

# Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства

**Б.П.Тарасов, Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515–3588*

Обобщены данные по взаимодействию углеродных наноматериалов (фуллеренов, углеродных нанотрубок, графитовых нановолокон и их дипирированных металлами производных) с водородом. Приведены новые результаты по получению и свойствам гидрофуллеренов. Рассмотрены перспективы применения углеродных наноматериалов в качестве обратимых сорбентов водорода.

Библиография — 183 ссылки.

## Оглавление

I. Введение	149
II. Синтез гидрофуллеренов	150
III. Свойства гидрофуллеренов	154
IV. Сорбция водорода углеродными нанотрубками и графитовыми нановолокнами	157
V. Заключение	162

## I. Введение

Водород, как универсальный, высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель, имеет неоспоримые преимущества перед другими энергоносителями, что открывает большие перспективы для его широкого использования в энергетике, особенно в качестве топлива для мобильных транспортных средств.<sup>1</sup> Однако существует очень серьезная проблема, которая препятствует применению водорода в качестве топлива — это проблема его хранения и транспортировки. Ни один из существующих в настоящее время способов хранения водорода (в газообразном состоянии под высоким давлением, в жидким состоянии, в виде гидридов металлов и интерметаллических соединений, а также в адсорбированном состоянии при пониженных температурах, табл. 1) не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к системам хранения, например, департаментом энергетики США (содержание водорода по массе — не менее 6.5 мас.%,

по объему — не менее  $63 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ )<sup>2</sup> и Международным энергетическим агентством (содержание водорода по массе — не менее 5 мас.%, выделение водорода при температуре не выше 373 К).<sup>3</sup> Поэтому разработка новых, более эффективных способов хранения водорода и его транспортировки является важной задачей, успешное решение которой во многом определит дальнейший прогресс в развитии «водородной» технологии и энергетики.

**Таблица 1.** Традиционные методы хранения водорода.<sup>3</sup>

Способ и условия хранения	Содержание водорода в сорбенте, мас. %	Объемное содержание водорода, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	Недостатки метода
Газообразный $\text{H}_2$ (300 К, 10 МПа)	100	7.7	Большая масса тары, малая объемная емкость
Жидкий $\text{H}_2$ (20 К)	100	71	Большие потери, высокая стоимость
Металло-гидридный			
$\text{TiH}_2$	4.0	150	Недостаточная емкость,
$\text{MgH}_2$	7.6	120	необходимость подогрева,
$\text{LaNi}_5\text{H}_{6.7}$	1.4	85	чувствительность к примесям
$\text{TiFeH}_2$	1.9	95	
$\text{Mg}_2\text{NiH}_4$	3.7	80	
Криоад-сорбционный			
активирован- ный уголь (155 К, 6.9 МПа)	0.05–2	~1–2	Необходимость охлаждения и компримиро- вания

**Б.П.Тарасов.** Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (095)913–2109, e-mail: btarasov@icp.ac.ru  
Область научных интересов: химия гидридов металлов и интерметаллических соединений, химия фуллеренов и углеродных наноматериалов.

**Н.Ф.Гольдшлегер.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза электропроводящих и каталитически активных соединений того же института.

E-mail: gold@cat.icp.ac.ru

Область научных интересов: активация С–Н-связи комплексами переходных металлов, химия фуллеренов.

**А.П.Моравский.** Кандидат химических наук, заведующий группой кинетики и механизма реакций фуллеренов того же института.

E-mail: moralex@icp.ac.ru

Область научных интересов: металлокомплексный катализ, химия фуллеренов и углеродных наноматериалов.

Дата поступления 18 августа 2000 г.

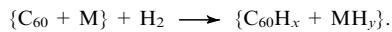
Аккумулирование водорода, основанное на обратимой сорбции водорода, является одним из наиболее перспективных и широко применяемых методов хранения водорода. Чаще всего в качестве сорбентов используют гидридообразующие металлы и интерметаллические соединения<sup>4,5</sup> и приготовленные различными способами сорта активированного угля.<sup>6–9</sup> В последние годы в качестве водород-аккумулирующих матриц все чаще предлагаются использовать фуллерены и их производные, углеродные нановолокна и нанотрубки.<sup>2,6,10,11</sup> Настоящий обзор посвящен рассмотрению данных по взаимодействию водорода с такими углеродными наноматериалами (НМ) и перспективам их применения в качестве обратимых сорбентов для хранения водорода.

## II. Синтез гидрофуллеренов

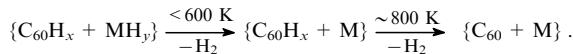
Известные к настоящему времени способы получения гидрофуллеренов,<sup>†</sup> такие как восстановление фуллеренов по Берчу–Хюкелю, гидроборирование, каталитическое гидрирование фуллеренов, восстановление фуллеренов, основанное на некатализитическом переносе водорода от донора к акцептору и др., подробно рассмотрены в обзорах<sup>12–14</sup>. Однако быстрое развитие исследований в этой области требует постоянного анализа вновь появляющихся методов синтеза гидрофуллеренов, тем более, что идеального метода получения гидрофуллеренов с надежно контролируемым составом пока не существует.

### 1. Гидрирование фуллеритов и фуллеридов металлов молекулярным водородом

Химические превращения, происходящие в механических смесях порошков фуллерита ( $C_{60}$ ,  $C_{60}/C_{70}$ ) и металла (Pd, V, LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>4.65</sub>Mn<sub>0.35</sub>, CeCo<sub>3</sub>) под действием водорода илидейтерия изучены в широком интервале давлений и температур.<sup>15–19</sup> Установлено, что гидрирование при давлениях 1.0–5.0 МПа и температурах 573–673 К приводит к образованию смеси гидридов металлов  $MH_y$  и гидрофуллеренов  $C_{60}H_x$ :



При нагревании полученной смеси  $\{C_{60}H_x + MH_y\}$  в инертной атмосфере сначала происходит дегидрирование гидрида металла, а затем при 800 К — гидрофуллерена, сопровождающееся выделением водорода и образованием фуллерен-металлических композиций.<sup>‡</sup>

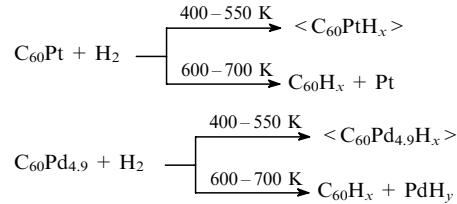


Таким образом, мы имеем дело с системой, которая в одних условиях может запасать водород, а в других — высвобождать его. Этот цикл реакций можно повторять неоднократно, однако побочные реакции полимеризации и карбоидобразования ограничивают возможности применения таких систем для аккумулирования водорода.

При взаимодействии предварительно синтезированных фуллеридов  $C_{60}Pt$  и  $C_{60}Pd_{4.9}$  с водородом (давление  $H_2$  — 1–3 МПа) в зависимости от температуры реакции образуются или водородные соединения металлофуллеридов  $\langle C_{60}MH_x \rangle$ , или смесь гидрофуллеренов  $C_{60}H_x$  ( $x = 2–26$ ) с Pt или  $PdH_y$  соответственно.

<sup>†</sup> Гидрофуллерены называют также гидридами фуллеренов или водородсодержащими соединениями фуллеренов, а иногда, чтобы подчеркнуть твердое состояние продукта, — гидрофуллеритами.

<sup>‡</sup> При нагревании выше 950 К в ряде случаев протекают необратимые реакции образования карбидов металлов.



При нагревании до 800 К практически весь водород выделяется из продуктов реакции, и образующаяся смесь фуллерита с металлом (Pd, Pt) может быть прогидрирована повторно в интервале температур 400–700 К до смеси гидрофуллерена с  $PdH_y$  или  $Pt$ .<sup>20–22</sup>

Существенное влияние на процесс гидрирования твердых фуллеренов и состояние продуктов реакции оказывает источник и чистота газообразного водорода. Так, гидрирование кристаллического фуллерена (фуллерита) водородом, выделяющимся при распаде гидридов интерметаллических соединений, приводит к образованию кристаллических гидрофуллеренов, содержащих от 10 до 30 атомов водорода на одну молекулу фуллерена.<sup>23,24</sup> Содержание водорода в продукте увеличивается с ростом числа циклов «нагрев до 673 К — охлаждение до 300 К». Использование циклического термического режима гидрирования способствует не только более глубокому протеканию процесса, но и получению образцов с более гомогенным распределением компонентов по объему. В ИК-спектрах получаемых таким образом гидро- или дейтерофуллеренов присутствуют интенсивные полосы поглощения в области валентных C—H (2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ ) или C—D (2050–2200  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний. При этом относительные интенсивности полос поглощения исходного  $C_{60}$  резко уменьшаются (рис. 1).

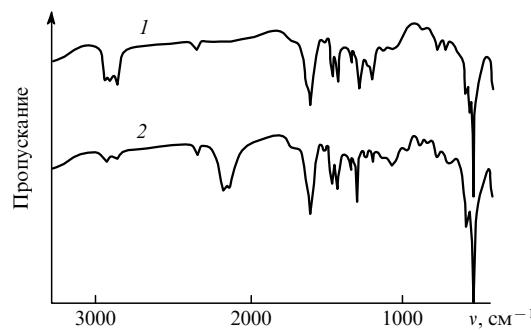


Рис. 1. ИК-спектры гидро- (1) и дейтерофуллеренов (2)  $C_{60}H(D)_{18–24}$ .<sup>24</sup>

Рентгенографический анализ продукта восстановления показывает, что гидрофуллерен  $C_{60}H_x$  (или дейтерофуллерен  $C_{60}D_x$ ) сохраняет кристаллическую структуру исходного фуллерита, при этом параметр  $a_0$  гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки монотонно растет при увеличении количества водорода (или дейтерия) в гидрофуллерене (рис. 2).<sup>§</sup>

При нагревании синтезированных таким путем гидридов фуллеренов до 800 К наблюдается интенсивное выделение водорода. В ИК-спектре твердого продукта термического разложения гидрофуллерена присутствуют полосы, отвечающие  $C_{60}$ , а также ряд полос, которые по своему расположению близки к полосам поглощения фото- или термобарически полимеризованного  $C_{60}$  с циклобутановыми кольцами между молекулами фуллеренов,<sup>26</sup> что свидетельствует о протекании реакции полимеризации фуллереновых остатков при термическом дегидрировании.

<sup>§</sup> Согласно данным<sup>25</sup> параметры решетки для  $C_{60}H_x$  и  $C_{60}D_x$  близки при одинаковых значениях  $x$ .

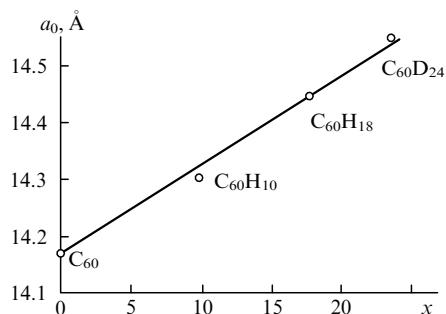


Рис. 2. Зависимость параметра  $a_0$  ГЦК-решетки гидро- и дейтерофуллеренов  $C_{60}H(D)_x$  от числа атомов водорода и дейтерия.<sup>25</sup>

Дегидрированные при 800 К образцы можно прогидрировать повторно, однако при многократном повторении циклов гидрирование – дегидрирование будет увеличиваться количество полимеризованного фуллерена.<sup>25</sup> Добавление к водороду, выделенному из металлогидридного аккумулятора, 5–10 мас.% NH<sub>3</sub>, HI или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I существенно повышает скорость гидрирования фуллерита, но при этом увеличивается и степень полимеризации молекул фуллерена, образующихся при дегидрировании гидрофуллерена.<sup>3</sup>

Исследование магнитных свойств гидрофуллеренов, полученных гидрированием фуллерена водородом из аккумулятора на основе гидридов интерметаллических соединений никеля и редкоземельных металлов,<sup>23</sup> показало присутствие ферромагнитных частиц в составе образцов, что объясняют переносом в реактор микропримесей металлических или металлогидридных частиц водородом, выделяющимся из аккумулятора. Можно полагать, что высокодисперсные частицы никеля и/или интерметаллида никеля с редкоземельными металлами являются катализаторами реакции твердофазного гидрирования фуллерена. Использование никелевого катализатора гидрирования твердофуллерита, например, путем введения контролируемых добавок летучих соединений никеля в подаваемый в реактор газ, может привести к созданию более эффективных обратимых систем накопления водорода.

Твердофазное гидрирование фуллеренов продолжает привлекать внимание исследователей как в плане практического приложения (фуллерены как сорбенты водорода), так и в плане синтеза индивидуальных гидрофуллеренов. Так, твердофазное дейтерирование C<sub>60</sub> при 373–773 К и  $p_{D_2} = 15$  МПа привело к дейтеридаам состава C<sub>60</sub>D<sub>8</sub>, C<sub>60</sub>D<sub>18</sub> и C<sub>60</sub>D<sub>36</sub> (ГЦК-структура,  $a_0 = 1.423, 1.448$  и 1.500 нм соответственно).<sup>27</sup> Контролируемое допирование фуллерена палладием приводит к снижению (вплоть до 373 К) температуры сорбции водорода или дейтерия по сравнению с температурой сорбции на недопированном образце C<sub>60</sub> при давлении газа (H<sub>2</sub> или D<sub>2</sub>) 100 МПа.<sup>28</sup> С использованием метода нейтронной дифракции показано, что образцы после сорбции водорода сохраняют ГЦК-структуру решетки. На соответствующих дифрактограммах фуллерена, допированного палладием, не наблюдаются характерные пики металлического Pd. Эти пики не были обнаружены и на дифрактограммах образцов, обработанных водородом. При обработке фуллеренодержащей сажи водородной плазмой образуются гидрофуллерены с низким содержанием водорода C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> ( $x = 1–6$ ).<sup>29</sup> Увеличение времени обработки не приводит к увеличению количества сорбированного водорода.

В области жидкофазного гидрирования фуллерена также имеется прогресс. Разработаны более дешевые гетерогенные катализаторы, найдены пути увеличения селективности и глубины гидрирования. Так, получены интересные результаты по гидрированию C<sub>60</sub> на катализаторе Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>30</sup> В этом случае гидрирование фуллерена C<sub>60</sub> происходит в более мягких условиях (толуол, 423–523 К, 2.5–7.5 МПа)

по сравнению с использованием катализатора Ru/C.<sup>31</sup> Реакция протекает селективно с образованием C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>. Селективность реакции может быть связана, в первую очередь, с высокой дисперсностью никеля, нанесенного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>¶</sup> Понижение температуры реакции приводит к уменьшению селективности (аналогично восстановлению C<sub>60</sub> дигидроантраценом в присутствии органического катализатора<sup>32</sup>).

Жидкофазное гидрирование C<sub>60</sub> водородом (при атмосферном давлении в присутствии 4% Pd/SiO<sub>2</sub>, 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или 5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или донорами водорода (циклогексаном, декалином и др.) при температурах 323–343 и 348–433 К соответственно приводят к образованию гидрофуллеренов C<sub>60</sub>H<sub>x</sub>.<sup>33</sup> В ряде опытов по гидрированию фуллерена путем переноса водорода от донора (циклогексан, циклогексен) к акцептору (C<sub>60</sub>) в качестве катализатора использовали Pd/SiO<sub>2</sub>. Титрование пероксида водорода, образующегося в результате окисления C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> 2-этилантрахиноном в присутствии O<sub>2</sub>, химическое определение водорода в C<sub>60</sub>H<sub>x</sub>, а также ИК- и ЯМР-спектры свидетельствуют о том, что продукты восстановления C<sub>60</sub> имеют состав C<sub>60</sub>H<sub>42–46</sub>.<sup>33</sup> К сожалению, в работе<sup>33</sup> не приводятся данные по масс-спектрометрическому определению образующихся гидрофуллеренов, которые могли бы дать прямую информацию о составе C<sub>60</sub>H<sub>x</sub>.

В ходе поиска систем гидрирования фуллеренов и дегидрирования гидрофуллеренов, отвечающих требованиям, предъявляемым к применяемым на практике накопителям водорода, авторы работы<sup>34</sup> проанализировали возможность использования в качестве катализаторов гидрирования ненасыщенных C=C-связей растворимых катализаторов, а в качестве среды для гидрирования — расплавов солей. Ими изучено<sup>34</sup> также влияние модификации электронной структуры фуллеренов на процесс гидрирования. Основанием для такого подхода послужили, с одной стороны, достижения в изучении металлокомплексной активации насыщенных C—H-связей (см.<sup>35</sup>), а с другой, — данные по эффективному каталитическому гидрированию C=C-связей этилена водородом в присутствии Cs<sub>6</sub>C<sub>70</sub>.<sup>36</sup> В качестве растворимых катализаторов гидрирования фуллерита и дегидрирования гидрофуллерита были использованы алcoxисоединения металлов IV группы. Приведенные исследования<sup>34</sup> показали, что применение определенных растворимых катализаторов позволяет существенно понизить энергию активации реакции гидрирования и температуру процесса. Так, дегидрирование (C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>)H<sub>36</sub> протекало при 573 К (6 ч) и приводило к образованию (C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>)H<sub>22</sub> (потеря 1.74 мас.% H<sub>2</sub>), а повторное гидрирование (C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>)H<sub>22</sub> осуществлялось при 423 К (12 ч, 3.6 МПа) и приводило к образованию (C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>)H~45. Показано также, что допирование фуллерена щелочным металлом заметно облегчает процесс гидрирования фуллерена. При этом дегидрирование в данной системе происходит в области существенно более низких температур, чем некatalитическое дегидрирование твердых гидрофуллеритов.

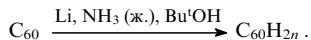
Использование рабочих температур ниже 400 К важно для систем запасания водорода, поэтому полученные в работе<sup>34</sup> результаты демонстрируют возможность достижения приемлемого на практике температурного диапазона.

## 2. Восстановление фуллеренов в системе металл – донор водорода

Для восстановления фуллеренов применяют многие традиционные методы металлоорганической химии (см., напри-

¶ Полученные результаты<sup>30</sup> согласуются с выводом о возможном участии высокодисперсных частиц никеля в твердофазном гидрировании C<sub>60</sub>.<sup>23, 24</sup>

мер, обзор<sup>37</sup>). Так, для восстановления C<sub>60</sub> использовали литий в жидким аммиаке в присутствии Bu<sup>t</sup>OH.<sup>38</sup>

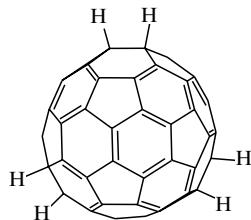


Процесс останавливался на стадии образования C<sub>60</sub>H<sub>32–36</sub> (см.<sup>12, 13</sup>). Продукты с более низким содержанием водорода, например C<sub>60</sub>H<sub>32</sub>, по-видимому, образуются в процессе анализа или хранения образцов. Состав C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> для продукта восстановления фуллерена C<sub>60</sub> литием в жидким аммиаке подтвержден и другими исследователями.<sup>39</sup>

Полифуллерены, полученные при фото- и радикальной полимеризации кластеров C<sub>60</sub> (использование радикальной полимеризации для синтеза полифуллерена предпочтительнее), также восстанавливаются по Берчу–Хюккелю с образованием гидрополифуллеренов со средним содержанием водорода ~3.5 мас.% (для C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> — 4.76 мас.% H<sub>2</sub>).<sup>40</sup> Гидрополифуллерены, в отличие от мономерных гидрофуллеренов с тем же содержанием водорода, практически нерастворимы в CS<sub>2</sub>, т.е. в ходе восстановления при низкой температуре не происходит расщепления C—C-связей между молекулами фуллера в полимерах, что подтверждается и данными гельпроникающей хроматографии. В ИК-спектре гидрополифуллеренов присутствуют интенсивные полосы в области валентных C—H-колебаний. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C свидетельствуют о сходстве строения (положение атомов водорода в фуллереновом фрагменте) полимерных и мономерных гидрофуллеренов. Использование полифуллеренов не приводит к увеличению средней степени гидрирования фуллеренового остова и, соответственно, количества запасенного водорода. Таким образом, полифуллерены не обладают преимуществами по сравнению с молекулами C<sub>60</sub> в реакциях гидрирования и дегидрирования.

Взаимодействие C<sub>60</sub> с EtAlCl<sub>2</sub> и активированным магнием (C<sub>60</sub>:Al:Mg = 1:(50–150):(30–50); 293–295 K) в смеси ТГФ–толуол в присутствии Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (1–3 мол.%) сопровождается образованием фуллеренсодержащего алюминициклогептана (выход 75–90%), гидролиз которого в среде D<sub>2</sub>O приводит к частично дейтерированному производному фуллерена.<sup>41</sup> Металлирование C<sub>60</sub> избытком Et<sub>3</sub>Al в присутствии Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> приводит к 2,3-фуллереноалюминицикlopентанам, а после их гидролиза — к смеси водородсодержащих этилфуллеренов типа H<sub>m</sub>C<sub>60</sub>Et<sub>m</sub> (m = 1–12).<sup>42</sup>

Исследовано также восстановление C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в системе металл (M)–донор протона, где M = Zn (E° = –0.76 В), Ti (E° = –1.63 В), Al (E° = –1.66 В), Mg (E° = –2.37 В).<sup>43–46</sup> Показано, что обработка C<sub>60</sub> в толуоле с применением окислительно–восстановительной пары Zn/Cu донором протона приводит, в отличие от реакции с Zn-пылью,<sup>43</sup> к более эффективному восстановлению фуллерена, которое проходит через стадии образования C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>60</sub>H<sub>4</sub> и, наконец, C<sub>60</sub>H<sub>6</sub>, причем целевое вещество может быть выделено на каждой стадии.<sup>44–47</sup> Длительное нагревание смеси C<sub>60</sub>–Zn/Cu–H<sub>2</sub>O в толуоле приводит к образованию двух изомеров C<sub>60</sub>H<sub>6</sub> с относительным содержанием 6:1 в количестве 30–40% на взятый C<sub>60</sub>. На основании данных ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C установлено, что основным продуктом реакции является 1,2,33,41,42,50-C<sub>60</sub>H<sub>6</sub>.<sup>44, 45</sup>



Атомы водорода в 1,2,33,41,42,50-C<sub>60</sub>H<sub>6</sub> не обмениваются с атомами дейтерия D<sub>2</sub>O в пределах времени ЯМР, т.е. рK<sub>A</sub>

C<sub>60</sub>H<sub>6</sub> значительно выше рK<sub>A</sub> Bu<sup>t</sup>C<sub>60</sub>H, который быстро обменивается протонами со средой.<sup>48</sup> Попытка изомеризовать 1,2,33,41,42,50-C<sub>60</sub>H<sub>6</sub> в присутствии катализатора Pd/C или Pt/C (подобно тому, как это было сделано в работе<sup>49</sup> для 7,8-C<sub>70</sub>H<sub>2</sub>) привела к быстрому дегидрированию гидрофуллерена вместо ожидаемой реакции.<sup>44</sup>

Взаимодействие в системе C<sub>70</sub>–Zn/Cu–H<sub>2</sub>O в определенных условиях приводит к образованию преимущественно C<sub>70</sub>H<sub>10</sub>, причем 7,8,19,26,33,37,45,49,53,63-C<sub>70</sub>H<sub>10</sub> является основным изомером.<sup>50</sup> Оуществить эффективное и селективное восстановление фуллеренов в присутствии других металлов (Ti, Al, Mg)<sup>44, 46</sup> по разным причинам (наличие оксидной пленки, трудное разделение смеси продуктов реакции и др.) оказалось невозможным.

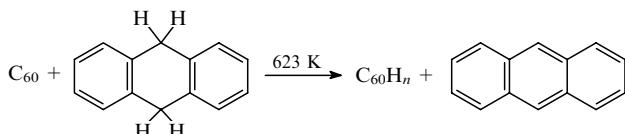
Вода является наиболее подходящим донором протона для получения восстановленных производных фуллеренов в системе C<sub>n</sub>–Zn/Cu–H<sub>2</sub>O (n = 60, 70). Гидрофуллерены с низким содержанием водорода — C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>60</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>60</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>70</sub>H<sub>10</sub> — были получены с хорошими выходами.<sup>44, 50</sup> Распределение изомеров регулируется кинетикой восстановления. Использование сильных кислот в качестве доноров протона при восстановлении фуллеренов приводит к гидрофуллеренам с более высоким содержанием водорода.<sup>51</sup>

В толуоле восстановление фуллеренового фрагмента в фуллерониде C<sub>61</sub>H<sub>2</sub> в присутствии Zn/Cu проходит медленнее, чем восстановление фуллера,<sup>52</sup> однако в *o*-дихлорбензоле реакция протекает вполне эффективно и приводит к образованию трех изомерных соединений C<sub>61</sub>H<sub>4</sub>, которые чувствительны к действию света и воздуха даже при низкой температуре. При взаимодействии нафтила натрия с C<sub>60</sub> в ТГФ наряду с другими продуктами (в том числе 1,2-дигидрофуллереном) был получен 1,1',2,2'-тетрагидроди[60]фуллерен-1-ил C<sub>120</sub>H<sub>2</sub>.<sup>53</sup> Соединение C<sub>120</sub>H<sub>2</sub> образуется также в результате гидролиза соли (Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>[C<sub>60</sub>]<sup>−</sup>, полученной восстановлением C<sub>60</sub> радикалом красителя метилфиолетового.<sup>54</sup>

Взаимодействие C<sub>60</sub> и дилитияацетиленда приводит к дигидрофуллеренилацетилену C<sub>122</sub>H<sub>2</sub> (выход 6.6%).<sup>53</sup> Следует отметить, что депротонирование C<sub>120</sub>H<sub>2</sub> сопровождается быстрой диссоциацией образующегося дианиона C<sub>120</sub><sup>2−</sup> до моноаниона C<sub>60</sub><sup>−</sup>, а депротонирование C<sub>122</sub>H<sub>2</sub> приводит к дианиону C<sub>122</sub><sup>2−</sup>.<sup>53</sup>

### 3. Восстановление фуллеренов органическими соединениями

Метод восстановления фуллеренов, основанный на некатализитическом переносе водорода от донора (например, от дигидроантрацена) к акцептору (например, к фуллерену C<sub>60</sub>), приводит в зависимости от условий эксперимента к селективному образованию C<sub>60</sub>H<sub>36</sub><sup>+</sup> или C<sub>60</sub>H<sub>18</sub>.<sup>55, 56</sup>



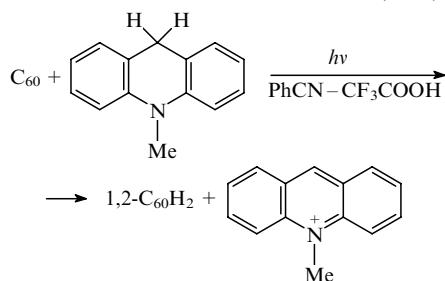
Гидрирование C<sub>70</sub> дигидроантраценом дает набор гидрофуллеренов C<sub>70</sub>H<sub>n</sub> (n = 36–46), основным из которых является C<sub>70</sub>H<sub>36</sub>.

Безводный гидразин восстанавливает C<sub>60</sub> и эндоэдральный комплекс <sup>3</sup>He@C<sub>60</sub> в бензole до низших гидридов C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>–C<sub>60</sub>H<sub>8</sub> и <sup>3</sup>He@C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>–<sup>3</sup>He@C<sub>60</sub>H<sub>8</sub>, состав и структура которых установлены с использованием спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>3</sup>He (в случае <sup>3</sup>He@C<sub>60</sub>). При высокой концентрации

† В работе<sup>56</sup> большое внимание уделяется стандартизации условий получения C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, поскольку на свойства и структуру гидрофуллеренов существенное влияние оказывает методика синтеза.

гидразина в реакционной смеси были обнаружены также высшие гидрофуллерены —  $C_{60}H_{18}$  и  $C_{60}H_{36}$ .<sup>57</sup>

Фотоиндуцированный перенос электронов (ФПЭ) играет важную роль в процессах восстановления и окисления фуллеренов. Поскольку одноэлектронный окислительный потенциал триплетно-возбужденного состояния  $C_{60}$  составляет 1.14 В (относительно насыщенного каломельного электрода),<sup>58</sup> то доноры электронов, имеющие менее положительный потенциал окисления, могут быть использованы для фотовосстановления  $C_{60}$ . Например, фотовосстановление  $C_{60}$  аллилтрибутиловом в присутствии  $CF_3COOH$  приводит к селективному образованию 1-аллил-1,2-дигидрофуллера,  $C_{60}-1,2-(H)C_3H_5$ ,<sup>59</sup> а взаимодействие  $C_{60}$  с гидридом трибутилового в бензоле протекает (при облучении<sup>59</sup> или в термических условиях<sup>60</sup>) с образованием  $C_{60}-1,2-(H)SnBu_3$ . Если для фотовосстановления ( $\lambda > 540$  нм)  $C_{60}$  в качестве донора гидрида использовать 10-метил-9,10-дигидроакридин в присутствии  $PhCN-CF_3COOH$ , то фуллерен селективно восстанавливается до  $1,2-C_{60}H_2$  (70%).<sup>59</sup>

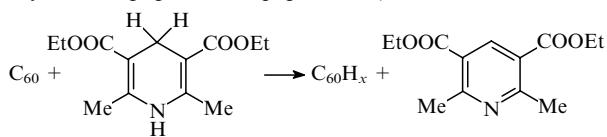


Данная реакция фотовосстановления  $C_{60}$  выгодно отличается, например, от реакции гидроборирования  $C_{60}$  (см.<sup>61</sup>) селективностью и использованием мягких восстановителей. Однако в отсутствие облучения эта реакция не происходит даже при 373 К.

Определены бимолекулярная константа скорости тушения триплетно-возбужденного  $C_{60}$  ( $^3C_{60}$ ) 10-метил-9,10-дигидроакридином ( $k_q = 4.3 \cdot 10^9$  л·моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ ) и механизм фотовосстановления  $C_{60}$ .<sup>62</sup>

Одноэлектронное восстановление  $C_{60}$  с участием 1-бензил-1,4-дигидроникотинамида и его димера так же, как двухэлектронное восстановление  $C_{60}$  в присутствии 10-метил-9,10-дигидроакридина, протекает через фотоиндуцированный перенос электрона от донора электрона к  $^3C_{60}$ .<sup>63,64</sup> Отличие в окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойствах катион-радикалов, образующихся при ФПЭ, может определять путь реакции.

При нагревании (100°C, толул) или импульсном фотолизе ( $Nd^{3+}$  : YAG-лазер,  $\lambda = 532$  нм, бензонитрил) смеси  $C_{60}$  с эфиrom Ганча (диэтиловый эфир 2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоновой кислоты) в анаэробных условиях образуются продукты гидрирования фуллерена и диэтиловый эфир 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоновой кислоты (продукт дегидрирования эфира Ганча).



Ход реакции дегидрирования эфира Ганча фуллереном контролировали, используя спектроскопию ЯМР  $^1H$ , что позволило при проведении реакции при комнатной температуре зафиксировать сигнал с  $\delta$  5.93 м.д., характерный для  $1,2-C_{60}H_2$ . Нагревание реакционной смеси в присутствии избытка эфира Ганча приводит к образованию гидрофуллеренов состава  $C_{60}H_x$  ( $x = 2, 4, 6$ ), идентифицированных масс-спектрометрически.<sup>65,66</sup>

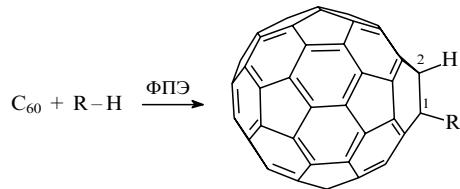
При освещении этой же смеси видимым светом в аэробных условиях (комнатная температура) в соответствии с

известными данными<sup>67</sup> о сенсибилизирующем действии  $C_{60}$  эфир Ганча в присутствии фуллерена полностью превращался в соответствующий пиридин; концентрация  $C_{60}$  при этом не изменялась.<sup>65</sup>

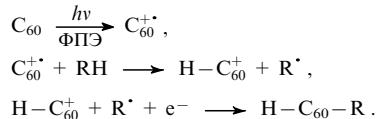
Третичные амины широко применяются в фотовосстановлении фуллеренов. При длительном облучении ( $\lambda = 350$  нм,  $N_2$ ) смеси  $C_{60}$  с третичными аминами  $RNMe_2$  ( $R = Ph, Me$ ) наряду с пирилодиновым производным  $C_{60}$  (фуллерено[ $C_{60}$ ]пирилодином) образуется  $1,2-C_{60}H_2$ .<sup>68</sup>

С помощью метода ЭПР изучены многочисленные реакции фотовосстановления  $C_{60}$ . Так, установлено образование анион-радикала  $C_{60}^-$  в присутствии фотоактивированного  $TiO_2$ <sup>69</sup> или триэтиламина<sup>70</sup> в смеси органических растворителей<sup>69,70</sup> и в водном растворе.<sup>71</sup> Изучено фотохимическое восстановление производных  $C_{60}$  в присутствии  $TiO_2$  или аскорбиновой кислоты.<sup>72</sup> Показано, что фуллерен  $C_{60}$  фотохимически восстанавливается триэтиламином с образованием  $C_{60}^-$ . Продолжительное облучение реакционной смеси приводит к образованию частицы  $C_{60}^{2-}$  (продукт протонирования  $C_{60}^{2-}$ ), которая в темновой реакции распадается до  $C_{60}^-$ .<sup>73</sup>

Облучение  $C_{60}$  в присутствии ряда фотосенсибилизаторов акцепторного типа (9,10-дицианоантрацен, 1,4-дицианонафталин, гексафторфосфаты  $N$ -метилакридиния и 2,4,6-трифенилпирролия) приводит после введения доноров протонов, таких как  $N,N$ -диметилформамид, 1,3-диоксолан, фенилацетальдегид, метилформиат, *трет*-бутиловый спирт, пропионовая кислота и др., к образованию 1-замещенных 1,2-дигидро[60]фуллеренов.<sup>74,75</sup>

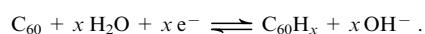


Для повышения выхода продуктов используют сосенсибилизаторы, например дифенил. Проведенные исследования свидетельствуют об электрофильном характере образующегося катион-радикала  $C_{60}^+$ .



#### 4. Другие методы получения водородсодержащих производных фуллерена

Дигидрофуллерен  $C_{60}H_2$  с небольшим выходом получен при ультразвуковом облучении растворов  $C_{60}$  в декагидрофталине.<sup>76</sup> Сообщается также об образовании дигидрофуллера  $C_{60}H_2$  при электрохимическом наводораживании  $C_{60}$  в 30%-ном водном растворе KOH.<sup>77</sup> Процессы гидрирования  $C_{60}$  и дегидрирования  $C_{60}H_2$  при электролизе являются обратимыми.<sup>77</sup>



Механохимические реакции с участием фуллеренов и графита изучены в работах<sup>78–81</sup>. Механохимическая обработка графита в атмосфере водорода (1 МПа) при комнатной температуре приводит к формированию наноструктурированного графита, физически и химически адсорбирующего водород.<sup>81</sup> Метод высокоскоростного перемешивания компонентов (кристаллический  $C_{60}$  в этих условиях размельчается до частиц с размером  $< 1$  мкм) оказался высокоэффективным для супрамолекулярного комплексообразования фуллеренов и их производных с  $\gamma$ -циклодекстрином и сульфокаликсареном.<sup>79</sup> Выходы продуктов [4 + 2]-циклоприсоединения конденсированных ароматических соединений

(антрацена, тетрацена, пентацена и нафто[2,3-*a*]пирена) к C<sub>60</sub>, полученных по этой же методике, превышают выходы тех же продуктов, полученных при нагревании в растворе.<sup>80</sup> Твердофазная реакция C<sub>60</sub> с KСN, в отличие от гомогенной, приводит к образованию димера C<sub>120</sub>.<sup>82</sup> Эта реакция проходит также в присутствии солей K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeCOOK, металлов Li, Na, K, Mg, Al и Zn и органических оснований (4-диметиламино- и 4-аминопиридин).<sup>82</sup> Возможно, что механохимический метод окажется полезным и для синтеза гидрированных производных фуллеренов<sup>‡</sup> (подобно гидрированию органических соединений водородом<sup>84</sup>).

### III. Свойства гидрофуллеренов

#### 1. Состояние водорода в твердых гидрофуллеренах

В большинстве экспериментов по восстановлению C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> получаются смеси гидридов фуллеренов. Твердые образцы гидрофуллеренов при одинаковой брутто-формуле, но синтезированные различными методами, сильно различаются по растворимости, устойчивости по отношению к действию света и воздуха, способности к продолжительному хранению и другим свойствам (см., например,<sup>13, 51, 85</sup>).

Одним из наиболее изученных гидрофуллеренов является C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>. Масс-спектрометрический анализ при электронном ударе и полевой десорбции показал, что первым устойчивым продуктом термораспада C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, полученного в условиях некатализитического переноса водорода от донора к акцептору,<sup>56</sup> является C<sub>60</sub>H<sub>18</sub>. Промежуточные гидриды C<sub>60</sub>H<sub>*n*</sub> (*n* = 33–35) значительно менее стабильны, чем C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>. Появление интенсивных пиков C<sub>60</sub>H<sub>18</sub> и C<sub>60</sub> в масс-спектре образца C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> после его длительного хранения свидетельствует о разложении C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, при этом само наличие пика C<sub>60</sub> говорит о возможности осуществления обратимого присоединения водорода к фуллерену. Образование C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> в качестве единственного продукта восстановления C<sub>60</sub> в условиях некатализитического переноса водорода подтверждается также спектрами, полученными с использованием масс-спектрометрии с ионизацией вещества лазерной десорбицией в матрице (MALDI-MS): пик C<sub>60</sub>H<sub>35</sub><sup>+</sup> является основным, фрагментация мала, интенсивность сателлитных пиков, относящихся к продуктам окисления C<sub>60</sub>H<sub>*x*</sub>O<sup>+</sup>, заметно ниже, чем для C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, полученного восстановлением по Берчу.<sup>39</sup>

Как уже отмечалось, при температуре выше 800 К твердые гидрофуллерены в инертной или водородной среде разлагаются с выделением водорода и фуллерена.<sup>23, 86</sup> Продукт термического разложения кристаллического C<sub>60</sub>D<sub>24</sub> при 823 К состоит, в основном, из фуллерена (рис. 3), причем расстояние между молекулами C<sub>60</sub> в нем существенно превышает расстояние в исходном фуллерене (постоянные *a* ГЦК-решетки продукта разложения и C<sub>60</sub> равны 1.452 и 1.417 нм соответственно). По мнению авторов работы<sup>86</sup>, эффект увеличения постоянной кристаллической решетки фуллерена как следствие разложения гидрофуллерена может быть полезным при синтезе фуллеридов щелочных металлов со сверхпроводящими свойствами. Положение максимума C1s пика в рентгеновском фотоэлектронном спектре дейтерида C<sub>60</sub>D<sub>24</sub> сдвинуто в сторону более низких энергий связи по сравнению с таковым для C<sub>60</sub>, что позволяет сделать заключение о наличии небольшого положительного заряда на атомах дейтерия. При термическом разложении дейтерида пик становится более узким и его центр тяжести сдвигается в сторону более высоких энергий связи.<sup>86</sup>

Повышенный фундаментальный и прикладной интерес вызывает синтез гидрофуллеренов, у которых атомы водорода располагаются не только снаружи, но и внутри фуллере-

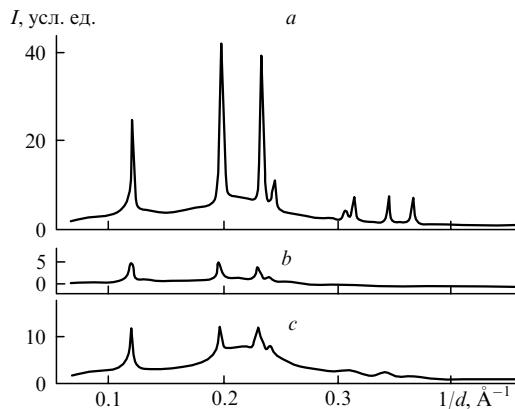


Рис. 3. Дифрактограммы исходного фуллерена (a), дейтерида фуллера C<sub>60</sub>D<sub>24</sub> (b) и продукта термического разложения дейтерида (c).<sup>25</sup>

ренового остова. Это один из способов увеличения водородной емкости фуллеренов. В этой связи представляют также интерес изучение свойств индивидуальных молекул водорода, находящихся в ограниченном объеме. Так, обнаружено, что соединения C<sub>60</sub>H<sub>52</sub> и C<sub>60</sub>H<sub>48</sub> обладают флуоресценцией в длинноволновой области. Для интерпретации этого явления рассмотрена возможность проникновения молекул водорода внутрь замкнутой полости гидрофуллера.<sup>87</sup> Гидрофуллериты, полученные при сверхвысоких давлениях водорода  $p_{\text{H}_2} = 0.6$  и 3.0 ГПа, изучены методами спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов (НРН).<sup>88</sup> Спектры показали, что синтез C<sub>60</sub>H<sub>*x*</sub> ( $p_{\text{H}_2} = 0.6$  и 3.0 ГПа, 620 К, 24 ч) с последующим охлаждением образца до 77 К под давлением H<sub>2</sub> сопровождается образованием твердого раствора водорода в решете C<sub>60</sub>H<sub>*x*</sub> ( $x \approx 24$  и 32–46 для  $p_{\text{H}_2} = 0.6$  и 3.0 ГПа соответственно).<sup>88, 89</sup> Основные особенности спектра НРН гидрофуллерита C<sub>60</sub>H<sub>32</sub>, полученного при  $p_{\text{H}_2} = 3.0$  ГПа,<sup>90</sup> подобны найденным в работе<sup>91</sup> для C<sub>60</sub>H<sub>~23</sub>, полученного при  $p_{\text{H}_2} = 0.6$  ГПа. Авторы полагают, что значительная часть водорода (~3 молекулы H<sub>2</sub> на молекулу C<sub>60</sub>) находится в виде молекул H<sub>2</sub> в междуузлиях решетки C<sub>60</sub>H<sub>*x*</sub>. При отогреве до 293 К молекулы H<sub>2</sub> покидают образец с выделением тепла. Растворенный молекулярный водород обнаруживается методом НРН по пикам вращательных переходов в молекуле H<sub>2</sub> (~15 и 30 мэВ) в разностных спектрах, полученных для закаленного (содержащего H<sub>2</sub>) и отогретого (не содержащего H<sub>2</sub>) продуктов синтеза. На возможность полимеризации при высоком давлении H<sub>2</sub> (3.0 ГПа) гидрофуллерита C<sub>60</sub>H<sub>32</sub> указывает наличие в его спектре пика вблизи 13 мэВ. Низкоэнергетическая часть спектра НРН (<9 мэВ) для C<sub>60</sub>H<sub>32</sub> свидетельствует, по мнению авторов,<sup>88, 89</sup> о наличии эндодэдрального атома водорода, не связанныного с углеродом.

Гидрофуллериты, полученные при  $p_{\text{H}_2} = 0.6$  и 3.0 ГПа и  $T = 520$ –620 К с последующей закалкой при  $T < 120$  К, проявляли ферромагнитные свойства до  $T \approx 300$  К. Их намагниченность достигала значений  $M = 1.2 \text{ эм}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $H = 10 \text{ кЭ}$ .<sup>92</sup> Согласно аналитическим данным, концентрация ферромагнитных примесей в гидрофуллеренах незначительна. Намагниченность, исчезающая при нагревании образцов выше 340 К или при длительном хранении при комнатной температуре, является свойством, присущим гидрофуллеритам, полученным различными методами.<sup>92, 93</sup> Возможно, их намагниченность обусловлена наличием неустойчивых промежуточных электронных состояний радиального типа. Проникновение водорода внутрь остова, полимеризация фуллереновых остовов, протекающая при дегидрировании, и другие высокоэнергетические трансформации C–C- и C–H-связей в стерически затрудненных фул-

<sup>‡</sup> По-видимому, для получения гидрированных производных фуллеренов можно использовать также метод микроволнового облучения.<sup>83</sup>

лреновых решетках вполне могут быть причиной появления квазистабильных атомов углерода с ненасыщенной валентностью или делокализованных неспаренных электронов.

## 2. Термодинамический анализ дегидрирования гидрофуллеренов

Термодинамические свойства гидрофуллерена  $C_{60}H_{36}$ , полученного в результате некаталитического переноса водорода,<sup>56</sup> изучены в интервале температур 4.8–340 К.<sup>94,95</sup> Для гидрофуллерена, полученного при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа, найдены следующие значения теплоемкости, энталпии, энтропии и свободной энергии Гиббса:

$$C_p^{\circ}(298.15) = 690 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$H^{\circ}(298.15) - H^{\circ}(0) = 84.94 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$S^{\circ}(298.15) = 506 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$-[G^{\circ}(298.15) - H^{\circ}(0)] = 66.17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для дегидрирования водородсодержащих производных фуллеренов необходимы высокие температуры. Квантово-химические расчеты энергии связи С–Н в гидридах фуллеренов, проведенные с использованием полумпирической схемы АМ1, дают значения 306.27, 298.32, 295.80 и 293.72 кДж·моль<sup>-1</sup> для  $C_{60}H_{12}$  ( $T_h$ ),  $C_{60}H_{18}$  ( $C_3$ ) и  $C_{60}H_{36}$  ( $T$  и  $T_h$ ) соответственно.<sup>96</sup> Нагревание  $C_{60}H_{36}$  в изотермических условиях (594 и 610 К, 20 ч) приводит к дегидрированию образца с выделением газообразного Н<sub>2</sub>. При этом твердый остаток имеет состав « $C_60H_6$ »:  $C_{60}H_{36} \rightarrow C_{60}H_{18} \rightarrow C_60H_6$ . Процесс дегидрирования является ступенчатым<sup>97</sup> и сопровождается сублимацией  $C_{60}H_{36}$  и  $C_{60}H_{18}$ . Оцененные значения давления насыщенного пара  $C_{60}H_{36}$  и  $C_{60}H_{18}$  при 594 К составляют  $9.8 \cdot 10^{-9}$  и  $5.4 \cdot 10^{-9}$  МПа соответственно.

## 3. Особенности строения гидрофуллеренов

Дайтерид  $C_{60}D_{24}$ , полученный при дайтерировании кристаллического фуллерена газообразным D<sub>2</sub>, представляет собой кристаллический порошок с ГЦК-решеткой ( $a_0 = 1.455$  нм)<sup>23</sup> и размерами кристаллитов 51–56 нм.<sup>25</sup> В работе<sup>27</sup> сообщается о синтезе  $C_{60}D_{36}$  с ГЦК-решеткой ( $a_0 = 1.500$  нм). В то же время образец  $C_{60}H_{36}$ , полученный гидрированием при высоком давлении<sup>98</sup> или в присутствии иода,<sup>99</sup> имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку.<sup>100</sup>

Теоретические и экспериментальные работы<sup>99–103</sup> посвящены структурным исследованиям наиболее устойчивых ( $T$ ,  $T_h$ ,  $S_6$  и двух  $D_{3d}$ ) изомеров гидрофуллерена  $C_{60}H_{36}$ . Сравнение экспериментальных спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C твердого  $C_{60}H_{36}$  (см.<sup>99</sup>) с рассчитанными<sup>104</sup> позволяет предположить для  $C_{60}H_{36}$ , полученного по методу некаталитического переноса водорода,<sup>56</sup> структуру с  $T$ -симметрией.<sup>105</sup> Согласно данным рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров, квантово-химических расчетов и электрохимического поведения, наиболее вероятной структурой для гидрофуллерена  $C_{60}H_{36}$  является структура с  $T$ -симметрией с четырьмя изолированными бензеноидными (негидрированными) кольцами, расположенными на поверхности молекулы гидрофуллерена  $C_{60}H_{36}$  в вершинах воображаемого тетраэдра (рис. 4).<sup>103, 106, 107</sup>

Сравнение  $CK_{\alpha}$ -спектров  $C_{60}$ ,  $C_{60}H_{36}$  и  $C_6H_6$  позволяет сделать вывод о сходстве  $\pi$ -электронных систем гидрофуллерена и бензола, а локализация электронной плотности ВЗМО гидрофуллерена  $C_{60}H_{36}$  на бензеноидных кольцах позволяет предположить возможность синтеза  $\eta^6$ -металлокомплексов на основе  $C_{60}H_{36}$ .<sup>106, 108</sup> Исследование электрохимического поведения гидрофуллерена  $C_{60}H_{36}$  свидетельствует о том, что  $C_{60}H_{36}$  является довольно «жесткой» молекулой с низкой реакционной способностью в редокс-реакциях. Электрохимическая электроотрицательность уменьшается в ряду

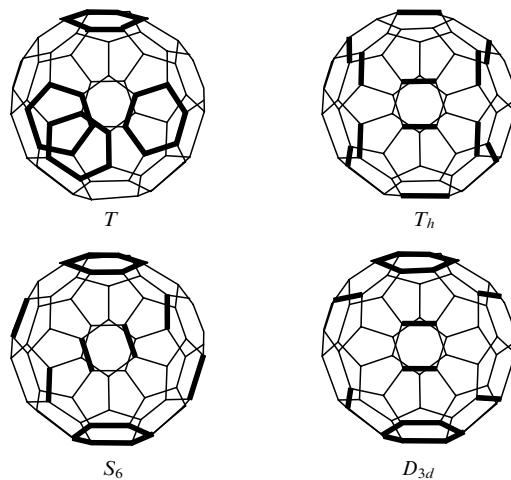


Рис. 4. Наиболее устойчивые изомеры  $C_{60}H_{36}$  (из двух  $D_{3d}$ -изомеров показан один).<sup>103</sup> Жирными линиями выделены негидрированные связи С–С.

$C_{60} > C_{60}H_2 > C_{60}H_{36} \approx C_6H_6$ . Примерное равенство электроотрицательностей двух последних соединений также может свидетельствовать в пользу структуры  $T$ -симметрии для  $C_{60}H_{36}$ .<sup>107</sup>

Наличие большого числа реакционных центров в молекулах фуллеренов приводит к большому количеству возможных изомеров у гидро- и фторфуллеренов. В работе<sup>109</sup> на основе сочетания метода МО ЛКАО и молекулярной механики было предсказано строение наиболее устойчивых изомеров  $C_nX_k$  с высоким содержанием водорода и фтора ( $X = \text{H}, \text{F}; n = 76, 78, 84$ ) и проведено сопоставление полученных теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными. Согласно структурным данным<sup>110</sup>, полученным методом дифракции нейтронов для  $C_{60}D_{36}$ , приготовленного по методу<sup>99</sup> путем дайтерирования  $C_{60}$  дайтерием при 623 К и давлении  $D_2$  3.4 МПа в присутствии иода в качестве промотора, структура  $T$ -симметрии оказывается наиболее стабильной и для этого дайтерофуллерена (ранее<sup>99</sup> структура  $T$ -симметрии предлагалась в качестве наиболее стабильной для  $C_{60}H_{36}$  (данные ИК-спектров и ЯМР <sup>13</sup>C)).

В работе<sup>111</sup> были изучены спектры ЯМР <sup>3</sup>He образцов  $^3\text{He}@C_{60}H_{36}$ , полученных восстановлением  $^3\text{He}@C_{60}$  литием в жидком аммиаке<sup>38</sup> и путем некаталитического переноса водорода.<sup>55</sup> В спектрах ЯМР <sup>3</sup>He обоих образцов  $^3\text{He}@C_{60}H_{36}$  присутствуют пики при  $-7.7$  и  $-7.8$  м.д., а третий пик при  $-16.45$  м.д. отнесен к химическому сдвигу гидрофуллерена  $^3\text{He}@C_{60}H_{18}$ . Сравнение экспериментальных спектров<sup>111</sup> с рассчитанными значениями химических сдвигов для наиболее устойчивых изомеров  $^3\text{He}@C_{60}H_{36}$  ( $-10.8$  ( $T$ ),  $-7.7$  ( $D_{3d}'$ ),  $-6.1$  ( $S_6$ ),  $-3.4$  ( $T_h$ ) и  $-5.6$  м.д. ( $D_{3d}$ ))<sup>104</sup> позволяет предположить образование в обоих случаях изомера со структурой  $D_{3d}'$ . Кроме того, на основании спектров ЯМР <sup>3</sup>He образца, полученного восстановлением  $^3\text{He}@C_{60}$  литием в жидком аммиаке, делается вывод о малой вероятности образования изомера  $T_h$ -симметрии, который ранее предлагался<sup>38</sup> для образца  $^3\text{He}@C_{60}H_{36}$ . Согласно данным<sup>112</sup>, наиболее стабильным среди гидридов  $C_{60}H_{36}$  является изомер с симметрией  $S_6$  (см. рис. 4), хотя различие в энергиях десяти наиболее стабильных изомеров меньше 62.76 кДж·моль<sup>-1</sup>. В предыдущих работах тех же авторов среди большого числа возможных структур, предлагаемых для гидрида фуллерена  $C_{60}H_{36}$ , в качестве наиболее стабильных упоминались изомеры с симметрией  $T$  и  $D_{3d}$ .<sup>101</sup>

Таким образом, на примере  $C_{60}H_{36}$  показано, что не только разные синтетические методы могут привести к изомерам разной симметрии, но и в пределах одной методики

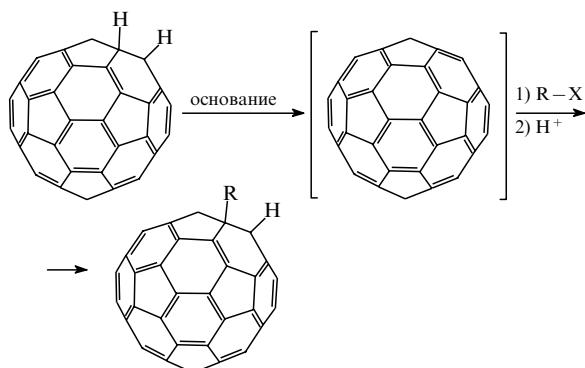
могут образоваться продукты различного изомерного состава (см., например,<sup>85, 106</sup>). В случае молекулы C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> вопрос о наиболее устойчивой структуре остается открытым и требует более точных теоретических расчетов. Вполне вероятно, что какие-то методы синтеза C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> могут привести и к образованию термодинамически неустойчивого изомера (например, из-за кинетических факторов). Чтобы подтвердить справедливость этого предположения, необходимо провести углубленные экспериментальные и теоретические исследования, в том числе осуществить реакцию изомеризации C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>. Надежное установление структуры C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> имеет и практический интерес. Так, знание точной структуры весьма полезно при планировании синтезов на основе этого гидрофуллерена.

#### 4. Реакционная способность гидрофуллеренов

Согласно данным<sup>113</sup>, гидрид брутто-состава C<sub>60</sub>H<sub>18.7</sub> с  $a_0 = 1.476$  нм стабилен до 703 К в атмосфере Ar. Дальнейшее повышение температуры приводит к выделению водорода, которое сопровождается разрушением части молекул фуллера и появлением графитовых пластинок и метана.<sup>8</sup> Использование каталитических количеств рутения или платины не привело к снижению температуры дегидрирования гидрофуллеренов.

Часто используемая для анализа гидрофуллеренов реакция дегидрирования C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> под действием сильного акцептора водорода — 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона — оказалась не количественной, так как наряду с индивидуальным C<sub>60</sub> в этой реакции образуются также его производные.<sup>56</sup> Проведены термогравиметрические (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) исследования C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> в присутствии кислорода.<sup>30</sup> Найдено, что C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> частично окисляется при 550 К с образованием C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>O<sub>x</sub> ( $x \approx 4.8$ ), а его горение происходит при 745 К. Эти температуры, как и следовало ожидать, значительно ниже температур частичного окисления и горения C<sub>60</sub> (705 и 888 К соответственно).<sup>30</sup> Комpleксы полiarоматических соединений и фуллера с платиной, иммобилизованной на кремнеземе, существуют в интервале температур 323–373 К и могут быть многократно прогидрированы и дегидрированы.<sup>114</sup> Именно такими свойствами должны обладать практические системы хранения водорода: хорошей воспроизводимостью циклов гидрирование–дегидрирование в интервале возможно более низких температур.

Депротонирование 1,2-C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> в присутствии Bu<sub>4</sub>NOH (бензонитрил, анаэробные условия) сопровождается образованием дианиона C<sub>60</sub><sup>2-</sup>, который быстро реагирует с рядом алкилгалогенидов, приводя к моно- и диалкилфуллеренам.<sup>115</sup>



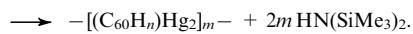
§ По-видимому, характер термического разложения и значения параметров кристаллической решетки гидрофуллеренов существенно зависят от условий гидрирования фуллеренов.

В качестве алкилирующих реагентов используют Ph<sub>2</sub>CHBr, PhCH<sub>2</sub>Br, MeI, бромистый пропаргил и бромистый аллил. Однако попытки провести алкилирование образующегося C<sub>60</sub><sup>2-</sup> октилбромидом оказались безуспешными. Анализ спектров поглощения для моно- и диалкилированных производных C<sub>60</sub> свидетельствует, что в моноалкилпроизводном *sp*<sup>3</sup>-углеродные атомы находятся в 1,2-положении, а в диалкилпроизводных C<sub>60</sub> — в 1,4-положении. Изучен механизм образования диалкилфуллеренов типа R<sub>2</sub>C<sub>60</sub> и R(R')C<sub>60</sub> из C<sub>60</sub><sup>2-</sup>, полученного химическим путем, и различных алкилгалогенидов (RX и R'X), отличающихся как природой радикалов R и R', так и природой атома галогена.<sup>116</sup> На первой стадии происходит перенос одного электрона от дианиона C<sub>60</sub><sup>2-</sup> на алкилгалогенид, в результате которого образуется RC<sub>60</sub><sup>-</sup>, который по механизму S<sub>N</sub>2 превращается в R<sub>2</sub>C<sub>60</sub> или R(R')C<sub>60</sub>.

Показано, что протонирование Bu<sup>t</sup>C<sub>60</sub><sup>-</sup> трифтормускусной кислотой сначала приводит к 1,4-Bu<sup>t</sup>C<sub>60</sub>H, который затем быстро превращается в термодинамически более устойчивый 1,2-Bu<sup>t</sup>C<sub>60</sub>H. Фотоиндуцированный перенос электрона от мягкого восстановителя — 1-бензил-4-*трем*-бутил-1,4-дигидроникотинамида — к триплетно-возбужденному C<sub>60</sub> приводит в конечном счете к селективному двухэлектронному восстановлению C<sub>60</sub> с образованием Bu<sup>t</sup>C<sub>60</sub><sup>-</sup>, который на следующей стадии при взаимодействии с PhCH<sub>2</sub>Br или Bu<sup>t</sup>I дает 1,4-Bu<sup>t</sup>(PhCH<sub>2</sub>)C<sub>60</sub> (см.<sup>63</sup>) или Bu<sup>t</sup>C<sub>60</sub> (см.<sup>117</sup>) соответственно. Аналогично протекает фотоалкилирование C<sub>70</sub>, которое приводит к Bu<sup>t</sup>C<sub>70</sub><sup>-</sup> и образованию после протонирования Bu<sup>t</sup>C<sub>70</sub>H, причем в случае Bu<sup>t</sup>C<sub>70</sub><sup>-</sup> возможно образование пяти региоизомеров, в отличие от единственного продукта для AlkC<sub>60</sub>.<sup>118</sup>

Химическая активность анион-радикала C<sub>60</sub><sup>·-</sup> или дианиона C<sub>60</sub><sup>2-</sup> проявляется не только в реакциях с алкилгалогенидами. Более высокая прочность связи C—H в низших гидрофуллеренах по сравнению с высшими обусловила возможность переноса атома водорода на эти анионы с высших гидрофуллеренов. Методом циклической вольтамперометрии показано, что в процессе индуцируемой переносом электрона реакции между C<sub>60</sub> и C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, осуществляющейся в среде пропиленкарбонат–толуол, происходит перенос атома водорода от C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> на фуллерен.<sup>119</sup> В качестве наиболее вероятного варианта превращения авторы рассматривают путь, согласно которому электрогенерируемые из C<sub>60</sub> анион-радикал C<sub>60</sub><sup>·-</sup> и дианион C<sub>60</sub><sup>2-</sup> вступают в реакцию с C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, в ходе которой происходит перенос атома водорода от C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> и в конечном счете образуется C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> (перенос протона невозможен, поскольку рассчитанное<sup>120</sup> значение pK<sub>1</sub> для C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> равно 31,35, а C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> является достаточно сильной кислотой<sup>121, 122</sup> с pK<sub>1</sub> = 4,7 и pK<sub>2</sub> = 16). Для оценки возможности образования C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> из C<sub>60</sub> и C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> в работе<sup>119</sup> рассчитали средние энергии связи C—H в гидрофуллеренах C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> и C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, которые оказались равными 295 и 279 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Таким образом, разрыв связи C—H в C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> с последующим образованием C—H-связи в C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> энергетически выгоден.

Относительно низкая прочность связи C—H в высших гидрофуллеренах обуславливает возможность ее гомолитического разрыва и другими сравнительно слабыми акцепторами. Отрыв атома водорода от C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> в мягких условиях может быть осуществлен и под действием 2-(*n*-фторфенил)-гексафторизопропильного радикала.<sup>123</sup> Нагревание (353 К) гидрофуллеренов C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> ( $x = 6–18$ ) с металлокомплексами Hg[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Ti[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и др. также приводит к отрыву атома водорода от C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> и образованию фуллерен-содержащих олигомеров, например  $[(C_{60}H_n)Hg_2]_m^-$ .<sup>124</sup>



#### IV. Сорбция водорода углеродными нанотрубками и графитовыми нановолокнами

В последние годы большое внимание уделяется сорбции водорода такими углероднымиnanoструктурами, как углеродные нанотрубки, графитовые нановолокна и их дипированные металлами модификации.

Углеродные нанотрубки (НТ) с низкодефектной структурой были обнаружены в 1991 г. в продуктах электродугового испарения графита.<sup>125</sup> Однако задолго до этого аналогичные НТ,<sup>1</sup> только с высокой степенью дефектности структуры, неоднократно наблюдали в твердых продуктах пиролиза углеводородов, протекающего на металлических катализаторах.<sup>126</sup> Вследствие высокой производительности каталитический пиролиз углеводородов и в настоящее время широко используется для массового получения вытянутых (вплоть до миллиметров) углеродных nanoструктур, включая НТ и так называемые графитовые нановолокна (ГНВ, GNF).

Углеродные НТ имеют в качестве основного элемента свернутый в бесшовный цилиндр графеновый лист. Существуют также многослойные НТ в виде свернутого в цилиндрическую спираль графенового листа.

Графитовые нановолокна могут состоять из плоско-параллельных графеновых пластинок, перпендикулярных оси волокна (platelet-type GNF), из длинной стопки графеновых конусов (herring-bone GNF) или усеченных конусов (conical layer nanotubes, CLNT) и т.п.

Однослойные нанотрубки (ОНТ) представляют собой замкнутые сетки, построенные из квази- $sp^2$ -гибридизованных углеродных атомов. Сетка состоит из гексагональных ячеек на боковой поверхности цилиндра. Существуют открытые и закрытые ОНТ; у последних концы цилиндра закрыты торцевыми полусферами («фуллереновыми половинками»), построенными из гексагональных и пентагональных ячеек. Диаметр ОНТ составляет 0.8–5 нм (чаще всего — 1–2 нм), а длина — 1–500 мкм (чаще всего — 5–50 мкм). Углеродные ОНТ характеризуются относительно узким распределением по диаметру, что контрастирует с активированными угледами, у которых размеры макро-, мезо- и микропор различаются в сотни раз.<sup>127</sup>

Для углеродных ОНТ характерно образование достаточно прочных молекулярных агрегатов (их называют пучками, прядями, веревками, жгутами и т.п.), в которых оси отдельных ОНТ располагаются параллельно друг другу. Наименьшее расстояние между углеродными оставами соседних ОНТ в пучках составляет 0.32 нм. Это значение близко к величине ван-дер-ваальсовой щели между отдельными слоями в графите и может быть изменено за счет введения неорганических или органических интеркалянтов, поверхностно-активных веществ или химической модификации цилиндрической поверхности НТ.

Идеальные (бездефектные) многослойные нанотрубки (МНТ) составлены из вложенных друг в друга ОНТ. Идеальные МНТ образуются в углеродной дуге без добавок металлического катализатора в испаряемый графит. Расстояния между слоями в МНТ близки к межслоевому расстоянию в графите. Внешний диаметр электродуговых МНТ составляет 5–40 нм (чаще всего 15 нм), внутренний — 0.8–5.0 нм (в основном 1–2 нм), а длина — 0.5–70 мкм.

Синтез ОНТ и МНТ сопровождается образованием других модификаций углерода: фуллеренов, многослойных полизидрических наночастиц, микрокристаллов графита и аморфного углерода. Кроме того, в смеси продуктов, полученных каталитическим методом, присутствуют металлические частицы. Содержание углеродных НТ в продуктах синтеза не превышает 20–70% (для разных методов), поэтому очистка от примесей во всех случаях является

наиболее трудоемкой стадией при получении чистых углеродных НТ.

Современному состоянию методов получения, исследованию свойств углеродных nanoструктур и их применению посвящено много работ (см., например, обзоры<sup>128–133</sup>).

#### 1. Сорбция водорода однослойными углеродными нанотрубками

Углеродный материал, полученный электродуговым методом и содержащий однослойные углеродные НТ (в виде пучков из 7–14 штук), аморфный углерод и частицы катализатора (например, Со), адсорбирует 5–10 мас.% Н<sub>2</sub> (в пересчете на чистые ОНТ) при 300 Торр и 273 К с последующим охлаждением до 90 К.<sup>134</sup> Согласно данным по температурно-программируемой десорбции (ТПД),<sup>134</sup> водород десорбируется из нанотрубок и активированного угля при температуре 133 К. Однако если образец, содержащий ОНТ, предварительно подвергнуть обработке, которая позволит открыть торцевые «заглушки» на концах трубок, то на кривой ТПД появится второй пик при температуре, близкой к комнатной (290 К). Появление этого пика связывают с выделением водорода, адсорбированного внутри ОНТ в результате проникновения молекул Н<sub>2</sub> через открытые концы трубок. Такой высокотемпературный пик не наблюдается при десорбции водорода из образцов активированного угля или фуллереновой сажи, полученной в отсутствие катализатора. Авторы<sup>134</sup> полагают, что в углеродном материале, полученном электродуговым методом, «высокотемпературный» водород находится главным образом в каналах ОНТ, а «низкотемпературный» водород адсорбирован на аморфном углероде, на внешней поверхности ОНТ и/или в межтрубном пространстве пучков ОНТ.

Количество адсорбированного водорода (99.9999% чистоты) для относительно чистых углеродных ОНТ, полученных лазерным методом (см. работы<sup>135, 136</sup>), составляет более 8 мас.% Н<sub>2</sub> при давлениях 10–12 МПа и температуре 80 К.<sup>137</sup> При этом средний диаметр и удельная поверхность отдельной ОНТ равны ~1.3 нм и 1300 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> соответственно. Диаметр пучков ОНТ составляет ~6–12 нм. Внешняя удельная поверхность пучков, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера, равна 285 ± 5 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Количество адсорбированного водорода зависит от числа циклов сорбция–десорбция. Для свежеприготовленных образцов чистых ОНТ отношение Н:С ≈ 1 (~8.25 мас.% Н<sub>2</sub>) достигается при 80 К и 7 МПа Н<sub>2</sub> (рис. 5, кривая 1). Водород

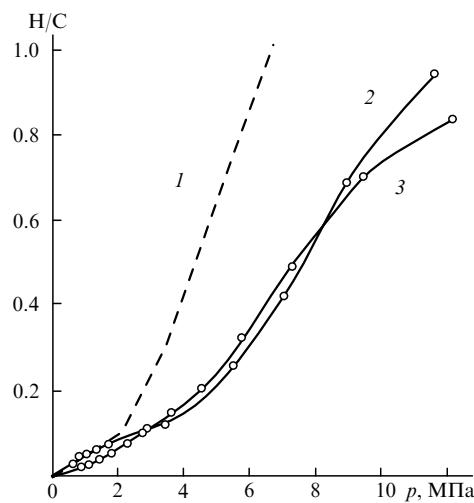


Рис. 5. Зависимость количества водорода, адсорбированного ОНТ при 80 К, от давления в первом (1) и последующих циклах (2 и 3).<sup>137</sup>

¶ Такие нанотрубки называли трубчатыми графитовыми нитями.

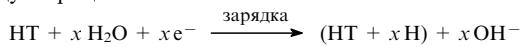
сначала адсорбируется на внешней поверхности пучка из ОНТ. С ростом давления в последующих циклах до 12 МПа наблюдается увеличение количества поглощенного  $\text{H}_2$ , что связывают с проникновением молекул  $\text{H}_2$  в межтрубное пространство пучков. В результате межтрубное пространство увеличивается и пучок распадается на отдельные ОНТ, при этом происходит полное заполнение внешней и частично внутренней поверхности ОНТ молекулами  $\text{H}_2$ . Увеличение межтрубного расстояния внутри пучка ОНТ можно зарегистрировать с помощью рентгеновской дифракции и спектроскопии ЯМР.<sup>138</sup> Показано, что после погружения образца из углеродных ОНТ в раствор азотной кислоты пучок ОНТ расширяется, а после деинтеркаляции  $\text{HNO}_3$  — сжимается до исходной конфигурации, т.е. такое изменение обратимо.

В работе<sup>139</sup> углеродные ОНТ синтезировали электродуговым методом (выход ОНТ составлял 2 г в час) в присутствии водорода (катализатор — порошок никеля, кобальта и железа ( $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Fe} = 3 : 0.75 : 0.75$ ), ускоритель роста ОНТ —  $\text{FeS}$ ). Содержание ОНТ в полученном таким путем углеродном материале составляло ~60%, средний размер ОНТ — 1.85 нм, диаметр пучков ОНТ — около 20 нм. После обработки образцов ОНТ, включающей, в частности, прогрев при 770 К, количество адсорбированного водорода (комнатная температура, 10 МПа) достигало 4.2 мас.%, что соответствовало отношению  $\text{H} : \text{C} = 0.52$ . До 78% адсорбированного водорода десорбировалось при нормальных условиях. Оставшийся водород (от 0.52 до 0.95 мас.%  $\text{H}_2$  для разных образцов ОНТ) десорбировался при нагревании образца до 423 К.

Исследования водородсorbционных свойств углеродного материала, полученного электродуговым методом<sup>140</sup> и содержащего ~70 мас.% ОНТ, показали, что он адсорбирует около 3.5 мас.%  $\text{H}_2$  при 10 МПа и многократном повторении циклов «охлаждение до 77 К — нагрев до 300 К».<sup>3,6</sup> Представляет интерес работа<sup>141</sup>, в которой сообщается о поглощении водорода ОНТ в количестве до 6.5—7.0 мас.% при комнатной температуре и 0.1 МПа.

На величину удельной поверхности и газосорбционную емкость углеродных материалов существенное влияние оказывает предварительная термическая обработка. В работе<sup>142</sup> показано, что при нагревании ОНТ, предварительно подвергнутых кислотному травлению, выше 600 К в вакууме выделяются различные газы ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ). После термической подготовки ОНТ адсорбируют значительно большее количество ксенона при 95 К: образцы ОНТ, отожженные при 1073 К, поглощали в 20 раз больше  $\text{Xe}$ , чем образцы, прогретые до 623 К. Авторы объясняют возрастание адсорбционной способности ОНТ влиянием высокотемпературного отжига, при котором происходит удаление карбоксильных групп, блокирующих концы и дефекты стенок НТ (рис. 6). Очевидно, такая термообработка будет влиять и на величину водородсorbционной емкости НТ.

Водород можно запасать в ОНТ и электрохимически, причем этот процесс является обратимым. Относительно невысокая, но вполне надежно измеренная емкость по водороду в процессе



для ряда образцов ОНТ составляет около 0.4 мас.%. При этом отрицательным электродом служит ОНТ/Au, положительным электродом — Ni, электродом сравнения является  $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$ , а электролитом — 6 М KOH. Величина емкости уменьшается всего на 30% после 100 циклов зарядки-разрядки.<sup>143</sup>

Максимальное содержание водорода в образцах углеродных НТ, восстановленных дигидроантраценом при 623 К или литием в условиях модифицированного метода Берча, отвечает составам  $\text{C}_9\text{H}-\text{C}_{10}\text{H}$  и  $\text{C}_8\text{H}$  соответственно,<sup>144, 145</sup> что в несколько раз меньше, чем в системах, использующих физическую адсорбцию водорода при высоких давлениях.

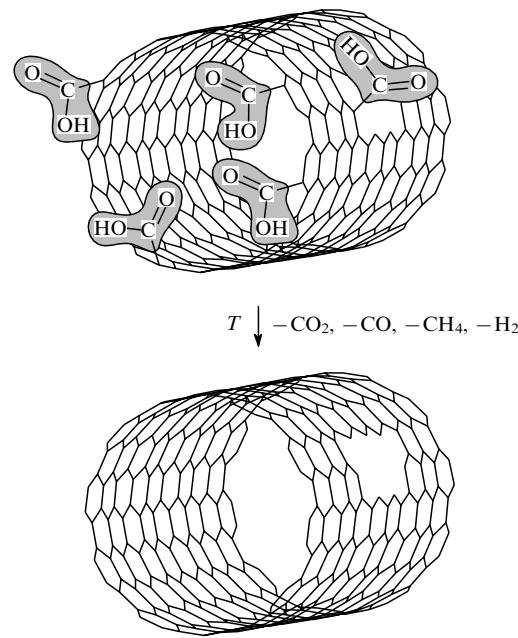


Рис. 6. Схематическое изображение химически обработанных однослойных НТ до и после нагревания выше 600 К.<sup>142</sup>

Десорбция водорода из таких водородсодержащих производных нанотрубок происходит только при 773 К, что свидетельствует о химическом связывании водорода.<sup>145</sup>

## 2. Сорбция водорода графитовыми нановолокнами

Для графитовых нановолокон (ГНВ) приводятся противоречивые данные по водородсorbционным свойствам. Наиболее высокие значения водородсorbционной емкости ГНВ (11—67 мас.%  $\text{H}_2$ ) приведены в работе<sup>146</sup>. Графитовые нановолокна получали каталитическим пиролизом углеродсодержащих газов на наночастицах металлического катализатора, содержащего железо, никель и медь, а затем очищали от частиц катализатора. Полученные таким путем ГНВ длиной 10—100 мкм и сечением 3—50 нм могут быть отнесены к типу параллельно-пластинчатых или конусных слоистых структур.<sup>146</sup> При благоприятной конформации расстояние между графеновыми листами равно 0.337 нм, в то время как газокинетический диаметр молекулы водорода — 0.289 нм. Сорбция водорода при 12 МПа и 298 К была исследована на аппарате типа Сивертса.

В работах<sup>147, 148</sup> обращено внимание на необходимость тщательной подготовки образцов, для которых исследуется сорбционная емкость по  $\text{H}_2$ . По мнению авторов, ГНВ, обладающие развитой системой упорядоченных плоских щелей с большим количеством открытых краев, имеют идеальную конфигурацию для адсорбции водорода. Благодаря такой уникальной структуре ГНВ молекулы водорода взаимодействуют не только с поверхностью графенового листа, но и с соседними молекулами  $\text{H}_2$ , что по мнению авторов, может привести к конденсации водорода при аномально высоких температурах.<sup>146</sup> Кроме того, при сорбции  $\text{H}_2$  происходит расширение пор (щелей), что может также привести к полимолекулярной сорбции водорода. Сравнение рентгеновских дифрактограмм образцов ГНВ до и после адсорбции водорода свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния  $d$  между отдельными графеновыми листами образцов после адсорбции  $\text{H}_2$  до 0.347 нм (для исходного ГНВ  $d = 0.340$  нм). По мере удаления из образца адсорбированного  $\text{H}_2$  параметр  $d$  возвращается к начальному значению (0.340 нм).<sup>147, 148</sup>

Результаты по сорбции водорода ГНВ, полученные в работе<sup>146</sup>, вызвали как большой интерес, так и множество критических замечаний,<sup>†</sup> так как до сих пор все попытки повторить данный эксперимент кончались неудачей.<sup>6, 149, 150</sup> Кроме того, приведенные высокие значения поглощения  $H_2$  сильно превышают даже самые высокие теоретические оценки.<sup>2, 151</sup>

В работе<sup>150</sup> изучена адсорбция водорода на углеродных материалах двух типов: на различных образцах аморфного высокопористого активированного угля и ГНВ, синтезированных в присутствии катализатора. Величина адсорбции  $H_2$  активированным углем, измеренная при 296 К и давлении  $H_2$  12 МПа, составляет 1.6 мас.%, что находится в хорошем соответствии с расчетами физической адсорбции водорода. В этих условиях адсорбция водорода на ГНВ не превышает 1.2 мас.%. Авторы<sup>150</sup> не получили высоких значений поглощения  $H_2$  на приготовленном ими углеродном нановолокне с параллельно-пластинчатой структурой, однако они отмечают необычное поведение материала в атмосфере водорода, что может быть связано сnanoструктурой волокна.

Исследованы водородсорбционные свойства допированного литием и калием углеродного материала, приготовленного каталитическим разложением метана. Такой материал после удаления катализатора содержал до 90% ГНВ<sup>‡</sup> с наружным диаметром 25–35 нм, имеющих главным образом поперечно-слоистую или конусно-слоистую структуру.<sup>152</sup> Допирование литием или калием ( $Li(K):C \approx 1:15$ ) происходило в условиях твердофазной реакции между ГНВ и  $Li(K)$ -содержащими соединениями, такими как карбонаты и нитраты. Поглощение водорода достигает 20 мас.% для  $Li$ -содержащих ГНВ при 653 К и 14 мас.% для  $K$ -содержащих ГНВ при комнатной температуре, что составляет ~160 и 112 кг ( $H_2 \cdot m^{-3}$ ) соответственно.<sup>152</sup> Неоднократное повторение процесса адсорбция–десорбция  $H_2$  приводит к незначительной (~10%) потере материалом сорбционной способности. Образцы, допированные литием, обладали большей химической стабильностью при обычных условиях, чем допированные калием. Высокую сорбционную способность  $Li(K)$ -допированных ГНВ авторы связывают как со слоистой структурой ГНВ и большим межплоскостным расстоянием (0.347 и 0.335 нм для ГНВ и графита соответственно) между низкоразмерными (50 нм и меньше) граffеновыми листами в ГНВ, так и с присутствием щелочного металла, без которого поглощение водорода ГНВ резко уменьшается.

Авторы<sup>152</sup> получили также аномально высокие значения сорбции  $H_2$  графитом, допированным  $Li$  и  $K$  (до 35–70% от сорбционной способности  $Li(K)$ -ГНВ при 473–673 К и  $p_{H_2} = 0.1$  МПа). Авторы объясняют высокую сорбцию водорода ГНВ, допированными щелочными металлами, возможностью диссоциативного гидрирования углеродного сорбента, в котором щелочной металл является каталитически активным центром. В пользу этой гипотезы свидетельствует появление полосы, характерной для колебания связи  $Li-H$  (~1420  $\text{cm}^{-1}$ ), в ИК-спектре  $Li$ -допированного образца ГНВ, обработанного  $H_2$ . В температурном интервале 473–673 К повышение интенсивности колебания  $Li-H$  коррелирует с ростом поглощения водорода. Затем атомы водорода переносятся на углеродную сетку и присоединяются к атому углерода. Появление полосы поглощения в области валентных колебаний  $C-H$  подтверждает диссоциативный ме-

<sup>†</sup> Возможно, при определении количества водорода, адсорбированного ГНВ, была допущена ошибка. Так, в цитируемой статье<sup>146</sup> авторы приводят данные по сорбции водорода палладием и интерметаллическими соединениями, значительно превышающие общепринятые значения.

<sup>‡</sup> Авторы<sup>152</sup> называют этот углеродный материал, содержащий свернутые в виде усеченных конусов граffеновые листы, углеродными нанотрубками. В соответствии с терминологией, принятой в работе<sup>2</sup> и нами, его следует отнести к графитовым нановолокнам.

низм взаимодействия ГНВ с водородом. Повышение температуры приводит к десорбции водорода и, соответственно, к исчезновению полос, отвечающих колебаниям связи  $C-H$ . Таким образом, системы на основе  $Li(K)$ -ГНВ способны хранить водород при повышенных температурах.

Признавая справедливыми полученные в работе<sup>152</sup> качественные закономерности сорбции водорода углеродными наноматериалами, допированными щелочным металлом, авторы работы<sup>153</sup> обращают внимание на возможность влияния на эти результаты присутствия влаги в использованном водороде. Сравнительные эксперименты по поглощению особо чистого (99.999%) абсолютно сухого и влажного водорода углеродными ГНВ, полученными по методике<sup>152</sup>, показали, что для допированных литием ГНВ величины адсорбции составляют 2 и 12 мас.%  $H_2$  соответственно. По мнению автора работы<sup>153</sup>, аномально высокие значения сорбции водорода (до 20 мас.%) ГНВ, допированными  $Li$  и  $K$ ,<sup>152</sup> могут быть обусловлены образованием во влажной атмосфере гидроксидов и гидратов щелочных металлов.

Графитовые нановолокна, полученные пиролизом CO в присутствии  $Co/La_2O_3$ , также поглощают  $H_2$ ,<sup>154</sup> причем для обеспечения высокой эффективности сорбции необходим предварительный прогрев образцов при 1073 К (см. также работу<sup>148</sup>). Прогретые при 673 К образцы поглощали  $H_2$  значительно хуже, а графит при идентичных условиях оказался совершенно инертным.

О влиянии термической обработки поверхности углеродного материала на адсорбцию водорода свидетельствуют данные табл. 2. Найдено, что травление и последующая обработка углеродных наноструктур увеличивают их удельную поверхность и водородсorбционную способность, что приводит к стабильному поглощению 5 мас.%  $H_2$  образцами, обработанными раствором  $NaOH$ .<sup>155</sup> Содержащая ГНВ сажа, полученная каталитическим пиролизом этилена на никеле при 900 К, способна адсорбировать около 2.5 мас.% водорода при 5–7 МПа и повторении циклов «охлаждение до 77 К – нагрев до 300 К».<sup>3, 6</sup>

Кatalитическое разложение ацетилена при 1173 К в присутствии  $Co/SiO_2$  приводит к образованию углеродных нановолокон.<sup>156, 157</sup> Сорбционная способность таких углеродных волокон, свободных от металла, при давлении водорода 10 МПа составляет ~1 мас.%  $H_2$ . Хотя структура углеродного материала, полученного в работах<sup>156, 157</sup>, подобна структуре ГНВ, полученного в работе<sup>146</sup>, наблюдается сильное отличие в их сорбционной способности (1 мас.%  $H_2$ <sup>156</sup> и 67 мас.%  $H_2$ <sup>146</sup>) при близости поведения образцов на стадии десорбции водорода. Согласно данным<sup>158</sup> многослойные углеродные НТ поглощают до 1 мас.%  $H_2$  при 10 МПа и 298 К. Количество адсорбированного  $H_2$  увеличивается с ростом давления в интервале 10–200 МПа.

Соотношение  $CO:H_2$  влияет на удельную поверхность наноуглеродного волокна, получающегося при пиролизе CO в присутствии  $Fe-Ni-Cr$ -сплава, и на его сорбционную емкость по отношению к  $H_2$ : поглощение водорода ГНВ

Таблица 2. Влияние предварительной обработки углеродных нанотрубок на адсорбцию водорода при  $p_{H_2} = 10$  МПа и  $T = 293$  К.<sup>155</sup>

Условия предварительной обработки НТ	$H_2$ , мас.%
Механохимическая обработка (30 мин), травление (65%-ная $HNO_3$ , 72 ч)	2.67
Механохимическая обработка (30 мин), травление (65%-ная $HNO_3$ , кипячение)	1.16
Нагревание с $NaOH$ (3 моль· $l^{-1}$ , 1 ч), промывание $H_2O$ , высушивание при 373 К (2 ч), прокаливание при 823 К (1 ч), обработка $H_2SO_4$ (15%, 1.5 ч), нагревание при 373 К (10 мин), промывание $H_2O$ , высушивание при 373 К	5.15

уменьшается с увеличением содержания  $H_2$  в исходной смеси.<sup>159</sup>

С использованием прецизионных методов калориметрии<sup>160</sup> исследована адсорбционная способность ряда углеродных материалов, в том числе ГНВ, полученных по методике<sup>161</sup>, и коммерческих ОНТ. Изученные материалы в экспериментальных условиях (поглощение  $H_2$  при 303 К, десорбция  $H_2$  при 373 К) оказались плохими адсорбентами  $H_2$ , и их адсорбционная способность была близка к адсорбционной способности активированного угля, что не согласуется с данными работы<sup>146</sup>.

В работе<sup>162</sup> проведено сравнение адсорбции водорода на углеродных волокнах с нанесенной платиной, приготовленных двумя различными методами. Первый метод заключается в получении однородной смеси полимера и комплекса металла и последующей высокотемпературной карбонизации образца. Активация полученного таким путем образца в атмосфере водяного пара или  $CO_2$  приводит к миграции частиц металла на внешнюю поверхность углеродного носителя. Во втором методе используется смесь полимеров — пиролизующегося и карбонизующегося. Введение в пиролизующийся полимер соединения металла (Pt) позволяет нанести металл на стенки пор, формирующихся при термообработке. Значения сорбции  $H_2$  для материала, полученного по второму методу, зависят от количества введенной платины: небольшие количества платины способствуют спилловеру  $H_2$  и достижению более высоких соотношений  $H:Pt$ . Уменьшение соотношения  $H:Pt$  при увеличении концентрации платины для приготовленных по обоим методам образцов связано с ростом размера металлической частицы.<sup>162</sup>

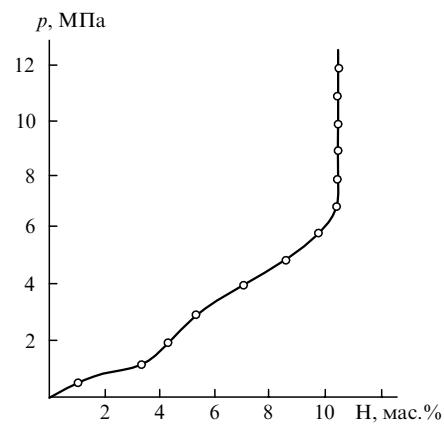
Показано, что термообработка углеродных нановолокон, приготовленных пиролизом этилена в присутствии  $Fe-Ni-Cu$ -сплава ( $Fe:Ni:Cu = 85:10:5$ ), в атмосфере аргона при 1273 К приводит к заметному увеличению количества (до 6.5 мас.%  $H_2$ ) запасенного водорода.<sup>163</sup> На важность предварительной подготовки образца перед сорбцией водорода обращается внимание также в работах<sup>148, 154</sup>, где продемонстрирована необходимость специальной термообработки ГНВ с целью удаления хемосорбированных газов. По аналогии с НТ (см.<sup>142, 155</sup>) можно представить, что химическая обработка ГНВ и их последующий высокотемпературный отжиг способствуют повышению удельной поверхности ГНВ и ее активности в адсорбции  $H_2$ . При соответствующей обработке ГНВ и НТ, получающиеся в условиях каталитического пиролиза (источник углерода — бензол или метан, предшественник каталитически активной

**Таблица 3.** Влияние предварительной обработки графитового нановолокна на поглощение водорода при  $p_{H_2} = 11$  МПа и  $T = 373$  К.<sup>165</sup>

Средний диаметр ГНВ, нм	Условия предварительной обработки ГНВ	$H_2$ , мас. %
80	Вакуумирование, 5 ч, 373 К	12.38
90	Выдерживание в 37%-ной HCl, промывание $H_2O$ , вакуумирование, 5 ч, 373 К	12.82
100	Диспергирование в спирте, выдерживание в 37%-ной HCl, промывание $H_2O$ , вакуумирование, 5 ч, 373 К	10.03
125	Диспергирование в спирте, выдерживание в 37%-ной HCl, промывание $H_2O$ , вакуумирование, 5 ч, 373 К	10.1

**Примечание.** Графитовое нановолокно получали пиролизом бензола при 1373–1473 К в присутствии Fe и S.

частицы — ферроцен), могут адсорбировать до 4.0–5.7 мас.%  $H_2$ .<sup>164</sup> Поглощение чистого водорода (99.999%) графитовым волокном с параллельно-пластиначатой структурой (содержание ГНВ в смеси 98%) начинается сразу без индукционного периода и достигает в первом цикле величины 10–13 мас.%  $H_2$  (табл. 3).<sup>165</sup> Скорости адсорбции и десорбции  $H_2$  высокие.<sup>166</sup> При повторении циклов адсорбция–десорбция сорбционная способность материала падает примерно до 70% от первоначального значения, что связывают с разрушением структуры графитового волокна. Графитовое нановолокно, полученное пиролизом ацетилена и этилена при 873 К в присутствии Ni, поглощает до 10 мас.%  $H_2$  при давлении в 12 МПа и выдерживании в течение 16 ч при комнатной температуре. При сбрасывании давления практически весь водород высвобождается (рис. 7).<sup>166</sup>



**Рис. 7.** Изотерма десорбции водорода при 300 К.<sup>166</sup>

Несмотря на наблюдающуюся противоречивость в имеющихся экспериментальных данных (см., например, работы<sup>146, 150, 158, 165</sup>), очевидно, что НТ и ГНВ действительно характеризуются высокой емкостью по водороду.

### 3. Сорбция водорода наноструктурированным графитом

Сорбция водорода на активированных углях при температуре 133 К и  $p_{H_2} = 2$  МПа составляет 0.5 г  $H_2$  на 1 кг С,<sup>8</sup> а при 133 К и  $p_{H_2} = 6.9$  МПа — 2 мас.%.<sup>150</sup> Уникально высокая, но трудно объяснимая емкость по  $H_2$  наблюдалась для углерода марки АХ-21 с общей поверхностью материала  $3000\text{ m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и поверхностью микропор —  $700-1800\text{ m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , при этом весовая и объемная плотности  $H_2$  при 77 К и 5.0 МПа составили 100 г  $H_2$  на 1 кг адсорбента и 32 кг  $H_2$  на 1 м<sup>3</sup> соответственно.<sup>9</sup>

Проанализирована связь между сорбционной способностью и объемом микропор для ряда активированных углей. Найдено, что существует размер пор, оптимальный для адсорбции водорода.<sup>167</sup>

Методом термодесорбционной спектроскопии проведено исследование сорбции водорода нанопористым углеродом (НПУ).<sup>168</sup> Показано, что предельное количество  $H_2$ , которое может поглощать НПУ, составляет 15.6 ат.% при 266 МПа и 773 К. Механохимическая обработка графита в атмосфере сверхчистого водорода (99.9999%) при комнатной температуре и начальном давлении водорода 1.0 МПа приводит к формированию наноструктурированного графита, который хорошо адсорбирует  $H_2$ .<sup>81</sup> После 80 ч перемешивания максимальное количество адсорбированного  $H_2$  для такого образца составляет 7.4 мас.% ( $CH_{0.95}$ ) — величина, сравнимая с достигнутыми значениями поглощения  $H_2$  для нанотрубок и сверхактивного углерода при температурах ниже 100 К и давлении  $H_2$  около 5 МПа.

Свойствам наноструктурированного графита и его интеркалированным соединениям посвящена работа<sup>169</sup>. Композиты, приготовленные механическим перемешиванием Mg и графита в присутствии органических добавок (ТГФ, циклогексан, бензол), оказались эффективными водородсорбирующими материалами.<sup>170, 171</sup> Введение органической добавки необходимо для формирования структуры композита и его водородсорбирующих свойств.

#### 4. Теоретические расчеты адсорбции водорода углеродными наноматериалами

Механизм уникально высокой сорбции водорода углеродными НМ пока не ясен. Рассматриваются разные варианты: физическая адсорбция и хемосорбция молекул H<sub>2</sub> на поверхности графенового листа; размещение более одного слоя молекул H<sub>2</sub> между графеновыми плоскостями; капиллярная конденсация водорода внутри нанотрубок и в пространстве между графеновыми листами при аномально высоких температурах; заряженное состояние водорода в углеродных наноматериалах. В связи с этим сильно различаются и результаты расчетов максимальной водородной емкости НМ.

В работе<sup>172</sup> с использованием метода Монте-Карло рассчитана адсорбционная способность по отношению к газообразному H<sub>2</sub> углеродных материалов с щелевидными и цилиндрическими порами при различных температурах и давлениях. Рассчитанные значения сорбции H<sub>2</sub> сопоставлены с экспериментальными данными, полученными для специально приготовленного микропористого активированного угля (АУ). Найдена линейная зависимость водородсорбционной способности АУ от удельной поверхности. Лучшие образцы АУ имели поверхность 2290 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, которой соответствовало максимальное количество адсорбированного H<sub>2</sub>, равное 0.6 мас.%. Это значение хорошо согласуется с рассчитанным значением 0.7 мас.% H<sub>2</sub> для идеальных щелевидных пор с  $S = 2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  при 300 К и  $p_{\text{H}_2} = 6 \text{ МПа}$ .

Согласно данным<sup>172</sup>, оптимальными адсорбентами H<sub>2</sub> при комнатной температуре и  $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ МПа}$  являются углеродные материалы с щелевидными порами с  $d = 0.7 \text{ нм}$ . Для них получено наибольшее значение объемной плотности H<sub>2</sub>, равное 14 кг·м<sup>-3</sup> (массовое содержание — 1.3 мас.% H<sub>2</sub>). По данным авторов работы<sup>172</sup>, практически во всем исследованном диапазоне температур и давлений сорбционная способность углеродного материала с щелевидными порами выше, чем с цилиндрическими. Отмечено, что при 77 К в порах с  $d = 1.0 \text{ нм}$  может наблюдаться полимолекулярная (двухслойная) сорбция водорода даже при низких давлениях H<sub>2</sub>, что соответствует гравиметрической емкости углеродного материала, равной ~2.0 и 5.5 мас.% H<sub>2</sub> для цилиндрических и щелевидных пор соответственно. Поэтому высокие значения поглощения H<sub>2</sub> однослойными НТ, наблюдаемые в работе<sup>134</sup>, не могут быть объяснены только адсорбцией, протекающей в НТ под действием капиллярных сил.

Расчеты<sup>172</sup> адсорбции H<sub>2</sub> при комнатной температуре и  $p_{\text{H}_2} = 11 \text{ МПа}$  на углеродном материале с щелевидными порами с  $d = 0.34 \text{ нм}$ , соответствующим межплоскостному расстоянию в ГНВ,<sup>146</sup> свидетельствуют о том, что водород не может адсорбироваться в таком материале. Поскольку при этих условиях гравиметрическая емкость по H<sub>2</sub> для углеродного материала с  $d = 0.7 \text{ нм}$  составляет только 1.3%, увеличение  $d$  в ходе поглощения водорода не может привести к значениям адсорбции, равным 11–67%, о которых сообщается в работе<sup>146</sup>. Используя для расчета адсорбции H<sub>2</sub> модель строения ГНВ с сорбированным водородом, представленную на рис. 8, авторы работы<sup>173</sup> показали, что расстояние 0.34 нм между графеновыми слоями недостаточно для внедрения молекул водорода. Более того, графитовым нановолокнам с  $d = 0.9 \text{ нм}$  при 298 К и  $p_{\text{H}_2} = 5\text{--}11.2 \text{ МПа}$  может быть адсорбировано только 0.46–1.6 мас.% H<sub>2</sub>.

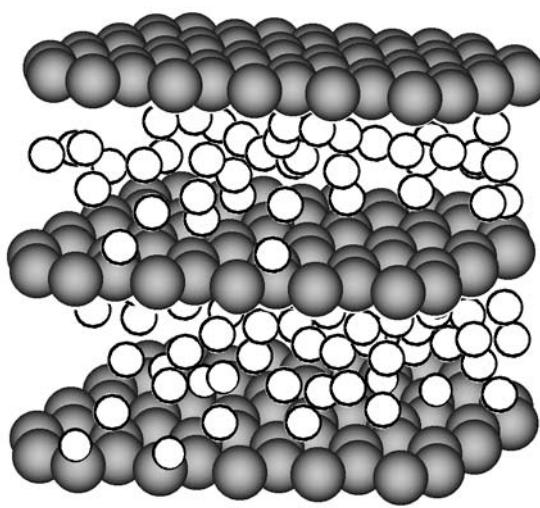


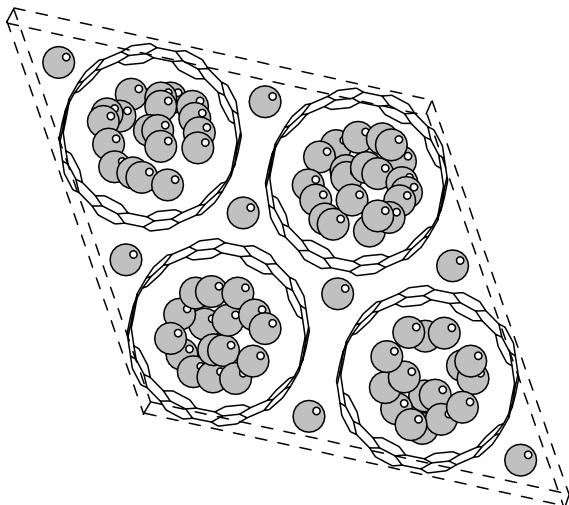
Рис. 8. Модель ячейки для расчета адсорбции водорода графитовым нановолокном (диаметр пор — 0.9 нм) с перпендикулярным расположением слоев (темные и светлые кружки — атомы углерода и молекулы водорода соответственно).<sup>173</sup>

Анализ адсорбции H<sub>2</sub> на поверхности графита с учетом условий сорбции, а также геометрических параметров молекулы водорода и графитового слоя дает значение ~2.8 мас.% H<sub>2</sub> для одного слоя H<sub>2</sub>, адсорбированного на единичном графеновом листе.<sup>2</sup> В реальных системах межмолекулярные силы, взаимодействие молекул H<sub>2</sub> с поверхностью материала и наличие поверхностных дефектов могут привести к появлению дополнительных мест для адсорбции H<sub>2</sub>. Учитывая возможность формирования второго слоя водорода, получаем значение сорбции H<sub>2</sub> на углеродной поверхности, равное ~4.1 мас.%.

Допирование графита K, Rb и Cs немного повышает его сорбционную способность по отношению к H<sub>2</sub>, содержание H<sub>2</sub> за счет хемосорбции отвечает составу C<sub>8</sub>KH<sub>2/3</sub>, а за счет физической адсорбции — составу C<sub>24</sub>KH<sub>2</sub>. Однако содержание водорода в обоих случаях мало (см. работу<sup>2</sup> и ссылки в ней). Вместе с тем для ГНВ, допированных металлом, даже при низком соотношении металл:углерод, равном 1:15, получены высокие значения поглощения H<sub>2</sub>, по-видимому, из-за катализируемого щелочным металлом частичного восстановления углерода в графитовом слое.<sup>152</sup> Однако к полученным в работе<sup>152</sup> высоким значениям адсорбции H<sub>2</sub> другие исследователи относятся скептически (см., например, работы<sup>153, 174</sup>), несмотря на изящную гипотезу, выдвинутую авторами<sup>152</sup> для объяснения процесса поглощения водорода допированными щелочными металлами наноматериалами.

Для процесса поглощения водорода пучками углеродных НТ предложены две геометрические модели.<sup>2</sup> В первой из них водород рассматривается как жидкость, способная заполнить все свободное пространство, не занятое углеродными атомами нанотрубки. Использование значений плотностей 0.071 и 2.26 г·см<sup>-3</sup> для жидкого водорода и графита соответственно приводит к величине адсорбции H<sub>2</sub>, равной 2.3 мас.%. Согласно второй модели, учитывающей адсорбцию молекул водорода с газокинетическим диаметром 0.289 нм как внутри ОНТ, так и в межтрубном пространстве жгутов из ОНТ (рис. 9), общая адсорбция H<sub>2</sub> для пучка из (10,10)НТ<sup>§</sup> (диаметр НТ — 1.38 нм) составила 4.0 мас.% H<sub>2</sub>. При этом 3.3 мас.% H<sub>2</sub> приходится на адсорбцию внутри трубок, а 0.7 мас.% H<sub>2</sub> — на адсорбцию между НТ в пучке. В условиях высокого давления, сжимаемость водорода и учет

<sup>§</sup> В скобках приведены используемые для описания строения нанотрубок индексы, которые однозначно связаны с диаметром НТ и хиральным углом.



**Рис. 9.** Вероятное расположение адсорбированных молекул  $\text{H}_2$  на одностенных углеродных нанотрубках при триангулярной упаковке.<sup>2</sup>

межмолекулярного взаимодействия могли бы привести к более тесной упаковке молекул водорода и, соответственно, к повышению величины его адсорбции на углеродных НТ. Для подтверждения этого предположения в работе<sup>175</sup> проведен детальный расчет, показавший, что плотность водорода в этом случае может быть действительно выше, чем следует из чисто геометрических соображений.

Выполнено также компьютерное моделирование адсорбции водорода ОНТ и углеродным материалом с идеализированными щелевидными порами.<sup>151</sup> Взаимодействия водород–водород и водород–углерод моделировали потенциалами Сильвера–Гольдмана и Кроула–Брауна соответственно; учитывали также квантовые эффекты. В расчетах предполагалась адсорбция водорода внутри ОНТ, между трубками пучков и на внешней поверхности ОНТ. Компьютерное моделирование поглощения водорода углеродными ОНТ и активированным углем свидетельствует в пользу ОНТ, но не подтверждает высоких значений адсорбции водорода для ОНТ и ГНВ, найденных экспериментально в работах<sup>134, 146</sup>.

Расчеты адсорбции  $\text{H}_2$  в пучках ОНТ показывают,<sup>151</sup> что плотная упаковка ОНТ приводит к относительно низким значениям гравиметрической и объемной плотности водорода даже при достаточно высоком адсорбционном потенциале. Низкое значение адсорбции может быть результатом недоступности поверхности в плотных пучках ОНТ.

Результаты расчетов по методу Монте-Карло, проведенные для пучков параллельно расположенных ОНТ, демонстрируют наличие сильной зависимости гравиметрической адсорбции водорода от диаметра пучка, т.е. от величины его удельной поверхности.<sup>176</sup> При 77 К и  $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ МПа}$  значения адсорбции  $\text{H}_2$  для изолированной (10,10)НТ и для пучков, состоящих из трех и семи (10,10)НТ, составляли 9.6, 7.0 и 5.5 мас.% соответственно. Отмечается влияние на гравиметрическую емкость НТ увеличения межтрубного расстояния в пучке (жгуте).

Увеличение<sup>138</sup> межтрубного расстояния внутри пучков ОНТ, наблюдающееся при их обратном интеркалировании азотной кислотой, позволяет предположить, что параметр  $g = a - d$  ( $g$  — размер ван-дер-ваальсовой щели,  $a$  — постоянная решетки НТ,  $d$  — диаметр НТ), фигурирующий в расчетах адсорбции  $\text{H}_2$ , может быть оптимизирован.<sup>177</sup> С целью достижения максимальной адсорбции водорода на ОНТ при 298 и 77 К проведена оптимизация геометрии упаковки (параметра  $g$ ) для ОНТ. С этой целью изучен ряд НТ: (9,9) с  $d = 1.22 \text{ нм}$ , (12,12) с  $d = 1.63 \text{ нм}$  и (18,18) с  $d = 2.44 \text{ нм}$ .

Найдено, что оптимальное значение  $g$  является функцией температуры и равно 0.6 и 0.9 нм при 298 и 77 К соответственно.

Показано, что ни одна из изученных геометрий упаковки ОНТ (триангулярная и квадратная) не может привести при комнатной температуре к высоким значениям адсорбции водорода. Только при 77 К и  $p_{\text{H}_2} > 5 \text{ МПа}$  на углеродных НТ с  $d = 1.22 \text{ нм}$  и  $g = 0.9 \text{ нм}$  можно получить значения водородсorptionной емкости, приближающиеся к рекомендованным Международным энергетическим агентством.

Расчеты методом Монте-Карло заряженных углеродных НТ подтвердили их несколько большую способность к поглощению  $\text{H}_2$  по сравнению с незаряженными НТ: наличие заряда приводит к увеличению адсорбции  $\text{H}_2$  на 10–20% и 15–30% для 298 и 77 К соответственно.<sup>178</sup> Однако весовая и объемная плотности водорода даже на заряженных трубках при 298 К еще слишком малы.

Расчеты с использованием теории функционала плотности, выполненные с целью поиска оптимальных условий сорбции водорода углеродными ОНТ, показали, что на внешней и внутренней поверхностях НТ имеются два типа мест для хемосорбции  $\text{H}_2$ .<sup>179</sup> Водород сорбируется в атомарном состоянии на внешней и внутренней поверхностях ОНТ, а в молекулярной форме<sup>¶</sup> — внутри канала ОНТ.<sup>181</sup> Появление в спектре КР образцов НТ после их электрохимической зарядки новой полосы поглощения при  $4226 \text{ см}^{-1}$ , отнесенной к поглощению молекулярного водорода (для газообразного  $\text{H}_2$  —  $4161 \text{ см}^{-1}$ ), рассматриваются как доказательство присутствия адсорбированного водорода. Емкость цилиндрических каналов углеродных ОНТ по  $\text{H}_2$  растет линейно с увеличением диаметра НТ в соответствии с выражением  $c_{\text{H}_2}(\text{мас.}\%) \geq 14.3(d/d_0)$  ( $14.3$  — количество поглощенного  $\text{H}_2$  (в мас.%) (10,10)НТ,  $d_0$  — диаметр (10,10)НТ). Учет энергии межмолекулярного отталкивания молекул водорода, находящихся во внутренней полости ОНТ, и энергии взаимодействия молекула  $\text{H}_2$ —стенка ОНТ накладывает ограничение на величину максимальной сорбции  $\text{H}_2$  углеродными НТ.

В работе<sup>181</sup> проведен расчет сорбции водорода многослойными углеродными нанотрубками. Найдено, что атомы водорода адсорбируются преимущественно на внешней поверхности НТ и сорбционная емкость МНТ по  $\text{H}_2$  не зависит от их диаметров.<sup>181</sup> Максимальные емкости (5,5)@(10,10)МНТ и (10,10)ОНТ составляют 7.7 и 14.3 мас.%  $\text{H}_2$  соответственно.<sup>179, 181</sup>

## V. Заключение

Интерес к водородсorбиующим углероднымnanoструктурам обусловлен их привлекательностью как материалов для создания аккумуляторов водорода.

Теоретически, без разрушения фуллеренового остова, фуллерен может гидрироваться до  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ , что составляет 7.7 мас.%  $\text{H}_2$  ( $0.92 \text{ м}^3 \text{ H}_2$  на 1 кг  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ ). Однако попытки синтезировать и охарактеризовать гидрофуллерен такого состава до сих пор кончались неудачей. Соединение  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$  должно быть чрезвычайно нестабильным; избыточное напряжение этой молекулы обусловлено заметным отклонением конфигурации связей насыщенных атомов углерода от наиболее устойчивой тетраэдрической. По данным расчетов методом молекулярной механики, напряжение в молекуле  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$  может быть уменьшено, если по крайней мере 10 атомов водорода в молекуле  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$  будут связаны с атомами С

<sup>¶</sup> В спектрах НРН образцов ОНТ после адсорбции ими  $\text{H}_2$  присутствует пик в области 14.5 мэВ, который относится к вращательным переходам в молекуле  $\text{H}_2$ . Наличие этого пика свидетельствует о физической адсорбции  $\text{H}_2$  в условиях опыта, причем интенсивность пика уменьшается при повышении температуры в интервале 25–40 К.<sup>180</sup>

фуллеренового остава эндоэдрально (это наиболее устойчивая конформация для состава  $C_{60}H_{60}$ ).<sup>182</sup>

Используемые на практике методы восстановления фуллеренов приводят к соединениям  $C_{60}H_x$ , содержащим 4.5–6.0 мас.%  $H_2$ . Получение их требует высоких температур и давлений  $H_2$  или реакционноспособных восстановителей (см., например, работы<sup>12, 13</sup>). Анализ многочисленных исследований по синтезу, структуре и реакционной способности гидрофуллеренов показывает, что для практического применения фуллеренов и их металлопроизводных в качестве сорбентов водорода необходимо повысить реальную сорбционную емкость, увеличить скорость гидрирования, снизить температуру дегидрирования, обеспечить обратимость процесса гидрирование–дегидрирование. Нужно также устранить побочные реакции.<sup>3</sup> Тем не менее гидрофуллерены  $C_{60}H_x$  и  $C_{70}H_y$  уже сейчас предлагают использовать, например, в качестве модифицирующих добавок для углеродного анода обратимых Li-аккумуляторов.<sup>183</sup>

Другие углеродные наноструктуры — однослойные углеродные нанотрубки и графитовые нановолокна, а также их додированные металлами модификации, вполне перспективны в качестве аккумуляторов водорода. Об этом свидетельствуют представленные в табл. 4 обобщенные данные по водородсорбционной емкости ОНТ и ГНВ, которая в ряде случаев существенно превышает значения, требуемые для мобильных систем хранения водорода. Однако полученные разными авторами данные о количестве водорода, аккумулируемого углеродными НМ, существенно различаются. Причинами расхождений является отсутствие надежных способов получения чистых ОНТ и ГНВ, а также общепринятых методик их аттестации, например, по чистоте, степени их «открытости», по диаметру нанотрубок и величине межслоевых расстояний, количеству металлических катализаторов. Кроме того, на водородсорбционную емкость существенное влияние оказывают предварительная обработка углеродных наноматериалов и чистота используемого водорода. Вследствие этого результаты, получаемые при исследовании сорбции водорода, характеризуют только конкретный материал и пока не могут быть использованы для сравнения эффективности углеродных НМ различного типа. Не ясен также механизм уникально высокой сорбции водорода углеродными наноматериалами. Тем не менее наличие высокой емкости по водороду уnanoуглеродных материалов очевидно. Это позволяет надеяться на возможность использования nanoуглеродных материалов (при условии их доступности) в реальных системах запасания водорода.

**Таблица 4.** Сорбционные характеристики различных углеродных наноматериалов.

Материал	Максимальная емкость, мас. %	T, K	$p_{H_2}$ , МПа	Ссылки
ОНТ	8.25	80	7.18	137
ОНТ	5–10	90	0.04	134
ОНТ	4.2	300	10–12	2,139
ОНТ	6.5–7	300	0.1	141
ОНТ	1.1–5.2	293	10	155
ОНТ	3.5	77 ↔ 300 <sup>a</sup>	5–10	3
ГНВ	11–67	300	11	146
ГНВ	0.4	298–773	0.1	152
ГНВ	10–12	373	11	166
ГНВ	2.5	77 ↔ 300 <sup>a</sup>	5–10	3
Li-ГНВ	20	473–673	0.1	152
К-ГНВ	14	473–673	0.1	152
ГНВ	10	300	12	167

<sup>a</sup> Процесс «охлаждение до 77 K ↔ нагрев до 300 K».

Представленный в обзоре экспериментальный и теоретический материал свидетельствует о резком росте объема исследований по синтезу и водородсорбционным свойствам углеродных наноструктур, направленных как на решение фундаментальных научных задач, так и на решение проблем разработки мобильных систем хранения водорода. Об этом же свидетельствует и анализ тематики докладов, представленных на различных конференциях по углеродным наноматериалам, гидридам и водородной энергетике.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-03-32647 и № 00-03-32018) и Российской научно-технической программы (проект № 99005).

## Литература

- Д.Ю.Гамбург, В.П.Семенов, Н.Ф.Дубовкин, Л.Н.Смирнова. *Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочное издание.* (Под ред. Д.Ю.Гамбурга, Н.Ф.Дубовкина). Химия, Москва, 1989. 672 с.
- M.S.Dresselhaus, K.A.Williams, P.A.C.Eklund. *MRS Bull.*, **45** (1999)
- Б.П.Тарасов. В кн. *Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах*. БГУ, Минск, 2000. С. 113
- Б.П.Тарасов, С.П.Шилкин. *Журн. прикл. химии*, **68**, 21 (1995)
- Б.А.Колачев, А.А.Шалин, А.А.Ильин. В кн. *Сплавы — накопители водорода*. Металлургия, Москва, 1995. С. 384
- В.Р.Tarasov. *Int. Sci. J. Altern. Energy Ecology*, (1), 168 (2000)
- Б.П.Тарасов, О.Н.Ефимов. *Наука производству*, (10), 47 (2000)
- J.Jagiello, T.J.Bandosz, K.Putyera, J.A.Schwarz. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 2929 (1995)
- R.Chahine, T.K.Bose. *Int. J. Hydrol. Energy*, **19**, 161 (1994)
- J.Withers, R.Loutfy, T.Love. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 1 (1997)
- M.Terrones, H.W.Kuang, Y.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Top. Curr. Chem.*, **199**, 189 (1999)
- A.Hirsch. *Chemistry of Fullerenes. Ch. 5*. Georg Thieme, Stuttgart, 1994. Р. 117
- Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **66**, 353 (1997)
- A.Hirsch. *Top. Curr. Chem.*, **199**, 1 (1999)
- Б.П.Тарасов, В.Н.Фокин, А.П.Моравский, Ю.М.Шульга. *Изв. АН. Сер. хим.*, 679 (1997)
- B.P.Tarasov, V.N.Fokin, A.P.Moravsky, Yu.M.Shul'ga, V.A.Yartys'. *J. Alloys Compd.*, **253**–**254**, 25 (1997)
- Б.П.Тарасов, В.Н.Фокин, А.П.Моравский, Ю.М.Шульга. *Журн. неорг. химии*, **42**, 920 (1997)
- Б.П.Тарасов. *Журн. общ. химии*, **68**, 1245 (1998)
- В.Р.Tarasov, V.N.Fokin, A.P.Moravsky, Yu.M.Shul'ga, V.A.Yartys', D.V.Schur. In *Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference. Vol. 2*. Buenos Aires, Argentina, 1998. Р. 1221
- А.С.Лобач, Б.П.Тарасов, Ю.М.Шульга, А.А.Перов, А.Н.Степанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 483 (1996)
- Н.Ф.Гольдшлегер, Б.П.Тарасов, Ю.М.Шульга, А.А.Перов, О.С.Рощупкина, А.П.Моравский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 999 (1999)
- N.F.Goldshleger, B.P.Tarasov, Yu.M.Shul'ga, O.S.Roschupkina, A.A.Perov, A.P.Moravsky. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 7*. (Eds K.M.Kadish, P.V.Kamat, D.Guldi). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1999. Р. 647
- Б.П.Тарасов, В.Н.Фокин, Э.Э.Фокина, З.А.Румянская, Л.С.Волкова, А.П.Моравский, Ю.М.Шульга. *Журн. общ. химии*, **68**, 1585 (1998)
- Б.П.Тарасов, В.Н.Фокин, А.П.Моравский, Ю.М.Шульга. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2093 (1998)
- Ю.М.Шульга, Б.П.Тарасов, В.Н.Фокин, Н.Ю.Шульга, В.Н.Василен. *Физика тв. тела*, **41**, 1520 (1999)
- A.M.Rao, P.C.Eklund, U.D.Venkateswaran, J.Tucker, M.A.Dunkan, G.M.Bendele, P.W.Stephens, J.-L.Hodeau, L.Marques, M.Nunez-Regueiro, I.O.Bashkin, E.G.Ponyatovsky, A.P.Moravsky. *Appl. Phys. A, Solids Surf.*, **64**, 231 (1997)

27. V.N.Bezmelnitsyn, V.P.Glazkov, V.P.Zhukov, V.A.Somenkov, S.Sh.Shilstein. In *The 4th Biennial International Workshop in Russia «Fullerene and Atomic Clusters».* (*Abstracts of Reports*). St. Petersburg, 1999. P. 70
28. V.P.Glazkov, V.P.Zhukov, V.A.Somenkov, T.N.Ivanova. In *The 4th Biennial International Workshop in Russia «Fullerene and Atomic Clusters».* (*Abstracts of Reports*). St. Petersburg, 1999. P. 71
29. Т.С.Угновенок, Ю.П.Удалов, И.Б.Гавриленко. *Журн. прикл. химии*, **72**, 1728 (1999)
30. T.Osaki, T.Tanaka, Y.Tai. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2361 (1999)
31. K.Shigematsu, K.Abe, M.Mitani, K.Tanaka. *Chem. Express*, **8**, 37 (1993)
32. M.Gerst, H.-D.Beckhaus, C.Rüchardt, E.E.B.Campbell, R.Tellmann. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7729 (1993)
33. A.Drelinkiewicz, P.Byszewski, A.Bielanski. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59**, 19 (1996)
34. R.O.Loutfy, E.M.Veksler, A.P.Moravsky. In *The 4th Biennial International Workshop in Russia «Fullerene and Atomic Clusters».* (*Abstracts of Reports*). St. Petersburg, 1999. P. 153
35. A.E.Shilov, G.B.Shul'pin. *Chem. Rev.*, **97**, 2879 (1997)
36. S.Serizawa, I.Gabrielova, T.Fujimoto, T.Shido, M.Ichikawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 799 (1994)
37. N.G.Connelly, W.E.Geiger. *Chem. Rev.*, **96**, 877 (1996)
38. R.E.Haufler, J.Conceicao, L.P.F.Chibante, Y.Chai, N.E.Byrne, S.Flanagan, M.M.Haley, S.C.O'Brien, C.Pan, Z.Xiao, W.E.Billups, M.A.Ciufolini, R.H.Hauge, J.L.Margrave, L.J.Wilson, R.F.Curl, R.E.Smalley. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634 (1990)
39. Yu.Vasil'ev, D.Wallis, M.Nüchter, B.Ondruschka, A.Lobach, T.Drewello. *Chem. Commun.*, 1233 (2000)
40. G.E.Lawson, B.Ma, H.R.Rollins, A.M.Hajduk, Y.-P.Sun. *Res. Chem. Intermed.*, **23**, 549 (1997)
41. U.M.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, L.O.Khafizova, L.M.Khalilov, Yu.V.Tomilov, O.M.Nefedov. In *The 4th Biennial International Workshop in Russia «Fullerene and Atomic Clusters».* (*Abstracts of Reports*). St. Petersburg, 1999. P. 31
42. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, Л.О.Хафизова, Л.М.Халилов, Ю.В.Васильев, Р.Ф.Туктаров, Ю.В.Томилов, О.М.Нефедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 572 (1999)
43. M.S.Meier, P.K.Corbin, V.K.Vance, M.Clayton, M.Mollman, M.Poplawska. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 5789 (1994)
44. R.G.Bergosh, M.S.Meier, J.A.Laske Cooke, H.P.Spielmann, B.R.Weedon. *J. Org. Chem.*, **62**, 7667 (1997)
45. M.S.Meier, B.R.Weedon, H.P.Spielmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11682 (1996)
46. M.S.Meier, J.A.Laske Cooke, B.R.Weedon, H.P.Spielmann. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 3.* (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1996. P. 1193
47. R.G.Bergosh, M.S.Meier, H.P.Spielmann, G.-W.Wang, B.R.Weedon. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 4.* (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997. P. 241
48. P.J.Fagan, P.J.Krusic, D.H.Evans, S.A.Lerke, E.Johnston. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9697 (1992)
49. C.C.Henderson, C.M.Rohlfing, K.T.Gillen, P.A.Cahill. *Science*, **264**, 397 (1994)
50. H.P.Spielmann, B.R.Weedon, M.S.Meier. *J. Org. Chem.*, **65**, 2755 (2000)
51. A.D.Darwish, A.K.Abdul-Sada, J.Langley, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2359 (1995)
52. B.R.Weedon, M.S.Meier, H.P.Spielmann. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 6.* (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1998. P. 1094
53. T.Tanaka, K.Komatsu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1671 (1999)
54. T.Kitagawa, Y.Lee, K.Takeuchi. *Chem. Commun.*, 1529 (1999)
55. C.Rüchardt, M.Gerst, J.Ebenhoch, H.-D.Beckhaus, E.E.B.Campbell, R.Tellmann, H.Schwarz, T.Weiske, S.Pitter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 584 (1993)
56. А.С.Лобач, А.А.Перов, А.И.Ребров, О.С.Рошутика, В.А.Ткачева, А.Н.Степанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 671 (1997)
57. W.E.Billups, W.Luo, A.Gonzalez, D.Arguello, L.B.Alemany, T.Marriott, M.Saunders, H.A.Jiménez-Vázquez, A.Khong. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 171 (1997)
58. J.W.Argobast, C.S.Foote, M.Kao. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2277 (1992)
59. S.Fukuzumi, T.Suenobu, S.Kawamura, A.Ishida, S.Takamuku, S.Matsumoto, K.Mikami. In *The 189th Electrochemical Society Meeting.* (*Abstracts of Reports*). Los Angeles, 1996. No. 566
60. A.Hirsch, T.Grösser, A.Skiebe, A.Soi. *Chem. Ber.*, **126**, 1047 (1993)
61. C.C.Henderson, P.A.Cahill. *Science*, **259**, 1885 (1993)
62. S.Fukuzumi, T.Suenobu, S.Kawamura, A.Ishida, K.Mikami. *Chem. Commun.*, 291 (1997)
63. S.Fukuzumi, T.Suenobu, M.Patz, T.Hirasaka, S.Itoh, M.Fujitsuka, O.Ito. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8060 (1998)
64. S.Fukuzumi, M.Patz, T.Suenobu, A.Ishida, K.Mikami. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 4.* (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997. P. 45
65. Н.Ф.Гольдшледер, А.С.Астахова, А.С.Лобач, Г.Н.Бойко, Н.Н.Денисов, В.А.Надточенко, О.С.Рошутика, Ю.М.Шульга. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2531 (1996)
66. Н.Ф.Гольдшледер, Г.Н.Бойко, Н.Н.Денисов, В.А.Надточенко, М.Г.Капулов, А.В.Куликов. В кн. *Сборник докладов VII Всероссийской конференции по металлоорганической химии. Т. 2.* Москва, 1999. С. 122
67. C.S.Foote. *Top. Curr. Chem.*, **169**, 347 (1994)
68. K.-F.Liou, C.-H.Cheng. *Chem. Commun.*, 1423 (1996)
69. A.Staško, V.Brezová, S.Biskupič, K-P.Dinse, P.Schweitzer, M.Baumgarten. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8782 (1995)
70. V.Brezová, A.Staško, P.Rapta, G.Domischke, A.Bartl, L.Dunsch. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16234 (1995)
71. A.Staško, V.Brezová, P.Rapta, K-D.Asmus, D.M.Guldi. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 233 (1996)
72. V.Brezová, A.Staško, D.Dvoranová, K.-D.Asmus, D.M.Guldi. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 667 (1999)
73. A.Staško, V.Brezová, S.Biskupič, A.Neudeck, A.Bartl, L.Dunsch. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 6.* (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1998. P. 310
74. C.Siedschlag, H.Luftmann, C.Wolff, J.Mattey. *Tetrahedron*, **53**, 3587 (1997)
75. C.Siedschlag, H.Luftmann, C.Wolff, J.Mattey. *Tetrahedron*, **55**, 7805 (1999)
76. D.Mandrus, M.Kele, R.L.Hettich, G.Guiochon, B.C.Sales, L.A.Boatner. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 123 (1997)
77. R.Nozu, O.Matsumoto. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1919 (1996)
78. K.Komatsu, Y.Murata, G.-W.Wang, T.Tanaka, N.Kato, K.Fujiwara. *Fullerene Sci. Technol.*, **7**, 609 (1999)
79. K.Komatsu, K.Fujiwara, Y.Murata, T.Braun. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2963 (1999)
80. Y.Murata, N.Kato, K.Fujiwara, K.Komatsu. *J. Org. Chem.*, **64**, 3483 (1999)
81. S.Orimo, G.Majer, T.Fukunaga, A.Züttel, L.Schlappbach, H.Fujii. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3093 (1999)
82. K.Komatsu, G.-W.Wang, Y.Murata, T.Tanaka, K.Fujiwara, K.Yamamoto, M.Saunders. *J. Org. Chem.*, **63**, 9358 (1998)
83. R.S.Varma. *Clean Prod. Process.*, **1**, 132 (1999)
84. L.D.Field, S.Sternhell, H.V.Wilton. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 115 (1998)
85. R.V.Bensasson, T.J.Hill, E.J.Land, S.Leach, D.J.McGarvey, T.G.Truscott, J.Ebenhoch, M.Gerst, C.Rüchardt. *Chem. Phys.*, **215**, 111 (1997)
86. Ю.М.Шульга, Б.П.Тарасов. *Письма в ЖЭТФ*, **68**, 239 (1998)
87. A.D.M.Darwish, R.Taylor, R.Loutfy. In *Proceedings of the 197th Meeting of Electrochemical Society.* Toronto, 2000. No. 693
88. I.O.Bashkin, V.E.Antonov, A.I.Kolesnikov, E.G.Ponyatovsky, J.Mayers, S.F.Parker, J.Tomkinson, A.P.Moravsky, Yu.M.Shul'ga. *Mol. Mater.*, **13**, 251 (2000)
89. И.О.Башкин, В.Е.Антонов, О.В.Болталина, И.В.Гольд, А.Ф.Гуров, А.И.Колесников, Е.П.Криничная, А.П.Моравский, С.С.Хасанов, Ю.М.Шульга, Е.Г.Понятовский. *Альтернативная энергетика и экология*, (1), 134 (2000)

90. A.I.Kolesnikov, V.E.Antonov, I.O.Bashkin, J.C.Li, A.P.Moravsky, E.G.Ponyatovsky, J.Tomkinson. *Physica B*, **263–264**, 436 (1999)
91. A.I.Kolesnikov, V.E.Antonov, I.O.Bashkin, G.Grosse, A.P.Moravsky, A.Yu.Muzychka, E.G.Ponyatovsky, F.E.Wagner. *J.Phys., Condens. Matter*, **9**, 2831 (1997)
92. I.O.Bashkin, V.E.Antonov, Yu.A.Ossipyan, E.G.Ponyatovsky, A.P.Moravsky, Yu.M.Shul'ga, Yu.G.Morozov. *Mol. Mater.*, **13**, 263 (2000)
93. Ю.М.Шульга, А.С.Лобач, Ю.Г.Морозов, В.Н.Спектор, А.А.Овчинников. *Журн. физ. химии*, **72**, 115 (1998)
94. B.V.Lebedev, T.A.Bukova, A.S.Lobach. In *The 4th Biennial International Workshop in Russia «Fullerene and Atomic Clusters»*. (*Abstracts of Reports*). St. Petersburg, 1999. P. 184
95. Б.В.Лебедев, Т.А.Быкова, А.С.Лобач. *Докл. АН*, **368**, 629 (1999)
96. A.Rathna, J.Chandrasekhar. *Chem. Phys. Lett.*, **206**, 217 (1993)
97. P.A.Dorozhko, A.S.Lobach, A.A.Popov, V.M.Senyavin, V.V.Yushenko, M.V.Korobov. In *The 4th Biennial International Workshop in Russia «Fullerene and Atomic Clusters»*. (*Abstracts of Reports*). St. Petersburg, 1999. P. 183
98. C.Jin, R.Hettich, R.Compton, D.Joyce, J.Blencoe, T.Burch. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4215 (1994)
99. M.I.Attalla, A.M.Vassallo, B.N.Tattam, J.V.Hanna. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6329 (1993)
100. L.E.Hall, D.R.McKenzie, M.I.Attalla, A.M.Vassallo, R.L.Davis, J.B.Dunlop, D.J.H.Cockayne. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5741 (1993)
101. D.L.Kepert, B.W.Clare. *Coord. Chem. Rev.*, **155**, 1 (1996)
102. L.D.Book, G.E.Scuseria. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4283 (1994)
103. B.I.Dunlap, D.W.Brenner, G.W.Schriger. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1756 (1994)
104. M.Bühl, W.Thiel, U.Schneider. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4623 (1995)
105. A.S.Lobach, Yu.M.Shul'ga, A.I.Rebrov, A.A.Perov, Yu.G.Morozov. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 4*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997. P. 246
106. A.V.Okotrub, L.G.Bulushova, I.P.Asanov, A.S.Lobach, Yu.M.Shul'ga. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 716 (1999)
107. А.С.Лобач, В.В.Стрелец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2083 (1999)
108. А.В.Окотруб, Л.Г.Булушева, И.П.Асанов, А.С.Лобач, Ю.М.Шульга. *Журн. неорг. химии*, **45**, 523 (2000)
109. Н.Н.Бреславская, П.Н.Дьячков. *Журн. неорг. химии*, **45**, 499 (2000)
110. L.E.Hall, D.R.McKenzie, R.L.Davis, M.I.Attalla, A.M.Vassallo. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Sci.*, **54**, 345 (1998)
111. W.E.Billups, A.Gonzalez, C.Gesenberg, W.Luo, T.Marriott, L.B.Alemany, M.Saunders, H.A.Jiménez-Vázquez, A.Khong. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 175 (1997)
112. B.W.Clare, D.L.Kepert. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **177**, 466 (1999)
113. E.L.Brosha, J.Davey, F.H.Garzon, S.Gottesfeld. *J. Mater. Res.*, **14**, 2138 (1999)
114. В.Я.Давыдов, Н.Шеппард, Э.Осава. *Альтернативная энергетика и экология*, (1), 183 (2000)
115. M.S.Meier, R.G.Bergosh. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 6*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1998. P. 1103
116. S.Fukuzumi, T.Suenobu, T.Hirasaka, R.Arakawa, K.M.Kadish. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9220 (1998)
117. S.Fukuzumi, T.Hirasaka, T.Suenobu, X.Gao, K.M.Kadish. In *The 195th Electrochemical Society Meeting. (Abstracts of Reports)*. Seattle, USA, 1999. No. 652
118. S.Fukuzumi, T.Hirasaka, T.Suenobu, O.Ito, M.Fujisuka, X.Gao, K.M.Kadish. In *The 195th Electrochemical Society Meeting. (Abstracts of Reports)*. Seattle, USA, 1999. No. 729
119. Л.И.Ткаченко, А.С.Лобач, В.В.Стрелец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1136 (1998)
120. K.Choho, G.Van Lier, G.Van de Woude, P.Geerlings. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1723 (1996)
121. M.E.Niyazymbetov, D.E.Evans, S.A.Lerke, P.A.Cahill, C.C.Herderson. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13093 (1994)
122. D.E.Cliffel, A.J.Bard. *J. Phys. Chem.*, **98**, 8140 (1994)
123. Б.Л.Туманский, О.Г.Калина, В.В.Башилов, А.В.Усатов, Е.А.Шилова, Ю.И.Ляховецкий, С.П.Соловьевников, Н.Н.Бубнов, Ю.Н.Новиков, А.С.Лобач, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1119 (1999)
124. Г.А.Домрачев, С.Н.Титова, Г.В.Маркин, С.Ю.Хоршев, Л.В.Калутская, Е.В.Иванова, Б.С.Каверин, А.И.Кириллов, В.Л.Карнатевич, Ю.А.Курский, А.С.Шавырин. В кн. *Междуродная конференция «Металлоорганические соединения — материалы будущего тысячелетия»*. (III Разуваевские чтения). (Тез. докл.). Н.Новгород, 2000. С. 28
125. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
126. Р.А.Буянов. В кн. *Законы катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1983. С. 109
127. А.С.Фиалков. *Углерод. Межслойевые соединения и композиты на его основе*. Аспект-Пресс, Москва, 1997
128. *Science and Application of Nanotubes*. (Eds D.Tomanek, R.J.Enbody). Kluwer Academic, Plenum, New York, 2000
129. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
130. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000)
131. J.Hu, T.W.Odom, C.M.Lieber. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 435 (1999)
132. P.M.Ajayan. *Chem. Rev.*, **99**, 1787 (1999)
133. Э.Г.Раков. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1827 (1999)
134. A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, C.H.Kiang, D.S.Bethune, M.J.Heben. *Nature (London)*, **386**, 377 (1997)
135. A.G.Rinzler, J.Liu, H.Dai, P.Nikolaev, C.B.Huffman, F.J.Rodriguez-Macias, P.J.Boul, A.H.Lu, D.Heymann, D.T.Colbert, R.S.Leu, J.E.Fischer, A.M.Rao, P.C.Eklund, R.E.Smalley. *Appl. Phys. A, Solids Surf.*, **67**, 29 (1998)
136. J.Liu, A.G.Rinzler, H.J.Dai, J.H.Hafner, R.K.Bradly, P.J.Boul, A.Lu, T.Iverson, K.Shelimov, C.B.Huffman, F.J.Rodriguez-Macias, Y.S.Shon, T.R.Lee, D.T.Golbert, R.E.Smalley. *Science*, **280**, 1253 (1998)
137. Y.Ye, C.C.Ahn, C.Witham, B.Fultz, J.Liu, A.G.Rinzler, D.Colbert, K.A.Smith, R.E.Smalley. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2307 (1999)
138. C.Bower, A.Kleinhammes, Y.Wu, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 481 (1998)
139. C.Liu, Y.Y.Fan, M.Liu, H.T.Cong, H.M.Cheng, M.S.Dresselhaus. *Science*, **286**, 1127 (1999)
140. Ю.М.Шульга, Б.П.Тарасов, Е.П.Криничная, В.Е.Мурадян, Ю.Г.Морозов, Н.Ю.Шульга. В кн. *Фуллерены и фуллерено-подобные структуры в конденсированных средах*. БГУ, Минск, 2000. С. 41
141. M.J.Heben, A.C.Dillon, T.Genett, J.L.Alleman, K.M.Jones, P.K.Parilla. In *International Symposium on Metal–Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Vol. 2. Noosa, Australia, 2000. P. 2
142. A.Kuznetsova, D.B.Mawhinney, V.Naumenko, J.T.Yates Jr., J.Liu, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 292 (2000)
143. C.Nützenadel, A.Züttel, D.Chartouni, L.Schlapbach. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 30 (1999)
144. А.С.Лобач, А.С.Астахова, Н.Г.Спицына. В кн. *Всероссийский семинар «Наночастицы и нанохимия»*. (Тез. докл.). Черноголовка, 2000. С. 65
145. S.Pekker, J.-P.Salvetat, E.Jakab, J.-M.Bonnard, L.Forro. In *Proceedings of the XIII International Winterschool «Electronic Properties of Novel Materials — Science and Technology of Molecular Nanostructures»*. (Eds H.Kuzmany, J.Fink, M.Mehring, S.Roth). Melville, NY, 1999. P. 474
146. A.Chambers, C.Park, R.T.K.Baker, N.M.Rodriguez. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4253 (1998)
147. C.D.Tan, P.E.Anderson, N.M.Rodriguez. In *The 195th Electrochemical Society Meeting. (Abstracts of Reports)*. Seattle, USA, 1999. No. 541
148. C.Park, P.E.Anderson, A.Chambers, C.D.Tan, R.Hidalgo, N.M.Rodriguez. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10572 (1999)
149. C.C.Ahn, Y.Ye, B.V.Ratnakumar, C.Witham, R.C.Bowman Jr., B.Fultz. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3378 (1998)
150. R.Ströbel, L.Jörissen, T.Schlermann, V.Trapp, W.Schütz, K.Bohmhammel, G.Wolf, J.Garche. *J. Power Sources*, **84**, 221 (1999)
151. Q.Wang, J.K.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **110**, 577 (1999)
152. P.Chen, X.Wu, J.Lin, K.L.Tan. *Science*, **285**, 91 (1999)
153. R.T.Yang. *Carbon*, **38**, 623 (2000)

154. X.B.Wu, P.Chen, J.Lin, K.L.Tan. *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 261 (2000)
155. H.W.Zhu, A.Chen, Z.Q.Mao, C.L.Xu, X.Xiao, B.Q.Wei, J.Liang, D.H.Wu. *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 1237 (2000)
156. S.N.Klyamkin, K.Metenier, D.E.Sklovsky, S.Bonnamy, F.Beguin. In *Carbon'99. The 24th Biennial Conference on Carbon. (Abstracts of Reports)*. Charlestone, SC, 1999. P. 628
157. S.N.Klyamkin, D.E.Sklovsky, K.Metenier, S.Bonnamy, F.Beguin. *Mol. Mater.*, **13**, 367 (2000)
158. S.N.Klyamkin, K.Metenier, D.E.Sklovsky, S.Bonnamy, F.Beguin. In *Carbon'99. The 24th Biennial Conference on Carbon. (Abstracts of Reports)*. Charlestone, SC, 1999. P. 94
159. I.M.Mellor, R.J.Mortimer, M.Turpin. In *Carbon'99. The 24th Biennial Conference on Carbon. (Abstracts of Reports)*. Charlestone, SC, 1999. P. 622
160. T.D.Jarvi, J.Sun, L.F.Conopask, S.Satyapal. In *The 195th Electrochemical Society Meeting. (Abstracts of Reports)*. Seattle, USA, 1999. No. 542
161. N.M.Rodriguez. *J. Mater. Res.*, **8**, 3233 (1992)
162. J.Ozaki, W.Ohizumi, A.Oya, M.J.Illan-Gomez, M.C.Roman-Martinez, A.Linares-Solano. *Carbon*, **38**, 778 (2000)
163. D.J.Browning, M.L.Gerrard, J.B.Lakeman, I.M.Mellor, R.J.Mortimer, M.C.Turpin. In *Proceedings of the 39th Power Source Conference-2000*. Sagamor, USA, 2000. P. 192
164. C.M.Cheng, C.Liu, Y.Y.Fan, F.Li, G.Su, H.T.Cong, L.L.He, M.Liu. *Z. Metallkd.*, **91**, 306 (2000)
165. Y.Y.Fan, B.Liao, M.Liu, Y.L.Wei, M.Q.Lu, H.M.Cheng. *Carbon*, **37**, 1649 (1999)
166. B.K.Gupta, O.N.Srivastava. *Int. J. Hydrg. Energy*, **25**, 825 (2000)
167. M.A.de la Casa-Lillo, D.Cazorla-Amorys, A.Linares-Solano, P.Malbrunot, D.Vidal. In *Carbon'99. The 24th Biennial Conference on Carbon. (Abstracts of Reports)*. Charlestone, SC, 1999. P. 780
168. Е.А.Евард, И.Е.Габис, С.К.Гордеев. В кн. *Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах*. БГУ, Минск, 2000. С. 34
169. T.Enoki, Y.Shibayama, B.L.V.Plasad, H.Sato. *Mol. Mater.*, **13**, 31 (2000)
170. H.Imamura, Y.Takesue, T.Akimoto, S.Tabana. *J. Alloys Compd.*, **293–295**, 564 (1999)
171. H.Imamura, Y.Takesue, S.Tabata, N.Shigetoni, Y.Sakata, S.Tsuchiya. *Chem. Commun.*, 2277 (1999)
172. M.Rzepka, P.Lamp, M.A.de la Casa-Lillo. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10894 (1998)
173. Q.Wang, J.K.Johnson. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 277 (1999)
174. F.E.Pinkerton, B.G.Wicke, C.H.Olk, G.G.Tibbetts, G.P.Meisner, M.S.Meyer, J.F.Herbst. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9460 (2000)
175. G.Stan, M.W.Cole. *Surf. Sci.*, **395**, 280 (1998)
176. K.A.Williams, P.C.Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 352 (2000)
177. Q.Wang, J.K.Johnson. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4809 (1999)
178. V.V.Simonyan, P.Diep, J.K.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **111**, 9778 (1999)
179. S.M.Lee, Y.H.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2877 (2000)
180. J.E.Fisher. *Chem. Innov.*, **30**, 21 (2000)
181. S.M.Lee, K.S.Park, Y.C.Choi, Y.S.Park, J.M.Bok, D.J.Bae, K.S.Nahm, Y.G.Choi, S.C.Yu, N-g.Kim, T.Frauenheim, Y.H.Lee. *Synth. Met.*, **113**, 209 (2000)
182. M.Saunders. *Science*, **253**, 330 (1991)
183. Пат. 6146791 США (2000)

## HYDROGEN-CONTAINING CARBON NANOSTRUCTURES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

**B.P.Tarasov, N.F.Goldshleger, A.P.Moravsky**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences  
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–3588*

The data on the interaction of carbon nanomaterials (fullerenes, graphite nanofibres, carbon nanotubes and their alkali-doped modifications) with hydrogen are surveyed. New results on the formation and properties of hydrofullerenes are presented. The prospects for the use of the carbon nanomaterials as reversible sorbents for hydrogen storage are discussed.

Bibliography — 183 references.

*Received 18th August 2000*