

Сорбция водорода и радиальное тепловое расширение жгутов одностенных углеродных нанотрубок, облученных γ -квантами в среде водорода

А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, Н.А. Винников, С.Н. Попов

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

Б.А. Данильченко, Н.А. Трипачко

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина

Статья поступила в редакцию 17 января 2011 г.

Исследовано влияние радиационного облучения в среде водорода на радиальное тепловое расширение одностенных углеродных нанотрубок и сорбцию ими водорода. Облучение проведено γ -квантами кобальта-60 (энергия кванта 1,2 МэВ, доза облучения $1,5 \cdot 10^7$ рад) в среде нормального водорода при давлении 1 атм и температуре 300 К. Процессы сорбции и десорбции водорода образцами нанотрубок до и после облучения исследованы в интервале температур от 15 до 1170 К. Обнаружено, что облучение углеродных нанотрубок в среде водорода существенно повышает количество сорбированного в образце водорода. Облучение в среде водорода вызвало увеличение абсолютных значений радиального теплового расширения жгутов нанотрубок в исследованном температурном интервале (2–120 К). Разделено влияние физически и химически сорбированного в жгутах нанотрубок водорода на радиальное тепловое расширение облученных образцов.

Досліджено вплив радіаційного опромінення в середовищі водню на радіальне теплове розширення одностінних вуглецевих нанотрубок і сорбцію ними водню. Опромінення проведено γ -квантами кобальту-60 (енергія кванта 1,2 МеВ, доза опромінення $1,5 \cdot 10^7$ рад) у середовищі нормального водню при тиску 1 атм і температурі 300 К. Процеси сорбції й десорбції водню зразками нанотрубок до й після опромінення досліджено в інтервалі температур від 15 до 1170 К. Виявлено, що опромінення вуглецевих нанотрубок у середовищі водню суттєво підвищує кількість сорбованого у зразку водню. Опромінення в середовищі водню викликало збільшення абсолютних значень радіального теплового розширення джгутів нанотрубок у температурному інтервалі 2–120 К. Розділено вплив фізично і хімічно сорбованого в джгутах нанотрубок водню на радіальне теплове розширення опромінених зразків.

PACS: **65.80.-g** Тепловые свойства малых частиц, нанокристаллов, нанотрубок и других подобных систем.

Ключевые слова: одностенные углеродные нанотрубки, радиационное облучение, сорбция водорода, радиальное тепловое расширение.

1. Введение

Углеродные нанотрубки открыты в 1991 г. Сумио Лиджима [1]. Наиболее простая углеродная нанотрубка — одностенная (SWNT), и представляет собой моноатомную углеродную плоскость, которая состоит из шестиугольных углеродных ячеек (graphene), свернутую в трубку радиусом порядка нескольких нанометров. Длина такой нанотрубки может достигать

нескольких микрон, причем обычно на концах нанотрубка завершается полусферами фуллеренов (закрытая на концах SWNT (с-SWNT)).

Особенности геометрии жгутов углеродных нанотрубок, полученных разными методами, накладывают ограничения на сорбционные свойства материалов на их основе. В частности, внутренние полости углеродных нанотрубок, которые в ряде случаев имеют боль-

ший, по сравнению с внешней поверхностью, потенциал взаимодействия с молекулами примеси [2], недотягаемы для сорбции большинства примесных молекул, поскольку торцы нанотрубок обычно закрыты. Открыть торцы углеродных нанотрубок можно с помощью физических и химических методов [3–5]. Размеры межтрубчатых каналов в жгутах, как правило, малы, и эти каналы обычно недоступны для сорбции большинства примесей (кроме гелия и, возможно, водорода) [6]. Наиболее доступны для сорбции примесей внешние поверхности жгутов нанотрубок.

Радиационное облучение жгутов углеродных нанотрубок приводит к возникновению дефектов поверхности нанотрубок. Радиационно-индуцированные дефекты поверхности трубок можно разделить на: 1) изгибы трубок, вызванные появлением пяти- или семиатомных углеродных колец в структуре поверхности трубки, 2) дефекты sp^3 -гибридизации (нарушение плоской структуры стенки и присоединение к стенке нанотрубки продуктов реакции углерода нанотрубки с примесями (функционализация)), 3) повреждение углеродной поверхности с образованием вакансии в стенке нанотрубки, 4) разрушение концов нанотрубок [7]. Два последних типа дефектов должны способствовать увеличению сорбционной способности углеродных нанотрубок за счет открывания для сорбции участков внутренней поверхности полостей нанотрубок. Появление изгибов трубок, так же как и функционализация, вызывает увеличение расстояния между трубками в жгуте и, таким образом, делает доступными для сорбции молекул примеси каналы между трубками в жгуте.

Однако полученные методами рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции [8] данные свидетельствуют о сжатии жгутов одностенных нанотрубок в результате облучения. Сжатие жгутов нанотрубок сопровождается уменьшением активной для сорбции поверхности жгутов и вследствие этого снижением сорбционной способности нанотрубок. Таким образом, вопрос о характере изменения сорбционных свойств углеродных нанотрубок вследствие радиационного облучения на сегодняшний момент остается открытым.

В последнее время интерес к влиянию радиационного облучения на свойства жгутов углеродных нанотрубок усилился в связи с наблюдением таких обусловленных облучением явлений, как коалесценция [9,10] и сплавление углеродных нанотрубок [11], образование туннельных барьеров в нанотрубках при облучении ионами Ag [12], возникновение связей между трубками в жгутах [13,14] и т.д. Предварительные теоретические оценки указывают на существенное влияние газового окружения, в котором облучаются углеродные нанотрубки, на количество и тип радиационно-индуцированных дефектов трубок. В данной работе использовано облучение жгутов нанотрубок в водоро-

де. Такой подход к проблеме радиационного воздействия на нанотрубки ранее не рассматривался.

Многие исследователи [15,16] возлагали надежды на использование углеродных нанотрубок в качестве перспективных сорбентов водорода. Дополнительным стимулом для тщательного исследования углеродных нанотрубок, насыщенных водородом, послужили аномально большие значения энергий взаимодействия (разрыва связей) этих веществ с водородом (20–40 кДж/моль), полученные в работе [17]. Приведенные в [17] значения энергии взаимодействия водорода с углеродными материалами на порядок превышают энергии взаимодействия (разрыва ван-дер-ваальсовских связей), характерные для физической адсорбции водорода углеродными материалами [18,19], и на порядок ниже энергий разрыва ковалентных C–H-связей, характерных для хемосорбции [20,21].

В настоящее время часто обсуждаются возможные физические механизмы, приводящие к такому «сильному» физическому (или «слабому» химическому) взаимодействию водорода с нанотрубками материалами. В дальнейшем такое сильное взаимодействие будем называть химическим. В обзорах [15,22–26] показано, что многочисленные экспериментальные данные 1997–2005 гг. по сорбционной способности углеродных нанотрубок относительно водорода, полученные различными исследователями, имеют расхождение до трех порядков величины. Таким образом, по-прежнему остается актуальным изучение фундаментальных аспектов (механизмов и характеристик) взаимодействия водорода с углеродными нанотрубками и, в частности, исследование влияния радиационного облучения на сорбционные характеристики жгутов углеродных нанотрубок относительно водорода и их тепловые свойства.

2. Влияние радиационного облучения на низкотемпературную сорбцию водорода жгутами углеродных нанотрубок

Процессы сорбции и десорбции водорода из порошка жгутов одностенных углеродных нанотрубок (с-SWNT) исследованы в температурном интервале 15–300 К с помощью низкотемпературного десорбционного вакуумного газоанализатора. Методика исследований и конструкция установки подробно описаны в работе [27]. Исходный порошок углеродных нанотрубок (CCVD method, Cheap Tubes, USA), согласно данным фирмы-производителя, содержал более 90% массы одностенных углеродных нанотрубок со средним внешним диаметром около 1,1 нм. Исследования проведены на двух образцах. Первый представлял собой тонкую (0,4 мм) пластину, спрессованную из чистых нанотрубок давлением 1,1 ГПа. Второй — такой же образец, облученный γ -квантами кобальта-60 (энергия кванта 1,2 МэВ, доза

облучения $1,5 \cdot 10^7$ рад). Образец облучался в среде нормального водорода (1 атм). Масса образца составляла 0,0283 г.

Контроль электросопротивления образцов углеродных нанотрубок, облученных в аналогичных условиях, показал, что в течение года их сопротивление практически не изменяется. Поскольку электрическое сопротивление весьма чувствительно к изменению структуры и количеству дефектов в образцах, его стабильность дает основания предполагать, что структурные дефекты и связи, возникшие в облученных образцах нанотрубок, устойчивы в течение продолжительного времени.

Исследования низкотемпературной сорбции водорода этими образцами проведены по одной схеме. Насыщение образцов водородом выполнялось следующим образом. До начала десорбционных исследований образец находился в среде водорода при комнатной температуре и давлении 1 атм. В процессе охлаждения, по мере сорбции водорода нанотрубками, в ячейку добавлялись дополнительные порции водорода таким образом, чтобы давление в ячейке не превышало давления насыщенных паров водорода при данной температуре. Такой режим насыщения, с одной стороны, позволил максимально заполнить все доступные для сорбции позиции в жгутах нанотрубок, а с другой — избежать конденсации паров водорода на поверхности образца и стенках ячейки. Для насыщения нанотрубок использован нормальный водород чистотой 99,98% (примеси: $\text{CO}_2 \leq 0,01\%$ и $\text{N}_2 \leq 0,01\%$).

Измерения количества десорбированного газа выполняли в интервале температур 15–290 К при ступенчатом нагревании образцов на 3 К. Водород, выделяющийся в результате нагрева, отбирался в вакуумированный калиброванный объем, давление в котором определялось при помощи емкостного датчика давления MKS-627B. Отбор газа длился до тех пор, пока давление газа над образцом нанотрубок не уменьшалось до 0,01 Торр, после чего выполнялся переход к следующему значению температуры.

Отметим, что при нагревании от 65 до 290 К из образца не десорбировалось заметного количества водорода.

Обращает внимание увеличение количества десорбированного водорода образцом углеродных нанотрубок после облучения в температурном интервале 25–40 К (см. рис. 1). Это может свидетельствовать об увеличении в облученном образце количества доступных для сорбции позиций со средней энергией связи — внутренних полостей нанотрубок [17]. Количество доступных для сорбции позиций со слабой энергией связи (поверхность жгутов, [17], 15–25 К) для облученного и исходного образцов практически не изменилось. Однако в облученном образце существенно уменьшилось количество доступных для сорбции позиций с относительно большой энергией ван-дер-ваальсовских

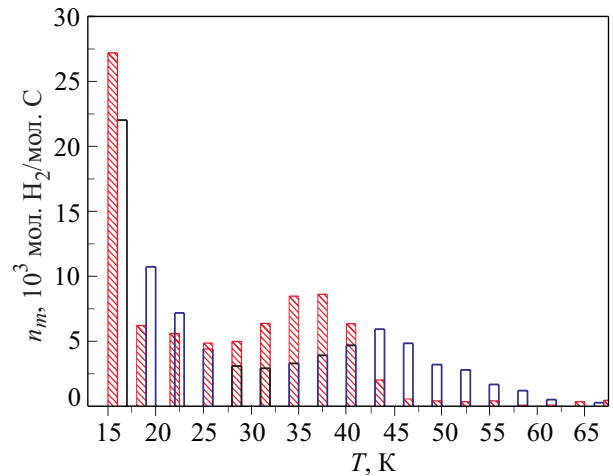


Рис. 1. Диаграмма низкотемпературной десорбции водорода из компактированных давлением 1,1 ГПа жгутов углеродных нанотрубок: заштрихованные столбцы — облученный образец, пустые столбцы — исходный образец.

связей (каналов между трубками на поверхности жгутов и, возможно, межтрубочных каналов в жгутах, куда также может проникать водород). По-видимому, эти места были перекрыты химически сорбированными атомами водорода, которые, как следует из результатов высокотемпературной десорбции (см. разд. 3), имелись в облученном образце. Суммарное количество водорода, сорбированного облученным образцом при низких температурах, незначительно превышает количество H_2 , которое было сорбировано исходным образцом в тех же условиях (см. табл. 1).

Таблица 1. Полученные при низкотемпературной сорбции значения концентрации водорода в жгутах нанотрубок (в массовых и молярных процентах (количество молекул водорода на 1 атом углерода))

Образец	мол. Н ₂ /мол. С, %	мас.%
Исходный образец одностенных углеродных нанотрубок	7,07	1,18
Радиационно-модифицированный образец одностенных углеродных нанотрубок	7,3	1,22

Необходимо отметить, что количество сорбированного при низкой температуре водорода в пределах погрешности эксперимента соответствовало количеству десорбированного водорода при нагреве образцов до комнатной температуры. Исходя из этого можно сделать вывод, что в температурном интервале 15–290 К процесс сорбции водорода полностью реверсивный как для исходного, так и для облученного образца. Таким образом, в температурном интервале 15–290 К имеет место сорбция водорода, обусловленная ван-дер-ваальсовским взаимодействием молекулярного водорода с поверхностью жгутов нанотрубок.

3. Высокотемпературная десорбция водорода из облученных γ -квантами жгутов одностенных углеродных нанотрубок

Исследован облученный γ -квантами образец, методика изготовления которого описана в разд. 2. До начала десорбционных исследований образец находился в среде водорода при комнатной температуре и давлении 1 атм. Процесс десорбции водорода из жгутов облученных одностенных углеродных нанотрубок изучен в температурном интервале 20–900 °С при помощи низкотемпературного десорбционного вакуумного газоанализатора. Методика исследований и конструкция газоанализатора подробно описаны в работе [28]. Мы не располагали возможностью исследовать десорбцию при температурах выше 900 °С.

Газообразный водород удален из измерительной ячейки непосредственно перед началом десорбционных исследований. В процессе измерений выполнялось ступенчатое нагревание образца с шагом 100 °С. Выделявшийся из образца при каждом значении температуры газ конденсировался на охлаждаемую жидким гелием поверхность. Конденсация проводилась до тех пор, пока давление в измерительной ячейке не снижалось до 10^{-3} Торр. После этого ячейку с образцом отсоединяли от измерительной системы и проводили качественный и количественный анализы собранного конденсата. Диаграмма температурного распределения количества выделившегося из образца водорода (в молях водорода на моль углерода нанотрубок, т.е. количество молекул водорода на 1 атом углерода) приведена на рис. 2 (заштрихованные столбцы). Для сравнения на рис. 2 показана диаграмма температурного распределения количества водорода, десорбированного из исходного образца нанотрубок, не подвергавшегося радиационной обработке (масса образца 0,0237 г). До начала исследований исходный необлученный образец

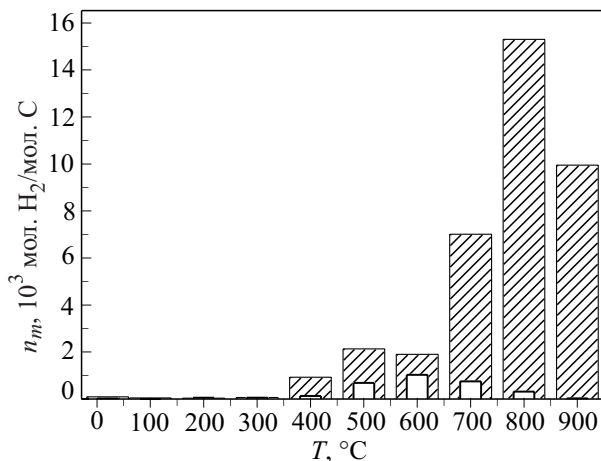


Рис. 2. Диаграмма высокотемпературной десорбции водорода из насыщенных водородом облученного (заштрихованные столбцы) и необлученного (полые столбцы) образцов.

находился в атмосфере водорода при давлении 1 атм в течение 2 сут.

Необходимо отметить, что кроме водорода в десорбированном из облученного образца конденсате в небольших количествах были обнаружены метан, окись и двуокись углерода, которые при нагревании образца могли образоваться вследствие химического взаимодействия углерода нанотрубок с остатками воздуха и влаги в образце.

Суммарное количество водорода, выделившегося из облученного образца при нагреве до 900 °С, составило 3,75 мол.% (количество молекул водорода на 1 атом углерода), или 0,625 мас.%, что в 12 раз больше, чем в случае необлученного образца.

Значительное количество водорода, десорбированное из облученного образца, можно объяснить присоединением (во время или после облучения) атомарного водорода к оборванным в результате облучения углеродным связям с последующим разрывом этих связей при десорбции в высокотемпературной области. Небольшое количество водорода, десорбированное из необлученного образца (рис. 2), свидетельствует о наличии незначительного количества оборванных связей и в образце, не подвергшемся облучению. Диаграмма десорбции (рис. 2) свидетельствует о существовании различных энергий связи водорода с углеродным каркасом трубки.

После удаления водорода из облученного образца при температурах ниже 900 °С десорбционный эксперимент проведен повторно. Охлажденная до комнатной температуры измерительная ячейка с образцом была вновь заполнена водородом до давления 1 атм и выдержана при комнатной температуре в течение 2 сут (без облучения). Результаты повторных исследований приведены на рис. 3 (полые столбцы).

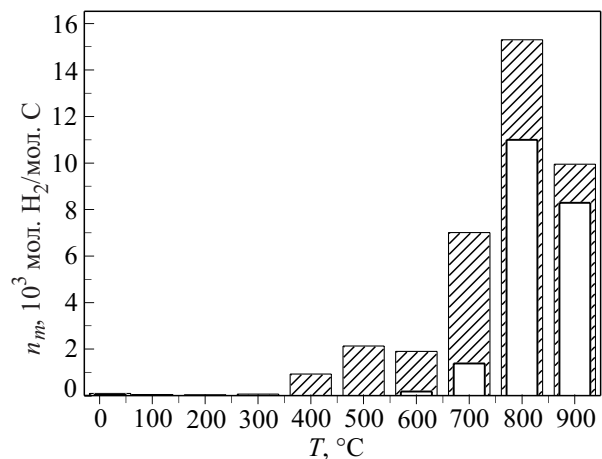


Рис. 3. Диаграмма высокотемпературной десорбции водорода из облученных γ -квантами жгутов углеродных нанотрубок: заштрихованные столбцы — облученный образец, насыщенный водородом; полые столбцы — тот же образец после десатурации при температурах ниже 900 °С, повторно насыщенный водородом.

Обращает внимание практически полное отсутствие десорбции водорода из повторно насыщенного облученного образца в температурном интервале 20–500 °С. Суммарное количество водорода, сорбированного этим образцом в отсутствие дополнительного облучения, уменьшилось примерно в 1,8 раза (табл. 2). Можно предположить, что при нагреве облученного образца до 900 °С происходит частичное уменьшение (залечивание) созданных облучением дефектов и разорванных связей. Результатом такой релаксации и является уменьшение сорбции водорода при повторном насыщении. В первую очередь исчезают дефекты и разорванные связи, залечивание которых требует наименьшей энергии. Именно поэтому максимальное уменьшение сорбции водорода наблюдается при сравнительно низких температурах.

Таблица 2. Концентрация водорода в облученном и исходном образцах нанотрубок

Образец	мол. Н ₂ /мол. С, %	мас.%
Радиационно-модифицированный компактированный образец (насыщение в процессе облучения, первая десорбция)	3,75	0,625
Радиационно-модифицированный компактированный образец (десорбция после повторного насыщения без облучения)	2,1	0,35
Необлученный компактированный образец	0,31	0,051

Возможна и другая причина различия абсолютных величин температурных зависимостей десорбции водорода из облученного образца и того же образца после повторного насыщения водородом. При облучении образца в атмосфере водорода влияние на жгуты нанотрубок оказывает как прямое воздействие γ -излучения, так и воздействие атомарного водорода, возникающего вследствие облучения молекул водорода, окружающих жгуты. При повторной сорбции в отсутствие облучения жгуты взаимодействовали только с молекулярным водородом. Для решения вопроса о преимущественном влиянии перечисленных факторов на сорбцию водорода жгутами нанотрубок будут проведены дополнительные исследования.

Ранее в работе [29] установлено, что сорбция водорода углеродными нанотрубками возрастает в результате их γ -облучения. Однако полученный эффект (около 15%) оказался почти на два порядка меньше, чем в настоящей работе. Причина этого, по нашему мнению, определялась двумя обстоятельствами. Используемые в работе [29] условия радиационного облучения невыгодно отличались от примененных в данной рабо-

те, как по характеру облучения (в работе [29] отсутствовала газовая среда), так и по набранной образцом дозе (10^5 рад [29]). Другое обстоятельство заключалось в относительно низкой максимальной температуре десорбции (217 °С), используемой в работе [29]. Как видно на рис. 2, десорбция водорода из облученного образца становится существенной при температурах выше 300 °С.

4. Радиальное тепловое расширение жгутов углеродных нанотрубок, облученных γ -квантами в среде водорода

Влияния облучения γ -квантами в среде водорода на радиальное тепловое расширение жгутов углеродных нанотрубок изучено при помощи высокочувствительного емкостного низкотемпературного dilatометра, разрешающая способность которого $2 \cdot 10^{-9}$ см. Подробно методика исследований и конструкция измерительной установки описаны в работе [30]. Исследуемый образец представлял собой цилиндр диаметром 10 мм и высотой 7,2 мм, спрессованный давлением 1,1 ГПа из тонких (толщина менее 0,4 мм) пластин. Пластины, в свою очередь, получены путем прессования давлением 1,1 ГПа порошка углеродных нанотрубок фирмы «Cheap Tubes», USA (CCVD method). Известно [31], что обработка давлением слоя нанотрубок толщиной менее 0,4 мм приводит к расположению осей трубок в плоскости, перпендикулярной направлению приложенного давления, при этом среднее отклонение осей нанотрубок от этой плоскости составляет около 4°. Такое упорядочение жгутов нанотрубок в плоскости дало возможность исследовать радиальную составляющую их теплового расширения [32], а также влияние на радиальное тепловое расширение насыщения жгутов нанотрубок газами [27–33]. Данный образец облучен гамма-квантами кобальта-60 (энергия кванта 1,2 МэВ, доза облучения $1,5 \cdot 10^7$ рад) в атмосфере нормального водорода при давлении 1 атм. После окончания облучения и до начала исследований теплового расширения образец в течение трех недель находился в атмосфере водорода в ячейке, в которой происходило облучение. Образец облученных нанотрубок был помещен в измерительную ячейку dilatометра и вакуумирован при комнатной температуре в течение суток для удаления возможных примесей воздуха и влаги, сорбированных образцом во время монтажа. Из результатов высокотемпературной десорбции (см. разд. 2) следует, что сорбированный вследствие радиационного облучения в образце нанотрубок водород (химически связанный со жгутами нанотрубок) вакуумированием при комнатной температуре удалить практически невозможно. Затем в измерительную ячейку при комнатной температуре был напущен водород до давления 1 атм. Процесс охлаждения проведен аналогично описанному в разд. 2: по мере сорбции водорода

образцом в ячейку добавлялись дополнительные порции водорода таким образом, чтобы давление в ячейке не превышало давления насыщенных паров водорода при данной температуре. Процесс насыщения был завершен при температуре 15 К, при этом равновесное давление водорода в ячейке составило 0,1 Торр. Далее измерительная ячейка с образцом была охлаждена до 2,1 К, после чего проведены исследования радиального теплового расширения α_r , результаты которых представлены на рис. 4. Необходимо отметить, что в данном случае образец содержал не только физически сорбированный при низких температурах водород, но и водород, химически сорбированный вследствие радиационного облучения.

Следует отметить качественное подобие и достаточно хорошее совпадение в температурном интервале 10–25 К результатов данной работы с полученными ранее значениями радиального теплового расширения необлученных жгутов углеродных нанотрубок, насыщенных водородом [33]. Однако в температурном интервале 2–9 К наблюдалось существенное превышение значений радиального теплового расширения облученного образца, насыщенного водородом, над значениями α_r для образца, содержащего только физически сорбированный водород [29]. Кроме того, в тепловом расширении облученного образца, насыщенного водородом, отсутствовала область отрицательных значений α_r .

Чтобы разделить влияние физически и химически сорбированного водорода на радиальное тепловое расширение жгутов углеродных нанотрубок, после завершения описанных выше исследований облученный образец был нагрет до 90 К и вакуумирован в течение 6 ч.

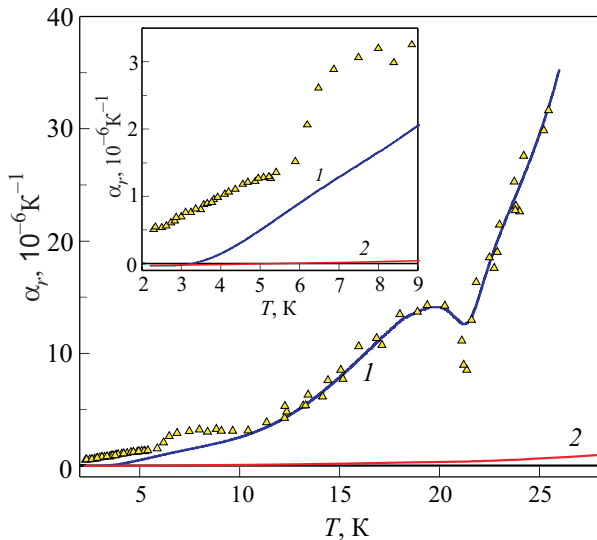


Рис. 4. Коэффициент радиального теплового расширения жгутов нанотрубок: облученный образец жгутов нанотрубок, содержащий физически и химически сорбированный водород (Δ); необлученный образец жгутов нанотрубок, насыщенных водородом [33] (1); исходный образец до облучения (2).

На основании результатов исследований, изложенных в разд. 2, можно предположить, что в таких условиях физически сорбированный водород удален из образца практически полностью. Однако, как следует из результатов высокотемпературной десорбции (см. разд. 2), количество химически сорбированного водорода в образце не изменилось. После этого образец охлажден до 2 К и исследования радиального теплового расширения выполнены вновь (см. рис. 5).

На рис. 5 видно, что удаление физически сорбированного водорода из образца облученных нанотрубок уменьшило значения α_r практически во всем температурном интервале исследований. Кроме того, из температурной зависимости теплового расширения облученного образца после удаления физически сорбированного водорода исчезли немонокотонные участки, ко-

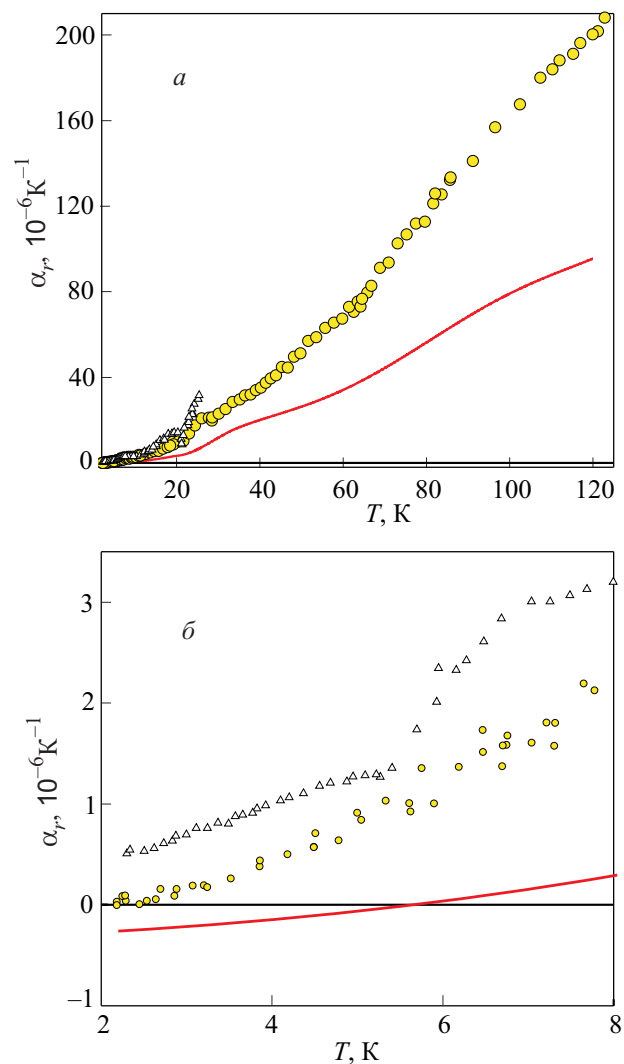


Рис. 5. Коэффициент радиального теплового расширения жгутов нанотрубок в температурных интервалах 2–120 К (а) и 2–8 К (б): облученный образец жгутов нанотрубок, содержащий физически и химически сорбированный водород (Δ); облученный образец, содержащий только химически сорбированный водород (\circ); сплошная кривая — исходный образец до облучения.

торые, по-видимому, вызваны процессами конфигурационной перестройки слабосвязанных молекул водорода на поверхности жгутов нанотрубок при изменении температурных условий.

Однако даже после полного удаления физически сорбированного водорода абсолютные значения радиального теплового расширения облученных жгутов нанотрубок в несколько раз превышали значения α_r , полученные для необлученного образца во всем температурном интервале исследований. Это, очевидно, обусловлено влиянием химически сорбированных атомов водорода, которые, как следует из результатов исследований высокотемпературной десорбции (см. разд. 3), присутствовали в облученном образце. Связанные сильными связями с углеродным каркасом жгутов атомы водорода увеличивают жесткость поверхностей нанотрубок, тем самым уменьшая амплитуду поперечных колебаний их стенок. Гашение поперечных колебаний стенок нанотрубок приводит к уменьшению обусловленного этими колебаниями отрицательного вклада в радиальное тепловое расширение [34], в результате чего в тепловом расширении облученных жгутов нанотрубок отсутствует область отрицательных значений радиального теплового расширения, которая наблюдается в температурном интервале 2–5 К для исходного образца. Кроме того, химически сорбированные атомы водорода вносят дополнительный положительный вклад в тепловое расширение образца.

Выводы

Исследования сорбции водорода облученными в среде водорода жгутами углеродных нанотрубок показали, что в процессах сорбции и последующей десорбции водорода облученными нанотрубками можно выделить два физических механизма, проявляющихся в различных температурных интервалах. В температурном интервале 15–65 К доминирует физическая сорбция водорода жгутами углеродных нанотрубок, обусловленная слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием водорода с углеродными стенками нанотрубок. На этот физический механизм облучение образцов оказывает слабое влияние. В температурном интервале 673–1170 К проявляется химическая сорбция водорода, обусловленная сильными С–Н-связями. Облучение образцов резко увеличивает количество хемосорбированного водорода (до 12 раз по сравнению с исходным образцом), по-видимому, за счет образования оборванных углеродных связей в местах дефектов, вызванных облучением.

Облучение в среде водорода вызвало увеличение абсолютных значений радиального теплового расширения жгутов нанотрубок в исследованном температурном интервале (2–120 К). Увеличение абсолютных значений радиального теплового расширения, вероятно, обусловлено гашением поперечных колебаний стенок нанотру-

бок и связанного с этими колебаниями отрицательного вклада в тепловое расширение сорбированными в жгутах атомами водорода. В проведенных исследованиях удалось разделить влияние на радиальное тепловое расширение облученных образцов физически и химически сорбированного в жгутах нанотрубок водорода.

Авторы выражают признательность Украинскому научно-технологическому центру (УНТЦ) за финансовую поддержку работы (проект 5212).

1. S. Iijima, *Nature* **56**, 354 (1991).
2. H. Ulbricht, J. Kriebel, G. Moos, and T. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 252 (2002).
3. P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, and S. Iijima, *Nature* **362**, 522 (1993).
4. S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J. Harris, and M.L. Green, *Nature* **372**, 159 (2002).
5. T.W. Ebbesen, P.M. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, *Nature* **367**, 591 (1994).
6. S. Talapatra, A.Z. Zambano, S.E. Weber, and A.D. Migone, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 138 (2000).
7. A.V. Krashennnikov and K. Nordlund, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B216**, 355 (2004).
8. S. Gupta, R.J. Patel, and N.D. Smith, *Advanced Carbon-Based Material as Space Radiation Shields Materials for Space Applications*, M. Chipara, D.L. Edwards, R.S. Benson, and S. Phillips (eds.), Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 851, November 29–December 3, 2004, Boston, MA USA, Published by Materials Research Society, Warrendale, PA USA (2005), p. 253.
9. M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J.-C. Charlier, and P.M. Ajayan, *Science* **288**, 1226 (2000).
10. M. Terrones, P.M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D.L. Carroll, J.C. Charlier, R. Czerw, B. Foley, N. Grobert, R. Kamalakaran, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, T. Seeger, and H. Terrones, *Appl. Phys.* **A74**, 355 (2002).
11. M. Terrones, F. Banhart, N. Grobert, J.-C. Charlier, H. Terrones, and P. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 075505 (2002).
12. M. Suzuki, K. Ishibashi, K. Toratani, D. Tsuya, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2273 (2002).
13. H. Stahl, J. Appenzeller, R. Martel, P. Avouris, and B. Lengeler, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5186 (2000).
14. E. Salonen, A.V. Krashennnikov, and K. Nordlund, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B193**, 603 (2002).
15. Ю.С. Нечаев, *ВФН* **176**, 581 (2006).
16. А.В. Елецкий, *ВФН* **174**, 1191 (2004).
17. A.C. Dillon, K.E. Gilbert, P.A. Parilla, J.L. Alleman, G.L. Hornyak, K.M. Jones, and M.J. Heben, *Hydrogen Storage in Carbon Single-Wall Nanotubes*, in Proceedings of the 2002 U. S. DOE Hydrogen Program Review (2002).
18. A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, T. Kiyobayashi, C. Emmenegger, and L. Schlapbach, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 203 (2002).
19. A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, and P. Wenger, *Appl. Phys.* **A78**, 941 (2004).

20. S.S. Han and H.M. Lee, *Carbon* **42**, 2169 (2004).
21. F.H. Yang and R.T. Yang, *Carbon* **40**, 437 (2002).
22. D.V. Schur, B.P. Tarasov, S.Y. Zaginaichenko, V.K. Pishuk, T.N. Veziroglu, Y.M. Shul'ga, A.G. Dubovoi, N.S. Anikina, A.P. Pomytkin, and A.D. Zolotareno, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 1063 (2002).
23. M. Hirscher and M. Becher, *J. Nanosci. Nanotech.* **3**, 3 (2003).
24. A.B. Елецкий, *УФН* **174**, 1191 (2004).
25. Ю.С. Нечаев, О.К. Алексеева, *Успехи химии* **73**, 1308 (2004).
26. C. Liu and H. Cheng, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R231 (2005).
27. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, N.I. Danilenko, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 613 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 484 (2009)].
28. A.N. Aleksandrovskii, N.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, and V.P. Maletskii, *Ukr. J. Phys.* **51**, 1150 (2006).
29. Л.А. Алексеева, О.М. Вовк, М.А. Стржемечный, М.А. Оболенский, А.В. Бастеев, Э.М. Ибрагимова, *Nano-systems, Nanomaterials, Nanotechnologies* **3**, 167 (2005).
30. A.N. Aleksandrovskii, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, B.G. Udovichenko, A.V. Soldatov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **23**, 1256 (1997) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **23**, 943 (1997)].
31. N. Bendiab, R. Almairac, J. Sauvajol, and S. Rols, *J. Appl. Phys.* **93**, 1769 (2002).
32. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 860 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 678 (2008)].
33. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S.N. Popov, N.A. Vinnikov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 1209 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 939 (2009)].
34. P.K. Schelling and P. Keblinski, *Phys. Rev.* **B68**, 035425 (2003).

Hydrogen sorption and radial thermal expansion of bundles of single-walled carbon nanotubes irradiated with γ -quanta in hydrogen atmosphere

A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, B.A. Danilchenko, and N.A. Tripachko

The influence of radioactive irradiation in the H₂ atmosphere upon the radial thermal expansion of single-walled carbon nanotubes and their sorption of hydrogen has been investigated. The samples were irradiated ($1.5 \cdot 10^7$ rad dose) with 1.2 MeV γ -quanta of ⁶⁰Co in the normal H₂ atmosphere under 1 atm at $T = 300$ K. The H₂ sorption–desorption processes in the nanotube samples before and after irradiation were investigated at $T = 15$ –1170 K. It is found that irradiation of CNTs in the H₂ atmosphere increases considerably the quantity of H₂ sorbed by the sample. The irradiation in the H₂ atmosphere led to an increase in the magnitudes of the radial thermal expansion of CNT bundles in the whole temperature interval (2–120 K). The effects of physically and chemically sorbed hydrogen in bundles of nanotubes upon the radial thermal expansion of the irradiated samples have been separated.

PACS: **65.80.-g** Thermal properties of small particles, nanocrystals, nanotubes, and other related systems.

Keywords: single-walled carbon nanotubes, radioactive irradiation, sorption of hydrogen, radial thermal expansion.