

Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами

Ю.С.Нечаев, О.К.Алексеева

*Институт металловедения и физики металлов им. Г.В.Курдюмова
Государственного научного центра РФ ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина
105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 9/23, факс (095) 777–9350
Институт водородной энергетики и плазменных технологий
Российского научного центра «Курчатовский институт»
123182 Москва, пл. Курчатова, 1, факс (095) 196–6278*

Обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований сорбции водорода различными углеродными наноструктурами — фуллеренами, одно- и многостенными нанотрубками, нановолокнами, нанографитом и композитами на его основе и др. Проведен термодинамический анализ наиболее значимых экспериментальных данных. Особое внимание уделено работам, в которых получены экстремальные значения сорбционных параметров. Уточнены термодинамические и кинетические (диффузионные) характеристики и уравнения сорбционных процессов. Рассмотрены перспективы применения новых углеродных наноматериалов для хранения водорода. Библиография — 206 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1308
II. Экспериментальные исследования сорбции водорода углеродными наноструктурами	1309
III. Теоретические исследования физической сорбции и хемосорбции	1317
IV. Термодинамический анализ экспериментальных данных	1321
V. Заключение	1334

I. Введение

Водород является уникальным энергоемким топливом и эффективным энергоносителем.¹ Существующие тенденции развития промышленного производства энергоносителей и автотранспорта предполагают постепенную замену невозобновляемого углеводородного топлива водородом — экологически чистым техническим продуктом переработки воды и биомассы (неисчерпаемое сырье). Это станет возможным при условии решения проблемы хранения и транспортировки[†] водорода или создания автономных систем, обеспечивающих его образование *in situ*.

Ю.С.Нечаев. Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ЦНИИЧермет. Телефон: (095) 777–9350, e-mail: netchaev@online.ru

Область научных интересов: физическое материаловедение.

О.К.Алексеева. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник РНЦ «Курчатовский институт».

Телефон: (095) 196–7390, e-mail: alex@hepti.kiae.ru

Область научных интересов: физико-химические свойства углеродных наноматериалов, модифицирование поверхности, тонкие пленки, создание функциональных материалов, адсорбция и катализ.

Дата поступления 14 июля 2003 г.

В разных странах мира приняты программы создания мобильных транспортных средств на водородном топливе, причем в США работы в этом направлении ведутся ускоренными темпами в рамках президентской инициативы.² В конце ноября 2003 г. была создана Международная организация по водородной энергетике (International Partnership for the Hydrogen Economy, IPHE), в состав которой вошли 15 стран, в том числе Россия. Одной из основных целей IPHE является создание к 2020 г. конкурентноспособного массового электромобиля на водородных топливных элементах. В декабре 2003 г. в России была принята Комплексная программа научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по водородной энергетике и топливным элементам.³ Все эти программы предусматривают создание компактных систем хранения водорода, обеспечивающих достаточно быструю десорбцию водорода в приемлемом интервале температур.^{2, 4–8}

Перспективными, согласно основным требованиям Министерства энергетики США (DOE), считаются автономные системы хранения водорода, содержащие не менее 6.5 мас.% или 62 кг·м^{–3} энергоносителя (для обеспечения

[†] По оценкам¹ транспортировка водорода на большие расстояния по трубопроводам при давлениях 7–8 МПа (70–80 атм) дешевле передачи электроэнергии по высоковольтным линиям.

пробега ~ 500 км)[‡] и работающие в технологически приемлемых температурно-временных условиях.[§]

На возможность использования для хранения водорода легких сорбентов на основе углерода указывалось еще в начале 1960-х годов. Лучшими для криоадсорбционного хранения являются адсорбенты на основе активированных углей низкой плотности с наибольшей эффективной поверхностью, позволяющие очистить молекулярный водород от сопутствующих примесей. Например, пористый углерод марки АХ-21 с удельной поверхностью $3000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при 77 К и давлении 5 МПа (50 атм) адсорбирует до 10 мас.% водорода ($32 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ по объему). При комнатной температуре уровень сорбции, как и на других образцах активированных углей, снижается до малоприменимого для транспортных средств значения 0.5 мас.% при давлении 7 МПа.^{9, 10}

Вопросы сорбции водорода углеродными материалами вновь привлекли внимание исследователей в связи с открытием новых форм углерода — фуллеренов и нанотрубок, графитовых нановолокон и других углеродных наноматериалов.^{11–13} Структурную основу этих углеродных материалов составляют квази- sp^2 -гибридизованные атомы углерода, объединенные либо в замкнутые сферические (фуллерены) или несферические кластеры, либо в графеновые листы, свернутые в квазиодномерные бесшовные трубки. Нанотрубки подразделяются на однослойные (диаметр 1–2 нм) и многослойные (диаметр 10–40 нм).^{12, 14–17} Последние могут содержать от 2 до 50 графеновых слоев. Графитовые нановолокна состоят из графитовых пластинок, упакованных под разными углами относительно оси волокна (параллельно, перпендикулярно или в виде «елочки»). Обычно длина волокон составляет 5–100 мкм, а диаметр 1–500 нм.

В 1997 г. были опубликованы первые экспериментальные результаты, указывающие на повышенную сорбцию водорода (5–10 мас.% при нормальных условиях) материалом, содержащим одностенные углеродные нанотрубки.¹⁸ Последующие многочисленные исследования сорбции водорода различными углеродными наноматериалами и их допированными металлами модификациями подтвердили, что требуемый уровень сорбции водорода при комнатной температуре и приемлемом давлении принципиально достижим, но трудно реализуем.^{4, 18–26} Например, применению наногрифта, хорошо поглощающего водород, препятствует высокая температура десорбции.^{22, 27–31} Кроме того, оказалось, что величины сорбции даже для родственных углеродных наноматериалов могут отличаться на два–три порядка. В 1998 г. была обнаружена аномально высокая сорбция водорода (до 67 мас.%) графитовыми нановолокнами (ГНВ) при комнатной температуре и давлении 12 МПа.^{32, 33} Эти сообщения вызвали как большой интерес, так и много критических замечаний.^{34–37}

Обнаруженные различия в уровнях сорбции водорода различными углеродными наноматериалами могут объясняться разными факторами. Среди основных причин расхождений количественных оценок сорбционных свойств углеродных наноматериалов следует отметить сложность получения чистых сорбентов с определенной микроструктурой, отсутствие общепринятых методик их аттестации, сложность физических и химических процессов взаимодействия

водорода с углеродными материалами и зависимость этих процессов от условий экспериментов.^{14, 34, 38–40} Эти и другие аспекты взаимодействия водорода с углеродными сорбентами стали предметом активного обсуждения на конференциях 2001–2004 гг.,^{41–51} а также в ряде обобщающих работ, посвященных фуллеренам,⁵² фуллеритам,^{52, 53} углеродным нанотрубкам и графитовым нановолокнам,^{14, 52, 54–57} а также другим углеродным наноструктурам^{4, 14, 22, 58–62} (см. также <http://asynbrain.baf.cz/sanatorium/1/h2fuel/>).

Вопреки мнению отдельных скептиков, отмечающих «отсутствие надежных данных и плохую воспроизводимость результатов для углеродных наноструктур», многие исследователи (см., например, работы^{10, 14, 42–47, 51, 63–65}) придерживаются мнения о необходимости более внимательного и разностороннего рассмотрения всех аспектов проблемы и обоснованно предлагают продолжать исследования в рамках Международного проекта «Физико-химические основы и перспективы применения новых углеродных наноматериалов для хранения водорода в автомобильном транспорте».⁴⁸ В настоящем обзоре впервые описано применение разработанного нами конструктивного анализа термодинамических и диффузионных параметров ряда систем водород–углеродный сорбент, характеризующихся экстремальными параметрами процессов сорбции.

II. Экспериментальные исследования сорбции водорода углеродными наноструктурами

В табл. 1 приведены экспериментальные данные о сорбции (и хранении) водорода различными углеродными наноматериалами (УНМ) — фуллеренами, одно- и многостенными нанотрубками (ОСНТ и МСНТ), углеродными и графитовыми нановолокнами (УНВ, ГНВ), наногрифитом и композитами на его основе, а также новыми наноструктурами типа «графитовых стручков с фуллереновым горохом», «наноклокольковиков» и др. Микрофотографии некоторых наноструктур представлены на рис. 1. Анализ факторов, влияющих на результаты измерений сорбционной емкости, показывает, что углеродные наноматериалы даже одного типа сильно отличаются друг от друга. Например, нанотрубки, полученные разными методами, могут различаться чистотой, диаметром, длиной, величиной удельной поверхности и т.д. Методы получения, характер предварительной термической и химической обработки углеродных наноматериалов, а также чистота водорода существенно влияют на величину сорбционной емкости таких материалов.¹⁰⁶

Количественная оценка сорбционной емкости в рассматриваемых в настоящем обзоре работах основана на данных волюмометрического (ВА) и термогравиметрического (ТГА) методов анализа, температурно-программируемой десорбции (ТПД) и термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Значения сорбционной емкости углеродных наноматериалов могут отличаться от истинных, если не учтены возможные источники экспериментальных ошибок.[¶]

Так, при использовании волюмометрического метода (измеряется изменение объема или давления вследствие сорбции или десорбции водорода) необходимо обращать особое внимание на следующие факторы:

- влияние температуры (особенно существенное для экспериментов, проводимых при высоком давлении),
- тепловые эффекты, обусловленные сжатием/декомпрессией сорбента при сорбции/десорбции водорода,
- тепловые эффекты, связанные с изменением модификации водорода (орто/пара),

‡ Для преодоления 500-километрового пути обычному легковому автомобилю требуется $\sim 0.04 \text{ м}^3$ углеводородного топлива, электромобилу на водородных топливных элементах — 2–4 кг H_2 .^{4–6}

§ Сетевые или автономные системы хранения водорода должны обеспечивать соблюдение общих регламентных требований: время запуска двигателя ~ 15 с, время заправки топливом < 5 мин, цикличность (не менее 500 циклов) при уровне регенерации топлива не ниже 90%.

¶ О возможных источниках экспериментальных ошибок см., например, в работах^{1, 34, 38, 56}.

Таблица 1. Результаты экспериментальных исследований сорбции водорода углеродными наноматериалами.

Образец	Сорбент и его характеристики	Масса образца, мг	Метод получения сорбента	Метод предварительной обработки сорбента	T , К ^a	P , МПа	H_2 , мас.% (сорбция)	Метод измерения ^b (чистота водорода)	Комментарии	Ссылки
Пористый углерод										
1	AX-21, $S_{уд} = 3000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$		Пиролиз поливинилиденхлорида		77 300	5 7	10 0.5	ВМ		9
	AX-21, $S_{уд} = 2000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$			77	3.5	5.3			66	
2	Saran, $S_{уд} = 1600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$			77 300	0.3 16	2.4 0.4			35	
3	Нанопористый углерод (общая пористость $\sim 70\%$), диаметр пор $\sim 0.8 \text{ нм}$, $S_{уд} = 1200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$			520– 970	20	1.3	ТПД, МС, электросопротивление		Изучена кинетика сорбции и десорбции	67
4	Пиролитический графит			323– 363	30–50	~ 0.1	ТПД		68, 69	
Углеродные нанотрубки										
5	ОСНТ, диаметр 1.3 нм (в образце 90% аморфного углерода)		Дуговой	Деформация в шаровой мельнице в течение 24 ч в атмосфере Ar	RT	0.08	< 0.1	ТПД		34
6	Жгуты ОСНТ, диаметр 13 нм, $S_{уд} = 285 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	200	Лазерный	УЗ-обработка	80	12	8.25	ВМ (H_2 99.9999%)	Получены изотермы состав – давление	70
7	ОСНТ, диаметр 1.85 нм	500	Дуговой (водород)	Без обработки	RT	12–10	2.4	ВМ (H_2 99.999%)		71
				Химическая обработка	RT	12–10	2.8			
				Химическая обработка и нагрев в вакууме	RT	12–10	4.2 ^c			
8	ОСНТ	160–350	Каталитическое разложение ацетилена	Нагрев в NaOH	RT	10	5.15	Адсорбция водорода	Отмечено влияние условий обработки поверхности	23
				Обработка в кислоте	RT	10	2.67			
9	ОСНТ, $S_{уд} = 263 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	10	DEL (Dynamic Enterprises Limited)	Холодное прессование с Au-порошком	293		0.9	ЭХМ		72
				Холодное прессование	78	0.2	0.6	ТПД		72
10	ОСНТ (длинные пучки), диаметр 1.69 нм	500	Каталитическое разложение углеводородов	Без обработки	RT	11	2.4	ВМ		24
				Химическая обработка	RT	11	2.8			
				Химическая обработка и нагрев в вакууме	RT	11	4.2			

Таблица 1 (продолжение).

Обра- зец	Сорбент и его характеристики	Масса образца, мг	Метод получения сорбента	Метод предварительной обработки сорбента	T, K^a	$P,$ МПа	$H_2,$ мас. % (сорбция)	Метод измере- ния ^b (чистота водорода)	Комментарии	Ссылки
<i>Углеродные нанотрубки</i>										
11	ОСНТ		Лазерный	УЗ-обработка, очистка	RT	0.1	7	ТПД, ВМ		4, 25, 73
12	ОСНТ в виде «гороховых стручков», пучки (C60@ОСНТ)		Nd:YAG, лазерная абляция, Ni/Co-катализатор	Химическая и терми- ческая очистка Дополнительная обра- ботка в NaOH	RT	6	}	ТПД	При 350 К наблюдается пик десорбции H_2	74
					RT	6				
13	ОСНТ в виде «гороховых стручков», пучки (C60@ОСНТ)		То же	Химическая обработка в NaOH	RT	6		ТПД	Адсорбция молекуляр- ного H_2 при 365 К	75
14	ОСНТ жгуты, пучки (маты), диаметр трубки 1.4 нм, диаметр пучка 15 нм		Дуговой (Carbolex, Inc.)	Без обработки То же Окислирование и хими- ческая обработка в 4 M HCl HNO_3	500 77 77 77	0.1 0.2–0.3 0.2–0.3 0.2–0.3	1.2 }	Термо-ЭДС ТГА, термо-ЭДС, электросопротив- ление (H_2 99.999%)		76 76
15	Очищенные ОСНТ (чистота 90–95 мас. %), диаметр 1.38 нм	1000	Лазерная абляция, Ni/Co-катализатор	Химическая и терми- ческая обработка	295	9	0.32	ТПД	Оценена энергия активации десорбции ($E_d = 9.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)	77
16	УНТ ориентированные пучки, $S_{уд} = 61 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ случайная ориентация пучков		Каталитический пиролиз То же	Без обработки То же	RT RT	10 10	3.5 0.5	ВМ ($H_2 > 99.999\%$)	Формирование новой компактной структуры под воздействием водорода	78
17	УНТ («аморфные», диаметр 10–60 нм)	200	Метод плавающего катализатора	Исходные Отжиг при 1700°C 1900°C 2000°C 2200°C	RT	10	1.3 1.6 2.2 2.3 4.0	ВМ (H_2 99.999%)	Адсорбция в течение 24 ч; структура образца после отжига напоминает ГНВ («елочка»)	79
18	ОСНТ, пучки	500	Лазерная абляция, Ni/Co-катализатор	Без обработки Химическая обработка	200 200		0.05 1.2	Неупругое рассеяние нейтронов	До 200 К H_2 хранится без приложения внешнего давления и десорбируется при $T > 200 \text{ К}$	80
19	ОСНТ		Дуговой, ката- лизаторы Co/Ni, YNi ₂	Очистка	123	2.5	2.4	ВМ, ТПД (H_2 99.9999%)	Десорбция H_2 при 723 К (0.24% H_2 сорбируется обратно)	81

Таблица 1 (продолжение).

Образец	Сорбент и его характеристики	Масса образца, мг	Метод получения сорбента	Метод предварительной обработки сорбента	T, K^a	P, MPa	H_2 , мас. % (сорбция)	Метод измерения ^b (чистота водорода)	Комментарии	Ссылки
<i>Углеродные нанотрубки</i>										
20	ОСНТ	1000	HiPco, Carbon Nano-technologies, Inc.	Термическая обработка	RT	8	0.43	ВМ		82
21	ОСНТ, ориентированные, длинные жгуты	500 – 800	Дуговой	Холодное прессование в таблетку (без связующего)	295	11	4.0 ^d	ВМ	70% H_2 десорбируется при снятии давления; удовлетворяет требованиям для автомобильного транспорта	83
22	ОСНТ	30 – 50	Tubes@Rice	Без обработки Мягкое окислирование в CO_2 и термообработка	RT RT	4.8 4.8	0.4 1.2	Микровесы	Химическое активирование повышает емкость в 3 раза	84
23	ОСНТ, диаметр 1.3 нм				295 77	0.1 0.1	0.94 2.37			
24	УНТ, диаметр 20 – 30 нм	200	Пиролиз ацетилена, катализаторы: AB_5 гидриды AB_2 гидриды	Исходные Очистка Исходные Очистка	298 298 298 298	10 10 10 10	2.4 3.3 2.3 3.1	ВМ		86
25	УНТ с добавками переходных металлов				RT		0.5 – 1.0			
26	K-МСНТ, $S_{уд} = 148 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	10	Каталитическое разложение метана	Химическая и термическая обработка в потоке гелия	293 – 373	0.1	1.8 ^e 12	ТГА, ТПД (H_2 99.999%)		39
	Li-МСНТ, $S_{уд} = 148 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	10	То же	То же	293 – 373	0.1	2.5 ^e 21			
27	МСНТ (ориентированные, конические), диаметр 50 – 100 нм	1	CVD ^f	Без обработки То же Термообработка Термическая и химическая обработка	RT RT RT RT	0.2 1 0.2 1	0 5 – 7 7.8 8.8 – 13.8 ^g	ТПД (H_2 99.999%)		88
28	МСНТ в виде завитков, $S_{уд} = 263 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, внутренний диаметр 5 – 15 нм, внешний диаметр 10 – 30 нм	2	CVD ^f	Без обработки	300	4	0.67			
	Ориентированные МСНТ, $S_{уд} = 877 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, внутренний диаметр 8 нм, внешний диаметр 20 нм	2	CVD ^f	То же	300	4	1.97	ТПД (H_2 99.999%)		89

Таблица 1 (продолжение).

Образец	Сорбент и его характеристики	Масса образца, мг	Метод получения сорбента	Метод предварительной обработки сорбента	T , К ^a	P , МПа	H_2 , мас. % (сорбция)	Метод измерения ^b (чистота водорода)	Комментарии	Ссылки		
Углеродные нанотрубки												
29	МСНТ-образцы с трещинами во внешних стенках,	100	Каталитический синтез	Без обработки	RT	10	1.3	BM (H ₂ 99.999%)	Сорбция водорода в течение 24 ч	90		
				Отжиг	RT	10	4.0					
	МСНТ-образцы без трещин	100	То же	Без обработки	RT	10	0.73					
				Отжиг	RT	10	0.81					
30	Высокоориентированные закрытые МСНТ, диаметр 10–40 нм, $S_{уд} = 60 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	100	Каталитический пиролиз	Нагрев до 373 К, 24 ч	290	10	2.4	BM	Адсорбция H ₂ приводит к образованию в образце микроканалов	91		
	Хаотичные закрытые МСНТ, $S_{уд} = 27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	100	То же		290	10	0.68					
31	МСНТ, открытые	200–500	Темплатный синтез	Термическая и химическая обработка, нагрев в вакууме	77	10	6.46	BM (H ₂ 99.999%)	Сорбция H ₂ в субнанопорах	92		
					RT	10	1.12					
Углеродные и графитовые нановолокна												
32	ГНВ, трубчатая структура	21.4	Каталитическое разложение углеводородов	Химическая обработка для удаления металлических частиц катализатора	RT	12	11.26	BM		33		
	ГНВ, структура «елочкой»	318.8			То же	То же	RT				12	57.85
		291.4			»	»	RT				12	67.55 ^h
		103.7			»	»	RT				12	60.58
	ГНВ, пластинчатая структура	103.2			»	»	RT				12	53.68
		101.4			»	»	RT				12	43.63
33	ГНВ	> 1000	Каталитическое разложение углеводородов	Нагрев в вакууме (423 К, 5 ч)	RT	12	40	BM	Возможны обратимые изменения кристаллической решетки (d растет от 0.340 до 0.347 нм)	93		
34	ГНВ	500–1000	Каталитическое разложение смеси C ₂ H ₄ –CO–H ₂	Нагрев <i>in situ</i> в инертной атмосфере	RT	12	40	BM, ТГА, ТПД, XRD		32		
	ГНВ	500–1000		Без обработки	RT	12	2					
35	ГНВ, $S_{уд} = 25 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	300	Каталитическое разложение этилена	Отжиг в вакууме при 1173 К	77	0.45	0.17	BM		35		
					300	16	0.25					
	ГНВ, $S_{уд} = 23 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	300	То же	То же	77	0.45	–					
					300	16	0.2					

Таблица 1 (продолжение).

Образец	Сорбент и его характеристики	Масса образца, мг	Метод получения сорбента	Метод предварительной обработки сорбента	T , К ^a	P , МПа	H_2 , мас. % (сорбция)	Метод измерения ^b (чистота водорода)	Комментарии	Ссылки
Углеродные и графитовые нановолокна										
36	УНВ, $S_{уд} = 300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	1750	Выпускаются промышленностью	Без активации	300	6	0.1	}	ВМ	94
	УНВ $S_{уд} = 2290 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$		То же	Активация	300	6	0.6			
37	ГНВ		Каталитическое разложение этилена	Нагрев в вакууме при 423 К	290	12	10	}	ВМ, XRD	Приведена $P-C-T$ диаграмма, несколько циклов сорбции – десорбции
				Активация	290	12	15			
38	ГНВ	Пиролиз	Без обработки	Предварительная обработка	RT	12	4.18	}		20
					RT	12	6.54			
39	УНВ, структура «елочка», диаметр 200 – 500 нм	10 – 20	Каталитическое разложение C_2H_4	Без обработки С добавками KNO_3	303 303	0.1 0.1	0.34 4.9	}	ТГА/КМС, XRD (H_2 99.999%)	Добавки KNO_3 увеличивают концентрацию H_2 на < 0.3 мас. %
40	УНВ	300 – 1000	Каталитический пиролиз	Термообработка в Ag	RT	11	3.4	}	ВМ	В качестве эталона использовали $LaNi_5$
				Термообработка в вакууме	RT	11	4.5			
				Промывание деионизированной водой	RT	11	5.7			
41	Активированные УНВ		Промышленные образцы	–	77	2	2.8	}	ВМ	Обратимая физическая сорбция в субнанопорах
42	УНВ, структура «елочка»	500	Каталитическое разложение CH_4 , катализатор Ni – MgO	Термообработка в N_2 при 1473 К	298	12	1.4			
Другие углеродные наноматериалы										
43	ОСНР, «нанорожки» $S_{уд} = 1006 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (чистота по ОСНР 95%)	471.7	Лазерная абляция	Оксидирование при 693 К	77	0.1	0.5	}	Гравиметрия (весы с точностью 0.1 мкг)	100
					77	2 – 3	2.5			
					196	6.5	0.95			
					303	6.5	0.3			
44	Многостенные нанобочонки («nanobarrels»)	471.7	Реакция Al_4C_3 с галогенами (газ)		77	10	6.2	}	(H ₂ 99.999%)	101
					300	10	3.2			
45	C-N-Наноколокольчики (ориентированные), диаметр 15 нм, длина 50 нм		CVD ^f	Обработка N_2 -плазмой + химическая обработка	RT	1	8	}	КМС, ТГА (H_2 99.999%)	Десять циклов
46	Нанографит, $S_{уд} = 10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$		Механосинтез в шаровой мельнице при $P_H, \approx 1$ МПа и 300 К		373	1	7.4			
								ТПД, ЯМР, дифракция нейтронов	Десорбция при повышенной температуре	27 – 31

Таблица 1 (окончание).

Образец	Сорбент и его характеристики	Масса образца, мг	Метод получения сорбента	Метод предварительной обработки сорбента	T , К ^a	P , МПа	H_2 , мас. % (сорбция)	Метод измерения ^b (чистота водорода)	Комментарии	Ссылки
<i>Другие углеродные наноматериалы</i>										
47	Нанографит, $S_{уд} = 780 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	1000	Механосинтез в шаровой мельнице в вакууме	Термообработка	RT	6.0	0.20–0.25	ВМ (H_2 99.99999%)	Пять циклов сорбции – десорбции; образуются поры с $d < 1.0$ нм	102
	Исходный графит, $S_{уд} = 7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	1000	То же	То же	RT	6.0	0.02			
48	Нанографит с добавкой N_2		CVD ^f	Обработка плазмой	RT	7	0.7–0.8	ТГА		64
49	Фуллериты C_{60} , C_{60}/C_{70}			Гидрирование в жидкой фазе	453	2.4–2.8	6	Изменение давления		103
50	Фуллериты C_{60}				723–773	3000–7000	5.0–7.9			19
51	Пленки наноструктурного углерода, $S_{уд} = 665 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	1.25	Метод УЗ-осаждения кластеров	Нагрев в потоке Ar (150°C, 1 ч)	RT	0.1	1.1	ТПД, NEXAFS		104, 105

^a RT — комнатная температура. ^b Принятые сокращения: ВМ — волюмометрический метод, ТПД — температурно-программируемая десорбция, МС — масс-спектрометрия, ЭХМ — электрохимические методы, ТГА — термогравиметрический анализ, XRD — рентгеновская дифракция, КМС — квадрупольная масс-спектрометрия, NEXAFS — тонкая структура вблизи рентгеновского края поглощения.

^c Десорбция H_2 — 4.2 мас. % (3.3 мас. % при RT и 0.9 мас. % при нагреве). ^d Объемная емкость — $68 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. ^e Пересмотренные данные работы⁴⁰, в которой из-за использования влажного водорода для аналогичных образцов были получены завышенные результаты. ^f CVD — Chemical Vapour Deposition, метод химического осаждения паров. ^g Десорбция H_2 при нагревании до 573 К. ^h Десорбция H_2 — 45.09 мас. %.

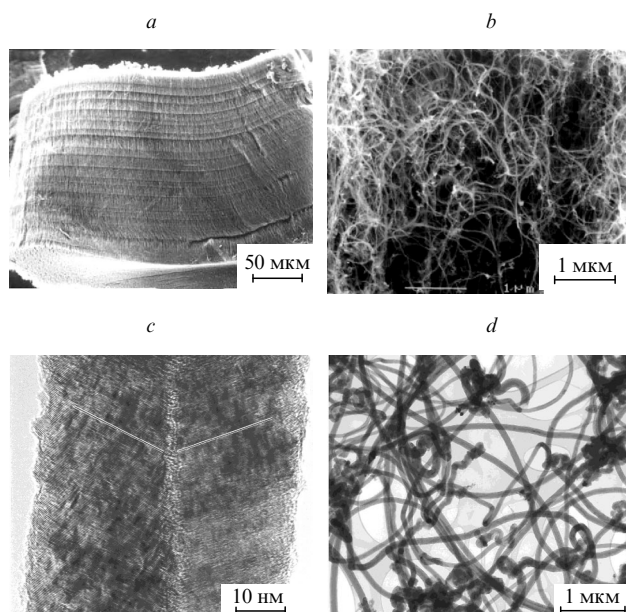


Рис. 1. Микрофотографии некоторых углеродных наноструктур.^{32, 91}

a — плотный блок ориентированных (выпрямленных) углеродных нанотрубок, полученных каталитическим пиролизом ферроцена на кварцевой подложке; *b* — неориентированные углеродные нанотрубки; *c* — ГНВ из графитовых пластинок, ориентированных под углом 45°С (herringbone-type) к оси волокна; *d* — ГНВ, полученные при каталитическом разложении смеси этилен – водород.

— реальную продолжительность достижения равновесного состояния,

— возможное наличие течи в установке (особенно сильно влияющее на точность определения небольших изменений давления).

По оценкам авторов работы³⁸, изучавших сорбцию водорода при 300 К и 10 МПа, снижение температуры на 1° для образца весом 1 г в объеме 1 л приводит к необходимости увеличения давления на 33.3 кПа, что дает прирост «сорбции» на 2.6 вес.%. При заполнении водородом камеры с образцом ими был зарегистрирован скачок температуры, превышающий 25°С, причем для установления равновесного состояния потребовалось примерно 100 мин.

Данные ТГА и ТДС могут оказаться неточными из-за наличия примесей паров воды и других газов в водород (образцы № 26, табл. 1).^{39, 40} Ошибки измерений часто усугубляются недостаточной чистотой сорбентов (в частности, примесями катализаторов).

Как видно из табл. 1, в некоторых экспериментальных работах были достигнуты характеристики сорбции водорода углеродными наноструктурами, удовлетворяющие требованиям DOE (например, при использовании образцов №№ 11, 27, 32–34, 37, табл. 1). Так, сорбция водорода ГНВ, полученными при пиролизе углеводородов на металлических катализаторах (обычно Ni, Fe) при 723–1023 К (образец № 32), при комнатной температуре и давлении 12 МПа достигла на отдельных образцах ~67 мас.%. (!) (сорбционную емкость измеряли на аппарате типа Сиверса).³³ Данные волокна состояли из графитовых пластинок шириной 3–50 нм и длиной 10–100 мкм, ориентированных параллельно (tubular-type), перпендикулярно (platelet-type) и под углом (herringbone-type) к оси волокна при минимальном расстоянии между пластинками 0.335 нм. По мнению авторов,³³ структура этих материалов идеально подходит для хранения водорода. Десорбция происходила в течение 5–10 мин. Позднее в

работе,³² отвечая на критику других исследователей, авторы отметили, что для получения воспроизводимых результатов необходима специальная предварительная термообработка волокон с целью удаления хемосорбированных газов и паров воды. После термообработки образцов *in situ* в инертном газе наблюдался рост сорбционной емкости от 2 до 40 мас.%. (№ 34, табл. 1).³²

Попытки других исследователей^{35, 36, 94, 107} воспроизвести данные результаты даже при соблюдении тех же условий экспериментов окончились неудачей. Тем не менее, возможность достижения повышенной сорбционной емкости на подобных структурах была подтверждена в работах^{20, 24, 95–97} (образцы №№ 37, 38, 40, табл. 1).

Недавно был разработан непрерывный процесс синтеза МСНТ методом CVD в плазме (hot filament plasma-assisted chemical vapour deposition).⁸⁸ Структура полученных этим методом МСНТ (образец № 27, табл. 1) отличается от идеальной и в какой-то степени похожа на структуру графитовых нановолокон, у которых имеются графитовые пластинки с открытыми краями. Данные материалы характеризуются достаточно высокой и воспроизводимой сорбционной емкостью (5–7 мас.%) при комнатной температуре и умеренном давлении (1 МПа). Прогрев образцов до 573 К и удаление частиц катализатора способствует увеличению сорбционной емкости до 13.8%.

Напомним, что для практических целей важна также объемная плотность водорода, которая должна быть не менее 62 кг·м⁻³. По оценкам⁵ объемная плотность водорода в массиве нанотрубок диаметром 2 нм может достигать 54 кг·м⁻³, однако эта оценка основана на предполагаемой плотности исходных нанотрубок ~1000 кг·м⁻³. Плотность обычных угольных адсорбентов действительно равна 500–1000 кг·м⁻³, но плотность реальных УНТ существенно ниже — 100–200 кг·м⁻³, и только пучки из спрессованных нанотрубок имеют плотность ~330 кг·м⁻³, что даже при 10 мас.% водорода соответствует объемной плотности водорода 10–33 кг·м⁻³. Недавно были предложены методы компактирования УНТ, которые позволяют достичь плотности ~800 кг·м⁻³ (см. работу⁵⁶) и даже 1700 кг·м⁻³ (см. работу⁸³). В последнем случае были получены обнадеживающие результаты: при 4 мас.% водорода объемная плотность водорода составляла 68 кг·м⁻³ (образец № 21, табл. 1).

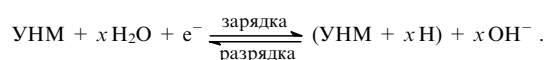
Далеко не все экспериментальные данные выглядят так оптимистично (см., например, данные для образцов №№ 5, 15, 20, 35, 36, табл. 1). По результатам измерений, проведенных в работе³⁸ при давлениях от 3.5 до 11 МПа и температурах от 193 до 773 К для 9 образцов, среди которых были графитовые частицы («чешуйки»), активированный уголь G-60 с удельной поверхностью 700 м²·г⁻¹, угольные нити (выращенные на композите из FeNiCu), графитизированные углеродные волокна, волокна PYROGRAF и МСНТ различного диаметра, величина сорбции водорода при 300 К не превышала 0.1 (при 3.5 МПа) и 0.5 мас.% (при 11 МПа). Все попытки активизировать образцы не дали результата. К аналогичному выводу пришли исследователи, изучавшие сорбцию водорода очищенными образцами ОСНТ (максимальное содержание водорода в сорбенте при 4.5 МПа и 300 К не превышало 0.63 мас.%) и разнообразно обработанными образцами ОСНТ, МСНТ, ГНВ, полученными методом CVD.³⁷

Возможные пути решения проблемы увеличения сорбционной емкости углеродных наноматериалов — в развитии альтернативных подходов. В ряде экспериментальных работ (см., например, обзоры^{108, 109}) показано, что высокая сорбционная емкость может быть достигнута при имплантации в графит атомов или ионов изотопов водорода с энергией порядка 10 кэВ, а также при распылении графита (или

другого углеродного материала) водородной плазмой. В последнем случае на металлических стенках плазматрона осаждаются «а-С:Н»-пленки с высоким содержанием трития ($T/C \approx 0.5-0.7$), что отвечает сорбционной емкости 4.2–5.8 мас. % в пересчете на содержание водорода.

Возможность использования в качестве сорбентов других форм наноструктурированного углерода обсуждается в работе¹¹⁰, авторы которой получили жидкие кристаллы углерода, допированные углеродными нановолокнами. Ими найдено, что в диапазоне давлений 0.3–0.6 МПа (при 77 К) сорбция водорода растет линейно и при 0.6 МПа (максимально достижимое давление в данном эксперименте) достигает 3.5 мас. % (6.5 мас. % при экстраполяции на 2.5 МПа). В работе¹¹¹ предложено использовать новый класс «столбчатых» материалов на основе нанографита и нанотрубок, допированных литием, с увеличенным пространством между нанотрубками или слоями, что, по мнению авторов, должно способствовать увеличению сорбционной емкости. К сожалению, пока эти материалы существуют только теоретически, но авторы предлагают возможные пути их синтеза. По оценкам авторов,¹¹¹ при комнатной температуре и давлении 2–5 МПа сорбционная емкость таких материалов по водороду (в зависимости от конкретной структуры) может достигать 6.0–6.5 мас. % (или $61.7-62.9 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

Значительный интерес представляют исследования электрохимической аккумуляции водорода в углеродных наноматериалах.^{65,72,112-121} Измерения в большинстве случаев проводились при комнатной температуре в системе полужеек с рабочим электродом из металлизированного углеродного наноматериала в 6–7 М КОН (в качестве электролита). В этом случае процесс зарядки/разрядки на рабочем электроде можно представить в виде:



В работе¹¹² изучена серия углеродных образцов, в том числе разнообразные УНТ, ОСНТ и МСНТ. При таком способе аккумуляции емкость по водороду может достигать 2.0 мас. % при 298 К, частично она может быть обусловлена наличием металлических примесей. В работе¹¹⁸ для ОСНТ получено значение емкости разряда $316 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, соответствующее емкости по водороду 1.2 мас. %, причем емкость практически не зависела от числа циклов перезарядки. Обзор наиболее заметных экспериментальных и теоретических работ по электрохимической сорбции водорода углеродными нанотрубками (УНТ) представлен в работе¹¹³. Хорошие результаты были получены для УНВ, декорированных частицами сплава Ni–P.¹¹⁴ Значительная емкость разряда $1625 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, соответствующая емкости по водороду 5.7 мас. %, была достигнута при использовании электродов, приготовленных впрессовыванием в никелевый коллектор смеси УНТ, медного порошка и полимерной связки (политетрафторэтилена, РТФЕ), взятых в весовом отношении 1:5:3.¹¹⁶ Электрохимические способы аккумуляции водорода в системах с углеродными электродами, безусловно, найдут применение,^{65,72} хотя ввиду высокой стоимости УНТ пока более перспективной считается разработка электродов на основе доступных активированных углей.¹¹⁹

Для выяснения механизмов аккумуляции водорода в предлагаемых системах хранения используют различные физические методы, такие как ЯМР (см. работы¹²²⁻¹²⁵), метод рассеяния нейтронов на водороде,^{80,126-135} ЭПР,¹³⁶ метод спектроскопии комбинационного рассеяния.¹³⁷ В частности, было показано, что физическая сорбция молекул водорода пучками ОСНТ при 200 К в основном происходит во внутренних каналах-промежутках,¹²⁸ хотя центры сорбции были обнаружены и на внешней поверхности ОСНТ.¹²⁹

Данные ЯМР ^2H подтверждают наличие центров сорбции как на внешних поверхностях ОСНТ, так и во внутренних каналах (авторы обнаружили диффузию молекул водорода между теми и другими центрами).¹²⁵ Из анализа спектров ЭПР следует, что адсорбция водорода происходит преимущественно на примесях ОСНТ (при адсорбции водорода наблюдалось ослабление сигнала, обусловленного примесями). Данные для МСНТ, синтезированных без металлического катализатора, свидетельствуют о взаимодействии водорода с поверхностью трубок.¹³⁶ Спектры комбинационного рассеяния системы H_2 –МСНТ позволили выявить влияние методов синтеза МСНТ на количество адсорбированного водорода, а также подтвердить, что водород может адсорбироваться не только в молекулярной, но и в диссоциированной форме.¹³⁷

III. Теоретические исследования физической сорбции и хемосорбции

Повышенный интерес к проблеме хранения водорода стимулировал появление большого числа теоретических исследований взаимодействия молекулярного и атомарного водорода с углеродными наноструктурами. Этому интересу, несомненно, способствовали успехи, достигнутые при изучении сферических углеродных кластеров и наноразмерных трубок;^{12,15,16} относительная простота сорбируемых частиц; наличие эффективных программ и методов расчета (достоинства и недостатки различных методов расчета проанализированы в работах^{138,139}). Наиболее важные для последующего рассмотрения результаты, полученные в рамках различных моделей, приведены в табл. 2. Дополнительные сведения можно найти в работах^{4,14,56,57,61} и обзорных статьях^{138,152}.

Теоретические исследования условно можно разделить на две основные группы. В первой анализируются идеализированные модели физической сорбции молекулярного водорода, во второй — механизмы хемосорбции молекулярного и атомарного водорода.

1. Физическая сорбция молекулярного водорода углеродными наноматериалами

При моделировании физической сорбции водорода углеродными наноструктурами^{57,94,140,142,144,153-155} использовали метод Монте-Карло, классические алгоритмы молекулярной механики и известные наборы эмпирических потенциалов. В некоторых работах учитывали также квантовые эффекты.^{139,141,144,155} Практически все результаты расчетов сорбционной емкости изолированных бездефектных одностенных нанотрубок с цилиндрическими порами и графитовых нановолокон с щелевыми порами согласуются с экспериментальными данными, полученными при 77 К, но не подтверждают возможность экспериментального обнаружения высокой сорбционной емкости при температуре 300 К (табл. 2).

На рис. 2 схематически представлены возможные области адсорбции молекул водорода пучком ОСНТ.^{155,156} Расчеты сорбции молекул водорода с использованием метода функционала плотности показали, что молекулы водорода могут сорбироваться внутри нанотрубок, на их внешних стенках и в каналах между нанотрубками.¹⁵⁷ Адсорбция в каналах и канавках является более предпочтительной, чем на индивидуальных нанотрубках.¹⁵⁶ Учет кривизны поверхности ОСНТ, особенно важный для нанотрубок с малыми диаметрами, показал,¹⁵⁸ что адсорбция с внутренней стороны трубок энергетически менее выгодна, чем с внешней. Мала вероятность адсорбции водорода и в чрез-

Таблица 2. Некоторые теоретические оценки сорбции водорода углеродными наноматериалами.

Обра- зец	Сорбент	Основные характе- ристики сорбента ^a	T, K	P, МПа	H ₂ , мас. %	H ₂ , кг · м ⁻³	Методы расчета ^b (комментарии)	Ссылки
<i>Физическая адсорбция</i>								
1	Нанотрубки	$d = 2$ нм			5.1		Простые «геометрические» оценки	4
2	Нанотрубки	d , нм					GCMC, потенциал Леннарда – Джонса	94
		0.7	300	10	0.8	10		
		0.7	300	30	0.5	14		
		1.0	300	10	0.6	9		
		1.0	300	30	1.1	15		
	Щелевидные поры	h , нм						
		0.7	300	6	0.7			
		0.7	300	10	1.1			
		1.0	300	30	1.8			
		1.0	300	30	2.5			
3	Нанотрубки (открытые), в плотноупакованной конфигурации ПТС ^c	$d = 1.33$ нм, $l \approx 0.6$ нм	298	1	0.15	1.45	То же	140
			298	10	1.0	10.4		
			298	20	1.6	16.5		
4	ОСНТ изолированные	d , нм					GCMC, потенциалы Сильвера – Голдмана для взаимодействий Н – Н и Кроуэла – Брауна для взаимодействий Н – С	141
		2.4	77	10	15.5	–		
		2.4	77	4	11	–		
		1.2	77	10	15	40		
		1.2	77	4	10	35		
	массивы	2.4	77	10	4.5	8		
		2.4	77	4	3.6	4		
		2.4	298	10	0.85	6		
		2.4	298	4	0.4	3		
		1.2	298	10	0.4			
		1.2	298	4	0.2			
	Щелевидные поры	h , нм						
		0.6	98	10	0.2			
		0.9	298	10	0.45			
		1.2	298	10	0.40			
		2.0	298	10	0.36			
5	ОСНТ изолированные	d , нм					DFT (приведены данные по общей сорбции H ₂ внутри и снаружи нанотрубок)	142
		1.225	77	4	8.1			
		2.04	77	4	9.5			
		2.719	77	4	9.6			
		смесь	300	16	< 1			
	массивы	1.225	77	4.2	4.2			
		2.04	77	3.8	6.3			
		2.719	77	4	7.1			
		смесь	300	16	< 1			
6	ОСНТ (изолированные)	$d = 0.4$ нм	290	10	0.42		DFT	139
7	ОСНТ изолированные (10.10)	$S_{уд}$, м ² · г ⁻¹					GCMC, потенциалы Сильвера – Голдмана для взаимодействий Н – Н и Леннарда – Джонса для взаимодействий С – Н ₂ (вычислены $S_{уд}$)	115
		2676	77	10	9.6			
		2676	300	10	1.3			
	пучки из 3 парал- лельных трубок	2070	77	10	7.0			
		2070	300	10	1			
	пучки из 19 парал- лельных трубок	1333	77	10	4.3			
		1333	300	10	0.6			
8	Бездефектные ОСНТ (15,0) ОСНТ		77	20	6.8	60	GCMC, MD (дана оценка влияния химической модификации поверхности)	143
			77	40	7.1	62		
			293	20	2	15		
			293	40	3.1	25		
	(15,0) ОСНТ, содер- жащие 10% С – Н- групп на поверхности		77	20	6.5	57		
			77	40	6.9	60		
			293	20	1.9	14		
			293	40	3	24		

Таблица 2 (окончание).

Образец	Сорбент	Основные характеристики сорбента ^a	<i>T</i> , К	<i>P</i> , МПа	H ₂ , мас. %	H ₂ , кг·м ⁻³	Методы расчета ^b (комментарии)	Ссылки
<i>Физическая адсорбция</i>								
8	Бездефектные ОСНТ (6,6) ОСНТ		77	20	6.0	55	GCMC, MD (дана оценка влияния химической модификации поверхности)	143
			77	40	6.5	57		
			293	20	1.8	15		
			293	40	2.6	22		
	(6,6) ОСНТ после 40%-ного оксидирования поверхности		77	20	8.0	60		
			77	40	8.6	65		
			293	20	2.0	15	DFT	135
			293	40	3.4	23		
9	ОСНТ в плотноупакованной конфигурации ПТС ^c	<i>d</i> = 1.35 нм, <i>l</i> ≈ 0.21 нм	77	1	0.54			
			300	53	0.54			
10	ОСНТ в плотноупакованной конфигурации ПКС ^d	<i>d</i> = 2.2 нм, <i>l</i> ≈ 1.1 нм	77	10	11.24	60	GCMC, потенциалы Леннарда – Джонса	144
11	ОСНТ (открытые), массив в конфигурации ПТС ^c	<i>d</i> = 0.6 нм, <i>l</i> ≈ 3 нм	77	7	33		То же	145
		<i>d</i> = 6 нм, <i>l</i> ≈ 1 нм	298	10	4.7			
	Щелевидные поры	<i>h</i> = 0.6 нм	77	7	4.2–15.3			
			298	7	0.5–1.9			
12	ОСНТ (пучки) допированные щелочными металлами без щелочных металлов		298	12	2		GCMC, потенциалы Сильвера – Голдмана для взаимодействий Н – Н и Леннарда – Джонса для взаимодействий С – Н ₂	57
			298	12	1.4			
<i>Хемосорбция</i>								
13	(5,5), (9,0) и (10,0) УНТ (закрытая)				8		DFT/ММ (в стабильной конфигурации 50% Н — внутри, 50% Н — снаружи)	146
14	Изолированные (10,10) ОСНТ МСНТ				14	160	DFT с учетом периодичности граничных условий	147
					7.7			
15	(5,5) ОСНТ (капсула)				3.5	142	MD, потенциалы Терсоф – Бреннера и Леннарда – Джонса; выборочно <i>ab initio</i> (атомарный Н (16–25 эВ) внутри ОСНТ)	148 – 150
	(9,0) ОСНТ (капсула)				5.0	172		
	(10,10) ОСНТ (капсула)				9.1	177		
16	Углеродные наноструктуры				7.7		DFT (максимально возможная величина для хемосорбции, вклад физической сорбции незначителен)	151

^a Принятые обозначения: *d* — диаметр нанотрубки, *h* — размер поры, *l* — минимальное расстояние между стенками трубок. ^b Принятые сокращения: GCMC — канонический метод Монте-Карло, DFT — метод функционала плотности, MD — метод молекулярной динамики, ММ — метод молекулярной механики. ^c ПТС — пучки с «треугольным» сечением. ^d ПКС — пучки с «квадратным» сечением.

мерно узких каналах между нанотрубками (образец № 9, табл. 2).¹³⁵

Оптимизируя размер нанотрубок и их расположение в пучках, можно добиться увеличения сорбционной емкости.^{140, 144, 145} Две типичные конфигурации расположения УНТ в пучке приведены на рис. 3¹⁴² (образцы № 3, 9, 10, 11, табл. 2). При соблюдении определенных условий «треугольная» в сечении конфигурация расположения УНТ, по-видимому, может обеспечить довольно высокий уровень сорбции даже при комнатной температуре (образец № 11, табл. 2).¹⁴⁵ Изменение параметров решетки, образованной пучками параллельных однослойных и многослойных нанотрубок, в

результате сорбции водорода проанализировано в работах^{159–161}. Показано, что сорбционная емкость пучков ОСНТ, допированных щелочными металлами, при 298 К и 12 МПа может возрасти на 40% (образец № 12, табл. 2).⁵⁷

Несомненный интерес представляют результаты моделирования сорбции молекул водорода внутри ОСНТ в широком интервале температур (20–300 К) и давлений (до 20 МПа), полученные в работе¹³⁹. Анализ данных, полученных методом функционала плотности, показал, что под влиянием внешнего давления возможна последовательность фазовых переходов первого рода, приводящая к скачкообразному изменению плотности адсорбированного водорода. По

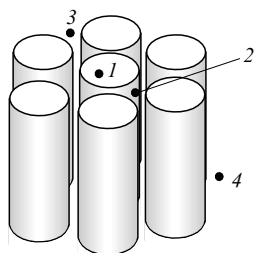


Рис. 2. Сорбция водорода пучком ОСНТ.^{155, 156}

1 — внутри нанотрубки, 2 — в каналах между трубками, 3 — в «канавке», 4 — на внешней поверхности пучка.

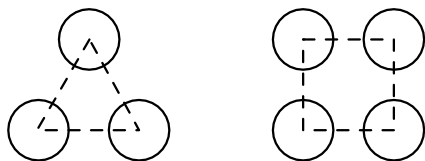


Рис. 3. «Треугольное» и «квадратное» сечения пучков УНТ.¹⁴²

оценкам¹³⁹ количество поглощенного водорода при 290 К и 10 МПа не превышает 0.42 мас. % (образец № 6, табл. 2). Моделирование взаимодействий в системе H_2 –ОСНТ методами молекулярной динамики и функционала плотности подтвердило возможность конденсации молекул водорода внутри ОСНТ. При низких температурах возможно образование квазиодномерных кристаллических решеток, при более высоких — одномерных ассоциатов разной плотности.¹⁶²

В одной из недавних работ¹⁴³ было изучено влияние химической модификации поверхности ОСНТ на физическую сорбцию водорода (образец № 8, табл. 2). Используя комбинацию методов Монте-Карло и молекулярной динамики, авторы показали, что окислирование, открывающее отверстия в стенках нанотрубок, увеличивает сорбционную емкость нанотрубок, тогда как наличие С–Н-групп на их поверхности приводит к ее уменьшению.

Проведенные исследования подтверждают, что физическая адсорбция не может быть причиной высоких экспериментальных значений сорбционной емкости при повышенных температурах.

2. Взаимодействие атомарного водорода с углеродными наноструктурами

Известные экспериментальные факты позволяют предположить, что взаимодействие водорода с графитом и родственными углеродными наноструктурами в целом является более сложным процессом, чем простая физическая адсорбция молекулярного водорода. Достаточно отметить замедленный характер сорбции, стадийность десорбции с ростом температуры, а также очевидное влияние катализаторов (например, Fe, Co, Ni), дефектов структуры сорбента и других факторов, способствующих диссоциации молекул водорода, на данный процесс.^{163, 164}

Использование неэмпирических методов (*ab initio*) для исследования хемосорбции сопряжено с определенными трудностями, так как для корректного представления углеродных наноструктур (например, ОСНТ) требуется модель, включающая около 200 атомов.¹³⁸ Существуют два основных пути их преодоления. Первый основан на периодичности строения ОСНТ, что позволяет распространить методы *ab initio* и функционала плотности (DFT), пригодные для расчета компактных структур, на протяженные структуры.^{147, 165}

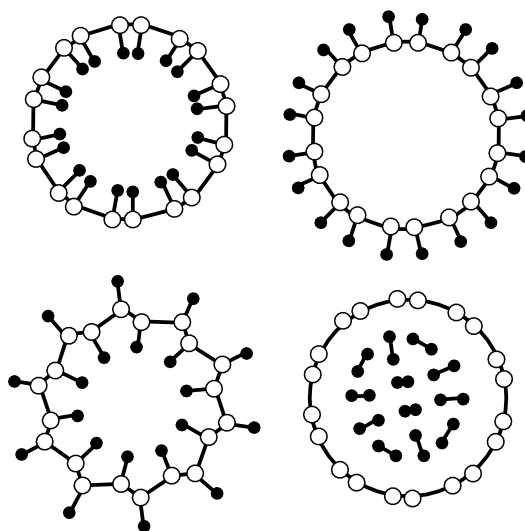


Рис. 4. Центры хемосорбции водорода в ОСНТ (модельное представление, см. текст).¹⁴⁷

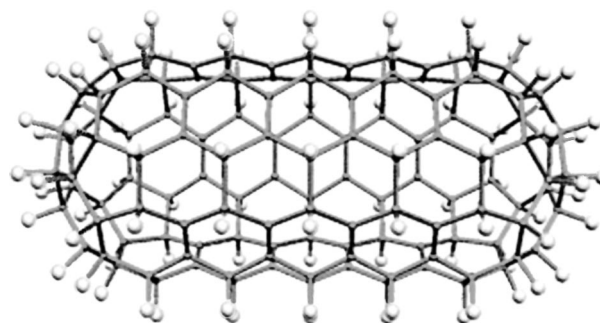


Рис. 5. Модель 50%-ного (карбогидридного) заполнения поверхности (5,5) ОСНТ водородом (стабильная структура).^{146, 166}

Второй использует «двухуровневый» подход, при котором относительно малая, но наиболее важная (активная) часть системы рассматривается на высоком квантово-механическом уровне, а остальная — на более низком уровне (например, с использованием методов молекулярной механики). Так, в работах^{146, 166} исследуемая методом DFT активная часть закрытой ОСНТ включала всего 24 углеродных атома (образец № 13, табл. 2).

Уже первые расчеты методом DFT¹⁴⁷ показали, что сорбция атомов водорода происходит как внутри, так и снаружи ОСНТ (рис. 4). После сорбции внутри ОСНТ водород может объединяться в молекулы. Сорбционная емкость линейно увеличивается с ростом диаметра нанотрубок. Гравиметрическая емкость системы H_2 –(10,10) ОСНТ[†] достигает 14 мас. %, объемная — $160 \text{ кг } H_2 \cdot \text{м}^{-3}$. Сорбционная емкость системы H_2 –МСНТ близка к максимальной теоретической — 7.7 мас. % (образец № 14, табл. 2).

В работах^{146, 166} методом DFT рассчитаны энергии связи атома Н на внешней поверхности трех типов ОСНТ — (9,0), (5,5) (рис. 5) и (10,0) — при 50%- и 100%-ном заполнении водородом. Оказалось, что энергии связи водорода для всех

[†] В скобках приведены так называемые индексы хиральности (n, m), определяющие угол ориентации осей графитового слоя, из которого «свернута» нанотрубка, относительно осей трубки (подробности см., например, в обзорах^{12, 15, 16}).

трех типов ОСНТ близки. Для (10,0) ОСНТ рассмотрен также вариант, когда 50% атомов Н связаны с внутренней поверхностью, а 50% — с внешней. Последний вариант заполнения поверхности оказался наиболее оптимальным: заполнение только внешней поверхности энергетически невыгодно. Вопрос о том, насколько предлагаемая модель реализуется на практике, остается открытым, поскольку неизвестны способы внедрения и извлечения водорода. По мнению авторов,^{146, 166} эти вопросы можно решить, если использовать соответствующие катализаторы, инициирующие разрыв связей Н—Н и С—Н.

Результаты расчета, выполненного в работе¹⁶⁷, также указывают на необходимость предварительного инициирования системы нанотрубка—Н₂ с помощью катализатора или электрохимических методов. Расчеты методом DFT показали,¹⁶⁷ что хемосорбция водорода зависит от радиуса и хиральности нанотрубок. Критическим для стабильности нанотрубок с водородом, адсорбированным на внешней поверхности нанотрубок, является радиус 0.625 нм (приблизительно такой радиус имеют нанотрубки (8,8)). Экспериментальные данные по фотоэмиссии водорода¹⁶⁸ из ОСНТ, обработанных атомарным водородом, подтверждают, что критический радиус кривизны поверхности для осуществления хемосорбции равен ~0.6 нм.

Расчеты методом функционала плотности показали, что механическая деформация нанотрубок существенно влияет на энергию их взаимодействия с атомами водорода. Увеличение эллиптичности (или уменьшение кривизны) нанотрубки снижает энергию связи до значений, характерных для сорбции на графеновой плоскости.^{163, 169} На определенные аналогии между адсорбцией водорода на внешней поверхности УНТ и на базовой плоскости графита указывают результаты неэмпирических расчетов¹⁶³ (подробнее эти результаты будут рассмотрены в следующем разделе).

Неэмпирический анализ¹⁷⁰ показывает, что механизм диссоциативной хемосорбции молекул водорода на поверхности отдельной нанотрубки в газовой фазе маловероятен, но в твердой фазе, состоящей из пучков нанотрубок, в условиях высокого давления возможно одновременное образование двух С—Н-связей на двух соседних нанотрубках. При сбросе давления происходит десорбция водорода (процесс обратим). При изучении сорбции водорода массивами УНТ экспериментально было показано,^{19, 78} что для полной десорбции водорода необходима температура 573 К.

Авторы цикла работ^{148–150, 171–173} предложили модель взаимодействия низкоэнергетических (0.5–30 эВ) атомов водорода с ОСНТ, основанную на применении методов молекулярной динамики и, частично, расчетов *ab initio*. Обнаружено, что диапазон энергий 1–3 эВ является оптимальным для адсорбции водорода на стенке ОСНТ, атомы с энергией в интервале 4–14 эВ отражаются от стенки, а атомы с энергией 16–25 эВ с большой вероятностью проникают через боковые стенки закрытых одностенных нанотрубок и аккумулируются в этих «капсулах» в молекулярном виде (рис. 6). Благодаря высокой механической прочности нанотрубок молекулы водорода могут концентрироваться в них до плотности, намного превышающей плотность при капиллярной конденсации (образец № 15, табл. 2). По оценкам¹⁷³ давление молекул водорода в ОСНТ может достигать 60 ГПа! Анализ фазовых переходов такого водородного конденсата в объеме индивидуальной ОСНТ показал, что в зависимости от плотности и давления возможно образование различных кристаллических решеток из молекул водорода.¹⁷² При давлении водорода 37.4 ГПа внутри (5,5) ОСНТ можно достичь требуемой для мобильных транспортных систем объемной сорбционной емкости 0.63 г·см⁻³. Способы практического достижения столь высоких уровней сорбции водорода пучками закрытых

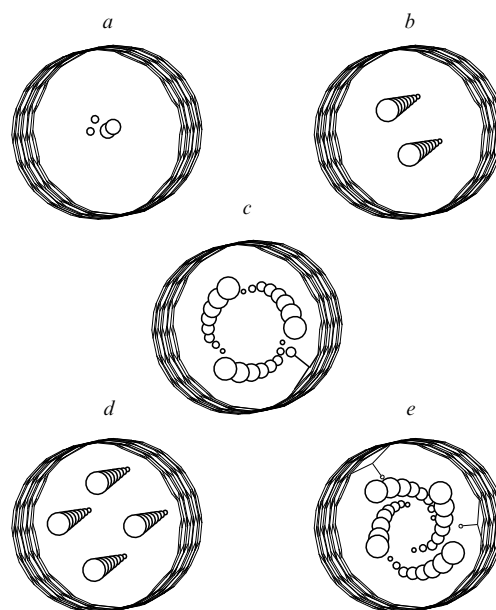


Рис. 6. Расположение молекул Н₂ в (5,5) ОСНТ при различных объемных плотностях водорода.¹⁴⁸ Объемная плотность водорода, кг·м⁻³: а — 20, b — 51, c — 90, d — 125, e — 142.

ОСНТ и решение проблемы извлечения водорода через стенки нанотрубок предложены в работах^{150, 174}.

Первые результаты полумэмпирического изучения хемосорбции атомов водорода на графитовой плоскости со структурными дефектами приведены в недавно опубликованной работе¹⁷⁵. Авторы использовали модифицированную (не «самосогласованную») модель «сильной связи», которая, по их мнению, с одной стороны, достаточно точно описывает химическую связь атомов Н с атомами С в реальных сложных системах, а с другой, — проста для компьютерных расчетов.

В целом, как справедливо отмечают авторы работ^{138, 176}, с помощью моделирования процесса адсорбции водорода на углеродных наноматериалах к настоящему времени удалось объяснить только первые элементарные стадии этого процесса. Поэтому выход за рамки идеализированных моделей представляет несомненный интерес, но его непосредственное практическое осуществление сопряжено с необходимостью проведения весьма громоздких вычислений. Актуальными для решения проблемы хранения водорода являются поиски условий, обеспечивающих оптимальное сочетание термодинамических и кинетических параметров физической сорбции и хемосорбции.^{57, 59}

IV. Термодинамический анализ экспериментальных данных

1. О методе анализа

Подобие основных элементов химической структуры графита и рассматриваемых углеродных наноматериалов позволяет предположить, что их взаимодействие с водородом должно подчиняться некоторым общим закономерностям. Для выявления этих закономерностей, а также факторов, определяющих различия сорбционной емкости, мы применяли методы термодинамики обратимых процессов и формальной кинетики (линейное приближение термодинамики

необратимых процессов). Ранее такие методы анализа были использованы нами при рассмотрении ряда близких проблем.^{63, 177–180} Разработанная нами методология включает новую (упрощенную) методику⁶³ оценки коэффициента диффузии из соответствующих характеристик термодесорбционного пика и характеристического размера диффузионного пути. При интерпретации полученных термодинамических и кинетических (диффузионных) характеристик учитывались результаты теоретического анализа хемосорбции атомарного водорода графитом и углеродными наноструктурами.¹⁶³

2. Растворимость, сорбция и диффузия дейтерия в изотропном и пиролизическом графитах

Искусственные графиты не являются монокристаллическими материалами. Они состоят из мелких поликристаллических гранул. Модель сферической гранулы изотропного графита, использованного в работе¹⁸¹, изображена на рис. 7. Такая гранула размером ~ 2 мкм ($r_{\text{гр}}$) содержит зерна-кристаллиты размером от 0.03 до 0.2 мкм ($r_{\text{зк}}$).¹⁸²

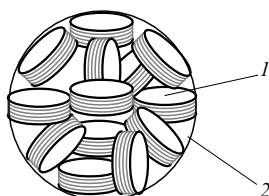


Рис. 7. Модель сферической гранулы изотропного графита,¹⁸² состоящей из отдельных зерен-кристаллитов.
1 — зерно-кристаллит, 2 — гранула изотропного графита.

Равновесная растворимость газообразного молекулярного дейтерия в высокоплотном ($\rho = 1.90 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) изотропном графите ISO-880U (пластины толщиной $l = 1$ мм) при давлениях 2.6–12.7 кПа и температурах 1123–1323 К описывается выражением (изотерма абсорбции Сиверта)

$$x = \frac{D}{C} = 2.0 \cdot 10^{-7} \left(\frac{P_{D_2}}{P_{D_2}^0} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (1)$$

где $\Delta H = -19 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ — стандартная энтальпия растворения 0.5 моля газообразного дейтерия в графите (усредненное значение для рассматриваемого интервала температур); P_{D_2} и $P_{D_2}^0$ — равновесное и стандартное давления газообразного молекулярного дейтерия при рассматриваемой температуре (в Па); $P_{D_2}^0 = 1$ Па.

Используя результаты работ^{177, 179, 180}, можно показать, что выражение (1) отвечает приближениям идеальной газовой фазы (водорода, дейтерия) и идеального твердого раствора, для которого в качестве стандартного можно выбрать состояние «бесконечно» разбавленного раствора ($x^\circ \rightarrow 0$). Правомочность применения такого приближения в отношении газовой фазы (для рассматриваемых температур и давлений) можно подтвердить при помощи полуэмпирических уравнений состояния водорода.^{1, 183} Условия применимости принятого приближения для твердой фазы (графита и углеродных наноматериалов), а также влияние на эффективную растворимость газов внутренних напряжений и локальных деформаций,^{154, 184–187} возникающих при их растворении в твердой неоднородной (дефектной) фазе, будут рассмотрены в следующих разделах при анализе экспериментальных данных.

Рассмотрим процесс десорбции дейтерия из образцов изотропного графита толщиной 1 мм. На кривых темпера-

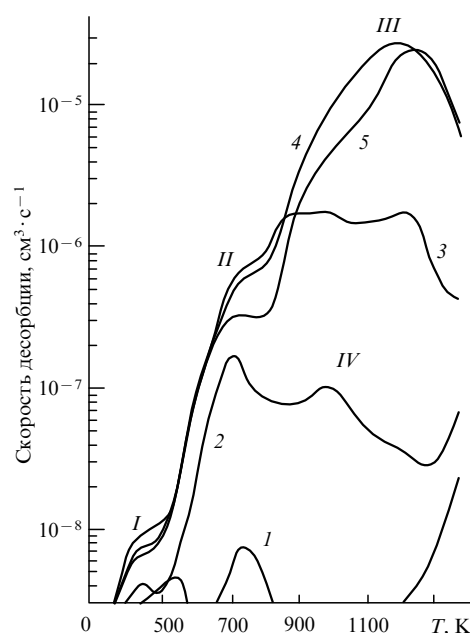


Рис. 8. Кривые температурно-программируемой десорбции дейтерия из изотропного графита, наводороженного при разных температурах (кривые 1–5) (60 кПа, 5 ч).¹⁸¹
Температура наводороживания, К: 473 (1), 673 (2), 773 (3), 973 (4) и 1173 (5) (описание ТПД-пиков I–IV см. в тексте).

турно-программируемой десорбции дейтерия (скорость нагрева $v = 0.17 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$) из образцов изотропного графита, подвергшихся воздействию дейтерия в течение 5 ч при $P_{D_2} = 60$ кПа и $T = 1173$ (образцы А) или 973 К (образцы В), авторы работ^{63, 181} выделили три пика[‡] (рис. 8): при $T_I \approx 445$, $T_{II} \approx 727$ и $T_{III} \approx 1239$ К (в случае образцов А) и при $T_I \approx 445$, $T_{II} \approx 760$ и $T_{III} \approx 1193$ К (в случае образцов В).

Авторы работ^{63, 181} полагали, что пик I связан с адсорбцией молекул дейтерия на поверхности гранул графита, пик II — с адсорбцией молекул дейтерия на поверхности зерен-кристаллитов, а пик III — с абсорбцией (растворением) атомов дейтерия в зернах-кристаллитах. При этом они основывались на данных ТПД,¹⁸¹ полученных для дейтерированного при 973 К изотропного графита. Согласно этим данным количество дейтерия (x), выделившегося на стадиях I и II, пропорционально P_{D_2} , а на стадии III — $(P_{D_2})^{1/2}$.

Количество дейтерия, выделившегося из дейтерированных при 973 К и 60 кПа образцов в области T_{III} , имело тот же порядок величины, что и равновесная растворимость ($x_{III} \approx 0.6 x$); количество дейтерия, выделившегося в областях T_{II} и T_I , оказалось меньше на два и четыре порядка соответственно. Равновесная объемная растворимость дейтерия в графите достигалась только для образцов, дейтерированных при 1173 К и 60 кПа (рис. 8).¹⁸¹ $x_{III} \approx x$, $x_{IV} \approx 1.1 \cdot 10^{-1} x$, $x_{II} \approx 1.5 \cdot 10^{-2} x$, $x_I \approx 3 \cdot 10^{-4} x$.

На основании данных¹⁸¹ о сдвиге максимума пика II (T_{II}) от 760 (в образце толщиной 1 мм) к 710 К (в более тонком образце толщиной $l = 0.45$ мм), о ступенчатом отжиге образцов при температурах 573–1173 К и о линейной зависимости x_{II} от P_{D_2} , авторы работы¹⁸¹ предположили, что пик II обусловлен одномерной диффузией молекул дейтерия из

[‡] Однако можно выделить еще один пик IV ($T_{IV} \approx 973$ К), который особенно наглядно проявляется в случае образцов, дейтерированных при 673 и 1173 К (рис. 8). Следует также отметить, что в образцах, дейтерированных при 673 К, в области T_I проявляются два пика.

поверхностных адсорбционных нанослоев зерен-кристаллитов (по нанослоям) к внешней свободной поверхности образца.

Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением Аррениуса¹⁸¹

$$D_{II} = (D_0)_{II} \exp\left(-\frac{Q_{II}}{RT}\right)$$

с предэкспоненциальным множителем $(D_0)_{II} = 1800 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и энергией активации $Q_{II} = 120 \pm 5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Учитывая отсутствие сдвига пика *III* (в отличие от пика *II*) при уменьшении толщины графитных образцов, ступенчатый характер отжига образцов, зависимость x_{III} от $(P_{D_2})^{1/2}$ (см. работу¹⁸¹), а также данные¹⁸⁸ о характеристиках объемной диффузии водорода в графите и данные^{108, 181, 182, 189} о размерах поликристаллических гранул ($r_{зг}$) и размерах зерен-кристаллитов ($r_{зк}$) в этих гранулах, можно предположить, что пик *III* обусловлен объемной диффузией (между графеновыми слоями) атомов дейтерия, растворенных в графитных микрозернах-кристаллитах, к ближайшим границам этих зерен. Температурную зависимость скорректированного (по отношению к значению, полученному в работе¹⁸¹) коэффициента диффузии D_{III}^* (см. работу¹⁸⁸) атомов дейтерия в зернах-кристаллитах в изотропном графите можно представить в виде

$$D_{III}^* = (D_0^*)_{III} \exp\left(-\frac{Q_{III}}{RT}\right),$$

где $(D_0^*)_{III} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $Q_{III} = 250 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Следует подчеркнуть, что в работе¹⁸⁸ (в отличие от работы¹⁸¹) коэффициент диффузии определяли из экспериментальных данных о характеристическом размере диффузионного пути. Поэтому данные¹⁸⁸ можно обоснованно использовать для коррекции предэкспоненциального множителя $(D_0)_{III} = 1.7 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, приведенного в работе¹⁸¹. Последний отвечает среднему радиусу поликристаллической гранулы, а не радиусу зерен-кристаллитов. Для получения скорректированной величины $(D_0^*)_{III}$ можно воспользоваться формулой $(D_0^*)_{III} = (D_0)_{III} (r_{зк}/r_{зг})^{1/2}$.

Характеристический размер диффузионного пути молекул дейтерия (L_{II}), отвечающий пику *II*, можно оценить при помощи выражения

$$L_{II} \approx (D_{II} t)^{1/2} \approx \left(\frac{D_{II} \Delta T_{II}}{v}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

где $D_{II} = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (для $T_{II} = 727 \text{ К}$); $t = \Delta T_{II}/v$ — время диффузии ($\Delta T_{II} \approx 182 \text{ К}$ — ширина пика *II* на половине высоты (рис. 8); $v = 0.17 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹⁸¹)).

Подставляя эти значения D_{II} и ΔT_{II} в выражение (2), получаем величину L_{II} , которая согласуется с толщиной образцов (l),⁸ приведенной в работе¹⁸¹. В данном случае можно говорить об экспериментальном определении характеристического размера диффузионного пути (L) из данных о зависимости T_{II} от l .¹⁸¹

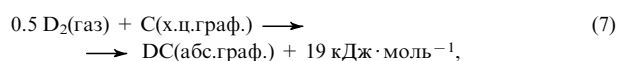
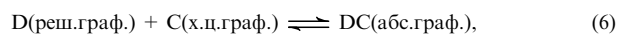
Эффективный размер зерен-кристаллитов в поликристаллических гранулах, отвечающий характеристическому размеру диффузионного пути атомов дейтерия из зерна-кристаллита к его поверхности (пик *III*), можно оценить при помощи выражения

$$L_{III} \approx r_{зк} \approx \left(\frac{D_{III}^* \Delta T_{III}}{v}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

§Близкое значение $L_{II} \approx l$ получается также при преобразовании диффузионной задачи к изотермическому случаю (при использовании величины Q_{II} из работы¹⁸¹).^{190, 191}

где $D_{III}^* \approx 1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (для $T_{III} = 1239 \text{ К}$), $\Delta T_{III} \approx 210 \text{ К}$ — ширина пика *III* на половине высоты. Полученное значение $r_{зк} \approx 0.1 \text{ мкм}$ согласуется с данными работ^{108, 182} о размере зерен-кристаллитов. Структурные характеристики $r_{зк} \approx 0.1 \text{ мкм}$ и $r_{зг} \approx 2 \text{ мкм}$ (данные¹⁸⁹) использованы ниже при анализе и интерпретации данных работы¹⁸¹.

Термодинамические данные (для $T \approx 1200 \text{ К}$), результаты исследований¹⁸¹ равновесной растворимости дейтерия в графите ($x \approx x_{III} \sim (P_{D_2})^{1/2}$, ΔH) и диффузионные характеристики, отвечающие пику *III* (Q_{III} , $(D_0^*)_{III}$, L_{III}), позволяют представить процесс растворения молекулярного газообразного дейтерия в графитных зернах-кристаллитах следующей схемой (диссоциативная хемосорбция):^{63, 181}



где D — атомарный дейтерий на поверхности зерен-кристаллитов; $\text{D}(\text{реш.граф.})$ — атомы дейтерия в решетке графита (вне центров хемосорбции); $\text{C}(\text{х.ц.граф.})$ — внутренние углеродные «центры» хемосорбции атомов дейтерия в графите, отвечающие потенциальным «DC» хемосорбционным комплексам; $\text{DC}(\text{абс.граф.})$ — абсорбированные в решетке графита атомы дейтерия. Суммарный процесс (7) характеризуется изменением энтальпии $\Delta H_{(7)III} = \Delta H \approx -19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Закон действующих масс для реакции (7)

$$K_{III} = \frac{x_{III}/(x_{III})_{\max}}{(P_{D_2}/P_{D_2}^0)^{1/2}[1 - x_{III}/(x_{III})_{\max}]} \quad (8)$$

трансформируется в изотерму абсорбции Сиверта–Лэнгмюра:^{177, 179}

$$\frac{x_{III}}{(x_{III})_{\max}} = \frac{K_{III}(P_{D_2}/P_{D_2}^0)^{1/2}}{1 + K_{III}(P_{D_2}/P_{D_2}^0)^{1/2}}, \quad (9)$$

где константа равновесия (K_{III}) для реакции (7) описывается уравнением

$$K_{III} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (10)$$

Здесь $(x_{III})_{\max}$ — максимально возможное значение D/C (или доля внутренних хемосорбционных центров), $\Delta H = \Delta H_{(7)III} \approx -19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S = \Delta S_{(7)III}$ — стандартное изменение энтропии для реакции (7). При $x_{III} \ll (x_{III})_{\max}$ выражения (8)–(10) трансформируются в выражение (1) для изотермы Сиверта.

Как следует из уравнений (1), (8)–(10), $(x_{III})_{\max} \cdot \exp(\Delta S/R) \approx 2 \cdot 10^{-7}$. Для предельных (карбогидридных) значений концентраций $(x_{III})_{\max} = 0.5$ (или 1.0)¹⁴⁶ $\Delta S/R \approx -14.7$ (или -15.4), откуда $\Delta S = \Delta S_{(7)III} \approx -122$ (или -128) $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ (последнее значение близко к известным значениям ΔS для химических реакций типа (7), см. справочные издания^{192–194}). В рамках такого приближения стандартные величины энтальпии ($\Delta H_{(7)III}$) и энтропии ($\Delta S_{(7)III}$) абсорбции для реакции (7) не зависят от концентрации абсорбированного дейтерия. Отметим, что в этом случае в качестве стандартного состояния для твердой фазы можно выбрать состояние концентрированного раствора ($x^\circ/x_{\max} = 0.5$), при этом величины $\Delta H_{(7)III}$ и $\Delta S_{(7)III}$ в выражении (10) не изменяются.^{177, 179}

Из уравнений (4)–(7) можно определить величину $\Delta H_{(6)III} \approx -243 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, если принять, что растворение

атомов дейтерия в решетке графита в отсутствие активных центров хемосорбции на стадии (5) ($\Delta H_{(5)III} \approx 0$) не изменяет энтальпию системы.

Перечислим факторы, существенные для понимания механизма растворения дейтерия в зернах-кристаллитах.

— Полученное значение $\Delta H_{(6)III}$ близко по абсолютной величине и противоположно по знаку к энергии активации объемной диффузии атомов дейтерия в зернах-кристаллитах графита ($Q_{III} = 250$ кДж·моль⁻¹) (см. работы^{181, 188}).

— Значение $\Delta H_{(6)III}$ близко к энергиям взаимодействия атомов водорода с внешней поверхностью нанотрубок типов (5,5), (10,10), (10,0) и (9,0), рассчитанным методом DFT.^{146, 147}

— Значение $\Delta H_{(6)III}$ на 48 кДж·моль⁻¹ больше энергии взаимодействия атомов водорода с графеновой поверхностью, рассчитанной методом DFT,¹⁹⁵ и энергии сорбции водорода на базисной плоскости графита, описываемой моделью F (рис. 9, $\Delta H_F = -195$ кДж·моль⁻¹), рассчитанной эмпирическим методом молекулярных орбиталей.¹⁶³ Можно предположить, что различие экспериментальных и теоретических значений $\Delta H_{(6)III}$ связано с большими погрешностями в определении теоретических значений энергии связи C—H.

Кроме того имеются оценки энергий хемосорбции водорода на базисной (0001) плоскости графита (модели E и F), а также на оборванных C—C-связях на краевой «зигзагообразной» (1010) (модели D и H) и краевой «кресловидной» (1121) (модели C и G) плоскостях графита (рис. 9),[†] которые достаточно точны и могут использоваться для раскрытия физического смысла ряда характеристик сорбционных процессов, отвечающих пикам I–IV (см. рис. 8).[†]

На основании имеющихся данных можно сделать вывод, что как объемное растворение D₂, так и объемная диффузия атомов дейтерия в зернах-кристаллитах изотропного графита (пик III на рис. 8) связаны с диссоциативной химической абсорбцией дейтерия на активных «углеродных центрах», характеризующихся энтальпией абсорбции $\Delta H_{(abc)III} = \Delta H_{(6)III} \approx -Q_{III}$.

Близость величин термодинамической ($\Delta H_{(6)III}$) и кинетической ($-Q_{III}$) характеристик процесса абсорбции водорода следует из модели¹⁷⁷ диффузии атомов водорода в решетке графита, сопровождающейся обратимым захватом диффузанта внутренними хемосорбционными углеродными центрами. В этом случае энергия активации диффузии затрачивается в основном на разрыв хемосорбционных связей диффузанта.

Можно полагать,⁶³ что сорбция двух атомов водорода на двух ближайших центрах базисной плоскости (модель F) инициирует образование новых потенциальных центров хемосорбции для других атомов водорода (третьего, четвертого и т.д.) на соседних атомах углерода графенового слоя (модель F*, рис. 9). Энергия хемосорбции следующих атомов водорода на соседних атомах углерода графенового слоя (модель F*), по-видимому, будет иметь близкое к ΔH_F значение. В рамках модели F*, учитывая результаты работы¹⁴⁶ (образец № 13, табл. 2), можно принять $(x_{III})_{\max} \approx 0.5$ (или $(x_{III})_{\max} \approx 1.0$, если рассматривать обе стороны графенового слоя). Правомочность такой модели подтверждается экспериментальными данными о достижении высокого содержания изотопов водорода в имплантированных

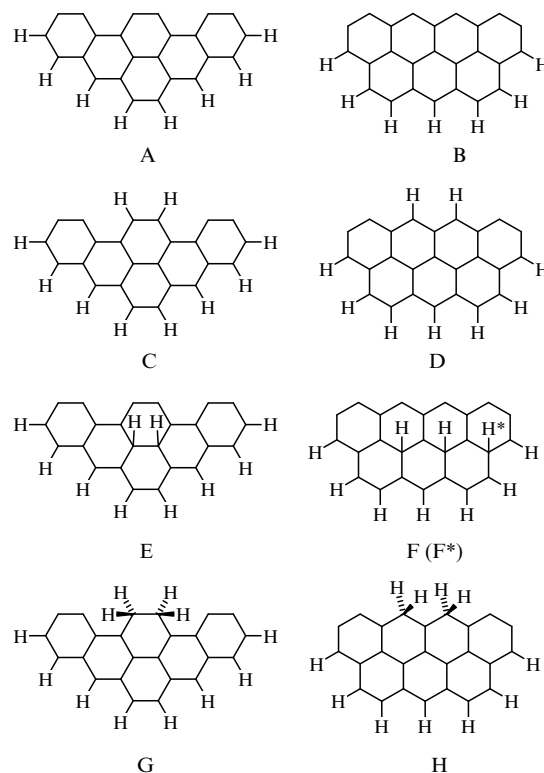


Рис. 9. Модели хемосорбции водорода на графите (описание моделей см. в тексте).¹⁶³

слоях графита в «a-C:H»-пленках ($H/C \approx 0.5-0.7$)^{108, 109} и фуллеритах ($H/C \approx 0.6-0.95$).^{19, 103}

Принимая во внимание, что химические связи C—H (C—D) характеризуются насыщенностью, направленностью и локализацией, можно предположить, что выражения (8) и (9) могут выполняться и при концентрациях дейтерия, близких к предельным карбогидридным значениям $(x_{III})_{\max} \approx 0.5$ (или 1.0). Результаты анализа данных о содержании абсорбированных изотопов водорода в нанокристаллическом графите, полученном механосинтезом (см. раздел IV.6),^{27, 29, 30} и о содержании водорода в графитных нановолокнах (см. раздел IV.9)^{32, 33, 196} подтверждают правомочность использования модели хемосорбционных центров и предельных концентраций $(x_{III})_{\max}$, отвечающих специфической «карбогидридной объемной фазе» ($H/C = 0.5-1.0$), для описания процесса сорбции водорода такими образцами.

В рамках модели объемной диффузии атомов дейтерия (водорода) в решетке графита,¹⁷⁷ сопровождающейся обратимым захватом диффузанта на внутренних хемосорбционных центрах (при локализации преобладающей доли диффузанта в центрах абсорбции и при $x_{III}/(x_{III})_{\max} \ll 1$), эффективный коэффициент диффузии (D_{III}^*) и эффективную энтальпию (энергию) активации (Q_{III}) можно записать в виде

$$D_{III}^* \approx \frac{AD_{\text{реш}}}{K_{(6)III}}, \quad (11)$$

$$Q_{III} \approx Q_{\text{реш}} - \Delta H_{(6)III}, \quad (12)$$

где $A = \text{const}$, $D_{\text{реш}}$ и $Q_{\text{реш}}$ — коэффициент диффузии и энтальпия (энергия) активации диффузии атомов дейтерия (водорода) в решетке графита в отсутствие хемосорбционных центров захвата; $K_{(6)III}$ — константа равновесия реакции (6) применительно к пикам I–IV. Здесь

¶ Модель A на рис. 9 соответствует базисной плоскости с незаполненными «кресловидными» краевыми центрами, модель B — базисной плоскости с незаполненными «зигзагообразными» краевыми центрами.

† Сопоставляя экспериментальные значения ΔH (для пиков I–IV) с теоретическими значениями $E_{\text{ад}}$, можно подобрать наиболее подходящую модель (модели C–H, рис. 9) для описания процесса сорбции, отвечающего определенному пику на кривой ТПД.

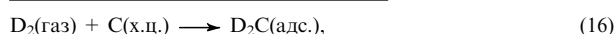
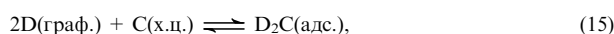
$$D_{\text{реш}} \approx (D_0)_{\text{реш}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{реш}}}{RT}\right),$$

$$K_{(6)II} \approx B \exp\left(-\frac{\Delta H_{(6)II}}{RT}\right),$$

где $(D_0)_{\text{реш}}$ и B — предэкспоненциальные множители.

В работе²⁸ получено экспериментальное значение энергии активации диффузии атомов водорода в наноструктурированном графите ($Q_{\text{эсп}} \approx 9.6$ кДж·моль⁻¹) для температур 300–425 К, а в работе¹⁹⁷ — теоретические значения коэффициента диффузии, которые отвечают величине $Q_{\text{теор}} \approx 1.5$ кДж·моль⁻¹. Такие низкие значения энергии активации диффузии (Q) могут быть только при отсутствии хемосорбционных центров или при их полном заполнении, т.е. при $Q = Q_{\text{реш}}$. При таких значениях $Q_{\text{реш}}$ энергия активации диффузии атомов дейтерия в графите (выражение (12)) оказывается весьма близкой к энтальпии десорбции атомов дейтерия из графита, т.е. $Q_{II} \approx -\Delta H_{(6)II} = -\Delta H_{\text{адс}II}$.

Учитывая линейный характер зависимости x_{II} от P_{D_2} и значение Q_{II} (данные работы¹⁸¹), можно предположить, что диффузионные процессы сорбции дейтерия графитом,¹⁸¹ отвечающие пику II, связаны с реакциями:



где $D_2(\text{граф.})$ и $D(\text{граф.})$ — молекулы и атомы дейтерия на поверхности зерен-кристаллитов в графите (вне центров хемосорбции); $C(\text{х.ц.})$ — углеродные «центры» хемосорбции пар атомов дейтерия в графите (потенциальные D_2C -комплексы), локализованные на поверхности зерен-кристаллитов; $D_2C(\text{адс.})$ — пары атомов дейтерия, адсорбированные углеродными «центрами» на поверхности зерен-кристаллитов.

Наш анализ показывает, что во многих случаях первая стадия (13) процесса является диффузионно-лимитирующей.

Имеются основания (см. работы^{28, 197}) полагать, что при отсутствии центров хемосорбции на поверхности зерен-кристаллитов графита¹⁸¹ величина энергии активации диффузии молекул дейтерия будет пренебрежимо мала по сравнению с Q_{II} . В этом случае значение эффективной энтальпии (энергии) активации диффузии (Q_{II}) молекул дейтерия с поверхности зерен-кристаллитов графита будет близко к значению стандартного изменения энтальпии десорбции молекул дейтерия с поверхности зерен-кристаллитов, т.е. к термодинамической характеристике реакции, обратной реакции (16).

$$\Delta H_{\text{адс}II} = \Delta H_{(16)II} \approx -Q_{II} = -120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

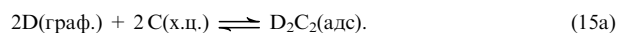
Аналогичная ситуация имеет место, например, в газовой хроматографии.¹⁹⁸

Стандартное изменение энтальпии реакции (14) при температуре, близкой к T_{II} , можно записать в виде $\Delta H_{(14)} \approx 2\Delta H_{(4)} \approx 450$ кДж·моль⁻¹ (см.^{192–194}), а стандартное изменение энтальпии реакции (15) — в виде $\Delta H_{(15)II} = \Delta H_{(16)II} - \Delta H_{(14)} - \Delta H_{(13)II} \approx -570 \pm 8$ кДж·моль⁻¹ (при условии, что $\Delta H_{(13)II} \approx 0$). Полученное экспериментальное значение $\Delta H_{(15)II}$ близко к теоретическому значению энергии хемосорбции двух атомов водорода на «зигзагообразном» краевом углеродном центре: $\Delta H_N = -540$ кДж·моль⁻¹ (модель Н, рис. 9).¹⁶³ Учитывая, что на «зигзагообразном» краевом углеродном центре не может адсорбироваться моле-

кула H_2 , в схему процесса хемосорбции двух атомов водорода на таком центре необходимо включать стадии (14) и (15), отвечающие диссоциативно-ассоциативной адсорбции.

Из зависимости площади пика I (т.е. соответствующей концентрации) от температуры дейтерирования (1173 и 973 К, рис. 8) при помощи уравнения изотермы адсорбции Генри можно оценить энтальпию адсорбции молекул дейтерия в межгранульных нанобластях графита.¹⁸¹ Стандартное изменение энтальпии реакции (16) применительно к пику I составляет $\Delta H_{(16)I} = \Delta H_{\text{адс}I} \approx -20 \pm 5$ кДж·моль⁻¹, а стандартное изменение энтальпии реакции (15) — $\Delta H_{(15)I} = \Delta H_{(16)I} - \Delta H_{(14)} - \Delta H_{(13)I} \approx -465 \pm 7$ кДж·моль⁻¹ (при $\Delta H_{(14)} \approx 445$ кДж·моль⁻¹ (см.^{192–194}) и $\Delta H_{(13)I} \approx 0$). Полученная величина $\Delta H_{(15)I}$ близка к теоретическому значению энергии хемосорбции двух атомов водорода на «креслообразном» краевом углеродном центре: $\Delta H_G = -480$ кДж·моль⁻¹ (модель G, рис. 9).¹⁶³ Учитывая, что на «креслообразном» центре не может адсорбироваться молекула H_2 (или D_2), в рассмотрение процесса хемосорбции необходимо включить стадии (14) и (15), отвечающие диссоциативно-ассоциативной адсорбции.

Центрами адсорбции, по-видимому, могут служить также любые два ближайших атома углерода в графеновых слоях графита на поверхностях гранул. Хемосорбция двух атомов водорода на таких центрах характеризуется изменением энергии $\Delta H_F = -390$ кДж·моль⁻¹ (модель F, рис. 9).¹⁶³ что сопоставимо с экспериментальным значением $\Delta H_{(15)I}$.[‡] Эти «центры» соответствуют потенциальным хемосорбционным комплексам D_2C_2 (или H_2C_2). С учетом сказанного уравнение (15) следует записать в виде:



Поскольку $T_I \ll T_{II}$, а процессы, отвечающие пикам I и II, характеризуются одинаковым размером диффузионного пути ($L = 1$ мм), можно ожидать (в соответствии с уравнением (2)), что $Q_I < Q_{II}$.¹⁸¹ Можно считать, что величина Q_I близка к величине стандартного изменения энтальпии десорбции молекул дейтерия с поверхности гранул, т.е. $Q_I \approx \Delta H_{\text{десорб}I} = -\Delta H_{(16)I} \approx 20$ кДж·моль⁻¹. В рамках такого описания пик I отвечает диффузионному переносу молекул дейтерия с поверхности гранул к внешней поверхности образца, сопровождающемуся их обратимым захватом на хемосорбционных углеродных центрах (потенциальных комплексах D_2C или D_2C_2) в межгранульных нанобластях. Для вычисления эффективного коэффициента диффузии молекул дейтерия (D_I) и эффективной растворимости дейтерия ($x_I \approx D/C$, где C — общее число атомов углерода в образце) на поверхности гранул образцов можно использовать уравнения:

$$D_I = (D_0)_I \exp\left(-\frac{Q_I}{RT}\right) \approx \frac{AD_{\text{пов}}}{K_{(16)I}}, \quad (17)$$

$$x_I \approx 6 \frac{\Delta r_I}{r_{3g}} x_{D_2I}, \quad (18)$$

$$Q_I \approx -(\Delta H_{(14)I} + \Delta H_{(15)I}) \approx -\Delta H_{(16)I}, \quad (19)$$

$$K_{(16)I} = \frac{x_{D_2I}/(x_{D_2I})_{\text{max}}}{(P_{D_2}/P_{D_2}^0)[1 - x_{D_2I}/(x_{D_2I})_{\text{max}}]}, \quad (20)$$

$$K_{(16)I} = \exp\left(\frac{\Delta S_{(16)I}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{(16)I}}{RT}\right). \quad (21)$$

[‡] Аналогичная ситуация имела место и при сопоставлении теоретических значений $\Delta H_{\text{адс}}$ (модели F и F*, рис. 9) с экспериментальным значением $\Delta H_{(6)II}$.

Здесь $A = \text{const}$, $D_{\text{пов}}$ — коэффициент диффузии молекул водорода в поверхностном слое гранул в отсутствие хемосорбционных центров, Δr_I — эффективная толщина хемосорбционного слоя на поверхности гранул, x_{D_2I} — локальная концентрация молекул D_2 (отношение D_2/C^* , где D_2 и C^* — число молекул D_2 и атомов углерода в хемосорбционном слое) на поверхности гранул, $(x_{D_2I})_{\text{max}}$ — максимальная концентрация молекул D_2 , $\Delta H_{(14)I}$, $\Delta H_{(15)I}$ — стандартные изменения энтальпии реакций (14) и (15), $\Delta H_{(16)I}$, $\Delta S_{(16)I}$ — стандартные изменения энтальпии и энтропии для реакции (16), $K_{(16)I}$ — константа равновесия реакции (16). Уравнение (20) представляет собой изотерму сорбции Генри–Лэнгмюра. Вблизи T_I ($T_I \approx 445$ К) выполняется условие $D_I \approx L_I^2 v / \Delta T_I$ (уравнение типа (2)), где $L_I \approx l = 1$ мм (толщина образцов).¹⁸¹ При $x_{D_2I}/(x_{D_2I})_{\text{max}} \ll 1$ уравнение (20) трансформируется в уравнение изотермы сорбции Генри.

Полагая $Q_I \approx 20$ кДж·моль⁻¹ и используя уравнение (17) и уравнение $D_I \approx L_I^2 v / \Delta T_I$, получаем величину $(D_0)_I \approx 3 \cdot 10^{-3}$ см²·с⁻¹.

Для оценки величины x_{D_2I} в образцах изотропного графита¹⁸¹ после их наводороживания при $P_{D_2} = 60$ кПа и $T = 1173$ К можно использовать экспериментальное значение $x_I(D/C) \approx 3 \cdot 10^{-4} x = 1.0 \cdot 10^{-7}$. При $r_{3г} \approx 2$ мкм и $\Delta r_I \approx 0.3$ нм из уравнения (18) получаем величину $x_{D_2I} \approx 1.3 \cdot 10^{-4}$. В рамках модели G (рис. 9) для сорбционных центров D_2C , отвечающих пику I,¹⁸¹ можно принять, что $(x_{D_2I})_{\text{max}} \approx 0.5$. Полагая $\Delta H_{(16)I} \approx -20$ кДж·моль⁻¹, получаем при помощи уравнений (20) и (21) значение $\Delta S_{(16)I} \approx -180$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ (последнее значение типично для химических реакций типа (16)^{192–194}). Можно показать, что для D_2C_2 -центров типа F (рис. 9) при $(x_{D_2I})_{\text{max}} \approx 0.25$ величина $\Delta S_{(16)I} \approx -170$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Соответствующие выражения для процесса десорбции, описываемого пиком II, имеют вид:

$$D_{II} = (D_0)_{II} \exp\left(-\frac{Q_{II}}{RT}\right) \approx \frac{A'D'_{\text{пов}}}{K_{(16)II}}, \quad (22)$$

$$x_{II} \approx 6 \frac{\Delta r_{II}}{r_{3г}} x_{D_2II}, \quad (23)$$

$$Q_{II} \approx -(\Delta H_{(14)II} + \Delta H_{(15)II}) \approx -\Delta H_{(16)II}, \quad (24)$$

$$K_{(16)II} = \frac{x_{D_2II}/(x_{D_2II})_{\text{max}}}{(P_{D_2}/P_{D_2}^0)[1 - x_{D_2II}/(x_{D_2II})_{\text{max}}]}, \quad (25)$$

$$K_{(16)II} \approx \exp\left(\frac{\Delta S_{(16)II}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{(16)II}}{RT}\right), \quad (26)$$

где указанные характеристики имеют тот же физический смысл (но по отношению к пику II), что и в формулах (17)–(21), а $\Delta H_{(16)II} \approx -Q_{II} = -120$ кДж·моль⁻¹.

Используя экспериментальное значение $x_{II} \approx 1.5 \cdot 10^{-2} x = 5.2 \cdot 10^{-6}$ и полагая $r_{3г} \approx 0.1$ мкм и $\Delta r_{II} \approx 0.3$ нм, при помощи уравнения (23) получаем $x_{D_2II} \approx 4.0 \cdot 10^{-4}$, а используя значения $\Delta H_{(16)II} \approx -120$ кДж·моль⁻¹, $(x_{D_2II})_{\text{max}} \approx 0.5$ и уравнения (25) и (26), получаем значение $\Delta S_{(16)II} \approx -250$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Как показывает наш анализ, характеристики сорбции и диффузии дейтерия в изотропном графите,¹⁸¹ отвечающие пику IV (рис. 8), удовлетворительно согласуются с характеристиками сорбции и диффузии трития в пиролизическом графите[§] (данные из обзора¹⁰⁹).

§ Пиролизический графит получают пиролизом углеводородов. В зависимости от условий процесса и состава исходного газа образуются кристаллы различного размера и ориентации.

Так, полученная в работе¹⁰⁹ эффективная энтальпия активации диффузии трития ($Q = 365 \pm 50$ кДж·моль⁻¹) близка по величине (но с обратным знаком) к теоретическому значению энергии хемосорбции атома водорода на «креслообразном» ($\Delta H_C = -360$ кДж·моль⁻¹, модель С, рис. 9)¹⁶³ или «зигзагообразном» ($\Delta H_D = -380$ кДж·моль⁻¹, модель D, рис. 9) краевом углеродном центре. Полученное в работе¹⁰⁹ экспериментальное значение энтальпии растворения трития ($\Delta H \approx -140$ кДж·моль⁻¹) близко к значениям ΔH , вычисленным для реакций (4)–(7) с использованием моделей С и D: $\Delta H = \Delta H_{(7)IV} \approx \Delta H_{(4)} + \Delta H_{C(D)} \approx -132$ кДж·моль⁻¹ (для модели С) и -152 кДж·моль⁻¹ (для модели D) при $\Delta H_{(4)} \approx 228$ кДж·моль⁻¹ (см.^{192–194}). Таким образом, при интерпретации данных работы¹⁰⁹ можно использовать уравнения типа (4)–(12) для хемосорбционных центров типа С и D (рис. 9).

Предполагая, что данные работы¹⁸¹, касающиеся пика IV (рис. 8) в изотропном графите, можно описывать аналогичным образом, получаем:

$$\Delta H_{(7)IV} \approx \Delta H_{(4)} + \Delta H_{(6)IV}, \quad (27)$$

$$Q_{IV} \approx Q_T \approx -\Delta H_{(6)IV} \approx -\Delta H_C \approx -\Delta H_D, \quad (28)$$

где $\Delta H_{(7)IV}$, $\Delta H_{(6)IV}$ — стандартные изменения энтальпии реакций (7) и (6) применительно к пику IV (рис. 8); Q_{IV} — эффективная энтальпия (энергия) активации диффузионного процесса.

Эффективный коэффициент диффузии атомов дейтерия (трития) в графите, отвечающий пику IV, можно вычислить по уравнению:

$$D_{IV} \approx D_T = (D_0)_{IV} \exp\left(-\frac{Q_{IV}}{RT}\right),$$

где $(D_0)_{IV} \approx 620$ см²·с⁻¹, $Q_{IV} \approx Q_T \approx 365$ кДж·моль⁻¹ (данные¹⁰⁹).

Для образцов графита¹⁸¹ десорбционный пик IV имеет следующие характеристики (рис. 8): $T_{IV} \approx 973$ К, $\Delta T_{IV} \approx 140$ К, $x_{IV} \approx 0.11x \approx 3 \cdot 10^{-5}$. Используя эти характеристики, при помощи уравнения

$$L_{IV} \approx \left(\frac{D_{IV} \Delta T_{IV}}{v}\right)^{1/2}$$

можно оценить характерный диффузионный путь атомов дейтерия ($L_{IV} \approx 1$ нм).

Сорбционные и диффузионные характеристики процесса, отвечающего пику IV, описываются уравнениями, аналогичными уравнениям (8)–(12) для пика III, из которых следует, что

$$\Delta S = \Delta S_{(7)IV}, \Delta H = \Delta H_{(7)IV} \approx -140 \text{ кДж·моль}^{-1},$$

$$\Delta H_{(6)IV} \approx \Delta H_{C(D)} \approx -370 \text{ кДж·моль}^{-1},$$

$$x_{IV} \approx \left(\frac{3L_{IV}}{r_{3г}}\right) x_{D_{IV}},$$

где $x_{D_{IV}}$ — локальная концентрация абсорбированных атомов дейтерия (D/C) в графитном слое толщиной L_{IV} вблизи границ зерен-кристаллитов, $(x_{D_{IV}})_{\text{max}} \leq 0.5$.

Следует отметить, что полученные для пика IV (рис. 8) характеристики требуют дальнейшего уточнения. Однако и в рассмотренном приближении они позволяют удовлетворительно объяснить резкое замедление диффузионного процесса изотермического дейтерирования при 473–773 К и 60 кПа изотропного графита¹⁸¹ по сравнению со скоростью десорбции дейтерия при нагреве наводороженных при 973–1173 К образцов, экстраполированной на те же температуры (рис. 8).

Для уточнения характеристик ТПД-пиков I–IV (рис. 8) целесообразно провести анализ большего массива экспери-

Таблица 3. Основные результаты анализа данных по сорбции и диффузии водорода (дейтерия) в изотропном¹⁸¹ и пиролитическом¹⁰⁹ графитах.

Экспериментальные данные (рис. 8)	Модели		Реакции	Характеристики процессов		Уравнения, используемые при вычислениях	Тип изотермы сорбции
	сорбции (рис. 9)	диффузии		сорбции	диффузии		
Пик III	Диссоциативная хемоабсорбция (модель F*)	Диффузия атомов дейтерия в зернах-кристаллитах	(4)–(7)	$\Delta H = \Delta H_{(7)III} \approx -19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S/R \approx -14.7$ (–15.4) для (x_{III}) _{max} = 0.5 (1.0)	$(D_0^*)_{III} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $Q_{III} \approx 250 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(3), (8)–(12)	Сивертса – Лэнгмюра (уравнения (8), (9))
Пик II	Диссоциативно-ассоциативная хемоадсорбция (модель H)	Диффузия молекул дейтерия на границах зерен-кристаллитов	(13)–(16)	$\Delta H_{(16)II} \approx -120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{(16)II}/R \approx -30.0$ для (x_{D_2II}) _{max} = 0.5	$(D_0)_{II} \approx 1800 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $Q_{II} \approx 120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(2), (22)–(26)	Генри – Лэнгмюра (уравнение (25))
Пик I	Диссоциативно-ассоциативная хемоадсорбция (модель G или/и F)	Диффузия молекул дейтерия на границах гранул	(13)–(16)	$\Delta H_{(16)I} \approx -20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{(16)I}/R \approx -21.3$ для (x_{D_2I}) _{max} = 0.5	$(D_0)_I \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $Q_I \approx 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(17)–(21)	Генри – Лэнгмюра (уравнение (20))
Пик IV	Диссоциативная хемоабсорбция (модель C и/или D)	Диффузия атомов дейтерия и трития в межзеренных нанобластях	(4)–(7)	$\Delta H_{(7)IV} \approx -140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$(D_0)_{IV} \approx 620 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $Q_{IV} \approx 365 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(27), (28)	Сивертса – Лэнгмюра (уравнения (8), (9))

ментальных данных по сорбции и диффузии водорода в графитных материалах, в том числе в имплантированных водородом и облученных нейтронами графитных слоях, а также в «а-С:Н»-пленках.^{108, 109}

Абсорбцию водорода в графите, т.е. растворение атомов водорода в решетке графита (объемное явление), обычно противопоставляют¹⁰⁰ хемоадсорбции водорода на «оборванных» σ-связях на поверхности кристалла, границах зерен и дислокациях (поверхностные явления). Поэтому следует особо отметить, что пику III в изотропном графите (см. рис. 8) отвечает хемоабсорбция атомов водорода на внутренних углеродных «центрах» в графитовых[†] базисных плоскостях.

Процесс десорбции (стадия (6)) единичных атомов водорода (или дейтерия), растворенных между графеновыми плоскостями в зернах-кристаллитах графита,¹⁸¹ которому отвечает пик III, не сопровождается отрывом отдельных атомов углерода от графеновых слоев, поскольку энергия десорбции атома водорода ($-\Delta H_{(6)III} \approx 243 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в три раза ниже энергии отрыва атома углерода от трех ближайших углеродных соседей в графеновом слое графита ($-3/2 \Delta H_{(C-C)} \approx 730 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, модель F*, рис. 9).

Для пиков I и IV в графите¹⁸¹ энергии десорбции атомов водорода (стадии (15) или (6)): $-\Delta H_{(15)I} \approx 465 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (модели G, F), $-\Delta H_{(6)IV} \approx 370 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (модели C, D)) также ниже энергий отрыва атома углерода от ближайших соседей (485 кДж·моль^{–1} или 1460 кДж·моль^{–1} для пика I и 485 кДж·моль^{–1} для пика IV).

Противоположная ситуация характерна для процесса десорбции двух атомов водорода (дейтерия), адсорбирован-

ных на поверхностях зерен-кристаллитов графита (стадия (15)),¹⁸¹ которому отвечает пик II, поскольку энергия десорбции двух атомов водорода ($-\Delta H_{(15)II} \approx 570 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, модель H, рис. 9) выше энергии отрыва атома углерода от двух ближайших соседей (485 кДж·моль^{–1}). В этом случае процесс десорбции атомов водорода может сопровождаться отрывом атомов углерода с последующим образованием и десорбцией молекул углеводородов (CH₄, C₂H₄ и др.).

Это подтверждается масс-спектрометрическими данными¹⁸¹ о сопутствующем выделении метана (CD₄) из наводороженных образцов графита, суммарное количество которого было на три порядка ниже суммарного количества выделяющегося дейтерия, что составляет ~10% от количества дейтерия, выделившегося при T_{II}. Выделение небольшого количества углеводородов в процессе десорбции водорода наблюдали и при изучении десорбции водорода из наноструктурированного графита и углеродных нановолокон (см. разделы IV.6 и IV.9).

* * *

Таким образом, для определения эффективной концентрации дейтерия (водорода) в изотропном графите¹⁸¹ при достаточно высоких температурах и выдержках, при которых достигается равновесное состояние как внутри зерен-кристаллитов и гранул, так и на их границах, нужно использовать уравнение

$$x_{\Sigma}(D/C) = x_I + x_{II} + x_{III} + x_{IV}. \quad (29)$$

Времена релаксации (τ_I , τ_{II} , τ_{III} , τ_{IV}) диффузионных процессов, отвечающих ТПД-пикам I–IV в графите,¹⁸¹ можно оценить, используя значения D_I , D_{II} , D_{III}^* , D_{IV} , а также значения характерных диффузионных путей L_I , L_{II} , L_{III} и L_{IV} .

Основные результаты анализа и интерпретации данных по сорбции водорода в изотропном¹⁸¹ и пиролитическом¹⁰⁹ графитах представлены в табл. 3. Они используются ниже при анализе и интерпретации ряда известных данных по сорбции водорода углеродными наноматериалами.

[†] Хемоабсорбция, очевидно, может проявляться также в наноструктурированном графите и углеродных нановолокнах. При больших концентрациях хемоабсорбированного водорода в таких наноматериалах происходит заметное увеличение расстояния между слоями графита, что подтверждается рентгеновскими данными (см. разделы IV.6 и IV.9).

3. Высокотемпературная сорбция и диффузия водорода в нанопористом углероде

В данном разделе рассмотрены экспериментальные данные^{67, 199, 200} по высокотемпературной сорбции водорода нанопористым углеродом (НПУ), состоящим из графитоподобных микрофрагментов, которые соединены пироуглеродным связующим.

Общая пористость материала, используемого в работе⁶⁷, достигала $\sim 70\%$ ($\sim 40\%$ пористости обуславливали нанопоры со средним размером ~ 0.8 нм и 30% — поры размером $0.2 - 1$ мкм), удельная поверхность образца ($S_{уд}$) составляла $\sim 1200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

В экспериментах по температурно-программируемой десорбции¹⁹⁹ образцы толщиной $l = 1$ мм (после их наводороживания при $P_{H_2} = 7.1$ МПа и $T = 523$ К в течение 3 ч) нагревали со скоростью $v = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. На ТПД-кривой наблюдали три пика (рис. 10): при 753 (пик I'), 923 (пик II') и 1193 К (пик III'). Суммарная концентрация водорода в таких образцах x_{Σ} достигала 0.16.

По природе и характеристикам сорбционных и диффузионных процессов пик I' можно сопоставить с пиком II (табл. 3) для изотропного графита.¹⁸¹ Подставляя в уравнение (2) экспериментальные значения $T_{I'}$, $D_{II}(T_{I'})$, v и $\Delta T_{I'}$, можно вычислить величину диффузионного пути молекул водорода ($L_{I'} \approx 1$ мм), которая соответствует толщине образцов.¹⁹⁹ Концентрацию водорода, отвечающую пику I' ($x_{I'} \approx x_{\Sigma}(S_{I'}/S_{\Sigma}) \approx 0.04$), можно описать, используя выражение (23), а также выражения (25) и (26) (для 523 К и 7.1 МПа). Полагая $x_{II} \approx x_{I'}$ и $\Delta r_{II} \approx 0.3$ нм, можно оценить величину $r_{зк} \approx 10$ нм, очевидно, характеризующую средний размер (радиус) «нанозерен» в образцах НПУ.¹⁹⁹

Пик II' на кривой температурно-программируемой десорбции водорода из НПУ¹⁹⁹ сопоставим с пиком III (табл. 3) для изотропного графита.¹⁸¹ Используя уравнение (3), можно оценить средний размер «нанозерен» для НПУ образцов,¹⁹⁹ который оказался равен 4 нм ($L_{III'}$), что удовлетворительно согласуется с полученной выше величиной $r_{зк}$. Концентрацию водорода, отвечающую пику II' ($x_{II'} \approx x_{\Sigma}(S_{II'}/S_{\Sigma}) \approx 0.06$), можно описать, используя выражения (8)–(10) (для 523 К и 7.1 МПа).

Можно предположить, что пик III' для НПУ (см.¹⁹⁹) сопоставим с пиком IV (табл. 3) для изотропного графита.¹⁸¹ Используя уравнение типа (3) и экспериментальные значения $T_{III'}$, $D_{IV}(T_{III'})$, v и $\Delta T_{III'}$, получаем величину $L_{III'} \approx 190$ нм, которая может характеризовать средний линейный размер

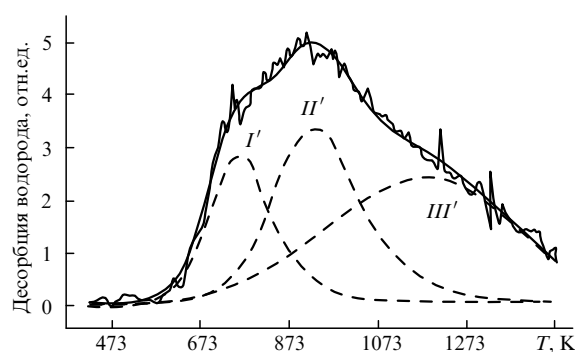


Рис. 10. Кривые температурно-программируемой десорбции водорода из нанопористого углерода, наводороженного при 523 К и $P_{H_2} = 7.1$ МПа в течение 3 ч (описание ТПД-пиков см. в тексте).¹⁹⁹ Сплошные линии — экспериментальная ТПД-кривая, штриховые линии — ее составляющие.

областей локализации соответствующих хемосорбционных «центров» в образцах НПУ.¹⁹⁹

4. Характеристики диффузии водорода в наноструктурированном пиролитическом графите

В работах^{68, 69, 201} получены данные по термодесорбции водорода из пиролитического высокоориентированного графита,¹⁰⁸ подвергнутого воздействию атомарного водорода при 323–363 К. Такое воздействие приводило к образованию в графите поверхностных нанобугорков высотой 3–5 нм и диаметром 40–75 нм, т.е. к определенному наноструктурированию графита. Нанобугорки исчезали после десорбции водорода, которая протекала как реакция первого порядка.^{69, 201} По-видимому, нанобугорки образуются в результате заполнения нанополостей газообразным молекулярным водородом под высоким давлением ($P_{H_2} \approx 30 - 50$ МПа⁶⁸). В ТПД-экспериментах (при $v = 25 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$) наблюдали^{69, 201} два основных пика: пик α при $T_{\alpha} \approx 1123$ К ($\Delta T_{\alpha} \approx 180$ К, $S_{\alpha}/S_{\Sigma} \approx 0.45$, энергия активации процесса составляла $Q_{\alpha} \approx 230 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и пик β при $T_{\beta} \approx 1523$ К ($\Delta T_{\beta} \approx 250$ К, $S_{\beta}/S_{\Sigma} \approx 0.55$, $Q_{\beta} \approx 385 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Наличие пика α можно объяснить объемной диффузией растворенных в графите атомов водорода через нанополости к внешней свободной поверхности образцов.⁶⁸ Он сопоставим с пиком III для изотропного графита.¹⁸¹ Используя уравнение (3), можно вычислить диффузионный путь (толщину нанополости) атомов водорода: $L_{\alpha} \approx 4$ нм.

Пик β сопоставим с пиком IV в изотропном графите.¹⁸¹ Используя уравнение типа (3), получаем величину диффузионного пути $L_{\beta} \approx 300$ нм, которая, по-видимому, характеризует средний линейный размер областей локализации соответствующих хемосорбционных «центров» в образцах^{69, 201}.

5. Характеристики процессов диффузии и сорбции водорода в пленках наноструктурированного углерода

Рассмотрим экспериментальные данные^{104, 105} по сорбции водорода пленками наноструктурированного углерода, полученными методом ультразвукового осаждения кластеров углерода. Пленки имели пористую структуру с максимумом распределения пор по размерам в области 3.4 нм и удельной поверхностью $665 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (при объеме образца $\sim 0.9 \text{ мм}^3$). Для образцов, наводороженных при $T \approx 298$ К и $P_{H_2} = 100$ кПа, были определены характеристики двух основных ТПД-пиков ($v = 0.33 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$): пика α ($T_{\alpha} \approx 513$ К, $\Delta T_{\alpha} \approx 220$ К, $x_{\alpha} \approx 6 \cdot 10^{-2}$) и пика γ ($T_{\gamma} \approx 970$ К, $\Delta T_{\gamma} \approx 150$ К, $x_{\gamma} \approx x_{\alpha}$).

Из полученных характеристик следует, что пики α и γ в наноструктурированном углероде^{104, 105} сопоставимы с пиками II и III в изотропном графите.¹⁸¹ Используя уравнения (2) и (3), можно определить диффузионные пути для молекул и атомов водорода. Полученное значение $L_{\alpha} \approx 9$ мкм, по-видимому, характеризует среднюю толщину пленки,^{104, 105} а $L_{\gamma} \approx 3$ нм — размер зерен-кристаллитов. Используя выражения (9), (10), (23), (25) и (26) (для ~ 298 К и 100 кПа), получаем величину $x_{III} \approx 0.1$, близкую к x_{γ} и характерный размер зерен-кристаллитов $r_{зк} \approx 10$ нм, близкий к L_{γ} .

* * *

Из проведенного анализа экспериментальных данных следует, что предложенные для описания процессов десорбции водорода из изотропного графита¹⁸¹ характеристики и уравнения (табл. 3) удовлетворительно описывают

процессы, отвечающие соответствующим ТПД-пикам в различных наноструктурированных углеродных материалах.^{67–69, 104, 105, 199–201}

6. Характеристики процессов диффузии и сорбции водорода в нанокристаллическом графите, полученном механосинтезом

Рассмотрим экспериментальные данные^{27, 29, 30} по сорбции водорода и дейтерия нанокристаллическим графитом, полученным путем механосинтеза. В качестве исходного материала авторы работ^{27, 29} использовали порошок графита с диаметром микрогранул $l_m \approx 200$ мкм. Порошок графита насыщали водородом (или дейтерием) в процессе его размол в течение 80 ч в шаровой мельнице при $P_{H_2(D_2)} = 1.0$ МПа и $T \approx 300$ К. В результате такой процедуры был получен графит с содержанием водорода $x_\Sigma \approx 0.96$. Удельная поверхность образца после размол в течение 80 ч составила $S_{уд} \approx 10$ м²·г^{−1}, что близко к исходному значению.²⁷ Линейный размер нанокристаллитов в графитных микрогранулах после 2-часового размол в направлении, перпендикулярном графеновым слоям, оцененный по ширине пика (002) на рентгенограмме, составил $l \approx 40$ нм.²⁹ Линейный размер нанокристаллитов («нанозерен») в микрогранулах после 20–80 ч размол в плоскости графеновых слоев, найденный из отношения интенсивностей двух пиков в спектрах комбинационного рассеяния, а также из данных по дифракции нейтронов, составил $l_{3k} \leq 4$ нм.²⁹ На кривой температурно-программируемой десорбции водорода (или дейтерия) при нагреве образцов со скоростью $v = 0.33$ К·с^{−1} присутствуют два пика (рис. 11): пик α ($T_\alpha \approx 730$ К, $\Delta T_\alpha \approx 130$ К, $S_\alpha/S_\Sigma \approx 0.8–0.6$) и пик β ($T_\beta \approx 1000$ К, $\Delta T_\beta \approx 30$ К, $S_\beta/S_\Sigma \approx 0.2–0.4$). При температурах, близких к T_α , были обнаружены также незначительные десорбционные пики углеводородов с массовыми числами 16 (CH₄) и 28 (C₂H₄) (рис. 11, а). Вблизи T_β другие пики обнаружены не были. Пик β проявляется при температурах, при которых наблюдается также ДТА-пик (дифференциальный термический анализ), обусловленный рекристаллизацией наноструктурированного графита и характеризующийся энтальпией активации процесса — $Q_{рекр} \approx 244$ кДж·моль^{−1}.

Основываясь на данных по дифракции нейтронов и спектроскопии комбинационного рассеяния, авторы

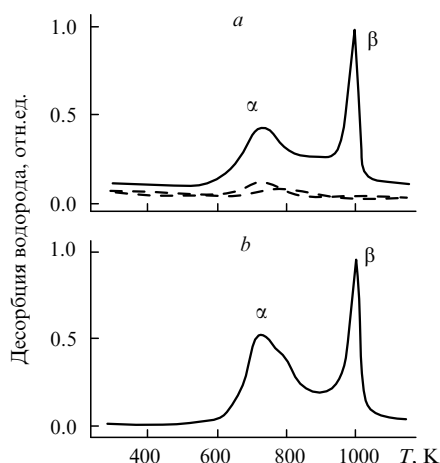


Рис. 11. Кривые температурно-программируемой десорбции водорода (а) и дейтерия (б) (сплошные линии) из нанокристаллического графита, насыщенного водородом (или дейтерием) в процессе механосинтеза (1.0 МПа, 300 К, 80 ч).²⁹ Штриховые линии — кривые десорбции CH₄ и C₂H₄.

работ^{27, 29, 30} предположили, что пик α обусловлен десорбцией химически связанного водорода (дейтерия), а пик β — десорбцией водорода (дейтерия) из межслоевого пространства между графеновыми слоями в зернах-кристаллитах. Таким образом, пик β сопоставим с пиком III в изотропном графите.¹⁸¹ Используя уравнение (3), можно получить величину диффузионного пути $L_\beta \approx 2$ нм, отвечающую линейному размеру (l_{3k}) зерен-кристаллитов («нанозерен»). Эта величина находится в соответствии с значением $l_{3k} \leq 4$ нм, полученным в работе²⁹.

Вычисленное значение концентрации водорода $x_\beta \approx (S_\beta/S_\Sigma)x_\Sigma \approx 0.2–0.4$ согласуется с величиной $x_{III} \approx 0.2–0.3$, найденной при помощи уравнений (9) и (10) для $P_{D_2} = 1$ МПа и $T = 300$ К, что указывает на достижение равновесной объемной растворимости водорода (дейтерия) в решетке графита в условиях эксперимента.^{27, 29}

Экспериментальная и расчетная величины объемной растворимости водорода (дейтерия) в решетке графита^{27, 29} ($x_\beta \approx x_{III} \approx 0.2–0.4$) близки к предельным (карбогидридным) значениям концентрации заполненных хемосорбционных ДС-центров в графеновых слоях (табл. 3).

Пик α , очевидно, связан с диффузией молекул водорода (дейтерия) с поверхности нанозерен-кристаллитов к внешней поверхности гранул, т.е. соответствует пику II (табл. 3) в изотропном графите.¹⁸¹

При помощи уравнения (2) можно получить величину диффузионного пути L_α , сопоставимую с диаметром графитных микрогранул ($l_m \approx 200$ мкм) в образцах.^{27, 29}

Используя значение $x_\alpha \approx (S_\alpha/S_\Sigma)x_\Sigma \approx 0.6–0.8$, можно при помощи уравнения

$$x_\alpha \approx 12 \left(\frac{\Delta r}{l_{3k}} \right) x_{D_2\alpha}, \quad (23a)$$

оценить локальную концентрацию молекул водорода (или дейтерия) $x_{D_2\alpha}$ на поверхности нанозерен-кристаллитов. Подставляя значения $\Delta r \approx 0.3$ нм и $l_{3k} \approx 3$ нм²⁹ в уравнение (23а), получим величину $x_{D_2\alpha}$, близкую к предельным значениям концентрации заполненных хемосорбционных Д₂С-центров (модель Н, рис. 9), отвечающих образованию «карбогидридной адсорбированной нанофазы» на поверхности зерен-кристаллитов.

Полученные результаты показывают, в частности, что нанодомены границ нанозерен-кристаллитов в наноструктурированном графите^{27, 29} в определенной мере подобны нанодоменам границ микрозерен-кристаллитов в поликристаллических микрогранулах в изотропном графите.¹⁸¹

Целесообразно отметить, что такие нанодомены на границах нанозерен-кристаллитов очевидно формируются при размол графита^{27, 29} в шаровых мельницах, т.е. при периодической высокоскоростной пластической деформации графита, вызывающей, согласно данным работы¹⁷⁸, образование высокой стационарной плотности дислокаций в деформируемом материале. Эти дислокации, по-видимому, ускоряют диффузионный массоперенос водорода в графите при его механосинтезе с водородом.^{27, 29}

Кинетика наводороживания измельченного в шаровой мельнице графита (механосинтез) может быть формально описана как реакция первого порядка (рис. 12):^{63, 178, 202}

$$x_{\Sigma(t)} \approx x_{\Sigma 0} \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_\Sigma} \right) \right]. \quad (30)$$

Здесь $x_{\Sigma(t)}$ — средняя концентрация дейтерия в материале, подвергнутом размолу (механосинтезу) в течение времени t ; $x_{\Sigma 0}$ — концентрация насыщения нанокристаллического графита дейтерием; τ_Σ — время релаксации диффузионного процесса наводороживания материала при механосинтезе ($\tau_\Sigma \approx L_\Sigma^2/D_\Sigma$), где L_Σ — расстояние, на которое дейтерий проникает в графит при механосинтезе, D_Σ — эффективный

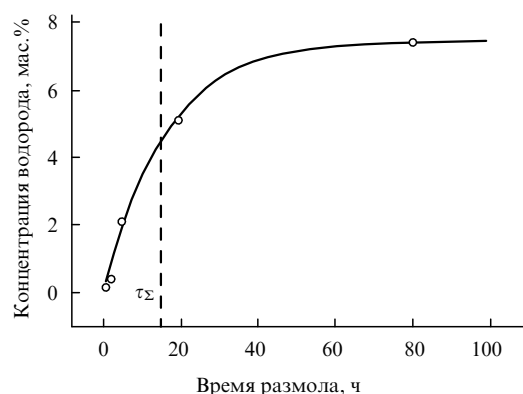


Рис. 12. Кинетика наводороживания наноструктурированного графита при механосинтезе ($P_{D_2(H_2)} = 1$ МПа, $T = 300$ К).^{27, 29}

коэффициент диффузии дейтерия в графите, $\tau_\Sigma \approx 16$ ч. Отсюда можно получить величину $D_\Sigma \approx (L_\Sigma^2 / \tau_\Sigma)$, которая оказалась на много порядков выше величины D_{III}^* и на несколько порядков выше величины D_{II} , найденных при помощи соответствующих уравнений (см. табл. 3), т.е. можно говорить об аномальном ускорении диффузии дейтерия в графите при механосинтезе.

В работах^{27, 28, 124} методом ЯМР изучали образцы наноструктурированного (при механосинтезе) наводороженного графита с $x_\Sigma \approx 0.96$ (по данным²⁸) и $x_\Sigma \approx 0.24, 0.31$ и 0.96 (по данным¹²⁴). Было показано, что в спектре ЯМР образцов с $x_\Sigma \approx 0.96$ имеются два пика. Авторы^{27, 28, 124} предположили, что пик I отвечает хемосорбции дейтерия в дефектных областях образцов, а пик 2 — физической сорбции дейтерия между графеновыми слоями.

В работах^{28, 124} изучена также скорость спин-решеточной релаксации водорода в наноструктурированном механосинтезом графите (с $x_\Sigma \approx 0.96, 0.31, 0.24$) при 67.7 МГц и температурах 300–425 К (максимум пика проявлялся при ~ 390 К). На основании полученных данных оценили энтальпию активации диффузии водорода в графите (ΔH_a), которая оказалась равной 9.6 кДж·моль⁻¹. Такое «удивительно низкое» значение H_a характеризует, по мнению авторов, диффузию физически абсорбированного водорода между графеновыми слоями.

Учитывая специфику методики ЯМР, использованной в работах^{28, 124}, теоретические данные (МД-моделирование)¹⁹⁷ о характеристиках диффузии водорода между графеновыми слоями (в отсутствие хемосорбционных центров), а также результаты нашего анализа данных работ^{27, 29, 30}, можно предположить, что полученное значение $\Delta H_a \approx 9.6$ кДж·моль⁻¹ характеризует энтальпию активации ($Q_{\text{реш}}$ в выражении (12)) диффузии атомов водорода, находящихся между графеновыми слоями и не захваченных хемосорбционными «центрами». Имеются основания считать, что в условиях эксперимента²⁸ хемосорбционные «центры» захвата диффузанта оказались заполненными (до предельных «карбогидридных» концентраций Н/С ≈ 1). Такая ситуация эквивалентна отсутствию хемосорбционных «центров» захвата диффузанта.^{177, 203} Определяемый в этих условиях коэффициент диффузии должен быть близок к $D_{\text{реш}}$ (выражение (11)). Можно также предположить, что пики I и 2 в спектре ЯМР^{28, 124} характеризуют те же процессы, что и ТПД-пики α и β соответственно.^{29, 31}

7. Сорбция и диффузия водорода в «пучках» одностенных углеродных нанотрубок

В работе¹⁸ изучена сорбция водорода сажей, содержащей пучки ОСНТ в количестве ~ 0.01 – 0.02 мас.%. Пучки состояли из 7–14 ОСНТ (диаметр трубок ~ 1.2 нм, длина ~ 5 мкм). Образцы сажи (массой ~ 1 мг) подвергали наводороживанию в течение 10 мин при $P_{H_2} = 40$ кПа и $T = 273$ К (с последующим выдерживанием в течение 3 мин при 133 К), после чего нагревали со скоростью $v = 1$ К·с⁻¹. На ТПД-кривой наблюдали два пика (α и β) в области ~ 150 (пик α) и ~ 288 К (пик β с характеристиками $\Delta T_\beta = 50$ К, $x_\beta \approx 0.6$ – 1.2).[†] Из ТПД-экспериментов с $v = 0.3$ – 30 К·с⁻¹ была определена (при помощи методики Киссинджера) энтальпия активации процесса ($Q_\beta = 19.6$ кДж·моль⁻¹, пик β), как для реакции первого порядка.

Близость значений Q_β и Q_I (см. табл. 3) дает основание считать, что диффузионный процесс, отвечающий пику β , сопоставим с диффузионным процессом, отвечающим пику I в изотропном графите,¹⁸¹ поэтому можно воспользоваться уравнением типа (2) для расчета величины диффузионного пути ($L_\beta \approx 70$ мкм). Эта величина близка к толщине образца. Очевидно, в данном случае диффузия адсорбированного углеродными нанотрубками водорода к внешней поверхности образца сопровождается обратимым захватом диффузанта хемоадсорбционными центрами (ловушками), находящимися на нанотрубках. В рамках такой модели эффективный коэффициент диффузии описывается выражением $D_{\text{ОСНТ}} \approx AD_{\text{кап}}/K_{(16)I} \approx D_I$ ($A = \text{const}$, $D_{\text{кап}}$ — коэффициент капиллярной диффузии водорода в отсутствие хемосорбционных ловушек), аналогичным уравнению (17).

Принимая во внимание, что экспериментальные значения удельной поверхности ОСНТ-образцов^{76, 204} как правило, в три-четыре раза ниже теоретической величины ($S_{\text{уд}} \approx 1300$ м²·г⁻¹),⁷² экспериментальную величину x_β можно описать при помощи модифицированного выражения

$$x_\beta \approx 2 \Delta r S_{\text{уд}} \rho x_{H_2\beta} \quad (18a)$$

Подставляя в уравнение (18a) $S_{\text{уд}} \approx 400$ (или 1300 м²·г⁻¹), $x_\beta \approx 0.6$ – 1.2 , $\Delta r \approx 0.3$ нм, $\rho \approx 2$ г·см⁻³ (плотность материала),^{72, 192} получаем $x_{H_2\beta} \approx 1.2$ – 2.4 (или 0.4 – 0.8).

Для сорбционного процесса, отвечающего пику I , при помощи уравнений (20) и (21) для $T = 273$ К и $P_{D_2} = 40$ кПа получаем величину $x_{D_2I} \approx 0.075$, существенно меньшую величины $x_{H_2\beta}$. Поэтому можно предположить, что в ОСНТ-образцах¹⁸ (пик β) преобладает физическая адсорбция водорода (конденсация адсорбата), а не хемосорбция, как в графите¹⁸¹ (пик I), чему могло способствовать дополнительное выдерживание ОСНТ-образцов при 133 К.

Иная ситуация имеет место при адсорбции водорода ОСНТ-образцами ($x_{\text{ОСНТ}} \approx 0.01$) и порошком графита ($x_{\text{граф}} \approx 0.01$), наводороженными при $T = 295$ К и $P_{H_2} = 107$ кПа.⁸⁵ В интервале давлений P_{H_2} от 5 до 107 кПа процесс адсорбции описывается изотермой Генри, в которую трансформируется изотерма Генри–Лэнгмюра (выражение (20)) при малом заполнении сорбционных центров.

При помощи уравнения (18a), используя экспериментальные значения⁸⁵ $S_{\text{уд}}(\text{ОСНТ}) \approx 504$ м²·г⁻¹ и $S_{\text{уд}}(\text{граф.}) \approx 60$ м²·г⁻¹, получаем величины $x_{H_2}(\text{ОСНТ}) \approx 0.16$ и

[†] При оценке сорбционной емкости ОСНТ-образцов авторы работы¹⁸ не учитывали влияние сажи и аморфного графита, содержание которых в образцах достигало 99.9–99.8 мас.%, а также не рассматривали пик α .

$x_{H_2}(\text{граф.}) \approx 0.12$, а при помощи выражений (20) и (21) для $T = 295$ К и $P_{H_2} = 107$ кПа — величину $x_{D_2I} \approx 0.09$, близкую к значениям $x_{H_2}(\text{ОСНТ})$ и $x_{H_2}(\text{граф.})$. В этом случае можно говорить о сопоставимости механизмов и характеристик адсорбции водорода (дейтерия) ОСНТ и графитными образцами, изученными в работе⁸⁵ при давлениях ~ 10 – 100 кПа и комнатных температурах, с характеристиками хемосорбционного процесса, отвечающего пику I (табл. 3) в изотропном графите.¹⁸¹

Сорбционная емкость образцов графита⁸⁵ при 295 К и 107 кПа в пересчете на $S_{уд} = 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ составляет $c_S \approx 1.3$ мас.%; аналогичная характеристика для ОСНТ-образцов⁸⁵ при тех же температуре и давлении водорода составляет $c_S \approx 1.9$ мас.%. Эти величины близки к соответствующей характеристике $c_S = 1.5 \pm 0.2$ мас.%, полученной в работе⁷² для электрохимически наводороженных ОСНТ и графитных образцов с удельной поверхностью от 50 до $1200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что, очевидно, указывает на поверхностную природу этих сорбционных процессов.

Отметим, что для ОСНТ-образцов, изученных в работе¹⁸, найдена существенно отличная характеристика $c_S \approx 10$ – 20 мас.% (для 273 К и 40 кПа), что указывает либо на получение завышенных (на порядок) значений сорбционной емкости ОСНТ-образцов,¹⁸ либо на локализацию преобладающей доли адсорбата в межтрубных нанополостях, т.е. на проявление физического (конденсация) механизма сорбции водорода в этих условиях. (Следует также напомнить, что ОСНТ-образцы, изученные в работе¹⁸, были сильно загрязнены сажей и подвергались дополнительному наводороживанию при 133 К.)

В работе⁷⁶ методом термо-ЭДС изучена кинетика наводороживания (при $P_{H_2} = 0.1$ МПа и $T = 500$ К) образцов (толщиной ~ 1 мм) из спутанных пучков ОСНТ (50–70 об.%, диаметр пучков ~ 15 нм, диаметр трубок ~ 1.4 нм, $S_{уд} \approx 250$ – $470 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, остаточное содержание катализатора 0.2, 2 и 6%), а также кинетика изотермической десорбции водорода из этих образцов в вакууме (при $T = 500$ К). Оба процесса протекали как реакции первого порядка со временем релаксации $\tau \approx 1$ ч. Предполагая, что лимитирующей стадией является диффузия молекул водорода от поверхности образцов в объем с характеристиками, отвечающими пику I в графите¹⁸¹ (табл. 3), получаем величину диффузионного пути ($L_I \approx (D_I \tau)^{1/2}$), близкую к толщине образцов.

Изучена кинетика изотермической десорбции водорода из электрохимически наводороженных цилиндрических образцов ($d = 7$ мм), полученных холодным прессованием смеси из ОСНТ-материала (10 мг) и порошка золота (90 мг).⁷² Содержание водорода в таких ОСНТ-образцах достигало 0.9 мас.%. Авторы отмечают,⁷² что при 293 К около половины водорода десорбируется из образцов в первые 10 ч выдержки, остальная часть — за $t_S \approx 200$ ч.

Используя диффузионные характеристики, отвечающие ТПД-пику I в изотропном графите¹⁸¹ (табл. 3), получаем для 293 К величину $D_I = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, близкую к величине $(d^2/t_S) \approx 6.8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, т.е. удовлетворительно описывающую диффузию водорода в таких образцах.⁷²

В работе⁷² изучена также термодесорбция водорода из наводороженных при 78 К и 0.2 МПа ОСНТ-образцов при нагревании последних со скоростью $v \approx 0.067 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ (в области температур от 78 до 800 К) и из наводороженных при комнатной температуре и 2 МПа (30 мин) графитных образцов при их охлаждении до 78 К. При этом как для ОСНТ, так и для графитных образцов наблюдали⁷² пики при ~ 105 , ~ 136 и ~ 300 К. Два последних пика, очевидно, соответствуют пикам α (~ 150 К) и β (~ 288 К) в ОСНТ-образцах, изученных в работе¹⁸. Для ОСНТ-образцов⁷² найден еще один пик при ~ 800 К, а для графитных

образцов — при ~ 650 К, которые, по-видимому, могут быть сопоставлены с пиками II и/или IV (рис. 8) в изотропном графите.¹⁸¹

В работе³⁴ изучена десорбция водорода из образцов, содержащих ОСНТ-пучки, аморфный углерод и частицы металла-катализатора. Образцы сначала измельчали в шаровой мельнице (24 ч в атмосфере аргона), а затем наводороживали в течение 15 мин при $P_{D_2} = 80$ кПа и комнатной температуре. Электронно-микроскопические исследования³⁴ показали, что процесс измельчения образцов сопровождается появлением деформационных повреждений (дефектов) в структуре ОСНТ-пучков, а также появлением сильно изогнутых или сломанных ОСНТ-волокон. На ТПД-кривых деформированных наводороженных ОСНТ-образцов (скорость нагревания $v \approx 0.3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ от ~ 400 до ~ 850 К) наблюдается один пик при ~ 590 К, ($\Delta T \approx 75$ К, $x \approx 0.01$). Из ТПД-экспериментов с различными скоростями нагрева (от 0.03 до $0.3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$) была определена энергия активации процесса: $Q_{\text{ОСНТ}} = 145 \pm 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Близость величин $Q_{\text{ОСНТ}}$ и Q_{II} позволяет предположить, что характеристика диффузионного процесса, отвечающего пику на кривой десорбции водорода из ОСНТ-пучков,³⁴ сопоставима с диффузионными характеристиками пика II в графите (табл. 3).¹⁸¹ Используя уравнение (2), можно получить величину $L(\text{ОСНТ}) \approx 30$ мкм, которая характеризует толщину образцов.

В рамках такой модели эффективный коэффициент диффузии водорода из деформированных ОСНТ-образцов³⁴ при их нагреве в вакууме можно описать при помощи уравнения $D_{\text{ОСНТ}} \approx AD_{\text{кан}}/K_{(16)II} \approx D_{II}$.

Вычисленная по уравнениям (25) и (26) для 295 К и 80 кПа величина $x_{D_2II} \approx 0.5$ может быть использована для определения атомной (объемной) доли областей деформационных дефектов (η_{III}) в структуре ОСНТ-пучков. При помощи уравнения $x \approx 2\eta_{III}x_{D_2II}$ получаем значение $\eta_{III} \approx 10^{-2}$. (По-видимому, в этих областях деформированных образцов ОСНТ локализованы хемоадсорбционные H_2C -центры типа H (рис. 9).³⁴)

В работе³⁴ изучали также наводороженные при механосинтезе с дейтерием (в шаровой мельнице при $P_{D_2} = 0.9$ МПа в течение 24 ч) образцы ОСНТ, ГНВ и графита. При нагревании этих образцов со скоростью $v \approx 0.08 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ от ~ 300 до ~ 900 К на ТПД-кривой наблюдали³⁴ пик при 740 К (хорошо выраженный для ОСНТ- и ГНВ-образцов и слабо выраженный для графитовых образцов), а также начало появления (особенно, для ГНВ-образцов) второго пика, который, очевидно, локализован в интервале 900–1100 К. Температуры проявления этих максимумов близки (с учетом различия в скоростях нагрева v) к температурам проявления пиков α и β в образцах наноструктурированного графита,^{27,29} полученного механосинтезом с дейтерием.

Целесообразно рассмотреть данные работы⁸³ по объемной ($68 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) и гравиметрической ($x_{\text{жсп}} \approx 0.48$) сорбционной емкости водорода в ОСНТ-образцах (таблетках) с $S_{уд}(\text{ОСНТ}) \approx 110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, наводороженных при ~ 11 МПа и 295 К. Для этих условий при помощи уравнения (18а) можно получить значение характеристики $x_{H_2}(\text{ОСНТ}) \approx 3.6$ (для $S_{уд} = 110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), а используя уравнения (20) и (21) — величину $x_{D_2I} \approx 0.48$, близкую к предельному (карбогидридному) значению (0.5). Такое расхождение может быть связано, во-первых, с заниженным экспериментальным значением $S_{уд}$, которое на порядок ниже теоретического (см.⁷²); во-вторых, оно может указывать на конденсацию преобладающей части адсорбата в межтрубных нанополостях, возможную при таком высоком давлении.

Близкие значения сорбционной емкости ($x \approx 0.5$ – 0.6) для ОСНТ-образцов, наводороженных при 10 МПа и комнатных

температурах, были получены также в работах^{23,71}, что можно интерпретировать аналогичным образом.

В работе⁷⁷ изучали взаимодействие газообразного молекулярного водорода с очищенными ОСНТ-образцами (содержание ОСНТ-пучков ~ 90 – 95 мас.%, диаметр трубок ~ 1.38 нм) с открытыми химической обработкой в водном растворе NaOH концами трубок. Образцы массой ~ 1 г и объемом ~ 1 см³ наводороживали при 1.5–9.0 МПа и комнатной температуре (~ 295 К). Сорбционная емкость ОСНТ-образцов⁷⁷ при их наводороживании при 9 МПа и 295 К составляла $x(\text{H}/\text{C}) = 0.038$. Экспериментальные данные⁷⁷ для $P_{\text{H}_2} = 1.5$ – 9.0 МПа и $T = 295$ К описываются изотермой адсорбции Генри. При нагревании наводороженных образцов со скоростью $v = 0.17$ К $\cdot$ с⁻¹ на кривой ТПД появляется пик с максимумом при $T \approx 508$ К, а при нагревании со скоростью $v = 0.017$ К $\cdot$ с⁻¹ — пик с максимумом при $T \approx 374$ К. Определенная по методике Киссинджера энтальпия активации процесса (Q) составила 20 кДж $\cdot$ моль⁻¹.

Поскольку эта величина Q совпадает с величиной Q_I , при рассмотрении процессов десорбции водорода из очищенных ОСНТ-образцов⁷⁷ целесообразно использовать диффузионные и сорбционные характеристики, отвечающие пику I в графите (см. табл. 3).¹⁸¹ Применяя выражение типа (2), можно вычислить длину диффузионного пути $L \approx 1$ мм, которая отвечает толщине ОСНТ-образцов,⁷⁷ а используя выражения (20) и (21) для 295 К и 9 МПа получить величину $x_{\text{D}_2I} \approx 0.47$, близкую к предельному (карбогидридному) значению.

Определенная из уравнения (18а) с использованием типичного значения $S_{\text{уд}}(\text{эксп.}) = 400$ м² $\cdot$ г⁻¹ величина $x_{\text{H}_2}(\text{ОСНТ}) \approx 0.08$ существенно меньше величины x_{D_2I} , т.е. сорбцию водорода ОСНТ-образцами⁷⁷ нельзя описать при помощи сорбционных характеристик (табл. 3), отвечающих пику I в изотропном графите.¹⁸¹

В работе¹⁰⁰ изучена адсорбция водорода на новом углеродном наноматериале — одностенных углеродных нанотрубках с коническими (рожкообразными) концами — «нанорожках» (ОСНР). Содержание ОСНР в таких образцах превышало 95 мас.%, при этом они практически не содержали металла-катализатора и сажи. Были изучены как исходные ОСНР-образцы ($S_{\text{уд}} \approx 308$ м² $\cdot$ г⁻¹), так и обработанные кислородом при 693 К в течение 10 мин ($S'_{\text{уд}} \approx 1006$ м² $\cdot$ г⁻¹). Наводороживание исходных и окисленных образцов проводили при давлениях ~ 0.1 – 6.5 МПа и температуре 303 К. Процесс наводороживания окисленных и исходных ОСНР-образцов описывался изотермой адсорбции Генри (как и в работе⁷⁷). Сорбционная емкость окисленных образцов при 6.5 МПа достигала величины $x_{\text{ок}} \approx 0.038$, а исходных — $x_{\text{исх}} \approx 0.014$. При помощи выражения (18а), используя типичные экспериментальные значения удельных поверхностей для таких образцов, получаем значения $x_{\text{H}_2}(\text{ок.}) = 0.032$ и $x_{\text{H}_2}(\text{исх.}) = 0.038$. Вычисленная при помощи выражений (20) и (21) для 303 К и 6.5 МПа величина $x_{\text{D}_2I} = 0.46$ (близкая к предельному (карбогидридному) значению 0.5) оказалась на порядок больше величин $x_{\text{H}_2}(\text{ок.})$ и $x_{\text{H}_2}(\text{исх.})$.

Эти результаты близки к результатам, полученным при анализе данных работы⁷⁷, но значительно отличаются от результатов анализа данных работы⁸³, которые были получены при таких же высоких давлениях для ОСНТ-образцов, не очищенных от сажи, аморфного углерода и частиц металла-катализатора. Отсюда можно сделать вывод, что наличие в ОСНТ-образцах сажи, аморфного углерода и частиц металла-катализатора существенно влияет на сорбционный процесс.

8. Сорбция и диффузия водорода в многостенных углеродных нанотрубках

В работе⁸⁹ изучена сорбция водорода двумя типами МСНТ (массой ~ 2 мг) разной структуры. Образцы наводороживали в течение 5 ч при 4 МПа и 300 К (с последующим их охлаждением до 80 К) и изучали методом ТПД (при $v = 0.03$ – 0.08 К $\cdot$ с⁻¹).

Образцы первого типа (А) представляли собой сильно изогнутые нанотрубки с дефектными графеновыми слоями и частично заблокированными наноотверстиями. Большинство трубок имело закрытые концы. Внешний диаметр трубок, по оценке авторов,⁸⁹ составлял 10–30 нм, внутренний — 5–15 нм, удельная поверхность — $S_{\text{уд}}(\text{А}) \approx 174$ м² $\cdot$ г⁻¹. Для образцов А наблюдали два ТПД-пика: пик α_1 в области 312 К ($\Delta T_{\alpha_1} \approx 18$ К, $v = 0.05$ К $\cdot$ с⁻¹, $Q_{\alpha_1} \approx 18.5$ кДж $\cdot$ моль⁻¹, $x_{\alpha_1} \approx 7.7 \cdot 10^{-2}$) и пик β_1 в области 419 К ($\Delta T_{\beta_1} \approx 8$ К, $v = 0.05$ К $\cdot$ с⁻¹, $Q_{\beta_1} \approx 124.4$ кДж $\cdot$ моль⁻¹, $x_{\beta_1} \approx 3.6 \cdot 10^{-3}$). Пик α_1 появлялся и при повторных циклах наводороживания и нагрева образцов; пик β_1 в повторных циклах не появлялся.

Образцы В из спрямленных ориентированных МСНТ имели менее дефектную структуру, чем образцы А. Наноотверстия в образцах В соединялись в поры, концы трубок были открыты. Внешний и внутренний диаметры трубок составляли ~ 20 и ~ 8 нм соответственно; $S_{\text{уд}}(\text{В}) \approx 877$ м² $\cdot$ г⁻¹ (это значение в несколько раз превышает теоретическое значение удельной поверхности (263 м² $\cdot$ г⁻¹)⁷² для десятистенных нанотрубок). Для образцов В наблюдали только один ТПД-пик (α_2) в области 313 К ($\Delta T_{\alpha_2} \approx 7$ К, $v = 0.05$ К $\cdot$ с⁻¹, $Q_{\alpha_2} \approx 16.5$ кДж $\cdot$ моль⁻¹, $x_{\alpha_2} \approx 0.24$).⁸⁹

Близость величин Q_{α_1} и Q_{α_2} к значению Q_I в графите¹⁸¹ позволяет предположить, что для описания пиков α_1 и α_2 в образцах МСНТ⁸⁹ можно использовать характеристики, отвечающие ТПД-пику I (табл. 3) в изотропном графите.¹⁸¹ Вычисленные с помощью уравнения типа (2) значения L_{α_1} и L_{α_2} составляют 130–200 мкм и характеризуют толщину образцов.

Отношение величин $x_{\alpha_2}/x_{\alpha_1}$ близко к отношению $S_{\text{уд}}(\text{А})/S_{\text{уд}}(\text{В})$, что находится в согласии с результатами работ^{72,81}. Полученное с использованием уравнения (18а) значение локальной концентрации молекул водорода ($x_{\text{H}_2\alpha}$) в адсорбированных слоях на стенках нанотрубок равно ~ 0.2 – 0.3 . Используя уравнения (20) и (21) для условий, описанных в работе⁸⁹, получаем $x_{\text{D}_2I} \approx 0.4$. Эта величина x_{D_2I} близка к величине $x_{\text{H}_2\alpha}$, полученной из экспериментальных данных (x_{α_1} , $S_{\text{уд}}(\text{А})$, x_{α_2} , $S_{\text{уд}}(\text{В})$) для МСНТ.⁸⁹

Близость значений Q_{β_1} и Q_{II} позволяет предположить, что пик β_1 в образцах А сопоставим (в плане диффузионных характеристик) с пиком II (табл. 3) в изотропном графите.¹⁸¹ Факт отсутствия пика β_1 в повторных циклах наводороживания и нагрева образцов А,⁸⁹ очевидно, объясняется исчезновением деформационных структурных дефектов в этих образцах при первом их нагреве. Значение $L_{\beta_1} \approx 0.2$ мкм, вычисленное с использованием уравнения (2), по-видимому, характеризует диффузионный размер дефектных областей в образцах А.⁸⁹ С помощью уравнения $x_{\beta_1} = 2\eta_{\beta_1}x_{\text{D}_2II}$, где $x_{\text{D}_2II} \approx 0.5$ (определено из уравнений (25) и (26)), можно оценить объемную долю дефектных областей ($\eta_{\beta_1} \approx 4 \cdot 10^{-3}$) в образцах А с хемосорбционными углеродными «центрами».

Поглощение водорода образцами МСНТ при 10 МПа и комнатной температуре изучено в работе⁹⁰. Авторы использовали образцы двух типов: первые (тип А) имели много трещин во внешних графеновых слоях (стенках) трубок даже после отжига при 2473 К (2 ч); вторые (образцы В) имели графеновые слои (стенки) без трещин (как до, так и после двухчасового отжига при 2473 К). Сорбционная емкость (x)

неотожженных образцов А и В составляла 0.1 и 0.09 соответственно; отожженных — 0.5 и 0.1 соответственно.

Вычисленная с использованием уравнений (18а), (20) и (21) удельная поверхность образцов А и В, изученных в работе⁹⁰, составила соответственно ~ 520 и $\sim 110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Рассчитанные значения $S_{\text{уд}}$ попадают в интервал типичных экспериментальных значений $S_{\text{уд}}$ для таких материалов, что указывает на возможность описания процесса сорбции водорода МСНТ-образцами⁹⁰ с помощью характеристик, отвечающих пику I в графите.¹⁸¹

В работе⁹¹ изучена сорбция водорода МСНТ-образцами диаметром 10–40 нм (преимущественно с закрытыми концами нанотрубок) при 290 К и $P_{\text{H}_2} = 3–10$ МПа. Использовали два типа образцов: образцы А с выпрямленными высокоориентированными нанотрубками (плотность трубок достигала $\sim 10^8 \text{ мм}^{-2}$, толщина отдельных трубчатых блоков $h \approx 250$ мкм, $S_{\text{уд}}(\text{А}) \approx 60 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и образцы В с хаотичным расположением нанотрубок (с различной нанопористостью, $S_{\text{уд}}(\text{В}) \approx 27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

Для МСНТ-образцов А и В наблюдалось пропорциональное увеличение количества адсорбированного водорода с увеличением давления P_{H_2} от 3 до 10 МПа.⁹¹ Сорбционная емкость (x) образцов А при 290 К и 10 МПа составляла ~ 0.29 , а образцов В — ~ 0.082 . При наводороживании образцов А происходило исчезновение нанопор размером 10–100 нм и увеличение числа нанопор размером 2–10 нм, что может быть обусловлено возникновением локальных напряжений и деформаций.^{154, 184–187}

Полученные с использованием выражения (18а) и экспериментальных значений $x(\text{А})$, $x(\text{В})$, $S_{\text{уд}}(\text{А})$ и $S_{\text{уд}}(\text{В})$ значения x_{H_2} составили 2.2–3.6, которые существенно выше величины $x_{\text{D}_2} \approx 0.46$, вычисленной с использованием уравнений (20) и (21) для 290 К и 10 МПа. Можно предположить, что это связано с ошибкой в определении удельной поверхности МСНТ-образцов⁹¹ (получены заниженные значения $S_{\text{уд}}$, которые определяли из БЭТ-изотерм адсорбции азота (а не водорода) при 77 К). Высокие значения x_{H_2} можно объяснить также конденсацией значительной части адсорбата в межтрубных нанополостях МСНТ-образцов,⁹¹ т.е. преобладанием физического механизма адсорбции, а не хемосорбции с характеристиками, отвечающими пику I в графите.¹⁸¹

В работе⁸⁸ определены сорбционные характеристики спрямленных (ориентированных) многостенных нанотрубок диаметром 50–100 нм и плотностью $\sim 10^8–10^9 \text{ мм}^{-2}$. Образцы наводороживали при ~ 295 К и ~ 0.1 МПа (или ~ 1.0 МПа) до концентраций $x_{\text{эксп}} \approx 0.60–0.84$ (или 1.08–1.56), обрабатывали азотной кислотой и отжигали при 673 К.

При нагревании наводороженных образцов (массой ~ 1 мг) от ~ 295 до 573 К со скоростью $v \approx 0.083 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ были зарегистрированы (масс-спектрометрически)⁸⁸ несколько пиков, отвечающих десорбции водорода. Основной пик, занимающий около 90% общей площади спектра, имел максимум при $T \approx 540$ К и ширину на половине высоты $\Delta T \approx 45$ К, т.е. преобладающая часть адсорбированного водорода выделялась из МСНТ-образцов при 500–600 К.⁸⁸

Оценка при помощи выражения (2) диффузионного пути водорода приводит к значению $L \approx 15$ мкм. Эта величина соизмерима со средней длиной нанотрубок и толщиной МСНТ-образцов.⁸⁸ Отсюда следует, что характеристики диффузионного процесса, которому отвечает пик при 540 К в МСНТ-образцах,⁸⁸ сопоставимы с характеристиками процесса, отвечающего пику II в графите.¹⁸¹

Подставляя вычисленную при помощи уравнений (25) и (26) величину $x_{\text{D}_2, \text{II}} \approx 0.5$ и экспериментальную величину $0.9 x_{\text{эксп}} \approx 0.54–0.76$ в уравнение (18а), получаем значение $S_{\text{уд}} \approx 500–700 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, которое значительно превышает предельное теоретическое значение.⁷² Поэтому можно пред-

положить, что в данном случае преобладающая часть адсорбата конденсируется в межтрубных нанополостях МСНТ-образцов.⁸⁸

Авторы работы⁸⁸ отмечали, что конусообразная структура изученных ими образцов отличается от структуры, характерной для идеальных образцов МСНТ, и приближается к структуре ГНВ-образцов.^{32, 33, 205}

9. Анализ аномальных данных сорбции водорода графитовыми нановолокнами

В 1998 г. была опубликована сенсационная работа³³ о возможности хранения водорода в новом материале — графитовых нановолокнах[‡] со специфической структурой. В ней сообщалось, что ГНВ-образцы с ориентированной ($\sim 45^\circ$) наноструктурой способны сорбировать аномально высокое количество водорода ($x_{\Sigma} \approx 18.5$) при $P_{\text{H}_2} \approx 9.6$ МПа (конечное значение) и $T = 298$ К.

Наводороживание ГНВ-образцов проводили в течение 20 ч (τ_{Σ}). При снятии высокого давления наблюдалась десорбция большей части адсорбированного водорода ($x \approx 9.8$) за $\tau \approx 5–10$ мин.

В работе³³ наводороживали также и другие материалы, в том числе порошок палладия (до конечного состава $\text{PdH}_{2.2}$, отличающегося по составу от стабильного Pd_2H и метастабильного $\text{PdH}_{1.1–1.3}$ гидридов палладия¹⁷⁷) и LaNi_5 . Сорбционная емкость этих материалов также оказалась завышенной, что по мнению авторов работы⁸⁵ служит еще одним доказательством наличия систематической ошибки в определении сорбции водорода ГНВ.³³ Результаты по наводороживанию графита (при ~ 11 МПа и 298 К, ~ 40 ч) до концентрации $x_{\Sigma} \approx 0.57$ и активированного угля марки «Norit» с $S_{\text{уд}} \approx 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ до концентрации $x_{\Sigma} \approx 0.20$ также существенно отличаются от полученных в работах^{35, 38, 72, 85, 141}.

При дальнейшем изучении сорбции водорода ГНВ-образцами тем же коллективом авторов³² были получены более низкие значения $x_{\Sigma} \approx 8.0$ (наводороживание осуществляли при $P_{\text{H}_2} \approx 11.2$ МПа и 298 К в течение 24 ч).[§] При этом авторы отмечают, что для получения таких значений x_{Σ} ГНВ-образцы необходимо подвергать предварительному кратковременному нагреву (*in situ*) до 473 К.

После снятия высокого давления и выдерживания наводороженных образцов при 298 К в течение $\tau_d \geq 10$ мин, приводящих к десорбции большей части водорода ($x_{\alpha} \approx 5.9$, пик α), ГНВ-образцы вновь нагревали до ~ 1223 К со скоростью $v \approx 0.17 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. При повторном нагревании на кривой ТПД (рис. 13) появлялись два пика (β и γ) при 880 ($\Delta T_{\beta} \approx 245$ К, $x_{\beta} \approx 1.2$) и 1140 К ($\Delta T_{\gamma} \approx 205$ К, $x_{\gamma} \approx 0.9$). В области температур T_{β} авторы наблюдали сопутствующее выделение газообразных углеводородов (CH_4 и др.).

Из сопоставления кривых ТПД (рис. 13) для ГНВ-образцов, наводороженных при 11 МПа (кривая 1) и 0.1 МПа (кривая 2), можно заключить, что процесс сорбции, отвечающий пику β , описывается изотермой Генри–Лэнгмюра, а отвечающий пику γ — изотермой Сиверса–Лэнгмюра. Пик β можно сопоставить с пиком II в изотропном графите,¹⁸¹ а пик γ — с пиком III. Поэтому можно воспользо-

[‡] Нановолокна длиной $\sim 10–100$ состояли из пакетов четко ориентированных (параллельно, перпендикулярно или под углом $\sim 45^\circ$ к оси пакета) графеновых пластинок (расстояние между графеновыми пластинами составляло ≥ 0.335 нм, что сопоставимо с расстоянием между графеновыми слоями в графите¹⁸¹) с площадью поперечного сечения $\sim 0.3–5.0 \text{ нм}^2$. Такой материал представлял систему шелевидных нанопор с открытыми краями.³³

[§] Однако и эти данные также не нашли подтверждения других исследователей.

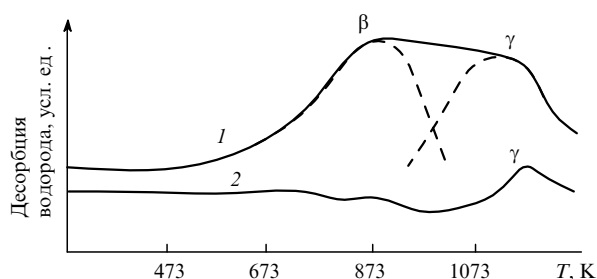


Рис. 13. Кривые температурно-программируемой десорбции водорода из образцов ГНВ, наводороженных при 11.2 МПа (1) и 0.1 МПа (2) (описание ТПД-пиков см. в тексте). Сплошные линии — экспериментальные кривые, штриховые — составляющие кривую 1 пики.

ваться уравнением (2) для вычисления длины диффузионного пути водорода в ГНВ-образцах (для пика β).³² Полученное значение $L_\beta \approx 0.4$ см отвечает линейному размеру ГНВ-образца ($l \approx 0.6 - 0.8$ см).³²

Определенная из уравнения $x_\beta \approx 12 (\Delta r/d_{\text{ГНВ}})x_{\text{H}_2\text{В}}$ ($\Delta r \approx 0.2$ нм, $d_{\text{ГНВ}} \approx 1$ нм)³² величина $x_{\text{H}_2\text{В}}$ составила ~ 0.5 . Такое же значение получается при расчете $x_{\text{D}_2\text{H}}$ по уравнениям (25) и (26).

Экспериментальное значение x_γ удовлетворительно согласуется с величиной $x_{\text{III}} \approx 0.6$, найденной при помощи уравнений (9) и (10) для пика III (табл. 3). Здесь следует отметить близость значений x_γ , x_{III} , $x_{\text{H}_2\text{В}}$ и $x_{\text{D}_2\text{H}}$ к предельным (карбогидридным) значениям $(x_{\text{III}})_{\text{max}}$ и $(x_{\text{II}})_{\text{max}}$.

Вычисленное из характеристик пика γ (для ГНВ) по уравнению (3) с использованием значения D_{III} (табл. 3) значение длины диффузионного пути ($L_\gamma \approx 50$ нм) существенно превышает величину $d_{\text{ГНВ}} \approx 1$ нм.^{32,33} Такое расхождение значений L_γ и $d_{\text{ГНВ}}$ можно объяснить двумя причинами: либо использованием для вычисления L_γ завышенного значения коэффициента диффузии,[†] либо некорректным определением значения $d_{\text{ГНВ}}$ в работе³². Это может быть связано с образованием определенной субструктуры (с линейным характеристическим размером $\sim 1 - 3$ нм) в наводороженных ГНВ-образцах³² (при диаметре волокон ~ 50 нм), которая исчезает («залечивается») при термодесорбционном нагреве. Такой вывод согласуется с данными работ^{32,91} о резком уменьшении концентрации и изменении размеров нанопор в наводороженных ГНВ- и МСНТ-образцах и их дальнейшем появлении при нагревании.

Следует особо подчеркнуть, что характеристики сорбционных и диффузионных процессов, отвечающих пикам β и γ в ГНВ-образцах,³² согласуются с характеристиками процессов, отвечающих пикам α и β в нанокристаллическом графите,²⁹ и удовлетворительно описываются при помощи характеристик пиков II и III в изотропном графите (табл. 3).¹⁸¹

Эффективный коэффициент диффузии водорода в ГНВ-образцах,³² характеризующий процесс выделения основной части адсорбированного водорода (x_α) при 298 К (пик α, появляющийся при снятии высокого давления) можно оценить как $D_\alpha \approx (L_{\text{обц}}^2/\tau_\alpha) \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение на

[†] Можно предположить, что значение коэффициента диффузии атомов водорода в «карбогидридной фазе» ГНВ меньше, чем в решетке графита¹⁸¹ с частично заполненными хемоабсорбционными углеродными «центрами», поэтому нельзя использовать значение D_{III} для вычисления L_γ .

[‡] Имеются экспериментальные данные (см. работы^{35,71,141,142,206}) о более высоких значениях диаметра графитовых нановолокон ($d_{\text{ГНВ}} \approx 10 - 100$ нм), чем те, которые приводятся в работе³².

три с половиной порядка выше значения D_I (пик I, табл. 3) в графите,¹⁸¹ что указывает на различие механизмов сорбции водорода ГНВ³² и графитом¹⁸¹ в области T_α и T_I .

Сорбционную емкость, отвечающую пика α, нельзя описывать при помощи характеристик, отвечающих пика I в изотропном графите.¹⁸¹ Таким образом, имеются основания согласиться с мнением авторов работ^{32,33}, что процесс десорбции, которому отвечает пик α, по-существу обусловлен удалением конденсата водорода из нанодоменов ГНВ. Это согласуется с нейтронографическими данными, рассматриваемыми в работах^{4,32}, об аномально высокой плотности упаковки адсорбата (выше, чем в молекулярных кристаллах водорода) на поверхности графита, а также с рентгеновскими данными²⁶ об аномальном увеличении (на 40%) межплоскостного расстояния в наводороженных (при 9 ГПа) ГНВ-образцах.

V. Заключение

Проведенный конструктивный термодинамический анализ и сопоставление ряда экспериментальных и теоретических данных по сорбции водорода углеродными наноматериалами в приемлемом интервале давлений и температур подтверждает, что аномально большой разброс (до трех порядков величины) и плохая воспроизводимость (или отсутствие воспроизводимости) результатов определения сорбционной емкости таких материалов обусловлены сложностью объектов исследования, различиями в микроструктуре (зависящими от способа получения сорбента), в условиях химико-термической обработки и в режимах наводороживания образцов и т.д. Состояние и достигнутый уровень исследований взаимодействия водорода с графитом и углеродными наноматериалами указывают на возможность целенаправленной оптимизации условий синтеза и режимов наводороживания таких наноматериалов, что позволит приблизиться к созданию супер-адсорбента водорода.

Авторы выражают благодарность коллегам — А.К.Чернышевой и Е.В.Борисову — за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Д.Ю.Гамбург, М.Ф.Дубовкин. *Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочное издание.* Химия, Москва, 1989. 672 с.
2. P.M.Grant. *Nature (London)*, **424**, 129 (2003)
3. Поуск, (3) (765), 15 (2004); <http://www.poisknews.ru/-ingz/arkiv.asp>
4. A.C.Dillon, M.J.Heben. *Appl. Phys. A*, **72**, 133 (2001)
5. L.Schlapbach, A.Züttel. *Nature (London)*, **414**, 353 (2001)
6. S.Hynek, W.Fuller, J.Bentley. *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**, 601 (1997)
7. M.Junker, L.Bocquet, M.Bendif, D.Karboviac. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **26**, 117 (2001)
8. M.Schrope. *Nature (London)*, **414**, 682 (2001)
9. R.Chahine, T.K.Bose. *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 161 (1994)
10. E.Poirier, R.Chahine, P.Bénard, D.Cossement, L.Lafi, E.Mélancon, T.K.Bose, S.Désilets. *Appl. Phys. A*, **78**, 961 (2004)
11. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
12. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **163**, 33 (1993)
13. M.Inagaki, L.R.Radovic. *Carbon*, **40**, 2279 (2002)
14. Б.П.Тарасов, Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **70**, 149 (2001)
15. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
16. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **71**, 203 (2002)
17. Б.М.Смирнов. *Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства.* Изд-во СПбГУ, С.-Петербург, 1996
18. A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, C.H.Kiang, D.S.Bethune, M.J.Heben. *Nature (London)*, **386**, 377 (1997)

19. I.O.Bashkin. In *International Symposium on Metal Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Annecy, France, 2002. P. 28
20. D.J.Browning, M.L.Gerrard, J.B.Laakeman, I.M.Mellor, R.J.Mortimer, M.C.Turpin. In *Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference*. Beijing, China, 2000. P. 580
21. X.D.Bai, D.Zhong, G.Y.Zhang, X.C.Ma, S.Liu, E.G.Wang, Y.Chen, D.T.Shaw. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1552 (2001)
22. M.Hirscher, M.Becher, M.Halushka, F.Zeppelin, X.Chen, U.Dettlaff-Weglikowska, S.Roth. *J. Alloys Compd.*, **356-357**, 433 (2003)
23. 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)
24. H.M.Cheng, C.Liu, Y.Y.Fan, F.Li, G.Su, L.L.He, M.Liu. *Z. Metallkd.*, **91**, 306 (2000)
25. A.C.Dillon, P.A.Parilla, K.M.Jones, G.Riker, M.J.Heben. In *Proceedings of the 1998 U.S.DOE Hydrogen Program Review*. NREL/CP-570-25315
26. И.О.Башкин, В.Е.Антонов, А.В.Баженов, И.К.Бдикин, Д.Н.Борисенко, Е.П.Криничная, А.П.Моравский, А.И.Харкунов, Ю.М.Шульга, Ю.А.Осипьян, Е.Г.Понятовский. *Письма в ЖЭТФ*, **79**, 280 (2004)
27. S.Orimo, G.Majer, T.Fukunaga, A.Züttel, L.Schlapbach, H.Fujii. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3093 (1999)
28. G.Majer, U.Eberle, F.Kimmerle, E.Stanik, S.Orimo. *Physica B*, **328**, 81 (2003)
29. S.Orimo, T.Matsushima, H.Fujii, T.Fukunaga, G.Majer. *J. Appl. Phys.*, **90**, 1545 (2001)
30. T.Fukunaga, K.Itoh, S.Orimo, M.Aoki, H.Fujii. *J. Alloys Compd.*, **327**, 224 (2001)
31. H.Fujii, S.-i.Orimo. *Physica B*, **328**, 77 (2003)
32. C.Park, P.E.Anderson, A.Chambers, C.D.Tan, R.Hidalgo, N.M.Rodriguez. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10572 (1999)
33. A.Chambers, C.Park, R.T.K.Baker, N.M.Rodriguez. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4253 (1998)
34. M.Hirscher, M.Becher, M.Galuska, A.Quintel, V.Skagalova, Y.-M.Choi, U.Dettlaff-Weglikowska, S.Roth, I.Stepanek, P.Bernier, A.Leonhardt, J.Fink. *J. Alloys Compd.*, **330-332**, 654 (2002)
35. C.C.Ahn, Y.Ye, B.V.Ratnakumar, C.Witham, R.C.Bowman Jr., B.Fultz. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3378 (1998)
36. J.Y.Hwang, S.H.Lee, K.S.Sim, J.W.Kim. *Synth. Met.*, **126**, 81 (2002)
37. M.Ritschell, M.Uhlemann, O.Gutfleish, A.Leonhardt, A.Graff, Ch.Tuschner. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2985 (2002)
38. G.G.Tibbetts, G.P.Meisner, Ch.H.Olk. *Carbon*, **39**, 2291 (2001)
39. R.T.Yang. *Carbon*, **38**, 623 (2000)
40. P.Chen, X.Wu, J.Lin, K.L.Tan. *Science*, **285**, 91 (1999)
41. O.K.Alexeeva. In *Proceedings of the VII International Conference «Hydrogen Materials Science»*. ADEF-Ukraine, Kiev, 2001. P. 672
42. Yu.S.Nechaev, D.V.Iourtchenko, T.N.Veziroglu. In *Proceedings of the International Conference of American Carbon Society «Carbon 2004»*. Providence, RI, 2004. P. 250
43. Ю.С.Нечаев, О.К.Алексеева. В кн. *Материалы научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Новые функциональные материалы и экология»*. Москва, 2002. С. 75
44. Yu.S.Nechaev, D.V.Iourtchenko, T.N.Veziroglu. In *Proceedings of the 15th World Hydrogen Energy Conference*. Yokohama, Japan, 2004. P. 310
45. Yu.S.Nechaev, D.V.Iourtchenko, T.N.Veziroglu. In *Proceedings of the VIII World Renewable Energy Congress*. Denver, CO, 2004. P. 270
46. Ю.С.Нечаев, О.К.Алексеева. В кн. *Сборник тезисов докладов II Международного симпозиума «Безопасность и экономика водородного транспорта»*. Саров, 2003. С. 138
47. Ю.С.Нечаев, О.К.Алексеева. В кн. *Сборник расширенных тезисов докладов VIII Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (ICHMS'2003)*. Судак, 2003. С. 774
48. Yu.S.Nechaev, O.K.Alexeeva, J.G.Hirschberg, T.N.Veziroglu. In *The V International Conference «Hydrogen Power Theoretical and Engineering»*. (Abstracts of Reports). Porto Conte, 2003. P. 97
49. M.Hirscher, M.Becher, M.Haluska, X.Chen, U.Dettlaff-Weglikowska, S.Roth. In *International Symposium on Metal Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Annecy, France, 2002. P. 29
50. S.Orimo, T.Matsushima, P.Wang, H.Fujii, T.Fukunaga, G.Majer, A.Züttel, L.Schlapbach. In *International Symposium on Metal Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Annecy, France, 2002. P. 28
51. Б.П.Тарасов. В кн. *Сборник тезисов докладов II Международного симпозиума «Безопасность и экономика водородного транспорта»*. Саров, 2003. С. 38
52. Б.П.Тарасов, Н.Ф.Гольдшлегер. *Альтернативная энергетика и экология*, **3**, 20 (2001)
53. D.V.Schur, B.P.Tarasov, Y.M.Shul'ga, S.Yu.Zaginaichenko, Z.A.Matysina, A.P.Pomytkin. *Carbon*, **41**, 1331 (2003)
54. H.-M.Cheng, Q.-H.Yang, C.Liu. *Carbon*, **39**, 1447 (2001)
55. Z.Liu, X.-H.Chen, H.-H.Song. *New Carbon Mater.*, **17**, 73 (2002)
56. F.Darkrim, P.Malbrunot, G.P.Tartaglia. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 193 (2002)
57. V.V.Simonyan, J.K.Johnson. *J. Alloys Compd.*, **330-332**, 659 (2002)
58. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001)
59. S.Orimo, A.Züttel, L.Schlapbach, G.Majer, T.Fukunaga, H.Fujii. *J. Alloys Compd.*, **356-357**, 716 (2003)
60. J.Conard. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **26**, 107 (2001)
61. M.S.Dresselhaus, K.A.Williams, P.C.Eklund. *MRS Bull.*, **24**, 145 (1999)
62. Z.-Q.Yang, Z.-L.Xie, Y.-S.He. *New Carbon Mater.*, **18**, 75 (2003)
63. Yu.S.Nechaev, O.K.Alexeeva. *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 1433 (2003)
64. A.Badzian, T.Badzian, E.Breval, A.Piotrowski. *Thin Solid Films*, **398-399**, 170 (2001)
65. L.Schlapbach, A.Züttel, P.Gröning, O.Gröning, P.Aebi. *Appl. Phys. A*, **72**, 245 (2001)
66. P.Bénard, R.Chahine. *Langmuir*, **17**, 1950 (2001)
67. Е.А.Евард, А.П.Войт, С.К.Гордеев, И.Е.Габис. *Физ.-хим. механика материалов*, **36**, 23 (2000)
68. Е.А.Денисов, Т.Н.Компаниец, И.В.Макаренко, З.Вакар, А.Н.Титков. *Материаловедение*, (2), 45 (2002)
69. E.A.Denisov, T.N.Kompaniets, A.A.Kurdyumov. *NATO Sci. Ser. II, Math., Phys., Chem.*, **1**, 273 (2000)
70. Y.Ye, C.C.Ahn, C.Witham, B.Fultz, J.Liu, A.G.Rinzier, D.Colbert, K.A.Smith, R.E.Smalley. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2307 (1999)
71. C.Liu, Y.Y.Fan, M.Liu, H.T.Cong, M.S.Dresselhaus. *Science*, **286**, 1127 (1999)
72. A.Züttel, P.Sudan, Ph.Mauron, Ph.Mauron, T.Kiyobaushi, Ch.Emmenegger, L.Schlapbach. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 203 (2002)
73. A.C.Dillon, K.E.H.Gilbert, P.A.Parilla, J.L.Alleman, G.L.Hornyak, K.M.Jones, M.J.Heben. In *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review*. NREL/CP-610-32405. Golden, CO, 2002
74. M.Shiraishi, T.Takenobu, A.Yamada, M.Ata, H.Kataura. *Chem. Phys. Lett.*, **358**, 213 (2002)
75. T.Takenobu, M.Shiraishi, A.Yamada, M.Ata, H.Kataura, Y.Iwasa. *Synth. Met.*, **135-136**, 787 (2003)
76. B.K.Pradhan, G.U.Sumanasekera, K.W.Adu, H.E.Romero, K.A.Williams, P.C.Eklund. *Physica B*, **323**, 115 (2002)
77. M.Shiraishi, T.Takenobu, M.Ata. *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 633 (2003)
78. H.W.Zhu, A.Cao, X.Li, C.Xu, Z.Mao, D.Ruan, Ji Liang, D.Wu. *Appl. Surf. Sci.*, **178**, 50 (2001)
79. L.Ci, H.Zhu, B.Wei, C.Hu, D.Wu. *Appl. Surf. Sci.*, **205**, 39 (2003)
80. B.Renker, H.Schober, P.Schweiss, S.Lebedkin, F.Henrich. *Condens. Mater.*, **1**, 1266 (2003)
81. B.P.Tarasov, J.P.Maehlen, M.V.Lototsky, V.E.Muradyan, V.A.Yartys. *J. Alloys Compd.*, **356-357**, 510 (2003)

82. H.Kajiura, S.Tsutsui, K.Kadono, M.Kakuta, M.Ata, Y.Murakami. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1105 (2003)
83. C.Liu, Q.H.Yang, Y.Tong, H.T.Cong, H.M.Cheng. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2389 (2002)
84. M.R.Smith, Jr., E.W.Bittner, W.Shi, J.K.Johnson, B.C.Bockrath. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3752 (2003)
85. N.Nishimiya, K.Ishigaki, H.Takikawa, M.Ikeda, Y.Hibi, T.Sakakibara, A.Matsumoto, K.Tsutsumi. *J. Alloys Compd.*, **339**, 275 (2002)
86. M.M.Shaijumon, S.Ramaprabhu. *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 513 (2003)
87. R.Zidan, A.M.Rao In *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review*. NREL/CP-610-32405. Golden, CO, 2002
88. Y.Chen, D.T.Shaw, X.D.Bai, E.J.Wang, C.Lund, W.M.Lu, D.D.L.Chung. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2128 (2001)
89. H.Lee, Y.-S.Kang, S.-H.Kim, J.-Y.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 577 (2002)
90. X.Li, H.Zhu, L.Ci, C.Xu, Z.Mao, B.Wei, J.Liang, D.Wu. *Carbon*, **39**, 2077 (2001)
91. A.Cao, H.Zhu, X.Zhang, X.Li, D.Ruan, C.Xu, B.Wei, J.Liang, D.Wu. *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 510 (2001)
92. H.Gao, X.B.Wu, J.T.Li, G.T.Wu, J.Y.Lin, K.Wu, D.S.Xu. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3389 (2003)
93. C.Park, C.D.Tan, R.Hidalgo, A.Chambers, R.T.K.Baker, N.M.Rodriguez. In *Proceedings of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review*. NREL/CP-570-25315
94. M.Rzepka, P.Lamp, M.A.de la Casa-Lillo. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10894 (1998)
95. B.K.Gupta, O.N.Srivastava. *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 825 (2000)
96. B.K.Gupta, O.N.Srivastava. *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 857 (2001)
97. B.K.Gupta In *Extended Abstracts of the VIII International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanostructures (ICHMS'2003)»*. Sudak, Ukraine, 2003. P. 794
98. K.Hanada, H.Shiono, K.Matsuzaki. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 874 (2003)
99. K.Kadono, H.Kajiura, M.Shiraishi. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3392 (2003)
100. K.Murata, K.Kaneko, H.Kanoh, D.Kasuya, K.Takahashi, F.Kokai, M.Yudasaka, S.Iijima. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11132 (2002)
101. E.Johansson, B.Hjorvarsson, T.Ekstrom, M.Jacob. *J. Alloys Compd.*, **330-332**, 670 (2002)
102. H.Kajiura, K.Kadono, S.Tsutsui, Y.Murakami. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1929 (2003)
103. J.C.Wang, R.W.Murphy, F.C.Ten, R.O.Loutfy, E.Veksler, W.Li. In *Proceedings of the 1998 U.S.DOE Hydrogen Program Review*. NREL/CP-570-25315
104. C.Lenardi, E.Barborini, V.Briois, L.Lucarelli, P.Piseri, P.Milani. *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1195 (2001)
105. P.Milani, P.Piseri, E.Barborini, C.Lenardi, M.Marino, S.Maffi, V.Briois. In *Proceedings of the VII International Conference «Hydrogen Materials Science»*. ADEF-Ukraine, Kiev, 2001. P. 502
106. H.Takagi, H.Hatori, Y.Soneda, Y.Yamada. *TANSO*, (205), 231 (2002)
107. D.Lupu, A.R.Biris, I.Misan, A.Jianu, G.Holzhtuter, E.Burkel. *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 97 (2004)
108. W.Muller. *J. Nucl. Mater.*, **162-164**, 138 (1989)
109. R.A.Causey. *J. Nucl. Mater.*, **162-164**, 151 (1989)
110. D.S.Rawat, S.Talapatra, K.Lafdi, A.D.Migone. *Appl. Phys. A*, **78**, 969 (2004)
111. W.-Q.Deng, X.Xu, W.Goddard. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 166103 (2004)
112. A.Züttel, Ch.Nutzenadel, P.Sudan, Ph.Mauron, Ch.Emmenegger, S.Rentsch, L.Schlapbach, A.Weidenkaff, T.Kiyobayashi. *J. Alloys Compd.*, **330-332**, 676 (2002)
113. G.-P.Dai, M.Liu, M.-Z.Wang, H.-M.Cheng. *New Carbon Mater.*, **17**, 70 (2002)
114. X.Yan, X.Gao, Y.Li, Z.Liu, F.Wu, Y.Shen, D.Song. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 336 (2003)
115. M.Miranda-Hernández, J.-A.Ayala, M.E.Rincón. *J. Solid State Electrochem.*, **7**, 264 (2003)
116. D.Hao, H.Zhu, X.Zhang, Y.Li, C.Xu, Z.Mao, J.Liu, D.Wu. *Chin. Sci. Bull.*, **48**, 538 (2003)
117. C.Nutzenadel, A.Züttel, D.Chartouni, L.Schlapbach. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 30 (1999)
118. G.-P.Dai, M.Liu, D.M.Chen, P.X.Hou, Y.Tong, H.-M.Cheng. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, E13 (2002)
119. E.Frackowiak, F.Béguin. *Carbon*, **40**, 1775 (2002)
120. K.Jurewicz, E.Frackowiak, F.Béguin. *Appl. Phys. A*, **78**, 981 (2004)
121. L.Lombardi, M.Bestetti, C.Mazzocchi, P.L.Cavalotti, U.Ducati. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A115 (2004)
122. M.Schmid, S.Kramer, C.Goze, M.Mehring, S.Roth, P.Bernier. *Synth. Met.*, **135-136**, 727 (2003)
123. I.Yu, J.Lee, S.G.Lee. *Physica B*, **329-333**, 421 (2003)
124. G.Majer, E.Stanik, S.Orimo. *J. Alloys Compd.*, **356-357**, 617 (2003)
125. K.Shen, T.Pietra. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1567 (2004)
126. D.G.Narehood, J.V.Pearce, P.C.Eklund, P.E.Sokol, R.E.Lechner, J.Pieper, J.R.D.Copley, J.C.Cook. *Phys. Rev. B*, **67**, 205409 (2003)
127. D.G.Narehood, M.K.Kostov, P.C.Eklund, M.W.Cole, P.E.Sokol. *Phys. Rev. B*, **65**, 233401 (2002)
128. Y.Ren, D.L.Price. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3684 (2001)
129. C.M.Brown, T.Yildirim, D.A.Neumann, M.J.Heben, T.F.Gennet, A.C.Dillon, J.L.Allemen, J.E.Fischer. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 311 (2000)
130. S.Challet, R.Azais, R.J.-M.Pellenq, L.Duclaux. *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 544 (2003)
131. P.A.Georgiev, D.K.Ross, A.De Monte, U.Montaretto-Marullo, R.A.H.Edwards, A.J.Ramirez-Cuesta, D.Colognesi. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, L73 (2004)
132. A.Burian, J.C.Dore, H.E.Fischer, J.Sloan. *Phys. Rev. B*, **59**, 1665 (1999)
133. K.Itoh, Y.Miyahara, S.-i.Orimo, H.Fujii, T.Kamiyama, T.Fukunaga. *J. Alloys Compd.*, **356-357**, 608 (2003)
134. В.П.Глазков, В.П.Жуков, В.Н.Иванова, В.А.Соменков, С.Ш.Шильштейн. *Поверхность*, (6), 52 (2001)
135. H.G.Schimmel, G.J.Kearley, M.G.Nijkamp, C.T.Visser, K.P.de Jong, F.M.Mulder. *Chem.-Eur. J.*, **9**, 4764 (2003)
136. K.Shen, D.L.Tierney, T.Pietra. *Phys. Rev. B*, **68**, 165418 (2003)
137. H.-B.Zhang, G.-D.Lin, Z.-H.Zhou, X.Dong, T.Chen. *Carbon*, **40**, 2429 (2002)
138. G.E.Frondakis. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, R453 (2002)
139. А.С.Федоров, С.Г.Овчинников. *Физика тв. тела*, **46**, 563 (2004)
140. D.Levesque, A.Gicquel, F.Lamari Darkrim, S.Beyaz Kayiran. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 9285 (2002)
141. Q.Wang, J.K.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **110**, 577 (1999)
142. X.Zhang, D.Cao, J.Chen. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4942 (2003)
143. M.Volpe, F.Cleri. *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 476 (2003)
144. F.Darkrim, D.Levesque. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6773 (2000)
145. Y.F.Yin, T.Mays, M.McEnaney. *Langmuir*, **16**, 10521 (2000)
146. C.W.Bauschlicher Jr., Ch.R.So. *Nano Lett.*, **2**, 337 (2002)
147. S.M.Lee, Yo.H.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2877 (2000)
148. Y.C.Ma, Y.Xia, M.Zhao, M.Ying. *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 97 (2002)
149. Y.C.Ma, Y.U.Xia, M.W.Zhao, R.Wang, L.Mei. *Phys. Rev. B*, **63**, 115422 (2001)
150. Y.Ma, Y.Xia, M.Zhao, M.Ying. *Phys. Rev. B*, **65**, 155430 (2002)
151. J.Li, T.Furuta, H.Goto, T.Ohashi, Y.Fujiwara, S.Yip. *J. Chem. Phys.*, **119**, 2376 (2003)
152. Q.Y.Wang, J.K.Johnson. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 277 (1999)
153. K.A.Williams, P.C.Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 352 (2000)
154. V.Meregalli, M.Parrinello. *Appl. Phys. A*, **72**, 143 (2001)
155. T.Yildirim, A.B.Harris. *Phys. Rev. B*, **67**, 245413 (2003)
156. J.Zhao, A.Buldu, J.Han, J.P.Li. *Nanotechnology*, **13**, 195 (2002)
157. Y.Akai, S.Saito. *Jpn. J. Phys.*, **42**, 640 (2003)
158. M.K.Kostov, H.Cheng, A.C.Cooper, G.P.Pez. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 146105 (2002)
159. M.M.Cabli, F.Toigo, M.W.Cole. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5062 (2001)
160. M.M.Cabli, F.Toigo, M.W.Cole. *J. Low Temp. Phys.*, **126**, 179 (2002)
161. M.C.Gordilio, J.Boronat, J.Casulleras. *Phys. Rev. B*, **68**, 125421 (2003)
162. M.-J.Ying, Y.-Y.Xia, M.-W.Zhao, X.-D.Liu, F.Li, B.-D.Huang, Z.-Y.Tan. *Chin. Phys. Lett.*, **20**, 550 (2003)

163. F.H.Yang, R.T.Yang. *Carbon*, **40**, 437 (2002)
164. P.-H.Hou, S.-T.Xu, Z.Ying, Q.-H. Yang, C.Liu, H.-M.Cheng. *Carbon*, **41**, 2471 (2003)
165. S.M.Lee, K.H.An, W.S.Kim, Y.H.Lee, Y.S.Park, G.Seifert, T.Frauenheim. *Synth. Met.*, **121**, 1189 (2001)
166. C.W.Bauschlicher. *Nano Lett.*, **1**, 223 (2001)
167. T.Yildirim, O.Gulseren, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **64**, 075404 (2001)
168. P.Ruffieux, O.Groning, M.Bielmann, P.Mauron, L.Schlabach, P.Groning. *Phys. Rev. B*, **66**, 245416 (2002)
169. D.Stojkovic, P.Zhang, P.E.Lammert, V.H.Crespi. *Phys. Rev. B*, **68**, 195406 (2003)
170. S.-P.Chan, G.Chen, X.G.Gong, Z.-F.Liu. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 205502 (2001)
171. Y.C.Ma, Y.Xia, M.Zhao, M.Ying.X.Liu, P.Liu. *Phys. Lett. A*, **288**, 207 (2001)
172. Y.Xia, M.Zhao, Y.C.Ma, X.Liu, M.Ying, L.Mei. *Phys. Rev. B*, **67**, 115117 (2003)
173. Y.Y.Xia, M.W.Zhao, Y.C.Ma, M.J.Ying, X.D.Liu, P.J.Liu, L.Mei. *Phys. Rev. B*, **65**, 155415 (2002)
174. S.M.Lee, K.H.An, Y.N.Lee, G.Seifert, T.Frauenheim. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5059 (2001)
175. M.Volpe, F.Cleri. *Surf. Sci.*, **544**, 24 (2003)
176. K.Tada, S.Furuya, K.Watanabe. *Phys. Rev. B*, **63**, 155405 (2001)
177. Ю.С.Нечаев. *Успехи физ. наук*, **171**, 1251 (2001)
178. Ю.С.Нечаев. *Изв. АН, Сер. физ.*, **65**, 1507 (2001)
179. L.A.Andreev, Yu.S.Nechaev, E.A.Kalashnikova, N.T.Konovalev, V.A.Lykhin, Yu.A.Minaev, N.A.Olshevskii. *Phys. Status Solidi B*, **163**, 221 (1991)
180. Ю.С.Нечаев, А.В.Омельченко. *Журн. физ. химии*, **69**, 1765 (1995)
181. H.Atsumi, S.Tokura, M.Miyake. *J. Nucl. Mater.*, **155-157**, 241 (1988)
182. H.Atsumi, K.Tauchi. *J. Alloys Compd.*, **356-357**, 705 (2003)
183. H.P.van Leeuwen. In *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*. (Eds A.Oriani, J.P.Hirth, M.Smalowski). Noyes Publ., Park Ridge, NJ, 1985. P. 16
184. В.А.Бакаев. Дис. д-ра физ.-мат. наук. МГУ, Москва, 1989
185. Yu.S.Nechaev. *Defect Diffus. Forum*, **194-199**, 1713 (2001)
186. В.И.Костилов, Ю.С.Нечаев, Г.Я.Кульга. *Журн. физ. химии*, **76**, 1583 (2002)
187. Yu.S.Nechaev. In *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides*. (Ed. N.Veziroglu). Kluwer Academic, Dordrecht, 2002. P. 161
188. M.Saeki. *J. Nucl. Mater.*, **131**, 32 (1985)
189. H.Atsumi, M.Iseki. *J. Nucl. Mater.*, **283-287**, 1053 (2000)
190. J.Klatte, W.Ruth, W.Ebenhöh. *Ser. Met.*, **15**, 591 (1981)
191. Yu.S.Nechaev, S.A.Vladimirov, N.A.Olshevskii. *Phys. Status Solidi*, **94**, 553 (1986)
192. А.И.Ефимов, Л.П.Белорукова, И.В.Василькова, В.П.Чечев. *Свойства неорганических соединений. Справочник. Химия, Ленинград*, 1983
193. М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц. *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Химия, Москва*, 1968
194. I.Barin, O.Knacke. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag, Berlin, 1973
195. M.-W.Zhao, Y.-Y.Xia, Y.-C.Ma, M.-J.Ying, X.-D.Liu, L.-M.Mei. *Chin. Phys. Lett.*, **19**, 1498 (2002)
196. И.О.Башкин, В.Е.Антонов, Е.Г.Понятовский. В кн. *Сборник расширенных тезисов докладов VIII Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (ICHMS'2003)*. Судак, 2003. С. 796
197. A.Shimizu, H.Tachikawa. *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 419 (2003)
198. А.А.Жуховицкий, Л.А.Шварцман. *Физическая химия. Металлургия, Москва*, 1987
199. I.E.Gabis, E.A.Evard, A.P.Voit, S.K.Gordeev. In *Proceedings of the VII International Conference «Hydrogen Materials Science»*. ADEF-Ukraine, Kiev, 2001. P. 700
200. E.A.Evard, A.P.Voit, S.K.Gordeev, I.E.Gabis. *Mater. Sci.*, **36**, 499 (2000)
201. Е.А.Денисов, Т.Н.Компаниец. *Журн. техн. физики*, **71**, 111 (2001)
202. П.Шьюмон. *Диффузия в твердых телах. Металлургия, Москва*, 1966
203. Yu.S.Nechaev, K.H.G.Egziabher. *Phys. Status Solidi A*, **106**, 399 (1988)
204. M.Cinke, J.Li, B.Chen, A.Cassell, L.Delzeit, J.Han, M.Meyyappan. *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 69 (2002)
205. Пат. 5653951 США (1997)
206. A.Chambers, T.Nemes, N.M.Rodriguez, T.K.Baker. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2251 (1998)

METHODOLOGICAL, APPLIED AND THERMODYNAMIC ASPECTS OF HYDROGEN SORPTION BY GRAPHITE AND RELATED CARBON NANOSTRUCTURES

Yu.S.Nechaev, O.K.Alekseeva

*G.V.Kurdjumov Institute of Metals Science and Physics, State Research Centre of the Russian Federation I.P.Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy 9/23, 2-ya Baumanskaya ul., 105005 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)777-9350
Institute of Hydrogen Energetics and Plasma Technologies, Russian Research Centre «Kurchatov Institute» 1, Pl. Kurchatova, 123182 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)196-6278*

The results of experimental and theoretical studies of hydrogen sorption by various carbon nanostructures: fullerenes, single- and multi-wall nanotubes, nanofibres, nanographite and composites based on it are surveyed. Thermodynamic analysis of the most significant experimental data is performed. The attention is concentrated on the works where extremal sorption parameters have been found. The thermodynamic and kinetic (diffusion) characteristics and equations of sorption processes are refined. The prospects for the use of new carbon nanomaterials for hydrogen storage in motor transport are discussed.

Bibliography — 206 references.

Received 14th July 2003