

Влияние облучения γ -квантами на сорбцию водорода нанопористыми углеродными материалами

А.В. Долбин, В.Г. Манжелей, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, М.В. Хлыстюк, В.П. Малецкий

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

В.Г. Николаев, Е.В. Кудряченко

*Институт экспериментальной патологии, онкологии, радиобиологии им. Р.Е. Кавецкого НАН Украины
ул. Васильковская, 45, г. Киев, 03025, Украина*

И.Ю. Уварова, Н.А. Трипачко

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

В.Ю. Кода

*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
бул. Академика Вернадского, 36, г. Киев, 03680, Украина*

Статья поступила в редакцию 2 июля 2014 г., опубликована онлайн 23 февраля 2015 г.

Исследовано влияние радиационного облучения в среде водорода на сорбцию водорода синтетическим пористым углеродным наносорбентом СКН (сферический карбонит насыщенный). Облучение осуществлено γ -квантами кобальта-60 (энергия кванта 1,2 МэВ, доза облучения $4,8 \cdot 10^7$ рад) в среде нормального водорода при давлении 1 атм и температуре 300 К. Процессы сорбции и десорбции водорода образцами СКН до и после облучения исследованы в интервале температур 15–1173 К. Обнаружено, что облучение СКН в среде водорода существенно повышает количество сорбированного в образце водорода. Проведено сопоставление с результатами выполненных ранее исследований влияния облучения на сорбцию водорода одностенными углеродными нанотрубками. Количество физически сорбированного водорода в облученном в среде водорода синтетическом сорбенте СКН в четыре раза превышает количество водорода, физически сорбированного одностенными углеродными нанотрубками, облученными в подобных условиях. При температуре ниже 25 К для подсистемы пор с наибольшими коэффициентами диффузии наблюдалось практически полное отсутствие температурной зависимости диффузии водорода в СКН, что характерно в случае преобладания туннельного механизма диффузии над термоактивационным.

Досліджено вплив радіаційного опромінення в середовищі водню на сорбцію водню синтетичним пористим вуглецевим наносорбентом СКН (сферичний карбоніт насичений). Опромінення здійснено γ -квантами кобальту-60 (енергія кванта 1,2 МеВ, доза опромінення $4,8 \cdot 10^7$ рад) у середовищі нормального водню під тиском 1 атм і температурі 300 К. Процеси сорбції та десорбції водню зразками СКН до та після опромінення досліджено в інтервалі температур 15–1173 К. Виявлено, що опромінення СКН у середовищі водню суттєво підвищує кількість сорбованого зразком водню. Проведено зіставлення з результатами виконаних раніше досліджень впливу опромінення на сорбцію водню одностінними вуглецевими нанотрубками. Кількість фізично сорбованого водню в опроміненому в середовищі водню синтетичному сорбенті СКН в чотири рази перевищує кількість водню, фізично сорбованого одностінними вуглецевими нанотрубками, які опромінені в подібних умовах. При температурі нижче 25 К для підсистеми пор з найбільшими коефіцієнтами дифузії спостерігалася практично повна відсутність температурної залежності дифузії водню в СКН, що характерно у випадку переваги тунельного механізму дифузії над термоактиваційним.

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

Ключевые слова: углеродный наносорбент, сорбция водорода, квантовая диффузия, облучение γ -квантами.

1. Введение

В последнее время появился целый класс новых углеродных наносорбентов — так называемые синтетические нанопористые угли, имеющие высокие удельные объем и поверхность сорбционных пор. Эти материалы по своим сорбционным характеристикам не только не уступают таким известным углеродным наноматериалам как фуллерит, углеродные нанотрубки и графен, но и по некоторым параметрам существенно их превосходят. Ввиду более простого технологического процесса получения, доступности исходного сырья и несравнимо меньшей стоимости такие сорбенты в ряде случаев могут успешно заменять дорогостоящие наноматериалы. Поэтому в последние годы наблюдается увеличение количества работ, посвященных разработке методик получения и изучению физико-химических свойств синтетических нанопористых углеродных наноматериалов [1–3]. Однако на сегодняшний момент их низкотемпературные сорбционные свойства по отношению к водороду остаются практически не исследованными.

Синтетический пористый углеродный материал СКН (сферический карбонит насыщенный) имеет структуру, в которой чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец — гексагонов [1]. Доступное для сорбции примесей внутреннее пористое пространство СКН обычно имеет вид трехмерного лабиринта из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы. В зависимости от размера полостей в СКН различают нанопоры (менее 2 нм), мезопоры (от 2 до 50 нм) и макропоры с размером > 50 нм. Среди нанопор выделяют супернанопоры с размером в диапазоне 0,7–2 нм и ультрананопоры с размером < 0,6–0,7 нм. Благодаря большому количеству пор СКН имеет высокую удельную поверхность, способен поглощать (сорбировать) примесные частицы из жидкой и газовой фаз окружающих веществ, а также обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к гелию [4].

Способность СКН к сорбции различных молекул определяется его внутренней структурой, строением поверхности, а также природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп. В качестве последних обычно выступают кислородсодержащие функциональные группы, образующиеся в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала. Выполненные предварительно пикнометрические измерения реальной плотности СКН с использованием гелия, воды и бензола указывают на большое количество в синтетическом угле СКН щелевых пор малого размера (ультрананопор) с эффективной шириной менее чем 0,6 нм.

Выполненные ранее исследования влияния облучения γ -квантами в среде водорода на сорбцию водорода

жгутами углеродных нанотрубок [5,6] показали, что облучение существенно меняет физико-химические свойства наноструктур. При этом в температурном интервале 20–900 °С проявляется химическая сорбция водорода, обусловленная сильными С–Н связями, которые могут образоваться не только во время облучения образца, но и при последующем контакте облученного образца с молекулярным водородом при комнатной температуре. Естественным казалось продолжить упомянутые исследования для других углеродных наноматериалов как при низких, так и при высоких температурах, рассматривая как низкоэнергетическую (физическую), так и высокоэнергетическую (химическую) сорбции.

2. Методика исследований

В настоящей работе проведены исследования сорбции–десорбции водорода исходным и облученным в среде водорода синтетическим сорбентом СКН в температурном интервале 12–1173 К, а также исследована кинетика насыщения и последующей десорбции водорода из этих образцов. Один из образцов СКН был облучен гамма-квантами кобальта-60, энергия кванта 1,2 МэВ, доза облучения $4,8 \cdot 10^7$ рад. Образцы облучали при комнатной температуре в водороде при давлении 1 атм. До начала исследований образцы находились в той же газовой среде, в которой было проведено облучение. Исследования выполнены при помощи лабораторного стенда, конструкция и принцип действия которого подробно описаны в [7,8]. Образцы синтетического сорбента СКН представляли собой гранулированный порошок (рис. 1(а)), масса каждого образца около 100 мг. Было проведено исследование исходного образца СКН на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100F (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1 Å. На рис. 1(б) и 1(в) видно, что фрагменты гранул образца представляют собой конгломерат из плоских частиц размером 100–200 нм.

Для удаления возможных газовых примесей и влаги непосредственно перед началом исследований каждый из образцов был вакуумирован в течение пяти суток при комнатной температуре в измерительной ячейке стенда.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Влияние радиационного облучения СКН на низкотемпературную сорбцию водорода

В проведенных исследованиях низкотемпературной десорбции водорода из образцов СКН насыщение образцов водородом выполнялось в процессе охлаждения образца от 77 К до минимальной температуры исследований (12 К) при давлении ~1 мм рт. ст. По мере сорбции водорода образцом в ячейку добавлялись дополнительные порции H_2 . В процессе насыщения давление

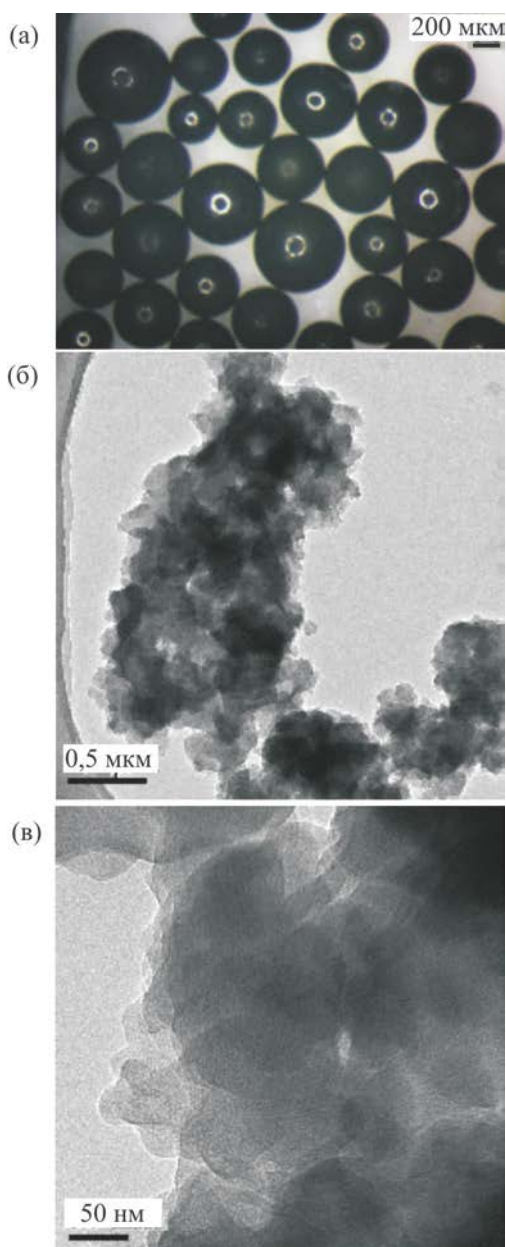


Рис. 1. Оптическая фотография исходных гранул СКН (а) и полученные методом электронной просвечивающей микроскопии изображения фрагментов гранул СКН (б), (в).

водорода в измерительной ячейке поддерживалось в 2,5–3 раза ниже давления насыщенных паров H_2 при данной температуре. Такой режим насыщения образцов позволил избежать конденсации паров и образования пленки водорода на поверхности зерен порошка и стенках ячейки. Насыщение образцов прекращалось при температуре 12 К после достижения в ячейке равновесного давления $\sim 0,01$ мм рт. ст. При таких условиях насыщения химическое взаимодействие водорода с образцами практически исключалось, т.е. имела место только физическая сорбция водорода углеродными структурами, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса. Десорбцию водорода исследовали в процессе ступенчатого нагрева образца и отбора выделившегося

газа в калиброванный предварительно вакуумированный объем, давление в котором определялось при помощи двух емкостных датчиков давления фирмы MKS-627, позволявших измерять давления от 10^{-3} до 1000 Торр с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Отбор газа из образца при постоянной температуре длился до тех пор, пока давление водорода над образцом СКН не уменьшалось до 10^{-2} Торр, после чего переходили к следующему значению температуры. Контроль количества сорбированного и затем десорбированного газа показал, что практически весь водород из образца был удален при нагреве до 85 К.

Экспериментальные временные зависимости изменения давления ΔP при сорбции (либо десорбции) примеси H_2 порошком СКН удовлетворительно описывались суммой двух экспоненциальных функций с различными параметрами экспоненты (τ_1, τ_2) (рис. 2):

$$\Delta P = A(1 - \exp(-t/\tau_1)) + B(1 - \exp(-t/\tau_2)). \quad (1)$$

Значения параметров экспонент τ_1 и τ_2 , а также параметров A и B находили путем подгонки к экспериментальным данным. Можно ожидать, что параметры экспонент τ_1 и τ_2 соответствуют характеристическим временам процессов заполнения молекулами водорода подсистем пор СКН, имеющих различный размер и пространственную конфигурацию. О том, что совокупность пор образца СКН можно условно разделить на две подсистемы свидетельствует наличие двух выраженных пиков десорбционной диаграммы, рис. 3. Временные зависимости изменения давления, полученные при сорбции и десорбции водорода для одного и того же значения температуры образца, отличались незначительно, и их характеристические времена совпадали в пределах погрешности методики эксперимента.

Сопоставление десорбционных диаграмм (рис. 3) для синтетического сорбента СКН (исходного и облученного в среде водорода), закрытых на концах одностенных углеродных нанотрубок (SWNT) (исходных и облученных

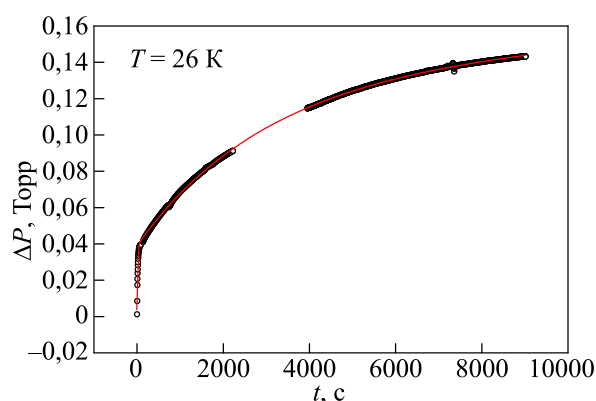


Рис. 2. Изменение давления в процессе десорбции H_2 из образца СКН (окружности) и их аппроксимация при помощи выражения (1) (сплошная линия) (в качестве примера приведены данные, полученные при температуре образца 26 К).

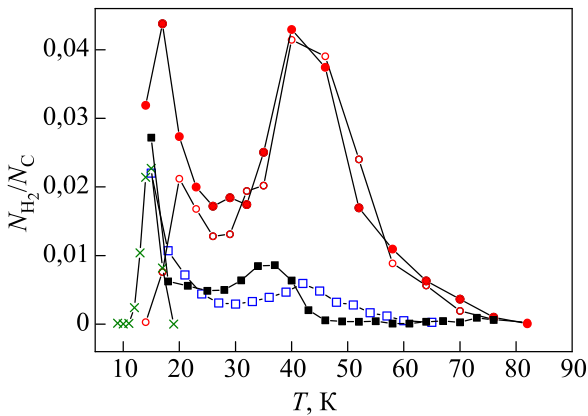


Рис. 3. Температурные зависимости относительного количества водорода (в молярных долях (количество молекул водорода на один атом углерода)), десорбированного из образцов СКН ((\circ) — исходный, (\bullet) — облученный), RGO-Hz (\times) [9] и SWNT ((\square) — исходный, (\blacksquare) — облученный) [5].

в среде водорода) [5] и восстановленного гидразином оксида графена (RGO-Hz) [9] показывает, что наиболее эффективным с точки зрения низкотемпературной сорбции водорода при равных условиях насыщения оказался облученный в среде водорода сорбент СКН.

На диаграммах рис. 3 видно, что абсолютные значения и температурные интервалы максимумов десорбции водорода различны для образцов СКН, RGO-Hz и SWNT. Это, по всей видимости, объясняется особенностями структуры этих веществ. Можно предположить, что в образце СКН основной десорбционный максимум при $T \approx 45$ К обусловлен десорбцией водорода из пор, характерный размер которых составляет менее одного нанометра [14]. Поры таких малых размеров имеются и в жгутах углеродных нанотрубок в виде каналов между трубками в жгуте [10], максимальное количество водорода из этих каналов десорбируется в температурном интервале 38–45 К (рис. 3) [5], однако количество примесных молекул, способных разместиться в таких каналах по сравнению с общей сорбционной емкостью жгутов нанотрубок, невелико, тогда как в случае сорбента СКН сорбционная способность таких пор является преобладающей (рис. 3). Судя по десорбционной диаграмме для образца восстановленного оксида графена [9], поры таких малых размеров в RGO-Hz вообще отсутствуют.

Десорбционные диаграммы для углеродных нанотрубок и оксида графена имели максимум при температуре около 15 К, что, предположительно, соответствует десорбции водорода с поверхности жгутов нанотрубок или же с поверхности графеновых плоскостей. В случае образца СКН этот максимум оказался смещенным в сторону более высоких температур (~ 20 К), что и не удивительно, поскольку внешняя поверхность зерен СКН имеет пористую структуру.

Воздействие облучения СКН в среде водорода привело к существенному увеличению высоты десорбционного максимума водорода при 17–20 К и практически не повлияло на десорбционный максимум при $T \approx 45$ К. По всей видимости, это обусловлено увеличением количества дефектов на внешней поверхности гранул СКН под воздействием облучения, в результате чего в образце возросло количество пор с эффективным диаметром более одного нанометра. Поскольку наибольшее количество дефектов возникает вследствие столкновения с углеродной поверхностью возбужденных γ -квантами атомов водорода [6], рассеяние которых происходит в приповерхностном слое гранул СКН, то основная масса пор, находящихся внутри гранул, осталась без изменений, что подтверждается практически не изменившимся после облучения размером десорбционного максимума при $T \approx 45$ К.

На рис. 4 приведены температурные зависимости характеристических времен (τ_1 и τ_2) сорбции (десорбции) водорода исходным образцом СКН, а также образцом СКН, облученным гамма-квантами в среде водорода. Отметим, что во всем температурном интервале проведения исследований времена установления теплового равновесия при наполнении газообразным водородом измерительной системы в отсутствие исследуемого образца (времена термализации, показанные крестиками на рис. 4) были, по крайней мере, на порядок меньше измеренных характеристических времен.

Ввиду сложности геометрии внутренней структуры СКН определить соответствующие характеристическим временам τ_1 и τ_2 размеры подсистем пор не пред-

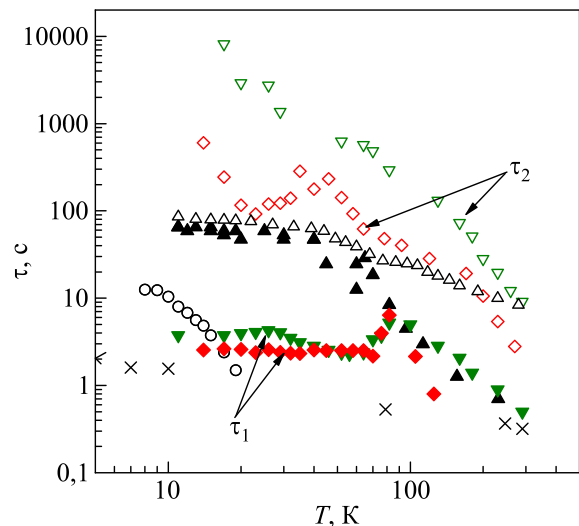


Рис. 4. Характеристические времена (τ_1 и τ_2) сорбции (десорбции) водорода из необлученного СКН (\blacktriangledown), (\triangledown); облученного СКН (\blacklozenge), (\lozenge); характеристическое время τ десорбции водорода из восстановленного гидразином оксида графена RGO-Hz [9] (\circ) и пустой ячейки (\times). Половинные времена десорбции H_2 из термически обработанных в вакууме (Δ) и облученных в среде водорода (\blacktriangle) SWNT [11].

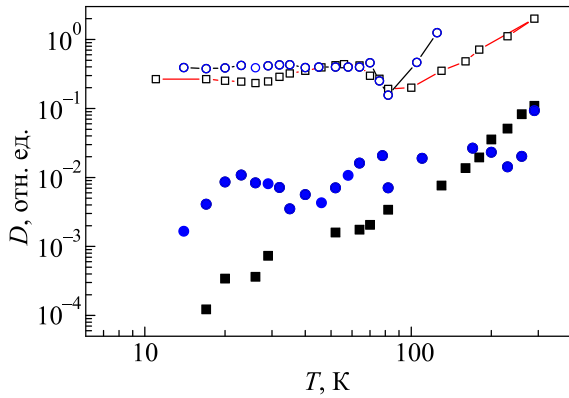


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода: (■),(□) — исходный и (●),(○) — облученный сорбент СКН, заполненные и открытые символы соответствуют различным подсистемам пор.

ставлялось возможным. Тем не менее, используя соотношение (2), можно оценить характер температурных зависимостей коэффициентов диффузии водорода в синтетическом сорбенте СКН (рис. 5):

$$D \sim \frac{1}{\tau}, \quad (2),$$

где D — нормированные к единице значения коэффициентов диффузии, τ — характеристическое время диффузии.

При минимальных температурах эксперимента (12–25 К) для подсистемы пор СКН, характеризующейся большими коэффициентами диффузии (полые символы рис. 5) наблюдалось практически полное отсутствие температурной зависимости $D(T)$. Такое поведение $D(T)$ может быть объяснено преобладанием туннельного механизма диффузии над термоактивационным [15,7]. Необходимо отметить, что для подобных СКН углеродных наноматериалов приемлемыми моделями структуры являются системы пересекающихся углеродных нанотрубок либо пересекающихся графеновых плоскостей [16]. Туннельный механизм диффу-

зии водорода в оксиде графена и углеродных нанотрубках наблюдался в работах [9,11,13]. В случае подсистемы пор, характеризующихся меньшими коэффициентами диффузии (заполненные символы, рис. 5), туннельный механизм диффузии практически не наблюдается, что может быть связано с большими потенциальными барьерами, препятствующими перемещению водорода в порах, имеющих трехмерный характер, а также вызвано нарушением периодичности потенциала гексагональной углеродной поверхности для пор малого размера.

Замечено, что облучение гамма-квантами в среде водорода привело к увеличению коэффициентов диффузии, по всей видимости, за счет увеличения количества дефектов углеродной структуры СКН, что облегчило доступ водорода в поры СКН.

На основании полученных зависимостей $\tau_{1,2}(T)$ была выполнена оценка энергии активации диффузии водорода (E_a) для различных подсистем пор в исходном образце СКН, а также в образце СКН, облученном гамма-квантами в среде водорода (см. табл. 1). Для оценки E_a использовали значения τ в температурном интервале доминирования термоактивационного механизма. При выполнении оценки температурные зависимости τ_1 и τ_2 были построены в координатах $Y = \ln(1/\tau_{1,2})$ от $X = 1/T$ (см. рис. 6). В случае соответствия процесса диффузии закону Аррениуса (3), зависимость $Y(X)$ должна быть линейной, и энергия активации E_a определяется как угол наклона аппроксимирующей экспериментальные данные прямой к оси абсцисс.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3),$$

где E_a — энергия активации диффузии, D_0 — энтропийный фактор, зависящий от частоты соударений молекул среды и примеси, k_B — постоянная Больцмана.

В случае образца СКН энергия активации оказалась максимальной по сравнению с нанотрубками [13] и оксидом графена [9].

Таблица 1. Суммарные концентрации водорода (в молярных долях (количество молекул водорода на один атом углерода) и массовых %), а также энергии активации водорода для образцов СКН (в различных подсистемах пор), RGO-Hz, SWNT и фуллерита C_{60}

Образец	Концентрация, N_{H_2}/N_C	Массовые %	Энергия активации E_a , К
СКН (подсистема 1)	0,261	4,3	340
(подсистема 2)			760
СКН (облученный)	0,352	5,9	
(подсистема 1)			486
(подсистема 2)			772
RGO-Hz [9]	0,065	1,1	61,6
SWNT-о [5,13]	0,0826	1,38	212
SWNT-облученный [5,13]	0,083	1,38	366
Фуллерит C_{60} [12,17]	0,002	0,03	59,94

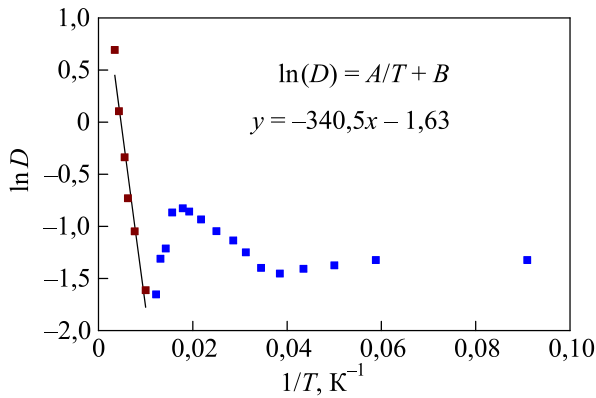


Рис. 6. Зависимость $\ln D$ от обратной температуры для коэффициентов диффузии водорода в СКН.

3.2. Высокотемпературная десорбция водорода из облученного γ -квантами СКН

Проведенные авторами предыдущие экспериментальные исследования [5,6] показали, что облучение γ -квантами в среде водорода существенно меняет физико-химические свойства углеродных наноструктур. Для облученных в среде водорода образцов углеродных нанотрубок в температурном интервале 293–1173 К проявлялась химическая сорбция водорода, обусловленная сильными С–Н связями, которые образовались вследствие облучения образца [5].

До начала высокотемпературных (293–1173 К) десорбционных исследований исходный и облученный образцы СКН насыщались водородом при комнатной температуре и давлении 1 атм в течение трех суток. Непосредственно перед началом исследований газобразный водород был удален из измерительной ячейки. В процессе измерений проводили ступенчатое нагревание образца с шагом 100 °С. Выделявшийся из образца газ при каждом значении температуры образца конденсировался на охлаждаемую жидким гелием поверхность. Конденсацию проводили до тех пор, пока давление в измерительной ячейке не снижалось до 10^{-3} Торр. После этого ячейку с образцом отключали от измерительной системы, и выполнялся качественный и количественный анализы собранного конденсата. Диаграммы высокотемпературной десорбции водорода из образцов СКН (исходного необлученного и облученного в среде водорода) представлены на рис. 7.

Из полученных данных видно, что заметная высокотемпературная десорбция водорода из образцов СКН начинается выше 300 °С и достигает максимума при 800 °С. Необходимо отметить, что, кроме водорода, в десорбированном из образцов конденсате были обнаружены в небольших количествах метан, окись и двуокись углерода. Наличие таких газов может быть обусловлено термическим разложением образовавшихся

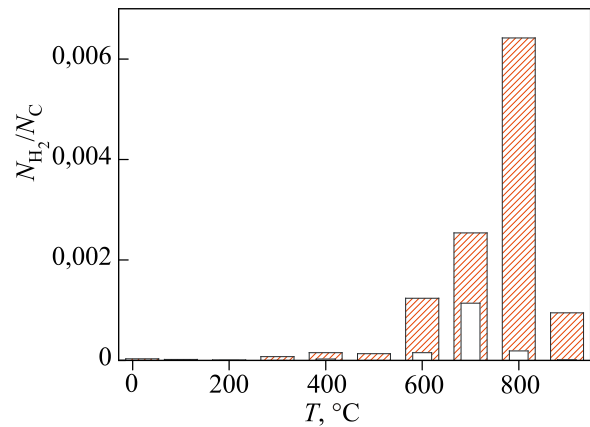


Рис. 7. Диаграммы высокотемпературной десорбции водорода из насыщенных водородом образцов СКН (заполненные столбцы — облученные, полые столбцы — исходные).

при хемосорбции соединений, а также взаимодействием углерода образцов СКН с остатками воздуха и влаги, содержащимися в образце.

Общее количество десорбированного водорода в мольных долях (количество молекул водорода на один атом углерода), а также массовая концентрация водорода для исследованных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Суммарное количество водорода, десорбированного из облученных и исходных образцов СКН и углеродных нанотрубок [2] при нагревании от 293 до 1173 К

Образец	Концентрация, N_{H_2}/N_C	Массовые %
Необлученный образец СКН	0,15	0,025
Облученный в среде водорода образец СКН	1,11	0,19
Необлученный образец SWNT [5]	0,3	0,05
Облученный в среде водорода образец SWNT [5]	3,85	0,64

Суммарное количество водорода, выделившегося из облученного образца СКН при нагреве до 900 °С, составило 1,11% молярных (количество молекул водорода на 1 атом углерода), или 0,19% массовых, что в 7,4 раз больше, чем в случае необлученного образца СКН. Значительное по сравнению с исходным образцом количество водорода, десорбированное из облученного образца, можно объяснить присоединением (во время облучения или же после облучения) атомарного водорода к оборванным в результате облучения углеродным связям с последующим разрывом этих связей при высокотемпературной десорбции. Небольшое количество водорода, десорбированное из необлученного образца СКН (рис. 7), свидетельствует о наличии незначительного количества оборванных связей в исходном необлученном образце.

После удаления водорода из облученного образца при нагреве до 900 °С, десорбционный эксперимент был проведен повторно. Охлажденная до комнатной температуры измерительная ячейка с облученным образцом была вновь заполнена водородом до давления 1 атм и выдержана при комнатной температуре в течение трех суток (без облучения). Результаты исследований показали, что повторная попытка насыщения облученного образца не привела в пределах погрешности измерений к десорбции водорода в температурном интервале 20–900 °С. Естественно предположить, что при предыдущем нагреве облученного образца до 1173 К произошло уменьшение (залечивание) созданных облучением дефектов и разорванных связей в образце. Результатом такой релаксации является практически полное отсутствие сорбции водорода при повторном насыщении.

Отметим, что облученные в водороде углеродные нанотрубки с точки зрения высокотемпературной десорбции водорода оказались более эффективными, чем синтетический углеродный сорбент СКН. По всей видимости, это обусловлено рассеянием значительной части возбужденных γ -квантами атомов водорода в приповерхностном слое гранул СКН, в результате чего большая часть внутреннего объема гранул осталась неповрежденной и не принимала участие в химической сорбции водорода. Поскольку жгуты нанотрубок обычно объединяют до нескольких сотен трубок, то эффект экранировки внутренней части образцов от облучения выражен слабее.

4. Выводы

Исследования сорбции–десорбции водорода синтетическим пористым углеродным наносорбентом СКН показали, что в процессах сорбции и последующей десорбции водорода образцами СКН можно выделить два механизма, которые проявляются в различных температурных интервалах. В температурном интервале 12–80 К доминирует физическая сорбция водорода, обусловленная слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием водорода с углеродной поверхностью пор сорбента. При температуре ниже 25 К для подсистемы пор с наибольшими коэффициентами диффузии наблюдалось практически полное отсутствие температурной зависимости диффузии водорода в СКН, что характерно в случае преобладания туннельного механизма диффузии над термоактивационным. С точки зрения количества физически сорбированного водорода синтетический сорбент СКН оказался в несколько раз эффективнее, чем одностенные углеродные нанотрубки или восстановленный оксид графена. Облучение в среде водорода повысило низкотемпературную (обусловленную физической сорбцией) сорбционную емкость СКН до 5,9 масс.% (в 1,3 раза больше по сравнению с исходным необлученным образцом).

В температурном интервале 573–1173 К проявляется обусловленная сильными С–Н связями химическая

сорбция водорода образцами СКН. Облучение γ -квантами в среде водорода резко увеличивает количество хемосорбированного СКН водорода (в 7,4 раз по сравнению с исходным образцом), по всей видимости, за счет образования оборванных углеродных связей в местах, индуцированных облучением дефектов на поверхности гранул СКН.

Авторы выражают признательность В.В. Данчуку за оптические фотографии образцов, а также М.И. Багацкому за плодотворную дискуссию.

1. В.Б. Фенелонов, *Пористый углерод*, ИК СО РАН, Новосибирск (1995).
2. J. Lee, J. Kim, and T. Hyeon, *Adv. Mater.* **18**, 2073 (2006).
3. S.M. Manocha, *Sadhana* **28**, 335 (2003).
4. Р.И. Щербаченко, В.Н. Григорьев, *ФНТ* **24**, 1105 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 831 (1998)].
5. 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, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 744 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 589 (2011)].
6. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжеллий, Н.А. Винников, И.И. Ясковец, И.Ю. Уварова, Н.А. Трипачко, Б.А. Данильченко, *ФНТ* **39**, 790 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 610 (2013)].
7. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжеллий, Н.А. Винников, С.Н. Попов, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 638 (2011).
8. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 1352 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1091 (2010)].
9. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, N.S. Mysko, E.V. Bulakh, W.K. Maser, and A.M. Benito, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 1397 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1090 (2013)].
10. A. Siber, *Phys. Rev. B* **66**, 235414 (2002).
11. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжеллий, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, *ФНТ* **40**, 317 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 246 (2014)].
12. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 1216 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 962 (2012)].
13. B.A. Danilchenko, I.I. Yaskovets, I.Y. Uvarova, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, R.M. Basnukaeva, and N.A. Vinnikov, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 173109 (2014).
14. Y. Xia, Z. Yanga, and Y. Zhu, *J. Mat. Chem. A* **1**, 9365 (2013).
15. А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2057 (1969).
16. M. Konstantakou, A. Gotzias, M. Kainourgiakis, A.K. Stubos, and T.A. Steriotis, *GCMC Simulations of Gas Adsorption in Carbon Pore Structures, Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering*, Prof. Shaul Mordechai (Ed.), ISBN: 978-953-307-691-1, InTech (2011).
17. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and R.M. Basnukaeva, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 475 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 370 (2013)].

The effect of γ -rays irradiation on hydrogen sorption by nanoporous carbon materials

A.V. Dolbin, V.G. Manzhelii, V.B. Esel'son,
V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva,
M.V. Khlistyuck, V.P. Maletskii, V.G. Nikolaev,
O.V. Kudriachenko, I.Yu. Uvarova, N.A. Tripachko,
and V.Yu. Koda

The effect of radioactive irradiation in the atmosphere of hydrogen upon the H_2 sorption with a synthetic porous SCN (spherical carbonite saturated) carbon nanosorbent has been investigated. The irradiation was performed by applying γ -quanta of cobalt-60 (quantum energy of 1.2 MeV and dose of $4,8 \cdot 10^7$ rad) in the medium of normal hydrogen at $P = 1$ atm and $T = 300$ K. The processes of H_2 sorption-desorption in the SCN samples before and after the irradiation were investigated at temperatures ranged from 15 to 1173 K. It is found that the irradiation of the SCN

samples in the H_2 atmosphere increases considerably the quantity of H_2 sorbed in the sample. The results obtained are compared with the previous data on the irradiation effect on H_2 sorption in single-walled carbon nanotubes. The quantity of hydrogen physically sorbed in the synthetic SCN sorbent irradiated in the H_2 atmosphere is four times larger than the quantity of hydrogen physically sorbed in the single-walled carbon nanotubes irradiated under similar conditions. Below 25 K the diffusion of hydrogen in the porous SCN subsystem with the highest diffusion coefficients is practically independent of temperature, which is typical of the case where the tunnel mechanism of diffusion dominates over the thermally activated one.

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

Keywords: carbon nanosorbent, hydrogen sorption, quantum diffusion, γ -rays irradiation.