

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Сорбционные свойства углеродных наноструктур

А.В. Елецкий

*Представлен обзор современного состояния исследований сорбционных свойств углеродных нанотрубок (УНТ). Рассмотрены структурные особенности УНТ, определяющие их сорбционные свойства, а также механизмы сорбции газообразных и конденсированных веществ такими структурами. Особое внимание уделено проблеме использования УНТ для хранения газообразного водорода и других газообразных веществ. Анализируются методы заполнения УНТ жидкими веществами, основанные на капиллярных явлениях и явлениях смачивания графитовой поверхности УНТ жидкостями различной природы. Рассмотрены свойства "стручков", образованных в результате заполнения однослойных УНТ молекулами фуллеренов. Обсуждаются перспективы использования сорбционных свойств нанотрубок в электрохимических и топливных элементах, системах для хранения материалов, а также для получения сверхминиатюрных металлических проводников.*

PACS numbers: 61.46. + w, 68.43. – h, 81.07.De

## Содержание

1. Введение (1191).
  2. Структура углеродных нанотрубок (1193).
    - 2.1. Однослойные нанотрубки. 2.2. Многослойные нанотрубки.
    - 2.3. Поверхностная и объемная плотность поверхностных углеродных структур.
  3. Заполнение УНТ конденсированными веществами (1200).
    - 3.1. Капиллярные явления в УНТ. 3.2. Заполнение УНТ парами металла. 3.3. Синтез заполненных нанотрубок. 3.4. Нанотрубки, заполненные фуллеренами (стручки).
  4. Заполнение углеродных наноструктур газообразными веществами (1213).
    - 4.1. Молекулярный водород. 4.2. Заполнение углеродных наноструктур другими газами.
  5. Заключение (1228).
- Список литературы (1229).

## 1. Введение

Конец XX века ознаменовался открытием новых форм углерода, представляющих собой замкнутые структуры, поверхность которых выполнена шестиугольниками и пятиугольниками с атомами углерода в вершинах. Наиболее интересными разновидностями этих новых углеродных структур являются фуллерены и нанотрубки. Поверхность фуллеренов имеет замкнутую сфе-

рическую или сфероидальную форму [1–3] и включает в себя не только правильные шестиугольники, число которых зависит от размера молекулы фуллерена, но также двенадцать регулярным образом расположенных правильных пятиугольников. Открытие фуллеренов отмечено Нобелевской премией по химии за 1996 г. [4–6].

Другой разновидностью поверхностных углеродных наноструктур являются углеродные нанотрубки (УНТ), открытые Иджимой в 1991 г. [7]. Эти протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон состоят из одного или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых слоев и заканчиваются обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.

Впервые нанотрубки были обнаружены в саже, которая образуется в условиях дугового разряда с графитовыми электродами. Разряд такого типа, в частности, был впервые использован В. Кретчмером и др. [2] для получения фуллеренов в макроскопических количествах. По образному выражению Кретчмера, в первые годы после открытия нанотрубок они рассматривались как продолговатые фуллерены. Однако дальнейшие исследования показали, что класс углеродных нанотрубок по разнообразию структур и физико-химических характеристик значительно превосходит класс фуллеренов. Поэтому более правильным было бы рассматривать молекулу фуллерена как предельный случай углеродной нанотрубки, в которой две головки соединены непосредственно друг с другом. Однако в отличие от фуллеренов, представляющих собой молекулярную форму углерода, УНТ сочетают свойства молекул и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества (между молекулярным и конденсированным). Эта особенность привлекает к себе постоянно растущий интерес

А.В. Елецкий. Российский научный центр "Курчатовский институт"  
123182 Москва, пл. Курчатова 1, Российская Федерация  
Тел./Факс (095) 196-72-80  
E-mail: eletsii@imp.kiae.ru

Статья поступила 13 июля 2004 г.,  
после доработки 27 июля 2004 г.

исследователей, направленный на изучение фундаментальных особенностей поведения столь экзотического объекта в различных условиях [8].

В последние годы наблюдается подлинный бум исследований, направленных на получение, установление физико-химических характеристик и определение путей наиболее эффективного практического использования УНТ. Ежегодно на эту тему публикуются тысячи статей. В результате этих исследований быстро меняются наши представления о механизмах синтеза УНТ в различных экспериментальных условиях, об их структурных особенностях и физико-химическом поведении, а также о возможностях применений. Некоторые результаты указанных исследований нашли свое отражение в большом количестве обзорных статей и монографий, опубликованных в последние годы и посвященных различным аспектам исследования углеродных нанотрубок. Так, методы получения УНТ, а также некоторые их физико-химические свойства детально описаны в обзорах [8–10]. Монографии [11, 12] посвящены главным образом электронным характеристикам этих объектов. Вопросы, связанные с заполнением УНТ конденсированными веществами, рассмотрены в книге [13]. В цитированных публикациях читатель найдет обширную библиографию, которая поможет ему сориентироваться в огромном литературном потоке, относящемся к исследованиям нанотрубок.

Интерес к исследованиям УНТ продиктован двумя обстоятельствами. Во-первых, УНТ следует рассматривать как новый класс физических объектов нанометровых размеров, которые обладают необычными физико-химическими свойствами. Исследование таких свойств УНТ, как электронная структура, электропроводность, химическая активность, механические и сорбционные характеристики представляет фундаментальный интерес и обогащает наше знание о природе. Во-вторых, необычные физико-химические свойства УНТ составляют основу для множества направлений прикладного использования этих объектов. Так, хорошая проводимость и высокое аспектное отношение УНТ делают их уникальным источником полевой электронной эмиссии, который может быть использован в высокоэффективных холодных эмиссионных катодах. В зависимости от геометрии индивидуальная УНТ может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника с различной шириной запрещенной зоны и концентрацией носителей. Это позволяет рассматривать УНТ как самый миниатюрный электронный прибор, который может составить основу для будущих вычислительных устройств с рекордно высокой информационной емкостью.

Еще одна замечательная особенность углеродных нанотрубок связана с их уникальными сорбционными характеристиками. Поскольку УНТ является поверхностной структурой, вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность нанотрубок, что, в свою очередь, задает особенности их электрохимических и сорбционных характеристик. Расстояние между графитовыми слоями в многослойной углеродной нанотрубке близко к соответствующему значению для кристаллического графита (0,34 нм). Это расстояние достаточно велико для того, чтобы внутри УНТ могло разместиться некоторое количество вещества. Тем самым УНТ могут рассматри-

ваться как уникальная емкость для хранения веществ, находящихся в газообразном, жидком либо твердом состоянии. В случае, если речь идет о веществе, способном сорбироваться на внутренней поверхности графитового слоя, составляющего нанотрубку, плотность сорбированного вещества может приближаться к соответствующему значению для плотности конденсированного состояния.

Высокая сорбционная способность графитовой поверхности и возможность заполнения УНТ различными веществами позволяют, с одной стороны, влиять на их физико-химические свойства, а с другой стороны, создавать устройства для хранения газообразных и конденсированных материалов. Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри нее благодаря сорбционным силам. При этом графитовая оболочка обеспечивает достаточно хорошую защиту содержащегося в ней материала от внешнего химического либо механического воздействия. Это позволяет рассматривать УНТ как потенциальное средство хранения материалов в течение длительного времени. В частности, ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку устройств для хранения газообразного водорода на основе УНТ. В случае успеха этих исследований можно ожидать создания нового типа автомобильных двигателей, использующих в качестве топлива водород и отличающихся высокой степенью экологической безопасности.

Данная статья содержит обзор исследований, связанных с сорбционными свойствами углеродных нанотрубок. Интерес к сорбционным свойствам УНТ обусловлен тремя важными обстоятельствами. Во-первых, углеродная нанотрубка выполнена из графитовой поверхности, высокие сорбционные характеристики которой были известны еще задолго до открытия УНТ. Во-вторых, материал, составленный из УНТ, благодаря своей структуре обладает высокой удельной поверхностью, что делает его привлекательным объектом для проведения гетерогенных электрохимических процессов. Наконец, третьей, и наиболее важной особенностью, отличающей УНТ от других известных материалов, является наличие в нанотрубке внутренней полости, поперечный размер которой обычно превышает размер молекулы. Указанное свойство нанотрубок открывает возможности создания нового класса объектов, представляющих собой нанотрубки, заполненные газообразным, жидким или твердым веществом [9]. Подобные объекты по своим свойствам отличаются как от полых нанотрубок, так и от заполняющих их веществ, поэтому здесь можно говорить о значительном расширении класса наноматериалов с уникальными физико-химическими свойствами. Так, нанотрубка, заполненная проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, может рассматриваться как наиболее миниатюрный из всех известных в настоящее время соединительных элементов микроэлектроники.

Возможность заполнения внутреннего объема нанотрубки веществами различной природы привлекла внимание исследователей сразу после открытия этого уникального материала. Впервые данная возможность обсуждалась, по-видимому, в работе [14], где теоретически рассмотрена задача о втягивании молекулы  $\text{H}_2$  внутрь нанотрубки под действием поляризационных

сил. При этом показано, что капиллярные явления, которые вызывают втягивание жидкостей, смачивающих поверхность нанотрубки, в ее внутреннюю полость, сохраняют свою природу при переходе к трубкам нанометрового диаметра.

Заполнение нанотрубок различными веществами стало возможным после разработки метода раскрытия одного из концов нанотрубки, основанного на воздействии сильного окислителя [15]. При этом проникновение внутрь многослойной нанотрубки с раскрытым концом жидкого легкоплавкого металла (например, свинца) происходит за счет эффекта капиллярного втягивания. Наличие свинца внутри нанотрубок устанавливалось методами рентгеновской дифракции и электронной спектроскопии. Как показали измерения, диаметр самой тонкой свинцовой проволоочки, образованной внутри нанотрубки в результате эффекта капиллярного втягивания, составил 1,5 нм.

Последующие усилия исследователей были направлены на детальное изучение особенностей капиллярных явлений в углеродных нанотрубках, которые проявляются при их заполнении материалами различной природы. Результаты этих исследований указывают на связь между величиной поверхностного натяжения материала и возможностью его капиллярного втягивания внутрь нанотрубки [16, 17]. Так, установлено, что жидкие вещества, значение поверхностного натяжения которых превышает примерно  $200 \text{ мН м}^{-1}$ , не способны втягиваться внутрь нанотрубок под действием капиллярного эффекта.

Наряду с жидкими материалами, углеродные нанотрубки могут быть заполнены также газообразными веществами. Интерес исследователей к такой возможности, наряду с чисто фундаментальным аспектом, связан с практически важной проблемой разработки устройств для хранения водорода с целью их использования для экологически безопасного автомобильного двигателя, работающего на водородном горючем. Высокие сорбционные свойства углеродных нанотрубок и потенциальная возможность их производства в больших масштабах привлекают интерес исследователей к проблеме использования УНТ для хранения водорода [18]. Успешное решение этой проблемы могло бы не только устранить вредное с экологической точки зрения воздействие автомобильного транспорта на условия жизни на Земле, но также обеспечить естественный переход от углеводородных к ядерным способам получения энергии, при котором водородное топливо могло бы использоваться в качестве промежуточного агента, синтезируемого на атомных электростанциях. В разделе 4 представлено детальное рассмотрение проблемы заполнения материалов, содержащих УНТ, водородом и другими газообразными веществами.

Замечательным примером проявления сорбционных свойств УНТ могут служить структуры, получаемые в результате заполнения нанотрубок молекулами фуллеренов [19, 20]. Диаметр наиболее распространенной молекулы фуллерена,  $C_{60}$ , составляет 0,7 нм. Поскольку равновесное расстояние между двумя соседними графитовыми слоями составляет около 0,34 нм, объем внутренней полости нанотрубок с диаметром, превышающим 1,3 нм, оказывается достаточным для заполнения молекулами фуллерена  $C_{60}$ . Образующиеся при этом структуры, напоминающие гороховые стручки, полу-

чили название *peapods*. Развитие методов синтеза и изучение поведения подобных стручков в различных физико-химических условиях составляет одно из наиболее динамично развивающихся направлений исследований УНТ. Интересной модификацией стручков, которая является демонстрацией расширения экспериментальных возможностей в данной области, могут служить структуры, полученные в результате заполнения однослойных УНТ эндоэдральными фуллеренами, т.е. молекулами фуллеренов, которые, в свою очередь, содержат атомы металла. Структуры подобного типа, представляющие собой однослойные нанотрубки диаметром 1,4–1,5 нм, заполненные эндоэдральными молекулами фуллерена  $Gd@C_{82}$ , впервые получены и детально исследованы в работе [21], авторы которой использовали для их обозначения символ  $Gd@C_{82}@SWNT$ . Интересной особенностью такой структуры является характер упаковки молекул  $Gd@C_{82}$  внутри нанотрубки, в соответствии с которым молекулы образуют одномерный кристалл со средним расстоянием между молекулами  $1,10 \pm 0,03 \text{ нм}$ , что несколько меньше соответствующего значения для трехмерного молекулярного кристалла  $Sc@C_{82}$  (1,124 нм). Уменьшение межмолекулярного расстояния в одномерном кристалле, заключенном внутри нанотрубки, по сравнению с трехмерным может быть обусловлено переходом части электронного заряда от атома металла на внешнюю поверхность нанотрубки.

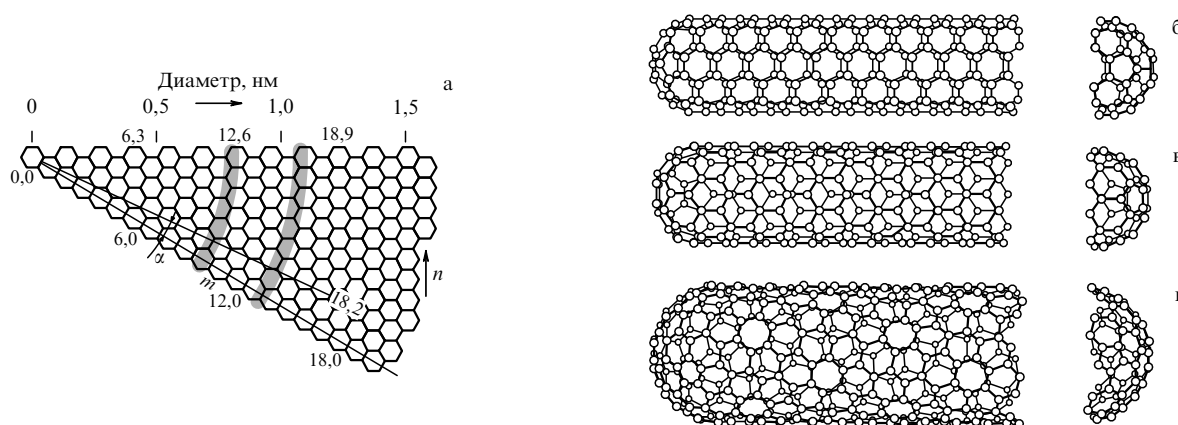
## 2. Структура углеродных нанотрубок

Сорбционные свойства УНТ в значительной степени определяются структурой этих объектов. К важнейшим структурным особенностям УНТ можно отнести высокое значение удельной поверхности, присущее поверхностным графитовым структурам, а также наличие в их строении замкнутой либо полужамкнутой полости, размеров которой достаточно для размещения как отдельных атомов, так и молекулярных соединений.

### 2.1. Однослойные нанотрубки

**2.1.1. Хиральность.** Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т.е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Указанный угол ориентации задает *хиральность* нанотрубки, которая определяет, в частности, ее химическую стабильность и электрические характеристики. Это свойство нанотрубок иллюстрируется на рис. 1а [22, 23], где показана часть графитовой плоскости и отмечены возможные направления ее сворачивания. Идеальная нанотрубка не образует швов при сворачивании и заканчивается полусферическими вершинами, содержащими, наряду с правильными шестиугольниками, также шесть правильных пятиугольников. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать их как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов  $(m, n)$ , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Некоторые из таких шестиугольников вме-



**Рис. 1.** Иллюстрация хиральности нанотрубок [22, 23]: (а) часть графитовой поверхности, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойной нанотрубки; (б) свертывание под углом  $\alpha = 0$ , структура *armchair*; (в) угол  $\alpha = 30^\circ$  соответствует структуре *zigzag*; (г) нанотрубка с индексами хиральности (10, 5).

сте с соответствующими обозначениями отмечены на рис. 1а. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла  $\alpha$  между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Однако в этом случае для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать ее диаметр.

Индексы хиральности однослойной нанотрубки ( $m, n$ ) однозначным образом определяют ее диаметр  $D$ . Указанная связь очевидна и имеет следующий вид:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}, \quad (1)$$

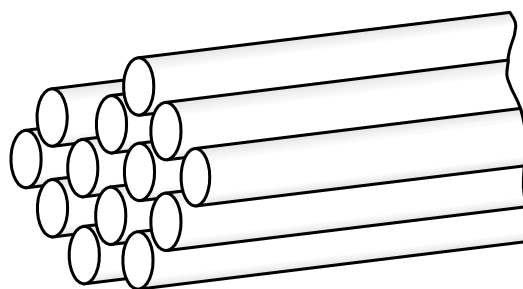
где  $d_0 = 0,142$  нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности ( $m, n$ ) и углом  $\alpha$  дается соотношением

$$\sin \alpha = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{(n^2 + m^2 + mn)}}. \quad (2)$$

Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются те направления, для которых совмещение шестиугольника ( $m, n$ ) с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют углы  $\alpha = 0$  (конфигурация *armchair*) и  $\alpha = 30^\circ$  (конфигурация *zigzag*). Указанные конфигурации отвечают хиральностям ( $m, 0$ ) и ( $n, n$ ) соответственно. Структуры нанотрубок, отвечающие конфигурациям *armchair* и *zigzag*, показаны на рис. 1б и 1в. На рисунке 1г представлена структура нанотрубки с индексами хиральности (10, 5).

Особое место среди однослойных нанотрубок занимают так называемые *armchair* нанотрубки или нанотрубки с хиральностью (10, 10). В нанотрубках такого типа две из С—С связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Как следует из расчетов [11, 12], нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической проводимостью. Кроме того, термодинамические расчеты [24] показывают, что такие трубки обладают повышенной химической стабильностью и должны преобладать над трубками другой хиральности в условиях, когда преимущественно образуются однослойные нанотрубки. До недавнего времени

такие идеальные условия казались недостижимыми. Однако в результате публикации превосходной работы [24], в которой при облучении поверхности графита импульсами двух лазеров в присутствии никелевого катализатора был осуществлен синтез нанотрубок диаметром 1,36 нм и длиной до нескольких сотен микрон, обладающих металлической проводимостью, выводы теории нашли свое экспериментальное подтверждение. Как следует из измерений, выполненных с помощью электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра, нанотрубки с преимущественной хиральностью (10, 10) образуют жгуты диаметром от 5 до 20 мкм, составляющие двумерную упорядоченную структуру. Такая структура схематически представлена на рис. 2 [10]. Кроме того, измерения спектров электронного парамагнитного резонанса, подкрепленные прямыми измерениями проводимости нанотрубок, указывают на металлический характер электропроводности этих материалов.



**Рис. 2.** Схематическое изображение жгута, образованного однослойными нанотрубками [10].

Структура однослойных нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины. Прежде всего, это отличие касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы.

**2.1.2. Методы и результаты экспериментального исследования структуры нанотрубок.** В настоящее время разрабатываются методы экспериментального определения струк-

туры однослойных нанотрубок. В основе этих методов лежат традиционные подходы, используемые для исследования структуры нанометровых объектов, включая рентгеновскую и нейтронную дифрактометрию, атомную силовую микроскопию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, а также оптическую спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Большинство перечисленных выше методов может быть использовано только для исследования большого количества нанотрубок с не сильно отличающимися структурными параметрами. При этом в результате измерений могут быть получены усредненные структурные характеристики нанотрубок, без детального анализа свойств индивидуальных объектов. Так, в первых экспериментах подобного рода [24, 25] в качестве объекта исследования использовались однослойные нанотрубки, соединенные в жгуты, каждый из которых содержит порядка сотни индивидуальных нанотрубок. Измерения, выполненные методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показали, что нанотрубки в жгутах характеризуются упорядоченной упаковкой. Эта упаковка представляет собой двумерную триангулярную решетку с параметром 1,70 нм. Исходя из предположения, что расстояние между стенками соседних нанотрубок соответствует кристаллическому графиту и близко к 0,34 нм, авторы [24, 25] пришли к заключению, что такая решетка состоит из одинаковых нанотрубок диаметром около 1,36 нм. При этом оказалось весьма заманчивым приписать этим нанотрубкам хиральность (10, 10), которой присуще металлическое поведение.

Однако последующие более детальные исследования показали, что в реальных условиях синтеза однослойные нанотрубки, составляющие жгуты, обладают хотя и близкими, но не одинаковыми структурными параметрами. Так, исследования, выполненные методом комбинационного рассеяния света (например, [26]), указывают, что диаметр нанотрубок, составляющих жгуты, может изменяться от 1,1 до 1,5 нм. Однако из результатов прямых наблюдений, выполненных с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения [25, 27], следует, что нанотрубки, входящие в состав жгута, значительно меньше отличаются друг от друга по своим структурным параметрам, чем нанотрубки, принадлежащие различным жгутам. Например, средний диаметр нанотрубок, относящихся к различным жгутам, изменяется от 1,44 до 1,74 нм. Такое различие, по-видимому, обусловлено различными условиями синтеза, которые реализуются в разных областях плазмы.

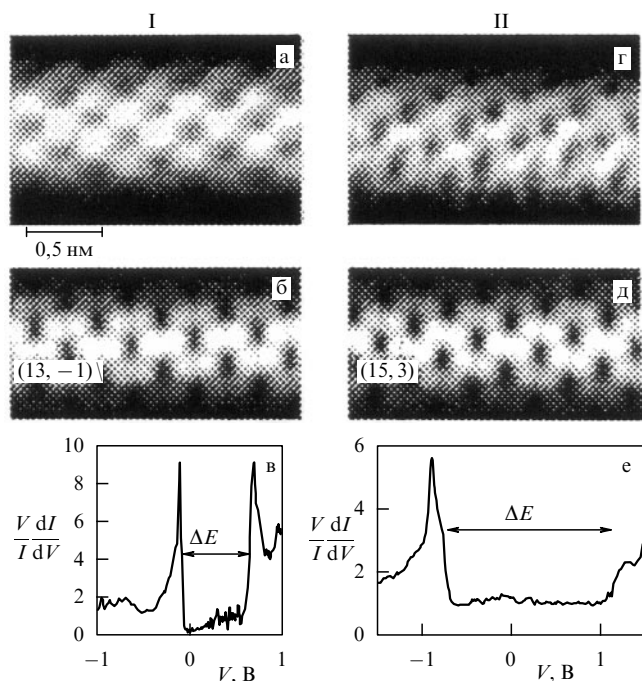
В рассматриваемой ситуации возникает потребность в развитии методов исследования, позволяющих получить распределение нанотрубок по диаметрам и параметрам хиральности. Один из таких методов основан на использовании дифракции электронов на пространственной периодической структуре, которую представляет собой жгут, составленный из нескольких десятков однослойных нанотрубок. Прямые измерения хиральности нанотрубок, синтезированных в работе [24], выполнены впервые в одной из последующих работ той же группы [28]. С этой целью авторы использовали электронно-дифракционный микроскоп с чрезвычайно малым поперечным сечением электронного пучка (около 0,7 нм), быстро сканируемого по области диаметром 10–20 нм,

заполненной жгутом нанотрубок. На основании получаемой таким образом дифракционной картины делаются выводы о структуре нанотрубок, входящих в состав жгутов. Таким образом изучено 35 жгутов диаметром от 3 до 30 нм. Все жгуты, кроме двух, состоят из нанотрубок с хиральностью, близкой к (10, 10). Детальный анализ показывает, что 44 % нанотрубок имеют хиральность (10, 10), 30 % — (11, 9) и 20 % — (12, 8).

Дальнейшее развитие метода электронной дифракции в применении к детальному исследованию структурных характеристик однослойных нанотрубок выразилось в сочетании этого подхода с наблюдениями при помощи просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения [29]. Объединенные в жгуты однослойные нанотрубки были получены на поверхности катода в результате электродугового распыления графита в атмосфере He в присутствии Ni:Y катализатора. Содержащая нанотрубки сажа подвергалась ультразвуковой обработке в этаноле, после чего помещалась на сетку просвечивающего электронного микроскопа. Это позволило выделить отдельные прямые жгуты, которые затем наблюдались методом электронной дифракции. Анализ результатов наблюдений показывает, что индивидуальный жгут состоит из однослойных нанотрубок практически одинакового диаметра, но различной (случайной) хиральности. Этот вывод противоречит заключениям работ [28, 30], однако находится в согласии с данными [31].

Благодаря использованию сканирующих туннельных микроскопов (СТМ) [32] оказалось возможным перейти от изучения жгутов, содержащих нанотрубки, к определению хиральности индивидуальных нанотрубок. Для получения нанотрубок в работе [32] использовался стандартный лазерный метод, основанный на воздействии импульсного лазерного излучения на графитовую поверхность в присутствии металлического катализатора. Полученная при этом сажа содержала свернутые в жгуты однослойные нанотрубки диаметром около 1,4 нм. Для распутывания жгутов и выделения индивидуальных нанотрубок диспергированная в дихлорэтаноле сажа подвергалась ультразвуковой обработке. Выделенные таким образом нанотрубки наносились на поверхность Au(111), которая использовалась в качестве подложки при наблюдениях с помощью СТМ. Эти наблюдения проводились при  $T = 4$  К. На рисунке 3 показаны типичные СТМ изображения двух индивидуальных нанотрубок, отличающихся друг от друга диаметром и углом хиральности. Одна из этих нанотрубок (I) является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,80 эВ, диаметром  $1,0 \pm 0,1$  нм, углом хиральности  $26^\circ \pm 1^\circ$  и индексами хиральности либо (12, -1), либо (13, -1). Вторая из исследованных нанотрубок (II) обладает металлической проводимостью и имеет диаметр  $1,27 \pm 0,09$  нм, угол хиральности  $21,1^\circ \pm 1^\circ$  и индексы хиральности (15, 3). Тем самым в распоряжении исследователей оказалась возможность установления всех структурных параметров однослойной нанотрубки. Приведенный пример иллюстрирует степень неопределенности структурных параметров индивидуальных нанотрубок, которые могут быть определены с помощью СТМ.

Еще один весьма информативный метод определения структурных параметров однослойных нанотрубок основан на спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [33–35]. Типичные спектры КР однослойных углеродных



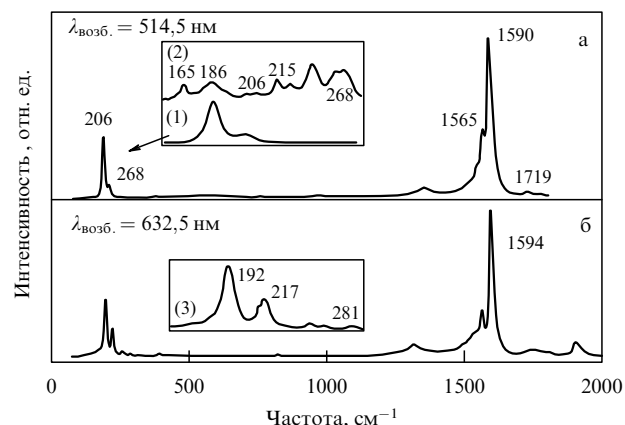
**Рис. 3.** СТМ изображения и туннельные электронные спектры двух индивидуальных однослойных нанотрубок [45]: (а, г) изображения, восстановленные на основании данных СТМ; (б, д) изображения, вычисленные для нанотрубок с индексами хиральности (13, -1) и (15, 3); (в, е) восстановленные на основании СТМ измерения карты плотности заполненных состояний, указывающие на полупроводниковые свойства нанотрубки I и металлические свойства нанотрубки II.

нанотрубок содержат две группы линий, одна из которых (коротковолновая) соответствует так называемым тангенциальным колебаниям атомов углерода, находящихся на графитовой плоскости. Эти линии, частота которых составляет 1590, 1566 и 1551  $\text{см}^{-1}$ , присущи только однослойным нанотрубкам и практически не наблюдаются в случае многослойных нанотрубок. Тем самым присутствие в спектре КР линий, соответствующих тангенциальным модам, служит однозначным указанием на наличие в образце однослойных нанотрубок.

Другая группа линий, сосредоточенная в области частот 150–250  $\text{см}^{-1}$ , соответствует так называемым радиальным "дышащим" модам. Это колебания диаметра нанотрубки относительно своего среднего значения. Частота таких колебаний обратно пропорциональна радиусу нанотрубки, поэтому указанная часть спектра содержит информацию о распределении нанотрубок по диаметрам. Связь между величиной диаметра однослойной нанотрубки  $d$  (нм) и положением соответствующего пика в спектре КР  $\omega_d$  ( $\text{см}^{-1}$ ) дается выражением [33, 35]

$$\omega_d = \frac{223,75}{d}. \quad (3)$$

На рисунке 4 показаны спектры КР образца, содержащего однослойные нанотрубки. Эти спектры получены при использовании в качестве источника возбуждения лазеров с различной длиной волны [34]. Анализ спектров с использованием выражения (3) приводит к заключению, что исследуемый образец содержит, в частности, однослойные нанотрубки диаметром 1,06 и 1,2 нм. Наряду с этим имеется небольшое количество нанотрубок диаметром от 0,83 до 1,36 нм.



**Рис. 4.** Спектры КР образца с однослойными нанотрубками [34]. Длина волны возбуждающего лазера равна 514,5 нм (а) и 632,5 нм (б). Отдельно на вставках (1), (2), (3) в увеличенном виде показаны длинноволновые спектры, соответствующие радиальным дышащим модам.

Информация о структурных параметрах однослойных нанотрубок содержится не только в спектрах КР, но также и в оптических спектрах поглощения образцов [36]. Это существенно упрощает процедуру установления распределения нанотрубок по диаметрам, делая ее доступной значительно более широкому кругу исследователей. Связь между оптическим спектром поглощения однослойной нанотрубки и ее диаметром обусловлена взаимозависимостью между диаметром и плотностью заполненных электронных состояний, которая, в частности, проиллюстрирована на рис. 3в.

### 2.1.3. Однослойные нанотрубки минимального диаметра.

При анализе структурных особенностей однослойных нанотрубок возникает интересный вопрос о минимально возможном диаметре нанотрубки, а также о возможности синтеза и стабильного существования нанотрубок с таким диаметром. Впервые этот вопрос был поставлен вскоре после открытия нанотрубок в работе [37], авторы которой связывают диаметр нанотрубки с диаметром соответствующей молекулы фуллерена, замыкающей данную трубку. Это предположение хорошо согласуется, например, с тем фактом, что наиболее распространенная нанотрубка со структурой *armchair* и индексами хиральности (10, 10) имеет диаметр около 1,36 нм, что соответствует молекуле фуллерена  $C_{240}$ , также обладающей повышенной стабильностью. Однако до недавнего времени не наблюдалось нанотрубок диаметром 0,7, 0,47 и 0,39 нм, которые должны замыкаться молекулами фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{36}$  и  $C_{20}$ , имеющими высокую степень симметрии и проявляющими стабильные свойства.

Некоторая ясность в вопросе о минимально возможном диаметре нанотрубки появилась в последнее время в результате серии публикаций [38–42], в которых сообщается о синтезе нанотрубок с параметрами, близкими к указанным выше. Стимулом к этим исследованиям, возможно, послужила недавняя работа [43], где, используя последовательность реакций в газовой фазе, была впервые синтезирована минимально возможная молекула фуллерена  $C_{20}$ .

Наиболее впечатляющим достижением в этом направлении представляется результат, полученный авторами работы [38], которые синтезировали и наблюдали однослойную нанотрубку диаметром 0,33 нм. Эта трубка, имеющая, по-видимому, индексы хиральности (4, 0), входит в состав перехода (11, 11)–(4, 0)–(11, 11), который представляет собой наименьший из полученных на сегодня  $p$ – $n$ -переходов. Нанотрубки были извлечены из тканеподобной сажи, полученной электродуговым методом. После очистки стандартным методом материал исследовался с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения и КР-спектрометра. Результаты измерений показывают, что образец содержит нанотрубки диаметром от 0,5 до 1,55 нм. При облучении электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа точки пересечения двух (11, 11) трубок в области пересечения в течение 10 с появляется соединяющая трубка диаметром 0,33 нм с индексами хиральности (4, 0).

В работе [42] синтез однослойных нанотрубок с наименьшим возможным диаметром (0,4 нм) производился в результате пиролиза молекул трипропиламина в порах монокристаллического цеолита  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Это прозрачный микропористый кристалл, содержащий одномерные каналы диаметром  $0,73 \pm 0,01$  нм, которые расположены в виде гексагональной матрицы. Трипропиламин вводился в каналы в процессе роста кристалла. Нанотрубки образуются внутри каналов цеолита в результате термообработки углерода, который является продуктом пиролиза. После растворения цеолита в 30%-ной соляной кислоте полученные нанотрубки наблюдались с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. На изображении различимы ультратонкие нанотрубки диаметром  $0,42 \pm 0,02$  нм. Под воздействием электронного пучка просвечивающего электронного микроскопа эти нанотрубки разрушались в течение 10–15 с. Возможно представить себе три вида однослойных нанотрубок с диаметром, близким к 0,4 нм: *zigzag* (5, 0) (диаметр 0,393 нм); *armchair* (3, 3) (диаметр 0,407 нм) и трубка с хиральностью (4, 2) (диаметр 0,414 нм). Наиболее вероятной структурой представляется *zigzag* (5, 0), которая завершается половиной фуллерена  $\text{C}_{20}$ .

Наряду с изолированными нанотрубками минимальных размеров в некоторых работах наблюдались однослойные нанотрубки, находящиеся внутри многослойных цилиндрических образований. Так, в работе [40] нанотрубки синтезированы электродуговым методом в атмосфере водорода без использования металлического катализатора. На изображении многослойной нанотрубки, полученной с помощью просвечивающего электронного микроскопа, видна 18-слойная трубка, содержащая внутреннюю трубку диаметром 0,4 нм. Некоторые из таких внутренних трубок имеют структуру *armchair* (3, 3) и замкнуты фуллереновой полусферой, представляющей собой половину додекаэдра  $\text{C}_{20}$ , в котором угол между двумя  $\text{C}$ – $\text{C}$  связями составляет  $108^\circ$ , что близко к соответствующему углу в  $\text{sp}^3$  конфигурации алмаза. Многослойные нанотрубки, полученные в работе [41] в результате напыления ионов углерода с энергией в десятки электронвольт при  $150^\circ\text{C}$  на поверхность подложки, также содержат однослойную трубку диаметром 0,39–0,40 нм. Эти нанотрубки состоят из 10–15 слоев, разделенных расстоянием 3,4 нм.

## 2.2. Многослойные нанотрубки

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис. 5 [10]. Структура типа "русской матрешки" (рис. 5а) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Как видно, внутреннее пространство идеальной структуры типа "матрешка" недоступно для проникновения газообразного либо жидкого вещества. Другая разновидность структуры многослойной нанотрубки, показанная на рис. 5б, представляет собой единую графитовую плоскость, свернутую в свиток. В этом случае внутреннее пространство нанотрубки оказывается доступным для проникновения жидких или газообразных веществ. Наконец, последняя из приведенных модификаций (рис. 5в) представляет собой многослойную цилиндрическую структуру, составленную из небольших графитовых фрагментов и напоминающую папье-маше. Такая структура обладает значительным внутренним объемом, доступным для проникновения различных веществ, и представляется весьма привлекательной с точки зрения сорбционных характеристик. Для всех приведенных структур характерно расстояние между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита.

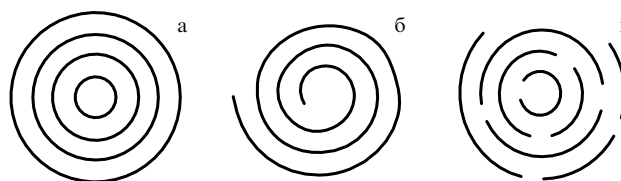


Рис. 5. Схематическое изображение наиболее распространенных структур многослойных нанотрубок [10]: (а) русская матрешка; (б) свиток; (в) папье-маше.

Реализация той или иной структуры многослойной нанотрубки в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза. Анализ имеющихся экспериментальных данных указывает, что наиболее типичной структурой многослойных нанотрубок является "русская матрешка" (рис. 5а), в которой трубки меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера. Одно из убедительных прямых подтверждений такой структуры продемонстрировано в работе [44], где авторам удалось с помощью специального манипулятора вытянуть внутренние слои нанотрубки, оставив внешние слои фиксированными. Тем самым нанотрубка удлиняется подобно телескопической антенне или удочке, приобретая коническую форму. Один из концов многослойной нанотрубки диаметром 35 нм прикреплялся к заземленному золотому электроду. Второй конец контактировал с другой нанотрубкой, которая находилась под варьируемым потенциалом и играла роль формирующего электрода. При подаче на этот электрод, находящийся в контакте с нанотрубкой, напряжения в несколько электронвольт возникал ток в сотни миллиам-

пер, что приводило к удалению нескольких слоев с нанотрубки вблизи ее вершины и к заострению конца нанотрубки. В результате число слоев в оконечной части трубки уменьшалось до трех, а ее диаметр уменьшался до 2,5 нм. Такая заостренная трубка представляет собой, в частности, почти идеальный наконечник для атомного силового микроскопа.

Другой эксперимент, направленный на установление структуры многослойной нанотрубки, описан в [45, 46]. В этих работах, где впервые продемонстрирована возможность интеркалирования атомов К и молекул  $\text{FeCl}_3$  во внутреннюю полость многослойных углеродных нанотрубок с целью модификации их электронной структуры, обнаружено, что такая возможность в существенной степени определяется условиями получения нанотрубок.

В качестве исходного материала использовались многослойные нанотрубки, полученные двумя способами — в дуговом разряде с графитовыми электродами и методом химического осаждения в парах с использованием в качестве катализатора частиц железа или никеля [47]. В первом случае это были пространственно ориентированные многослойные нанотрубки с внешним диаметром в десятки нанометров, плотно упакованные в жгуты, которые, в свою очередь, образуют нитеподобные структуры длиной до 3 мм и диаметром 0,1 мм. Во втором случае предметом исследования служили хаотически ориентированные многослойные нанотрубки с внешним диаметром в несколько десятков нанометров, которые наносились на стеклянную подложку. Интеркаляция осуществлялась в двухсекционной стеклянной цилиндрической камере. В одну секцию помещались нанотрубки, а в другую помещался интеркалируемый агент, в качестве которого использовался либо очищенный К, либо безводный хлорид железа ( $\text{FeCl}_3$ ). Камера откачивалась и запаивалась. Газофазная реакция проводилась при температуре 300 °С в случае К и 280 °С в случае хлорида железа. Все манипуляции проводились в изолированном боксе в атмосфере аргона.

Основным результатом цитированных работ следует считать тот факт, что интеркаляцию удалось осуществить только в отношении образцов, полученных электродуговым способом. После интеркаляции сохранялась темная окраска образцов и их нитевидная структура, хотя в случае  $\text{FeCl}_3$  наблюдалось некоторое разрушение и дезориентация нитей. Образцы заметно прибавили в весе (15–33 % в случае К и 110–260 % в случае  $\text{FeCl}_3$ ) и размере. Интеркаляция сильно изменила внешний вид нанотрубок в сканирующем электронном микроскопе: прямые нанотрубки стали выпуклыми, причем этот эффект более выражен в случае  $\text{FeCl}_3$ . Как показывают результаты рентгеновской дифрактометрии, интеркаляция приводит к увеличению расстояния между плоскостями с 0,344 до 0,53 нм в случае К и до 0,95 нм в случае  $\text{FeCl}_3$ . Это доказывает, что интеркаляция затрагивает каждую нанотрубку, а не промежуток между ними. Интеркалированные нанотрубки принимают форму стручков или бамбуковых палок, где сжатый участок сменяется выпуклым. Из этого следует, что нанотрубки, полученные электродуговым способом, имеют структуру свитка, интеркалирование которого происходит не с торца, а через шов в боковой стенке. Нанотрубки, полученные методом химического осаждения в парах, не подвержены интеркаливанию в описанных выше условиях, откуда авторы эксперимента делают заключе-

ние, что их структура близка к структуре "русской матрешки".

Следует иметь в виду, что идеализированная поперечная структура нанотрубок, в которой расстояние между соседними слоями близко к значению 0,34 нм и не зависит от аксиальной координаты, на практике искажается вследствие возмущающего воздействия соседних нанотрубок. Это было наглядно продемонстрировано в одной из первых публикаций на данную тему [48], в которой с помощью электронного микроскопа обнаружено 2–3%-ное уменьшение расстояния между слоями в области контакта двух соседних нанотрубок, одна из которых состоит из 10, а другая — из 12 слоев. Оценки, выполненные с учетом ван-дер-ваальсова взаимодействия атомов, количественно подтверждают этот эффект.

Другие отклонения от идеализированной структуры у многослойных нанотрубок были обнаружены в работах [49–53], где использовались методы электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Так, в работах [50, 51] при использовании электронной микроскопии высокого разрешения показано, что значительная часть многослойных нанотрубок имеет в сечении форму многоугольника, так что участки плоской поверхности соседствуют с участками поверхности высокой кривизны, которые содержат края с высокой степенью  $\text{sp}^3$ -гибридизованного углерода. Эти края ограничивают поверхности, составленные из  $\text{sp}^2$ -гибридизованного углерода, и определяют многие свойства нанотрубок. Более подробно влияние  $\text{sp}^3$ -дефектов на идеальную структуру поверхности нанотрубок изучалось в работах [52, 53], где, в частности, показано, что наличие дефектов приводит к искажению прямолинейной формы нанотрубки и придает ей форму, например гармошки с длиной волны, в 2–8 раз превышающей размер шестичленного кольца.

Богатая информация о поперечной структуре многослойных нанотрубок представлена в работе [54], в которой, в отличие от традиционных подходов, электронный пучок, используемый при дифракционных измерениях, был ориентирован параллельно оси нанотрубки. Остановимся на этой работе подробнее. Пучки нанотрубок, экстрагированные из катодной сажи, с помощью пинцета вводились в эпоксидную смолу. После трехдневного затвердевания при 60 °С из массы смолы с помощью алмазного ножа вырезались плоские образцы толщиной 20–30 нм, которые наблюдались с помощью электронного микроскопа высокого разрешения. Как следует из результатов наблюдений, один конец трубки обычно был присоединен к кусочку пиролитического графита или к частице, имеющей форму многогранника. Другой конец нанотрубки замкнут, однако его форма ближе к конической, чем к сферической. Наблюдается широкое многообразие трубок различной конфигурации. Так, видна семислойная трубка с внутренним диаметром 2,04 нм ( $6 \times 0,34$  нм). Расстояния между слоями всегда близки к 0,34 нм. Видна также 32-слойная трубка с внутренним диаметром 3,4 нм ( $10 \times 0,34$  нм). С ростом числа слоев все больше проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы нанотрубки. В ряде случаев наблюдается многогранная форма внешней оболочки нанотрубки. Иногда поверхность нанотрубки покрыта тонким слоем нерегулярного (аморфного) материала. Ни на одном изображении не наблюдается замкнутой



идеальной концентрической структуры в поперечном сечении.

Как поперечная, так и продольная структура многослойных нанотрубок в существенной степени зависят от метода их получения. При этом, как установлено в работах [55–59] методами электронной дифрактометрии, наибольшим разнообразием продольных структур отличаются многослойные нанотрубки, выращенные на поверхности металлических наночастиц в результате каталитического распада ацетилена. Каталитически выращенные нанотрубки обычно имеют внутренний и внешний диаметр в несколько нанометров и несколько десятков нанометров соответственно, а длину до нескольких десятков микрон. Около 10 % нанотрубок имеют форму регулярных спиралей с радиусом и шагом, различающимися в широких пределах. Трубки причудливым образом извиваются, скручиваются сами с собой и друг с другом, образуя витые спирали, веревки, петли и другие всевозможные структуры.

Наблюдения многослойных нанотрубок, полученных в дуговом разряде, показали, что расстояния между слоями могут меняться от стандартной величины 3,4 Å до удвоенного значения 6,8 Å. Это указывает на наличие дефектов в нанотрубках, когда частично или полностью отсутствует один или несколько слоев.

Другой тип дефектов, нередко отмечаемых на графитовой поверхности многослойных нанотрубок, связан с внедрением в такую поверхность, состоящую преимущественно из правильных шестиугольников, некоторого количества пятиугольников или семиугольников. Наличие таких дефектов в структуре нанотрубок приводит к нарушению их цилиндрической формы, причем внедрение пятиугольника вызывает выпуклый изгиб, в то время как внедрение семиугольника способствует появлению вогнутого изгиба идеальной цилиндрической поверхности нанотрубки. Таким образом, подобные дефекты вызывают появление изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки [60].

### 2.3. Поверхностная и объемная плотность поверхностных углеродных структур

В основе интересующих нас углеродных наноструктур лежит графитовая поверхность, выложенная правильными шестиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода. Расстояние между соседними атомами в такой структуре составляет примерно 0,14 нм. Идеальная кристаллическая структура графита состоит из большого числа таких поверхностей, отстоящих друг от друга на расстояние около 0,34 нм. Подобная поверхность, свернутая в цилиндр, служит исходным материалом для построения углеродной нанотрубки. Удельное количество сорбированного материала определяется значением поверхностной массовой плотности графитового слоя, которое оценивается как отношение

$$\sigma_C = \frac{2m_C}{S} = 0,76 \times 10^{-7} \text{ (г см}^{-2}\text{)}. \quad (4)$$

Здесь  $m_C = 2 \times 10^{-23}$  г — масса атома углерода, а  $S = 5,24 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup> — площадь правильного шестиугольника со стороной  $1,42 \times 10^{-8}$  см, представляющего собой элементарную ячейку графитовой плоскости. Это соответствует значению удельной поверхности

индивидуальной УНТ  $S_C = 1/\sigma_C \approx 1300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . В случае, если процессу сорбции доступна как внешняя, так и внутренняя графитовая поверхность нанотрубки, указанная цифра удваивается. Таким образом, величина удельной поверхности  $S_C \approx 2600 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  может рассматриваться как предельно достижимая для материалов на основе углерода. Примерно такое же значение удельной поверхности получается, если использовать табличное значение массовой плотности графита  $\rho = 2,267 \text{ г см}^{-3}$  и расстояние между графитовыми гексагональными плоскостями в кристалле графита  $d = 3,355 \times 10^{-8}$  см. Это дает

$$S_C = (\rho d)^{-1} = 1315 \text{ (м}^2 \text{ г}^{-1}\text{)}. \quad (4a)$$

Совпадение значений удельной поверхности графита, полученных при использовании идеализированной кристаллической структуры и на основании экспериментального значения его плотности, указывает на то, что реальная кристаллическая структура графита лишь незначительно отличается от идеальной.

Массовая плотность однослойной углеродной нанотрубки диаметром  $D$  определяется следующим соотношением:

$$\rho_t = \frac{4\sigma_C}{D} = \frac{30,4}{D} \text{ (г см}^{-3}\text{)}, \quad (5)$$

где  $D$  — диаметр нанотрубки,  $10^{-8}$  см. При синтезе однослойных УНТ электродуговым методом либо методом лазерной абляции обычно образуется регулярный квазикристалл с тригональной структурой в поперечном сечении, так что минимальное расстояние  $d$  между поверхностями соседних нанотрубок близко к 0,335 нм, как в кристаллическом графите. Массовая плотность такой структуры определяется следующим выражением:

$$\rho_{mt} = \sigma_C \frac{\pi D}{0,866(d+D)^2} = 27,6 \times 10^{-8} \frac{D}{(d+D)^2} \text{ (г см}^{-3}\text{)}, \quad (6)$$

максимум которого достигается при  $D = d$  и составляет около  $2 \text{ г см}^{-3}$ .

Рассмотрим теперь  $n$ -слойную нанотрубку ( $n \gg 1$ ), в которой в соответствии с результатами многочисленных измерений расстояние между слоями  $d = 0,34$  нм. Диаметр такой трубки  $D = D_0 + 2d(n-1)$ , где  $D_0$  — диаметр наименьшей внутренней нанотрубки. Массовая плотность такой трубки составляет значение

$$\rho_C = \frac{4n\sigma_C [D_0 + d(n-1)]}{[D_0 + 2(n-1)d]^2}, \quad (7)$$

которое с ростом числа слоев  $n \gg 1$  приближается (сверху) к плотности идеальной кристаллической структуры графита  $\rho = \sigma_C/d \approx 2,3 \text{ г см}^{-3}$ .

Результаты измерений удельной поверхности УНТ и других поверхностных графитовых структур, как правило, оказываются значительно ниже приведенных выше модельных оценок [61]. Так, согласно измерениям работы [62], удельная поверхность однослойных УНТ, полученных в результате каталитического разложения СО, очищенных с помощью обработки азотной кислотой и раскрытых в результате окисления на воздухе, не превысила  $180 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , что примерно на порядок ниже

максимально достижимого значения  $2600 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , оцененного на основании (4). Столь низкая величина измеренной удельной поверхности УНТ обусловлена, очевидно, плотной упаковкой нанотрубок в жгуты, затрудняющей проникновение газов внутрь материала. Отсюда следует также высокая чувствительность результатов измерения удельной поверхности УНТ к условиям подготовки образца. Так, удельная поверхность образца однослойных нанотрубок, полученного электродуговым методом и очищенного в соляной кислоте, составила  $483 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  [63]. Образец, содержащий наряду с однослойными также и двухслойные нанотрубки, обладал удельной поверхностью  $790 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  [64].

Измерения показывают, что наиболее высокой удельной поверхностью характеризуются однослойные нанотрубки, полученные в результате термокаталитического разложения СО при высоком давлении (HiPCO). Этот процесс эффективно протекает на поверхности Fe катализатора, частицы которого, в свою очередь, формируются на подложке в результате термического разложения пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [65, 66]. Таким образом, пентакарбонил железа служит исходным материалом как для получения катализатора (частицы железа), так и для образования нанотрубок (СО). Согласно измерениям [67] удельная поверхность полученных таким образом нанотрубок составила  $861 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ .

Еще более высокое значение этого параметра ( $1587 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) было зафиксировано авторами работы [68], в которой особое внимание было уделено процедуре очистки и разрыхления образцов с целью увеличения поверхности, доступной для сорбции. На первой стадии этой процедуры образец, содержащий 100 мг однослойных нанотрубок диаметром от 0,93 до 1,35 нм, синтезированных методом HiPCO, помещался в смесь диметилформамида (200 мл) с этилендиамидом (100 мкл). Полученная суспензия размешивалась в течение 18 ч, после чего в течение 6,5 ч подвергалась ультразвуковой обработке, а затем центрифугированию и фильтрации. Описанная последовательность операций повторялась дважды. На второй стадии процедуры подготовки образцов нанотрубки помещались в 250 мг 37 %-ного водного раствора HCl, где они в течение 15 мин подвергались ультразвуковой обработке и в течение 2 ч термообработке при  $45^\circ\text{C}$ . После этого раствор разбавлялся дважды дистиллированной водой и подвергался центрифугированию и многократному фильтрованию, а затем в течение 18 ч продувался влажным воздухом при температуре  $225^\circ\text{C}$ . Такая обработка способствовала удалению из образца частиц металлического катализатора, а также аморфного углерода. Вторая стадия процедуры очистки также повторялась несколько раз: с варьированием температуры влажного воздуха и длительности обработки. Полученные в результате описанной процедуры образцы однослойных нанотрубок анализировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа, КР-спектрометра и термогравиметрического анализатора (ТГА). Удельная поверхность образцов измерялась стандартным методом, основанным на адсорбции молекулярного азота при  $T = 77 \text{ K}$  [69].

Как показали наблюдения [68], выполненные с помощью электронного микроскопа, а также ТГА измерения, в результате описанной выше процедуры очистки содержание железа в образце снизилось с 22 до 0,4 мас. %. Очищенный материал с малым содержанием металла

обладал значительно более высокой химической стабильностью. Установлено заметное влияние процедуры очистки образца на его удельную поверхность. Так, исходный неочищенный образец УНТ характеризовался величиной удельной поверхности  $577 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . Очистка образца с использованием только второй стадии описанной выше процедуры повышает значение этого параметра до  $968 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . Наконец, в результате проведения полной процедуры очистки удельная поверхность образца возросла до значения  $1587 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , которое является в настоящее время рекордным достижением. Такая высокая чувствительность результата измерения удельной поверхности УНТ к процедуре очистки образца, очевидно, связана с увеличением поверхности, доступной для сорбции молекул азота.

### 3. Заполнение УНТ конденсированными веществами

#### 3.1. Капиллярные явления в УНТ

Как уже указывалось во введении, капиллярные явления в УНТ стали предметом интенсивных исследований практически сразу после открытия нанотрубок [15]. Систематическое изучение капиллярных явлений стало возможным после разработки методов раскрытия нанотрубок, основанных на воздействии сильного окислителя, в результате чего их внутренняя полость оказывается доступной для проникновения жидких и газообразных веществ. При этом проникновение внутрь нанотрубки с открытым концом легкоплавкого металла (свинца) происходит за счет эффекта капиллярного втягивания. В цитированном эксперименте [15] электрическая дуга, предназначенная для синтеза нанотрубок, зажигалась между графитовыми электродами диаметром 0,8 и длиной 15 см при напряжении 30 В и токе 180–200 А. Осадок, возникающий на поверхности катода в результате термического распыления материала анода и составляющий слой высотой 3–4 см, содержал нанотрубки диаметром от 0,8 до 10 нм с бесшовной структурой и головками правильной формы. Этот осадок извлекался из камеры и выдерживался в течение 5 ч в потоке углекислого газа при  $T = 850^\circ\text{C}$ , что приводило к потере примерно 10 % массы образца, его частичной очистке от частиц аморфного углерода и к раскрытию нанотрубок, содержащихся в осадке. Внутренняя часть этого осадка помещалась в этанол и подвергалась ультразвуковой обработке, цель которой состояла в отделении нанотрубок друг от друга и в облегчении доступа жидкого материала к их раскрытым головкам. Как показали наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, обработка образца углекислым газом привела к раскрытию головок у примерно 10 % нанотрубок. Кроме того, у многих многослойных нанотрубок часть слоев вблизи головки оказалась поврежденной. Предназначенный для наблюдений образец, содержащий нанотрубки, заполнялся в вакууме каплями расплавленного свинца, которые получали в результате облучения поверхности металлического свинца электронным пучком. При этом на внешней поверхности нанотрубок наблюдались капельки свинца диаметром от 1 до 15 нм. Нанотрубки в течение 30 мин отжигались в воздушной среде при температуре  $400^\circ\text{C}$ , превышающей температуру плавления свинца.

Наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа показали, что после отжига часть нанотрубок оказалась заполненной твердым материалом. Аналогичный эффект заполнения нанотрубок наблюдался при облучении образца пучком быстрых электронов. При достаточно высокой интенсивности пучка материал, находящийся вблизи открытого конца нанотрубки, плавится и проникает в ее внутреннюю полость. Наличие свинца внутри трубок установлено методами дифракции рентгеновского излучения и электронной спектроскопии. Диаметр самого тонкого свинцового проводочка, полученного таким образом, составил 1,5 нм.

Результаты последующих детальных исследований характера капиллярного заполнения УНТ жидкими материалами различной природы указывают на связь между величиной поверхностного натяжения материала и возможностью его капиллярного втягивания внутрь УНТ. Некоторые из этих результатов суммированы в табл. 1 [16, 17], где установленная экспериментально возможность капиллярного втягивания различных жидких материалов внутрь УНТ соотносится с величиной поверхностного натяжения этих материалов. Как видно, капиллярные свойства нанотрубок проявляются только в отношении материалов, обладающих достаточно низким (менее  $200 \text{ мН м}^{-1}$ ) значением поверхностного натяжения. Этот вывод согласуется с качественным анализом явления, проведенным в [16, 17].

**Таблица 1.** Смачивающие свойства нанотрубок (температура вещества близка к температуре плавления, стехиометрия оксидов свинца и висмута не определена) [16, 17]

Вещество	Поверхностное натяжение, $\text{мН м}^{-1}$	Капиллярность
$\text{HNO}_3$	43	Да
S	61	Да
Cs	67	Да
Rb	77	Да
$\text{V}_2\text{O}_3$	80	Да
Se	97	Да
Оксиды свинца	$\text{PbO} \sim 132$	Да
Оксиды висмута	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \sim 200$	Да
Te	190	Нет
Pb	470	Нет
Hg	490	Нет
Ga	710	Нет

Анализируя проблему капиллярного заполнения нанотрубок жидкими веществами, следует заметить, что для объектов нанометровых размеров, вообще говоря, неприменимы такие макроскопические характеристики, как поверхностное натяжение, смачивание и др. Более последовательный подход к этой проблеме должен использовать представления, основанные на потенциале взаимодействия индивидуальной молекулы с поверхностью. Однако следует обратить внимание на тот факт, что углеродные нанотрубки являются уникальным объектом, на примере которого можно опытным путем установить, начиная с каких размеров макроскопическое описание поверхностных явлений становится адекватным. То экспериментально установленное обстоятельство, согласно которому значение коэффициента поверхностного натяжения жидкости одно-

значно характеризует возможность капиллярного заполнения нанотрубки указанной жидкостью, может служить убедительным свидетельством по крайней мере качественной пригодности макроскопических представлений для описания рассматриваемого круга явлений.

Анализируя эксперименты, посвященные исследованию капиллярных явлений в нанотрубках, следует обратить внимание на роль кислорода, присутствие которого может существенно изменить их результаты. Так, попытки заполнения нанотрубок висмутом и свинцом, выполненные в вакууме, привели к отрицательному результату, в то время как в аналогичных экспериментах, проведенных в присутствии атмосферного воздуха, наблюдался капиллярный эффект. Данный результат вполне объясним с точки зрения изложенных выше представлений о корреляции между капиллярными явлениями и величиной поверхностного натяжения соответствующего расплава. Поверхностное натяжение расплавленных оксидов свинца и висмута значительно выше, чем чистых расплавленных металлов, поэтому наличие кислорода, приводящего к образованию оксидов, способствует протеканию капиллярных явлений.

Как было впервые отмечено в работе [70], для заполнения УНТ жидкими материалами с коэффициентом поверхностного натяжения выше значения  $\sigma_0 \sim 200 \text{ мН м}^{-1}$  необходимо приложить внешнее давление, величина которого зависит от величины превышения поверхностного натяжения материала указанного значения  $\sigma_0$ . При этом на заполнение УНТ несмачивающим материалом затрачивается работа, пропорциональная величине внутренней поверхности УНТ. Тем самым оказывается, что материал, содержащий УНТ, может использоваться в качестве аккумулятора механической энергии, удельная плотность которой  $W$  пропорциональна величине внутренней удельной поверхности УНТ  $S_i$ , умноженной на превышение коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$  над значением  $\sigma_0 \sim 200 \text{ мН м}^{-1}$ :

$$W = (\sigma - \sigma_0) S_i. \quad (8)$$

Используя результаты выполненных выше оценок внутренней удельной поверхности однослойных нанотрубок  $S_i \sim 1000 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , а также данные о коэффициентах поверхностного натяжения металлов, приведенные в табл. 1, приходим к заключению, что материал, содержащий УНТ, может использоваться в качестве аккумулятора механической энергии с удельной плотностью энергии  $W$  на уровне нескольких сотен Дж  $\text{г}^{-1}$ . Это в десятки раз ниже, чем соответствующая характеристика таких традиционных источников химической энергии, как пороха и углеводородные топлива, однако сопоставимо с величиной удельного энергозапаса в электрохимических конденсаторах. Поскольку рассматриваемый способ накопления механической энергии наряду с практическим удобством использования обладает высокой степенью обратимости, это ставит накопители механической энергии на основе УНТ в один ряд с электрохимическими аккумуляторами и топливными элементами.

Еще один способ введения материалов во внутреннюю полость нанотрубки основан на использовании растворителей, имеющих низкое поверхностное натяжение и, следовательно, способных проникать в нанотрубки за счет явления капиллярности [71, 72]. При этом в качестве растворителя авторы эффективно использо-

вали концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой относительно невелико (около  $43 \text{ мН м}^{-1}$ ). Сажу, содержащую нанотрубки, получали в результате электродугового распыления графита. Это приводило к образованию примерно 15 г катодного осадка в час, который наряду с углеродными наночастицами содержал до 25 % УНТ; 2 г такого осадка вводили в азотную кислоту с концентрацией 68 % и выдерживали при  $T = 240^\circ\text{C}$  в течение 4,5 ч. Полученный после сушки нерастворимый порошок подвергали ультразвуковой обработке и вновь просушивали в вакууме. Как следует из наблюдений, выполненных с помощью туннельного электронного микроскопа, в результате описанных процедур около 89 % нанотрубок оказались раскрытыми. Более длительная кислотная обработка приводила к раскрытию практически всех нанотрубок.

Для заполнения нанотрубок металлом, растворенным в азотной кислоте, приготавливалась суспензия из 0,4 г закрытых нанотрубок и 20 г раствора азотной кислоты, содержащего 1 г гидрированного нитрата никеля. Суспензия выдерживалась в течение 4,5 ч при  $T = 140^\circ\text{C}$ . Образец, полученный в результате фильтрации и просушивания суспензии, в течение 5 ч отжигался в потоке He при  $T = 450^\circ\text{C}$ . Как показывают измерения, это приводило к раскрытию примерно 80 % нанотрубок, 60–70 % которых содержали кристаллики окиси никеля NiO длиной до 30 нм и диаметром 3–6 нм. Как правило, кристаллики находились достаточно далеко от раскрытых концов нанотрубок. Такой же материал наблюдался на внешней поверхности нанотрубок и наночастиц.

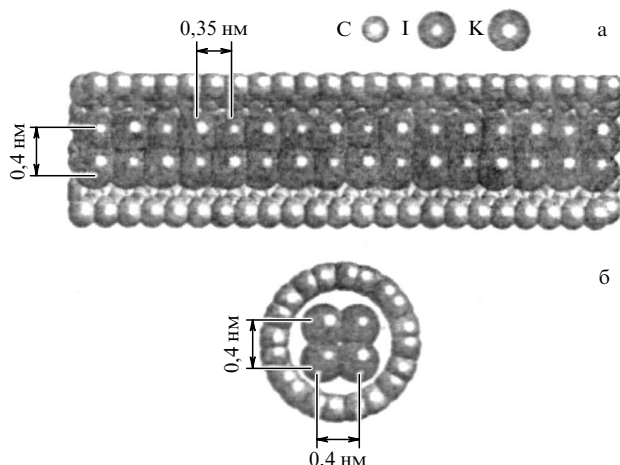
Наряду с окисью никеля, описанный выше метод использовался для заполнения УНТ окислами железа и кобальта. Последующая обработка образцов, содержащих оксиды Ni, Co и Fe, водородом в течение 4 ч при  $T = 400^\circ\text{C}$  привела к практически полному восстановлению металлов из оксидов. Тем самым продемонстрирована возможность заполнения УНТ металлами, температура плавления которых того же порядка или выше температуры разрушения нанотрубок. Кроме того, обработка закрытых нанотрубок раствором уранилнитрата в азотной кислоте позволила получить нанотрубки, заполненные урансодержащим веществом, на 70 % состоящим из оксида урана. В результате обработки нанотрубок, заполненных оксидами урана, водным раствором азотной кислоты большинство урансодержащих кристаллов растворилось в кислоте и покинуло нанотрубки. Таким образом, показана возможность обратимого заполнения нанотрубок тугоплавкими металлами. Как видно, азотная кислота играет двойную роль в описанных процедурах заполнения нанотрубок. С одной стороны, воздействие кислоты на нанотрубку способствует ее раскрытию, а с другой стороны, азотная кислота, хорошо растворяющая металлы и имеющая относительно низкое значение коэффициента поверхностного натяжения, легко проникает внутрь нанотрубок и способна внести туда растворенные вещества.

Интерес к проблеме заполнения УНТ металлами и другими веществами связан с возможностью направленного воздействия на электронные характеристики нанотрубки в результате допирования. Так, у атома металла, внедренного во внутреннюю полость нанотрубки, проявляется тенденция к переходу некоторой части валентного электрона на внешнюю поверхность нанотрубки, где имеются незаполненные электронные состояния. В

результате возникает дополнительный механизм проводимости, связанный с движением электрона по этим состояниям. Имеются сообщения [73], что заполнение нанотрубок калием или  $\text{Br}_2$  приводило к увеличению проводимости образца при комнатной температуре в 20–30 раз. Кроме того, в результате допирования нанотрубок изменяется зонная структура электронных состояний, а также положение уровня Ферми. Тем самым заполнение УНТ различными веществами является эффективным средством управления их электронными характеристиками.

Преимущество использования капиллярных явлений для заполнения нанотрубок металлами связано с возможностью образования во внутренней полости нанотрубки протяженного, однородного по длине металлического проводочка нанометрового диаметра. Такие проводочки могут рассматриваться в качестве прообраза будущих элементов наноэлектронных схем. Для примера можно привести работу [74], в которой однослойные нанотрубки, полученные электродуговым методом с использованием катализатора, заполнялись с помощью капиллярного эффекта расплавленной смесью солей  $\text{KCl}-\text{UCl}_4$  либо  $\text{AgCl}-\text{AgBr}$ . Образцы, содержащие нанотрубки, измельчались вместе со смесью солей и запаивались в условиях вакуума в кварцевую ампулу. Затем ампула медленно, со скоростью  $3 \text{ см мин}^{-1}$  вводилась в печь длиной 30 см, максимальная температура которой на 100 К превышала температуру плавления смеси. После этого ампула в течение 3 ч охлаждалась до комнатной температуры. Образцы заполненных таким образом нанотрубок изучались с помощью туннельного электронного микроскопа, а также рентгеновского спектрометра. Наблюдения указывают на достаточно высокую степень заполнения однослойных УНТ с индексами хиральности (10, 10) расплавом  $\text{KCl}-\text{UCl}_4$  в мольном отношении 3:1. Степень заполнения нанотрубок расплавом  $\text{AgCl}-\text{AgBr}$  варьировалась между 20 % и 50 %. С увеличением радиуса нанотрубок наблюдается тенденция к распаду солей  $\text{AgCl}-\text{AgBr}$  под воздействием электронного пучка микроскопа. В результате этого в трубках большого диаметра преобладает чистое серебро. Так, трубка диаметром 3,8 нм с индексами хиральности примерно (28, 28) оказалась заполненной 17-ю слоями серебра со средним расстоянием между атомами  $0,204 \pm 0,005 \text{ нм}$ , которое совпадает с соответствующим значением для монокристалла  $\text{Ag}(200)$ . Тем самым продемонстрирована возможность заполнения нанотрубок кристаллическими структурами металла, параметры которых практически не отличаются от характеристик монокристаллических структур.

Дальнейшее развитие работ, направленных на формирование и исследование кристаллических структур металлов внутри нанотрубок, привело к заметному расширению списка элементов, составляющих основу нанопроволочек. Так, в [75], где представлен детальный обзор проблемы внедрения кристаллических структур во внутреннюю полость нанотрубки, описан, в частности, монокристалл  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , инкапсулированный внутри однослойной нанотрубки диаметром 1,5 нм. Указывается на экспериментально наблюдаемую взаимосвязь между структурой подобных кристаллов и хиральностью нанотрубок. В работе [76] описан правильный кристалл KI с размерами  $2 \times 2$ , выращенный внутри однослойной нанотрубки диаметром 1,4 нм. Изображение структуры

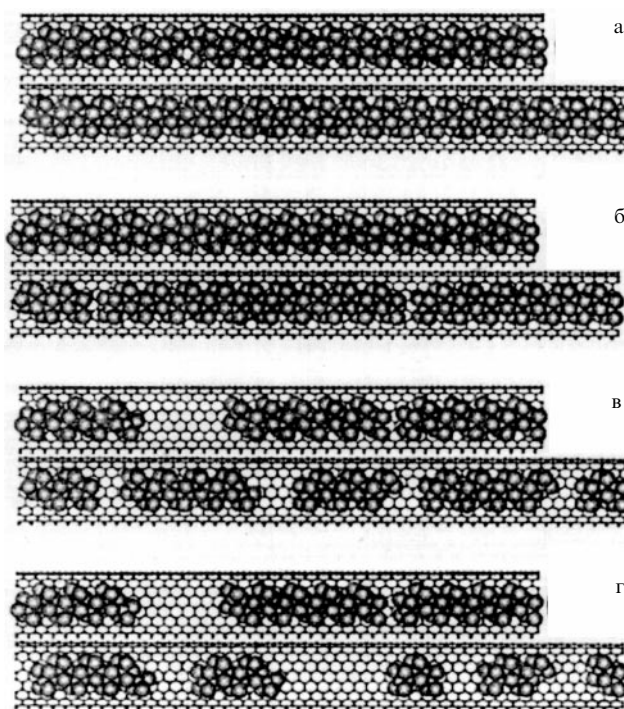


**Рис. 6.** Полученное с помощью электронного микроскопа высокого разрешения изображение кристаллической структуры KI, находящейся внутри однослойной УНТ диаметром 1,4 нм [76]: (а) продольный вид; (б) вид с торца.

этого кристалла под электронным микроскопом приведено на рис. 6. Наблюдается некоторое увеличение (с 0,35 до 0,4 нм) постоянной решетки нанокристалла KI по сравнению с макрокристаллом в направлении, перпендикулярном оси трубки. К аналогичному заключению пришли также авторы работы [77], которым удалось вырастить кристалл KI размером  $3 \times 3$  в полости однослойной УНТ диаметром 1,6 нм. Как следует из наблюдений, выполненных с помощью электронного микроскопа, в этом случае также наблюдаются небольшие искажения кристаллической структуры (ион  $K^+$  смещен на 0,13 нм в направлении расширения решетки, а ион  $I^-$  — на 0,22 нм в направлении сжатия).

В нанотрубках, заполненных кристаллическим материалом, возможно осуществление химических превращений, приводящих к изменению состава заполняющего вещества. Так, в результате облучения однослойных УНТ, заполненных кристаллом  $ZnCl_4$ , электронным пучком с энергией 300 кэВ происходит отрыв молекулы  $Cl_2$  и частичное восстановление Zn, после чего наблюдается кластеризация оставшейся структуры  $ZnCl_x$  ( $x < 4$ ) с последующим пространственным разделением кластеров [78]. Идеализированные изображения структур, наблюдаемых в различные моменты времени с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, показаны на рис. 7. Результатом проведения описанной процедуры является образование нанокристаллов Zn, которые обладают свойствами квантовых точек и могут рассматриваться как сверхминиатюрные элементы наноэлектронных устройств.

Повышенная сорбционная способность УНТ по отношению к смачивающим жидкостям позволяет рассматривать эти структуры как наногубки, впитывающие жидкость, в которую они погружены. Данный эффект детально исследовался в работе [79], где в качестве образцов использовались связанные в жгуты однослойные нанотрубки, полученные методом лазерной абляции графита. Образец, содержащий около 36 мкг УНТ, наносился из суспензии диметилформамида на золотую подложку площадью 1,3 см, покрытую графитовым слоем толщиной 3–5 нм с последующим испарением



**Рис. 7.** Полученные с помощью электронного микроскопа идеализированные изображения структур, образующихся в различные моменты времени при облучении пучком быстрых электронов однослойной УНТ, заполненной кристаллом  $ZnCl_4$  [78]: (а) необлученная УНТ; (б) небольшая доза облучения вызывает частичное разрушение кристаллической структуры и выделение газообразного  $Cl_2$ ; (в) дальнейшее облучение вызывает образование малых кластеров  $ZnCl_x$  ( $x < 4$ ); (г) дальнейшее облучение приводит к окончательному разделению кластеров и образованию квантовых точек, состоящих из нанокристаллов Zn.

суспензии. Перед проведением экспериментов по сорбции молекул нанотрубки прогревались в вакууме до 1073 К, что способствовало удалению с их поверхности функциональных групп и раскрытию их внутренней полости. Эксперименты по заполнению образца  $CCl_4$  проводились при  $T = 97$  К и потоке  $CCl_4$  на поверхность подложки  $8,7 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . После завершения процедуры заполнения УНТ образец нагревался со скоростью  $2 \text{ К с}^{-1}$ , с тем чтобы молекулы  $CCl_4$ , испытав десорбцию, попали на масс-спектрометр. Измерения показывают, что в случае, если подложка не содержит УНТ, эффективная десорбция  $CCl_4$  происходит при  $T = 175$  К. Наличие нанотрубок на поверхности подложки приводит к заметному подавлению явления десорбции при указанной температуре и к повышению характерной температуры десорбции до величины около 260 К. Отсюда следует, что характерная энергия сорбции молекул  $CCl_4$  на поверхности нанотрубок заметно превышает соответствующее значение для поверхности подложки. Обработка измеренных температурных зависимостей скорости десорбции позволила установить картину поведения молекул  $CCl_4$  на поверхности подложки, на которой находятся УНТ. При относительно невысоких температурах, когда характерное время десорбции молекулы  $CCl_4$  с поверхности превышает время, в течение которого молекула достигает поверхности подложки, молекула испытывает случайное блуждание по поверхности подложки до тех пор, пока не достигнет поверхности

нанотрубки. Поскольку характерное время десорбции молекулы с поверхности нанотрубки значительно превышает соответствующее значение для поверхности подложки, нанотрубка служит эффективным устройством для сбора молекул  $\text{CCl}_4$  с поверхности, работающим наподобие губки. УНТ характеризуются аномально высокой удельной поверхностью, поэтому подобное устройство может найти применение в качестве приспособления для сбора токсичных молекул или молекул веществ, имеющих большую ценность.

### 3.2. Заполнение УНТ парами металла

Наряду с подходами, основанными на явлении капиллярного втягивания, для заполнения УНТ металлами используются также и другие методы. Так, в работе [80], направленной на установление влияния заполнения однослойных нанотрубок калием на их электронные свойства, образец, содержащий нанотрубки, выдерживался в парах калия. Однослойные УНТ со средним диаметром 1 нм были получены в результате термокаталитического разложения СО. Исследовались три типа образцов: исходные образцы нанотрубок, объединенных в жгуты, нанотрубки с закрытыми концами и с концами, открытыми в результате термообработки в воздушной среде при 693 К. Для введения К в нанотрубки образцы выдерживались вместе с небольшим количеством К в течение 25 ч в отпаянной ячейке. Это приводило к заполнению калием пространства между трубками в обоих образцах и заполнению внутренней полости трубок с открытыми концами. Полученные таким образом интеркалированные К образцы нанотрубок, а также исходные образцы исследовались методами фотоэмиссионной спектроскопии. Перед проведением указанных измерений допированные К образцы в течение 1 мин обрабатывались в воде, а затем в течение 30 мин подвергались вакуумной термообработке при 873 К. Это способствовало удалению К из пространства между нанотрубками, а также с поверхности образцов. Измерения показывают, что допированные К нанотрубки с открытыми концами характеризуются повышенной плотностью состояний вблизи уровня Ферми, что указывает на металлический характер проводимости образцов. В отличие от этого, допированные нанотрубки с закрытыми концами характеризуются весьма малой плотностью состояний вблизи уровня Ферми, которая практически совпадает с соответствующей зависимостью для исходных, неинтеркалированных нанотрубок. Анализ результатов спектральных измерений указывает на степень заполнения открытых однослойных УНТ атомами калия  $K/C \sim 0,14$ . Обнаружено, что заполнение нанотрубок атомами К приводит к смещению спектра фотоэлектронов примерно на 1,4 эВ, что можно интерпретировать как соответствующее снижение работы выхода электронов с 4,7 до 3,3 эВ. Последний результат имеет большое практическое значение, поскольку это открывает возможность повышения эмиссионных характеристик однослойных УНТ в результате их допирования атомами щелочных металлов.

Важным источником информации об изменениях в структуре УНТ, вызванных заполнением ее внутренней полости парами металла, служит спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Этот подход использовался, в частности, в работе [81] для исследования однослойных нанотрубок с минимально возможным диаметром

0,4 нм, заполненных парами лития. Эти нанотрубки были синтезированы внутри пор, образованных в цеолитовой структуре  $\text{AlPO}_4$ . Заполнение образцов парами лития осуществлялось в герметичной камере в течение 5 ч при  $T = 500$  К. В качестве источника излучения при измерении спектров КР использовался гелий-неоновый лазер, луч которого фокусировался в пятно диаметром 2 мкм. Спектр КР образцов, не подвергнутых обработке литием, содержал линии радиальной дышащей моды частотой 510 и 550  $\text{см}^{-1}$ . Эти линии приписаны нанотрубкам с индексами хиральности (5, 0) и (4, 2) соответственно, имеющим диаметр около 0,4 нм. По мере заполнения нанотрубок литием интенсивность радиальных дышащих мод снижается, а частоты линий возрастают, что связано с увеличением степени жесткости нанотрубок по отношению к радиальным колебаниям.

Наряду с капиллярным втягиванием и насыщением нагретыми парами, для заполнения нанотрубок металлами используются электрохимические методы, основанные на пропускании электрического тока через электродит, в котором имеются растворенные атомы металла. В этом случае в качестве анода используется металлический электрод, а катодом служит образец, содержащий УНТ. При обратимом характере заполнения образца металлом можно говорить о новом типе электрохимического аккумуляторного элемента, способного накапливать и отдавать электрическую энергию. Примером реализации такого подхода может служить работа [82], в которой использовались многослойные нанотрубки, полученные в результате термокаталитического разложения ацетилена при температуре 600 °С в присутствии Со катализатора (содержание 2,5 мас. %) и цеолитовой подложки с примесью NaY. Полученные нанотрубки с диаметром в диапазоне от 15 до 25 нм имели запутанную извилистую структуру и достигали в длину 10 мкм. Чистота образцов оценивается на уровне 90 %. Электрохимическое допирование образцов литием производилось в ячейке Li-электродит-УНТ, помещенной в перчаточный бокс. В качестве катода использовались нанотрубки с добавлением 5 % политетрафторэтилена, который служил связующим материалом, и 5 % технического углерода, а в качестве анода — литиевая фольга. В качестве электролита использовался 1М раствор  $\text{LiPF}_6$  в карбонатной смеси. Процедура зарядки-разрядки элементов осуществлялась при токе 10  $\text{мА г}^{-1}$  углерода. Напряжение холостого хода элементов перед экспериментом составляло 2,7 В. Удельная обратимая емкость образцов составляет около 300  $\text{Ач кг}^{-1}$ , что близко к соответствующему значению для графита. В результате зарядки-разрядки величина этого параметра плавно снижается, достигая после 20 циклов значения 260  $\text{Ач кг}^{-1}$ . Наблюдения, выполненные с помощью туннельного электронного микроскопа, и спектроскопические измерения методом комбинационного рассеяния света показывают, что литий накапливается на внешней поверхности УНТ, а не в пространстве между внутренними слоями. Как видно, возможность дальнейшего увеличения емкости батареи связана с заполнением литием также внутренней полости УНТ.

Степень заполнения внутренней полости УНТ металлами существенно зависит от длины нанотрубки. Это связано с чрезвычайно низким значением коэффициента диффузии атомов металла внутри нанотрубки, в силу которого заполнение внутренней полости УНТ произ-

ходит крайне медленно. Тем самым степень заполнения нанотрубки растет по мере уменьшения ее длины. Так, в работе [83] показано, что в результате примерно десятикратного уменьшения средней длины однослойных УНТ их удельная емкость по отношению к поглощению Li возросла с  $\text{LiC}_6$  до  $\text{LiC}_3$ . Объединенные в жгуты однослойные УНТ были синтезированы методом лазерного испарения с использованием изотопически обогащенного графита с содержанием изотопа  $^{13}\text{C}$  около 10 %. Образцы очищались до 90 % в проточном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  с последующей фильтрацией. Жгуты длиной свыше 10 мкм и диаметром 30–50 нм содержали преимущественно нанотрубки диаметром около 1,4 нм. С целью уменьшения длины нанотрубок очищенные жгуты в течение 10–24 ч подвергались ультразвуковой обработке в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1), после чего в течение часа отжигались в вакууме при 500 °С. Как следует из наблюдений с помощью просвечивающего электронного микроскопа, в результате ультразвуковой обработки средняя длина жгутов уменьшалась с 10 до 4 мкм (10 ч обработки) и до 0,5 мкм (24 ч). Электрохимическое заполнение образцов однослойных УНТ литием производилось в двухэлектродной ячейке из нержавеющей стали, в которой в качестве электродов использовались образцы, содержащие однослойные нанотрубки. Количество интеркалированного лития определялось в результате интегрирования тока по времени. Исследовались три типа образцов: необработанный (А), обработанный в течение 10 ч (В) и 24 ч (С). Удельное содержание Li в образце А в результате обратимой интеркаляции достигло значения  $\text{LiC}_6$ , что соответствует результатам ранних публикаций.

Еще один эффективный подход к проблеме заполнения УНТ атомами металлов основан на облучении образца, содержащего нанотрубки, ионным пучком. Этот подход впервые реализован авторами работы [84], которые использовали в качестве мишени однослойные нанотрубки, полученные электродуговым методом с применением либо Fe/Ni, либо Se катализатора. Тканеподобный образец, содержащий очищенные стандартным методом однослойные нанотрубки, диспергировался в результате ультразвуковой обработки в этаноле, после чего капли суспензии наносились на подложку из нержавеющей стали и просушивались. Полученные образцы подвергались облучению в течение 1 ч ионами цезия с энергией до 100 эВ, источником которых служил газоразрядный плазменный промежуток, помещенный во внешнее магнитное поле. Плотность ионов в пучке, попадающем на подложку, оценивается величиной  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Наблюдения, выполненные с помощью сканирующего туннельного электронного микроскопа, указывают на наличие нанотрубок, частично заполненных атомами цезия. При этом ясно различима граница между заполненной и незаполненной областями трубки. Наличие такой границы подразумевает, что заполнение нанотрубки атомами цезия происходит не через дефекты в ее цилиндрической поверхности, а через ее раскрытую головку. Отметим, что, поскольку наличие атомов цезия во внутренней полости нанотрубки существенно изменяет ее электронные характеристики, нанотрубка, частично заполненная цезием, может рассматриваться как сверхминиатюрный p–n переход, пригодный для использования в качестве элемента нанoeлектронных информационных устройств.

### 3.3. Синтез заполненных нанотрубок

Наиболее естественный способ получения нанотрубок, заполненных металлами и их соединениями, основан на технологии каталитического синтеза, в которой металлы используются в качестве катализатора. При этом нанотрубки заполняются металлами и их соединениями уже в процессе синтеза, что позволяет обойти указанные выше ограничения, связанные с величиной поверхностного натяжения металла. В результате такого подхода обычно получают многослойные нанотрубки, частично или полностью заполненные кристалликами металлов, их оксидов или карбидов. Список элементов, которые удалось ввести таким образом внутрь нанотрубок, включает такие металлы, как Rh, Pd, Pt, Mn, Co, Fe, Ni, Sc, La, V, Ce, Gd, Zr, Y, Ti и др., а также соединения этих элементов. При этом следует отметить значительное разнообразие кристаллических форм и химических состояний инкапсулированных металлов. Так, в одной из первых работ на эту тему [85], где в качестве катализаторов при синтезе нанотрубок использовались металлы группы железа (Fe, Co, Ni), внутри нанотрубок были обнаружены не только частицы металлов, (bcc-Fe, fcc-Co, fcc-Ni), но и карбиды  $\text{X}_3\text{C}$  (X — атом металла).

Особого внимания заслуживает работа [86], в которой были синтезированы углеродные нанотрубки, заполненные сверхпроводящим материалом TaC. Успешный результат этого эксперимента открывает перспективу использования УНТ в области сверхпроводимости. Для получения кристаллов TaC, инкапсулированных во внутреннюю полость нанотрубок, порошок Ta чистотой 99,9 % смешивался с графитовой пудрой в массовом отношении  $\sim 6 : 10$  и впрессовывался в графитовый стержень длиной 8 мм, внутренним диаметром 3 мм и внешним диаметром 6 мм, играющий роль анода. В качестве катода использовался неподвижный графитовый диск диаметром 17 мм. Дуга зажигалась в атмосфере He при давлении 100–300 торр, напряжении 30 В, токе 30 А и межэлектродном расстоянии 2–3 мм. Температура торцевой поверхности катода оценивалась в 1500 °С. После осуществления разряда на поверхности катода образовывался углеродный осадок с примесью частиц TaC, расположенных как на поверхности, так и в глубине материала осадка. Для выделения нанотрубок, заполненных частицами TaC, образцы депозита (100 мг) помещали в 70 %-ный раствор серной кислоты и выдерживали в течение двух недель при температуре 80 °С. В результате такой обработки частицы, не защищенные графитовой оболочкой, полностью растворялись в кислоте. Оставшиеся частицы многократно промывались дистиллированной водой, просушивались и диспергировались в этаноле с помощью ультразвука. После этого для проведения наблюдений с помощью электронного микроскопа одну-две капли суспензии наносили с помощью пипетки на медную сетку, покрытую графитом. Как показывают наблюдения, в катодном осадке содержится большое количество нанотрубок, заполненных кристаллами TaC, и небольшое количество таких кристаллов, инкапсулированных в продолговатые или компактные многогранники. В материале, извлеченном с поверхности частично выработанного анода, наоборот, содержится большое количество частичек, заключенных в многослойную многогранную графитовую оболочку, и небольшое число — в короткие многослойные нанотрубки.

Извлеченные с поверхности катода многослойные нанотрубки, заполненные частицами TaC, характеризуются расстоянием между слоями 0,3481 нм, что на 3,9 % превышает соответствующее значение для чистого графита. Размер интеркалированных частиц изменяется в диапазоне от 2 до 20 нм с максимумом распределения около 6 нм. Структура нанокристаллов TaC, инкапсулированных в нанотрубки, исследовалась методами рентгеновской дифрактометрии. Согласно измерениям, она практически не отличается от обычной кристаллической структуры TaC, которая подобна структуре поваренной соли NaCl и имеет постоянную решетки  $a_0 = 0,4455$  нм. Как следует из результатов измерений магнитной восприимчивости, переход кристалла в сверхпроводящее состояние происходит при  $T = 10$  К. Отличительная особенность кристалла TaC связана с его аномально высокой температурой плавления ( $3985^\circ\text{C}$ ), которая максимальна для всех карбидов и заметно превышает температуру плавления пиролитического графита ( $2500\text{--}3500^\circ\text{C}$ ). Это позволяет считать, что углеродная нанотрубка, заключающая в себе частичку карбида таллия, образуется после кристаллизации карбида.

Еще один интересный метод получения нанотрубок, заполненных металлом, продемонстрирован в работе [87], где в качестве металлсодержащего агента использовался газообразный пентакарбонил железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Дуга с графитовыми электродами зажигалась в смеси He (50 мбар) и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (50–200 мбар) при напряжении на электродах 20 В и токе 100 А. При высоких температурах пентакарбонил железа распадается с выделением Fe. Концентрация железа в плазме варьировалась путем изменения температуры резервуара с жидким  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , определяющей парциальное давление этого газа. Сажа, образующаяся в результате горения разряда и осажденная на стенках камеры, диспергировалась в спирте и затем помещалась на медную сетку для проведения электронномикроскопических наблюдений. Как показал химический анализ этой сажи, весовое содержание железа в ней варьировалось в пределах 1,8–12 %. В состав сажи входили наночастицы железа, заключенные в графитовую оболочку, а также значительное количество многослойных углеродных нанотрубок, часть которых была заполнена железом. Диаметр трубок изменялся в диапазоне 20–65 нм, а длина достигала 2,5 мкм. Трубки имели далеко не прямолинейную форму и были лишь частично, а не по всей длине заполнены железом. Однако расстояние между слоями всегда было близко к 0,34 нм. Заключенный в нанотрубку металл имел либо монокристаллическую, либо поликристаллическую структуру. В некоторых случаях в качестве включений присутствовали частицы FeC и  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит).

Наиболее детальное исследование особенностей заполнения углеродных нанотрубок различными металлами представлено в работе [88], автор которой на одной установке выполнил эксперименты по инкапсулированию внутрь нанотрубок 17 различных металлов. В экспериментальной установке, подробно описанной в ранней работе авторов [89], в качестве анода и катода использовались графитовые стержни диаметром 9 мм и длиной 42 и 72 мм соответственно. Отверстие в аноде диаметром 6 мм и глубиной 38 мм заполнялось смесью графита и металлического порошка. Дуга горела в течение 30–60 мин при межэлектродном расстоянии в несколько миллиметров, токе 100–110 А, напряжении

**Таблица 2.** Результаты экспериментов по заполнению нанотрубок металлами [88, 89]

Элемент	Размер зерна металла, мкм	Температура кипения, К	Заполнение нанотрубок	Незаполненные оболочки	Длина заполненной части трубки, нм	Число дырок
Ti	10	3562	–	–	–	0
Cr	5	2945	+	+	3000	7
Fe	1	3135	+	+	200	5
Co	2	3201	+	+	200	3
Ni	10	3187	–	+	1000	2
Cu	40	2836	–	–	–	0
Zn	10	1180	–	–	–	0
Mo	10	4912	–	–	–	–
Pd	1	3237	–	–	1000	2
Sn	20	2876	+	+	3000	0
Ta	40	5731	+	+	200	0
W	5	5828	+	+	200	0
Gd	400	3539	+	+	1200	7
Dy	400	2835	–	–	600	5
Yb	400	1467	–	–	200	1
Sm	–	–	+	+	10	9

20–30 В и давлении He 450 торр. Результаты экспериментов приведены в табл. 2. Различаются два типа заполнения нанотрубок металлами. Первый тип наблюдается в случае Cr, Ni, Dy, Yb и Gd. В этом случае имеет место однородное по длине нанотрубки заполнение металлом, который образует проволоку постоянного диаметра, ориентированную строго по направлению оси трубки. Это настоящие металлические провода, окруженные графитовой оболочкой и имеющие длину от 100 нм до более 1 мкм. Второй тип заполнения наблюдается в случае Pd, Fe, Co и Ni. В этом случае имеет место неполное заполнение нанотрубки металлом, который присутствует в виде инкапсулированных частиц, расположенных в различных местах по длине нанотрубки и вблизи ее вершины. Диаметр нанотрубок, неоднородно по длине заполненных металлом, также непостоянен, хотя графитовые слои остаются ориентированными вдоль оси трубки. Во всех случаях, кроме Co и Cu, когда нанотрубки заполнены чистым металлом, образующим гранцентрированную кристаллическую структуру, металл входит в состав карбида. Так, идентифицированы карбиды  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит),  $\text{Ni}_3\text{C}$  и  $\text{TiC}$ .

Как видно из экспериментальных данных, представленных в табл. 2, образование металлических нанопроволочек внутри углеродных нанотрубок не зависит от температуры кипения металла. Отсюда следует, что на первой стадии синтеза нанотрубок температура дуги в области испарения превышает температуру кипения металла и графита. Наблюдаемая корреляция между фактом существования нанопроволочек и наличием у атома металла незаполненных электронных оболочек указывает на то, что в процессе заполнения нанотрубок ионы металла находятся в своем наиболее стабильном окислительном состоянии. Как видно из табл. 2, чем больше число электронных вакансий в незаполненных оболочках, тем больше длина и выше качество нанопроволочек. Так, наилучшими металлами для получения провололок являются Cr и Gd, имеющие максимальное число вакансий в незаполненных оболочках и образующие наиболее длинные проволоки.



Как следует из результатов выполненных экспериментов, заполнение УНТ металлами в процессе их роста, как правило, имеет характер каталитической реакции. На это указывают, в частности, детальные исследования кристаллической структуры и химического состава нанопроволочек, заключенных в графитовую оболочку, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа и спектрометра потерь энергии электронов в [90]. В этой работе заполнение УНТ металлами осуществлялось в результате использования электродугового метода синтеза нанотрубок с применением графитового анода с добавлением металлического порошка. Электроды представляли собой изготовленные из графита чистой 99,4 % цилиндры диаметром 9 мм. В аноде высверливалось отверстие диаметром 6 мм, которое заполнялось смесью графитового и металлического порошков. Дуга постоянного тока горела в течение 30–60 мин при токе 100–110 А, напряжении 20–30 В и давлении He 0,6 атм. Сажа, образованная на катоде и содержащая заполненные нанотрубки, а также наночастицы, заключенные в графитовую оболочку, измельчались и подвергались ультразвуковой обработке в этаноле. Капля суспензии наносилась на графитовую сетку с целью проведения электронномикроскопических наблюдений. В зависимости от заполнения анодного отверстия наблюдаются УНТ, заполненные такими металлами, как Cr, Ni, Dy, Yb, Ge, Se. Длина нанотрубок варьировалась от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон. Как правило, степень заполнения УНТ металлами близка к единице; исключения составляют случаи Co и Fe, которые лишь частично заполняют нанотрубку. Наблюдается как монокристаллическая, так и поликристаллическая структура металлов, заполняющих УНТ. Химическое содержание заполненных УНТ определялось на основании спектров потерь энергии электронов. Наряду с материалом, содержащимся в отверстии анода, внутри УНТ обнаружено заметное количество серы, которая наряду с железом (0,3 мас. %) входит в состав примеси к графиту (порядка 0,25 мас. %). Так, содержание серы в УНТ, заполненных хромом, близко к содержанию хрома. В отличие от случая заполнения хромом, в случаях Ni и Co содержание серы непостоянно по длине нанотрубки. В случае заполнения анода серой наблюдаются нанотрубки, заполненные сульфидами железа. Отсюда делается вывод о решающей роли присутствия металла и серы в механизме роста УНТ. С целью детального исследования этой роли были выполнены эксперименты с электродами из чистого графита (чистота 99,997 %), последовательно заполняемыми чистыми веществами Cr (чистота 99,95 %), Ni (99,9 %), Co (99,9985 %), Dy (99,9 %) и S. При этом никакого заполнения нанотрубок не наблюдалось. При заполнении анода Ni и Co получались однослойные нанотрубки, в соответствии с экспериментами других авторов. В случае Cr, Dy и S наблюдалось лишь небольшое количество многослойных УНТ. При заполнении анода из чистого графита смесью Cr и S с атомным содержанием S/C = 0,04 %, Cr/C = 8 %, S/Cr = 0,5 % наблюдалось значительное количество многослойных УНТ, заполненных хромом либо его сульфидами и карбидами. Согласно предположению авторов, присутствие серы увеличивает каталитическую активность металла в отношении графитизации углерода и способствует тому, чтобы запол-

няющий трубку материал, оставаясь в жидком состоянии, проникал внутрь в процессе ее роста.

В силу аномально высокой проводимости меди большой практический интерес представляет проблема получения медных нанопроволочек, заключенных в графитовую оболочку нанотрубки. Такие нанопроволочки могут послужить в дальнейшем основой для создания схем, составленных из элементов наноэлектроники. Один из путей решения данной задачи продемонстрирован в недавней работе [91], в которой для получения заполненных медью нанотрубок использовался метод химического осаждения в парах в присутствии СВЧ-разряда (MPCVD, microwave plasma-assisted CVD). Согласно этому методу в качестве источника меди использовались два медных электрода длиной 13,5 см и диаметром 2,5 мм, соединенных вольфрамовой нитью. Каждый из электродов помещен внутрь керамической трубки длиной 10 см, которая может перемещаться вдоль электрода. Электроды располагались в 5 мм над кремниевой подложкой, которая в процессе роста нанотрубок нагревалась до 700 °С. Через реакционную камеру прокачивалась смесь H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в соотношении 1 : 1 при полном давлении 18 торр. Мощность, вводимая в СВЧ-разряд, составляла 800 Вт, температура нити поддерживалась на уровне 1150 °С, время проведения реакции 30 мин. В результате осуществления СВЧ-разряда с обнаженных участков медных электродов происходило распыление кластеров меди, что приводило к росту заполненных медью УНТ диаметром от 40 до 80 нм. Количество таких нанотрубок определяется в значительной мере длиной обнаженных медных электродов, расположенных над подложкой. Оптимальное значение этого параметра составляет 5 мм. Наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показывают, что длина медных проволочек, помещенных внутрь УНТ, достигает нескольких десятков микрон, в то время как степень заполнения УНТ в оптимальных условиях превышает 10 %. Большинство нанотрубок заполнено не до конца, причем структура внешних графитовых слоев далека от совершенства. Наблюдается разветвленная структура нанотрубок, напоминающая дендриты. Аналогичные эксперименты выполнены в работах [92, 93], где с помощью метода MPCVD были получены нанопроволочки платины и сплава Pt–Si, заключенные в оболочку многослойной нанотрубки.

При заполнении нанотрубки металлом происходит взаимное влияние структур матрицы (углеродной нанотрубки) и заполняющего ее металлического вещества. При этом могут наблюдаться необычные структуры, которые можно реализовать только в комбинации нанотрубка–заполняющий металл. Примером такой ситуации может служить работа [94], посвященная получению и исследованию нанотрубок, заполненных металлическим хромом. Для получения УНТ применялся метод полевой анодной активации, который состоит в выращивании УНТ в среде газообразных углеводородов на поверхности анода, являющегося источником полевой ионной эмиссии. В данной работе в качестве газовой среды использовалась смесь паров нафталина C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> с карбонилем хрома Cr(CO)<sub>6</sub>. Анодом служила заземленная вольфрамовая нить толщиной 10 мкм, отстоящая от дискового электрода на расстоянии 5 мм. Температура анода, определяемая величиной анодного тока, контро-

лировалась с помощью оптического пирометра. Оптимальный с точки зрения скорости роста хромовых нитей диапазон температур составляет 1100–1200 °С. С целью повышения коэффициента усиления электрического поля в окрестности анода его поверхность подвергалась огрублению посредством осаждения графитового порошка. Полное давление газов в камере составляло 0,06 торр при отношении концентраций нафталина к карбонилу хрома 3 : 1. Разряд в камере, осуществляемый при напряжении на электродах 4–6 кВ, вызывал рост нитей на поверхности анода. Как показывают наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа, образующиеся на аноде нитевидные кристаллы имеют диаметр около 10 нм и длину до 0,5 мкм. Эти кристаллы, содержащие хром с небольшой примесью карбида хрома, облачены в графитовую оболочку, представляющую собой УНТ, составленную примерно из семи слоев. При этом лишь нижняя часть нанотрубки заполнена металлической нитью. Видно, что многослойная структура в незаполненной области нанотрубки менее совершенна, чем в заполненной. Рентгенодифракционные исследования указывают на необычную кристаллическую структуру нанокристаллов хрома, которая до сих пор не была описана. По-видимому, возникновение такой структуры обусловлено влиянием близкорасположенной графитовой поверхности на характер роста кристалла. Кроме того, наблюдается обратное каталитическое влияние хрома на характер роста УНТ.

### 3.4. Нанотрубки, заполненные фуллеренами (стручки)

#### 3.4.1. Стручок — одномерный кристалл (фуллерит).

Характерное значение диаметра однослойной нанотрубки составляет 1–1,5 нм. Этого оказывается достаточно для заполнения нанотрубки не только атомами или молекулами различных веществ, но и более сложными высокомолекулярными структурами. В частности, один из наиболее интересных объектов, образующихся в результате заполнения УНТ конденсированным веществом, носит название "стручок" (reapod) и получается в результате заполнения нанотрубки молекулами фуллера. Диаметр молекулы фуллера  $C_{60}$  составляет около 0,7 нм. Кроме того, равновесное расстояние между графитовыми слоями составляет около 0,34 нм. Отсюда следует, что заполнение однослойной нанотрубки молекулами фуллера  $C_{60}$  возможно при условии, если ее диаметр больше или порядка 1,38 нм. Следует заметить, что именно такой диаметр имеют нанотрубки со структурой типа *armchair*, имеющие индексы хиральности (10, 10) (см. раздел 2.1.1). Нанотрубки указанной (или близкой) структуры получают в значительном количестве при использовании плазменных методов синтеза [8, 24]. По аналогии с эндоздральными фуллеренами (молекула фуллера  $C_n$ , содержащая  $k$  инкапсулированных атомов), которые обозначаются символом  $M_k@C_n$ , стручки иногда обозначают символом  $C_n@SWNT$  (SWNT — single walled carbon nanotube).

Впервые процедура получения и идентификации углеродных стручков описана в работе [19]. Образец сажи, полученный в результате лазерного распыления поверхности графита и содержащий наряду с однослойными нанотрубками также молекулы фуллера  $C_{60}$ , подвергался термообработке в течение 14 ч при  $T = 1100$  °С. 1–2 мг этого образца добавлялись к 4 мл смеси (3 : 1)

90 %-ной серной и 70 %-ной азотной кислоты, после чего полученная суспензия выдерживалась в течение 10 мин при  $T = 90$  °С. После многократной промывки и высушивания полученный твердый материал наблюдался в электронном дифракционном микроскопе. Для получения оптических спектров пропускания материал помещался в толуол. Измерения показывают, что исследуемый материал содержит однослойные нанотрубки диаметром около 1,4 нм, частично заполненные цепочками молекул  $C_{60}$ . Расстояние между центрами молекул составляет около 1 нм, что совпадает с соответствующим значением в кристалле фуллерита. Степень заполнения нанотрубок молекулами фуллера достигает 5,4 %.

Цитированная в разделе 1 работа [19] получила дальнейшее развитие в последующих публикациях различных авторов (см., например, [95–111]). Так, в работе [96] образцы однослойных нанотрубок были синтезированы методом лазерной абляции с использованием Ni/Co катализатора и последующей очисткой в течение 12 ч в потоке 2,6 М водного раствора  $HNO_3$  и экстракцией с помощью толуола. В эксперименте использовались образцы двух типов. При получении образцов типа А полученная суспензия фильтровалась с помощью политетрафторэтилена, что приводило к образованию бумагоподобного материала, который подвергался вакуумному отжигу в течение 15 ч при температуре 225 °С. Затем каждый из образцов массой в несколько миллиграмм после тщательного взвешивания с точностью до 0,006 мг помещался в ампулу, содержащую  $C_{60}$  в количестве, достаточном для полного заполнения всех нанотрубок, содержащихся в образце. Заполнение образцов фуллеренами производилось в течение 64,5 ч при температурах 350, 450 или 550 °С, затем ампула разбивалась и ее содержимое в течение часа выдерживалось в вакууме ( $5 \times 10^{-5}$  торр) при температуре 800 °С с целью удаления остатков  $C_{60}$ , после чего вновь производилось взвешивание.

Образцы типа В получались в результате очистки бумагоподобного материала в течение 2 ч с помощью 15 %-ного водного раствора  $H_2O_2$  при 125 °С и затем в течение 20 мин в  $HCl$  с последующей нейтрализацией кислоты и фильтрацией. Заполнение образцов фуллеренами производилось в течение 64,5 ч при температурах 350, 450, 550, 650 и 750 °С. В случае плотного одномерного заполнения однослойных УНТ с хиральностью (10, 10) молекулами  $C_{60}$  при расстоянии между молекулами 1 нм отношение масс  $C_{60}$ /однослойная УНТ составляет  $(m_f/m_t)_{\max} = 3/8$ . Поэтому в качестве меры степени заполнения однослойных УНТ в эксперименте был выбран параметр  $\eta = 8(m_f/m_t)_{\exp}/3$ , где  $(m_f/m_t)_{\exp}$  — измеренное значение относительной прибавки массы образца.

Результаты измерений указывают на практически линейную зависимость степени заполнения образцов однослойных УНТ группы В от температуры, которая достигает примерно 90 % при температуре заполнения 750 °С. Степень заполнения образцов группы А достигает максимума (около 25 %) при температуре обработки 450 °С; величина максимума несколько ниже соответствующего значения (30 %) для образца типа В при той же температуре. Измерения степени заполнения образцов на основании изменения их массы коррелируют с результатами наблюдений в просвечивающем электронном

микроскопе, которые ясно указывают на присутствие  $C_{60}$  внутри однослойной УНТ. Из этих наблюдений следует, что минимальное расстояние между центрами молекул  $C_{60}$  составляет 0,998 нм, что соответствует известному значению постоянной решетки для кристалла  $C_{60}$  (1,004 нм). Кроме того, видно, что образцы типа В содержат заметно меньше примесей, чем образцы типа А, что можно объяснить высокой химической активностью радикалов ОН, образующихся при разложении  $H_2O_2$ . Следует отметить, что детальные измерения степени заполнения стручков молекулами фуллерена  $C_{60}$  были выполнены также авторами работы [106], которые использовали методы комбинационного рассеяния света и спектроскопии потерь энергии электрона. Результаты измерений двумя методами хорошо согласуются между собой и указывают, что степень заполнения стручков в отдельных образцах превышает 70 %.

Важной отличительной особенностью стручков является повышенная химическая стабильность молекул фуллеренов, заключенных в графитовую оболочку УНТ. Тем самым стенка нанотрубки играет роль защитной оболочки, препятствующей разрушению инкапсулированного вещества под влиянием внешнего химического воздействия. Указанная особенность была продемонстрирована на примере исследования стабильности стручков по отношению к кислороду [98]. Образцы однослойных УНТ, полученные методом лазерной абляции, очищались в течение 8 ч с помощью 70 %-ного раствора  $HNO_3$  при 400 К. Промытый в воде и высушенный образец с целью открытия нанотрубок подвергался воздействию кислорода (250 торр) при 700 К в течение 20 мин. Затем образец запаивался вместе с твердым  $C_{60}$  и в течение 24 ч выдерживался при температуре 670 К, что приводило к образованию стручков. Как показывают электронномикроскопические наблюдения, выход стручков достигал 70 %. Полученные образцы параллельно с образцами однослойных УНТ, не содержащих  $C_{60}$ , подвергались термогравиметрической процедуре в атмосфере аргона с примесью 1 % кислорода при скорости повышения температуры 5 К  $мин^{-1}$  в диапазоне от комнатной до 1270 К. Результаты выполненного исследования показывают, что разложение как чистых однослойных УНТ, так и стручков наблюдается в диапазоне температур 900 – 1200 К. Однако максимальная скорость разложения чистых УНТ наблюдается при 1110 К, в то время как для стручков этому соответствует температура 1070 К. Максимальная скорость разложения  $C_{60}$  наблюдается при 960 К. Детальные электронномикроскопические наблюдения показывают, что в результате воздействия кислорода при 1070 К происходит частичное разрушение стенок однослойных УНТ, в то время как находящиеся внутри этих структур молекулы  $C_{60}$  остаются практически неизменными. Тем самым оказывается, что молекулы  $C_{60}$ , находящиеся внутри однослойных нанотрубок, менее подвержены воздействию кислорода при повышенных температурах, чем чистый образец  $C_{60}$ . Таким образом, графитовую поверхность нанотрубки можно рассматривать как оболочку, защищающую ее содержимое от внешнего химического воздействия.

Однослойные нанотрубки могут быть заполнены не только молекулами фуллерена  $C_{60}$ , но также молекулами  $C_{70}$ , которые имеют не сферическую, а продолговатую структуру, напоминающую мяч для игры в регби [3].

Наличие у молекулы  $C_{70}$  двух отличающихся размеров, продольного и поперечного, наводит на мысль о возможности реализации двух различных структур стручков, отличающихся друг от друга характером ориентационного упорядочения молекул  $C_{70}$  внутри стручков. Данная мысль нашла свое подтверждение в опубликованной недавно работе [100], авторы которой исследовали заполненные  $C_{70}$  стручки методом дифракции рентгеновских лучей. Объединенные в жгуты однослойные УНТ диаметром 1,37 нм были получены методом лазерной абляции графита с использованием Ni/Cr катализатора. В результате заполнения нанотрубок молекулами  $C_{70}$  с использованием стандартного метода было обнаружено два типа стручков, отличающихся друг от друга средним расстоянием между центрами молекул ( $1,0 \pm 0,01$  и  $1,1 \pm 0,01$  нм). Эти два типа стручков соответствуют "поперечному" и "продольному" выстраиванию молекул  $C_{70}$  в стручках. Обработка результатов измерений показывает, что отношение числа УНТ с продольным выстраиванием к соответствующему значению для поперечного выстраивания составляет 7:3. Предполагается, что продольное выстраивание присуще нанотрубкам большего диаметра, чем в случае поперечного выстраивания. Измерения показывают также, что коэффициент термического расширения постоянной решетки одномерного кристалла, составленного из молекул  $C_{70}$  внутри нанотрубки, в случае продольного выстраивания молекул в диапазоне температур между 300 и 1000 К оказывается равным  $11 \times 10^{-5} K^{-1}$ , что заметно превышает величину этого параметра для расстояния между слоями в графите ( $2,6 \times 10^{-5} K^{-1}$ ), между молекулами в твердом  $C_{60}$  ( $5,4 \times 10^{-5} K^{-1}$ ), и для расстояния между однослойными нанотрубками в жгуте ( $4,2 \times 10^{-5} K^{-1}$ ). Это указывает на разупорядочение продольно ориентированных молекул  $C_{70}$  в стручках под действием нагрева. Выполненная на основании экспериментальных данных оценка энергии фазового перехода разупорядочения дает значение 39 мэВ.

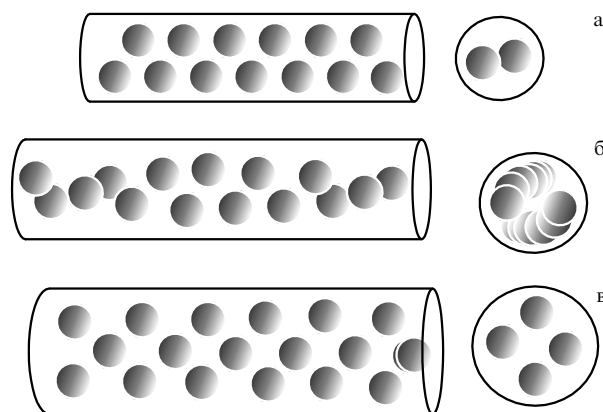
Особенности взаимного расположения графитовых поверхностей, составляющих структуру стручков, практически не отличаются от других ранее изученных структур. Так, расстояние между графитовой поверхностью однослойной нанотрубки и поверхностью заключенной в стручок молекулы фуллерена несущественно отличается от значения 0,335 нм, характеризующего расстояние между соседними плоскостями кристаллического графита, а также расстояние между поверхностями соседних молекул фуллерена в кристаллическом фуллере. Об этом говорят не только данные измерений, выполненных с помощью рентгеновских дифрактометров либо электронных микроскопов, но также и результаты вычислений. В этой связи заслуживает внимания работа [104], в которой при использовании известных потенциалов взаимодействия атомов углерода вычислена энергия взаимодействия молекул фуллеренов, имеющих сферическую либо эллипсоидальную структуру, с внутренними стенками УНТ. Кроме того, вычислена энергия взаимодействия однослойной УНТ с помещенной внутрь нее нанотрубкой меньшего диаметра. Расчет основан на суммировании ван-дер-ваальсовых энергий взаимодействия атомов C–C. Показано, что во всех случаях (внутренняя УНТ, сферический фуллерен и эллипсоидальный фуллерен) оптимальное расстояние между стенками внедренной молекулы и

внешней УНТ близко к соответствующему значению для графита (0,335 нм), причем различия не превышают 0,005 нм. Минимальное равновесное расстояние между поверхностями соответствует сферической молекуле фуллерена, что представляется объяснимым с точки зрения атом-атомных взаимодействий.

Молекулы фуллерена, находящиеся внутри углеродной нанотрубки, образуют одномерную периодическую структуру, которую можно рассматривать как одномерный кристаллический фуллерен (фуллерит). Расстояние между центрами молекул в такой структуре составляет около 0,97 нм, что примерно на 3 % меньше соответствующего расстояния в трехмерном кристалле фуллерита [104]. Причиной такого сжатия одномерного кристалла по сравнению с трехмерным является взаимодействие молекул фуллерена  $C_{60}$  с внутренней стенкой нанотрубки, которое, по-видимому, вызывает некоторое нарушение сферической симметрии молекулы.

Интересные особенности характера заполнения нанотрубки молекулами фуллерена были обнаружены авторами работы [111], которые использовали для этой цели не однослойные, а двухслойные нанотрубки. Это стало возможным в результате развития метода химического осаждения в парах, что открыло путь для получения двухслойных нанотрубок в макроскопических количествах. Расстояние между внешним и внутренним слоями в такой структуре всегда постоянно (0,335 нм), независимо от ее внешнего диаметра. Тем самым появляется возможность наблюдать за формированием структуры фуллерита в двухслойных нанотрубках различного диаметра. Образец нанотрубок с внутренним диаметром между 1,0 и 2,6 нм в течение 2 ч выдерживался в 5М растворе азотной кислоты с целью раскрытия концов, затем промывался дистиллированной водой и просушивался в течение 40 мин при 700 К и в течение 48 ч в условиях вакуума при температуре 500–800 К заполнялся фуллеренами  $C_{60}$ . В зависимости от температуры заполнения выход эндодеральных структур варьировался от 20 до 50 %. Кроме того, результаты наблюдений, выполненных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, указывают на существенную зависимость степени заполнения нанотрубок и степени упорядоченности фуллереновых структур в эндодеральных системах от температуры заполнения. Так, при температурах заполнения порядка 500 К наблюдаются частично заполненные нанотрубки с весьма невысокой степенью упорядочения. Практически 100 %-ное заполнение наблюдается при температуре около 800 К. В этом случае отмечается максимально высокая степень упорядоченности фуллеритовых кристаллов.

Как показывают наблюдения, характер заполнения нанотрубки молекулами фуллеренов определяется ее внутренним диаметром. Многообразие эндодеральных структур, образующихся при заполнении двухслойной УНТ, показано на рис. 8. При диаметре менее 1,5 нм молекулы  $C_{60}$  образуют практически однородную линейную цепочку. В отличие от однослойных нанотрубок, заполнение которых фуллеренами  $C_{60}$  оказывается возможным только в случае, если диаметр нанотрубки превышает 1,25 нм, пороговый диаметр для заполнения двухслойных нанотрубок составляет всего около 1,1 нм. Это можно объяснить влиянием внешнего слоя двухслойной нанотрубки, наличие которого приводит к увеличению ван-дер-ваальсова притяжения молекулы



**Рис. 8.** Характер заполнения двухслойных УНТ различного диаметра молекулами фуллерена  $C_{60}$ . Изображения получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа [111]: (а) упорядочение типа "зигзаг"; (б) винтовая структура; (в) двухмолекулярная структура.

фуллерена к внутренней стенке нанотрубки. В случае нанотрубок с внутренним диаметром выше 1,45 нм наблюдается упаковка молекул  $C_{60}$  типа "зигзаг" (рис. 8а). Положения центров молекул фуллерена находятся в одной плоскости и образуют пилообразную кривую. Дальнейший рост внутреннего диаметра нанотрубки сопровождается усложнением внутренней структуры фуллеритового кристалла. При этом положение центров молекул не только смещено относительно оси нанотрубки, но они образуют внутри нанотрубки спиральную структуру, шаг которой зависит от внутреннего диаметра нанотрубки (рис. 8б). Наконец, нанотрубки с внутренним диаметром около 2,6 нм способны вмещать в поперечной плоскости до четырех молекул фуллерена (рис. 8в).

**3.4.2. Трансформация стручка в двухслойную нанотрубку.** Заполнение однослойных нанотрубок молекулами фуллеренов, приводящее к образованию стручков, происходит при повышенной температуре (обычно порядка 500 °С). Отсюда можно предположить, что в результате нагрева стручка до подобной или несколько более высокой температуры должно наблюдаться выделение молекул фуллерена. Однако в действительности нагрев стручка в условиях вакуума примерно до 800 °С и выше приводит к объединению заполняющих его молекул фуллерена  $C_{60}$  и в конечном счете к превращению одномерной цепочки этих молекул в однослойную нанотрубку меньшего диаметра [108–110]. Таким образом, однослойная нанотрубка, интеркалированная фуллеренами, превращается в двухслойную. Это следует из результатов прямых электронномикроскопических наблюдений, а также из измерений спектров комбинационного рассеяния образцов. Интересно отметить, что расстояние между слоями в такой двухслойной нанотрубке составляет  $0,36 \pm 0,03$  нм, что близко к значению 0,335 нм, типичному для многослойных графитовых структур, причем указанная величина не зависит от соотношения между диаметрами исходной нанотрубки и молекулы фуллерена. Отсюда следует, что в процессе превращения одномерной цепочки фуллеренов в нанотрубку структура последней перестраивается таким

образом, чтобы обеспечить оптимальное расстояние между слоями в образующейся двухслойной нанотрубке.

Динамика трансформации стручка в двухслойную нанотрубку детально исследована в работе [110] с использованием электронной спектроскопии высокого разрешения. На полученных авторами микрофотографиях ясно видно, что на первой стадии трансформации происходит объединение молекул фуллерена в короткие нанотрубки, состоящие из двух-трех молекул. Эти нанотрубки имеют узкие перетяжки, соединяющие соседние молекулы фуллерена. Дальнейшее увеличение температуры или длительности выдержки образца приводит к сглаживанию указанных перетяжек, т.е. к образованию коротких нанотрубок, по форме напоминающих арахисовый орех. Далее наблюдается объединение таких коротких нанотрубок в более протяженные структуры. Чем выше температура, тем быстрее проходит процесс трансформации.

Наряду с электронной микроскопией, эффективным средством изучения динамики трансформации стручков в двухслойные нанотрубки является рентгеновская дифрактометрия [109]. Исходные образцы, содержащие объединенные в жгуты однослойные нанотрубки, были синтезированы методом лазерной абляции при температуре печи около 1500 К с использованием в качестве катализатора Ni или Co. Процесс трансформации стручков происходил в результате вакуумного прогрева образцов в течение 10 ч при температуре 1523 К. Анализ рентгенограмм образцов показывает, что средняя степень заполнения стручков составляет примерно 80 %, причем распределение дефектов, т.е. участков, не заполненных молекулами фуллеренов, по длине нанотрубки носит случайный характер. В результате трансформации стручков степень заполнения внутренней нанотрубки снижается до 60–65 %. Это находит свое объяснение при учете того факта, что расстояние между стенками внешней и внутренней нанотрубок поддерживается на уровне 0,36 нм. Важной отличительной особенностью явления трансформации стручков в двухслойные нанотрубки является то, что трансформация не приводит к разрушению жгутов, составленных из нанотрубок.

Еще одна интересная особенность двухслойных нанотрубок, образующихся в результате трансформации стручков, проявляется в спектрах комбинационного рассеяния (КР) образцов [106]. В этих измерениях использовались однослойные УНТ со средним диаметром  $1,39 \pm 0,1$  нм, которые заполнялись фуллеренами  $C_{60}$  до степени заполнения, близкой к 100 %. Трансформация стручков в двухслойные нанотрубки проходила в течение 12 ч при температуре до 1300 °С. На спектрах КР образцов двухслойных нанотрубок видны пики, соответствующие радиальным дышащим модам внешней и внутренней нанотрубок. Согласно выражению (3) положения этих пиков однозначно указывают на величину диаметра соответствующей нанотрубки, а ширина пика определяется наличием и количеством дефектов поверхностной структуры нанотрубки. Полученные в [106] спектры КР двухслойных нанотрубок отличаются аномально малой шириной резонансов, связанных с радиальной дышащей модой внутренних нанотрубок. Так, значение ширины резонанса, соответствующего внутренней нанотрубке, примерно на порядок величины меньше соответствующего значения для изолированной нанотрубки того же диаметра. Это свидетельствует о

чрезвычайно низком содержании дефектов во внутренней нанотрубке.

**3.4.3. Стручки, заполненные эндоэдральными металлофуллеренами.** Наряду со стручками, заполненными молекулами фуллеренов, интересным объектом исследования представляются нанотрубки, заполненные *эндоэдральными* молекулами фуллеренов, т.е. молекулами фуллеренов, содержащими в своей внутренней полости один или несколько инкапсулированных атомов. Образующиеся при этом структуры иногда обозначают символом  $M_k@C_n@SWNT$ . (Детальное описание методов получения и исследования эндоэдральных фуллеренов, а также их физико-химических свойств читатель найдет в статье [9]). Так, в работе [102] получены и исследованы стручки, образованные в результате заполнения однослойных УНТ диаметром около 1,4 нм эндоэдральными молекулами фуллерена  $La_2@C_{80}$ . Образец синтезированного электродуговым методом материала, содержащего однослойные нанотрубки, массой порядка микрограмма очищался с помощью кислотной обработки, затем смачивался каплями раствора  $La_2@C_{80}$  в толуоле либо  $CS_2$ . После испарения растворителя образец в течение 7 ч отжигался при температуре 700 К в вакууме  $10^{-7}$  торр, а затем выдерживался в течение 10 ч при 900 К. В результате такой обработки значительное количество нанотрубок заполнялось молекулами  $La_2@C_{80}$ . Заполненные однослойные нанотрубки хорошо видны с помощью просвечивающего электронного микроскопа, причем можно увидеть, что положение атомов La смещено относительно центра молекулы фуллерена. Наблюдения показывают, что из трех известных изомеров молекулы  $C_{80}$  внутри нанотрубок находится изомер, имеющий симметрию  $D_{2h}$ , диаметр 0,8 нм и структуру, наиболее близкую к сферической.

Важной особенностью результатов, полученных в рассматриваемом эксперименте, следует считать изменение внутренней структуры эндоэдральной молекулы при ее внедрении в полость нанотрубки. Так, измеренное равновесное расстояние между атомами La в молекуле  $La_2@C_{80}$ , заключенной внутри нанотрубки (0,47 нм), заметно превышает соответствующее значение для изолированной молекулы  $La_2@C_{80}$ . Такое различие авторы приписывают воздействию нанотрубки, диаметр которой несколько меньше диаметра молекулы  $La_2@C_{80}$  плюс оптимальный зазор ( $2 \times 0,34$  нм). Тем самым молекула металлофуллерена оказывается под воздействием сил сжатия со стороны поверхности нанотрубки, что приводит к изменению электронной структуры молекулы, и, в частности, к изменению равновесного расстояния между атомами La.

Параметры одномерного кристалла, образующегося в результате заполнения однослойной нанотрубки молекулами эндоэдральных фуллеренов, могут заметно отличаться от соответствующих параметров изолированного трехмерного кристалла. Такое отличие находит свое качественное объяснение с учетом реального поведения атома металла, инкапсулированного в полость молекулы фуллерена. Согласно результатам многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [9] валентные электроны, находящиеся на внешней оболочке такого атома, полностью либо частично переходят на внешнюю поверхность молекулы фуллерена. Тем самым находящийся внутри фуллереновой полости

атомный остаток обладает положительным зарядом, взаимодействие которого с заряженной поверхностью фуллерена и с другим остатком (если он есть) приводит к определенной локализации атома внутри фуллерена. Обычно положение атомного остатка сильно смещено относительно центра молекулы фуллерена, а если полость содержит более одного атомного остатка, то они, будучи подвержены силам кулоновского отталкивания, находятся на значительном расстоянии друг от друга.

Смещение положения заряженного атомного остатка относительно центра молекулы эндоэдрального фуллерена определяет наличие у такой молекулы значительного электрического дипольного момента [9]. Это способствует образованию внутри нанотрубки, заполненной молекулами эндоэдрального фуллерена, упорядоченной одномерной кристаллической структуры, в которой элементарные дипольные моменты эндоэдральных молекул ориентированы одинаковым образом. Подобная структура наблюдалась, в частности, в работе [103], посвященной получению и исследованию стручков  $\text{Gd}@C_{82}$ @SWNT. Сажа, содержащая  $\text{Gd}@C_{82}$  и другие металлофуллерены, была синтезирована в дуговом разряде постоянного тока (500 А, 21 В) в потоке He при давлении 55–65 торр с использованием в качестве анода графитовых стержней с размерами  $15 \times 15 \times 300 \text{ мм}^3$  с примесью мелкодисперсного Gd (0,8 ат. %). Молекулы фуллеренов экстрагировались из сажи в течение 60 ч с помощью  $\text{CS}_2$  методом SOXHLET, после чего молекулы  $\text{Gd}@C_{82}$  выделялись из экстракта методом многократного хроматографического разделения. В результате чистота материала достигала 99,9 %, что подтверждено данными масс-спектрометрических измерений. Объединенные в жгуты однослойные УНТ диаметром 1,4–1,5 нм были получены методом лазерной абляции графитового стержня с примесью Fe/Ni катализатора (0,6–0,6 ат. %) с последующей очисткой в течение 8 ч при  $160^\circ\text{C}$  в проточной азотной кислоте и отжигом в сухом воздухе при 700 К в течение 20 мин, необходимым для открытия нанотрубок.

Заполнение нанотрубок молекулами металлофуллеренов производилось в запаянной стеклянной ампуле в течение 24 ч при  $500^\circ\text{C}$ . В результате, как следует из наблюдений в просвечивающем электронном микроскопе, степень заполнения нанотрубок молекулами металлофуллеренов превысила 60 %, а после выдержки в течение 100 ч приблизилась к 100 %. На электронномикроскопических изображениях заполненных нанотрубок видно, что положение атома Ga внутри молекулы  $C_{82}$  смещено относительно центра молекулы. Возможность наблюдения положения атомов Ga внутри молекулы фуллерена указывает на его фиксированное положение в молекуле даже при комнатной температуре. Наблюдения показывают, что среднее расстояние между молекулами  $\text{Gd}@C_{82}$  в нанотрубке составляет  $1,10 \pm 0,03 \text{ нм}$ , что несколько меньше соответствующего значения для трехмерного молекулярного кристалла  $\text{Sc}@C_{82}$  (1,124 нм). Уменьшение межмолекулярного расстояния в одномерном кристалле по сравнению с трехмерным может быть обусловлено переходом части электронного заряда от атома металла с внешней поверхности молекулы фуллерена на внешнюю поверхность УНТ. В работе [103] с помощью четырехзондового метода измерены температурные зависимости электросопротивления  $R$  тонких пленок на основе  $\text{Gd}@C_{82}$ @SWNT,

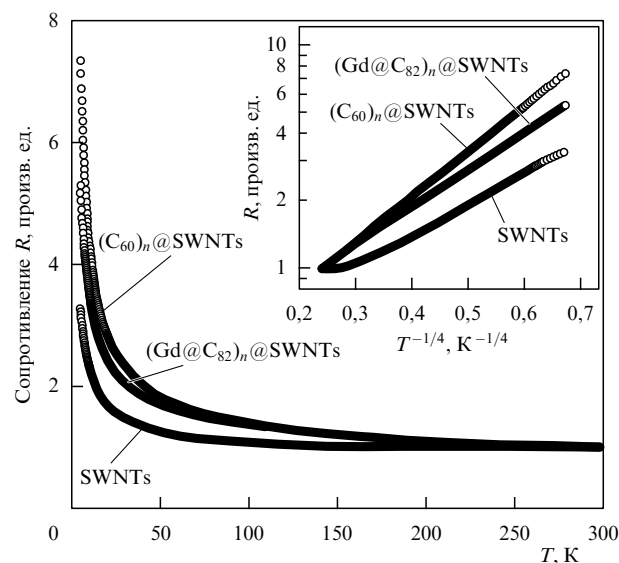


Рис. 9. Относительные температурные зависимости электросопротивления пленок незаполненных однослойных нанотрубок и нанотрубок, заполненных фуллеренами  $C_{60}$  и эндоэдральными фуллеренами  $\text{Gd}@C_{82}$  [103]. На внутреннем рисунке показаны эти же зависимости в полулогарифмическом масштабе как функция  $T^{-1/4}$ .

$C_{60}$ @SWNT и пустых однослойных нанотрубок. Результаты измерений приведены на рис. 9. Линейный характер зависимостей, выраженных в полулогарифмическом масштабе как функция  $T^{-1/4}$ , указывает на прыжковый механизм проводимости, а отличие зависимостей для разных образцов свидетельствует о важной роли в механизме проводимости процесса рассеяния электронов на интеркалированных молекулах фуллеренов.

Ориентация эндоэдральных фуллеренов  $\text{La}@C_{82}$  и  $\text{Gd}@C_{82}$ , заключенных в однослойную нанотрубку, исследовалась также в работе [105] с помощью электронной спектроскопии высокого разрешения. На микрофотографиях изолированных стручков, полученных с атомным разрешением при использовании компьютерной обработки, ясно различимы смещенные относительно центра фуллереновой сферы положения инкапсулированных атомов. При этом наблюдается преимущественно продольная (вдоль оси нанотрубки) ориентация дипольных моментов эндоэдральных молекул.

Стручки, заполненные эндоэдральными фуллеренами, проявляют необычные электронные свойства, что связано с отмеченным выше явлением передачи заряда валентных электронов атома, заключенного в структуру эндоэдральной молекулы, на ее внешнюю поверхность, а также на поверхность нанотрубки. На это, в частности, указывают результаты измерений температурных зависимостей электропроводности стручка  $\text{Dy}@C_{82}$ @SWNT, выполненных в работе [107]. Исходный образец, содержащий однослойные УНТ длиной от 3 до 6 мкм, был синтезирован стандартным электродуговым методом и очищен обычным образом с помощью соляной кислоты при повышенной температуре. Заполнение нанотрубок эндоэдральными молекулами фуллерена  $\text{Dy}@C_{82}$  производилось в течение двух суток в условиях глубокого вакуума при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Полученные образцы подвергались ультразвуковой обработке с целью отделения индивидуальных стручков. Это привело к уменьше-

нию длины нанотрубок до 0,5–2 мкм. Электропроводность индивидуальных стручков измерялась по стандартной двухконтактной схеме при расстоянии между электродами 150 нм. Результаты измерений, выполненных при различных температурах, указывают на весьма сложную электронную структуру стручков, содержащих молекулы эндоэдральных фуллеренов. Это связано с уже отмечавшимся выше явлением передачи валентных электронов от инкапсулированного атома металла на внешнюю поверхность фуллерена и нанотрубки. При некоторой температуре, величина которой определяется диаметром нанотрубки и степенью ее заполнения, в эксперименте наблюдался переход характера проводимости от дырочной к электронной. Поскольку количество передаваемого заряда зависит от температуры, соотношения между диаметрами молекулы фуллерена и нанотрубки, а также от степени заполнения нанотрубки, температура такого перехода изменялась от образца к образцу.

## 4. Заполнение углеродных наноструктур газообразными веществами

### 4.1. Молекулярный водород

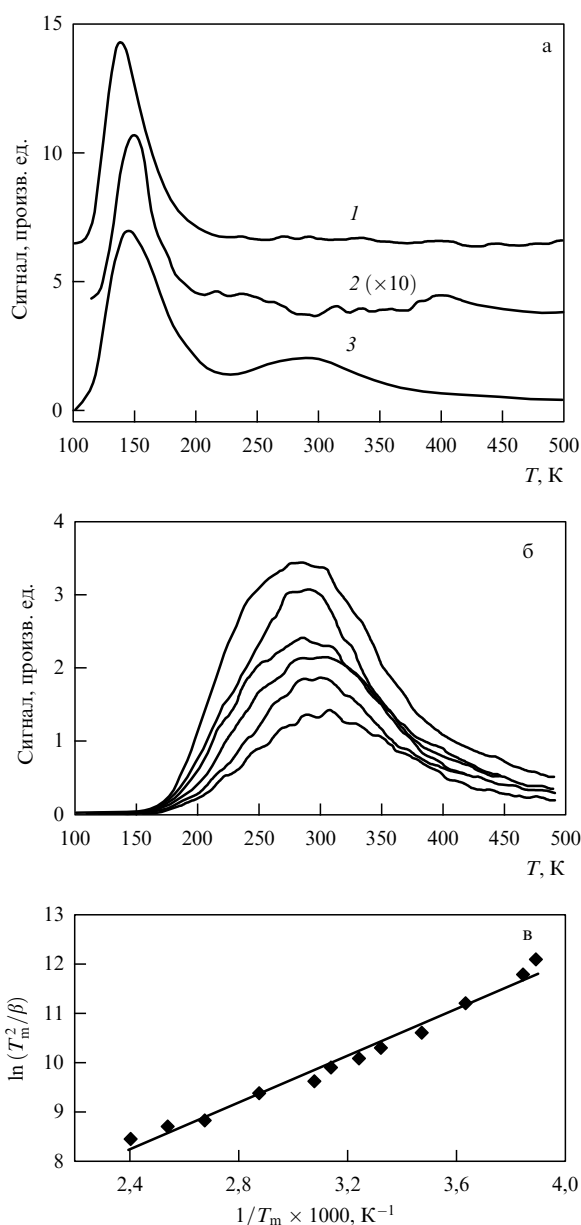
**4.1.1. Проблема хранения молекулярного водорода.** Углеродные нанотрубки, обладающие чрезвычайно высокой пористостью, рассматриваются в качестве перспективного материала для решения проблемы хранения и транспортировки газообразного водорода. Указанная проблема возникает в связи с необходимостью развития экологически чистых видов автомобильного транспорта. Использование газообразного водорода в качестве горючего в автомобильном двигателе позволяет практически полностью избежать загрязнения окружающей среды вредными выбросами, поскольку единственным продуктом окисления водорода являются пары воды. При этом предполагается, что проблема получения водорода из воды или природного газа в необходимых количествах может быть решена, в частности, в результате использования энергии атомных электростанций в периоды пониженной нагрузки. Однако на этом пути возникают проблемы безопасного обратимого хранения и компактной транспортировки газообразного водорода, от эффективного решения которых зависит перспектива создания экологически безопасного автомобильного транспорта.

Возможность использования углеродных наноструктур для хранения водорода и других газов определяется многими обстоятельствами. Во-первых, рассматриваемые материалы имеют чисто поверхностную структуру. Это позволяет рассматривать их как наиболее подходящий объект для заполнения газообразным веществом посредством поверхностной физической сорбции. Тем самым количество поглощенного вещества оказывается пропорциональным не объему, а поверхности данной структуры, и наиболее высокой сорбционной способностью характеризуются системы с максимальной удельной поверхностью. Во-вторых, углеродные наноструктуры обладают, как правило, хорошей электрической проводимостью, что в сочетании с высокой удельной поверхностью позволяет использовать их в основе электрохимических устройств. В этом случае заполнение материала газообразным веществом происходит в результате осуществления поверхностной электрохимиче-

ской реакции. Наконец, отметим, что такие углеродные наноструктуры, как нанотрубки, наносферы и нановолокна обладают внутренними полостями, которые при благоприятных условиях могут быть обратимо заполнены газообразным веществом. В этом случае имеет место не только поверхностная сорбция газа, но также объемное заполнение полости, поэтому степень заполнения материала газообразным веществом может, вообще говоря, значительно превышать то значение, которое достигается в случае поверхностной физической сорбции.

### 4.1.2. Оптимистические результаты первых экспериментов.

Интерес к использованию углеродных наноструктур для хранения водорода особенно обострился в последние годы в результате появления серии экспериментальных публикаций, сообщающих о высокой степени заполнения углеродных наноструктур молекулярным водородом. Так, в широко цитируемой работе Диллона и др. [112] сообщается о заполнении водородом однослойных УНТ диаметром около 1,2 нм, синтезированных электродуговым методом с использованием Со в качестве катализатора. На поверхности нанотрубок, объединенных в жгуты по 7–14 нанотрубок в каждом, наблюдаются частицы аморфного углерода и наночастицы Со диаметром от 5 до 50 нм, заключенные в графитовую оболочку. Содержание Со оценивается величиной 20 мас. %. Заполнение нанотрубок и, для сравнения, активированного угля водородом исследовалось методом программируемой термодесорбционной спектроскопии. Образец заполнялся водородом в течение 10 мин при комнатной температуре и давлении водорода 0,5 бар. После охлаждения до 130 К камера с образцом откачивалась, затем температура снижалась до 90 К. После этого образец нагревался со скоростью  $1 \text{ K c}^{-1}$ , а десорбируемый водород детектировался с помощью масс-спектрометра (термодесорбционная спектроскопия). Результаты термодесорбционного анализа представлены на рис. 10. Наблюдаемый при 150 К пик интенсивности десорбции (кривые 1, 2 на рис. 10а) соответствует сорбции водорода на пористой поверхности частиц аморфного углерода, который присутствует и в неочищенных нанотрубках (1), и в активированном угле (2). После прогрева образца, содержащего нанотрубки, в вакууме до 970 К и заполнения его водородом на кривой десорбции (3) появляется дополнительный пик при 288 К. Этот пик соответствует участкам поверхности образца с повышенной энергией связи, которые приписываются поверхности однослойных нанотрубок. Положение пика  $T_m$  смещается по мере увеличения степени покрытия поверхности (рис. 10б), которая регулируется изменением величины давления водорода и однозначно связана с величиной скорости десорбции  $\beta$ . Линейный характер зависимости  $\ln(T_m^2/\beta)$  от  $1/T_m$  (рис. 10в) указывает на механизм десорбции первого порядка и позволяет определить энергию активации для десорбции  $E_d = 0,2 \text{ эВ}$ . Отмечается, что высокотемпературный пик десорбции (около 300 К) не наблюдается в случае активированного угля, в случае чистого поликристаллического кобальта, а также в случае многослойных УНТ, полученных в дуговом разряде без использования катализаторов. Количество поглощенного водорода составило 0,01 мас. %, однако, поскольку образец содержал небольшое количество однослойных УНТ (0,1–0,2 мас. %), количество поглощенного нанотрубками водорода, оце-



**Рис. 10.** Результаты измерения сорбционной способности однослойных УНТ методом программируемой термодесорбции [112]. (а) 1 — спектр термодесорбции исходного образца однослойных УНТ, выдержанного стандартным образом в атмосфере водорода; 2 — спектр термодесорбции активированного угля (десятикратное увеличение); 3 — спектр термодесорбции исходного образца однослойных УНТ, прогретого перед заполнением водородом в вакууме до  $T = 970$  К; (б) спектры термодесорбции образцов, выдержанных в атмосфере водорода в течение 10 мин при  $T = 273$  К; кривые получены при различных начальных давлениях водорода в диапазоне от 25 до 300 торр, соответствующих степени покрытия от 0,3 до 1; (в) зависимость  $\ln(T_m^2/\beta)$  от  $1/T_m$ , измеренная при различных значениях скорости нагрева образца  $\beta$  ( $T_m$  — температура, соответствующая максимальной скорости десорбции). Прямолинейный характер зависимости указывает на физическую природу сорбции и позволяет определить величину энергии активации для десорбции  $E_d = 19,6$  кДж моль $^{-1}$  (около 0,2 эВ).

ненное в результате пересчета с учетом этого содержания, оценивается как 5–10 мас. %.

Публикация цитированной выше работы [112] вызвала подлинный бум в исследованиях сорбционных свойств УНТ по отношению к молекулярному водороду. Уже первые результаты этих исследований при-

вели к еще более высоким показателям, характеризующим сорбционную способность нанотрубок. Так, можно отметить работу [113], авторы которой с целью повышения сорбционной способности однослойных УНТ по отношению к водороду разработали метод открытия нанотрубок, который состоит в окислении образца, предварительно обезгаженного в вакууме при 970 К. В качестве окислителя использовался водяной пар, нагретый до 375–975 К. Установлено, что открытие УНТ приводит примерно к трехкратному увеличению стандартного пика десорбции в диапазоне температур 250–300 К. Оценка количества поглощенного водорода с учетом реального содержания УНТ в образце (0,05 %) дает значение 10 мас. %.

Столь же оптимистические результаты были получены в работе [114], выполненной при участии лауреата Нобелевской премии по химии Р. Смолли. В отличие от цитированных выше работ [112, 113], авторы [114] использовали образец с относительно высоким содержанием УНТ, поэтому их выводы не носят столь условного характера, связанного с необходимостью пересчета сорбционной способности материала с учетом малого содержания нанотрубок в образце. Материал, содержащий объединенные в жгуты однослойные нанотрубки, был получен методом лазерной абляции. Образец этого материала массой 0,2 г помещался в диметилформамид (0,1 г мл $^{-1}$ ), где с целью разрыхления жгутов и, возможно, раскрытия нанотрубок, подвергался ультразвуковой обработке в течение 10 ч до получения суспензии. После этого материал извлекался методом вакуумной фильтрации с помощью керамического фильтра. Как показывают наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа, однослойные нанотрубки диаметром около 1,3 нм связаны в жгуты диаметром от 6 до 12 нм. После откачки в вакууме при 220 °С в течение 10 ч образец в течение 15 ч подвергался воздействию водорода при  $T = 300$  К и давлении 160 бар, а также при  $T = 80$  К и давлениях 130, 70, 4,5 либо 0,5 бар. Удельная поверхность образца необработанного материала, измеренная с помощью азота, составила  $285 \pm 5$  м $^2$  г $^{-1}$ . Это значительно меньше удельной поверхности индивидуальной нанотрубки (1300 м $^2$  г $^{-1}$ ), что связано с наличием жгутов. В эксперименте сравнивалось относительное содержание водорода в жгутах однослойных нанотрубок с удельной поверхностью 285 м $^2$  г $^{-1}$  и в пористом углероде (sagan), образующемся при пиролизе поливинилиден хлорида и имеющем удельную поверхность 1600 м $^2$  г $^{-1}$ . Зависимости равновесного состава углеродных материалов от давления водорода, измеренные волнометрическим методом при  $T = 80$  К, показаны на рис. 11. Полученные при 80 К и 3,2 бар значения отношения Н/С составили 0,040 и 0,28 соответственно. Отношение этих величин (1:7) близко к отношению удельных поверхностей углеродных материалов (1:5,6). Аналогичное соотношение наблюдается также при других условиях измерений. Обработка температурных зависимостей количества сорбированного водорода в материале sagan дает величину энергии сорбции молекулы водорода к поверхности, равную 38 мэВ (3,7 кДж моль $^{-1}$ ). Как видно из представленных на рис. 11 данных, уровень заполнения необработанных образцов однослойных УНТ, равный 8,25 мас. % (что соответствует отношению Н/С  $\sim 1$ ) достигается в первой попытке при давлении 70 бар и  $T = 80$  К, в то время как



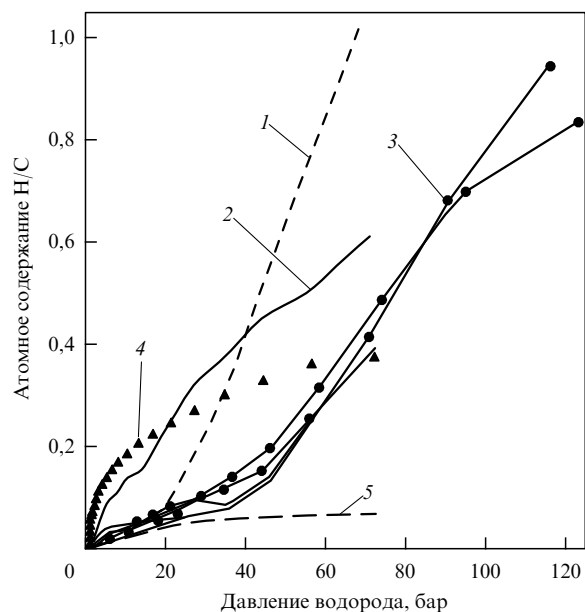


Рис. 11. Зависимости относительного количества поглощенного водорода от давления водорода в камере, измеренные в работе [114] при  $T = 80$  К для необработанного материала, содержащего однослойные УНТ (1); материала, подвергнутого ультразвуковой обработке в диметилформамиде (2); материала (2) после повторных операций заполнения водородом и его извлечения (3); высокопористого углеродного материала sajan с высокой удельной поверхностью (4); материала sajan с поправкой на отношение удельных поверхностей 3/16 (5).

для образцов УНТ, подвергнутых обработке, этот уровень достигается при давлении 110 бар. При последующих экспериментах уровень заполнения снижается примерно вдвое. Обработка полученных данных приводит к значению энергии когезии между нанотрубками, равному 5 мЭВ/С. Это существенно меньше значений, приводимых в работах [115] (энергия когезии оценивается величиной 17 мЭВ/С) и [116] (35 мЭВ/С). Причина подобного несоответствия может заключаться в отсутствии упорядоченности в расположении нанотрубок, в силу чего поверхность контакта много меньше площади нанотрубки.

Еще более высокие показатели сорбционной способности нанотрубок по отношению к молекулярному водороду наблюдались в работе [117], где использовались многослойные нанотрубки, допированные Li и K. Образцы многослойных нанотрубок диаметром от 25 до 35 нм были получены в результате термокаталитического разложения  $\text{CH}_4$ . В результате очистки стандартными методами чистота материала достигала 90 %. Нанотрубки имели коническую структуру. Допирование нанотрубок Li и K производилось с помощью реакции с карбонатами и нитратами лития и калия. Для сравнения таким же методом были приготовлены допированные Li и K образцы мелкодисперсного графита со средним диаметром частиц 50 мкм. Удельная поверхность УНТ и графита составила, согласно измерениям, 130 и  $8,6 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  соответственно. Отношения Li:C и K:C в нанотрубках, измеренные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, составили около 1:15. Плотность образца УНТ, допированного Li, составила  $0,9 \text{ г см}^{-3}$ , а для допированного Li графита эта величина равна  $2 \text{ г см}^{-3}$ . Количество поглощенного водорода

измерялось термогравиметрическим методом с использованием водорода в качестве очищающего газа. Полученные результаты проверялись методом термодесорбции с программируемым ростом температуры.

Образцы, предназначенные для экспериментов по заполнению водородом, выдерживались в течение 1 ч в потоке очищенного водорода при 873 К. Затем образцы, допированные Li, охлаждались до 300 К и вновь нагревались до 873 К со скоростью  $5 \text{ К мин}^{-1}$ . Поглощение водорода начиналось при 773 К и прекращалось при 423 К. Термогравиметрические кривые приведены на рис. 12. Как следует из рис. 12, максимальное содержание водорода (14,5 мас. %) наблюдается при  $T = 673 \text{ К}$  для образца, допированного Li, в условиях роста температуры. В результате выдерживания этого образца в течение 2 ч при  $T = 653 \text{ К}$  и атмосферном давлении водорода содержание водорода возрастало до 20 мас. %. Образцы, допированные K, охлаждались от 873 К до комнатной температуры и выдерживались в течение 2 ч при комнатной температуре в потоке водорода. Затем они вновь нагревались со скоростью  $5 \text{ К мин}^{-1}$  до 773 К, что приводило к плавному увеличению массы. Последующее выдерживание образцов в течение 2 ч при комнатной температуре в потоке водорода приводило к установлению равновесного (насыщенного) содержания

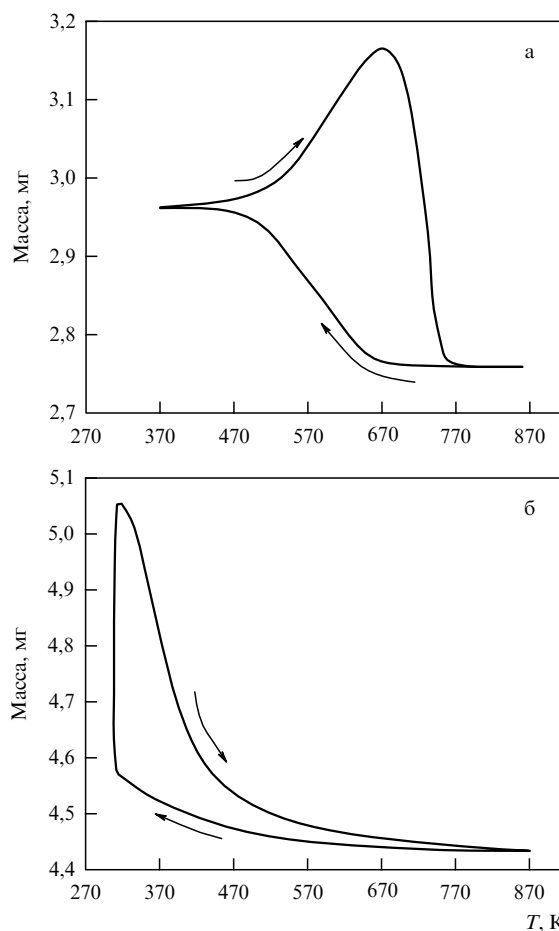


Рис. 12. Термогравиметрические кривые, характеризующие процесс обратимой сорбции водорода образцом, содержащим многослойные нанотрубки, допированные литием (а) и калием (б) [117]. Образец (а) охлаждался до 300 К, после чего вновь нагревался до 873 К; образец (б) в течение 2 ч выдерживался при комнатной температуре, после чего нагревался до 773 К.

водорода (14 мас. %). Увеличение температуры выше комнатной вызывало десорбцию поглощенного водорода, максимальная интенсивность которой наблюдалась в области температур между 300 и 423 К.

Аналогичные результаты получены при заполнении водородом графита, допированного Li и K. Однако уровень заполнения допированного графита составляет 35–70 % от значения, которое достигается в случае использования УНТ. Уровень заполнения недопированных нанотрубок не превышает 0,4 мас. %. Спектральные измерения указывают на появление полосы поглощения вблизи частоты  $1420\text{ см}^{-1}$  в условиях, когда образец насыщен водородом. Эта полоса близка к энергии кванта колебания Li–H. Кроме того, наблюдается слабая особенность в области между  $2600$  и  $3350\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебанию C–H, которая исчезает при нагреве образца, сопровождающемся десорбцией водорода. Приведенные результаты спектральных измерений указывают на механизм диссоциативной гидрогенизации нанотрубок и графита в описанном эксперименте. При этом, поскольку полоса поглощения  $1420\text{ см}^{-1}$ , обусловленная связью Li–H, практически не зависит от температуры, а полоса между  $2600$  и  $3350\text{ см}^{-1}$ , обусловленная C–H связью, существует только при большом количестве сорбированного водорода, можно предположить, что атомы лития служат катализатором для процесса диссоциативной сорбции водорода. Показано, что допированные образцы выдерживают до 20 циклов сорбция–десорбция с потерей сорбционной емкости не более 10 %.

Однако выводы цитированной выше работы [117] были подвергнуты сомнению в последующих публикациях [118], авторы которых указывают на роль степени очистки используемого водорода от паров воды. Так, согласно измерениям [118], результаты [117] воспроизводятся только при использовании влажного водорода, в то время как при использовании сухого водорода уровень поглощения составляет 1,8 % (Li) и 2,5 % (K).

Довольно высокий уровень сорбционной способности наблюдался также в работе [119], авторы которой использовали в качестве образца массив пространственно ориентированных многослойных УНТ диаметром 50–100 нм с поверхностной плотностью  $10^8$ – $10^9\text{ мм}^{-2}$ . Нанотрубки выращивались на подложке из нержавеющей стали толщиной 0,1 мм и площадью  $10 \times 10\text{ мм}^2$  методом плазменного химического осаждения с применением метана в качестве углеродсодержащего вещества. Длина нанотрубок, полученных в результате двадцатиминутного синтеза, достигала 10 мкм. Предварительно взвешенный образец (с точностью до 0,01 мг), содержащий подложку с заполняющими ее поверхность УНТ, помещался в камеру, в которой исследовалось заполнение нанотрубок водородом. После выдерживания образца в среде водорода, давление которого могло варьироваться в диапазоне от 2 до 10 атм, а температура — от комнатной до  $500^\circ\text{C}$ , образец взвешивался повторно с целью установления прибавки в весе. Для контроля выхода водорода из образца при нагреве использовался термогравиметрический анализатор (ТГА), а также квадрупольный масс-спектрометр. В процессе ТГА температура образца повышалась от комнатной до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью  $5^\circ\text{C мин}^{-1}$ . Как показали измерения, количество поглощенного водорода нелинейным образом зависит от давления  $\text{H}_2$  в камере. Так, при давлении 2 атм поглощение водо-

рода не зафиксировано даже после выдержки в течение 24 ч. Выдержка образцов в течение 2 ч при давлении  $\text{H}_2$  10 атм приводит к увеличению массы образцов на 5–7 %. Существенное увеличение сорбционной способности УНТ по отношению к поглощению водорода наблюдалось после обработки образцов в течение 3 мин в 69 %-ной азотной кислоте и их последующей промывки в дистиллированной воде в течение 24 ч. Очевидно, такой эффект связан с удалением частиц катализатора с открытых вершин нанотрубок, что облегчает доступ водорода внутрь нанотрубки. Масса обработанных таким способом образцов нанотрубок возрастает в результате поглощения водорода при комнатной температуре и давлении 10 атм на величину от 8,8 до 13,8 %. Нагрев образцов, заполненных водородом, до температуры  $300^\circ\text{C}$  в условиях вакуума  $10^{-6}$  торр приводит к десорбции поглощенного водорода, скорость которой резко возрастает с температурой. Полное количество водорода, высвобождаемого в результате вакуумного нагрева, не превышает 80 % от массы поглощенного водорода.

Рекордный уровень заполнения графитовой структуры молекулярным водородом наблюдался в работе [120] (см. также [121–123]), где в качестве сорбента использовались углеродные нановолокна со структурой типа "рыбная кость" (herringbone). На рисунке 13 представлена типичная структура нановолокон, в которой расстояние между пластинами составляет 0,337 нм, что характерно для кристаллического графита и несколько превышает газокинетический размер молекулы  $\text{H}_2$  (0,29 нм). Материал, содержащий нановолокна, был получен в результате термокаталитического разложения различных углеводородов при использовании металлических катализаторов различного сорта. В зависимости от условий синтеза, а также сорта используемого катализатора, данная технология позволяет получать волокна с различной ориентацией графитовых плоскостей относительно оси. Продольной, перпендикулярной и угловой ориентациям отвечают трубчатая, пластинчатая и коническая структуры, последняя из которых носит также название "рыбная кость". Эксперименты по заполнению материала массой около 0,2 г водородом проводились в течение 24 ч при комнатной температуре и давлении водорода до 112 атм в стальной камере объемом 22,66 мл, соединенной с водородной камерой высокого давления объемом 75,31 мл. Количество погло-

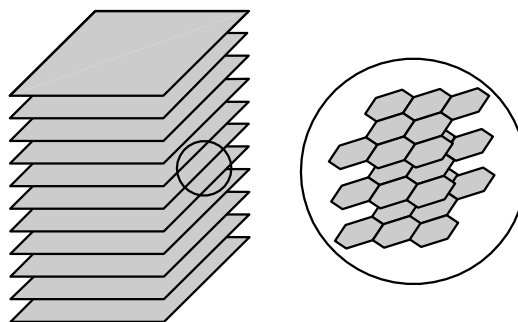


Рис. 13. Схематическое изображение структуры графитовых нановолокон, синтезированных в результате термокаталитического разложения газообразных углеводородов в присутствии металлических катализаторов [120]. Увеличенное изображение отмеченного участка показано справа.

щенного водорода определялось по спаду давления в камере. При уменьшении давления водорода до нормального происходит десорбция водорода из образцов, которая регистрируется по объему вытесняемой воды. Время, требуемое на десорбцию, не превышает 10 мин. Остаток сорбированного водорода удается частично извлечь при повышенной температуре. Для сравнения проводились измерения количества водорода, поглощенного сорбентами другой природы. Результаты экспериментов представлены в табл. 3. В скобках приведены результаты измерения количества десорбируемого водорода. Различие между массой сорбированного и десорбированного водорода указывает на некоторый вклад хемосорбции в механизм поглощения. Следует отметить, что авторы эксперимента [120], результаты которого отражены в табл. 3, не конкретизируют сорт используемого активированного угля. Поскольку известно значительное количество различных видов активированного угля, отличающихся друг от друга степенью пористости и наличием сорбированных на поверхности пор примесей, приводимые данные о сорбционной способности материала носят ориентировочный, качественный характер.

**Таблица 3.** Результаты измерения сорбционной способности различных материалов [120]

Образец	Масса, г	Количество поглощенного (десорбированного) $H_2$ , л г <sup>-1</sup>	Количество поглощенного (десорбированного) $H_2$ , мас. %
Pd	0,223	0,24 (0,15)	2,07 (0,66)
LaNi <sub>5</sub>	1,058	0,05 (0,03)	0,44 (0,13)
MnNi <sub>4,5</sub> Al <sub>0,5</sub>	0,742	0,38 (0,28)	3,33 (1,27)
Активированный уголь	0,898	0,18	1,63
Графит	0,243	0,53	4,52
Нановолокна	0,121	1,42	11,3
трубчатой структуры			
Нановолокна структуры "рыбная кость"	0,319	13,4	62±4,2
Нановолокна пластинчатой структуры	0,103	12,98	53,7±4

Как следует из табл. 3, в рассматриваемом эксперименте наблюдается чрезвычайно высокая сорбционная способность углеродных наноструктур по отношению к поглощению молекулярного водорода. Образцы, содержащие нановолокна со структурой типа "рыбная кость", способны поглощать свыше 60 мас. % водорода, причем около 2/3 поглощенного водорода может быть легко извлечено обратимым образом. К сожалению, приведенные экспериментальные результаты не нашли своего подтверждения в последующих работах.

#### 4.1.3. Анализ сорбционных свойств углеродных структур.

Представленный выше краткий обзор публикаций, демонстрирующих высокую сорбционную способность углеродных наноструктур различной природы по отношению к молекулярному водороду, указывает также на весьма значительный разброс имеющихся по этому вопросу экспериментальных данных. Некоторые из цитированных выше публикаций подвергались критическим сомнениям в последующих работах [124–129]. Отсюда следует необходимость анализа предельных сорбционных характеристик углеродных наноструктур, исходя из

возможно более общего подхода, не зависящего от детальных особенностей конкретного эксперимента. Ниже представлена попытка подобного подхода.

Приводимые ниже оценки сорбционной способности нанотрубок по отношению к водороду основаны на представлении о физической сорбции молекул поверхностью углеродных наноструктур. Только при таком условии возможно извлечение сорбированного водорода при относительно небольшом повышении температуры. При этом, как следует из результатов многочисленных экспериментов, энергия взаимодействия молекул водорода с поверхностью не превышает десятых долей электронвольт, что значительно меньше как энергии диссоциации молекулы, так и энергии связи молекул углерода в нанотрубке. Тем самым трудно ожидать, что при физической сорбции молекул водорода поверхностью нанотрубки произойдет существенное изменение молекулярной структуры каждого из этих объектов. По этой причине при проведении оценок предельных сорбционных характеристик углеродных наноструктур максимально достижимое значение поверхностной и объемной плотности водорода принималось равным соответствующему значению для жидкого водорода. Такой подход в одинаковой степени может быть использован для оценки предельной сорбционной способности любой наноструктуры с учетом ее реальной массовой плотности и пористости.

Прежде всего, оценим предельную сорбционную способность графитового слоя в отношении молекулярного водорода, полагая, что графитовая поверхность покрыта мономолекулярным слоем водорода. При этом естественно предположить, что максимальная поверхностная плотность водорода в монослой  $\sigma_H = 2,56 \times 10^{-9}$  г см<sup>-2</sup> соответствует плотности жидкого водорода  $\rho_H \approx 0,07$  г см<sup>-3</sup>. При этих предположениях максимальная сорбционная способность графитовой плоскости оценивается выражением

$$\eta_H = \frac{\sigma_H}{\sigma_C + \sigma_H} \approx 3,2 \text{ мас. \%}, \quad (9)$$

где использована оценка (4) для значения поверхностной плотности плоской графитовой структуры  $\sigma_C = 0,77 \times 10^{-7}$  г см<sup>-2</sup>. В случае двухстороннего покрытия графитовой поверхности мономолекулярными слоями водорода результат выполненной оценки удваивается:  $\eta_H \approx 6,4$  мас. %. Однако здесь следует иметь в виду, что многослойные графитовые структуры (кристаллический графит, многослойные нанотрубки, жгуты из однослойных нанотрубок и т.п.) характеризуются расстоянием между слоями около 0,34 нм, что сопоставимо с газокинетическим размером молекулы водорода (около 0,3 нм). Поэтому трудно рассчитывать на двухстороннее покрытие всех поверхностей подобной структуры монослоями водорода, которые просто не умещаются между графитовыми слоями. Тем самым выполненные оценки показывают, что при поверхностном покрытии многослойной графитовой структуры молекулярным водородом вряд ли можно рассчитывать на степень заполнения, заметно превышающую 3 мас. %.

Рассмотрим теперь возможность объемного заполнения поверхностной углеродной структуры молекулярным водородом. При этом будем различать два типа таких структур, одна из которых представляет собой внутреннюю полость, ограниченную графитовой по-

верхностью, а другая — многослойную систему, составленную из графитовых поверхностей. Наиболее характерным примером структуры первого типа может служить однослойная углеродная нанотрубка. Массовая плотность такой структуры выражается соотношением

$$\rho_t = \frac{4\sigma_c}{D} = \frac{30,4}{D} \text{ (г см}^{-3}\text{)}, \quad (10)$$

где  $D$  — диаметр нанотрубки,  $10^{-8}$  см. Предполагая по-прежнему, что максимально достижимая плотность водорода, заполняющего полость нанотрубки, соответствует массовой плотности жидкого водорода  $\rho_H \approx 0,07 \text{ г см}^{-3}$ , получаем следующее соотношение для максимальной степени заполнения однослойной нанотрубки молекулярным водородом:

$$\eta_H = \frac{\rho_H}{\rho_H + \rho_t} \approx \frac{0,07}{0,07 + 30,4/D}. \quad (11)$$

Как видно, степень заполнения однослойных нанотрубок возрастает с ростом их диаметра. При синтезе однослойных нанотрубок методами, основанными на термокаталитическом разложении кристаллического графита под действием электродугового разряда или лазерного облучения, образуются преимущественно нанотрубки диаметром от 1,2 до 1,5 нм [8–13]. Это означает, в соответствии с выражением (11), что максимальная степень заполнения таких структур водородом находится в диапазоне  $\eta_H = 2,7\text{--}3,4$  мас. %. Степень заполнения  $\eta_H = 6,5$  мас. %, достаточная для применения углеродных нанотрубок в основе устройств для хранения водорода, достигается при использовании нанотрубок диаметром не менее 3 нм.

Рассмотрим теперь многослойную нанотрубку, состоящую из  $n$  слоев ( $n \gg 1$ ), со стандартным расстоянием между слоями  $d \approx 0,335$  нм. Внешний диаметр такой нанотрубки выражается соотношением  $D = D_0 + 2d(n-1)$ , где  $D_0$  — диаметр наименьшей из внутренних трубок. Массовая плотность такой многослойной нанотрубки выражается соотношением

$$\rho_c = \frac{4n\sigma_c[D_0 + d(n-1)]}{[D_0 + 2(n-1)d]^2}, \quad (12)$$

которое при  $n \gg 1$  сводится к выражению для плотности идеальной графитовой структуры  $\rho_g = \sigma_c/d \approx 2,3 \text{ г см}^{-3}$ . Максимально достижимое значение массового содержания водорода в такой структуре, определяемое выражением (11), равно

$$\eta_H \approx 3 \text{ мас. \%}.$$

При этом заслуживает внимания разновидность многослойной нанотрубки, в которой отсутствуют несколько внутренних слоев. Следует заметить, что структуры такого рода иногда наблюдаются при синтезе методом химического осаждения паров [8]. Средняя массовая плотность такой "дефектной" нанотрубки может оказаться значительно ниже, чем в случае идеальной структуры, что, как следует из общего выражения (11), приводит к более высокой сорбционной способности по отношению к молекулярному водороду. Так, если в многослойной нанотрубке отсутствующие слои перемежаются с имеющимися в наличии, то расстояние

между слоями  $d$  в выражении (12) составит не 0,335, а 0,67 нм, что в предельном случае  $n \gg 1$  приводит к массовой плотности такой нанотрубки  $\rho_c \approx 1,13 \text{ г см}^{-3}$ . Отсюда, в соответствии с выражением (11), следует оценка для сорбционной емкости такой дефектной наноструктуры:  $\eta_H \approx 5,8$  мас. %. Вообще говоря, сорбционная емкость дефектной многослойной нанотрубки зависит от числа отсутствующих слоев, их положения внутри нанотрубки и общего размера нанотрубки.

Еще одна замкнутая углеродная структура, которая может быть заполнена молекулярным водородом, представляет собой наносферу, выполненную из графитовой поверхности [130]. Подобные наноструктуры диаметром в несколько нанометров синтезируются, в частности, при использовании химического осаждения паров в плазме с применением в качестве катализатора наночастиц железа. Используя тот же подход для оценки максимальной степени заполнения водородом наносферы радиусом  $R$ , получаем:

$$\eta_H = \frac{\rho_H/3}{\rho_H/3 + \sigma_c/R}. \quad (13)$$

Как следует из выражения (13), степень заполнения углеродной наносферы жидким водородом, равная  $\eta_H = 6,5$  мас. %, достигается в случае сферы радиусом не ниже 2,3 нм.

Проанализируем еще один возможный подход к проблеме заполнения углеродных наноструктур молекулярным водородом. Рассматривая наноструктуру как пористую среду, содержащую большое количество внутренних полостей (пор), доступных для заполняющего ее газа, мы можем оценить ее сорбционную емкость, исходя из следующей умозрительной модели. Будем предполагать, что рассматриваемая структура погружена в жидкий водород, который заполняет весь ее объем. Очевидно, при таком рассмотрении может быть получена предельная оценка сверху для максимальной сорбционной емкости рассматриваемой структуры. Указанная оценка имеет следующий вид:

$$\eta_H = \frac{\rho_H}{\rho_H + \rho_c}. \quad (14)$$

Здесь  $\rho_c$  — массовая плотность рассматриваемой углеродной структуры. В случае кристаллического графита  $\rho_c \approx 2,25 \text{ г см}^{-3}$ , так что, подставляя в (13) значение  $\rho_H = 0,07 \text{ г см}^{-3}$ , соответствующее массовой плотности жидкого водорода, получаем  $\eta_H \approx 0,03$  мас. %. Этот результат согласуется с полученной выше оценкой (9) сорбционной емкости графитового слоя при мономолекулярном покрытии водородом. Как видно, значительное различие в массовых плотностях графитовых структур и жидкого водорода делает весьма проблематичной возможность получения степени заполнения, заметно превышающей 3 мас. %.

Несколько более оптимистичным выглядит результат выполненной аналогичным образом оценки предельной степени заполнения для жгута, составленного из однослойных углеродных нанотрубок (см. рис. 2). Это обусловлено более низкой массовой плотностью такого материала по сравнению с кристаллическим графитом. Такой жгут может рассматриваться как отдельная разновидность углеродной наноструктуры. Массовая плотность жгута, составленного из одинаковых нанотрубок

диаметром  $D$  с расстоянием между поверхностями соседних нанотрубок  $d$  выражается следующим соотношением:

$$\rho_C = \sigma_C \frac{2\pi D}{\sqrt{3}(d+D)^2} = 2,76 \times 10^{-7} \frac{D}{(d+D)^2} \text{ (г см}^{-3}\text{)}. \quad (15)$$

Сорбционная емкость такого жгута оценивается на основе выражения (14) с учетом (15):

$$\eta_H = \frac{\rho_H}{\rho_H + \rho_C} = \frac{\rho_H}{\rho_H + 2,76 \times 10^{-7} D/(d+D)^2}. \quad (16)$$

Минимальное значение этого выражения достигается при  $D = d$  и равно

$$(\eta_H)_{\min} = \frac{0,07}{0,07 + (0,69 \times 10^{-7})/d}. \quad (17)$$

Принимая расстояние между поверхностями соседних нанотрубок в жгуте равным величине  $d = 0,335$  нм, присущей многослойным графитоподобным структурам, получаем на основании (17)  $(\eta_H)_{\min} \approx 3,3$  мас. %. Следует заметить, что наименьший из наблюдавшихся диаметр однослойной нанотрубки составляет около 0,35 нм [38], а типичное значение этого параметра находится в диапазоне между 1,2 и 1,5 нм. Отсюда вытекает, что в соответствии с выражением (16), сорбционная емкость жгута однослойных УНТ растет с ростом их диаметра (при фиксированном расстоянии между нанотрубками в жгуте).

В таблице 4 представлена зависимость сорбционной емкости жгута однослойных нанотрубок от их диаметра, вычисленная на основании выражения (16). В соответствии с этой зависимостью, сорбционная емкость жгута, составленного из нанотрубок диаметром 1–1,5 нм, находится в диапазоне  $\eta_H = 4,4$ –5,4 мас. %. В случае жгута, составленного из нанотрубок диаметром 1,36 нм с индексами хиральности (10, 10), которые обычно преобладают в материале, полученном термокаталитическими методами, сорбционная емкость достигает значения 5,2 мас. %. Сорбционная емкость  $\eta_H = 6,5$  % достигается в случае жгута из нанотрубок диаметром 2,1 нм.

**Таблица 4.** Максимальное содержание водорода в жгуте однослойных нанотрубок различного диаметра. Расстояние между поверхностями соседних нанотрубок равно  $d = 0,335$  нм

$D$ , нм	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10
$\eta_H$ , %	3,3	3,56	3,9	4,4	5,4	6,5	8,6	10,6	12,6	14,5	18	21,3

Таким образом, выполненный выше анализ показывает, что заполнение однослойных нанотрубок, синтезированных стандартными методами, вряд ли представляет собой эффективный способ решения проблемы хранения водорода. При этом заполнение не только нанотрубок, но и полого пространства между ними также не дает ощутимых преимуществ. Основной фактор, ограничивающий сорбционную емкость углеродных наноструктур, связан с большим различием (примерно в 30 раз) массовой плотности этих структур и жидкого водорода. В силу этого различия максимальная степень

заполнения графитовых структур жидким водородом находится на уровне 3 мас. %. Данный вывод ставит под сомнение результаты цитированных выше публикаций [113, 114, 119, 120], где сообщается о наблюдении значительно более высоких значений сорбционной емкости по отношению к газообразному водороду, массовая плотность которого в десятки раз ниже соответствующего значения для жидкого водорода. Тем не менее указанные результаты требуют последовательного и непротиворечивого объяснения, которое в настоящее время, к сожалению, отсутствует. В основу одного из таких объяснений [131] положена гипотеза, согласно которой водород, сорбированный между графитовыми плоскостями, представляет метастабильную металлоподобную структуру. В поддержку этой гипотезы авторы [131] приводят результаты работы [132], в которой отмечается аномально большая ширина и сдвиг ЯМР-линий адсорбированного водорода по сравнению с газообразным. Однако эта оригинальная гипотеза, представляющая новый взгляд на проблему получения металлического водорода, не нашла своего подтверждения в последующих исследованиях.

Заметного увеличения сорбционной емкости графитовых наноструктур по отношению к молекулярному водороду можно ожидать в двух случаях: при заполнении полых графитовых емкостей с минимальным диаметром выше 2–3 нм и при использовании эффекта химической, а не физической сорбции молекул водорода графитовыми поверхностями. В последнем случае среднее расстояние между молекулами водорода может оказаться значительно меньше соответствующего значения для жидкого водорода (0,37 нм). Однако характерное значение энергии химической сорбции примерно на порядок превышает величину энергии физической сорбции, поэтому обратимое заполнение углеродных наноструктур за счет химической сорбции требует более высоких энергетических затрат и создает более высокие температурные нагрузки. Все это следует учитывать при анализе возможности решения проблемы хранения водорода в системах на основе углеродных наноструктур. Как видно, решение этой проблемы требует нетривиального подхода как к технологии получения наноструктур, так и к способам их заполнения молекулярным водородом.

**4.1.4. Недавние эксперименты по заполнению углеродных наноструктур водородом.** Результаты выполненного выше анализа находят свое экспериментальное подтверждение в публикациях последних лет. Согласно этим работам, при выполнении которых использовались более чистые образцы и современная экспериментальная техника, максимальная степень заполнения углеродных наноструктур водородом не превышает 1–2 мас. %. Так, отличительной особенностью работы [133], где использовался образец однослойных нанотрубок со степенью очистки на уровне 90 %, является эффект насыщения зависимости количества поглощенного водорода от давления. Этот эффект указывает на то, что количество поглощенного водорода близко к максимально возможному для данного образца.

Наряду с однослойными УНТ, массовая доля которых оценивается величиной 90 %, исследуемый образец содержал также частицы железа диаметром 3–4 нм, служащие катализатором. Нанотрубки были соединены в жгуты, содержащие от 10 до 100 индивидуальных

нанотрубок. Заполнение УНТ молекулярным водородом производилось в камере высокого давления объемом 34 мл. Исследуемый образец помещался в камеру, куда напускался водород. Количество сорбируемого образцом водорода в зависимости от его давления определялось на основании обработки результатов измерений давления в камере с учетом уравнения состояния газа. Насыщение этой зависимости наблюдается при давлении водорода около 200 атм и соответствует максимальному количеству поглощенного водорода 0,91 мас. %. Сравнение данного результата с соответствующим значением для активированного угля с учетом различия в значениях удельной поверхности этих материалов приводит к выводу о несколько (примерно на 50 %) более высокой сорбционной способности УНТ. Авторы объясняют такое различие разницей в электронных структурах плоской и свернутой в цилиндр графитовых поверхностей. В последнем случае возрастает доля р-связей между соседними атомами углерода, что способствует более эффективной поверхностной сорбции молекул.

Для заполнения внутренней полости УНТ водородом либо другими веществами необходимо принять меры к раскрытию нанотрубок. В отсутствие таких мер поглощение водорода происходит в результате заполнения пространства между нанотрубками в жгуте, а также сорбции на внешней поверхности нанотрубок. Такая возможность продемонстрирована, в частности, в работе [134], авторы которой исследуют поглощение водорода хорошо очищенными жгутами в пространстве между однослойными УНТ. Нанотрубки диаметром около 1,38 нм были получены методом лазерной абляции графита с использованием Ni/Co катализатора. Образцы обрабатывались  $\text{H}_2\text{O}_2$  и HCl и промывались раствором NaOH, что обеспечивало содержание открытых однослойных УНТ в материале на уровне 90–95 мас. %. Насыщение образцов водородом проводилось при комнатной температуре и давлении до 90 атм. Десорбция водорода изучалась методом температурно-программируемой десорбции. Это позволило определить энергию активации водорода по отношению к сорбции, значение которой (0,21 эВ) указывает на механизм физической сорбции. Количество сорбированного водорода почти линейно растет с ростом давления, достигая значения 0,3 мас. % при давлении 90 атм. Это соответствует степени покрытия наружной поверхности однослойных УНТ около 40 %. Термодинамический анализ полученных данных указывает, что водород сорбируется не внутри нанотрубок, а в порах между трубками, поперечные размеры которых составляют 0,2–0,3 нм.

В качестве примера тщательного исследования сорбционной емкости однослойных нанотрубок можно привести работу [135], авторы которой использовали три метода раскрытия нанотрубок с целью обеспечения доступа водорода (дробление в шаровой мельнице, растирание и ультразвуковая обработка в присутствии микрокристаллов алмаза). Материал, содержащий УНТ со средним диаметром 1,4 нм, был получен в электродуговом разряде с использованием Ni/Y катализатора. Нанотрубки объединены в жгуты диаметром от 5 до 20 нм. Образец массой 150 мг прогревался в вакууме при температуре 920 К в течение 12 ч, после чего подвергался дроблению в шаровой мельнице. Другой такой же образец помещался в водную суспензию,

содержащую микрокристаллы алмаза размером 0,2 мкм и подвергался ультразвуковой обработке с помощью стандартного источника ультразвука, изготовленного на основе титанового сплава, после чего промывался и просушивался на воздухе. Третий образец заливался этанолом до получения однородной суспензии и подвергался растиранию в присутствии алмазных микрочастиц размером 0,1 мкм до полного испарения этанола. Сорбционная емкость образцов исследовалась с помощью термодесорбционного спектро스코па, оснащенного масс-спектрометром. Образцы массой 10–20 мг, подвергнутые либо вакуумной очистке, либо прогреву в воздухе в течение 1 ч при температуре 720 К, выдерживались в атмосфере дейтерия в течение 15 мин при комнатной температуре и давлении 0,8 атм. Термодесорбционные кривые, полученные на образцах двух типов, показаны на рис. 14. Пик десорбции при 400 К наблюдается у исходного образца, а также у образцов, полученных в результате растирания и дробления в шаровой мельнице. Образец, подвергнутый ультразвуковой обработке, проявляет максимум десорбции при 465 и 630 К. Сорбционная емкость исходного материала и образца, подвергнутого растиранию, оценивается значением 0,001 мас. %. Дробление в шаровой мельнице в течение 30 мин повышает это значение до 0,05 мас. %. К примерно такому же результату (0,065 мас. %) приводит ультразвуковая обработка образца в течение 10 ч. При этом образцы, которые не подвергались предварительному вакуумному прогреву, вообще не сорбируют водород. Как следует из измерений спектров комбинационного рассеяния, с ростом времени дробления образца содержание в нем однослойных нанотрубок снижается. Отсюда вытекает, что рост сорбционной емкости образца, подвергнутого дроблению, обусловлен не однослойными нанотрубками, а, видимо, фрагментами их разрушения. Ультразвуковая обработка, напротив, не приводит к заметному разрушению нанотрубок. Повышение сорбционной емкости в результате ультразвуковой обработки авторы объясняют присутствием Ti, эффективно образующего гидридные соединения.

Интересно сравнить результаты измерений сорбционной емкости по отношению к водороду материалов, содержащих углеродные нанотрубки, с соответствующими данными для наноструктурированного графита. При получении таких данных в работе [136] использовался высокопористый наноструктурирован-

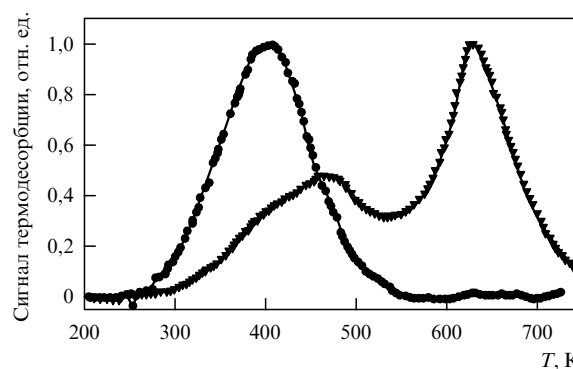


Рис. 14. Термодесорбционные кривые образцов, полученных в результате ультразвуковой обработки (▼) и дробления в шаровой мельнице (●) сажи, содержащей однослойные УНТ [135].

ный графит (НСГ), полученный из искусственного графитового порошка чистотой 99,997 %, плотностью  $2,25 \text{ г см}^{-3}$ , с размером частиц до 200 мкм. С целью удаления примесей воды и функциональных групп порошок в течение 3 ч прогревался в вакууме при 770 К. Затем образец порошка массой 1,1 г, предназначенный для исследования с точки зрения многократной адсорбции – десорбции водорода, в течение 50 ч измельчался в шаровой мельнице при комнатной температуре в атмосфере аргона. Перед проведением сорбционных исследований образец в течение часа прогревался в вакууме при 670 К. Насыщение образца водородом проводилось при давлении 60 атм и комнатной температуре. В процессе десорбции давление в камере не превышало 0,01 торр. В соответствии с результатами измерений сорбционная емкость НСГ по отношению к водороду в многократных циклах находится на уровне 0,2–0,25 мас. %, что примерно в 10 раз превышает соответствующее значение для исходного графитового порошка. Полученный результат находится в хорошем соответствии с результатом выполненной выше оценки (14) сорбционной емкости графитовой наноструктуры. В самом деле, подставляя в это выражение значение массовой плотности газообразного водорода при давлении 80 атм,  $\rho_{\text{H}} = 0,0072 \text{ г см}^{-3}$ , и используя величину массовой плотности наноструктурированного графита  $\rho_{\text{C}} = 2,25 \text{ г см}^{-3}$ , получаем значение  $\eta_{\text{H}} = 0,32 \text{ мас. \%}$ , близкое к наблюдаемому в эксперименте. Тем самым находит свое подтверждение сделанное при выполнении подобных оценок предположение об объемном, а не поверхностном характере заполнения пористых наноструктур водородом.

Зависимость количества поглощенного водорода  $M_{\text{H}}$  от времени выдержки  $t$  хорошо описывается функцией

$$M_{\text{H}} = A + B \ln t,$$

где множитель  $B$  резко растет с повышением давления водорода и составляет  $9,0 \times 10^{-3}$ ,  $4,2 \times 10^{-2}$  и  $2,2 \times 10^{-1} \text{ мас. \% / ln(ч)}$  при давлениях 30, 57 и 80 атм соответственно. Это согласуется с известной моделью сорбции, согласно которой водород сравнительно быстро проникает в большие поры, после чего происходит его медленное проникновение в поры малых размеров. Для подтверждения данной модели было определено распределение пор по размерам на основании результатов стандартного измерения изотермы адсорбции азота при 77 К. Эти измерения показывают, что в результате процедуры измельчения графитового порошка удельная поверхность образца возрастает от 7 до  $780 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , а удельный объем нанопор возрастает от 0,002 до  $0,249 \text{ мл г}^{-1}$ . При этом в образце НСГ имеются поры диаметром менее 1 нм. Таким образом, измельчение графитового порошка приводит к существенному увеличению его сорбционной емкости по отношению к водороду, что связано с увеличением удельной поверхности образца и уменьшением размера пор.

Большинство экспериментов по заполнению углеродных наноструктур молекулярным водородом проводится при высоких и сверхвысоких давлениях газа. Это необходимо для того, чтобы обеспечить проникновение молекул водорода в мельчайшие поры и полости в углеродных структурах, размер которых соизмерим с поперечником молекулы водорода. Альтернативный

путь решения этой задачи связан с использованием для заполнения углеродных структур водородом электрохимических процессов. В таком случае проникновение молекул в поры обеспечивается за счет воздействия электрического поля на заряженную частицу, взаимодействие которой с поверхностью проводящего электрода приводит к образованию молекулы либо атома водорода вблизи этой поверхности. Удачным примером такого подхода может служить опубликованная недавно работа [137], в которой продемонстрировано обратимое заполнение многослойных УНТ атомарным водородом в результате протекания процесса электролиза воды. Образцы многослойных нанотрубок были получены методом химического осаждения в парах в результате разложения ацетилена в присутствии молекулярного водорода и катализатора на основе  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $650^\circ\text{C}$ . Очистка образцов производилась в течение 6 ч при температуре  $140^\circ\text{C}$  в 37 %-ном растворе  $\text{HCl}$  с последующей обработкой в дистиллированной воде. Полученные образцы содержали многослойные нанотрубки с внешним диаметром в диапазоне от 10 до 20 нм, внутренним диаметром 5–7 нм и расстоянием между стенками 0,34 нм.

Электрохимическая ячейка имела трехэлектродную конфигурацию, показанную на рис. 15. В качестве контрэлектрода использовалась платиновая сетка, а в качестве опорного электрода — насыщающий каломельный электрод. Рабочим электродом служил образец, содержащий 5 мг многослойных нанотрубок. Этот образец представлял собой мелкодисперсный порошок, впрессованный в золотой диск. Входящие в состав порошка частицы железа, не полностью удаленные описанной выше процедурой очистки, используются для удержания образца в ячейке с помощью постоянного магнита. Гальваностатические измерения электрохимической емкости образцов, содержащих многослойные нанотрубки, производились при использовании в качестве электролита растворов 6М КОН и 0,3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно и токах зарядки и разрядки  $20 \text{ мА г}^{-1}$ . Процесс зарядки прекращался, когда потенциал рабочего элект-

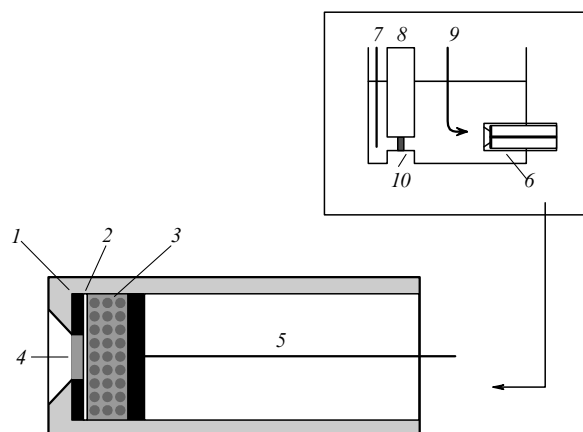


Рис. 15. Схема трехэлектродной ячейки для электрохимического заполнения многослойных нанотрубок водородом [137]; 1 — уплотнительное кольцо; 2 — золотая фольга; 3 — постоянный магнит; 4 — образец, содержащий нанотрубки; 5 — токоотвод; 6 — держатель образца; 7 — платиновая сетка; 8 — отверстие; 9 — насыщающий каломельный электрод; 10 — стеклянная подложка.

рода достигал постоянного значения, а на электроде явно наблюдалось выделение газообразного водорода. Количество поглощенного водорода оценивалось на основании количества заряда, прошедшего через электрод в процессе зарядки.

Как следует из анализа результатов гальваностатических измерений, при использовании в качестве электролита раствора КОН насыщение тока зарядки наблюдается при потенциале на рабочем электроде 1,3 В. При этом зарядовая емкость образца достигала значения 10 мА·ч г<sup>-1</sup>, а степень заполнения образца водородом составила 0,036 мас. %. Эти результаты находятся в неплохом соответствии с результатами более ранних экспериментов [125, 138]. Существенно более высокая степень поглощения водорода достигалась при использовании дополнительной очистки образцов нанотрубок путем ультразвуковой обработки в течение 1 ч в 63 %-ном водном растворе HNO<sub>3</sub> и последующего механического перемешивания в течение 6 ч при температуре 70 °С. В этом случае зарядовая емкость образца в первом цикле зарядки оказалась равной 36 мА·ч г<sup>-1</sup>, что соответствует сорбционной емкости по отношению к водороду 0,1 мас. %. При этом отмечается высокая степень воспроизводимости формы зарядно-разрядных кривых, полученных в многократно повторяющихся экспериментах. Хотя указанное значение сорбционной емкости образцов представляется более чем скромным, можно констатировать значительное положительное влияние кислотной обработки образцов на повышение их сорбционной емкости.

Дальнейшего увеличения сорбционной емкости образцов (до 0,27 мас. %) удалось достигнуть при раскрытии концов нанотрубок в результате протекания реакции электрохимического окисления. Однако, как показали эксперименты, примерно 40 % сорбированного таким образом водорода в течение короткого времени самопроизвольно покидает образец. Тем самым оказывается, что раскрытие УНТ облегчает проникновение водорода внутрь нанотрубок, но не способствует его длительному хранению.

Как уже отмечалось выше, при анализе сорбционной способности углеродных наноструктур по отношению к водороду следует различать поверхностную сорбцию и объемное заполнение разветвленной пористой структуры. Известно весьма ограниченное число экспериментов, в которых обращается внимание на указанное различие. В этой связи представляет интерес работа [139], авторы которой представили доказательства чисто объемного механизма заполнения водородом жгутов, составленных из однослойных УНТ. Предметом исследования служили образцы объединенных в жгуты однослойных нанотрубок, синтезированные в дуговом разряде в присутствии водорода (150 торр) и аргона (50 торр). Диаметр нанотрубок составлял около 1,7 нм, а диаметр жгутов достигал 10 мкм при длине до 100 мкм. В качестве катода использовались заостренные графитовые стержни диаметром 10 мм. Анодом служил диск диаметром 150 мм и высотой 20 мм, изготовленный методом прессования при давлении  $7,5 \times 10^6$  атм из графитового порошка с добавлением мелкодисперсного Ni и Co в количестве 2,5 и 1,0 ат. % соответственно, используемых в качестве катализатора. Помимо этого материал анода содержал 0,8 ат. % серы, которая служила стимулятором роста нанотрубок. Оси электро-

дов ориентированы под углом 30°–50°, что также способствует эффективному росту нанотрубок. Исследуемые образцы с содержанием УНТ около 60 % представляли собой таблетки массой 0,5–0,8 г и плотностью 1,7 г см<sup>-3</sup>, полученные из осадка методом холодного прессования без использования каких-либо связующих материалов. Измерения сорбционной емкости этих образцов проводились при давлении 110 атм и комнатной температуре. Количество сорбированного водорода определялось по снижению давления в камере с образцом УНТ. Максимальное количество сорбированного водорода (4 мас. %, что соответствует массовой плотности 68 кг м<sup>-3</sup>, близкой к плотности жидкого водорода) наблюдается в случае, если образец перед измерением в течение 2 ч подвергается термообработке в потоке нагретого аргона при  $T = 1473$  К. Указанный результат находится в соответствии с результатами оценок сорбционной емкости жгута однослойных УНТ, выполненных выше и приведенных в табл. 4. Согласно этим данным, предельная сорбционная емкость жгута, составленного из однослойных нанотрубок диаметром 1,7 нм, составляет около 6 мас. %.

Измерения сорбционной способности образцов были дополнены измерениями их удельной поверхности, которая служит основным параметром, определяющим сорбционные свойства материала. Этот параметр был измерен на основании данных по поглощению азота при криогенных температурах. Количество сорбированного водорода, выделяемое из образцов УНТ при нагреве, измерялось по объему вытесняемой воды. Как показали измерения, при комнатной температуре интенсивная десорбция водорода наблюдается при снижении давления в камере ниже 40 атм. В условиях вакуума выделяется свыше 70 % водорода, запасенного в образцах. Согласно измерениям величина удельной поверхности образцов составляет около 110 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Легко убедиться в том, что измеренное в [139] удельное количество поглощенного водорода в десятки раз превышает то значение, которое соответствует поверхностной сорбции водорода при учете измеренного значения удельной поверхности образца. Тем самым цитируемая работа содержит экспериментальные доказательства в пользу объемного механизма заполнения жгутов УНТ водородом.

## 4.2. Заполнение углеродных наноструктур другими газами

**4.2.1. Инертные газы.** В отличие от сорбционных свойств углеродных наноструктур по отношению к водороду, имеющих значительное прикладное значение, особенности сорбции инертных газов такими структурами представляют главным образом научный интерес. Характерный размер полостей, образуемых такими структурами, составляет величину порядка 0,3–0,4 нм, что соизмеримо с поперечным размером большинства атомов. Тем самым при поглощении атомов поверхностными углеродными структурами с нанометровым размером пор возможна как поверхностная физическая сорбция атомов, так и объемное заполнение полости газообразной средой. Различие между этими двумя механизмами поглощения в каждом конкретном случае может быть установлено в результате специально поставленных экспериментов.

Одним из первых экспериментов подобного рода является работа [140], авторы которой изучали заполне-



ние многослойных УНТ гелием, ксеноном и молекулярным азотом. Нанотрубки были получены методом термокаталитического разложения ацетилена на цеолитовой подложке в присутствии металлического катализатора. В оптимальном режиме при полной массе катализатора с подложкой 3,5 г температура синтеза составляла 600 °С, скорость подачи ацетилена 10 мл мин<sup>-1</sup>, азота 110 мл мин<sup>-1</sup>, время реакции равнялось 60 мин. При этих условиях масса получаемого осадка достигает 600 мг. Цеолитовая подложка полностью удаляется травлением в растворе HF. Удаление частиц углерода производится либо с помощью кислорода воздуха при 773 К, либо с помощью раствора KMnO<sub>4</sub> при 343 К. В результате такой очистки содержание многослойных нанотрубок в образце достигает 27 % и 40 % соответственно. При окислении в кислороде на трубках появляются дефекты в виде групп –COOH (0,38 ммоль г<sup>-1</sup>), –OH (0,75 ммоль г<sup>-1</sup>) и –CO, использование перманганата калия сопровождается присоединением 0,19 ммоль г<sup>-1</sup> –COOH, 0,79 ммоль г<sup>-1</sup> –OH и 0,76 ммоль г<sup>-1</sup> –CO. Нанотрубки, очищенные обоими методами, имеют внешний диаметр 16 нм и внутренний диаметр 6 нм и содержат около 15 графитовых слоев. Образцы массой 0,05 г просушивались в потоке горячего азота при  $T = 673$  К в течение 2,5 ч, после чего емкость заполнялась смесью 2,24 % N<sub>2</sub>, 8,9 % Xe и 88,86 % He при полном давлении от 1,4 до 5,2 атм. Кроме того, еще один образец массой 0,018 г, очищенный с помощью кислорода воздуха, запаивался в атмосфере чистого Xe при давлении около 22 атм. Заполнение нанотрубок регистрировалось по спектрам ЯМР <sup>13</sup>C и <sup>129</sup>Xe. Массовое содержание ксенона в образце оценивается значением 90 %, что соответствует отношению  $N_{Xe}/N_C = 0,3$  ( $N$  — степень покрытия поверхности нанотрубок).

Дальнейшее развитие работ в данном направлении стимулировалось рядом экспериментов [141–145], выполненных в Университете Райса (Техас, США) и указавших на важность процедуры раскрытия УНТ перед заполнением их инертным газом. Согласно результатам этих экспериментов различные радикалы (–COOH, –OH, –CO) и др., присоединенные к внешней поверхности УНТ, могут быть полностью либо частично удалены в результате термической обработки, что сопровождается образованием отверстий в стенках нанотрубок и делает их доступными для заполнения различными газами.

Особенностью эксперимента [144] является тот факт, что авторы работали с практически однородными образцами однослойных нанотрубок диаметром около 1,36 нм и индексами хиральности, близкими к (10, 10); УНТ были получены методом лазерного испарения графита в присутствии металлического катализатора. С целью очистки от примесей УНТ перед проведением экспериментов подвергались химической обработке в азотной и серной кислоте, а также в перекиси водорода, после чего они отделялись друг от друга с помощью ультразвуковой обработки. Образец приготовленных таким образом УНТ массой 46 мкг нагревался в сверхвысоком вакууме до температуры 1100 К со скоростью 1 К с<sup>-1</sup>. При температуре выше 600 К наблюдалось выделение молекул CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>, интенсивность которого резко возрастала с температурой. Эксперименты по заполнению термически обработанных УНТ ксеноном проводились при  $T = 90$  К. Как показали

результаты этих экспериментов, количество сорбируемого Xe по мере повышения температуры обработки образца возрастало. Максимальное число атомов Xe внутри УНТ достигалось при температуре термообработки 1073 К и составляло примерно 5 % от числа атомов углерода. Это примерно втрое превышает величину, которая получалась бы при введении в УНТ диаметром 1,36 нм одномерной цепочки атомов Xe, отстоящих друг от друга на расстоянии ван-дер-ваальсова минимума. Как следует из геометрических соображений, при этом достигается максимально плотное заполнение УНТ атомами Xe. В качестве объяснения роста количества сорбируемого газа с ростом температуры авторы указывают на возможность открытия отверстий в поверхности УНТ в результате удаления присоединенных к ней функциональных групп. Тем самым продемонстрирована возможность направленного изменения структуры УНТ с целью осуществления максимально плотного ее заполнения атомами газа.

Описанный выше подход получил свое дальнейшее развитие в работе того же коллектива [145], где в качестве объекта исследований также использовались однослойные нанотрубки с хиральностью (10, 10). В отличие от цитированной выше работы [144], в данном эксперименте очистка нанотрубок и их раскрытие достигалось в результате сочетания термообработки с химической обработкой озоном. Образцы были получены методом импульсной лазерной абляции и очищены в смеси кислот HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Нанотрубки были объединены в жгуты длиной 0,1–1 мкм и имели замкнутые концы; 22,8 мкг очищенных однослойных УНТ наносилось на танталовую фольгу, покрытую слоем золота. Каждый образец перед проведением процедуры заполнения Xe многократно обрабатывался озоном при 300 К, после чего прогревался до 973 К. Измерения степени заполнения проводились в камере, откачанной до давления 10<sup>-10</sup> торр и заполненной Xe при давлении 7,4 × 10<sup>-7</sup> торр и температуре 95 К. При обработке образца озоном дозированный поток озона, содержащего 3% кислорода, в вакуумную камеру составлял 2,9 × 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Количество сорбируемого Xe определялось методом температурно контролируемой десорбции. Результаты измерений указывают на существенный рост сорбционной способности образца в результате обработки озоном. В отсутствие обработки наблюдается низкотемпературный пик десорбции при 110 К. После обработки озоном появляется пик десорбции при 140 К. Установлено также, что сорбционная способность образца значительно возрастает, если его после обработки озоном в течение 20 мин подвергнуть термообработке при 973 К. Как указывают авторы, такая обработка способствует удалению функциональных групп CO и CO<sub>2</sub>. На начальной стадии обработки озоном, когда диаметр отверстия в УНТ не превышает 0,5–0,7 нм, наблюдается прямая зависимость между временем обработки образца озоном, которое определяет количество и размер отверстий в поверхности УНТ, и скоростью поглощения Xe при заданном потоке газа в камеру поглощения. Данная зависимость приходит в насыщение в результате дальнейшей обработки озоном. Это, возможно, объясняется закрытием краев отверстий радикалами COOH– и COR–, имеющими значительный дипольный момент и препятствующими доступу атомов Xe внутрь УНТ.

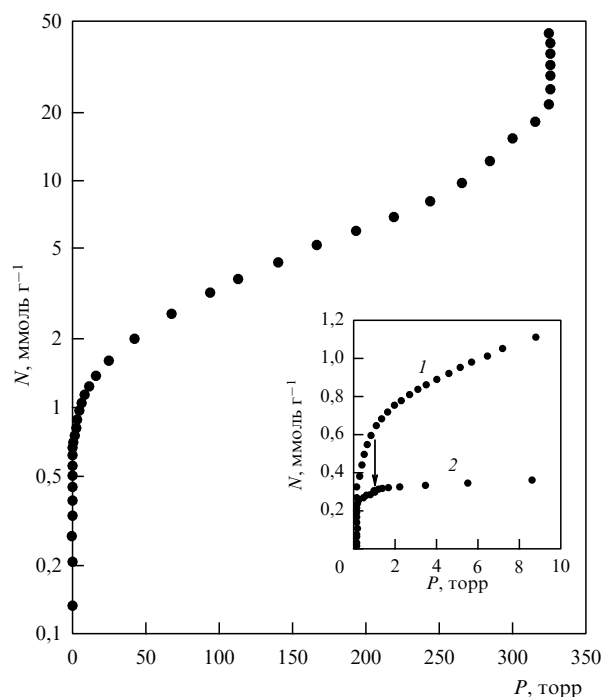
**4.2.2. Азот и кислород.** Азот, как химически инертный и самый доступный из известных газов, наиболее широко используется в экспериментах по заполнению углеродных наноструктур. При этом азот может рассматриваться как эталонный газ, с помощью которого устанавливаются общие для всех газов сорбционные характеристики. В частности, стандартная процедура определения удельной поверхности пористых веществ основана на измерении их сорбционной способности по отношению к азоту [146]. Примером такого измерения может служить работа [147], авторы которой использовали в качестве объекта исследования однослойные нанотрубки с распределением диаметров в диапазоне от 0,93 до 1,35 нм, полученные в результате термокаталитического разложения СО при 1000 °С в присутствии частиц железа (HiPCO процесс). Исходным материалом служил газообразный пентакарбонил железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , который разлагается в плазме с образованием окиси углерода СО и нанокластеров железа. Образцы нанотрубок массой 100 мг подвергали тщательной многоступенчатой процедуре очистки, включающей многочасовую ультразвуковую обработку жгутов в диметилформамиде с последующим двукратным центрифугированием в метаноле для разъединения индивидуальных нанотрубок, обработку в соляной кислоте с последующим окислением во влажном воздухе при 500 К с целью удаления частиц металла и углерода, а также для раскрытия пор. Степень очистки образцов исследовалась с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, КР-спектрометра, а также термогравиметрической процедуры. Измерения показывают, что описанная процедура очистки образцов приводит к снижению содержания железа с 22 до 0,4 мас. %.

Величина удельной поверхности образцов определялась на основании обработки адсорбционных изотерм, полученных при температуре жидкого азота (77 К). Как показали измерения, описанная процедура очистки образцов приводит к примерно трехкратному увеличению их удельной поверхности до значения  $1587 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . Следует отметить, что приведенное значение удельной поверхности может рассматриваться как рекордное достижение, которое, несомненно, является результатом усилий, направленных на очистку нанотрубок и раскрытие их головок. Поскольку, как следует из результата выполненных выше оценок (4), (4а), удельная площадь графитовой поверхности при одностороннем заполнении не превышает значения  $1300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , в данном случае можно говорить о частично двухстороннем заполнении поверхности молекулярным азотом.

Измерения сорбционных свойств УНТ по отношению к азоту, выполненные при различных температурах, могут служить источником важных термодинамических данных о теплоте адсорбции молекулы азота на искривленной графитовой поверхности. Эти данные представляют общенаучный интерес, поскольку они проливают свет на вопрос о зависимости теплоты адсорбции молекулы от степени кривизны графитовой поверхности. Эксперимент подобного рода был выполнен в работе [148], авторы которой использовали в качестве объекта исследования однослойные нанотрубки со средним диаметром 1,2 нм, полученные методом лазерного испарения графита. Перед экспериментом образцы сажи, содержащей УНТ, помещались в медную камеру и в течение 24 ч выдерживались в вакууме при температуре 350 К.

Измерения изотермической адсорбции проводились при температурах 81,2, 83,3, 86,4, 88,45 и 93,72 К. Сравнение полученных изотерм адсорбции с соответствующей зависимостью для графита (рис. 16) указывает на существенно (примерно втрое) более высокую сорбционную способность нанотрубок в отношении азота по сравнению с графитом. Обработка изотерм адсорбции позволила получить зависимость теплоты адсорбции, определяемой выражением  $q = kT^2(\partial \ln p / \partial T)_N$  от степени покрытия  $N$  поверхности нанотрубок молекулами азота. Эта зависимость, показанная на рис. 17, имеет монотонно спадающий характер, что связано с наличием на поверхности УНТ участков, которые характеризуются различным значением теплоты адсорбции. Наибольшим значением этого параметра характеризуется граница между соседними нанотрубками в жгуте, затем идет внешняя поверхность нанотрубки. Заполнение материала азотом происходит в последовательности, соответствующей снижению теплоты адсорбции, поэтому среднее значение этого параметра убывает с ростом степени заполнения. Энергия связи индивидуальной молекулы азота на поверхности однослойной нанотрубки оценивается как 0,086 эВ, что практически не отличается от соответствующего значения для графита [149]. Таким образом, в результате проведения описанного эксперимента получил свое экспериментальное подтверждение важный вывод о независимости теплоты адсорбции молекулы азота к графитовой поверхности от степени кривизны этой поверхности.

Углеродные наноструктуры способны сорбировать газы как внутренней, так и внешней поверхностью (рис. 18). Количественное исследование этого вопроса содержится в работе [150] (см. также [151]), авторы которой использовали однослойные нанотрубки, полу-



**Рис. 16.** Изотерма адсорбции азота образцом, содержащим однослойные УНТ, полученная при температуре 71 К [148]. На внутреннем графике эта изотерма сравнивается с соответствующей зависимостью для графита: 1 — нанотрубка, 2 — графит.

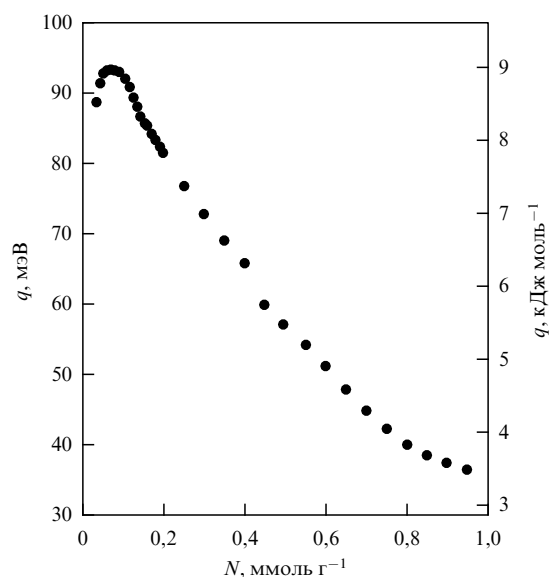


Рис. 17. Зависимость теплоты адсорбции азота материалом, содержащим однослойные УНТ, от степени заполнения поверхности [148].

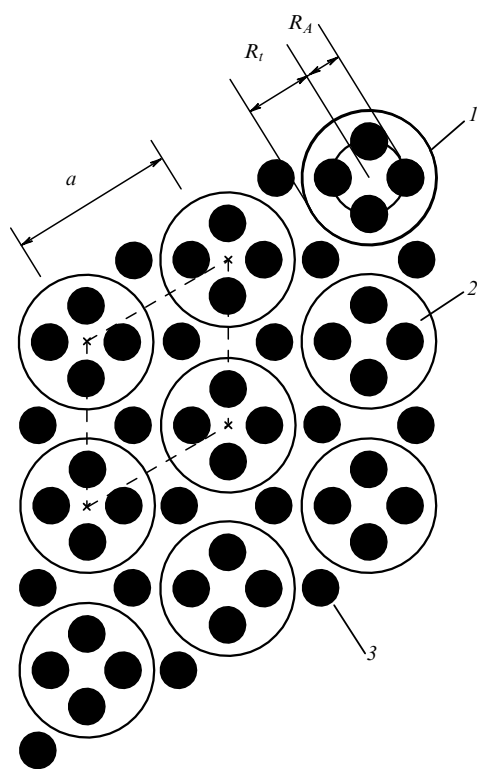


Рис. 18. Поперечное сечение жгута однослойных УНТ, содержащего сорбированные газовые молекулы [150]. Молекулы могут сорбироваться как на внешней (1), так и внутренней (2) поверхности нанотрубок. Кроме того, следует различать положение молекул в узкой щели, образованной двумя соседними нанотрубками (3). Здесь  $a$  — расстояние между центрами УНТ,  $R_t$  — радиус УНТ,  $R_A$  — радиус атомной частицы.

ченные электродуговым методом с использованием в качестве катализатора мелкодисперсных Ni и Y, вводимых в графитовый стержень, играющий роль анода. Синтезированные нанотрубки диаметром около 1,4 нм имели закрытые концы и были объединены в жгуты 6 УФН, т. 174, № 11

диаметром 5–20 нм. Поглощение молекулярного азота и кислорода жгутами нанотрубок исследовалось на основании анализа адсорбционных изотерм и данных рентгеновской дифрактометрии. Часть образцов подвергалась термообработке, т.е. в течение часа выдерживалась в воздухе при 350 °С. Это приводило к удалению части примесей, а также к открытию концов УНТ. Эксперименты по поглощению газов проводились как с необработанными, так и с обработанными образцами, масса которых составляла 15–25 мг. Все измерения проводились при температуре 77,3 К, которой соответствуют значения давления насыщенного пара  $N_2$  и  $O_2$  760 и 156 торр соответственно. Как показали измерения, количество поглощенного газа возрастает по мере увеличения давления газа в камере. Кроме того, установлено, что количество поглощенного газа как в случае  $N_2$ , так и в случае  $O_2$  для термообработанных образцов примерно вдвое превышает соответствующее значение для необработанных образцов. Этот результат указывает на наличие двух участков, в которых накапливаются сорбированные газы: внутри нанотрубок и в жгутах между нанотрубками. Первый из этих объемов недоступен для газа в случае необработанных нанотрубок, поскольку они имеют замкнутые концы. В случае обработанных нанотрубок одинаково доступны оба указанных объема, которые, как следует из экспериментальных данных, обладают примерно одинаковой емкостью в отношении сорбированных газов. Анализ рентгенограмм указывает, что молекулярные газы, сорбированные жгутами необработанных нанотрубок, покрывают монослоем внешнюю поверхность УНТ. При этом молярная доля сорбированных молекул оценивается величиной 0,04. Аналогичный параметр для обработанных нанотрубок достигает значения 0,1, которое складывается из примерно равных компонент для поглощения внутренней и внешней стенками нанотрубки. При этом обнаружено, что, в то время как необработанные нанотрубки сорбируют газы только своими внешними поверхностями, в экспериментах по насыщению обработанных нанотрубок газами вначале происходит заполнение внутренней полости нанотрубки, после чего заполняется пространство между нанотрубками в жгутах.

Исследования указывают на существенные различия в характере взаимодействия молекул азота с внутренней и внешней поверхностями нанотрубки. Так, в работе [152], в которой сравнивается характер поглощения азота однослойными УНТ с открытыми и закрытыми концами, установлено значительное различие в соответствующих значениях теплоты сорбции. Нанотрубки со средним диаметром 1,2 нм были получены методом лазерного испарения графита. С целью открытия концов нанотрубок образцы в течение 24 ч подвергались ультразвуковой обработке в смеси  $H_2SO_4 + HNO_3$  (3 : 1), после чего часть образцов в течение 12 ч отжигалась при 873 К, а другая часть — при 1073 К. Затем образцы обоих типов в течение 24 ч выдерживались в вакууме при 350 К. Зависимости количества поглощенного азота от давления, измеренные при 71 К, представляют собой монотонно возрастающие функции. При всех давлениях количество поглощенного азота для УНТ, отожженных при 873 К, примерно вдвое превышает соответствующее значение для необработанных УНТ. Для УНТ, отожженных при 1073 К, указанный фактор превышения близок к 3. При этом максимальное удельное количество

ство поглощенного азота в случае УНТ с открытыми концами составляет величину около 10 мас. %, что заметно превышает соответствующее значение, полученное в предположении о полном покрытии графитовой поверхности одним слоем азота. Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные указывают на существенный рост поглощающей способности УНТ в результате их раскрытия. Отсюда следует, что наиболее эффективный механизм сорбции связан с заполнением внутренней полости УНТ, которое становится возможным только в случае, если нанотрубка имеет открытый конец. При этом заполнение УНТ с открытыми концами начинается с внутренней полости, и только после заполнения внутренней поверхности одним слоем азота происходит заполнение внешней поверхности. Обработка результатов измерений изотерм поглощения, выполненных при различных температурах (от 117,25 до 129,95 К), позволила определить теплоту сорбции молекулы азота поверхностью УНТ. В соответствии с этим теплота сорбции молекул азота внутренней поверхностью УНТ составляет 161,4 мЭВ, что примерно вдвое превышает соответствующее значение для УНТ с замкнутыми концами (78,5 мЭВ). Отсюда следует, что для хранения газов УНТ с открытыми концами представляют собой значительно более привлекательный материал, чем нанотрубки с замкнутыми концами, поскольку в первом случае эффективное заполнение достигается при значительно более низких давлениях и более высоких температурах.

Эксперименты по исследованию сорбционных свойств углеродных наноструктур по отношению к кислороду не столь просты для интерпретации, как в случае азота. Это связано с гораздо более высокой химической активностью молекулярного кислорода по сравнению с азотом и, в частности, с возможностью передачи заряда от графитовой поверхности молекуле кислорода. Такая возможность вытекает, например, из результатов квантовохимических расчетов [153–155], согласно которым сорбция молекулярного кислорода графитовой поверхностью сопровождается передачей заряда, составляющего примерно 0,1 заряда электрона. Эти результаты, однако, находятся в противоречии с известными экспериментальными данными, согласно которым сорбция кислорода графитовой поверхностью не приводит к изменению электронных фотоэмиссионных спектров углерода [156]. Еще одна особенность сорбции молекулярного кислорода, отличающая этот случай от случая сорбции азота, связана с относительно низким значением энергии диссоциации этой молекулы (5,12 эВ против 9,76 эВ для  $N_2$ ). В силу этого различия более вероятным оказывается процесс диссоциативной сорбции кислорода, при котором сорбция сопровождается диссоциацией молекулы с последующим вылетом с поверхности одного из атомов.

Экспериментальное исследование кинетики адсорбции – десорбции кислорода жгутами однослойных УНТ в сравнении с сильно упорядоченным пиролизическим графитом (СУПГ) с целью выяснения механизма сорбции и установления возможности диссоциативной сорбции выполнено в работе [157]. Образцы однослойных нанотрубок со средним диаметром 1,2 нм очищались методом многократного вакуумного ( $10^{-10}$  торр) прогрева до 1200 К. Тканеподобный слой УНТ наносился на танталовый диск диаметром 1 см. С другой стороны

диска прикреплялся образец СУПГ, используемый для сравнения. Диск помещался в отпаянный криостат, температура которого могла достигать 28 К. Затем в камеру направлялся дозированный поток кислорода с интенсивностью примерно  $10^{-11}$  моль  $s^{-1} cm^{-2}$ , которая соответствует скорости покрытия поверхности образца примерно 0,01 монослоя  $s^{-1}$ . Характер термодесорбции кислорода исследовался в случае СУПГ при повышении температуры образца от 28 до 44 К со скоростью 0,25–0,5 К  $s^{-1}$ , а в случае УНТ — от 28 до 100 К при той же скорости нагрева. Измерения кинетики термодесорбции позволили определить величину энергии сорбции молекулы  $O_2$  поверхностью СУПГ (11,8–12,3 кДж моль $^{-1}$ , что соответствует примерно 0,12 эВ). Для однослойных нанотрубок величина этого параметра составляет примерно 0,18 эВ. Анализ экспериментальных данных указывает на отсутствие как хемосорбции, так и диссоциативной сорбции  $O_2$  поверхностью нанотрубок. Сорбция кислорода на графитовой поверхности обусловлена исключительно ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Отсюда следует, что наличие на поверхности нанотрубок сорбированного кислорода не влияет на их электрические характеристики и не может быть использовано для определения содержания кислорода в атмосфере. Получено, что равновесная степень покрытия поверхности однослойных УНТ кислородом при комнатной температуре составляет около  $10^{-5}$  молекул на атом углерода.

**4.2.3. Сорбция многоатомных молекул.** Интерес к исследованию процесса сорбции многоатомных молекул углеродными наноструктурами обусловлен практически важными проблемами создания устройств для хранения газообразного топлива, а также сенсорных устройств, электронные характеристики которых чувствительны к наличию на поверхности сорбированных молекул определенного сорта. Трудности исследования поверхностной сорбции многоатомной молекулы по сравнению с двухатомной связаны с присущей многоатомным молекулам анизотропией, в силу которой сорбционные характеристики молекулы зависят не только от температуры и состояния поверхности, но также и от ориентации молекулы относительно поверхности сорбента. Современный эксперимент, как правило, не в состоянии различать эту зависимость, поэтому он обычно имеет дело с усредненными сорбционными характеристиками.

Адсорбция  $CO_2$  поверхностью однослойных УНТ диаметром 0,9–1,4 нм изучалась в работе [158], авторы которой использовали для получения нанотрубок описанную в разделе 4.2.2 процедуру термодесорбционного разложения СО в присутствии Fe катализатора [147]. В результате многоступенчатой очистки, также описанной в разделе 4.2.2, удельная поверхность образца достигла значения примерно  $1600 m^2 g^{-1}$ , а объем пор  $1,55 cm^3 g^{-1}$ . Удельная поверхность используемого для сравнения активированного угля составила  $1284 m^2 g^{-1}$ . Изотермы адсорбции образцов по отношению к  $CO_2$  измерялись при температурах 0, 35, 125 и 200 °С. Обработка изотерм позволила определить значение теплоты адсорбции молекулы  $CO_2$  на поверхности нанотрубки, равное 0,24 эВ, что указывает на физический механизм сорбции.

При анализе результатов экспериментов по исследованию адсорбции газов жгутами однослойных УНТ следует учитывать различные сорбционные свойства

разных участков поверхности внутри жгута. В первую очередь, — это участки внешней и внутренней поверхности нанотрубки. Кроме того, сорбционные характеристики узкой бороздки, образующейся на границе между двумя соседними нанотрубками в жгуте, несомненно, отличаются от соответствующих параметров свободной поверхности нанотрубки. Наконец, можно предположить, что сорбционные характеристики границы между двумя нанотрубками одинакового диаметра должны отличаться от соответствующих параметров в случае, когда диаметры соседних нанотрубок различны. Некоторые попытки получить количественные ответы на сформулированные выше вопросы были предприняты в работах [159–164], авторы которых сочетали измерения количества  $\text{CH}_4$ , поглощенного образцами УНТ, с модельными термодинамическими и квантовохимическими расчетами. Так, в работе [159] наряду с измерениями сорбционной способности жгутов УНТ по отношению к метану методами нейтронной дифрактометрии были проведены квантово-химические и термодинамические расчеты с использованием полуэмпирических методов. Предметом исследования служили образцы объединенных в жгуты однослойных нанотрубок с распределением диаметров в диапазоне  $1,35 \pm 0,2$  нм, которые были получены в электродуговом разряде с использованием катализатора на основе  $\text{Y/Ni}$ . Жгуты содержали по 30–50 индивидуальных нанотрубок. В качестве адсорбата использовался газ  $\text{CD}_4$ , представляющий собой удобный объект для нейтронно-дифракционных измерений. Одним из важных результатов выполненных измерений является вывод авторов [159] о наличии деформации нанотрубок при заполнении газом высокого давления. Деформированные таким образом нанотрубки служат естественным затвором, препятствующим самопроизвольному выходу сорбированных молекул за пределы образца. Тем самым находит свое решение проблема удержания сорбированных молекул в углеродных наноструктурах, и открывается возможность для полностью обратимого заполнения таких структур газообразными веществами. Выполненные расчеты указывают также на более высокую сорбционную емкость жгутов, составленных из нанотрубок различного диаметра по сравнению со жгутами из одинаковых нанотрубок.

Следует отметить, что изучение сорбционных свойств УНТ по отношению к метану представляет особый интерес, поскольку метан, содержащий значительное количество (25 мас. %) водорода, может быть наряду с водородом использован в качестве эффективного экологически безопасного топлива для автомобилей. В работе [160] на основании обработки адсорбционных изотерм были определены значения теплоты сорбции метана на поверхностях жгутов однослойных УНТ при различных степенях покрытия поверхности. При малой степени покрытия (менее или порядка 10 %) теплота сорбции оказалась равной 250 мЭВ, что находится в хорошем соответствии с результатами предыдущих измерений [161, 162]. Зависимость теплоты адсорбции от степени покрытия поверхности показана на рис. 19. Наблюдаемое на рисунке снижение теплоты адсорбции при увеличении степени покрытия поверхности можно объяснить действием двух факторов. Во-первых, в случае покрытия однородной поверхности увеличение поверхностной плотности покрытия приводит к возрастанию вклада межмолекулярного взаимодействия в энергию сорбции.

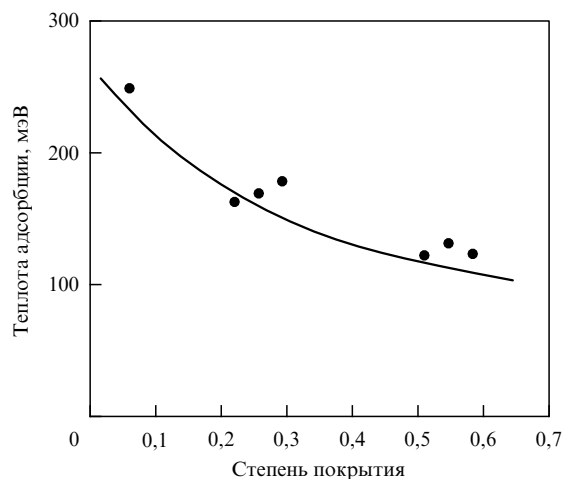


Рис. 19. Зависимость теплоты адсорбции молекулы  $\text{CH}_4$  поверхностью объединенных в жгуты однослойных УНТ от степени покрытия поверхности, полученная на основании обработки адсорбционных изотерм [160].

Указанный вклад обычно имеет отрицательное значение. Вторым фактором, определяющим зависимость теплоты сорбции от степени покрытия поверхности, является наличие на поверхности объединенных в жгуты нанотрубок различных участков, которые характеризуются различными значениями теплоты сорбции. При малой степени покрытия заполняются те участки, для которых теплота сорбции имеет максимальное значение. С ростом степени покрытия возрастает роль участков с меньшей теплотой сорбции, поэтому среднее эффективное значение теплоты сорбции падает.

Поперечные размеры молекулы метана велики по сравнению с атомами инертных газов и двухатомными молекулами, поэтому в случае метана проблема проникновения молекул во внутреннюю полость нанотрубки имеет наиболее острый характер. Простейший способ решения этой проблемы, реализованный авторами работы [164], включает в себя ультразвуковую обработку образцов с целью обрезания внешних концов нанотрубок. Образцы однослойных УНТ, объединенных в жгуты диаметром примерно 12 нм, были получены методом лазерной абляции с использованием либо  $\text{Ni/Co}$ , либо  $\text{Rh/Pd}$  катализатора. При этом средний диаметр нанотрубок составлял 1,4 либо 0,85 нм соответственно. В результате очистки образцов стандартными методами содержание нанотрубок в них достигало 90 %. Массовая плотность образцов составляла около  $1,33 \text{ г см}^{-3}$ . Ультразвуковая обработка образцов в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  (3:1) в течение 24 ч привела к уменьшению средней длины нанотрубок до 0,5 мкм.

Степень заполнения УНТ метаном ( $\text{CH}_4$ ) либо этаном ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) определялась на основании измерений содержания водорода методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Образец УНТ массой около 15 мг, предварительно в течение часа отожженный в вакууме при температуре  $400^\circ\text{C}$ , помещался в ячейку ЯМР-спектрометра, после чего подвергался воздействию метана или этана при комнатной температуре и давлении 0,45 атм. Обработка адсорбционных изотерм позволила определить значение теплоты сорбции молекулы метана на поверхности УНТ, равное  $235 \pm 2$  мЭВ, которое заметно

превышает величину соответствующего параметра для графитовой поверхности (126 мэВ) и хорошо согласуется с результатами цитированных выше измерений [160–162]. Измеренная величина теплоты сорбции молекулы этана на поверхности жгута УНТ ( $303 \pm 15$  мэВ) также заметно превышает соответствующее значение для поверхности графита (170–190 мэВ [165]). Как следует из измерений, ультразвуковая обработка образцов приводит к примерно десятикратному увеличению количества поглощенного метана. Видимо, это обусловлено возможностью проникновения молекул метана внутрь УНТ в результате их обрезания.

В качестве предельного проявления уже упоминавшейся зависимости энергии сорбции многоатомной молекулы на графитовой поверхности от степени ее кривизны может рассматриваться переход от механизма физической сорбции, наблюдаемой на поверхности графита, к механизму химической сорбции, который реализуется в случае поверхности нанотрубки. Подобный переход наблюдался недавно при исследовании сорбции молекул ацетона поверхностью УНТ [166]. Образцы однослойных УНТ массой 10 мг, полученных методом HiPCO, погружались в 300 мл ацетона и в течение часа подвергались ультразвуковой обработке, после чего просушивались в воздухе. Обработанные таким способом образцы наряду с исходными необработанными образцами насыщались ацетоном, содержание которого определялось в результате стандартной процедуры температурно программируемой десорбции. При этом температура повышалась от 300 до 700 °С со скоростью 3 °С мин<sup>-1</sup>. Кроме того, содержание кислорода и химическое состояние углерода в образцах определялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Измерения показывают, что теплота сорбции молекул ацетона и фрагментов их разложения на поверхности УНТ находится в диапазоне 1–2,5 эВ, что существенно превышает соответствующие значения для сорбции ацетона поверхностью графита (0,33 эВ [167]) и активированного угля (0,4 эВ [168]). Это указывает на смену физического механизма сорбции молекул ацетона на химический при переходе от плоской графитовой поверхности к искривленной.

**4.2.4. Сорбционные сенсоры.** Высокая чувствительность электронных характеристик углеродных нанотрубок к наличию на их поверхности сорбированных молекул или радикалов наводит на мысль о возможности создания на этой основе высокочувствительного сверхминиатюрного сенсора, позволяющего регистрировать присутствие в атмосфере малейших примесей. Такая возможность была, в частности, исследована экспериментально в работе [169], авторы которой использовали слегка спрессованный слой тканеобразного материала размерами  $1 \times 2 \times 0,1$  мм<sup>3</sup>, содержащего собранные в жгуты однослойные УНТ. Этот материал был получен в результате электродугового распыления графита в присутствии катализатора. Содержание нанотрубок в образце составляло 50–70 %. Средний диаметр жгута составлял 15 нм, наиболее вероятный диаметр нанотрубки — около 1,4 нм. В качестве индикатора присутствия сорбированных на поверхности УНТ молекул использовалось значение термоэдс образца, измерения которой проводились четырехзондовым методом при перепаде температур по его длине  $\Delta T < 0,5$  К.

Измерения, выполненные при комнатной температуре, показали, что термоэдс исходного образца, очищенного от адсорбатов в результате вакуумной термообработки в течение 10 ч, находится в диапазоне между –45 и –40 мкВ К<sup>-1</sup>. Отрицательный знак и близкий к линейному характер температурной зависимости проводимости указывают на металлическую природу проводимости образца, которая определяется наличием в нем нанотрубок с электронной металлической проводимостью. Насыщение образца He при атмосферном давлении и  $T = 500$  К приводит к повышению термоэдс примерно на 12 мкВ К<sup>-1</sup>. При этом время установления стационарного значения термоэдс (0,26 ч) примерно в 3 раза короче, чем время восстановления этого значения (0,83 ч) после начала откачки He. Аналогичные измерения, выполненные с H<sub>2</sub>, показали, что относительное увеличение массы исследуемого образца в результате поглощения водорода достигает 0,5 %. При этом с ростом количества сорбируемого водорода наблюдается линейный спад термоэдс. Аналогичный характер зависимости термоэдс от количества поглощенного материала наблюдается в случае NH<sub>3</sub>. В отличие от этого, термоэдс образца, содержащего нанотрубки, монотонно возрастает с ростом поглощенного кислорода и азота. Различный характер указанных зависимостей наводит на мысль о различии в механизмах воздействия сорбируемых молекул на электронные характеристики УНТ. Можно предположить, что в случае растущей зависимости сорбируемые молекулы играют роль акцепторов для электронов проводимости, а в случае падающей зависимости они являются донорами.

Значительные различия в зависимостях термоэдс от концентрации сорбируемых молекул, наблюдаемые для молекул различного типа, открывают возможность создания достаточно простого и высокоэффективного сенсора на основе УНТ. Приборы такого типа нашли бы свое применение при поиске полезных ископаемых, в системах аварийной защиты больших предприятий и, в частности, атомных электростанций от газовых выбросов, в системах контроля выхлопа автомобилей и многих других.

## 5. Заключение

Открытие углеродных нанотрубок и других типов углеродных поверхностных наноструктур относится к числу наиболее значительных достижений современной науки. Эта форма углерода по своей структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллеренами. Однако многие свойства углеродных нанотрубок не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллеренами. Это позволяет рассматривать и исследовать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными физико-химическими характеристиками.

Одно из наиболее интересных свойств углеродных наноструктур, важных с точки зрения как фундаментальных исследований, так и прикладных разработок, связано с их аномально высокой удельной поверхностью. Это, с одной стороны, делает такие структуры привлекательным объектом для проведения физико-химических исследований поверхностных процессов и явлений на нанометровом уровне. Наличие внутри подобных структур полостей размером порядка нанометра открывает возможность исследования фундаментальных механиз-

мов капиллярных явлений, явлений физической и химической сорбции и других эффектов на размерах, сопоставимых с параметрами кристаллических структур. Так, с возникновением углеродных нанотрубок стало возможным исследование зависимости теплоты сорбции молекул различного сорта от степени кривизны графитовой поверхности. Результаты таких исследований являются источником бесценной информации о механизмах взаимодействия атомных частиц с поверхностями. Заполнение внутренней полости нанотрубок молекулами, поперечный размер которых сопоставим с внутренним диаметром нанотрубки, приводит к образованию внутри нанотрубки одномерного кристалла, фундаментальные свойства которого существенно отличаются от свойств трехмерных кристаллических структур. Экспериментальное исследование таких свойств стало возможным только после открытия нанотрубок.

С другой стороны, аномально высокая удельная поверхность углеродных наноструктур и наличие внутри таких структур протяженных замкнутых полостей делает их весьма привлекательным средством решения прикладных задач. Заполнение нанотрубок металлами приводит к созданию наиболее миниатюрных проводов, которые могут стать элементами будущих наноэлектронных устройств. Возможность заполнения углеродных нанотрубок и других наноструктур газами открывает перспективы создания эффективных устройств для хранения газообразных веществ, которые могут быть, в частности, использованы в качестве основы экологически безопасных видов транспорта. Зависимость электронных характеристик нанотрубок от наличия на их поверхности сорбированных молекул различного сорта открывает возможность создания на их основе сверхминиатюрных сенсорных устройств, реагирующих на присутствие в атмосфере нежелательных или опасных примесей.

За 15 лет, прошедших с момента открытия углеродных нанотрубок, исследователями, работающими в данном направлении, был пройден значительный путь. В качестве важных этапов, характеризующих этот путь, можно отметить следующие события: открытие многослойных и, впоследствии, однослойных нанотрубок [7]; открытие явления капиллярности и возможности заполнения нанотрубок жидкими веществами [15]; установление связи между структурными и электронными характеристиками однослойной нанотрубки [170], открытие метода получения УНТ, основанного на термокаталитическом разложении углеводородов [171]; открытие автоэлектронной эмиссии нанотрубок [172, 173]; разработка метода получения макроскопических образцов однослойных нанотрубок с близкими структурными и электронными характеристиками [37]; разработка методов однородного заполнения в соответствии с шаблоном больших поверхностей одинаковым образом ориентированными нанотрубками, имеющими близкие электронные характеристики [24]; создание макетного образца плоского дисплея с холодным катодом на основе УНТ [172]; получение "стручков", представляющих собой однослойные углеродные нанотрубки, заполненные по длине молекулами фуллеренов [19]. Представленный перечень достижений в данной области легко продолжить, однако уже и без этого видно, что на наших глазах за короткий период времени произошел переход от описания протяженных объектов, образующихся в ре-

зультате термического распыления графита, через синтез нанотрубок с определенными структурными и электронными характеристиками к созданию надежно работающих устройств на основе УНТ. Этот пример еще раз показывает важную плодотворную роль фундаментальных исследований, развитие которых при удачном стечении обстоятельств приводит к быстрому прогрессу прикладных технологий.

Решение проблемы прикладного использования УНТ в первую очередь зависит от стоимости производства нанотрубок в макроскопических количествах, которая в настоящее время значительно превышает стоимость золота и, по-видимому, исключает возможность крупномасштабных применений этого материала. Тем не менее такие свойства нанотрубок, как сверхминиатюрные размеры, высокая пористость и удельная поверхность, хорошая электропроводность и другие уже сейчас позволяют надеяться на эффективное применение нанотрубок в таких областях, как химическая технология, водородная энергетика, наноэлектроника и др., где большое значение имеют их хорошие сорбционные свойства в сочетании с электропроводностью и высокими механическими характеристиками. В случае успешного решения этих задач мы станем свидетелями еще одного примера эффективного влияния фундаментальных исследований на развитие научно-технического прогресса.

Работа поддержана грантом МНТЦ № 2484, фондом АФГИР в рамках НОЦ "Плазма", а также программой поддержки научных школ РФ.

## Список литературы

1. Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
2. Krätschmer W et al. *Nature* **347** 354 (1990)
3. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 33 (1993); **165** 977 (1995)
4. Смолин Р Е *УФН* **168** 323 (1998)
5. Керл Р Ф *УФН* **168** 331 (1998)
6. Крото Г *УФН* **168** 343 (1998)
7. Iijima S *Nature* **354** 56 (1991); Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
8. Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997); **172** 401 (2002)
9. Елецкий А В *УФН* **170** 113 (2000)
10. Раков Э Г *Успехи химии* **69** 41 (2000)
11. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press, 1996)
12. Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: World Scientific Publ., 1998)
13. Ebbesen T W *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
14. Pederson M R, Broughton J Q *Phys. Rev. Lett.* **69** 2689 (1992)
15. Ajayan P M, Iijima S *Nature* **361** 333 (1993)
16. Ebbesen T W *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** 235 (1994)
17. Ebbesen T W *Physics Today* **49** (6) 26 (1996)
18. Züttel A et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **27** 203 (2002)
19. Smith B W, Monthieux M, Luzzi D E *Nature* **396** 323 (1998)
20. Burtiaux B et al. *Chem. Phys. Lett.* **310** 21 (1999)
21. Hirahara K et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 5384 (2000)
22. Hamada N, Sawada S, Oshiyama A *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992)
23. Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
24. Thess A et al. *Science* **273** 483 (1996)
25. Journet C et al. *Nature* **388** 756 (1997)
26. Lamy de la Chapelle M et al. *Carbon* **36** 705 (1998)
27. Journet C, Bernier P *Appl. Phys. A* **67** 1 (1998)
28. Cowley J M et al. *Chem. Phys. Lett.* **265** 379 (1997)
29. Henrard L et al. *Eur. Phys. J. B* **13** 661 (2000)
30. Bernaerts D et al. *Solid State Commun.* **105** 145 (1998)
31. Qin L-C et al. *Chem. Phys. Lett.* **268** 101 (1997)
32. Venema L C et al. *Phys. Rev. B* **61** 2991 (2000)
33. Rao A M et al. *Science* **275** 187 (1997)

34. Liu B et al. *Chem. Phys. Lett.* **320** 365 (2000)
35. Saito R et al. *Phys. Rev. B* **57** 4145 (1998)
36. Jost O et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 2217 (1999)
37. Sawada S, Hamada N *Solid State Commun.* **83** 917 (1992)
38. Peng L-M et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3249 (2000)
39. Sun L F et al. *Nature* **403** 384 (2000)
40. Qin L-C et al. *Nature* **408** 50 (2000)
41. Peng H Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 2831 (2000)
42. Wang N, Li G D, Tang Z K *Chem. Phys. Lett.* **339** 47 (2001)
43. Prinzbach H et al. *Nature* **407** 60 (2000)
44. Zettl A, Cummings J, in *Electronic Properties of Novel Materials — Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2000) p. 526
45. Mordkovich V Z et al. *Carbon* **34** 1301 (1996)
46. Mordkovich V Z et al., in *New Horizons of  $\pi$ -Electron Materials* (Berlin: Springer-Verlag, 1997)
47. Yudasaka M et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 2477 (1995)
48. Ruoff R S et al. *Nature* **364** 514 (1993)
49. Zhou O et al. *Science* **263** 1744 (1994)
50. Liu M, Cowley J M *Carbon* **32** 393 (1994)
51. Liu M, Cowley J M *Ultramicroscopy* **53** 333 (1994)
52. Kosaka M et al. *Chem. Phys. Lett.* **233** 47 (1995)
53. Huira H et al. *Nature* **367** 148 (1994)
54. Bursill L A, Peng J-L, Fan X-D *Philos. Mag. A* **71** 1161 (1995)
55. Zhang X B et al. *Europhys. Lett.* **27** 141 (1994)
56. Ivanov V et al. *Chem. Phys. Lett.* **223** 329 (1994); *Carbon* **33** 1727 (1995)
57. Amelinckx S et al. *Science* **265** 635 (1994); Bernaerts D et al. *Philos. Mag. A* **71** 605 (1995)
58. Biró L P et al. *Phys. Rev. B* **56** 12490 (1997); *Appl. Phys. Lett.* **73** 3680 (1998)
59. Bernaerts D et al., in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives: Proc. of the Intern. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 551
60. Weldon D N, Blau W J, Zandbergen H W *Chem. Phys. Lett.* **241** 365 (1995)
61. Luo J Z et al. *Catal. Lett.* **66** 91 (2000)
62. Eswaramoorthy M, Sen R, Rao C N R *Chem. Phys. Lett.* **304** 207 (1999)
63. Yin Y F, Mays T, McEnaney B *Langmuir* **15** 8714 (1999)
64. Bacsá R R et al. *Chem. Phys. Lett.* **323** 566 (2000)
65. Nikolaev P et al. *Chem. Phys. Lett.* **313** 91 (1999)
66. Bronikowski M J et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1800 (2001)
67. Du W-F et al. *Nano Lett.* **2** 343 (2002)
68. Cinke M et al. *Chem. Phys. Lett.* **365** 69 (2002)
69. Webb P A, Orr C *Analytical Methods in Fine Particle Technology* (Norcross, GA: Micrometrics Instrument. Corp., 1997)
70. Ebbesen T W *J. Phys. Chem. Solids* **57** 951 (1996)
71. Tsang S C et al. *Nature* **372** 159 (1994)
72. Tsang S C et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (17) 1803 (1995)
73. Rao A M et al. *Nature* **388** 257 (1997)
74. Sloan J et al. *Chem. Commun.* (8) 699 (1999)
75. Sloan J et al. *Acc. Chem. Res.* **35** 1054 (2002)
76. Sloan J et al. *Chem. Phys. Lett.* **329** 61 (2000)
77. Meyer R R et al. *Science* **289** 1324 (2000)
78. Brown G et al. *Chem. Commun.* (9) 845 (2001)
79. Kondratyuk P, Yates J T (Jr.) *Chem. Phys. Lett.* **383** 314 (2004)
80. Suzuki S et al. *Phys. Rev. B* **67** 115418 (2003)
81. Ye J T et al. *Phys. Rev. B* **67** 113404 (2003)
82. Maurin G et al. *Nano Lett.* **1** 75 (2001)
83. Shimoda H et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 015502 (2002)
84. Jeong G-H et al. *Phys. Rev. B* **68** 075410 (2003)
85. Saito Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **212** 379 (1993)
86. Yosida Y *Appl. Phys. Lett.* **64** 3048 (1994)
87. Zhang G L *J. Appl. Phys.* **80** 579 (1996)
88. Loiseau A *Fullerene Sci. Technol.* **4** 1263 (1996)
89. Guerret-Piecourt C et al. *Nature* **372** 761 (1994)
90. Demoncy N et al. *Eur. Phys. J. B* **4** 147 (1998)
91. Zhang G Y, Wang E G *Appl. Phys. Lett.* **82** 1926 (2003)
92. Gan B et al. *Chem. Phys. Lett.* **333** 23 (2001)
93. Tsai S H et al. *Carbon* **38** 1899 (2000)
94. Okuyama F, Hayashi T, Fujimoto Y *J. Appl. Phys.* **84** 1626 (1998)
95. Smith B W, Luzzi D E *Chem. Phys. Lett.* **321** 169 (2000)
96. Smith B W et al. *J. Appl. Phys.* **91** 9333 (2002)
97. Bandow S et al. *Chem. Phys. Lett.* **337** 48 (2001)
98. Zhang M et al. *Chem. Phys. Lett.* **369** 680 (2003)
99. Kataura H et al. *Synthetic Met.* **121** 1195 (2001)
100. Maniwa Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 45 (2003)
101. Monthieux M *Carbon* **40** 1809 (2002)
102. Smith B W, Luzzi D E, Achiba Y *Chem. Phys. Lett.* **331** 137 (2000)
103. Hirahara K et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 5384 (2000)
104. Hodak M, Girifalco L A *Chem. Phys. Lett.* **350** 405 (2001); Girifalco L A, Hodak M *Appl. Phys. A* **76** 487 (2003)
105. Suenaga K et al. *Appl. Phys. A* **76** 445 (2003)
106. Kuzmany H et al. *Appl. Phys. A* **76** 449 (2003); Pfeiffer R et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 225501 (2003); Pichler T et al. *Phys. Rev. B* **67** 125416 (2003)
107. Chiu P W et al. *Appl. Phys. A* **76** 463 (2003)
108. Bandow S et al. *Chem. Phys. Lett.* **337** 48 (2001)
109. Abe M et al. *Phys. Rev. B* **68** 041405 (R) (2003)
110. Bandow S et al. *Chem Phys. Lett.* **384** 320 (2004); *MRS Bull.* **29** (4) 260 (2004)
111. Khlobystov A N et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 245507 (2004)
112. Dillon A C et al. *Nature* **386** 377 (1997)
113. Dillon A C et al. *Fullerenes* **3** 716 (1999)
114. Ye Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 2307 (1999)
115. Tersoff J, Ruoff R S *Phys. Rev. Lett.* **73** 676 (1994)
116. Benedict L X et al. *Chem. Phys. Lett.* **286** 490 (1998)
117. Chen P et al. *Science* **285** 91 (1999)
118. Yang R T *Carbon* **38** 623 (2000); Pinkerton F et al., in *Hydrogen Millennium: Proc. of the 10th Canadian Hydrogen Conf., Québec City, Canada, May 28–31, 2000* (Eds T K Bose, P Bernard) (Québec: Canadian Hydrogen Association, 2000)
119. Chen Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 2128 (2001)
120. Chambers A et al. *J. Phys. Chem. B* **102** 4253 (1998)
121. Park C et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 10572 (1999)
122. Rodriguez N M, in *MRS 1996 Fall Meeting* (Boston: Academic Press, 1996) p. D11.6
123. Rodriguez N M, in *Proc. of the 9th Canadian Hydrogen Conf., Vancouver, Canada, February 7–10, 1999* (Ed. P H Howard) (Vancouver, 1999)
124. Schlapbach L, Züttel A *Nature* **414** 353 (2001)
125. Schlapbach L et al., in *Electronic Properties of Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 591, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2001) p. 609
126. Ogden J M *Phys. Today* **55** (4) 69 (2002)
127. Züttel A *Mater. Today* **6** (9) 24 (2003)
128. Züttel A *MRS Bull.* **27** (9) 705 (2002)
129. Darkrim L F, Malbrunot P, Tartaglia G P *Int. J. Hydrogen Energy* **27** 193 (2002)
130. Bai X D et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 1552 (2001)
131. Клеббанов Ю Д, Сумароков В Н *Поверхность* (4) 9 (2001)
132. Schutz W, Klos H, in *Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 442, Eds H Kuzmany et al.) (Woodbury, NY: AIP, 1998) p. 485
133. Lawrence J, Xu Gu *Appl. Phys. Lett.* **84** 918 (2004)
134. Shiraishi M, Takenobu T, Ata M *Chem. Phys. Lett.* **367** 633 (2003)
135. Haluska M et al., in *Electronic Properties of Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 591, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, NY: AIP, 2001) p. 603
136. Kajiura H et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 1929 (2003)
137. Lombardi L et al. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** A115 (2004)
138. Nützenadel C et al. *Electrochem Solid-State Lett.* **2** 30 (1999)
139. Liu C et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 2389 (2002)
140. Colomer J-F et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** 3753 (1998)
141. Kuznetsova A et al. *J. Chem. Phys.* **112** 9590 (2000)
142. Mawhinney D B et al. *Chem. Phys. Lett.* **324** 213 (2000)
143. Mawhinney D B et al. *J. Am. Chem. Soc.* **122** 2383 (2000)
144. Kuznetsova A et al. *Chem. Phys. Lett.* **321** 292 (2000)
145. Kuznetsova A et al. *J. Chem. Phys.* **115** 6691 (2001)
146. Zhao M et al. *Phys. Rev. B* **66** 155403 (2002)
147. Ohba T, Kaneko K *J. Phys. Chem. B* **106** 7171 (2002)
148. Yoo D-H et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 3371 (2002)
149. Inaba A, Chihara H *Can. J. Chem.* **66** 703 (1988)
150. Fujiwara A et al. *Chem. Phys. Lett.* **336** 205 (2001)



151. Inoue S et al. *J. Phys. Chem. B* **102** 4689 (1998)  
152. Yoo D-H et al. *J. Phys. Chem. B* **107** 1540 (2003)  
153. Sorescu D C, Jordan K D, Avouris P *J. Phys. Chem. B* **105** 11227 (2001)  
154. Peng S, Cho K *Nanotechnology* **11** 57 (2000)  
155. Jhi S-H, Louie S G, Cohen M L *Phys. Rev. Lett.* **85** 1710 (2000)  
156. Nilsson A et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 982 (1992)  
157. Ulbricht H, Moos G, Hertel T *Phys. Rev. B* **66** 075404 (2002)  
158. Cinke M et al. *Chem. Phys. Lett.* **376** 761 (2003)  
159. Johnson M R et al. *Chem. Phys.* **293** 217 (2003)  
160. Talapatra S, Migone A D *Phys. Rev. B* **65** 045416 (2002)  
161. Talapatra S et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 138 (2000)  
162. Weber S E et al. *Phys. Rev. B* **61** 13150 (2000)  
163. Cao D et al. *J. Phys. Chem. B* **107** 13286 (2003)  
164. Kleinhammes A et al. *Phys. Rev. B* **68** 075418 (2003)  
165. Vidali G et al. *Surf. Sci. Rep.* **12** 135 (1991)  
166. Chakrapani N et al. *J. Phys. Chem. B* **107** 9308 (2003)  
167. Elkington P A, Curthoys G *J. Phys. Chem.* **73** 2321 (1969)  
168. Gales L, Mendes A, Costa C *Carbon* **38** 1083 (2000)  
169. Adu C K W et al. *Chem. Phys. Lett.* **337** 31 (2001)  
170. Saito R et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204 (1992)  
171. José-Yacamán M et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 657 (1993)  
172. de Heer W A, Châtelain A, Ugarte D *Science* **270** 1179 (1995)  
173. Gulyaev Yu V et al., in *IVMC'94: 7th Intern. Vacuum Microelectronics Conf. Grenoble 1994* (Technical Digest) (Piscataway, NJ: IEEE, 1994) p. 322; *J. Vacuum Sci. Technol. B* **13** 435 (1995); Гуляев Ю В и др. *Микроэлектроника* **26** (2) 84 (1997); Chernozatonskii L A et al., in *IVMC'95: 8th Intern. Vacuum Microelectronics Conf., Portland, Oregon, July 30 – August 3, 1995* (Technical Digest) (Piscataway, NJ: IEEE, 1995) p. 363; *Chem. Phys. Lett.* **233** 63 (1995)

### Sorption properties of carbon nanostructures

A V Eletskiĭ

*Russian Research Center 'Kurchatov Institute'*

*pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation*

*Tel./Fax (7-095) 196-72 80*

*E-mail: eletskiĭ@imp.kiae.ru*

Current research on the sorption properties of carbon nanotubes (CNTs) and other nanostructures is reviewed. The sorption-determining structural features of CNTs are analyzed, and their sorption mechanisms for gaseous and condensed substances are discussed. Special attention is given to CNT applications for storing hydrogen and other gaseous substances. Methods for filling CNTs with liquid substances of various nature, based on capillary and wetting phenomena, are examined. The properties of 'peapods', that are single walled CNTs filled with fullerene molecules, are discussed. Prospects for the sorption properties of CNTs and other nanostructures being used in electrochemical and fuel cells and material storage systems as well as for making superminiature metal conductors are reviewed.

PACS numbers: **61.46.+w**, **68.43.-h**, 81.07.De

Bibliography — 173 references

*Received 13 July 2004, revised 27 July 2004*