

УДК 544.23.022:544.171.44:544.723.3:544.173:620.93

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ ТОКАМАКА Т-10 КАК НАКОПИТЕЛЬ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2021 г. Н. Ю. Свечников^{а, *}, М. Бржезинская^с, В. Г. Станкевич^а, А. М. Лебедев^а,
Л. П. Суханов^{а, б}, R. Dharmarajan^д, К. А. Меньшиков^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^бМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141700 Россия

^сHelmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, 12489 Germany

^дGlobal Centre for Environmental Remediation, University Drive, Callaghan, NSW 2308 Australia

*e-mail: svechnikov47@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 22.07.2020 г.

Принята к публикации 28.07.2020 г.

Представлены результаты исследования свойств и структурных особенностей аморфных углеводородных пленок CD_x ($x \sim 0.5$), полученных в плазменном разряде токамака Т-10, которые характеризуют эти пленки как углеводородную систему с состояниями углерода $sp^3 + sp^2$ (преимущественно с sp^3 -состояниями). Пленки образуют разветвленную трехмерную углеродную сеть с фрактальной структурой и высокой удельной поверхностью. Такая система CD_x способствует накоплению и хранению как изотопов водорода, так и углеводородов в стабильном состоянии. Ее десорбционные характеристики могут быть улучшены каталитическим эффектом примесей железа.

Ключевые слова: аморфные углеводородные пленки, нанографит, удельная поверхность, термостимулированная десорбция, порог термодесорбции, хемосорбция, “железный” катализ, фрактальная (самоафинная) структура, рентгеновское поглощение, предкраевой пик, координационное число.

DOI: 10.31857/S102809602102014X

ВВЕДЕНИЕ

Водород является одним из наиболее перспективных источников энергии, поскольку это самый распространенный элемент на Земле и во Вселенной с неограниченными запасами. Он характеризуется большой удельной теплотой сгорания – 140 МДж/кг, что в три раза выше, чем у бензина, а его применение не угрожает экологии, так как в процессе сгорания водорода в воздухе могут образовываться лишь в незначительном количестве оксид азота NO_2 и пары воды.

Углеродные наноматериалы благодаря низкой плотности, высокой удельной поверхности, термической и химической стабильности, простоте и дешевизне производства считают одними из наиболее перспективных материалов для хранения и транспортировки водорода. В последние десятилетия большое внимание привлекают углеродные нанотрубки [1], графитовые нановолокна и механически размолотый в шаровых мельницах нанографит [2]. Эти материалы перспективны для увеличения содержания изотопов водорода и снижения температуры термодесорбции, в том числе с использованием катализаторов для

уменьшения энергии активации десорбции. Сюда также можно отнести аморфные углеродные матрицы с высоким содержанием водорода (дейтерия) на основе углеродных пленок из плазменных разрядов токамаков [3], т.е. аморфные пленки CD_x ($x \sim 0.5$), образующиеся на стенках вакуумной камеры при температуре 300–400 К в результате эрозии графитовых элементов под действием дейтериевых плазменных разрядов токамака Т-10 (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва). Углеводородные пленки CD_x являются основным накопителем изотопов водорода в токамаке. Не только изотопы водорода, но и углеводородные радикалы (состоящие из компонентов D, H) группы метана C_1 (CH_n , $n = 1-3$), а также группы C_2 (C_2H_n , $n = 1-5$) и C_3 (C_3H_n , $n = 1-7$) могут быть получены во время термодесорбции, причем при более низких температурах, чем в случае десорбции H_2 и D_2 . Это важно и для практических целей, поскольку применение метановодородных смесей с высоким содержанием водорода (до 50%) в качестве топливного газа помогает существенно улучшить как эксплуатационные характеристики, так и снизить расход топливного газа [4].

Важно отметить, что кривая термодесорбции дейтерия D_2 для пленок CD_x в диапазоне 400–1000 К [5] сопоставима с кривой термодесорбции для наноструктурированного порошка графита, механически измельченного до размеров кристаллитов менее 4 нм в атмосфере водорода при давлении 1 МПа и показавшего водородную сорбционную емкость 6 мас. % [6]. Обе упомянутые углеродные системы содержат каталитические примеси Fe \sim 1 ат. %. Так, в случае пленок CD_x примесь Fe образуется при эрозии стенок вакуумной камеры под действием плазменных разрядов, а в случае наноструктурированного порошка графита она возникает в результате измельчения графита стальными шариками в шаровой мельнице (так называемая механоактивация как один из методов проведения твердотельных реакций). Присутствие дисперсной каталитической примеси железа ($3d$ -металл) способствует увеличению эффективности адсорбции водорода в обеих углеродных системах с преобладанием хемосорбции, а также понижает порог термодесорбции. Эти факты вместе с наблюдаемой близостью спектров рентгеновского рассеяния и комбинационного рассеяния обуславливают схожесть спектров термодесорбции в обеих системах [5].

В настоящей работе рассмотрены сравнительные характеристики термодесорбционных свойств пленок CD_x и размолотого в шаровых мельницах нанографита, а также проведено сравнение удельных поверхностей обеих систем. Получены новые данные о спектрах рентгеновского поглощения пленок CD_x , касающиеся предкраевых пиков как вблизи SK -края, так и вблизи FeK -края, которые выявляют структурные особенности пленок. Эти данные важны для характеристики пленок CD_x как систем с состояниями $sp^3 + sp^2$ с высоким атомарным содержанием изотопов водорода D/C (H/C) и высокой долей состояний sp^3 , а также для согласования с фрактальной (самоафинной) структурой пленок CD_x [3], образующих разветвленную трехмерную углеродную сеть. Она способствует накоплению большого количества изотопов водорода и углеводородов семейств C_1 – C_3 в термически стабильных матрицах с преобладанием хемосорбционных связей C – $H(D)$, а десорбционные свойства пленок могут быть улучшены с помощью имеющихся в них примесей железа, каталитический эффект которых понижает порог термодесорбции [7].

Также на основе анализа предкраевого пика в спектре поглощения вблизи FeK -края примеси железа (менее 1 ат. %), существующего в виде кластеров $FeC_{6,2}$ [8], спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) пленок CD_x и литературных данных о предкраевых пиках железосодержащих минералов сделано предположение о

физическом смысле координационного числа (КЧ) 6.2 для примеси Fe. Оно означает усредненное значение в случае неупорядоченных углеродных пленок CD_x с фрактальной (самоафинной) структурой, когда помимо основной доли примесей Fe с КЧ = 6 могут быть примеси с другими координационными числами, например 4 (подтверждено данными ЭПР [8]), 5 и, возможно, 8.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Во время плазменных разрядов токамака T-10 обращенные к плазме компоненты из мелкозернистого плотного графита МПГ-8, а именно лимитер и кольцевая диафрагма, предназначенные для удержания центральной плазмы и защиты стенок камеры от тепловой нагрузки и срывов плазмы, подвергаются физическому и химическому распылению. Аморфные пленки CD_x с высоким отношением D/C (H/C) были получены вне “прямого видения” центральной дейтериевой плазмы в результате эрозии и переосаждения на стенках вакуумной камеры токамака T-10 при температуре 300–400 К под многократным воздействием как плазменных рабочих разрядов, так и чистящих разрядов низкотемпературной плазмы [3, 7].

Максимальная атомарная доля изотопов водорода ($H + D$)/ C может возрасти до \sim 1–2 для образцов с высокой долей состояний sp^3 в результате хемосорбции C – $H(D)$ без учета влияния физической адсорбции. Пленки CD_x толщиной \sim 20–30 мкм и плотностью менее $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ образуются на стенках дивертора в результате распыления графитовых элементов частицами плазмы (нейтральными частицами, ионами и электронами с энергией менее 1 кэВ) и совместного осаждения углерода с изотопами водорода из плазмы, а также при последующих переосаждениях. Речь идет о воздействии около 1600 рабочих разрядов D -плазмы длительностью 1 с и чистящих разрядов низкотемпературной плазмы общей длительностью около 1000 ч.

Важно отметить, что указанное переосаждение дает более высокий (на один–два порядка) квантовый выход углеводородов с разупорядоченной аморфной рыхлой структурой со свободной валентностью (оборванными связями) по сравнению с эрозией упорядоченного графита [9]. В результате образуются пленки с большой удельной поверхностью, необходимой для накопления водорода. Достигнув толщины \sim 20–30 мкм, они, испытывая внутреннее напряжение, начинают распадаться на “чешуйки” площадью \sim 1 см², отслаиваться от стенок камеры и падать. Эти пленки могут и дальше накапливать изотопы водорода до толщин \sim 100 мкм при более длительном времени работы токамаков (\sim 6000 разрядов) с угле-

родными стенками [10]. Углеводородные пленки CD_x обладают химической и радиационной стойкостью, как и их модельные аналоги, получаемые в лабораторных плазменных установках, – полимерные пленки α -C:H(D), т.е. с большой долей состояний sp^3 и большим отношением H/C.

В настоящей работе использовали следующие экспериментальные методы: термогравиметрический анализ, термодесорбционную спектроскопию с масс-спектрометрическим анализом, а также спектроскопию рентгеновского поглощения вблизи K-края углерода и железа. NEXAFS-спектры C1s были измерены на российско-германском канале (RGL) накопителя BESSY II Helmholtz-Zentrum Berlin (Берлин, Германия) [11] путем регистрации полного выхода рентгеновской фотоэмиссии электронов в режиме измерения тока утечки с образца. Для уменьшения эффекта поверхностной зарядки чешуйки CD_x впрессовывали в индиевую фольгу. Измерения проводили при энергии фотонов $h\nu = 275$ – 330 эВ с шагом 0.05 эВ при угле падения фотонов на образец $\sim 45^\circ$ в вакууме 2×10^{-10} мбар. В окрестности СК-края поглощения разрешение монохроматора составляло ~ 70 мэВ. Спектры поглощения нормировали на падающий фотонный поток путем регистрации полного электронного выхода с чистой поверхности кристалла золота, установленного на держателе манипулятора. Спектры поглощения NEXAFS калибровали по энергии с помощью измерения спектра поглощения C_{60} по позиции резонанса C1s $\rightarrow \pi^*(C=C)$ при 284.5 эВ.

Спектры EXAFS вблизи края FeK-края (7100 эВ) примеси Fe в пленках CD_x измеряли на “Станции EXAFS спектроскопии” (энергетический диапазон 4.5–31 кэВ с монохроматором Si(111)) на накопителе синхротронного излучения ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН. Энергетическое разрешение составляло 6000, а область измеряемых межатомных расстояний 0.15–0.8 нм ($\pm 1\%$). Спектры измеряли во флуоресцентном режиме и обрабатывали общепринятыми методами [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ и оценка удельной поверхности пленок CD_x

Об удельной поверхности пленок CD_x по отношению к водороду свидетельствуют результаты термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 1) относительных потерь обезгаживаемой массы при нагреве, которые можно связать с литературными данными. ТГА-измерения проводили на стандартном оборудовании – термогравиметрическом анализаторе TA 2050 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) в Университете Сингапура. Оборудование позволяет одновременно измерять по-

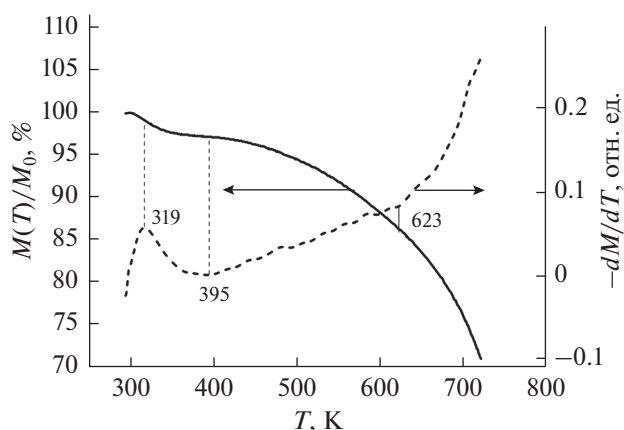


Рис. 1. Термогравиметрический анализ пленки CD_x : относительное изменение массы пленки $M(T)/M_0$ (сплошная линия) и ее производной $-dM/dT$ (пунктир) в зависимости от температуры в результате частичной десорбции изотопов водорода и углеводородов при нагреве в проточной атмосфере чистого азота.

тери массы $M(T)/M_0$ (в результате эрозии пленки и частичной десорбции изотопов водорода и углеводородов) и ее производной $-dM/dT$ от температуры (рис. 1), т.е. в режиме ТГА + ДТА (дифференциально-термический анализ). Точность установившегося баланса поддона для взвешивания нагреваемых образцов составляет $\pm 0.1\%$, а чувствительность метода – 0.2 мкг. Нагрев пленки CD_x от 296 до 723 К со скоростью 20.7 К/мин проводили в проточной атмосфере (50 мл/мин) чистого азота 99.5%, когда кислородсодержащие примеси CO (5 мд), CO_2 (300 мд), O_2 (50 мд), H_2O (67 мд) составляли в сумме 0.042%. Начальная масса пленочных чешуек, помещенных в алюминиевый тигель, составляла $M_0 = 1.2$ – 2.3 мг.

Как видно из рис. 1, первый максимум производной наблюдается около 319 К и обусловлен физической сорбцией. Постоянный рост потери массы начинается с температуры 395 К, при которой она равна 3.5%. Однако область заметного роста скорости потери массы пленки видна при $T > 623$ К, где потери составляет уже 14% от первоначальной массы. В [13] потеря массы “мягких” аморфных пленок α -C:D и α -C:D:H (где $(H + D)/C \approx 1$), т.е. близких к пленкам CD_x , при нагреве в сверхвысоком вакууме до 623 К со скоростью 17 К/мин составила около 17%, что недалеко от 14% для пленок CD_x . Потеря массы 14% соответствует сорбционной емкости около $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, как следует из типичной зависимости сорбционной емкости от доли потери массы для аналогичных аморфных пленок α -C:H с высокой долей sp^3 -состояний ~ 0.6 и плотностью около $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [14]. Таким образом, при нагреве от комнатной температуры до 623 К удельная поверхность пленок CD_x возрастает от первоначальной ~ 30 до

$\sim 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ за счет дополнительного открытия микропор. Рост производной $-dM/dT$ при $T > 623 \text{ К}$, как будет показано ниже, согласуется с термодесорбцией углеводородов $\text{C}_x\text{H}(\text{D})_y$ и с началом роста первого (из двух основных) пиков десорбции H_2 и D_2 .

Качественное объяснение сказанного состоит в том, что пористость присуща полимероподобным пленкам а-С:Н с большим содержанием водорода [15], полученным при низкой температуре осаждения $\sim 300 \text{ К}$, а высокая концентрация атомарного водорода препятствует диффузии адсорбированных частиц к поверхности или внутри объема, что и приводит к образованию пор. Видимая в электронный и оптический микроскопы поверхность пленок CD_x при 300 К имеет дефекты в виде кратеров и блистеров микронных размеров, образовавшихся в результате воздействия ионов плазмы, электронов и нейтральных частиц, которые создают дополнительные адсорбционные центры для изотопов водорода. Кроме того, преимущественное образование фазы sp^3 с высокой долей Н(D)/С в пленках CD_x (CH_x) из первоначально ненасыщенных состояний sp^2 (т.е. от эрозии графита) связано с большим потоком тепловых, т.е. химически активных атомов Н(D) в плазме токамака [16].

Термодесорбция и влияние железного катализа

Напомним, что спектры термодесорбции пленок CD_x для D_2 (H_2) [4] в интервале температур $400\text{--}1000 \text{ К}$ состоят из двух групп пиков: широкой полосы при $450\text{--}800 \text{ К}$ с максимумом около 750 К (слабосвязанные состояния) и узкого асимметричного пика в области $900\text{--}1000 \text{ К}$ с максимумом при 970 К (сильно связанные состояния). Десорбция H_2 начинается около 500 К , D_2 — после 600 К , а десорбция углеводородов C_xH_y заканчивается преимущественно до $\sim 700 \text{ К}$.

Как сообщалось, спектры термодесорбции D_2 пленок CD_x [5] и механически размолотого порошка наноструктурного графита [6] близки, и оба спектра были измерены при одинаковой скорости нагрева 10 К/мин . В [6] использовали планетарную шаровую мельницу (со стальными шариками) при измельчении в атмосфере водорода под давлением 1 МПа при комнатной температуре в течение 80 ч до размеров кристаллитов графита менее 4 нм . Водородная сорбционная емкость нанографита 6 масс. \% , а его удельная поверхность при комнатной температуре составила $\sim 10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что оказалось ниже отмеченной выше удельной поверхности $\sim 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ пленок CD_x . Близость спектров термодесорбции и наблюдаемая близость спектров рентгеновского и комбинационного рассеяния указывают на определенную

схожесть процессов термодесорбции, происходящих в обеих системах в данном температурном диапазоне. Кроме того, минимально достижимые размеры sp^2 -кристаллитов наноструктурного графита менее 4 нм [5] оказались близкими к размеру минимального фрактального агрегата $sp^2 \sim 2\text{--}3 \text{ нм}$, состоящего из графеноподобных кластеров $9 \times \times \text{C}_{13}$ во фрактальной (самоафинной) модели пленок CD_x [3], где графеноподобный кластер C_{13} состоит из трех взаимосвязанных бензольных колец. Поэтому представленные данные об энергии активации десорбции H_2 [6] были использованы для интерпретации пиков термодесорбции пленок CD_x , соответствующих двум основным состояниям адсорбции изотопов водорода: слабосвязанному состоянию с энергией активации десорбции на атом водорода $E_a \approx 0.65 \text{ эВ}$ с прыжковой атомарной диффузией между sp^2 -кластерами и последующей быстрой рекомбинацией $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, а также сильно связанному состоянию с $E_a \approx 1.25 \text{ эВ}$ на атом и резонансным механизмом десорбции [5].

Кривая термодесорбции с максимумами около 730 и 1000 К , близкая к кривой пленок CD_x , представлена также в [17] для нанографита, размолотого под давлением H_2 1 МПа , сорбционная емкость которого 6 масс. \% . Показано, что используемая твердотельная реакция размалывания графеновых листов стальными шарами приводит к созданию активных дефектов с последующей диссоциацией молекул H_2 и хемосорбцией атомарного водорода. В случае аморфных пленок а-С:Н:Me (Me — металл) при относительных концентрациях микропримесей металлов $\sim 1 \text{ ат. \%}$ обычно наблюдается их относительно равномерное растворение в аморфной матрице, и с ростом концентрации примесей металлы могут образовывать либо нанокластеры (особенно в случае переходных металлов, не реагирующих с углеродом), либо карбиды, но при определенных условиях [18].

Основным экспериментальным результатом влияния на термодесорбцию примесей Fe (менее 1 ат. \%) в пленках CD_x является уменьшение температуры, при которой наблюдается узкий пик десорбции D_2 вблизи 970 К , на -24 К , а также увеличение доли слабосвязанных адсорбционных состояний в широкой полосе термодесорбции $\sim 750 \text{ К}$. Это происходит при росте содержания примеси Fe на $\sim 1 \text{ ат. \%}$, т.е. в результате снижения десорбционного порога благодаря частичной гибридации $\text{Fe}3d\text{--}C2p$ при нагревании [7]. Снижение порога десорбции при железном катализе для пленок CD_x подтверждают и модельные расчеты [7]. Так, для описания уменьшения температуры десорбции была предложена структурная кластерная модель, основанная на взаимодей-

ствии иона Fe^+ ($S = 5/2$) с молекулой 1,3-циклогексадиена C_6H_8 с использованием методов *ab initio* квантовой химии [7], и было установлено снижение активационного барьера термодесорбции примерно на 1 эВ.

Аналогичное уменьшение порога термодесорбции водорода на 50 К, а также двукратное увеличение десорбируемого количества водорода до 9.6 масс. % описано в случае размолотого наногрфита при давлении 3 бар H_2 с примесью наночастиц железа 0.5 масс. % [19]. Действительно, высокодисперсные наночастицы металлического катализатора, например Fe, присутствующие также в пленках CD_x в виде частиц примесей размером около 1 нм и не вступающие в химическое взаимодействие с углеродом, в несколько раз увеличивают сорбционную емкость углеродной матрицы даже при комнатной температуре. Это увеличивает площадь поверхности для эффективной диссоциации адсорбированных молекул H_2 , в особенности на металлических частицах, с целью облегчения последующего транспорта атомарного водорода в углеродной матрице и адсорбции [20]. Однако данный механизм не проверен экспериментально для пленок CD_x .

Термодесорбция углеводородов при $T \approx 450$ и 680 К

На рис. 2 показан сравнительный масс-спектр термодесорбции пленок CD_x для десорбируемых масс в диапазоне $M/z = 1-50$ а.е.м. при температуре $T \approx 450$ К (сплошная линия), т.е. в области начала десорбции H_2 , и около 680 К (точечная линия), т.е. в области роста десорбции первого пика D_2 около 700 К. Скорость нагрева составила 10 К/мин, как при десорбции D_2 , а масс-спектр измеряли с помощью квадрупольного масс-спектрометра АПДМ-1. Масс-спектр десорбции при $T \sim 680$ К представлен также в табл. 1, в которой указаны основные, наиболее заметные по величине массы с поправкой на сечение диссоциативной ионизации электронами в ионизаторе масс-спектрометра [21]. Как видно из рис. 2 и табл. 1, помимо водородных изотопомеров H_2 , HD , D_2 , присутствуют несколько углеводородных семейств, включая метановую группу CH_4 , CD_4 , CD_3H , CD_2 , CD_3 и так далее вместе с семействами C_2 и C_3 соответственно для масс $M/z = 26-34$ и $40-42$. При 680 К парциальный вклад CO кажется незначительным, поскольку сигнал CO_2 ($M/z = 44$) едва заметен на рис. 2, то же касается и малого вклада O_2 . Поэтому возможное присутствие масс OH , OD , D_2O ($M/z = 17, 18, 20$, в табл. 1 показаны в скобках) представляется незначительным. Интересно, что интенсивность сигналов с $M/z = 42$ ($\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{D}_3$) и 44 ($\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$) при $T \sim 450$ К оказалась даже выше, чем при 680 К.

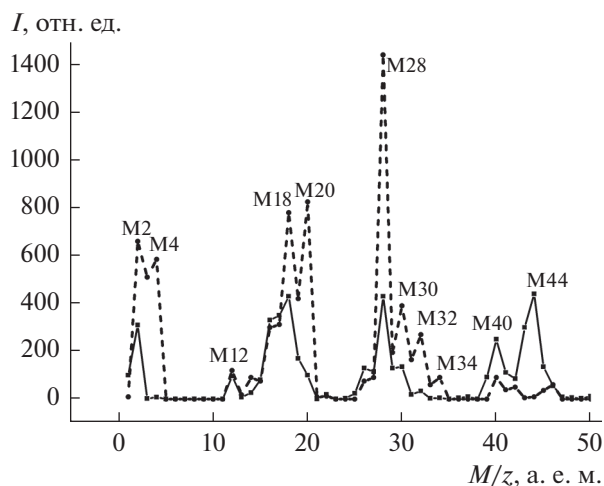


Рис. 2. Сравнительный масс-спектр термодесорбции углеводородов с $M/z = 1-50$ а. е. м. пленок CD_x для ~ 450 К (сплошная линия) и ~ 680 К (пунктир) с поправкой на сечение диссоциативной ионизации.

Известно, что образование тяжелых углеводородов в токамаках становится доминирующим под воздействием потоков тепловых атомов водорода из плазмы, а образование метана происходит при более высокой энергии ионов ~ 1 кэВ, когда метан образуется в конце пробега иона в углероде в процессе термализации [22]. Метан CH_4 с насыщенными связями, т.е. химически наиболее стабильный продукт эрозии, является преимущественным продуктом химической эрозии углерода под действием энергетических ионов в токамаке. Приведенные в табл. 1 фрагменты углеводородных семейств C_2 и C_3 ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{D}_2$, $\text{C}_3\text{H}_4 + \text{C}_3\text{D}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{D}_3$ и другие) также регистрировали другие авторы при термодесорбции пленок из токамака, осажденных на графитовых тайлах [22, 23], а также из пленок а-C:H [24]. Возможно, что семейство метана является базовым элементом в формировании пленок CD_x и способствует также образованию тяжелых углеводородов в группах C_2 и C_3 .

Как следует из проведенных экспериментов и [23, 25], начало десорбции H_2 совпадает с началом десорбции углеводородов $\text{C}_x\text{H}(\text{D})_y$. Начало термодесорбции водорода обычно объясняют тем, что десорбция хемосорбированного водорода связана с десорбцией углеводородных фрагментов, включая семейство метана CH_n как наиболее распространенной группы углеводородов. Для пленок CD_x было установлено, что тяжелые углеводороды и семейство метана $\text{CH}(\text{D})_n$ начинают десорбироваться при более низкой температуре, чем дейтерий, что согласуется с данными других работ о термодесорбции из графита в токамаке и из пленок а-C:H. Причина состоит в том, что

Таблица 1. Масс-спектр термодесорбции углеводородов с $M/z = 1-42$ а. е. м. для пленок CD_x при $T \sim 680$ К

M/z	Возможные радикалы	Интенсивность, отн. ед.	M/z	Возможные радикалы	Интенсивность, отн. ед.
1	H	9	20	$CD_4 (+D_2O)$	825
2	$H_2 (+D)$	660	26	$C_2H_2 + C_2D$	75
3	HD	510	27	$C_2H_3 + C_2DH$	90
4	D_2	585	28	$C_2H_4 + C_2D_2 (+CO)$	1440
12	C	120	29	$C_2H_5 + C_2D_2H$	195
13	CH	18	30	$C_2H_6 + C_2D_3$	390
14	$CH_2 + CD$	90	31	C_2D_3H	165
15	$CH_3 + CDH$	75	32	$C_2D_4 (+O_2)$	270
16	$CH_4 + CD_2$	300	33	C_2D_4H	60
17	$CD_2H (+OH)$	312	34	C_2D_5	90
18	$CD_3 (+H_2O + OD)$	780	40	$C_3H_4 + C_3D_2$	90
19	CD_3H	420	42	$C_3H_6 + C_3D_3$	50

Примечание. Показана основная часть масс (рис. 2) с поправкой на сечение ионизации. В скобках указаны менее вероятные массы.

энергия взаимодействия тяжелых углеводородов, адсорбированных на графите, с поверхностью составляет ~ 50 мэВ на атом углерода [26, 27], что приближается к энергии поступательного движения десорбируемых фрагментов $3/2k_B T$ при 400 К. Колебательные моды C–H ($\sim 1000-3000$ см $^{-1}$, или $\sim 0.1-0.4$ эВ) усиливают этот процесс, что способствует высокой вероятности фрагментации при десорбции тяжелых углеводородов. После десорбции заметной доли тяжелых углеводородов семейства C_1-C_3 начинается десорбция водорода при ~ 550 К и дейтерия при ~ 650 К.

Предкраевые состояния в спектре поглощения вблизи СК-края

Измеренные около СК-края рентгеновского поглощения спектры аморфных пленок CD_x ($x \sim 0.5$) [28] оказались типичными для $C1s$ -спектров углеводородных систем $sp^3 + sp^2$ без примеси фазы карбина sp^1 (в спектре отсутствуют резонансы тройных связей ($C\equiv C$) π^* и ($C\equiv C$) σ^*). Атомное отношение H/C, полученное из этих спектров, составляет ~ 0.6 , а отношение sp^2/sp^3 равно 0.37/0.63. Все это соответствует результатам, полученным ранее другими методами. Также спектральные результаты согласуются с фрактальной структурой пленок CD_x , образующих разветвленную и сильно шпигуемую трехмерную углеродную сетку $sp^3 + sp^2$ с высокой долей sp^3 , т.е. матрицу, накапливающую большое количество H-изотопов и углеводородов.

В настоящей работе проведен дополнительный анализ NEXAFS-спектров $C1s$ в области слабого предкраевого пика с энергией около 283 эВ

(рис. 3) и интенсивностью около 0.04 относительно максимума поглощения, не рассмотренного ранее в [28]. Схожий предкраевой пик наблюдали также в ряде работ, но его природа не была установлена однозначно. Он был получен, например, в случае углеродных пленок (а-С) с высокой долей фазы $sp^3 \sim 0.7-0.8$ и малой долей водорода в области энергии $h\nu = 283.5 \pm 0.5$ эВ спектра характеристических потерь электронов вблизи СК-края [29] при предположении влияния обрванных углеродных sp^3 -связей (свободной валентности). Он наблюдался также в алмазных пленках а-С:Н с долей $sp^3 \sim 0.5-0.7$ в области энергии поглощения 283.8 эВ [30], в графене около 283.7 эВ [31]. Предкраевой пик связывали с особенностями незанятых π^* -состояний для одного слоя атомов углерода, т.е. с расщеплением π^* -состояний вдоль направления высокой симметрии $M-K$ в импульсном пространстве, что свойственно однослойному графену. В [32] было указано, что данный пик локализован в определенных доменах однослойного графена, которые подвержены легированию или загрязнению окружающей среды из-за адсорбции примесей. Кроме того, авторы отмечают существенное влияние электронно-дырочного возбуждения $C1s$ на плотность состояний, способного модифицировать исследуемую локальную зонную структуру, что и наблюдают в эксперименте. В [33] показано, что в случае двухслойного графена ширина наблюдаемого пика при 283.7 эВ выросла, и он не наблюдался для последующих слоев. Модельные расчеты показали, что данный пик не должен присутствовать в идеальном графене, а является результатом образования дефектов. В [34] появление новых состояний по сравнению с высокоориентирован-

ным пиролитическим графитом (ВОПГ) в области $h\nu = 283.7$ эВ для выращенного двух–трех-слойного графена на подложке из монокристалла $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ было приписано гибридизации валентных электронных состояний подложки и π -состояний атомов углерода. Графеноподобная плоская конфигурация из трех взаимосвязанных бензольных колец является структурным элементом фрактальной (самоафинной) модели пленок CD_x в 3D пространстве [3], а в графене наблюдается этот предкраевой пик.

Предкраевой пик отсутствует в графите ВОПГ, недопированных одностенных и многостенных углеродных нанотрубках (УНТ), которые широко исследуют в качестве материалов для хранения водорода [35]. Однако он был обнаружен в графите и одностенных УНТ в присутствии примеси с акцепторами электронов, например, с допированием FeCl_3 в графите [36], а также в УНТ с наполнителем CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [37]. Это легирование приводит к образованию дополнительных электронных незаполненных π -состояний, возникающих в результате гибридизации валентных орбиталей атомов наполнителя и нанотрубок с частичным переносом заряда электрона из валентной зоны нанотрубок, т.е. появляется предкраевой пик.

Кроме того, для указанных выше случаев появления предкраевого пика в спектрах аморфных углеродных пленок с большой долей sp^3 -состояний, включая дефекты с оборванными связями $\text{C}-$ (пленки а-С при $sp^3 \sim 0.7-0.8$ [28], а-С:Н с $sp^3 \sim 0.5-0.7$ [29] и рассматриваемые пленки CD_x с $sp^3 \sim 0.63$), известно следующее. Существование одной оборванной связи $\text{C}-$ вызывает структурную модификацию соседнего атома C , т.е. такой дефект $\text{C}-$ стремится спариться с соседним дефектом $\text{C}-$ и релаксировать в sp^2 -конфигурацию как более стабильную. Электронные уровни дефектной пары располагаются так, чтобы снизить полную энергию системы, т.е. образуется одно незаполненное π^* -состояние над диэлектрической щелью (наблюдаемый предкраевой пик, расположенный ниже зоны проводимости), а заполненное π -состояние – внизу щели (вверху валентной зоны) согласно [38]. Возможно, что обе отмеченные причины, т.е. присутствие графеноподобного структурного элемента в пленках CD_x и оборванных sp^3 -связей $\text{C}-$, приводят к возникновению предкраевого пика в спектре поглощения вблизи СК-края.

Предкраевые состояния в спектре поглощения вблизи К-края примеси железа

Примесные ионы Fe^{3+} (~0.7 ат. %) с электронной конфигурацией $3d^5$ в спиновом состоянии

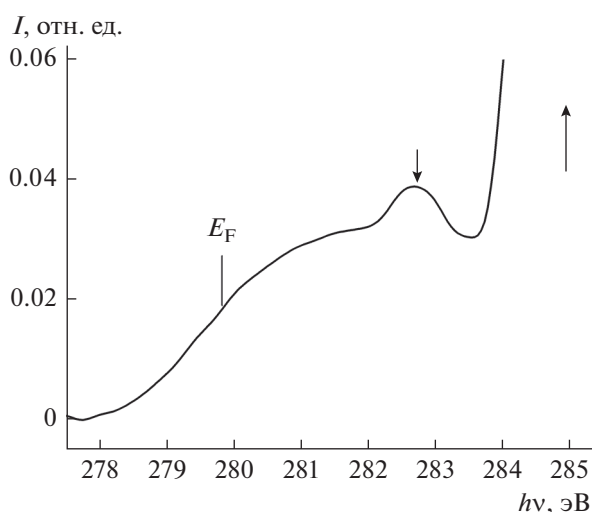


Рис. 3. Фрагмент спектра поглощения СК-края, указаны: предкраевой пик около 283 эВ (стрелка вниз), уровень Ферми (279.8 эВ) и позиция первого экситонного пика при 285.0 эВ (стрелка вверх) для перехода $\text{Cl}s \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{C}$).

$S = 5/2$, обнаруженные в пленках CD_x по спектрам EXAFS вблизи К-края Fe и по спектрам ЭПР в поле 6000 Гс в виде кластерной структуры $\text{FeC}_{6.2}$ с координацией атомов железа, близкой к октаэдрической, имеют длину связи $\text{Fe}-\text{C} = 0.211$ нм и $\text{КЧ} = 6.2 \pm 10\%$ [28]. В то же время согласно данным ЭПР пленок CD_x в поле 6000 Гс [39] широкая линия с $g \sim 2.1$ относится к ионам Fe^{3+} ($S = 5/2$) преимущественно в состоянии $\text{Fe}-\text{C}$ и соответствует слабо искаженной октаэдрической или, возможно, тетраэдрической координации в слабом кристаллическом поле в объеме пленки, а линии с $g \sim 4.3$ и 9.9 соответствуют ионам Fe^{3+} в сильно искаженном ромбическом или тетраэдрическом состоянии на поверхности пленки CD_x или в порах. Плотность спинов в широкой линии с $g \sim 2.1$ составляет величину около 0.8 ат. % ($\pm 40\%$), которая близка к концентрации $\text{Fe} \sim 0.7$ ат. % в объеме пленки, т.е. относится в основном, с учетом координации 6.2, к слабо искаженной структуре с октаэдрической координацией атомов железа. Октаэдрическая координация известна как самая распространенная геометрия для переходного металлического комплекса. Полагаем, что экспериментально полученное $\text{КЧ} = 6.2$ означает усредненное значение для неупорядоченных углеродных систем с фрактальной структурой, когда помимо примесей с $\text{КЧ} = 6$ могут быть примеси с другими $\text{КЧ} = 4$ и, возможно, 5 и 8. Это предположение основано на анализе предкраевого пика (интенсивности и ширины), формы основного пика поглощения вблизи FeК-края в области XANES и сравнении с известными экспериментальными, теоретическими ра-

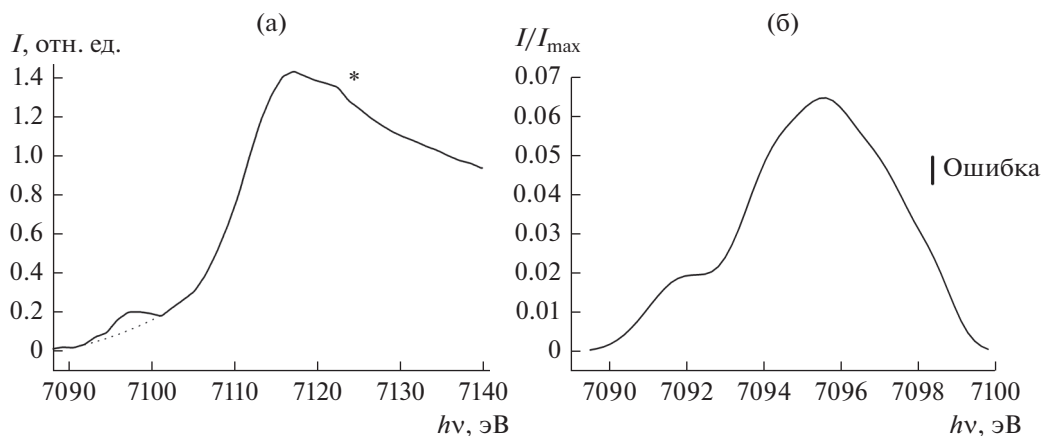


Рис. 4. Фрагменты спектра EXAFS вблизи FeK-края поглощения примеси Fe в пленках CD_x : а – предкраевой пик, пунктиром обозначен фон (квадратичный полином), звездочкой – область излома на части основного пика поглощения; б – нормированный предкраевой пик после вычета фона.

ботами и модельными расчетами предкраевых пиков железосодержащих минералов со схожим набором КЧ. В монографии [40] и [41–49], где изучен предкраевой пик вблизи FeK-края железосодержащих минералов, широко представлены также результаты теоретического исследования. Например, использованы теории: функционала плотности [42, 46], молекулярных орбиталей и групп [42], поля лигандов и функционала плотности для расчета предкраевых пиков вблизи FeK-края [44, 46, 48], проведены модельные расчеты мультиплетов в рамках теории кристаллического поля с помощью большого пакета компьютерных программ [43–45, 49].

На рис. 4 показан фрагмент спектра EXAFS вблизи FeK-края поглощения для примеси Fe в пленках CD_x : предкраевой пик и часть основного пика с областью излома (рис. 4а), предкраевой пик после вычета фона (квадратичный полином), нормированный на максимум поглощения (рис. 4б). Максимальная интенсивность предкраевого пика с энергией около $h\nu = 7095.5$ эВ, нормированная на максимум основного пика поглощения, составляет 0.065, интенсивность “плеча” (слева, в точке перегиба 7092.2 эВ) равна 0.019 при полной ширине пика около 9.8 эВ. Форма основного пика поглощения при максимуме 7117.2 эВ имеет излом около 7122 эВ (рис. 4а, отмечен звездочкой), что, возможно, указывает на асимметрию атомов углерода в ближайшем окружении Fe в области околороговой тонкой структуры. Изменение симметрии (углового распределения) атомов, окружающих поглощающий атом в веществе, влияет на характер спектра в области XANES согласно известной монографии [40], т.е. в области $+(30–50)$ эВ вблизи скачка поглощения, что в данном случае может означать наличие искаженного октаэдра в координации Fe или

примеси других координаций. Форма широкого предкраевого пика (рис. 4б) указывает на присутствие нескольких состояний с различными КЧ. Анализ показывает, что предкраевой пик можно аппроксимировать, в основном, гауссианами (вклад лоренциана менее 5%), например, пятью гауссианами с полушириной $\sim 1.2–2.0$ эВ (не показано).

Нарастающий FeK-край поглощения (рис. 4а) обусловлен переходом $1s \rightarrow 4p$ ($\Delta l = \pm 1$) при слабом по интенсивности предкраевом пике Fe для перехода $1s \rightarrow 3d$ [41]. В октаэдрическом окружении $3d$ -уровень атома металла расщепляется на трехкратно вырожденный уровень симметрии t_{2g} и лежащий несколько выше по энергии двукратно вырожденный уровень симметрии e_g . Тетраэдрическая координация дает более узкое расщепление на верхний уровень t_{2g} (трехкратно вырожденный) и нижний e_g (двукратно вырожденный) [42].

В часто цитируемых работах по исследованию K-края многих Fe-содержащих минералов [43–45] и анализу предкраевого пика были получены КЧ = 6 с примесями других КЧ = 4, 5, 8, 9. Ширины предкраевых пиков составляли $\sim 5–9$ эВ с участием трех–пяти состояний, причем в ряде случаев этот пик представлял собой ансамбль “чистых” пяти гауссианов, например, для гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с шириной предкраевого пика 8 эВ в [44], что качественно близко к случаю CD_x . Также наблюдается близость позиции предкраевого пика CD_x (рис. 4б) к энергетическому диапазону предкраевого пика в диоктаэдральных смектитах с плохо кристаллизующимися фазами железа Fe^{3+} с КЧ = 6 [43]. Уровень $\text{Fe}3d$ расщепляется на компоненты t_{2g} и e_g с разделением ~ 2 эВ при ширине предкраевого пика 6 эВ в интервале $h\nu = 7091–7097$ эВ и при его малой интенсивности 0.015–0.03 в случае преимущественно шестикратной координации.

Это совпадает с началом более широкого интервала 9.8 эВ для предкраевого пика CD_x с интенсивностью 0.019–0.065.

Октаэдрические координационные комплексы проявляют слабые предкраевые особенности при квадрупольных переходах $1s \rightarrow 3d$, а тетраэдрические координационные комплексы имеют более выраженные предкраевые структуры из-за локального смешивания $3d$ - и $4s$ -состояний. Гибридизация $3d$ -орбиталей с p -орбиталями также усиливает интенсивность предкраевого пика [42], что в случае пленок CD_x , возможно, относится к влиянию слабой гибридизации (при комнатной температуре) конечных состояний $Fe3d-C2p$. Как показано в [39], относительно низкая интенсивность предкраевого пика на K -крае Fe^{3+} – менее 0.2 – считается стандартной, поскольку это было подтверждено для трехвалентных соединений Fe, таких как комплексные соединения железа [46], бинарные оксиды и цеолиты [42]. Комплексы в нецентросимметричных (тетраэдрических) средах имеют более интенсивные и более узкие предкраевые пики, чем центросимметричные. Это увеличение интенсивности связано с примешиванием металлической орбитали $4p$ к $3d$ -орбитали, что как бы придает переходу разрешенный дипольный характер $1s \rightarrow 4p$, интенсивность квадрупольного механизма возрастает. Напротив, интенсивность предкраевого пика уменьшается с увеличением КЧ [42].

На другую возможность разброса значений КЧ указывают, во-первых, исследования точности оценки КЧ в измерениях EXAFS различных позиций Fe^{3+} – часто не лучше, чем $\pm(15-30)\%$ [41]. КЧ тесно связаны с параметрами беспорядка, такими как фактор Дебая–Уоллера, поскольку на них могут влиять большие систематические или статистические ошибки, до $\pm 40\%$. Во-вторых, переходные металлы, такие как Fe и Ni, имеют более слабые связи $Me-C$, приводящие к формированию слабых лигандов [47]. В-третьих, высокому КЧ соответствуют высокая степень окисления в металлах и слабые лиганды с небольшим зарядом. Таким образом, чем больше заряд центрального атома (в рассматриваемом случае Fe^{3+} со спином 5/2) и чем меньше заряд лиганда (высокоспиновые комплексы $FeC_{6,2}$ с лигандами слабого поля), тем больше координационное число системы Fe–C согласно координационной теории Альфреда Вернера [48].

На рис. 46 уширение предкраевого пика Fe по сравнению с железосодержащими минералами при сопоставимой интенсивности может быть связано с разупорядоченной структурой аморфных пленок CD_x – они содержат многие состояния Fe–C с различными КЧ и интенсивностями,

включая, как минимум, октаэдрические и, возможно, тетраэдрические (согласно указанным выше данным ЭПР). Кроме того, для получения средней величины КЧ = 6.2 необходима примесь более высоких координаций, указанных выше, – например, 8. Характеристики предкраевого пика зависят от координации атомов Fe, которая обычно бывает тетраэдрической или октаэдрической. В случае тетраэдрической координации пик более узкий и более интенсивный. В случае октаэдрической координации предкраевой пик более широкий, и квадрупольным переходам, обусловленным высокой плотностью $3d$ -состояний, соответствуют небольшие пики с интенсивностью $\sim 0.01-0.03$ в большинстве октаэдрических систем переходных металлов [49]. Кроме того, поскольку интенсивность предкраевого пика уменьшается с увеличением КЧ, возможно, что состояния с КЧ > 6 могут присутствовать в “плече” слева у предкраевого пика (рис. 46). Однако простое использование высоты предкраевого пика не всегда годится для оценки КЧ, поскольку различная координационная геометрия влияет не только на интенсивность пика, но и на его расщепление [42]. В итоге, для пленок CD_x интенсивность предкраевого пика шириной более 9 эВ составляет 0.019–0.065. Более интенсивная правая часть пика (рис. 46) может быть связана с переходами искаженного октаэдра с примесью тетраэдрической координации, и, возможно, с КЧ = 5, а левая слабоинтенсивная часть – с примесью более высоких КЧ, например, 8.

В целом, анализ предкраевого пика и формы основного пика поглощения вблизи FeK -края в области XANES был выполнен в сравнении с предкраевыми пиками хорошо изученных железосодержащих минералов, состоящих из полос атомов со “стандартным” набором КЧ, которые были рассмотрены в многочисленных экспериментальных работах и смоделированы с использованием различных теоретических методов в [40–49], включая часто цитируемые работы [43–45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методов термогравиметрического анализа, термодесорбционной спектроскопии с масс-спектрометрией, а также спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи K -краев углерода и примесного железа получены новые данные о пленках CD_x ($x \sim 0.5$), указывающие на возможность их использования для хранения и транспортировки изотопов водорода и углеводородов.

Термодесорбционные свойства пленок CD_x и размолотого в шаровых мельницах наногرافита в атмосфере водорода под давлением (с сорбцион-

ной емкостью 6 мас. %), содержащих примеси Fe около 1 ат. %, оказались близки по двум основным хемосорбированным состояниям водорода, а удельная поверхность пленок CD_x при комнатной температуре $\sim 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ значительно превышала удельную поверхность нанографита $\sim 10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Десорбционные свойства пленок и нанографита могут быть улучшены с помощью содержащихся в них каталитических примесей железа, что понижает порог термодесорбции, и это подтверждают модельные расчеты. В то же время имеет место увеличение сорбционной емкости.

При термодесорбции пленок могут быть получены также углеводородные радикалы (с изотопами D, H) – группы метана C_1 , групп C_2 и C_3 , причем при температурах ниже начала десорбции H_2 при $\sim 550 \text{ K}$ и D_2 при $\sim 650 \text{ K}$. Семейство метана является базовым элементом в формировании пленок CD_x в условиях токамака, а получение метана в процессе термодесорбции представляет практический интерес в качестве топливного газа водород–метан.

Слабый предкраевой пик около 283 эВ в спектрах рентгеновского поглощения пленок CD_x вблизи СК-края наблюдался также в других углеродных системах: пленках а-С и а-С:Н с высокой долей sp^3 -состояний, графене, допированных примесью с акцепторами электронов графите и УНТ, т.е. относящихся к области незанятых π^* -состояний со структурным дефектом. Для пленок CD_x , как и для углеродных аморфных систем с большой долей sp^3 -состояний, типичным дефектом является оборванная sp^3 -связь С–, релаксирующая в более стабильную плоскую sp^2 -конфигурацию, когда образуется незаполненное π^* -состояние. Кроме того, графеноподобная плоская конфигурация из трех взаимосвязанных бензолных колец является структурным элементом фрактальной (самоафинной) модели пленок CD_x в 3D пространстве. Присутствие графеноподобного структурного элемента в пленках CD_x и оборванных sp^3 -связей С– может вызвать незаполненное π^* -состояние, т.е., предкраевой пик в спектре поглощения вблизи СК-края.

Анализ широкого предкраевого пика с интенсивностью 0.019–0.065 (относительно основного пика поглощения) в спектре рентгеновского поглощения вблизи К-края примеси Fe, выполненный в сравнении с предкраевыми пиками железосодержащих минералов, исследованных экспериментально и теоретически, позволяет сделать предположение, что координационное число 6.2 для примесных кластеров $FeC_{6.2}$ является усредненным значением в случае неупорядоченных углеродных пленок CD_x с фрактальной (самоафин-

ной) структурой. Так, помимо основной доли атомов Fe с КЧ = 6 могут быть примеси других КЧ, например, 4, 5 и, возможно, 8.

Полученные результаты характеризуют структурные особенности пленок CD_x как систему с состояниями $sp^3 + sp^2$ (с преимущественной долей sp^3), образующих разветвленную трехмерную углеродную сеть с фрактальной (самоафинной) структурой с высокой удельной поверхностью. Такая структура способствует накоплению и хранению изотопов водорода и углеводородов в стабильном хемосорбированном состоянии, причем десорбционные свойства пленок могут быть улучшены с помощью имеющихся в них примесей железа, каталитический эффект которого понижает порог термодесорбции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Б.Н. Колбасова и Л.Н. Химченко (НИЦ “Курчатовский институт”, Россия) за предоставление образцов пленок CD_x . Авторы выражают благодарность Helmholtz–Zentrum Berlin (Германия) за выделение пучкового времени для синхротронных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brzhezjinskaya M., Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 792. P. 713. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.107>
2. *Atsumi H., Tauchi K.* // J. Alloys Compd. 2003. V. 356–357. P. 705. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00290-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00290-1)
3. *Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Колбасов Б.Н. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 12. С. 3. <https://doi.org/10.7868/S0207352817120010>
4. *Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Романов К.В. и др.* // Газовая промышленность. 2017. Т. 1. № 750. С. 82.
5. *Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Sukhanov L.P. et al.* // J. Nucl. Mater. 2008. V. 376. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.072>
6. *Orimo S., Matsushima T., Fujii H. et al.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 1545. <https://doi.org/10.1063/1.1385362>
7. *Stankevich V.G., Sukhanov L.P., Svechnikov N.Yu. et al.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2017. V. 80. P. 20301. <https://doi.org/10.1051/epjap/2017170226>
8. *Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Лебедев А.М. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 12. С. 1. <https://doi.org/10.7868/S0207352815120173>
9. *Philipps V.* // Fusion Sci. Technol. 2004. V. 45. № 2Т. P. 237. <https://doi.org/10.13182/FST04-A488>

10. *Von Seggern J., Rubel M., Karduck P. et al.* // Physica Scripta. 1991. V. T81. P. 31.
<https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.081a00031>
11. *Molodtsov S.L., Fedoseenko S.I., Vyalikh D.V. et al.* // Appl. Phys. A. 2009. V. 94. P. 501.
<https://doi.org/10.1007/s00339-008-4916-1>
12. *Кочубей Д.И.* EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Наука, 1992. 145 с.
13. *Mariyama K., Jacob W., Roth J.* // J. Nucl. Mater. 1999. V. 264. P. 56.
14. *Yin Y., Collins R.E., Zhang Q.-C.* // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 5794.
15. *Cicala G., Bruno P., Dragone A. et al.* // Thin Solid Films. 2005. V. 482. P. 264.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.156>
16. *Biener J., Schubert U.A., Schenk A. et al.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 3125.
17. *Smith C.I., Miyaoka H., Ichikawa T. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 5409.
<https://doi.org/10.1021/jp809902r>
18. *Miyaoka H., Ichikawa T., Fujii T. et al.* // J. Alloys Compd. 2010. V. 507. № 2. P. 547.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.221>
19. *Zhang Y., Book D.* // Int. J. En. Res. 2013. V. 37. № 7. P. 720.
<https://doi.org/10.1002/er.1903>
20. *Xia Y., Yang Z., Zhu Y.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 9365.
<https://doi.org/10.1039/C3TA10583K>
21. *Federici G., Skinner Ch.H., Brooks J.N. et al.* // Nucl. Fusion. 2001. V. 41. № 12. P. 1967.
<https://doi.org/10.1088/0029-5515/41/12/218>
22. *Franzen P., Behrisch R., Garcia-Rosales C. et al.* // Nucl. Fusion. 1997. V. 37. № 10. P. 1375.
<https://doi.org/10.1088/0029-5515/37/10/105>
23. *Hirohata Y.* // J. Nucl. Mater. 2005. V. 337–339. P. 609.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.10.078>
24. *Schenk A., Winter B., Biener J. et al.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. P. 2462.
25. *Kürpick U., Meister G., Goldmann A.* // Appl. Phys. A. 1992. V. 55. P. 529.
26. *Roth J., Preuss R., Bohnmeyer W. et al.* // Nucl. Fusion. 2004. V. 44. № 11. P. L21.
<https://doi.org/10.1088/0029-5515/44/11/L01>
27. *Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 155406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.155406>
28. *Brzhezinskaya M., Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G. et al.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. № 3. P. 173.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1686616>
29. *Fallon P.J., Veerasamy V.S., Davis C.A. et al.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 4777.
30. *Ray S.C., Pong W.F., Papakonstantinou P.* // Thin Solid Films. 2016. V. 610. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.048>
31. *Pacile D., Papagno M., Fraile Rodríguez A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 066806.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.066806>
32. *Schultz B.J., Patridge Ch.J., Lee V. et al.* // Nature Commun. 2011. V. 2. P. 372.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1376>
33. *Hua W., Bin Gao, Shuhua Li et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 155433.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.155433>
34. *Brzhezinskaya M., Irzhak A., Irzhak D. et al.* // Phys. Stat. Sol. (Rapid Res. Lett.). 2016. V. 10. № 8. P. 639.
<https://doi.org/10.1002/pssr.201600122>
35. *Brzhezinskaya M., Baitinger E.M., Belenkov E.A. et al.* // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 4. P. 850.
<https://doi.org/10.1134/S1063783413040057>
36. *Mele E.J., Ritsko J.J.* // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. № 1. P. 68.
37. *Eliseev A.A., Yashina L.V., Verbitskiy N.I. et al.* // Carbon. 2012. V. 50. P. 4021.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.046>
38. *Robertson J.* // Phylosoph. Magazine. B. 1997. V. 76. P. 335.
<https://doi.org/10.1080/0141863970824109>
39. *Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Лебедев А.М. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. иссл. 2016. № 1. С. 1.
<https://doi.org/10.7868/S0207352816010182>
40. *Stöhr J.* NEXAFS Spectroscopy. Springer Series in Surface Science. V. 25. / Ed. Ertl G. et al. Berlin–Heidelberg–New York: Springer–Verlag, 1996. 403 p.
41. *Manceau A., Gates W. P.* // Clays and Clay Minerals. 1997. V. 45. P. 448.
42. *Yamamoto T.* // X-Ray Spectr. 2008. V. 37. P. 572.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1103>
43. *Manceau A., Lanson B., Drits V.A. et al.* // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 133.
44. *Wilke M., Farges F., Petit P.-E. et al.* // Am. Mineral. 2001. V. 86. P. 714.
<https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>
45. *Choi S.H., Wood B.R., Bell A.T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 8970.
<https://doi.org/10.1021/jp040065e>
46. *Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 6297.
47. *Jansson U., Lewin E.* // Thin Solid Films. 2013. V. 536. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.019>
48. *Jüstel T.* Coordination and Transition Metal Chemistry. Inorganic Chemistry II. https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/Anorganische_Chemie_II-Koordinationschemie_englisch_.pdf
49. *De Groot Fr., Vank G., Glatzel P.* // J. Phys.: Cond. Matt. 2009. V. 21. P. 104207.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/10/104207>

T-10 Tokamak Hydrocarbon Films as Storage of Hydrogen and Hydrocarbon Isotopes

N. Yu. Svechnikov^{1,*}, M. Brzhezinskaya³, V. G. Stankevich¹, A. M. Lebedev¹, L. P. Sukhanov^{1,2},
R. Dharmarajan⁴, K. A. Menshikov¹

¹Laboratory of Synchrotron-Neutron Research, National Research Centre Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia

²Department of Theoretical Physics, Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141700 Russia

³Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, 12489 Germany

⁴Global Centre for Environmental Remediation, University Drive, Callaghan, NSW 2308, Australia

*e-mail: svechnikov47@mail.ru

The results of the study of the properties and structural features of amorphous hydrocarbon films CD_x ($x \sim 0.5$) obtained in the plasma discharge of the T-10 tokamak are presented, which characterize these films as a hydrocarbon system with carbon $sp^3 + sp^2$ states (mainly with sp^3 states). The films form a branched three-dimensional fractal carbon network with a fractal structure and a high specific surface. Such a CD_x system facilitates accumulation and storage of both hydrogen isotopes and hydrocarbons in a stable state. Its desorption characteristics can be improved by the catalytic effect of iron impurities.

Keywords: amorphous hydrocarbon films, nanographite, specific surface, thermally stimulated desorption, thermal desorption threshold, chemisorption, “iron” catalysis, fractal (self-affine) structure, X-ray absorption, pre-edge peak, coordination number.