

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 661.183.122:66.081

Вавриш А.С., аспирант**Институт газа НАН Украины, Киев**

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: ig-secr@i.com.ua

Сорбция водорода углеродными нанотрубками (Обзор)

Рассмотрены возможности использования водорода как одного из самых перспективных альтернативных источников энергии и проблемы его хранения. Изучение сорбции водорода углеродными нанотрубками открывает большие возможности и ставит практические задачи перед учеными. Цель данного обзора — свести к единому пониманию уже достигнутые результаты по изучению структуры и термодинамики процессов в углеродных наноматериалах, определить перспективы для данного направления, в частности, сорбции водорода углеродными нанотрубками. Рассмотрены строение и свойства разнообразных нанотрубок в зависимости от методики синтеза, модификации их структуры и методы определения удельной поверхности, а также сорбционные свойства. Противоречивость полученных данных первых годов исследований поставила задачу разработки теоретических методов расчета сорбции водорода углеродными нанотрубками. Обзор этих монографий подтвердил опасения ученых на счет низкой массовой доли сорбированного водорода с помощью физической адсорбции, но оставил открытым вопрос о хемосорбции. В процессе изучения наработанного материала установлено направление изучения сорбции многослойными нанотрубками как наиболее перспективными сорбентами для водородной энергетики. *Библ. 46, рис. 2.*

Ключевые слова: водород, углеродные наноматериалы, однослойные и многослойные нанотрубки, сорбция, хранение водорода.

Проблема хранения молекулярного водорода

Поскольку запасы природных ресурсов не возобновляются, водород как высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель имеет большие перспективы широкого использования в энергетике, особенно для транспортных средств. Температура кипения водорода при атмосферном давлении равна 21,1 К, а критическая температура 33 К, что делает нера-

циональным и опасным хранение жидкого водорода в замкнутых сосудах при повышенных давлениях. В идеале его хранение требует более мягких условий, равновесные термодинамические параметры системы должны быть как можно больше близкими к нормальным, а сам процесс — легко обратимым. Сорбция водорода исследуется давно и достаточно активно, особенно в последние десятилетия. Ученые активно ищут способы его хранения и транспортирования.

В работе [1] исследована сорбция водорода углеродными продуктами, синтезированными в углеродно-гелиевой плазме, образующейся при дуговом разряде, рассмотрены фуллеренсодержащая сажа, экстракт фуллереновой смеси, углеродный конденсат, науглероженный Al_2O_3 . Выполненные исследования показали, что наиболее эффективно сорбируют молекулярный водород одностенные углеродные нанотрубки (УНТ). Данная статья содержит обзор исследований, связанных с сорбционными свойствами УНТ.

Углеродные нанотрубки

Открытые В.Иджимой в 1991 г. [2, 3] нанотрубки впервые были обнаружены в саже, которая образуется в условиях дугового разряда с графитовыми электродами. Разряд такого типа, в частности, был впервые использован В.Кретчмером с сотрудниками [4] для получения фуллеренов в макроскопических количествах. По образному выражению В.Кретчмера, в первые годы после открытия нанотрубок они рассматривались как продолговатые фуллерены. Углеродные нанотрубки сочетают свойства молекул и твердого тела и представляют собой промежуточное состояние вещества (между молекулярным и конденсированным). Эта особенность привлекает к себе постоянно растущий интерес исследователей, направленный на изучение фундаментальных особенностей поведения столь экзотического объекта в различных условиях [5].

В конце 1990-х гг. — начале нового тысячелетия наблюдался подлинный бум исследований, направленных на получение, определение физико-химических характеристик и выбор путей наиболее эффективного практического использования УНТ. Результаты исследований нашли отражение в большом количестве обзорных статей и монографий, посвященных различным аспектам исследования углеродных нанотрубок [6–9].

Интерес к сорбционным свойствам УНТ обусловлен тремя важными обстоятельствами. Во-первых, высокие сорбционные характеристики графитовой поверхности были известны еще задолго до открытия УНТ [10–13]. Во-вторых, материал, составленный из УНТ, благодаря своей структуре обладает высокой удельной поверхностью, что делает его привлекательным объектом для проведения гетерогенных электрохимических процессов. Третьей, и наиболее важной особенностью, отличающей УНТ от других известных материалов, является наличие в нанотрубке внутренней полости, попере-

ный размер которой обычно превышает размер молекулы [14, 15]. Перечисленные свойства открывают возможности создания нового класса объектов, представляющих собой нанотрубки, заполненные газообразным, жидким или твердым веществом [16]. Подобные объекты по своим свойствам отличаются от полых нанотрубок и от заполняющих их веществ, поэтому можно говорить о значительном расширении класса наноматериалов с уникальными физико-химическими свойствами.

Сорбционные свойства УНТ

Структура УНТ определяет аномально высокую удельную поверхность, что, в свою очередь, задает особенности их электрохимических и сорбционных характеристик. Расстояние между графитовыми слоями в многослойной углеродной нанотрубке близкое к соответствующему значению для кристаллического графита (0,34 нм). Это расстояние достаточно велико для того, чтобы внутри УНТ могло разместиться некоторое количество вещества. В случае, если речь идет о веществе, способном сорбироваться на внутренней поверхности графитового слоя, составляющего нанотрубку, из-за упорядоченной упаковки плотность сорбированного вещества может приближаться к соответствующему значению для плотности конденсированного состояния. Высокая сорбционная способность графитовой поверхности и возможность заполнения УНТ различными веществами позволяют, с одной стороны, влиять на их физико-химические свойства, а с другой — создавать устройства для хранения газообразных и конденсированных материалов.

Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления, либо в результате капиллярного эффекта, и удерживается внутри нее благодаря сорбционным силам. При этом графитовая оболочка обеспечивает достаточно хорошую защиту содержащегося в ней материала от внешнего химического либо механического воздействия. Это позволяет рассматривать УНТ как потенциальное средство хранения материалов в течение длительного времени, в частности, газообразного водорода.

Заполнение нанотрубок различными веществами стало возможным после разработки метода раскрытия одного из концов нанотрубки, основанного на воздействии сильного окислителя [15, 17]. При этом проникновение внутрь многослойной нанотрубки с раскрытым концом происходит за счет капиллярного втягивания. Наряду с жидкими материалами углеродные нанотрубки могут быть заполнены также газообразными веществами.

Возможность использования углеродных наноструктур для хранения водорода и других газов определяется многими обстоятельствами. Рассматриваемые материалы наряду с поверхностной структурой имеют полости, а значит, возможна не только поверхностная сорбция газа, но и объемное заполнение, поэтому степень насыщения материала газообразным веществом может значительно превышать то значение, которое достигается в случае поверхностной физической сорбции. Тем самым количество поглощенного вещества оказывается пропорциональным не объему, а поверхности данной структуры, и наиболее высокой сорбционной способностью характеризуются системы с максимальной удельной поверхностью. Углеродные наноструктуры обладают, как правило, хорошей электрической проводимостью, что в сочетании с высокой удельной поверхностью позволяет использовать их в основе устройств аккумуляторного типа.

Интерес к использованию углеродных наноструктур для хранения водорода особенно обострился после появления серии публикаций, сообщающих о высокой степени заполнения углеродных наноструктур молекулярным водородом. Так, в широко цитируемой работе Диллона с сотрудниками [18] сообщается о заполнении водородом однослойных УНТ диаметром около 1,2 нм, синтезированных электродуговым методом с использованием Со в качестве катализатора. На поверхности нанотрубок, объединенных в жгуты по 7–14 нанотрубок в каждом, наблюдаются частицы аморфного углерода и наночастицы Со диаметром 5–50 нм, заключенные в графитовую оболочку. Содержание Со – 20 % (мас.). Заполнение нанотрубок и, для сравнения, активированного угля водородом исследовалось методом программируемой термодесорбционной спектроскопии. Результаты анализа представлены на рис.1.

Наблюдаемый при 150 К пик интенсивности десорбции (рис.1, а, кривые 1, 2) соответствует сорбции водорода на пористой поверхности частиц аморфного углерода, который присутствует и в неочищенных нанотрубках (1), и в активированном угле (2). После прогрева образца, содержащего нанотрубки, в вакууме до 970 К и заполнения его водородом на кривой десорбции (3) появляется дополнительный пик при 288 К. Этот пик соответствует участкам поверхности образца с повышенной энергией связи, которые приписываются поверхности однослойных нанотрубок. Положение пика T_T смещается по мере увеличения степени покрытия поверхности (рис.1, б), которая регулируется

изменением величины давления водорода и однозначно связана с величиной скорости десорбции b . Линейный характер зависимости $\ln(T_T/b)$ от $1/T_T$ (рис.1, в) указывает на механизм десорбции первого порядка и позволяет определить энергию активации для десорбции $E_d = 0,2$ эВ. Высокотемпературный пик десорбции (около

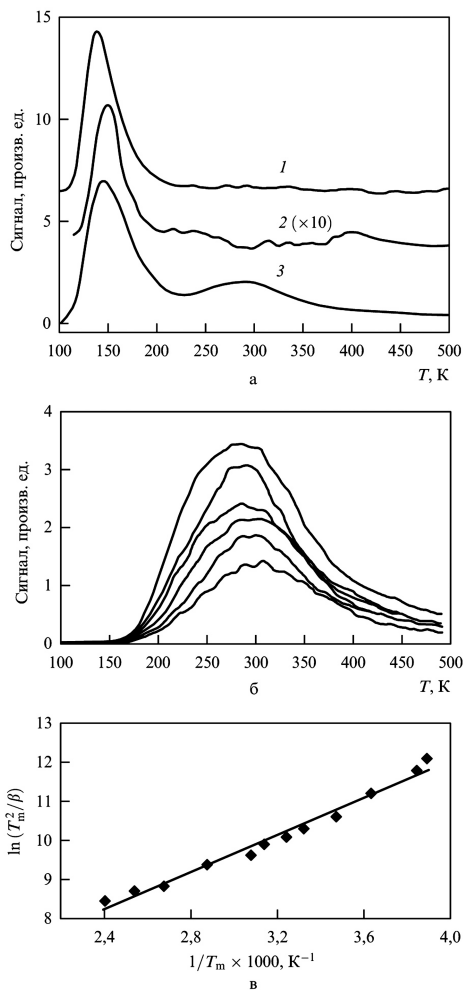


Рис.1. Результаты измерения сорбционной способности однослойных УНТ методом программируемой термодесорбции [18]: (а) 1 – спектр термодесорбции исходного образца однослойных УНТ, выдержанного стандартным образом в атмосфере водорода; 2 – спектр термодесорбции активированного угля (десятикратное увеличение); 3 – спектр термодесорбции исходного образца однослойных УНТ, прогретого перед заполнением водородом в вакууме до $T = 970$ К; (б) спектры термодесорбции образцов, выдержанных в атмосфере водорода в течение 10 мин при $T = 273$ К; кривые получены при разных начальных давлениях водорода в диапазоне от 25 до 300 торр, соответствующих степени покрытия от 0,3 до 1; (в) зависимость $\ln(T_T/b)$ от $1/T_T$, измеренная при различных значениях скорости нагрева образца β (T_T – температура, соответствующая максимальной скорости десорбции). Прямолинейный характер зависимости указывает на физическую природу сорбции и позволяет определить величину энергии активации для десорбции $E_d = 19,6$ кДж/моль (около 0,2 эВ).

300 К) не наблюдается в случае активированного угля, чистого поликристаллического кобальта, а также многослойных УНТ, полученных в дуговом разряде без использования катализаторов. Количество поглощенного водорода составило 0,01 % (мас.), однако, поскольку образец содержал небольшое количество однослойных УНТ (0,1–0,2 % (мас.)), количество поглощенного нанотрубками водорода, оцененное в результате пересчета с учетом этого содержания, составляет 5–10 % (мас.).

Последующие результаты исследований привели к еще более высоким показателям сорбционных свойств нанотрубок. С целью повышения сорбционной способности однослойных УНТ по отношению к водороду разработали метод открытия нанотрубок, который состоит в окислении образца, предварительно дегазированного в вакууме при 970 К [19]. В качестве окислителя использовался водяной пар, нагретый до 375–975 К. Установлено, что открытие УНТ приводит примерно к трехкратному увеличению стандартного пика десорбции в диапазоне температур 250–300 К. Оценка количества поглощенного водорода с учетом реального содержания УНТ в образце (0,05 %) дает 10 % (мас.). Столь же оптимистические результаты были получены в работе [20], выполненной при участии лауреата Нобелевской премии по химии Р. Смолли.

В отличие от цитированных выше работ [18, 19] авторы [20] использовали образец с относительно высоким содержанием УНТ, поэтому их выводы не носят столь условного характера, связанного с необходимостью пересчета сорбционной способности материала с учетом малого содержания нанотрубок в образце. Материал, содержащий объединенные в жгуты однослойные нанотрубки, был получен методом лазерной абляции. Образец этого материала массой 0,2 г помещался в диметилформамид концентрацией 0,1 г/мл, где с целью разрыхления жгутов и, возможно, раскрытия нанотрубок подвергался ультразвуковой обработке в течение 10 ч до получения суспензии. После этого материал извлекался методом вакуумной фильтрации с помощью керамического фильтра. Как показывают наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа, однослойные нанотрубки диаметром около 1,3 нм связаны в жгуты диаметром 6–12 нм. После откачки в вакууме при 493 К в течение 10 ч образец на протяжении 15 ч подвергался воздействию водорода при 300 К и давлении 16 МПа, а также при $T = 80$ К и давлениях 13,0; 7,0; 0,45; 0,05 МПа. Удельная поверхность образца

необработанного материала, измеренная с помощью азота, составила 285 ± 5 м²/г. Это значительно меньше удельной поверхности индивидуальной нанотрубки (1300 м²/г), что связано с наличием жгутов. В эксперименте сравнивалось относительное содержание водорода в жгутах однослойных нанотрубок с удельной поверхностью 285 м²/г и в пористом углероде (Saran), образуемом при пиролизе поливинилидид хлорида и имеющем удельную поверхность 1600 м²/г. Зависимости равновесного состава углеродных материалов от давления водорода, измеренные волюметрическим методом при 80 К, показаны на рис.2.

Как видно из рис.2, уровень заполнения необработанных образцов однослойных УНТ, равный 8,25 % (мас.), что соответствует соотношению $H/C \sim 1$, достигается с первой попытки при $T = 80$ К и давлении 7,0 МПа, а для образцов УНТ, подвергнутых обработке, этот уровень достигается при давлении 11,0 МПа. При последующих экспериментах уровень заполнения снижается примерно вдвое. Это существенно меньше значений, приводимых в работе [21], что можно объяснить отсутствием упорядоченности в расположении нанотрубок.

Еще более высокие показатели сорбционной способности нанотрубок по отношению к молекулярному водороду наблюдались в работе [22], где использовались многослойные нанотрубки, допированные Li и K.

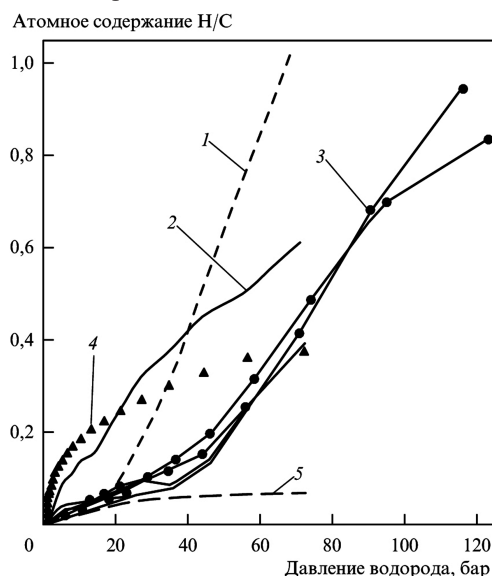


Рис.2. Изотермы адсорбции водорода при 80 К для исходных необработанных однослойных нанотрубок (1); однослойных нанотрубок, подвергнутых ультразвуковой обработке в диметилформамиде (2); образцов (2) после повторного заполнения водородом и его извлечения (3); активированного угля Saran (4); материала Saran с поправкой на отношение удельных поверхностей (3 : 16) (5).

Количество поглощенного газа измерялось термогравиметрическим методом с использованием водорода в качестве очищающего газа. Полученные результаты проверялись методом термодесорбции с программируемым ростом температуры. Образцы, предназначенные для экспериментов по заполнению водородом, выдерживались в течение 1 ч в потоке очищенного водорода при 873 К. Затем образцы, допированные Li, охлаждались до 300 К и вновь нагревались до 873 К со скоростью 5 К/мин. Поглощение водорода начиналось при 773 К и прекращалось при 423 К. Максимальное содержание водорода (14,5 % (мас.)) наблюдается при $T = 673$ К для образца, допированного Li, в условиях роста температуры. В результате выдерживания этого образца в течение 2 ч при $T = 653$ К и атмосферном давлении водорода содержание газа возрастало до 20 % (мас.). Образцы, допированные K, охлаждались от 873 К до комнатной температуры и выдерживались в течение 2 ч при комнатной температуре в потоке водорода. Затем они вновь нагревались со скоростью 5 К/мин до 773 К, что приводило к плавному увеличению массы. Последующее выдерживание образцов в течение 2 ч при комнатной температуре в потоке водорода приводило к установлению равновесного (насыщенного) содержания водорода 14 % (мас.). Увеличение температуры выше комнатной вызывало десорбцию поглощенного водорода, максимальная интенсивность которой наблюдалась в области температур между 300 и 423 К.

Однако выводы работы [22] были подвергнуты сомнению в публикациях, авторы которых указывают на роль степени очистки используемого водорода от паров воды [23]. Так, согласно измерениям [23], результаты [22] воспроизводятся только при использовании влажного водорода, а при использовании сухого водорода уровень поглощения составляет 1,8 % (Li) и 2,5 % (K).

Довольно высокий уровень сорбционной способности наблюдался также в работе [24], авторы которой использовали в качестве образца массив пространственно ориентированных многослойных УНТ диаметром 50–100 нм. Для контроля выхода водорода из образца при нагреве использовался термогравиметрический анализатор (ТГА), а также квадрупольный масс-спектрометр. В процессе ТГА температура образца повышалась от комнатной до 573 К со скоростью 5 К/мин. Как показали измерения, количество поглощенного водорода нелинейным образом зависит от давления H_2 в камере. Так, при давлении 0,2 МПа поглощение водорода не зафиксировано даже после выдерживания такого образца в течение 24 ч, а при давлении

1 МПа приводит к увеличению его массы на 5–7 %. Существенное увеличение сорбционной способности УНТ по отношению к поглощению водорода наблюдалось после обработки образцов в течение 3 мин в 69 %-й азотной кислоте и их последующей промывки в дистиллированной воде в течение 24 ч. Очевидно, такой эффект связан с удалением частиц катализатора с открытых вершин нанотрубок, что облегчает доступ водорода внутрь нанотрубки. Масса обработанных таким способом образцов нанотрубок возрастает в результате поглощения водорода при комнатной температуре и давлении 1 МПа на величину от 8,8 до 13,8 %. Нагрев образцов, заполненных водородом, до 573 К в условиях вакуума 10^{-6} Торр приводит к десорбции поглощенного водорода, скорость которой резко возрастает с температурой. Полное количество водорода, высвобождаемого в результате вакуумного нагрева, не превышает 80 % от массы поглощенного водорода.

K. Murata с сотрудниками продолжал изучать газоадсорбционные свойства синтезированных ими новых углеродных наноструктур из семейства нанотрубок (так называемые одностенные нанорожки с длинными коническими окончаниями, собранные в похожую на цветок хризантемы конфигурацию) [25]. Образцы получены методом лазерной абляции без катализатора, и поэтому чистота по углероду — более 98 % (мас.) (примесью может быть только кислород). Нанорожки изначально закрыты, но обработка в кислороде приводит к увеличению удельной поверхности примерно до 1000 м²/г, так как открываются «окошки» — отверстия контролируемого размера. Авторы считают, что газоадсорбционные свойства таких структур могут быть уникальными. Обратимая и быстрая (10 мин) физическая адсорбция водорода была измерена гравиметрическим методом при 77, 196, 303 К и 6 МПа. При 77 К получено 2,5 % (мас.), а при 303 К — всего 0,3 % (мас.).

Авторы [26] увеличили сорбционную емкость синтезированных ими «аморфных» углеродных нанотрубок, повысив степень кристаллизации отжигом при высоких температурах. Сорбция водорода при комнатной температуре и давлении 10 МПа составила 3,98 % (мас.) (1,29 % (мас.) для исходного образца). Исследователи назвали свои нанотрубки аморфными, так как они состояли из мелких графеновых пластинок, приблизительно параллельных оси трубки. После отжига в токе аргона графеновые пластинки стали жесткими, непрерывными, параметр кристаллической решетки уменьшился с 0,3450 до 0,3414 нм. Структура после отжига напоминает структуру «елочки» из графитовых нановолокон: много открытых краев в каждом

слое. Возможно, углеродные нанотрубки с большей степенью кристаллизации покажут лучшую сорбцию, так как из предыдущих работ известно, что хорошую емкость имели графитовые нановолокна с межплоскостным расстоянием 0,337 нм. Однако, полная графитизация соединяет открытые края графеновых слоев, перекрыв доступ водороду. Авторы считают, что предложенная ими методика синтеза и обработки образцов является эффективной для хранения водорода в углеродных нанотрубках.

Представленный выше краткий обзор публикаций, демонстрирующих высокую сорбционную способность углеродных наноструктур различной природы по отношению к молекулярному водороду, указывает также на весьма значительный разброс имеющихся по этому вопросу экспериментальных данных. Некоторые из цитированных выше публикаций подвергались критике в последующих работах [27–29].

Механизм uniquely высокой сорбции водорода углеродными наноматериалами пока не ясен. Рассматриваются разные модели: физическая адсорбция и хемосорбция молекул H_2 на поверхности графенового листа; возникновение более одного слоя молекул H_2 между графеновыми слоями; капиллярная конденсация водорода внутри нанотрубок и в пространстве между графеновыми листами при аномально высоких температурах; электрически заряженное состояние водорода в углеродных наноматериалах. Соответственно, сильно различаются и результаты расчета максимальной водородной емкости [30].

Сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными данными

В последнее время уменьшилось число публикаций, в которых говорится о высоком накоплении водорода в углеродных наноструктурах. Как результат, выросло число публикаций по фундаментальным аспектам проблемы: теоретические и расчетные работы, в которых предлагаются модели диссоциативной сорбции водорода или рассматривается взаимодействие атомарного водорода с поверхностью, состоящей из sp^2 -связанных атомов углерода. Приводимые ниже оценки сорбционной способности нанотрубок по отношению к водороду основаны на представлении о физической сорбции молекул поверхностью углеродных наноструктур. Только при таком условии возможно извлечение сорбированного водорода при относительно небольшом повышении температуры. При этом, как следует из результатов многочисленных экспериментов, энергия взаимодействия молекул водорода с поверхностью не превышает десятых долей электрон-вольт, что значительно меньше энергии диссоциации молекулы и энергии связи молекул углерода в нанотрубке. При

физической сорбции молекул водорода с поверхностью нанотрубки не происходит существенного изменения молекулярной структуры каждого из объектов. По этой причине при проведении оценок предельных сорбционных характеристик углеродных наноструктур максимально достижимое значение поверхностной и объемной плотности водорода принимается равным соответствующему значению для жидкого водорода. Такой подход в одинаковой степени может быть использован для оценки предельной сорбционной способности любой наноструктуры с учетом ее реальной массовой плотности и пористости.

При рассмотрении возможности объемного заполнения поверхностной углеродной структуры молекулярным водородом нужно различать две структуры УНТ, одна из которых представляет собой внутреннюю полость, ограниченную графитовой поверхностью, а другая — многослойную систему, составленную из графитовых поверхностей.

Наиболее характерным примером структуры первого типа может служить однослойная углеродная трубка. Расчеты показывают, что степень заполнения однослойных нанотрубок возрастает с увеличением их диаметра. При синтезе однослойных нанотрубок методами, основанными на термокаталитическом разложении кристаллического графита под действием электродугового разряда или лазерного облучения, образуются преимущественно нанотрубки диаметром 1,2–1,5 нм [8]. Это означает, что максимальная степень заполнения таких структур водородом находится в диапазоне 2,7–3,4 % (мас.). Степень заполнения 6,5 % (мас.), достаточная для применения углеродных нанотрубок в основе устройств для хранения водорода, достигается при использовании нанотрубок диаметром не менее 3 нм.

Если рассмотреть многослойную нанотрубку, состоящую из n слоев ($n > 1$) со стандартным расстоянием между слоями 0,335 нм, то внешний диаметр ее выражается соотношением $D = D_0 + 2 d (n - 1)$, где D_0 — диаметр наименьшей из внутренних трубок. При этом заслуживает внимания разновидность многослойной нанотрубки, в которой отсутствуют несколько внутренних слоев. Средняя массовая плотность такой нанотрубки может оказаться значительно ниже, чем в случае идеальной структуры, что приводит к более высокой сорбционной способности по отношению к молекулярному водороду.

Более оптимистичным выглядит результат выполненной аналогичным образом оценки предельной степени заполнения для жгута, составленного из однослойных углеродных нанотру-

бок. Расчеты показывают, что сорбционная емкость жгута однослойных УНТ растет с увеличением их диаметра (при фиксированном расстоянии между нанотрубками в жгуте).

В работе [31] с использованием метода Монте-Карло для углеродных материалов со щелевидными и цилиндрическими порами была рассчитана адсорбционная способность газообразного H_2 при разных температурах и давлениях водорода. Рассчитанные значения сорбции H_2 сопоставлены с экспериментальными данными, полученными для специально приготовленного микропористого активированного угля (АУ). Показано, что наблюдается линейная зависимость адсорбционной способности водорода от удельной поверхности АУ. Лучшие исследованные образцы АУ имели поверхность $S = 2290 \text{ м}^2/\text{г}$, чему соответствовало максимальное значение адсорбции H_2 , равное 0,6 % (мас.), которое хорошо согласуется с рассчитанным значением 0,7 % (мас.) H_2 для идеальных щелевидных пор с $S = 2600 \text{ м}^2/\text{г}$ при $T = 300 \text{ К}$ и $P = 6 \text{ МПа}$. Согласно [31], для адсорбции H_2 углеродным материалом при комнатной температуре и $P = 10 \text{ МПа}$ оптимальными являются щелевидные поры с расстоянием $d = 0,7 \text{ нм}$. При этом наибольшее полученное значение объемной емкости H_2 равно $14 \text{ кг}/\text{м}^3$ (емкость по массе 1,3 %). По данным работы, практически во всем исследованном диапазоне температур и давлений сорбционная способность углеродного материала со щелевидными порами выше, чем с цилиндрическими. Отмечено, что при 77 К в порах с $d = 1,0 \text{ нм}$ может наблюдаться полимолекулярная (двухслойная) сорбция водорода даже при низких его давлениях, что соответствует гравиметрической емкости, равной около 2,0 и 5,5 % (мас.) H_2 для цилиндрических и щелевидных пор соответственно. Поэтому высокие значения поглощения H_2 однослойными нанотрубками (5–10 % (мас.) при комнатной температуре, наблюдаемые в [32], не могут быть объяснены только физической адсорбцией, протекающей в нанотрубках под действием капиллярных сил.

В работе [33] также показано, что расстояния между графеновыми слоями $d = 0,34 \text{ нм}$ недостаточно для внедрения молекул водорода, а графитовым нановолокном с $d = 0,9 \text{ нм}$ при 298 К и 5–11,2 МПа может быть адсорбировано H_2 только 0,46–1,60 % (мас.). Анализ адсорбции H_2 на поверхности графита с учетом условий сорбции и геометрических параметров молекулы водорода и слоя графита дает значение около 2,8 % (мас.) для одного слоя H_2 , адсорбированного на единичном графеновом листе. В

реальных системах межмолекулярные силы, взаимодействие молекул H_2 с поверхностью материала и наличие поверхностных дефектов могут привести к появлению дополнительных мест для адсорбции H_2 . С учетом возможности формирования второго слоя водорода получается значение сорбции H_2 на углеродной поверхности около 4,1 % (мас.) [34].

Допирование графита щелочными металлами (K, Rb и Cs) несколько повышает его сорбционную способность. Для объяснения этого эффекта была выдвинута гипотеза, согласно которой щелочной металл катализирует частичное восстановление углерода в графитовом слое [35]. Тем не менее, к полученным в этой работе высоким значениям адсорбции H_2 относятся скептически [36].

Для объяснения процесса поглощения водорода пучками углеродных нанотрубок предложена модель, согласно которой водород рассматривается как сжимаемая жидкость, способная полностью заполнить свободное внутреннее пространство. При использовании значений плотности $0,071 \text{ г}/\text{см}^3$ для жидкого водорода и $2,26 \text{ г}/\text{см}^3$ для графита получается величина адсорбции H_2 внутри трубок 2,3 % (мас.).

Согласно другой модели, учитывающей адсорбцию молекул водорода с газокINETическим диаметром 0,289 нм во внутренней полости и в межтрубном пространстве жгутов, общая адсорбция H_2 для пучка из (10,10) нанотрубок ($D = 1,38 \text{ нм}$) составляет 4,0 % (мас.), из которых 3,3 и 0,7 % (мас.) приходится соответственно на адсорбцию внутри трубок и между трубками в пучке. В условиях высокого давления сжимаемость водорода и межмолекулярное взаимодействие могли бы привести к более тесной упаковке молекул H_2 и, следовательно, к повышению его адсорбции на данных углеродных сорбентах. Для подтверждения этого предположения в [37] проведен детальный расчет, показывающий, что плотность водорода в этом случае может быть действительно выше, чем следует из чисто геометрических соображений.

Выполнено также компьютерное моделирование адсорбции водорода на однослойных УНТ и углеродном материале с идеализированными щелевидными порами [38]. Взаимодействия водород – водород и водород – углерод моделировались соответственно потенциалами Сильвера-Гольдмана и Кроула-Брауна; учитывались и квантовые эффекты. В расчетах предполагалась адсорбция водорода внутри УНТ, между трубками и на внешней их поверхности. Компьютерное моделирование поглощения водорода углеродными нанотрубками и активированным углем свидетельствует о преимуществе УНТ, но не подтверждает высоких значений ад-

сорбции водорода для однослойных нанотрубок (ОНТ) и графитовые нановолокна (ГНВ), найденных экспериментально [32, 39].

Расчеты адсорбции H_2 в пучках ОНТ показывают, что плотная упаковка приводит, тем не менее, к относительно низким значениям гравиметрической и объемной плотности водорода, даже при достаточно высоком адсорбционном потенциале [38]. Низкое значение адсорбции может быть результатом недоступности внешней поверхности в плотных пучках ОНТ. Результаты расчетов по методу Монте-Карло, проведенные для пучков, параллельно расположенных ОНТ, демонстрируют наличие сильной зависимости адсорбции водорода от диаметра пучка [40]. При 77 К и 10 МПа для изолированной УНТ и пучков, состоящих из трех и семи нанотрубок, величина адсорбции H_2 составляет 9,6, 7,0 и 5,5 % (мас.) соответственно. Отмечено влияние расстояния между трубками в пучке на гравиметрическую емкость нанотрубок.

Однако ни одна из изученных моделей упаковки ОНТ (триангулярная и квадратная) не может привести к высоким значениям адсорбции водорода при комнатной температуре. Только при 77 К и давлении более 5 МПа на УНТ с $d = 1,22$ нм и $g = 0,9$ нм можно получить значения водородсорбционной емкости, приближающиеся к рекомендациям Международного энергетического агентства. Расчеты по методу Монте-Карло для заряженных УНТ подтвердили некоторое увеличение их способности к поглощению H_2 по сравнению с незаряженными УНТ: на 10–20 и 15–30 % для 298 и 77 К соответственно [40]. Однако весовая и объемная плотность водорода даже в случае заряженных УНТ при 298 К все еще остаются слишком малыми. Расчеты по методу сильной связи с использованием самосогласованного функционала плотности, выполненные с целью поиска оптимальных условий сорбции водорода углеродными ОНТ, показали, что на внешней и внутренней поверхностях УНТ имеются два типа мест для хемосорбции H_2 [41]. На внешней поверхности ОНТ водород сорбируется в атомарном состоянии, а внутри канала ОНТ — в молекулярной форме.

Хемосорбция водорода в графите и родственных углеродных наноструктурах

Для хемосорбции характерно образование ковалентных или ионных связей, а также перезарядки адсорбата. Поэтому адсорбционные возможности вещества возрастают, а процесс адсорбции усложняется, так как для образования химической связи адсорбент должен преодолеть потенциальный барьер, связанный с разрывом химических связей, необходимых для

дальнейшего акта хемосорбции. Если адсорбент, как в случае водорода, существует в виде молекулы, то он должен перейти в атомарную форму. Величина сил, удерживающих адсорбент, при хемосорбции больше, что увеличивает количество адсорбированного вещества [42]. Такое положение делает перспективным хранение при температуре выше комнатной.

В работе [43] использовались методы термодинамики обратимых процессов и линейного приближения термодинамики необратимых процессов (в несколько нетрадиционном плане) для критического конструктивного анализа и систематизации большого массива экспериментальных данных по сорбции водорода графитом и новыми углеродными наноматериалами (с sp^1 -гибридизацией). Целью этого анализа было экспериментальное определение термодинамических, кинетических и диффузионных фундаментальных характеристик изучаемых процессов. При интерпретации полученных характеристик использовались, в частности, известные результаты [44] расчетов методом молекулярных орбиталей (ab initio MO) энергий хемосорбции атомарного водорода графитом и углеродными наноструктурами.

В работе [45] описана новая методика термодесорбционных исследований (температурно программируемая десорбция (ТПД), ТПД-пики, ТПД-спектры) для экспериментального определения термодинамических, диффузионных и кинетических характеристик сорбционных процессов и выявления их природы, используемая в последующих разделах при анализе экспериментальных данных. Эксперимент по десорбции проводится в высоком вакууме при непрерывной откачке, поэтому давление адсорбированного газа (концентрация молекул) вне пределов нанотрубки стремится к нулю. В этом случае нет необходимости учитывать обратные захваты десорбированных молекул. Десорбция водорода наблюдается при достаточно высокой температуре. Значения концентрации электронов и дырок высоки, и можно считать, что при каждом акте адсорбции равновесие в электронно-дырочной подсистеме успеваает установиться.

Экспериментальные результаты в работе [46] показывают, что хемосорбция водорода происходит именно УНТ, а не сопутствующими остатками синтеза. Из приведенных результатов можно делать вывод, что отжиг изменяет соотношение между интенсивностью процессов десорбции, связанных с изменением концентрации мест, из которых происходит десорбция в результате отжига. Высокая энергия хемосорбции УНТ указывает на то, что заполнение трубок водородом должно происходить при высоких температурах, поскольку постоянная време-

ни процесса уменьшается с ростом температуры, при которой происходит заполнение. С другой стороны, при низкой температуре может удерживаться достаточно большое количество водорода. Кинетика процесса показывает, что при высоких показателях давления, концентрация адсорбированного водорода достигнет концентрации мест адсорбции. Описанная выше модель хемосорбции показывает, что на одну элементарную ячейку графеновой плоскости может адсорбироваться не более одного атома водорода.

Таким образом, количество мест адсорбции равно количеству элементарных ячеек графеновой плоскости, из которой образуется УНТ. Ввиду того, что атомный вес углерода 12, а на одну элементарную ячейку приходится 2 атома углерода, то весовая доля адсорбированного водорода может достигать 4 % (мас.). Это соответствует литературным данным. Однако достичь таких значений можно при повышенной температуре, которая необходима для сокращения времени адсорбции, и достаточно высоких значениях давления водорода.

Выводы

Обзор опубликованных монографий и статей по углеродным нанотрубкам позволяет сделать вывод о сложном процессе сорбции водорода указанными материалами. Рассмотрены разнообразные сорбционные модели для однослойных и многослойных трубок. Установлено, что наивысшие показатели сорбированного газа дают предварительно открытые с концов многослойные нанотрубки при повышенных температурах и высоких давлениях водорода.

Работа выполнена по проекту № 28 целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы водородной энергетики». Автор выражает благодарность директору Института газа НАНУ академику НАН Украины Бондаренко Б.И.

Список литературы

1. Чурилов Г.Н., Костиневич Е.М. Сорбция водорода веществами на основе углерода, полученными в углеродно-гелиевой плазме // Письма в журн. теорет. физики. — 2005. — Т. 31, вып. 6. — С. 34–36.
2. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. — 1993. — Vol. 363. — pp. 603–605.
3. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. — 1991. — Vol. 354. — pp. 56–58.
4. Kraitschmer W., Fostiropoulos K., and Huffman D.R. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C60 molecule // Chemical Physics Letters. — 1990. — Vol. 170. — pp. 167–170.
5. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физ. наук. — 2002. — Т. 172, № 4. — С. 401–438.
6. Гулидова Л.В., Дуброва Н.А., Лидер А.М. Сорбция водорода углеродными нанотрубками. — Томск : Нац. исслед. Том. политехн. ун-та, 2010. — 470 с.
7. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. К описанию многослойных нанотрубок в рамках моделей цилиндрической анизотропной упругости // Физ. мезомеханика. — 2009. — Т. 12, № 5. — С. 5–14.
8. Семенцов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П. и др. Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур. — Киев : Наук. думка, 2007. — Т. 2. — С. 116–158.
9. Jacobs C.B., Venton M.J. Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules // Analytica Chimica Acta. — 2010. — Vol. 2. — P. 105–127.
10. Ajayan P.M., Ebbesen T.W. Nanometre-size tubes of carbon. // Reports of Progress in Physics. — 1997. — Vol. 60 — pp.1025–1062.
11. Kroto H.W. The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70 // Nature. — 1987. — Vol. 329. — P. 529–531.
12. Shimizu A., Tachikawa H. Thermal behavior of hydrogen atom intercalated between two layers of C150H30 graphite plane : MD simulation // Journal of Physics and Chemistry Solids. — 2003. — Vol. 64. — P. 419–423.
13. Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Hiura H. and Tanigaki K. Purification of nanotubes // Nature. — 1994. — Vol. 367. — pp. 519.
14. Smith B.W., Luzzi D.E. Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis // Chemical Physics Letters. — 2000. — Vol. 321. — P. 169–174.
15. Monthieux M., Smith B.W., Burtiaux B. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation // Carbon. — 2001. — Vol. 39. — P. 1251–1272.
16. Елецкий А.В. Эндодраальные структуры // Успехи физ. наук. — 2000. — Т. 170, № 2. — С. 113–142.
17. Zuttel A. Hydrogen adsorption of open-tipped insufficiently graphitized multiwalled carbon nanotubes // International Journal of Hydrogen Energy. — 2002. — Vol. 27. — P. 203.
18. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S. and Heben M.J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanitubes // Nature. — 1997. — Vol. 386. — P. 377–379.
19. Dillon A.C., Bekkedahl T.A., Jones K.M., Heben M.J. The oxidative opening and filling by hydrogen of single wall carbon nanotubes // Proceeding of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. — 1996. — Vol. 3. — P. 716–727.

20. Ye Y., Ahn C.C., Witham V., Fultz B., Smalley R.E. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. — 1999. — Т. 74, № 16. — P. 2307–2309.
21. Tersoff J., Ruoff R.S. Structural properties of a carbon nanotubes crystal // *Physical Review Letters*. — 1994. — Vol. 73, № 2. — P. 300–303.
22. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. L. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures // *Science*. — 1999. — Vol. 285. — P. 91–93.
23. Yang R.T. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited // *Carbon*. — 2000. — Vol. 38. — P. 623–641.
24. Chen Y., Shaw D.T., Bai X.D. GaN-filled carbon nanotubes: synthesis and photoluminescence // *Applied Physics Letters*. — 2001. — Vol. 78. — P. 2128 p.
25. Murata K., Hirahara K., Yudasaka M., and Ijima S. Nanowindow-induced molecular sieving effect in a single-wall carbon nanohorns // *Phys. Chem*. — 2002. — Vol. 109. — P. 12668–12669.
26. Ci L., Zhu H., Wei B., Xu C., Wu D. Annealing amorphous carbon nanotubes for their application in hydrogen storage // *Applied Surface Science*. — 2003. — Vol. 205. — P. 39–43.
27. Zuttel A. Materials for hydrogen storage // *Materials Today*. — 2003. — Vol. 6. — P. 24–33.
28. Delen D., Ogren J.M. Variability of aerosol optical properties at four North American surface monitoring sites // *Journal of the Atmospheric Sciences*. — 2002. — Vol. 59. — P. 1135–1150.
29. Schapbach L., Zuttel A. Hydrogen — storage materials for mobile applications // *Nature*. — 2001. — Vol. 414. — P. 353–358.
30. Трефилов В.И. Фуллерены — основа материалов будущего. — Киев : Изд-во АДЕФ, 2001. — Гл. 4.
31. Wang Q., Johnson J.K. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores // *Chem. Phys*. — 1999. — Vol. 110 — P. 577–587.
32. Rinzler A.G., Liu J., Dai H. et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product, and characterization // *Appl. Phys. A: Matererials Science and Processing*. — 1998. — Vol. 67. — P. 29–37.
33. Pinkerton F.E., Wicke B.G., Olk C.H. et al. Thermogravimetric measurement of hydrogen adsorption in alkali-modified carbon materials // *Phys. Chem. B. (ABC Publications)*. — 2000. — Vol. 104. — P. 9460–9467.
34. Dresselhaus M.S., Williams K.A., Eklund P.C. Hydrogen adsorption in carbon materials // *Materials Research Society : Bulletin*. — 1999. — Vol. 24. — P. 45–50.
35. Yang R.T. Letters to the Editor. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited // *Carbon*. — 2000. — Vol. 38. — P. 623–641.
36. Wu X.B., Chen P., Lin J., Tan K.L. Hydrogen uptake by carbon nanotubes // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2000 — Vol. 25. — P. 261–265.
37. Willams K.A., Eklund P.C. Monte Carlo simulations of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes // *Chem. Phys. Lett*. — 2000. — Vol. 320. — P. 352–358.
38. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures // *Science*. — 1999. — Vol. 285. — pp. 91–93.
39. Tan C.D., Anderson P.E., Rodriguez N.M. In *Proceeding of 195th Electrochemical Society*. — Seattle, USA, 1999. — Vol. 541.
40. Lee S.M., Lee Y.H. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. — 2000. — Vol. 76. — P. 2877–2879.
41. Balasubramanian M., Johnson C.S., and Johnson J.O. Fine structure and chemical shifts in nonresonant inelastic x-ray scattering from Li-intercalated graphite // *Appl. Phys. Lett*. — 2007. — Vol. 91. — P. 031904.
42. Булярский С.В., Басаев А.С. Хемосорбция водорода углеродными нанотрубками // *Журн. техн. физики*. — 2009. — Т. 79, вып. 11. — С. 50–55.
43. Нечаев Ю.С., Алексеева О.К. Методические аспекты и применение сорбции водорода графитовыми и подобными им наноструктурами углерода // *Успехи химии*. — 2004. — Т. 73. — С. 1308.
44. Keshavarz M., Beheshti M. Investigation of chemical adsorption of CO, CO₂, H₂ and NO molecules on inside and outside of single-wall nanotube using HF and DFT calculations // *Phys. Theoret. Chem*. — 2010. — Vol. 7, № 2. — P. 111–126.
45. Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // *Успехи физ. наук*. — 2006. — Т. 176. — С. 581–610.
46. Monthieux M., Smith B.W., Burteaux B. et al. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing : an electron microscopy investigation // *Carbon*. — 2001. — Vol. 39. — P. 1251–1272.

Поступила в редакцию 26.02.13

Вавриш А.С., аспірант

Інститут газу НАН України, Київ

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: ig-secr@i.com.ua

Сорбція водню вуглецевими нанотрубками (Огляд)

Розглянуто можливості використання водню як одного з найперспективніших альтернативних джерел енергії та проблеми його зберігання. Вивчення сорбції водню вуглецевими нанотрубками відкриває великі можливості та ставить практичні задачі перед вченими. Ціль даного огляду — звести до єдиного розуміння вже досягнуті результати у вивченні структури та термодинаміки процесів у вуглецевих наноматеріалах, визначити перспективи для даного напрямку, зокрема сорбції водню вуглецевими нанотрубками. Розглянуто будову та властивості різних нанотрубок у залежності від методики синтезу, модифікації структури та методу визначення питомої поверхні, а також їх сорбційні властивості. Протиріччя отриманих даних перших років досліджень поставили задачу розробки теоретичних методів розрахунку сорбції водню вуглецевими нанотрубками. Огляд цих монографій підтвердив здогадки вчених щодо низької масової частки сорбованого водню за допомогою фізичної адсорбції, але залишив відкритим питання про хемосорбцію. Визначено напрямок вивчення сорбції багат шаровими нанотрубками як найбільш перспективними сорбентами для водневої енергетики. У процесі вивчення напрацьованого матеріалу встановлено напрямок вивчення сорбції багат шаровими нанотрубками як найбільш перспективними сорбентами для водневої енергетики. *Бібл. 46, рис. 2.*

Ключові слова: водень, вуглецеві наноматеріали, одношарові та багат шарові нанотрубки, сорбція, зберігання водню.

Vavrysh A.S., PhD Student

The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev

39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: ig-secr@i.com.ua

Hydrogen Adsorption in Carbon Nanotubes (Review)

The possibilities of using a hydrogen as one of the most promising perspectives bringing along the problem of its storage are considered in this paper. Studying of hydrogen adsorption opens the great opportunities and makes the scientists face practical tasks. The aim of the present review is to reduce the already achieved results of the structure and thermodynamic processes in carbon nanomaterials study to uniform understanding, and to define the future challenges for this area of studies, in particular concerning the hydrogen sorption by carbon nanotubes. The article shows structural variety and the properties of different kinds of the tubes, depending on synthesis method, structure modification and procedure for determining specific surface area and adsorption properties. The first years of research resulted in contradictory outcome which has provided for development of theoretical methods for the calculation of hydrogen adsorption by carbon nanotubes. A review of these monographs confirmed the concerns that the scientists had about low mass fraction of adsorbed hydrogen by physical adsorption, yet left the issue of chemisorption unresolved. Examination of accumulated material has resulted in setting the study of multiwalled nanotubes adsorption as a priority since they have proven to be the most promising adsorbents for hydrogen energy. *Bibl. 46, Fig. 2.*

Key words: hydrogen, carbon nanomaterials, single-walled and multiwalled nanotubes, sorption, storage of hydrogen.

References

- Churilov G., Kostinevich E. (2005). Hydrogen Absorption in Carbon Materials obtained in Carbon-Helium Plasma. *Pis'ma v zhurnal teoreticheskoy fiziki [Applied Physics Letter]*, 31 (6), pp. 34–36. (Rus.)
- Iijima S., Ichihashi T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363, pp. 603–605.
- Iijima S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, pp. 56–58.
- Kraitschmer W., Fostiropoulos K., and Huffman D.R. (1990). The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C60 molecule. *Chemical Physics Letters*, 170, pp. 167–170.
- Eletskiy A. (2002). Carbon nanotubes and their emission properties. *Uspehi fizicheskikh nauk [Progress of Physical Sciences]*, 172 (4), pp. 401–438. (Rus.)
- Gulidova L., Dubrova N., Lider A. (2010). Hydrogen adsorption in carbon nanotubes. Tomsk, National Research Tomsk Polytechnic University, 470 p. (Rus.)
- Goldshstein R., Gorodycov V., Lisovenko D. (2009). To the description of multilayer nanotubes in models of cylindrically anisotropic elasticity. *Fizicheskaya me-zomehanika [Physical Mesomechanic]*, 12 (5), pp. 5–14. (Rus.)
- Sementsov Y., Melezhhik A., Prihodko G. (2007). Physics and chemistry of nanomaterials and supramolecular structures. Kiev, Naukova dumka, (2), pp. 116–158. (Rus.)
- Jacobs C.B., Venton M.J. (2010). Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. *Analytica Chimica Acta*, 2, pp. 105–127.
- Ajayan P.M., Ebbesen T.W. (1997). Nanometre-size tubes of carbon. *Reports of Progress in Physics*, 60, pp. 1025–1062.
- Kroto H.W. (1987). The stability of the fullerenes C_n with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature*, 329, pp. 529–531.
- Shimizu A., Tachikawa H. (2003). Thermal behavior of hydrogen atom intercalated between two layers of C150H30 graphite plane: MD simulation. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 64, pp. 419–423.
- Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Hiura H. and Tanigaki K. (1994). Purification of nanotubes. *Nature*, 367, pp. 519.
- Smith B.W., Luzzi D.E. (2000). Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes : a path to large scale synthesis. *Chemical Physics Letters*, 321, pp. 169–174.
- Monthieux M., Smith B.W., Burtiaux B. (2001). Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. *Carbon*, 39, pp. 1251–1272.
- Eletskiy A.V. Endohedral structure (2000). *Uspehi fizicheskikh nauk [Progress of Physical Sciences]*, 170 (2), pp. 113–142. (Rus.)
- Zuttel A. (2002). Hydrogen adsorption of open-tipped insufficiently graphitized multiwalled carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, p. 203.
- Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S. and Heben M.J. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386, pp. 377–379.
- Dillon A.C., Bekkedahl T.A., Jones K.M., Heben M.J. (1996). The oxidative opening and filling by hydrogen of single wall carbon nanotubes. Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, 3, pp. 716–727.
- Ye Y., Ahn C.C., Witham V., Fultz B., Smalley R.E. (1999). Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 74 (16), pp. 2307–2309.
- Tersoff J., Ruoff R.S. (1994). Structural properties of a carbon nanotubes crystal. *Physical Review Letters*, 73 (2), pp. 300–303.
- Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L. (1999). High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science*, 285, pp. 91–93.
- Yang R.T. (2000). Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited. *Carbon*, 38, p. 623–641.
- Chen Y., Shaw D.T., Bai X.D. (2001). GaN-filled carbon nanotubes: synthesis and photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 78, p. 2128.
- Murata K., Hirahara K., Yudasaka M., and Iijima S. (2002). Nanowindow-induced molecular sieving effect in a single-wall carbon nanohorns. *The Journal of Physical Chemistry*, 109, pp. 12668–12669.
- Ci L., Zhu H., Wei B., Xu C., Wu D. (2003). Annealing amorphous carbon nanotubes for their application in hydrogen storage. *Applied Surface Science*, 205, pp. 39–43.
- Zuttel A. Materials for hydrogen storage (2003). *Materials Today*, 6, pp. 24–33.
- Delen D., Ogren J.M. (2002). Variability of aerosol optical properties at four North American surface monitoring sites. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 59, pp. 1135–1150.
- Schapbach L., Zuttel A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, pp. 353–358.
- Trefilov V.I., Schur D.V., Tarasov B.P. (2001). Fullerenes is the basis of materials of the future. Kiev : ADEF, Ch. 4. (Rus.)
- Wang Q., Johnson J.K. (1999). Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores. *Journal of Chemical Physics*, 110, p. 577–587.
- Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Golbert D.T., Leu R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E. (1998). Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product, and characterization. *Applied Physics. A: Materials Science and Processing*, 67, pp. 29–37.
- Pinkerton F.E., Wicke B.G., Olk C.H., Tibbetts G.G., Meisner G.P., Meyer M.S., Herbst J.F.

- (2000). Thermogravimetric measurement of hydrogen adsorption in alkali-modified carbon materials. *The Journal of Physical Chemistry. B (ABC Publications)*, 104, pp. 9460–9467.
34. Dresselhaus M.S., Williams K.A., Eklund P.C. *Hydrogen adsorption in carbon materials (1999)*. *Materials Research Society : Bulletin*, 24, pp. 45–50.
35. Yang R.T. (2000). Letters to the Editor. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited. *Carbon*, 38, p. 623–641.
36. Wu X.B., Chen P., Lin J., Tan K.L. (2000). Hydrogen uptake by carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, pp. 261–265.
37. Williams K.A., Eklund P.C. (2000). Monte Carlo simulations of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes. *Chemical Physics Letters*, 320, pp. 352–358.
38. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L. (1999). High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science*, 285, pp. 91–93.
39. Tan C.D., Anderson P.E., Rodriguez N.M. (1999). In Proceeding of 195th Electrochemical Society. Seattle, USA, 541.
40. Lee S.M., Lee Y.H. (2000). Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 76, pp. 2877–2879.
41. Balasubramanian M., Johnson C.S., and Johnson J.O. (2007). Fine structure and chemical shifts in nonresonant inelastic x-ray scattering from Li-intercalated graphite. *Applied Physics Letters*, 91, p. 031904.
42. Bulyarskiy S.V., Basaev A.S. (2009). Hydrogen chemisorption in carbon nanotubes. *Zhurnal tehnikeskoy fiziki [Journal of Technical Physics]*, 79, Pt. 11, pp. 50–55. (Rus.)
43. Nechaev Y.S., Alekseeva O.K. (2004). Methodological, applied and thermodynamic aspects of hydrogen sorption by graphite and related carbon nanostructures. *Uspehi himii [Progress of Chemistry]*, 73 (12), pp. 1308–1337. (Rus.)
44. Keshavarz M., Beheshti M. (2010). Investigation of chemical adsorption of CO, CO₂, H₂ and NO molecules on inside and outside of single-wall nanotube using HF and DFT calculations. *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*, 7 (2), pp. 111–126.
45. Nechaev Y.S. (2006). About nature, kinetics and limits hydrogen sorption by carbon nanotubes. *Uspehi fizicheskikh nauk [Progress of Physics Sciences]*, 176, pp. 581–610. (Rus.)
46. Monthieux M., Smith B.W., Burteaux B., Claye A., Fischer J.E., Luzzi D.E. (2001). Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. *Carbon*, 39, pp. 1251–1272.

Received February 26, 2013

Подписывайтесь на журнал
«Энерготехнологии и ресурсосбережение» (индекс 74546)
на 2014 г. по Каталогу изданий Украины,
Каталогу Агентства «Роспечать»,
Сводному Каталогу агентства «УКРИНФОРМНАУКА» для
изданий, выпускаемых академиями наук — членами МААН
**Информацию о журнале
и правилах оформления статей можно найти на сайтах:**

<http://www.energytech-ua.org/>
<http://www.ingas.org.ua/index.files/Page765.htm>
<http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/ETRS/index.html>