2015).
17. A.V. Dolbin, M.V. Khlistyuck, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I. Maluenda, W.K. Maser, and A.M. Benito, *Apl. Surf. Science* **361**, 213 (2016).
18. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *JETP Lett.* **93**, 577 (2011).
19. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 1352 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1091 (2010)].
20. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, N.I. Danilenko, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 613 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 484 (2009)].
21. C. Valles, J. David Nunez, A.M. Benito, and W.K. Maser, *Carbon* **50**, 835 (2012).
22. A.V. Dolbin, M.V. Khlistuck, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.I. Prokhvatilov, I.V. Legchenkova, V.V. Meleshko, W.K. Maser, and A.M. Benito, *Fiz. Nizk. Temp.* **43**, 471 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 383 (2017)].
23. О.В. Долбин, В.Б. Ссельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелій, М.А. Вінніков, М.В. Хлистяк, Р.М. Баснукаєва, W.K. Maser, A. Benito, *J. Nano-Electron. Phys.* **7**, (2015).
24. B.A. Danilchenko, I.I. Yaskovets, I.Y. Uvarova, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, R.M. Basnukaeva, and N.A. Vinnikov, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 173109 (2014).
25. А.В. Долбин, М.В. Хлыстяк, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, *ФНТ* **42**, 1455 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 1139 (2016)].
26. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, and B.A. Danilchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **40**, 317 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 246 (2014)].
27. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, N.S. Mysko, E.V. Bulakh, W.K. Maser, and A.M. Benito, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 1397 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1090 (2013)].
28. S.H. Huh, *InTech*, CC BY-NC-SA (2011).
29. M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, and Yv. Chabal, *J. Phys. Chem. C* **115**, 19761 (2011).
30. T.L. Badman and J.M. McMahon, *Crystals* **8**, 202 (2018).

Вплив термічного відновлення оксиду графена на кінетику низькотемпературної сорбції водню

О.В. Долбин, М.А. Вінніков, В.Б. Єсельсон,
В.Г. Гаврилко, Р.М. Баснукаєва, М.В. Хлистяк,
W.K. Maser, A.M. Benito

Методом термопрограмованої десорбції в температурному інтервалі 7–120 К досліджено вплив термічного відновлення оксиду графена на кінетику сорбції та десорбції водню. Термічна обробка зразків оксиду графена привела до зменшення енергії активації дифузії водню більш ніж на по-

рядок (в ~ 12 – 13 разів) в порівнянні з вихідним оксидом графіту. Така зміна енергії активації, вірогідно, обумовлена поділом (розпушенням) вуглецевих площин оксиду графіту при термічному видаленні інтеркальованої води, що змінює характер сорбції, знижуючи вплив протилежних стінок міжшарових проміжків.

Ключові слова: оксид графена, термічне відновлення, кінетика сорбції водню.

The effect of the thermal reduction of graphene oxide on the kinetics of low-temperature hydrogen sorption

A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.B. Esel'son,
V.G. Gavrilko, R.M. Basnukaeva, M.V. Khlistuck,
W.K. Maser, and A.M. Benito

The effect of the thermal reduction of graphene oxide on the kinetics of sorption and desorption of hydrogen was studied by the method of thermo-programmed desorption in the tempera-

ture interval of 7–120 K. The thermal treatment of the graphene oxide samples decreased the activation energy of hydrogen diffusion by more than one order (by a factor of 12–13) compared with the initial graphite oxide. This change in the activation energy may be explained by the separation (loosening) of the carbon planes of graphite oxide with the thermal removal of intercalated water, which changed the sorption character, due to the reduced effect of the opposite walls of the interlayer gaps.

Keywords: graphene oxide, thermal reduction, kinetics of hydrogen sorption.