

Квантовые эффекты в сорбции водорода мезопористыми материалами

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

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

Статья поступила в редакцию 11 мая 2016 г., опубликована онлайн 24 октября 2016 г.

Исследована сорбция и десорбция водорода мезопористым силикатным материалом МСМ-41 в температурном интервале 6,8–290 К. Показано, что в интервале 60–290 К в кинетике сорбции молекул H_2 образцом МСМ-41 доминирует термоактивационный механизм, оценка энергии активации которого составила $E_a \approx 466$ К. В интервале 17–60 К температурная зависимость коэффициентов диффузии молекул H_2 в МСМ-41 практически полностью отсутствовала, что характерно при преобладании туннельного механизма диффузии над термоактивационным. В интервале 8–17 К наблюдалось изменение подвижности молекул H_2 в каналах МСМ-41, что, по-видимому, соответствует формированию при охлаждении (либо разрушению при нагреве) монослоя и последующих слоев водорода, сконденсированного на внутренней поверхности каналов, энергия активации этого процесса $E_m \approx 21,2$ К. При температуре ниже 8 К коэффициенты диффузии H_2 слабо зависят от температуры, что, предположительно, соответствует изменению механизма заполнения каналов МСМ-41 от послойного роста пленки на внутренней поверхности канала к капиллярной конденсации молекул H_2 . Результаты работы сопоставлены с данными, полученными ранее для низкотемпературной сорбции водорода жгутами углеродных нанотрубок.

Досліджено сорбцію та десорбцію водню мезопористим силікатним матеріалом МСМ-41 в температурному інтервалі 6,8–290 К. Показано, що в інтервалі 60–290 К в кінетиці сорбції молекул H_2 зразком МСМ-41 домінує термоактиваційний механізм, оцінка енергії активації якого склала $E_a \approx 466$ К. В інтервалі 17–60 К температурна залежність коефіцієнтів дифузії молекул H_2 в МСМ-41 практично повністю відсутня, що характерно в разі переважання тунельного механізму дифузії над термоактиваційним. В інтервалі 8–17 К спостерігалася зміна рухливості молекул H_2 в каналах МСМ-41, що, вірогідно, відповідає формуванню при охолодженні (або руйнуванню при нагріванні) моношару і наступних шарів водню, який сконденсовано на внутрішній поверхні каналів, енергія активації цього процесу $E_m \approx 21,2$ К. При температурі нижче 8 К коефіцієнти дифузії H_2 слабо залежать від температури, що, імовірно, відповідає зміні механізму заповнення каналів МСМ-41 від пошарового росту плівки на внутрішній поверхні каналу до капілярної конденсації молекул H_2 . Результати роботи зіставлені з даними, які отримані раніше для низкотемпературної сорбції водню джгутами вуглецевих нанотрубок.

PACS: 68.43.Jk Диффузия адсорбатов, кинетика укрупнения и агрегации;
68.43.Mn Кинетика адсорбции.

Ключевые слова: мезопористые материалы, МСМ-41, водород, кинетика сорбции.

1. Введение

Многие исследователи возлагали надежду на использование наноструктурных материалов, в том числе мезопористых материалов и углеродных нанотрубок, в качестве перспективных сорбентов водорода [1,2], вви-

ду чего эти объекты интенсивно изучались в течение последних 15 лет. Дополнительным стимулом для тщательного исследования наноструктур, насыщенных водородом, послужили достаточно высокие значения энергий взаимодействия этих веществ с водородом [3].

МСМ-41 силикаты в данное время рассматриваются как наиболее перспективная модель мезопористых адсорбентов с хорошо упорядоченной пористой структурой. МСМ-41 имеет сотовую структуру длинных, примерно цилиндрических непересекающихся пор (см. рис. 1) диаметрами от 2 до 10 нм. Благодаря значительной площади поверхности пор ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$) этот материал характеризуется высокой адсорбционной способностью.

Микроскопическая динамика поведения водорода в каналах мезопористого материала МСМ-41 [4], а также кинетика насыщения и десорбции водорода из жгутов углеродных нанотрубок исследованы ранее в работах [5,6]. В частности, было обнаружено, что температурная зависимость характерных времен сорбции (и десорбции) примесей ^3He , ^4He , H_2 , D_2 и Ne образцами жгутов одностенных углеродных нанотрубок имеет немонотонный характер с максимумом при температуре T_{max} . В работе [5] сделано предположение, что такое поведение характерных времен сорбции обусловлено конкуренцией термоактивационного механизма диффузии примесей, доминирующего при температурах выше T_{max} , и туннельного механизма диффузии, вклад которого преобладает при низких температурах. В работах [5,6] было показано, что значения T_{max} уменьшаются с ростом молекулярного веса примесного газа и, соответственно, с ростом энергии взаимодействия молекул примеси с поверхностью нанотрубок.

Кинетика насыщения мезопористого материала МСМ-41 примесью ^4He по сравнению с углеродными нанотрубками имела ряд особенностей, обусловленных различиями морфологии и структуры этих объектов, которые связаны не только с разницей диаметров каналов МСМ-41 и углеродных нанотрубок (2,5 и 1,2 нм соответственно), но и с образованием монослоя атомов ^4He на внутренней поверхности каналов МСМ-41 [7]. Логично предположить, что в кинетике сорбции и десорбции водорода образцом МСМ-41 также могут наблюдаться подобные особенности.

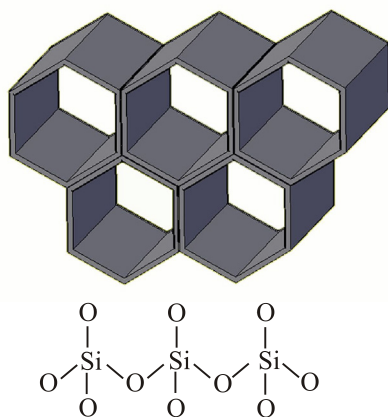


Рис. 1. Схематическое изображение пор и фрагмента структуры МСМ-41.

2. Методика исследований

Сорбция водорода образцом МСМ-41 исследована в температурном интервале 6,8–290 К при помощи лабораторного стенда, конструкция и принцип действия которого подробно описаны в [8–10]. В исследованиях был использован образец МСМ-41 с размером гранул около 12 мкм и диаметром пор $\sim 2,5$ нм [7], масса образца 0,0917 г. Перед проведением исследований образец был вакуумирован в течение трех суток непосредственно в измерительной ячейке стенда для удаления возможных газообразных примесей. Для насыщения образца использован нормальный водород чистотой 99,98% (примеси: $\text{O}_2 \leq 0,01\%$ и $\text{N}_2 \leq 0,01\%$). Насыщение образцов водородом выполнялось при давлениях ~ 1 Торр. Наименьшая температура исследований обусловлена минимальным давлением насыщенных паров водорода, доступным для измерений: при 6,8 К равновесное давление водорода составляет $\sim 10^{-2}$ Торр, минимальное измеряемое давление $1 \cdot 10^{-4}$ Торр. В процессе насыщения давление H_2 поддерживалось в 2,5–3 раза меньшим, чем равновесное давление паров H_2 при данной температуре. По мере сорбции водорода образцом в ячейку добавлялись дополнительные порции H_2 . Такой режим насыщения образцов позволил избежать конденсации паров водорода и образования пленки на поверхности зерен порошка и стенках ячейки. Подача H_2 прекращалась при достижении в ячейке равновесного давления 10^{-2} Торр. Затем ячейка герметизировалась, и регистрировалось изменение давления в процессе десорбции водорода из порошка при ступенчатом нагревании. Газообразный водород, выделяющийся при нагревании, собирался в вакуумированный калиброванный объем, давление в котором определялось при помощи двух емкостных датчиков давления MKS-627, позволявших измерять давления от 10^{-3} до 10^3 Торр с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Отбор газа из образцов длился до тех пор, пока давление газа над образцом не уменьшалось до 10^{-2} Торр, после чего выполнялся переход к следующему значению температуры. Величина ступени нагрева составляла 1 К. Продолжительность выдержки образца при стабильном значении температуры определялась, в основном, скоростью десорбции водорода из образца, а также количеством десорбированного при данной температуре водорода. В температурном интервале 6,8–40 К среднее время выдержки образца при стабильном значении температуры составляло 120 мин.

3. Результаты и обсуждение

Температурная зависимость количества десорбированного из образца МСМ-41 водорода представлена на рис. 2. Для сравнения на рисунке приведены зависимости, полученные при десорбции водорода из одностенных углеродных нанотрубок: закрытых на концах [11], подвергнутых термической обработке с целью раскры-

тия торцов [12], а также углеродных нанотрубок, облученных γ -квантами (1,2 МэВ) в среде водорода [13].

Все десорбционные диаграммы рис. 2 имеют два максимума. Низкотемпературный максимум, по всей видимости, соответствует десорбции водорода с наиболее низкоэнергетических участков поверхности исследованных объектов — второго и последующих слоев на внутренних стенках каналов в случае МСМ-41, с внешних поверхностей жгутов углеродных нанотрубок в случае образцов SWNT [12]. В отличие от жгутов углеродных нанотрубок, включающих обычно от нескольких десятков до сотен трубок, зерна порошка МСМ-41 имеют упорядоченную структуру, состоящую из нескольких десятков тысяч каналов, вследствие чего внешняя поверхность зерен порошка много меньше по сравнению с эффективной площадью внутренних стенок каналов. В результате этого низкотемпературный десорбционный пик для образца МСМ-41, обусловленный десорбцией молекул водорода из покрытых сорбированным водородом каналов, смещен в область более высоких температур относительно низкотемпературных десорбционных пиков жгутов углеродных нанотрубок.

Второй, более высокотемпературный десорбционный максимум для образца МСМ-41 по отношению ко второму десорбционному пику для образцов углеродных нанотрубок несколько сдвинут в область более низких температур, что, по-видимому, объясняется особенностями структуры МСМ-41, которые более подробно будут рассмотрены при обсуждении результатов исследования кинетики сорбции и десорбции водорода из МСМ-41.

Пунктирной линией на рис. 2 показана температура образования (либо разрушения при десорбции) монослоя молекул водорода (T_m) на внутренней поверхности каналов МСМ-41, полученная исходя из следующих сообра-

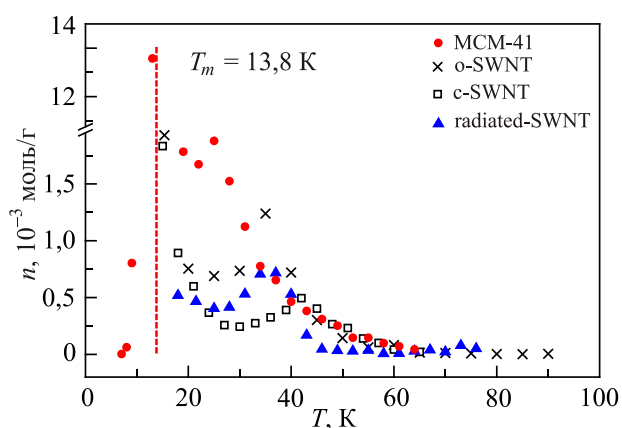


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости относительного количества водорода (молей H_2 на грамм порошка), десорбированного из образцов: МСМ-41 (●), c-SWNT (□) [11], o-SWNT (×) [12] и SWNT, облученного γ -квантами в среде водорода (▲) [13].

жений. На основании литературных данных о плотности плоского монослоя молекул водорода ($0,097$ молекул/Å², $Q_m = 0,0158$ моль/г [14]), удельной площади поверхности образца МСМ-41 ($S \approx 1000$ м²/г [15]) нами оценена концентрация молекул H_2 в монослое (Q_m) на внутренней поверхности каналов образца МСМ-41. Полученный результат ($0,015$ моль/г) достаточно хорошо соответствовал экспериментально установленной в работе [4] концентрации молекул H_2 в монослое на внутренней поверхности каналов мезопористых силикатных материалов ($Q_m = 0,013$ моль/г). Концентрация монослоя H_2 нанесена пунктирной линией на температурную зависимость суммарной концентрации H_2 в образце $Q(T)$ (рис. 3). Значение $T_m = 13,8$ К получено как температура пересечения пунктирной линии концентрации монослоя Q_m (рис. 3) с нашими экспериментальными данными. При нахождении промежуточных значений $Q(T)$ использовалась линейная интерполяция (участки прямой, соединяющие экспериментальные точки рис. 3). Все экспериментальные данные рис. 2, 3 получены для равновесного давления H_2 в ячейке с образцом $P_0 \approx 10^{-2}$ Торр.

Кинетика сорбции и десорбции водорода образцом МСМ-41 исследована методом измерения временной зависимости давления газа над образцом в замкнутом объеме. Методика исследований и описание экспериментального оборудования подробно изложены в работах [8–10]. Экспериментальные временные зависимости изменения давления ΔP при сорбции (либо десорбции) водорода порошком МСМ-41 удовлетворительно описывались экспоненциальной функцией с одним параметром экспоненты (τ) (рис. 4):

$$\Delta P = A[1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (1)$$

Значения параметра экспоненты τ (характеристическое время диффузии), а также параметра A находились

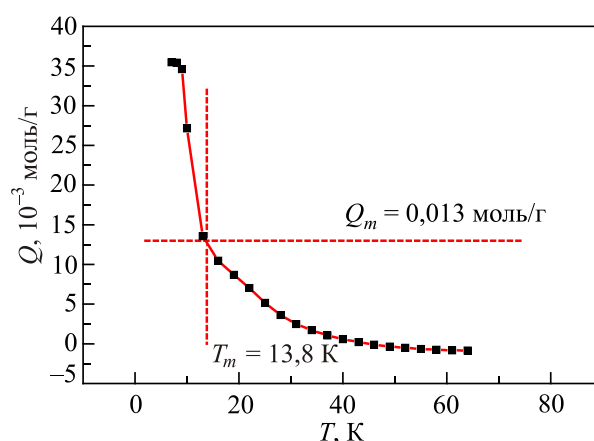


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость суммарной концентрации H_2 в образце МСМ-41, нагретом до температуры T . Горизонтальной пунктирной линией показана концентрация водорода в монослое на поверхности каналов образца МСМ-41.

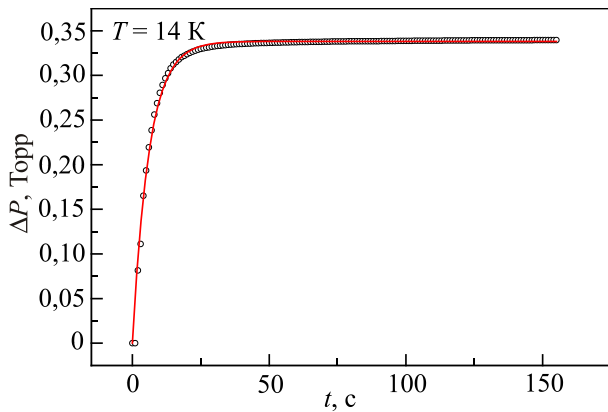


Рис. 4. Изменение давления в процессе десорбции H_2 из образца МСМ-41 (○) и аппроксимация $\Delta P(t)$ при помощи выражения (1) (сплошная линия) (в качестве примера приведены данные, полученные при температуре образца 14 К).

путем подгонки к экспериментальным данным. 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. На рис. 5 заметно резкое изменение характера температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода в каналах МСМ-41 при температуре, близкой к T_m . По всей видимости, такое изменение обусловлено образованием монослоя H_2 при охлаждении либо его разрушением при нагреве образца.

На характеристические времена диффузии водорода в каналах пор МСМ-41 может оказывать влияние конверсия между орто- и параспиновыми модификациями молекул H_2 [4]. Известно, что ввиду сильного влияния сте-

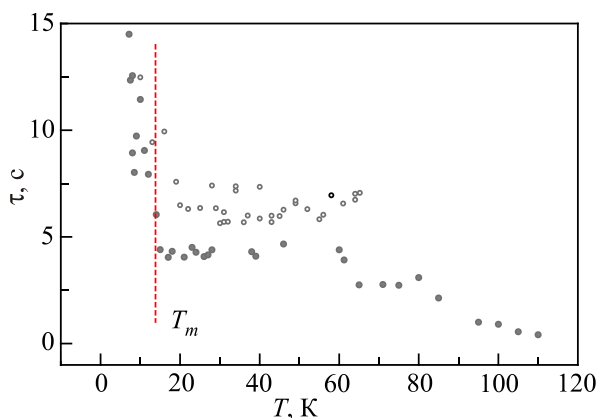


Рис. 5. Температурная зависимость характеристических времен диффузии H_2 в МСМ-41 (●). ○ — характеристические времена, полученные после выдержки образца не менее 3 часов при стабильном значении температуры измерений. Пунктирной линией показана температура образования монослоя H_2 на внутренней поверхности каналов МСМ-41.

нок канала МСМ-41 на вращательную динамику сорбированных молекул водорода слой молекул H_2 , находящийся в непосредственном контакте с внутренними стенками каналов МСМ-41, содержит повышенное количество орто- H_2 , тогда как молекулы H_2 , сосредоточенные во внутреннем объеме каналов и не имеющие непосредственного контакта со стенками, содержат обедненную ортоводородом смесь модификаций [4]. Среднее время конверсии между спин-ядерными модификациями в ограниченном объеме каналов МСМ-41 в температурном интервале исследований составляет более часа [4].

С целью устранения влияния спин-ядерной конверсии на результаты измерений была применена методика, предполагающая проведение измерений характеристических времен сорбции и десорбции в течение короткого времени, за которое спин-ядерная конверсия практически не успевала происходить. Показанные на рис. 5 заполненными окружностями характеристические времена получены в процессе измерений, продолжавшихся не более 0,5 часа для каждого температурных условий. После каждого измерения водород удалялся из ячейки при нагреве выше 80 К. Для последующих измерений ячейка вновь заполнялась нормальным водородом, находившимся при комнатной температуре. Такая методика измерений дала основание предположить, что спин-ядерная конверсия практически не успевает происходить за время измерений и ее вклад в полученные результаты минимален. Для проверки этого предположения выполнена серия измерений характеристических времен после выдержки насыщенного водородом образца не менее 3 часов при стабильном значении температуры измерений. Полученные таким образом значения (см. рис. 5, пустые окружности) оказались существенно больше, чем характеристические времена, измеренные в условиях, при которых спин-ядерной конверсией водорода в каналах МСМ-41 можно пренебречь. Такое отличие, по всей видимости, объясняется конверсией водорода в каналах МСМ-41 при выдержке образца при постоянной температуре ниже 20 К, при этом концентрация параводорода в каналах возрастает. Поскольку подвижность молекул параводорода существенно ниже, чем ортоводорода [4], этот процесс приводит к увеличению характеристических времен диффузии водорода в каналах МСМ-41.

На основании характеристических времен τ , полученных в соответствии с минимизирующей влияние конверсии методикой, выполнена оценка коэффициентов диффузии водорода в каналы МСМ-41:

$$D \approx \frac{\bar{l}^2}{2\tau}, \quad (2)$$

где \bar{l} — среднее значение длин каналов МСМ-41. Поскольку МСМ-41 имеет хорошо упорядоченную струк-

туру, сделано допущение, что длина канала приблизительно соответствует размеру зерна (гранулы) порошка МСМ-41 (для данного образца оценка среднего размера гранул выполнена в работе [7] и составила ~12 мкм).

Заполнение зерен порошка МСМ-41 молекулами H_2 происходило преимущественно вдоль направления осей каналов, длина которых примерно на два порядка превышает диаметр. Ввиду этого находящийся в знаменателе формулы (2) коэффициент пропорциональности для близкой к одномерному случаю диффузии считался приблизительно равным 2.

Для определения энергии активации (E_a) диффузии водорода в МСМ-41 температурная зависимость коэффициентов диффузии построена в координатах $Y = \ln(D)$ от $X = 1/T$ (см. рис. 6). В случае соответствия процесса диффузии закону Аррениуса (3) зависимость $Y(X)$ должна быть линейной:

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

где D_0 — энтропийный фактор, зависящий от частоты соударений молекул матрицы и примеси; k_B — постоянная Больцмана.

На рис. 6 видно, что зависимость $Y(X)$ для диффузии молекулярного водорода в образце МСМ-41 имеет четыре участка с различным характером зависимости $\ln[D(1/T)]$. Наклонный линейный участок 1 (70–290 К) соответствует температурному интервалу доминирования термоактивационного характера диффузии. Оценка энергии активации при помощи выражения (3) для этого участка составила $E_{a1} \approx 466$ К. Участок 2, на котором зависимость коэффициентов диффузии от температуры практически отсутствует (температурный интервал 17–70 К), получен для концентраций

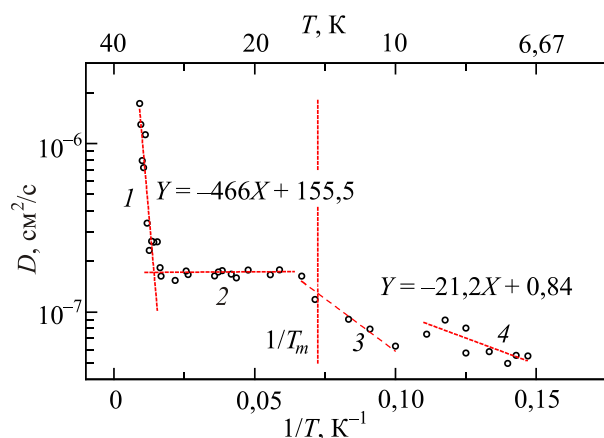


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Линейные участки зависимости $Y = \ln(D)$ от $X = 1/T$ для коэффициентов диффузии H_2 в МСМ-41. Вертикальная пунктирная линия соответствует температуре образования монослоя ($T_m \approx 13,8$ К) H_2 на внутренней поверхности каналов МСМ-41.

водорода в образце МСМ-41 до 0,01 моль/г (при 17 К). В этом температурном интервале доминирует практически безактивационный (туннельный) механизм диффузии молекул водорода вдоль внутренней поверхности каналов МСМ-41. Участок 3 (температурный интервал 10–17 К), по всей видимости, соответствует завершению образования монослоя молекулярного водорода при охлаждении либо его разрушению при нагреве образца ($T_m \approx 13,8$ К). Этот процесс сопровождается изменением подвижности молекул водорода и является термоактивационным ($E_{a2} \approx 21,2$ К), поскольку связан со структурным переупорядочением H_2 , которое завершается образованием одно- или двухслойной фазы водорода, непосредственно примыкающей к стенкам канала; свойства этой фазы близки к твердому состоянию водорода. В температурном интервале 10–17 К в ходе десорбционного процесса возможно возникновение вакансий в монослое и последующих слоях H_2 на внутренней поверхности каналов МСМ-41, что также обуславливает термоактивационный характер участка 3. При температуре ниже 10 К коэффициенты диффузии водорода в МСМ-41 проявляют слабую температурную зависимость (участок 4). Такое поведение температурной зависимости коэффициентов диффузии может быть объяснено изменением механизма заполнения каналов МСМ-41 от послыного роста (43% всех молекул, 1,25 молекулярных слоев [16]) к капиллярной конденсации молекул до полного заполнения каналов [16].

Кинетику сорбции и десорбции водорода образцами МСМ-41 можно сопоставить с аналогичными исследованиями, выполненными ранее для образцов жгутов одностенных углеродных нанотрубок, поскольку эти объекты можно считать близкими по морфологии.

Для жгутов углеродных нанотрубок затруднительно определить длину сорбционного пути \bar{l} (ввиду множества сорбционных участков с различной геометрией). Поэтому были сопоставлены обратные характерные времена сорбции-десорбции водорода этими структурами (рис. 7). Видно, что зависимости, полученные при насыщении водородом МСМ-41, SWNT, термически обработанных с целью раскрытия торцов, а также SWNT, облученных гамма-квантами в среде водорода, имеют сходный характер. Однако в случае образцов углеродных нанотрубок на зависимостях практически полностью отсутствовали низкотемпературные особенности, обусловленные образованием или распадом монослоя молекул H_2 . По всей видимости, это объясняется меньшим диаметром внутренних полостей углеродных нанотрубок: их средний диаметр составлял 1,2 нм, тогда как диаметр каналов МСМ-41 — 2,5 нм. Ввиду этого различия в кинетике десорбции первого и последующих слоев молекул H_2 (как и в случае десорбции атомов 4He [7]) практически полностью нивелируются влиянием противоположной стенки внутренней полости трубки [17].

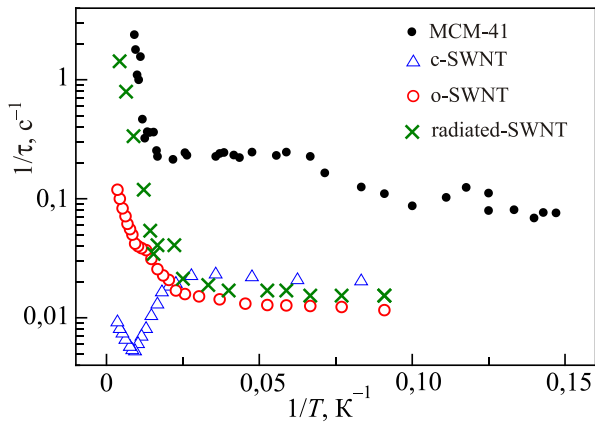


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Обратные характерные времена сорбции (десорбции) водорода образцами МСМ-41 (●) и образцами одностенных углеродных нанотрубок [5]: с-SWNT (Δ), о-SWNT (○) и SWNT, облученными γ-квантами в среде водорода (×).

Различия оказались более существенными в случае закрытых на торцах нанотрубок, когда водород мог проникать во внутренние полости трубок только сквозь дефекты их поверхности, а также через межтрубочные каналы в жгуте. В этом случае влияние температуры на характер диффузионных процессов оказалось намного более сильным по сравнению с термообработанным образцом SWNT и образцом МСМ-41, что обусловило ускорение диффузии водорода через узкие места (вакансии углеродных атомов либо межтрубочные каналы в жгуте нанотрубок) при смене механизма диффузии с термоактивационного на туннельный.

Максимальные концентрации водорода Q_{\max} , сорбированного образцами МСМ-41, углеродных нанотрубок и активированного угля, а также энергии активации водорода в этих структурах [6,11,18,19] сопоставлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что МСМ-41 имеет по отношению к водороду достаточно хорошие удельные сорбционные характеристики, что, по-видимому, обусловлено высокоупорядоченной пористой структурой этого материала.

Таблица 1. Максимальные концентрации водорода, эффективная сорбционная поверхность и энергия активации водорода в МСМ-41, жгутах одностенных углеродных нанотрубок и активированном угле

Образец	Q_{\max}		Эффективная сорбционная поверхность, m^2/g	Энергия активации E_a , К
	ммоль/г	массовые %		
МСМ-41	35,5	7,0	1000 [15]	466
с-SWNT [6,11]	6,9	1,18	124–1024 [19]	230
о-SWNT [6,11]	6,7	1,17		212
SWNT (облученные) [6,11]	7,1	1,22		480
Активированный уголь	2,9–10,6 (при 77 К) [18]	2–4 (при 77 К)[19]	946–2564 [19]	469–625 (3,9–5,2 кДж/моль) [18]

4. Выводы

Исследования сорбции-десорбции водорода пористым силикатным материалом МСМ-41 показали, что в процессах сорбции и последующей десорбции молекул H_2 каналами МСМ-41 можно выделить несколько механизмов, которые проявляются в различных температурных интервалах. Показано, что в интервале 60–290 К доминирует термоактивационный механизм диффузии, оценка энергии активации для которого составила $E_a \approx 466$ К. В температурном интервале 17–60 К температурная зависимость диффузии молекул H_2 в МСМ-41 практически полностью отсутствует, что характерно в случае преобладания туннельного механизма диффузии над термоактивационным. В температурном интервале 6–12 К наблюдалось изменение подвижности молекул H_2 в каналах МСМ-41, что, по-видимому, соответствует образованию при охлаждении (либо разрушению при нагреве) монослоя и последующих слоев H_2 на внутренней поверхности каналов. При температуре ниже 8 К коэффициенты диффузии H_2 слабо зависят от температуры, что, предположительно, соответствует изменению механизма заполнения каналов МСМ-41 от послонного роста пленки на внутренней поверхности канала к капиллярной конденсации молекул H_2 .

Авторы выражают признательность проф. А.И. Прохвятилову за плодотворное обсуждение результатов работы, а также Национальной академии наук Украины за финансовую поддержку работы в рамках программы «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий» (проект № 6/16-Н).

1. А.В. Елецкий, *УФН* **174**, 1191 (2004).
2. Ю.С. Нечаев, *УФН* **176**, 581 (2006).
3. A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, T. Kiyobayashi, C. Emmenegger, and L. Schlapbach, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 203 (2002).
4. T.R. Prisk, M.S. Bryan, and P.E. Sokol, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17960 (2014).
5. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I.I. Yaskovets, I.Yu.

- Uvarova, and B.A. Danilchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **40**, 317 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 246 (2014)].
6. 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).
 7. A.V. Долбин, М.В. Хлыстюк, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, В.В. Данчук, *ФНТ* **42**, 109 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 80 (2016)].
 8. 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)].
 9. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *JETP Lett.* **93**, 577 (2011).
 10. 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)].
 11. 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, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 744 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 589 (2011)].
 12. 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)].
 13. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, N.A. Tripachko, and B.A. Danilchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 790 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 610 (2013)].
 14. K.J. Edler, P.A. Reynolds, P.J. Branton, F.R. Trouw, and J.W. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 1667 (1997).
 15. N. Iz. Taib, S. Endud, and Md. N. Katun, *Int. J. Chem.* **3**, 456 (2011).
 16. N. Floquet, J.P. Coulomb, P. Llewellyn, G. Andre, and R. Kahn, *Adsorption* **11**, 679 (2005).
 17. H. Ikegami, Y. Yamato, T. Okuno, J. Taniguchi, N. Wada, S. Inagaki, and Y. Fukushima, *Phys. Rev. B* **76**, 144503 (2007).
 18. X. Zhao, B. Xiao, A.J. Fletcher, and K.M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8880 (2005).
 19. B. Panella, M. Hirscher, and S. Roth, *Carbon* **43**, 2209 (2005).

The quantum effect in H₂ sorption by mesoporous materials

A.V. Dolbin, M.V. Khlistyuck, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, and R.M. Basnukaeva

The sorption and the desorption of H₂ by the mesoporous silicate MCM-41 material have been investigated in the temperature interval 6.8–290 K. It is shown that at $T = 60\text{--}290$ K the thermal activation mechanism is dominant in the kinetics of the sorption of H₂ molecules by the MCM-41 sample. Its activation energy was estimated to be $E_a \sim 466$ K. At $T = 17\text{--}60$ K the diffusion of the H₂ molecules in the MCM-41 was practically independent of temperature, which typically occurs when the tunnel mechanism of diffusion dominates over the thermal activation one. The mobility of the H₂ molecules in the MCM-41 channels changed at $T = 8\text{--}17$ K which may be indicative of the formation on cooling (or decay on heating) of the monolayer and subsequent H₂ layers at the inner surfaces of the channels, its activation energy is $E_m \sim 21,2$ K. Below 8 K the diffusion coefficients of H₂ are only slightly dependent on temperature, which may be attributed to the change in mechanism of the channel filling of MCM-41 from layer by layer film formation on the inner surface of the channels to the capillary condensation of H₂ molecules. The results of the work were compared with previous data on low-temperature sorption of hydrogen by carbon nanotube bundles.

PACS: 68.43.Jk Diffusion of adsorbates, kinetics of coarsening and aggregation;
68.43.Mn Adsorption kinetics.

Keywords: mesoporous materials, MCM-41, hydrogen, sorption kinetics.