

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами

Ю.С. Нечаев

Представлен обзор современного состояния исследований актуальных "открытых" вопросов о природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами. Эти вопросы относятся к ключевым в проблеме создания автомобиля на водородном топливе. Рассмотрены термодинамические и диффузионные характеристики и механизмы процессов химической и физической сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноматериалами, а также методологические аспекты изучения и оптимизации таких сорбентов водорода. Обсуждаются экспериментальные и теоретические предпосылки и перспективы создания суперадсорбента (≥ 10 мас.%) для аккумулялирования водорода "на борту автомобиля".

PACS numbers: 61.46. – w, 61.48. + e, 68.43. – h, 89.30. – g

Содержание

1. Введение (581).
 2. Некоторые актуальные открытые вопросы о природе, механизмах и характеристиках сорбции водорода углеродными наноструктурами (583).
 3. Хемосорбция водорода в графите и родственных углеродных наноструктурах (584).
3.1. Методологические аспекты. 3.2. Диссоциативная хемосорбция водорода. 3.3. Диссоциативно-ассоциативная хемосорбция водорода: новая концепция. 3.4. Характеристики и некоторые проявления хемосорбционных процессов I–IV.
 4. Некоторые аспекты определения сорбционных характеристик из спектров температурно-программируемой десорбции. Идентификация природы сорбции (591).
 5. Использование нетрадиционных подходов при анализе сорбционных данных (594).
5.1. Методика определения доли поверхностных углеродных атомов и активных сорбционных центров в однослойных нанотрубках. Модель сорбционного монослоя. 5.2. Проявление в однослойных нанотрубках полислоистой физической адсорбции, инициированной монослойной хемосорбцией. 5.3. Физическая адсорбция и хемосорбция в однослойных нанотрубках и графитовых нановолокнах, наводороженных при 9 ГПа. 5.4. Полислоистая физическая адсорбция в графитовых нановолокнах, инициированная монослойной хемосорбцией.
 6. Заключение (609).
- Список литературы (609).

Ю.С. Нечаев. ФГУП "ЦНИИЧермет" им. И.П. Бардина,
Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова,
105005 Москва, 2-я Бауманская ул. 9/23, Российская Федерация
Тел./факс (495) 777-93-50.
E-mail: netchaev@online.ru

Статья поступила 24 января 2005 г.,
после доработки 30 января 2006 г.

1. Введение

Истощение энергетических ресурсов и загрязнение окружающей среды являются актуальными проблемами, которые тесно связаны с непрерывным развитием человеческого общества и требуют немедленного решения [1]. В этой связи водород рассматривают как идеальный энергоноситель, поскольку он является чистым в экологическом плане, а также широко распространенным и возобновляемым (в плане практически неисчерпаемых природных ресурсов и регенерации) [2]. Безопасное и дешевое хранение и транспортировка водорода являются ключевыми звеньями в водородной энергетике [2].

Актуальная проблема водородной энергетики для экологически чистого автомобильного транспорта связана с необходимостью создания эффективных технологий хранения и использования водорода в автомобиле, что сформулировано, например, в действующем Национальном проекте США на период до 2015 г. по развитию систем и материалов (сорбентов) для компактного хранения водорода "на борту автомобиля" [3–5].

Новые углеродные наноматериалы, в том числе однослойные или многослойные углеродные нанотрубки (УНТ, ОСНТ, МСНТ), графитовые нановолокна (ГНВ) (рис. 1, 2) были названы многими исследователями перспективными сорбентами водорода для автомобильных топливных элементов и интенсивно изучались на протяжении последних 10 лет (обзоры [6–11]). Во многих исследованиях 1997–2005 гг. [6–11] в определенной мере рассматривались актуальные открытые вопросы о природе, механизмах, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами (ОСНТ, МСНТ, ГНВ и др.), а также о перспективах их использования в качестве материалов водородной энергетики.

Обзоры показывают, что многочисленные экспериментальные данные 1997–2002 гг. (рис. 3, 4) и 2002–

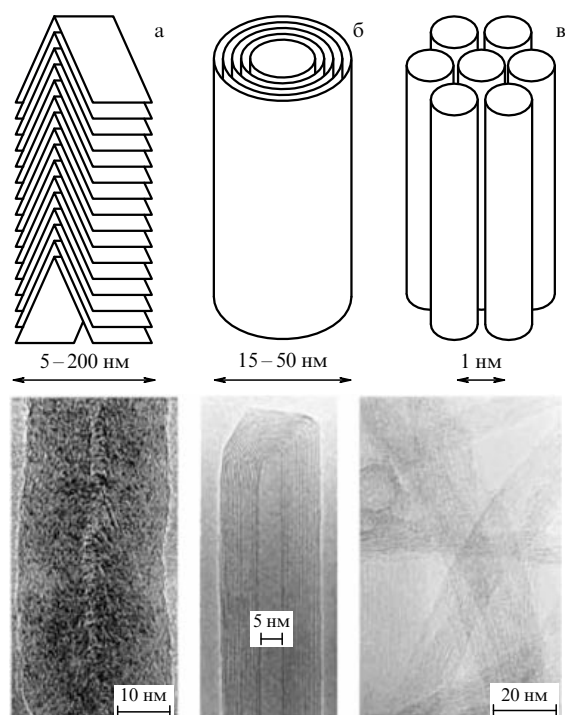


Рис. 1. Схематическое изображение и микрофотографии углеродных наноструктур: (а) ГНВ, (б) МСНТ, (в) пучка ОСНТ [8].

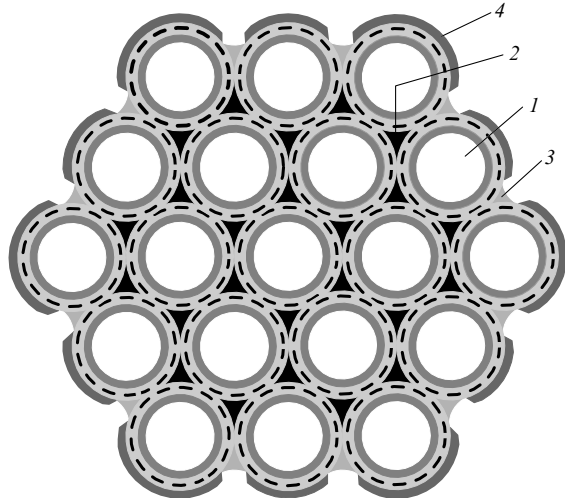


Рис. 2. Сорбция водорода пучком ОСНТ: 1 — внутри нанотрубок, теоретическое значение энергии связи (физической адсорбции) $-0,062$ эВ ($-6,0$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$)); 2 — в каналах между трубками ($-0,119$ эВ, $-11,5$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$)); 3 — в поверхностных канавках ($-0,089$ эВ, $-8,6$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$)); 4 — на внешней поверхности пучка ($-0,049$ эВ, $-4,7$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$)) [8].

2005 г. [8–11] по сорбционной емкости в отношении водорода новых углеродных наноматериалов, полученные различными лабораториями, имеют разброс до трех порядков величины, что отсутствует воспроизводимость (в других лабораториях) наиболее интересных экспериментальных результатов и нет фундаментального обоснования и раскрытия причин такой ситуации.

В известной аналитической работе 2001 г. Диллон и Хибена [6] о прошлом, настоящем и будущем проблемы хранения водорода "на борту автомобиля" в углеродных наноматериалах подчеркивается, что для ее технологиче-

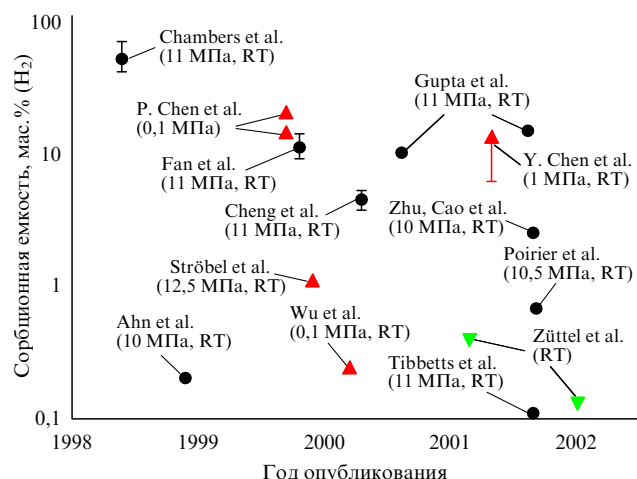


Рис. 3. Данные измерений сорбционной емкости ГНВ и ориентированных УНТ, полученные волуметрическим (●), гравиметрическим (▲) и электрохимическим (▼) методами; RT — комнатная температура [8].

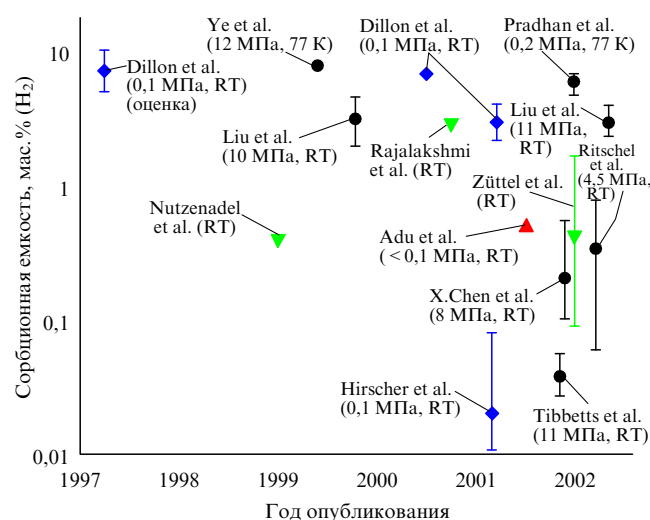


Рис. 4. Данные измерений сорбционной емкости пучков ОСНТ, полученные волуметрическим (●), гравиметрическим (▲), электрохимическим (▼) и ТПД (◆) методами; RT — комнатная температура [8].

ского решения необходимо дальнейшее, более глубокое изучение фундаментальных аспектов (механизмов и характеристик) взаимодействия водорода с графитом.

В серии часто цитируемых работ 1995–1999 гг. [12], выполненных под руководством Родригес и Бекера (аномальные результаты которых до сих пор не были никем ни воспроизведены, ни фундаментально обоснованы или опровергнуты, включая самих авторов этих "know-how" работ [13]), было заявлено о создании супер-адсорбента водорода на основе графитовых нановолокон с сорбционной емкостью до 40–60 мас.% при температуре 300 К и давлении водорода 11 МПа (см. рис. 3, Chambers et al.). Это детально обсуждалось Мейлендом в обзоре 2002 г. [7], где также отмечалась недостаточная изученность фундаментальных аспектов.

Имеются основания [3–11] полагать, что за последние 4–5 лет "болезненная" ситуация (см. рис. 3, 4) и ее "диагноз", описанные в обзорах 2001–2002 гг. [6, 7] в отношении недостаточного раскрытия природы, меха-

низмов и характеристик взаимодействия водорода с углеродными наноматериалами, мало изменились, несмотря на проведенные многочисленные исследования с применением самых современных экспериментальных и теоретических методов. Это отмечается и в аналитических обзорах 2004–2005 гг. [10, 11], где делается заключение (тот же "диагноз" ситуации) о необходимости дальнейших фундаментальных исследований, без которых невозможно эффективное решение поставленных технологических задач [3–5].

Вместе с тем в последние годы, особенно в период 2001–2003 гг., в ряде стран Западной Европы, в Японии и России значительно уменьшился интерес исследователей к углеродным наноматериалам как адсорбентам для водородного топлива (обзоры 2003 г. [8, 14, 15]). По-видимому, это связано с отмеченными выше невоспроизводимостью и большим разбросом экспериментальных данных по сорбционной емкости этих материалов, и в частности, с предельно негативными экспериментальными результатами 2001 г. [16], до сих пор не подтвержденными большинством исследователей (см. рис. 3, 4, Tibbetts et al.).

С другой стороны, в 2004 г. Министерство энергетики США объявило [3–5] о выделении 150 млн долл. для развертывания трех специализированных центров фундаментальных исследований материалов для аккумуляции водорода (в обеспечение развития водородного автотранспорта), в том числе Центра углеродных материалов при Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии, с целью "прорыва" в преодолении основных технических барьеров в решении проблемы хранения водорода "на борту автомобиля". При этом планируется [3–5] в конце 2006 финансового года принятие окончательного решения о дальнейшем развитии или прекращении финансирования таких исследований углеродных наноматериалов. Решение будет зависеть от результатов по воспроизводимости заданной сорбционной емкости (6 мас.% водорода) при технологических температурах и давлениях наводороживания.

На основании изложенного выше можно полагать, что в настоящее время имеет место в определенной мере критическая, или "переломная" ситуация в отношении перспектив использования углеродных наноматериалов в качестве сорбентов водорода для автомобильных топливных элементов, для решения которой, очевидно, необходимы новые, нетрадиционные концептуально-методологические подходы.

В серии работ 2003–2005 гг. Нечаева и др. [10, 17–25] рассмотрены некоторые нетрадиционные, но эффективные концептуально-методологические подходы и методики и их применение для решения поставленных открытых вопросов на основе термодинамического анализа, систематизации и сопоставления соответствующих экспериментальных и теоретических данных, чему уделено особое внимание в настоящем аналитическом обзоре.

2. Некоторые актуальные открытые вопросы о природе, механизмах и характеристиках сорбции водорода углеродными наноструктурами

Министерство энергетики США сформулировало цели [3–5] по разработке к 2010 г. адсорбентов водорода с высокой сорбционной емкостью (≥ 6 мас.% водорода,

$H/C \geq 0,77$, 45 г водорода l^{-1}) и достаточно быстрой кинетикой (обратимостью) десорбции водорода при комнатной температуре. Авторы Диллон, Хибен и др. наиболее часто цитируемых экспериментальных работ [26] по изучению сорбции водорода поверхностными структурами из жгутов однослойных УНТ полагают [27], что эти цели могут быть достигнуты в результате использования перспективных углеродных наноструктур с аномальными значениями ($20–40$ кДж моль $^{-1}$) энергий взаимодействия (разрыва связей) с водородом. Эти значения энергии являются промежуточными по отношению к известным типичным значениям энергий разрыва связей для хемосорбции и физической сорбции водорода углеродными материалами. При этом предполагают [27], что (i)¹ диссоциативная адсорбция водорода на таких углеродных наноматериалах характеризуется образованием более слабых связей, чем типичные химические C–H связи, и что (ii) недиссоциативная адсорбция характеризуется более сильным взаимодействием, чем физическая сорбция. Для процесса (i) быструю кинетику выхода (отдачи) адсорбированного водорода авторы [27] связывают с водородным спилловером [28], а для процесса (ii) рассматривают молекулярную адсорбцию водорода на углеродных наноматериалах, подвергнутых структурной и/или химической модификации.

Рассматриваемые значения ($20–40$ кДж моль $^{-1}$, [27]) энергии взаимодействия водорода с углеродными материалами примерно на порядок превышают энергии взаимодействия (разрыва ван-дер-ваальсовых связей), характерные для физической адсорбции водорода углеродными материалами [29–35] (на рис. 2 приведены теоретические значения [32]), и примерно на порядок ниже энергий разрыва ковалентных C–H связей, характерных для хемосорбции [35–40].

В серии экспериментальных исследований Ичимура и др. [41] изучали проявление "супер-ван-дер-ваальсова", или слабого химического взаимодействия водорода с фуллеритами (C_{60} , $Na-C_{60}-H$) и углеродными нанотрубками.

Авторы серии работ [42] (Суманасекера и др.) отмечали возможность интерпретации своих данных по термоэдс и электросопротивлению наводороженных однослойных УНТ как в рамках модели физической сорбции с более сильным взаимодействием, чем для ван-дер-ваальсовых связей, так и в рамках модели хемосорбции с более слабым взаимодействием, чем для типичных ковалентных C–H связей.

Оримо и др. в серии экспериментальных исследований [14] по механосинтезу водорода с наноструктурированным графитом также рассматривали проявление аномального сорбционного взаимодействия водорода с графитом, более слабого, чем при хемосорбции, но более сильного, чем при физической сорбции.

Возможность проявления "хемоподобной" физической адсорбции водорода в углеродных наноматериалах обсуждалась в теоретической работе [35].

Вместе с тем следует отметить, что ни в одной из работ не рассматривались механизмы такого слабого химического, или "суперфизического" взаимодействия, и что, как подчеркивается в работе [11], до сих пор не ясен

¹ Нумерация процессов соответствует принятой в [27].

механизм сорбции водорода углеродными нанотрубками и нановолокнами.

Поэтому представляется целесообразным более детально рассмотреть условия проявления и адекватную интерпретацию аномальных значений энергетических характеристик [27] в процессах сорбции водорода углеродными материалами, а также природу (хемосорбция или физическая сорбция), механизмы, предельную сорбционную емкость и диффузионную кинетику сорбционных процессов с такими энергетическими характеристиками, используя нетрадиционные концептуально-методологические подходы, методики и аналитические результаты [10, 17–25].

3. Хемосорбция водорода в графите и родственных углеродных наноструктурах

3.1. Методологические аспекты

В работах [10, 17–25] использовались, главным образом, методы термодинамики обратимых процессов и линейного приближения термодинамики необратимых процессов (в несколько нетрадиционном плане) для критического конструктивного анализа и систематизации большого массива экспериментальных данных по сорбции водорода графитом и новыми углеродными наноматериалами (с sp^2 гибридизацией). Целью этого анализа было экспериментальное определение термодинамических, кинетических и диффузионных фундаментальных характеристик изучаемых процессов. При интерпретации полученных характеристик использовались, в частности, известные результаты [36] расчетов из первопринципов методом молекулярных орбиталей (*ab initio* MO) энергий хемосорбции атомарного водорода графитом и углеродными наноструктурами.

Такая методология была успешно применена [43–50] для решения ряда близких актуальных проблем взаимодействия газов с твердыми материалами; полученные результаты в определенной мере использовались в работах [10, 17–25]. Так, применение этой методологии [43] для анализа уникальных данных Кирхгейма (R. Kirchheim) и ряда других данных позволило выявить новые фундаментальные аспекты микромеханизмов формирования гидридоподобных наносегрегаций на дислокациях в палладии. Применение этой методологии [47] для обработки соответствующих экспериментальных данных позволило существенным образом модифицировать (эффекты от 2 до 7 порядков величины) широко используемые теории Лифшица–Слезова и Вагнера внутреннего окисления и коагуляции выделений в металлах.

В следующих разделах настоящего обзора рассмотрены концептуально-методологические подходы [10, 17–25], "кухня" и результаты их применения для анализа и систематизации ряда наиболее представительных экспериментальных данных по сорбции водорода углеродными материалами.

В разделе 4 описана новая методика [17] термодесорбционных исследований (температурно-программируемая десорбция (ТПД), ТПД-пики, ТПД-спектры) для экспериментального определения термодинамических, диффузионных и кинетических характеристик сорбционных процессов и выявления их природы, используемая в последующих разделах при анализе экспериментальных данных.

3.2. Диссоциативная хемосорбция водорода

3.2.1. Процесс III². Одним из процессов, сопоставимых с процессом (i) в [27], является рассмотренная в [10, 17] (процесс III) диссоциативная химическая абсорбция водорода (H_2^{gas}) в графеновых слоях кристаллической решетки изотропного графита [51, 53] (рис. 5, 7а, ТПД-пик III) и родственных углеродных наноструктур с sp^2 гибридизацией, в том числе в графитовых нановолокнах [12] (рис. 6, ТПД-пик γ (III)) и наноструктурированном графите [14, 52–56] (рис. 7б, в, ТПД-пик III).

Хемосорбционный процесс III, описываемый суммарной реакцией (4), может быть связан со следующими

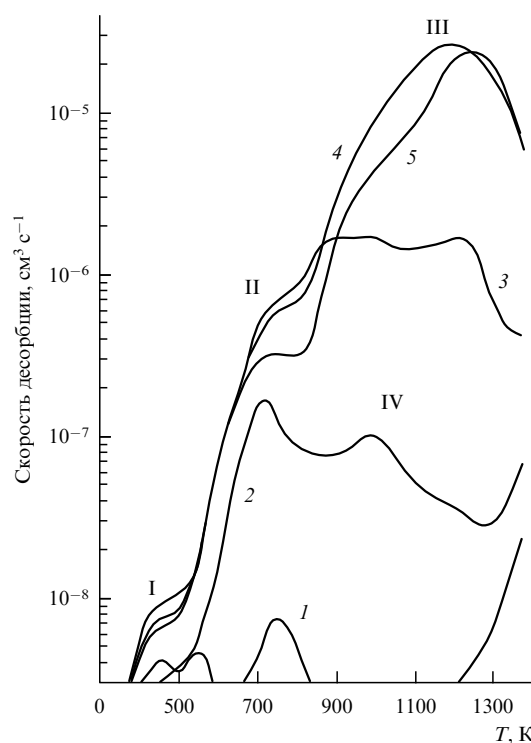


Рис. 5. Кривые температурно-программируемой десорбции (ТПД-пики I–IV) дейтерия из изотропного графита ISO-88, наводороженного при 60 кПа (5 ч) при температурах 473 (I), 673 (2), 773 (3), 973 (4), 1173 K (5) [51].

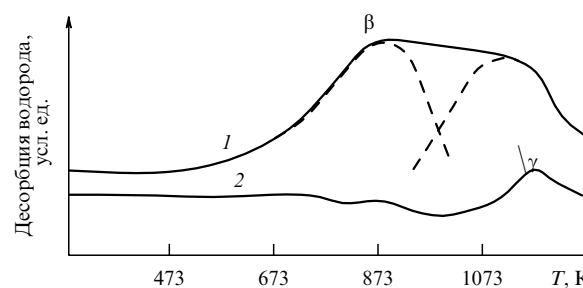


Рис. 6. Кривые температурно-программируемой десорбции — ТПД-пики β (II), γ (III) водорода из образцов ГНВ, наводороженных при 298 K в течение 24 ч при 11 МПа (1) и 0,1 МПа (2). Штриховые линии — составляющие кривую (1) пики [12].

² Здесь и далее нумерация процессов I–IV соответствует принятой в [10, 17].

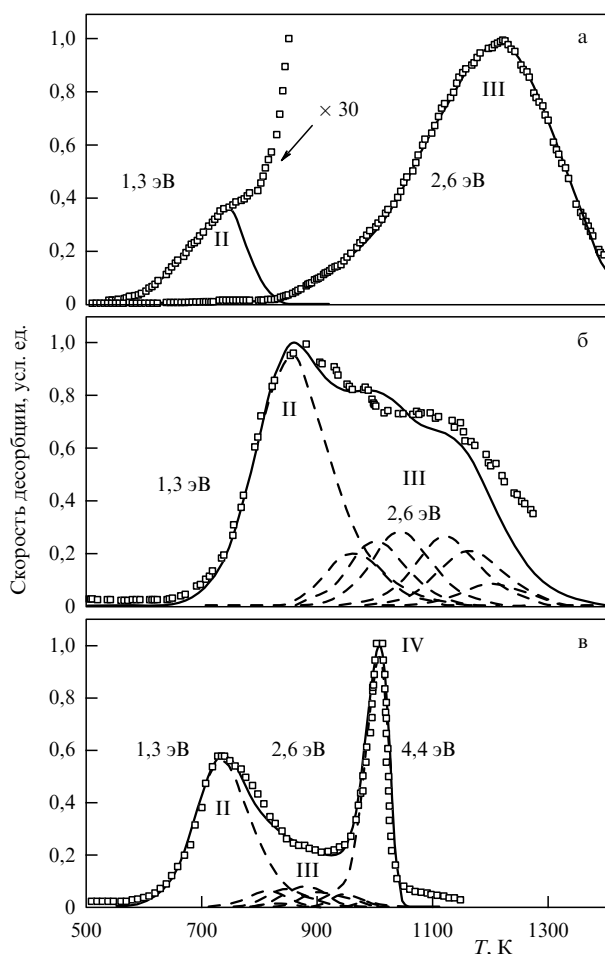
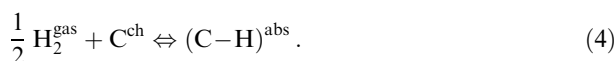


Рис. 7. ТПД-спектры дейтерия и подгоночные кривые [53] для углеродных материалов: (а) изотропного графита ISO-88, наводороженного в течение 5 ч при 973 К и 60 кПа (см. рис. 5, кривая 4); (б) изотропного графита ISO-88 после облучения ионами D_2^+ с энергией 20 кэВ при дозе $5 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$; (в) — наноструктурированного графита (механосинтезом с дейтерием в шаровой мельнице при 1 МПа, 300 К, 80 ч [14]).

стадиями-реакциями:



Здесь H^s — атомарный водород на поверхности зерен или графитовых нанобластей материала; H^l — атомы водорода в графитовой решетке (между графеновыми слоями) вне центров хемосорбции; C^{ch} — внутренние углеродные центры хемосорбции атомов водорода в графеновых слоях, отвечающие потенциальным $C-H$ комплексам; $(C-H)^{\text{abs}}$ — абсорбированные атомы водорода на углеродных центрах хемосорбции в графеновых слоях материала ($C-H$ комплексы).

Как показывает анализ [10, 17], на первой (диссоциативной) и третьей (химической) стадиях суммарного

процесса III состояние наводороженного материала при термодесорбционном нагреве во многих случаях близко к равновесному (локальное равновесие, или обратимость), и стадии (1) и (3) не являются лимитирующими. Вторая стадия (реакция (2)) может являться диффузионно-лимитирующей, т.е. определяющей скорость суммарного процесса III, отвечающего ТПД-пику III в экспериментах по температурно-программируемой десорбции водорода из материала.

Процесс III (реакция (4)) характеризуется [10, 17] экспериментальным значением [51] стандартной энтальпии (теплоты) объемного растворения, или хемосорбции моля атомов водорода из исходного состояния H_2^{gas} в графитовой решетке материала $\Delta H_{(4)III} = -19 \pm 1 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H})$, а также экспериментальным значением [51, 52, 54, 55] эффективной энергии (энтальпии) активации объемной диффузии атомов водорода в графитовой решетке $Q_{III} = 250 \pm 3 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H})$.

Принимая во внимание экспериментальные данные [51], закон действующих масс для реакции (4) можно представить [10, 17] как

$$K_{(4)III} = \frac{X_{III}/X_{III\text{m}}}{(P_{H_2}/P_{H_2}^0)^{1/2} [1 - (X_{III}/X_{III\text{m}})]}, \quad (5)$$

что отвечает изотерме абсорбции Сивертса – Ленгмюра, т.е. изотерме диссоциативной абсорбции Ленгмюра, которая при малых давлениях ($K_{(4)III}(P_{H_2}/P_{H_2}^0)^{1/2} \ll 1$) соответствует изотерме Сивертса:

$$\frac{X_{III}}{X_{III\text{m}}} = \frac{K_{(4)III}(P_{H_2}/P_{H_2}^0)^{1/2}}{1 + K_{(4)III}(P_{H_2}/P_{H_2}^0)^{1/2}} \approx K_{(4)III} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} \right)^{1/2}, \quad (5a)$$

где константа равновесия для реакции (4) описывается выражением

$$K_{(4)III} = \exp \left(\frac{\Delta S_{(4)III}}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_{(4)III}}{RT} \right), \quad (6)$$

$$\Delta H_{(4)III} \approx \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{(3)III}. \quad (7)$$

Здесь X_{III} — равновесная концентрация $(\text{H}/\text{C})_{III}$ абсорбированных атомов водорода в графитовой решетке материала при давлении P_{H_2} (Па) и температуре T (К), т.е. отношение количества растворенных атомов водорода к количеству углеродных атомов в графитовой решетке, в ряде случаев близкому к общему количеству углеродных атомов в материале ($C^I \leq C$); $X_{III\text{m}} = (\text{H}/\text{C})_{III\text{m}} \leq 1,0$ — предельная (карбогидридная) концентрация [10, 17, 57]; $P_{H_2}^0 = 1 \text{ Па}$ — стандартное давление водорода; $\Delta S_{(4)III}$ — стандартная энтропия для реакции (4); R — универсальная газовая постоянная; $\Delta H_{\text{dis}} = 448 \pm 2 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H}_2)$ — экспериментальное значение [58] энергии диссоциации моля газообразного водорода; $\Delta H_{(3)III} = -243 \pm 3 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H})$ — опосредованное экспериментальное значение (оценка [10, 17] при помощи выражения (7)) энергии (энтальпии) образования химических $C-H$ связей атомов водорода с углеродными центрами в графеновых слоях материала (рис. 8, модель F^* , отвечающая sp^3 регибридизации [36, 37]); $\Delta H_{(1)III} = 1/2 \Delta H_{\text{dis}}$, $\Delta H_{(2)III} \approx 0$, $\Delta H_{(3)III}$ — стандартные энтальпии для реакций (1)–(3) применительно к процессу III.

В рамках модели [10, 43] объемной диффузии атомов водорода в графитовой решетке, сопровождающейся обратимым захватом диффузанта на внутренних хемо-

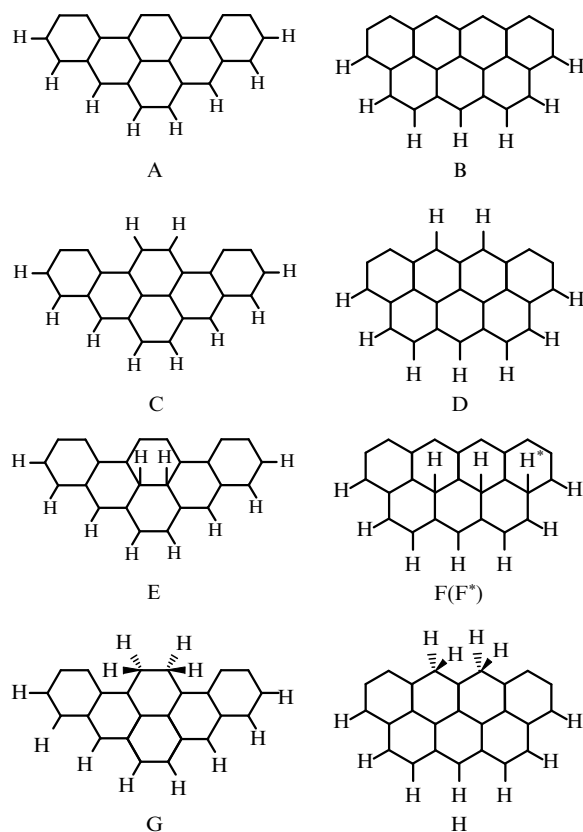


Рис. 8. Теоретические модели хемосорбции атомов водорода на графите [36].

сорбционных углеродных центрах в графеновых слоях, эффективный коэффициент диффузии (D_{III}) и эффективную энтальпию (энергию) активации диффузии (Q_{III}) можно представить в виде

$$D_{\text{III}} \approx \frac{A_{\text{III}} D^1}{K_{(3)\text{III}}}, \quad (8)$$

$$Q_{\text{III}} \approx Q^1 - \Delta H_{(3)\text{III}} \approx -\Delta H_{(3)\text{III}}, \quad (9)$$

где $A_{\text{III}} \approx \text{const}$; $K_{(3)\text{III}}$ — константа равновесия для реакции (3) применительно к процессу III; D^1 и Q^1 — коэффициент диффузии и энергия активации диффузии атомов водорода в графитовой решетке в отсутствие хемосорбционных центров захвата или при их предельном (карбогидридном) заполнении. Из экспериментальных значений Q_{III} и $\Delta H_{(3)\text{III}}$ можно получить при помощи выражения (9) опосредованное значение $Q^1 = 7 \pm 4$ кДж моль $^{-1}$ (H).

Полученное [10, 17] с использованием термодинамических уравнений (5)–(9) и экспериментальных значений $\Delta H_{(4)\text{III}}$ и ΔH_{dis} [51, 58] значение $\Delta H_{(3)\text{III}}$, которое, очевидно, можно рассматривать как опосредованное экспериментальное, примерно вдвое ниже (по абсолютной величине) энергии С–Н связи в молекуле метана и энергии Н–Н связи в молекуле водорода ($-\Delta H_{\text{dis}}$) [58]. Однако величина $\Delta H_{(3)\text{III}}$ близка к теоретическим значениям энергии взаимодействия (образования С–Н связи) атомов водорода с графеновой (цилиндрической) поверхностью различных однослойных УНТ (при 50%-ном заполнении), полученным методом функционала плотности (DFT) [57], а также к экспериментальному

значению [59] энергии образования С–Н связи атомов водорода с углеродными атомами в фуллерене C_{60} (при степени заполнения $\text{H}/\text{C} = 36/60$), т.е. в квазиграфеновом шарообразном слое.

Опосредованное экспериментальное значение энергии связи $\Delta H_{(3)\text{III}}$ [10, 17] существенно (на 8 %, т.е. за пределами погрешности определения) превышает по абсолютной величине энергию диссоциации половины моля H_2 ($1/2 \Delta H_{\text{dis}}$) [58], что объясняет наблюдаемую в экспериментах [51] экзотермичность процесса III (реакция (4)) растворения (диссоциативной хемоабсорбции) водорода в графитовой решетке между графеновыми слоями. При этом энтальпия (энергия) процесса десорбции ($-\Delta H_{(4)\text{III}}$) близка к значению энергетической характеристики процесса диссоциативной сорбции (i) в [27] и составляет ~ 8 % энергии разрыва С–Н связи ($-\Delta H_{(3)\text{III}}$); остальные ~ 92 % энергии разрыва С–Н связи обеспечиваются за счет энергии ассоциации моля атомов водорода в молекулы ($-1/2 \Delta H_{\text{dis}}$).

Термодинамическая характеристика $-\Delta H_{(3)\text{III}}$ почти полностью проявляется в эффективной энергии активации объемной диффузии атомов водорода в графитовой решетке ($Q_{\text{III}} \approx -\Delta H_{(3)\text{III}}$), затрачиваемой в основном на разрыв С–Н связи диффузанта. При этом объемная диффузия атомов водорода в материале сопровождается обратимым (локальное равновесие для реакции (3)) захватом диффузанта хемосорбционными углеродными центрами в графеновых слоях, что обуславливает преобладающий термодинамический вклад ($-\Delta H_{(3)\text{III}}$) в Q_{III} по сравнению с пренебрежимо малым кинетическим вкладом (Q^1).

Таким образом, процесс III диссоциативной хемосорбции водорода углеродными материалами характеризуется образованием более слабых (примерно вдвое) связей, чем типичные химические С–Н связи, например, в молекуле метана, а также значением энергии десорбции (19 кДж моль $^{-1}$), близким к обсуждаемому в работе [27] значению энергетической характеристики для процесса (i), которое авторы [27] отождествляли с энергией разрыва гипотетической слабой химической С–Н связи.

Отсюда, в частности, следует, что для идентификации хемосорбционного процесса III (ТПД-пика III) в углеродном материале необходимо экспериментальное определение как термодинамических характеристик ($\Delta H_{(4)\text{III}}$) и уравнений сорбции (5), так и диффузионных характеристик (Q_{III}) процесса (методика описана в разделе 4).

Оценки при помощи выражения (5а) показывают, что равновесная концентрация $X_{\text{III}} = (\text{H}/\text{C}^1)_{\text{III}}$ растворенных атомов водорода в графитовых нановолокнах и наноструктурированном (при механосинтезе) графите при температуре 300 К и давлении водорода 1–10 МПа по порядку величины приближается к значению 0,77, или 6 мас.%. Указанное значение определено в [3–5] как нижний предел сорбционной емкости материалов-адсорбентов, пригодных для хранения водорода в транспортных средствах. Данная оценка подтверждается результатами обработки [10, 17] сорбционных данных [12, 14, 54–56].

Однако диффузионная кинетика выхода хемоабсорбированного водорода из углеродных материалов при комнатной температуре (процесс III) не отвечает технологическим требованиям [3–5] для водородного автотранспорта, в основном из-за высокого значения энергии активации диффузии водорода Q_{III} .

В заключение следует особо подчеркнуть, что опосредованное экспериментальное значение энергии (энтальпии) образования химической С–Н связи атомов водорода с углеродными центрами в графеновых слоях материала ($\Delta H_{(3)III} = -243 \pm 3$ кДж моль⁻¹(Н)) определяется независимо как из экспериментальных величин $\Delta H_{(4)III}$ и ΔH_{dis} при помощи выражения (7), так и из экспериментальных величин Q_{III} и Q^I (согласно выражению (9)). Полученное таким образом значение $\Delta H_{(3)III}$ близко к экспериментальному значению (-255 ± 1 кДж моль⁻¹(Н)) [59] энтальпии образования С–Н связи в гидриде фуллерена C₆₀H₃₆ (т.е. при степени заполнения квазиграфеновой шаровой поверхности Н/С = 36/60), а также к теоретическим значениям ($-(220 - 260) \pm 20$ кДж моль⁻¹(Н)) энергии образования С–Н связи атомов водорода с графеновой (цилиндрической) поверхностью различных ОСНТ при заполнении Н/С = 0,5, полученным методом функционала плотности (DFT) [57]. В то же время экспериментальное значение $\Delta H_{(3)III}$ согласуется только по порядку величины с теоретическим значением -194 кДж моль⁻¹(Н) [36] (расчеты из первопринципов методом молекулярных орбиталей энергий хемосорбции атомарного водорода графитом), отвечающим предполагаемой модели (F* на рис. 8) хемосорбционного процесса III. Такая же ситуация имеет место и при сопоставлении [10] экспериментальной величины $\Delta H_{(3)III}$ с целым рядом соответствующих теоретических (DFT) величин, что, как показано в [38], может быть связано в значительной мере с неучетом "коллективной стабилизации" хемосорбированного водорода на графеновых поверхностях.

3.2.2. Процесс IV. Значительно более высокие абсолютные значения энергетических характеристик сорбции, диффузии и взаимодействия водорода с углеродными материалами, в том числе с изотропным [51, 53] (см. рис. 5, ТПД-пик IV), пиролитическим [60] и наноструктурированным [52, 53] (рис. 7в, ТПД-пик IV) графитом, проявляются для рассмотренной в [10, 17] еще одной диссоциативной хемоабсорбции водорода (процесс IV, реакции (1)–(4)) в дефектных областях графитовых структур. Она имеет место на углеродных центрах — оборванных С–С σ -связях в "креслообразных" и/или "зигзагообразных" краевых позициях (см. рис. 8, модели С и/или D, sp² гибридизация), локализованных в дефектных областях графитовой решетки (C_{def}^I). Экспериментальное значение [10, 17] энергии (энтальпии) образования С–Н связей атомов водорода с такими центрами хемосорбции (реакция (3)) составляет $\Delta H_{(3)IV} = -364 \pm 5$ кДж моль⁻¹(Н). Процесс IV (суммарная реакция (4)) характеризуется [10, 17] экспериментальным значением [60] стандартной энтальпии растворения в дефектных областях графитовой решетки моля атомов водорода (из исходного состояния молекулярного газа) $\Delta H_{(4)IV} \approx 1/2 \Delta H_{dis} + \Delta H_{(3)IV} = -140 \pm 5$ кДж моль⁻¹(Н), а также эффективной энергией (энтальпией) активации диффузии атомов водорода в этих областях материала $Q_{IV} \approx -\Delta H_{(3)IV} = 365 \pm 50$ кДж моль⁻¹(Н) [52, 60]. Характеристики процесса и отвечающего ему ТПД-пика IV описываются выражениями, аналогичными (5)–(9).

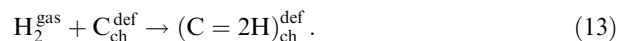
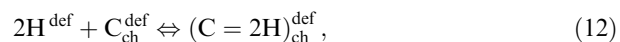
Следует отметить, что опосредованное экспериментальное значение $\Delta H_{(3)IV} = -364 \pm 5$ кДж моль⁻¹(Н) определяется (корректируется) как из экспериментальных величин $\Delta H_{(4)IV}$ и ΔH_{dis} , так и из Q_{IV} и Q^I при помощи

выражений (7) и (9) соответственно. Полученное таким образом значение $\Delta H_{(3)IV}$ удовлетворительно согласуется с теоретическими значениями -357 кДж моль⁻¹(Н) и -378 кДж моль⁻¹(Н) [36] (расчеты из первопринципов методом молекулярных орбиталей), отвечающими предполагаемым моделям (С и/или D на рис. 8) хемосорбционного процесса IV.

3.3. Диссоциативно-ассоциативная хемосорбция водорода: новая концепция

3.3.1. Процесс II. Одним из сорбционных процессов, сопоставимых с процессом недиссоциативной адсорбции (ii) в [27], является рассмотренная в [10, 17] диссоциативно-ассоциативная, или формально недиссоциативная химическая адсорбция водорода (процесс II) из исходного состояния молекулярного газа (H₂^{gas}) в межзеренных или дефектных (поверхностных) областях в изотропном графите [51, 53] (см. рис. 5, 7а, ТПД-пик II) и родственных углеродных наноструктурах, в том числе графитовых нановолокнах [12] (ТПД-пик β (II) на рис. 6), наноструктурированном графите [14, 53, 54] (ТПД-пик II на рис. 7б, в), деформированных в шаровой мельнице однослойных УНТ [61] (см. рис. 4, Hirsch et al.) и дефектных многослойных УНТ [62].

Хемосорбционный процесс II (суммарная реакция (13)) можно связать [10, 17] со следующими стадиями-реакциями:



Здесь H₂^{def} и H^{def} — молекулы или атомы водорода соответственно в межзеренных или дефектных областях материала (C^{def}) вне углеродных центров хемосорбции; (C = 2H)_{ch}^{def} — адсорбированные пары атомов водорода на углеродных центрах хемосорбции (C_{ch}^{def}) — оборванных С–С σ -связях в зигзагообразных краевых позициях (см. рис. 8, модель Н, sp³ регибридизация), локализованных в межзеренных или дефектных областях материала.

Как и для процесса III, анализ [10, 17] показывает, что на диссоциативной (11) и химической (12) стадиях суммарного процесса II состояние наводороженного материала при термодесорбционном нагреве во многих случаях близко к равновесному (локальное равновесие, или обратимость). Тем самым эти стадии не являются лимитирующими. Первая стадия (реакция (10)) может быть диффузионно-лимитирующей, т.е. определяющей скорость суммарного процесса (13), отвечающего ТПД-пику II.

Процесс II характеризуется [10, 17] стандартной энтальпией (теплотой) хемоадсорбции моля молекул водорода из исходного состояния молекулярного газа H₂^{gas} в межзеренных или дефектных областях материала $\Delta H_{(13)II} \approx -110$ кДж моль⁻¹(H₂) (опосредованные экспериментально-теоретические оценки), а также экспериментальным значением [51, 54, 61, 62] эффективной энергии (энтальпии) активации диффузии молекул водорода в этих областях $Q_{II} = 120 \pm 2$ кДж моль⁻¹(H₂).

Закон действующих масс для реакции (13) можно представить [10, 17] как

$$K_{(13)II} = \frac{X_{II}/X_{IIm}}{(P_{H_2}/P_{H_2}^0)(1 - X_{II}/X_{IIm})}, \quad (14)$$

что отвечает изотерме адсорбции Генри – Ленгмюра, т.е. изотерме недиссоциативной адсорбции Ленгмюра (распределение типа Ферми – Дирака), которая при малых давлениях ($K_{(13)II}(P_{H_2}/P_{H_2}^0) \ll 1$) соответствует изотерме Генри

$$\frac{X_{II}}{X_{IIm}} = \frac{K_{(13)II}(P_{H_2}/P_{H_2}^0)}{1 + K_{(13)II}(P_{H_2}/P_{H_2}^0)} \approx K_{(13)II} \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0}. \quad (14a)$$

Константа равновесия для реакции (13) описывается выражением

$$K_{(13)II} = \exp\left(\frac{\Delta S_{(13)II}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{(13)II}}{RT}\right), \quad (15)$$

$$\Delta H_{(13)II} = \Delta H_{(10)II} + \Delta H_{(11)II} + \Delta H_{(12)II} \approx \approx \Delta H_{dis} + \Delta H_{(12)II}, \quad (16)$$

X_{II} — равновесная концентрация $(H_2/C^{def})_{II}$ адсорбированных молекул водорода в межзеренных или дефектных областях углеродного материала (C^{def}) при давлении P_{H_2} (Па) и температуре T (К), т.е. отношение количества молекул адсорбата (H_2) к количеству углеродных атомов в межзеренных или дефектных областях материала ($C^{def} \geq C_{ch}^{def}$), которое может быть близким к количеству сорбционных центров C_{ch}^{def} ; $X_{IIm} = (H_2/C^{def})_{IIm} \leq 0,5$ — предельная (карбогидридная) локальная концентрация адсорбата; $\Delta S_{(13)II}$ — стандартная энтропия для реакции (13); $\Delta H_{(12)II} = -560 \pm 10$ кДж моль⁻¹(2Н) — экспериментальное значение мольной энергии (энтальпии) образования химических связей ($C=2H$) двух атомов водорода с углеродным центром в краевой зигзагообразной позиции (модель Н на рис. 8), локализованным в межзеренных или дефектных (поверхностных) областях углеродного материала.

В рамках модели [10, 17] диффузии молекул водорода в межзеренных или дефектных областях углеродного материала, сопровождающейся обратимыми диссоциацией и захватом диффузанта на хемосорбционных углеродных центрах, эффективный коэффициент диффузии (D_{II}) и эффективную энтальпию (энергию) активации диффузии (Q_{II}) можно представить в виде

$$D_{II} \approx \frac{A_{II}D^{def}}{K_{(11)II}K_{(12)II}} \approx \frac{A_{II}D^{def}}{K_{(13)II}}, \quad (17)$$

$$Q_{II} \approx Q^{def} - (\Delta H_{(11)II} + \Delta H_{(12)II}) \approx -\Delta H_{(13)II}, \quad (18)$$

где $A_{II} \approx \text{const}$; D^{def} и Q^{def} — коэффициенты диффузии и энергия активации диффузии молекул водорода в межзеренных или дефектных областях углеродного материала в отсутствие хемосорбционных центров захвата или при их предельном (карбогидридном) заполнении, $Q^{def} \approx 10 \pm 5$ кДж моль⁻¹(H_2) (экспериментально-теоретические оценки [10, 17]); $K_{(11)II}$, $K_{(12)II}$ — константы равновесия для реакций (11) и (12); $\Delta H_{(10)II} \approx 0$, $\Delta H_{(11)II} \approx \Delta H_{dis}$, $\Delta H_{(12)II}$ — стандартные энтальпии для реакций (10)–(12).

Энергия десорбции ($-\Delta H_{(13)II}$) и эффективная энергия активации диффузии молекул водорода (Q_{II}) отвечают

только $\sim 20\%$ энергии разрыва химических связей ($-\Delta H_{(12)II}$). При этом преобладающая часть ($\sim 80\%$) энергии разрыва химических связей водорода с хемосорбционными центрами ($-\Delta H_{(12)II}$) обеспечивается (компенсируется) за счет энергии ассоциации атомов водорода в молекулы ($-\Delta H_{dis}$).

Таким образом, ТПД-пику II (реакция (13)), очевидно, отвечает диффузия молекул водорода в межзеренных и/или дефектных (поверхностных) областях углеродного материала, сопровождающаяся обратимыми диссоциацией и захватом диффузанта на хемосорбционных $C=2H$ центрах, т.е. при локальном равновесии для реакций (11) и (12). Следует еще раз отметить, что при таком механизме процесса II в энергетических характеристиках десорбции и диффузии водорода ($-\Delta H_{(13)II}$ и Q_{II}) проявляется только $\sim 20\%$ энергии разрыва химических связей ($-\Delta H_{(12)II}$).

Значения энергетических характеристик $-\Delta H_{(13)II}$ и Q_{II} для процесса II, который формально описывается изотермой Генри – Ленгмюра для недиссоциативной адсорбции (14), (14a), в несколько раз превышают значение энергетической характеристики ($20-40$ кДж моль⁻¹) для процесса (ii), обсуждаемое в работе [27] и отождествляемое с энергией разрыва гипотетических "суперфизических" связей.

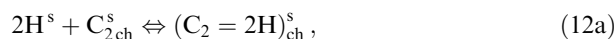
Энергия разрыва химической связи в расчете на один моль атомов водорода для процесса II составляет $-1/2 \Delta H_{(12)II} \approx 280$ кДж моль⁻¹(Н), что отвечает промежуточному значению при сопоставлении с аналогичными характеристиками ($-\Delta H_{(3)III} \approx 243$ кДж моль⁻¹(Н) и $-\Delta H_{(3)IV} \approx 364$ кДж моль⁻¹(Н)) для процессов III и IV соответственно.

Оценки при помощи выражений (14), (15) показывают, что равновесная (локальная) концентрация адсорбированных молекул водорода в межзеренных нанобластях в графитовых нановолокнах и наноструктурированном графите при температуре 300 К и давлении водорода 1–10 МПа по порядку величины близка к карбогидридному значению $(H_2/C^{def})_{IIm} \approx 0,5$, т.е. содержание водорода в материале может приближаться к заданной величине [3–5], необходимой для использования этих материалов в качестве адсорбентов для водородного автотранспорта; это согласуется с результатами [10, 17] обработки сорбционных данных [12, 14, 54–56]. Вместе с тем для процесса II (как и для процессов III и IV) имеет место низкая скорость диффузионного выхода хемоадсорбированного водорода из материала при комнатной температуре (в основном из-за высокого значения Q_{II}), не отвечающая технологическим требованиям [3–5].

В заключение следует отметить, что опосредованное экспериментальное значение $\Delta H_{(12)II} = -560 \pm 10$ кДж моль⁻¹(2Н) определяется (в том числе коррекция и согласование всех вовлеченных величин) как из экспериментальных значений $\Delta H_{(13)II}$ и ΔH_{dis} (выражение (16)), так и из Q_{II} , ΔH_{dis} и Q^{def} (выражение (18)). Полученное таким образом значение $\Delta H_{(12)II}$ удовлетворительно согласуется с теоретическим значением -540 кДж моль⁻¹(2Н) [36] (расчеты из первопринципов методом молекулярных орбиталей), отвечающим предполагаемой модели (Н на рис. 8) хемосорбционного процесса IV, а также сопоставимо с теоретическим значением -476 кДж моль⁻¹(2Н) [36] согласно модели G на рис. 8.

3.3.2. Процесс I. По значениям энергетических характеристик наиболее близким к процессу недиссоциативной адсорбции (ii) [27] является рассмотренный в [10, 17] еще один процесс диссоциативно-ассоциативной, или формально недиссоциативной химической адсорбции водорода из исходного состояния H_2^{gas} на поверхности гранул изотропного графита [51, 53] (см. рис. 5, ТПД-пик I) и углеродных наноструктур: ОСНТ [26, 63, 64] и МСНТ [62].

Хемосорбционный процесс I, как и процесс II, отвечает суммарной реакции (13) со стадиями (10)–(12), для которых вместо дефектных или межзеренных областей локализации сорбционных центров следует рассматривать поверхностные области материала. Для процесса I центрами хемосорбции двух атомов водорода, по-видимому, могут служить оборванные С–С σ -связи в креслообразных краевых углеродных (одноатомных) позициях (модель G на рис. 8) и/или чередующиеся углеродные (двухатомные) позиции в графеновом слое (см. рис. 8, модель F, sp^3 регибридизация). При этом реакция (12) правомерна только для краевых креслообразных углеродных одноатомных центров (C_{ch}^s), отвечающих модели G. Для углеродных двухатомных центров, отвечающих модели F, вместо стадии, аналогичной (12), следует рассматривать реакцию



где H^s — атомы водорода в поверхностных областях материала (C^s) вне углеродных двухатомных центров хемосорбции (C_{2ch}^s); $(C_2 = 2H)_{ch}^s$ — адсорбированные пары атомов водорода на углеродных двухатомных центрах, локализованных на поверхности материала.

Процесс I описывается выражениями, аналогичными (14)–(18), и характеризуется [10, 17] экспериментальным значением [31, 51] (раздел 5.1) стандартной энтальпии (теплоты) адсорбции моля молекул водорода

$$\Delta H_{(13)I} \approx \Delta H_{dis} + \Delta H_{(12)I} \approx \Delta H_{dis} + \Delta H_{(12a)I} = \\ = -10 \pm 7 \text{ кДж моль}^{-1}(H_2),$$

где $\Delta H_{(12)I} \approx \Delta H_{(12a)I} = -460 \pm 10 \text{ кДж моль}^{-1}(2H)$ — экспериментальное значение энергии (энтальпии) образования химических связей ($C = 2H$) двух атомов водорода с атомом углерода или связей ($C_2 = 2H$) двух водородных атомов с двумя углеродными атомами на поверхности адсорбента (см. рис. 8, модели G и F соответственно).

Процесс I характеризуется [10, 17] экспериментальным значением [26, 62–64] эффективной энергии (энтальпии) активации диффузии молекул водорода $Q_I \approx Q^s - \Delta H_{(13)I} = 20 \pm 2 \text{ кДж моль}^{-1}(H_2)$, где $Q^s = 10 \pm 8 \text{ кДж моль}^{-1}(H_2)$ — экспериментальное значение энергии активации диффузии молекул водорода на поверхности материала в отсутствие или при предельном (карбогидридном) заполнении хемосорбционных центров захвата диффузанта.

Можно полагать [10, 17], что $Q^s \approx Q^{def} \sim 10 \text{ кДж моль}^{-1}(H_2)$ и что такие значения энергии активации диффузии молекул водорода в углеродных материалах могут проявляться в процессах недиссоциативной физической сорбции водорода.

Следует также отметить [10, 17], что экспериментальные значения диффузионных (кинетических) характеристик Q^s , Q^{def} и Q_I (разделы 3.2, 3.3.1) удовлетворительно

согласуются (по порядку величины) с полученными в ЯМР-исследованиях [65] значениями энергии активации диффузии водорода в наноструктурированном графите. По-видимому, это отвечает условиям проявления вандер-ваальсовых взаимодействий водорода с графитом, а также теоретическим значениям [40, 66, 67] диффузионных характеристик, при расчете которых, очевидно, не учитывалось влияние хемосорбционных центров захвата диффузанта.

Энергия десорбции ($-\Delta H_{(13)I}$) и эффективная энергия активации диффузии молекул водорода (Q_I) для процесса I отвечают малой части (нескольким процентам) энергии разрыва химических связей водорода с хемосорбционными центрами ($-\Delta H_{(12,12a)I}$). При этом преобладающая часть энергии разрыва обеспечивается (компенсируется) за счет энергии ассоциации атомов водорода в молекулы ($-\Delta H_{dis}$).

Таким образом, процессу I отвечает диффузия молекул водорода в поверхностных нанослоях углеродного материала, сопровождающаяся обратимыми диссоциацией и захватом диффузанта на хемосорбционных центрах (локальное равновесие для реакций (11), (12), (12a)). При таком механизме процесса I в энергетических характеристиках десорбции и диффузии водорода ($-\Delta H_{(13)I}$ и Q_I) проявляется малая часть (несколько процентов) энергии разрыва химических связей ($-\Delta H_{(12,12a)I}$).

Значения энергетических характеристик десорбции и диффузии водорода для процесса I, который, как и процесс II, описывается изотермой Генри–Ленгмюра для недиссоциативной адсорбции (14a), сравнительно близки к значению энергетической характеристики ($20 - 40 \text{ кДж моль}^{-1}$) для процесса (ii), обсуждаемому в работе [27] и отождествляемому с энергией разрыва "суперфизических" связей.

Молярная энергия разрыва химической связи для процесса I в расчете на один атом водорода составляет $-1/2 \Delta H_{(12,12a)I} \approx 230 \text{ кДж моль}^{-1}(H)$, что отвечает наименьшему значению при сопоставлении с аналогичными характеристиками ($-1/2 \Delta H_{(12)II}$, $-\Delta H_{(3)III}$ и $-\Delta H_{(3)IV}$) для процессов II, III, IV.

Как показывает проведенный в работах [10, 17] и в последующих разделах 5.1, 5.2 анализ соответствующих экспериментальных данных, процесс I в ОСНТ и МСНТ при технологических давлениях и температурах их наводороживания может обеспечить высокую локальную (поверхностную) концентрацию адсорбированного водорода, близкую по порядку величины к карбогидридной, а также приемлемую (согласно требованиям [3–5]) скорость диффузионного выхода хемоадсорбированного водорода из материала при комнатной температуре (из-за относительно низкого значения Q_I). Показано также, что процесс I можно рассматривать как хемосорбцию, энергетические характеристики которой сравнительно близки к таковым для физической сорбции, т.е. в определенной мере это "физоподобная" хемосорбция.

В заключение отметим, что опосредованное экспериментальное значение $\Delta H_{(12)I} \approx \Delta H_{(12a)I} = -460 \pm 10 \text{ кДж моль}^{-1}(2H)$ определяется как из экспериментальных значений $\Delta H_{(13)I}$ и ΔH_{dis} , так и из значений Q_I , ΔH_{dis} и Q^s (при помощи соответственно выражения (16) или (18) для I). Экспериментальное значение $\Delta H_{(12,12a)I}$ удовлетворительно согласуется с теоретиче-

скими (-476 кДж моль $^{-1}$ (2Н) и -389 кДж моль $^{-1}$ (2Н)) [36], отвечающими предполагаемым моделям G и/или F на рис. 8 хемосорбционного процесса I. При рассмотрении значения -389 кДж моль $^{-1}$ (2Н) [36], отвечающего модели F, следует принимать во внимание отмеченную в 3.2.1 возможность систематического занижения теоретических результатов, связанную с учетом "коллективной стабилизации" хемосорбированного водорода на графеновых поверхностях [38]. При интерпретации сорбционных процессов типа I также должна приниматься во внимание возможность использования других моделей, например, описанных в [35–40].

3.4. Характеристики и некоторые проявления хемосорбционных процессов I–IV

Сопоставление характеристик и механизмов хемосорбции водорода в графите и родственных углеродных

наноматериалах с sp^2 гибридизацией, отвечающих процессам I–IV, представлено в табл. 1.

Процессы III и II в углеродных наноматериалах проявляются в ИК-спектрах (процесс II), в спектрах протонного ЯМР, в характере дифракции нейтронов, спектрах поглощения рентгеновского излучения, а также (процесс III) в значительном увеличении межплоскостного расстояния для графеновых слоев (см. обзоры [9, 10]). Процесс II характеризуется также сопутствующим (инициированным им) проявлением в термодесорбционных спектрах сравнительно небольшого количества углеводородов (CH_4 и др.). Это объясняется тем [10], что энергия десорбции (отрыва) двух атомов водорода от углеродного атома — сорбционного центра ($-\Delta H_{(12)II}$) существенно превышает энергию отрыва ($-\Delta H_{C-C} \approx 485$ кДж моль $^{-1}$) атома углерода от двух ближайших углеродных соседей (см. рис. 8, модель H).

Таблица 1. Характеристики процессов хемосорбции и диффузии водорода в изотропном графите и родственных углеродных наноструктурах [10, 17]

Хемосорбция водорода в sp^2 углеродных материалах	Модели хемосорбции и диффузии, энергии образования химических связей атомов водорода с материалом	Характеристики процессов	Тип изотермы сорбции
Процесс III в изотропном графите [51, 53] (рис. 5, 7а, ТПД-пик III), в ГНВ [12] (рис. 6, пик γ (III)), в наноструктурированном графите [14, 52–56] (рис. 7б, в, III)	Диссоциативная хемоабсорбция водорода между графеновыми слоями (реакции (1)–(4)). Объемная диффузия атомов водорода с обратимым захватом диффузанта хемосорбционными центрами в графеновых слоях (рис. 8, модель F*); $\Delta H_{(3)II} \approx -243 \pm 3$ кДж моль $^{-1}$ (Н)	$\Delta H_{(4)III} \approx 1/2 \Delta H_{dis} + \Delta H_{(3)III} \approx -19 \pm 1$ кДж моль $^{-1}$ (Н), $\Delta S_{(4)III}/R \approx -14,7$ (–15,4) для $X_m \approx 0,5$ (1,0), уравнения (5)–(7). $D_{III} = D_{0III} \exp(-Q_{III}/RT)$, $D_{0III} \approx 3 \times 10^{-3}$ см 2 с $^{-1}$, $Q_{III} \approx Q^I - \Delta H_{(3)III} \approx 250 \pm 3$ кДж моль $^{-1}$ (Н), $Q^I \approx 7 \pm 4$ кДж моль $^{-1}$ (Н), уравнения (8), (9)	Сиверса – Ленгмюра Уравнения (5), (5а)
Процесс II в изотропном графите [51, 53] (рис. 5, 7а, II), в ГНВ [12] (рис. 6, пик β (II)), в наноструктурированном графите [53, 54] (рис. 7б, в, пик II), в дефектных ОСНТ [61] и МСНТ [62]	Диссоциативно-ассоциативная хемоадсорбция H_2 в межзеренных или дефектных (поверхностных) областях (реакции (10)–(13)). Диффузия H_2 в этих областях с обратимыми диссоциацией и захватом диффузанта на сорбционных центрах (рис. 8, модель H); $\Delta H_{(12)II} \approx -560 \pm 10$ кДж моль $^{-1}$ (2Н)	$\Delta H_{(13)II} \approx \Delta H_{dis} + \Delta H_{(12)II} \approx -110$ кДж моль $^{-1}$ (H_2), $\Delta S_{(13)II}/R \approx -30$ для $X_{II} \approx 0,5$ (0,25), уравнения (14)–(16). $D_{II} = D_{0II} \exp(-Q_{II}/RT)$, $D_{0II} \approx 1,8 \times 10^3$ см 2 с $^{-1}$, $Q_{II} \approx Q^{def} - \Delta H_{(13)II} \approx 120 \pm 2$ кДж моль $^{-1}$ (H_2), $Q^{def} \approx 10 \pm 5$ кДж моль $^{-1}$ (H_2), уравнения (17), (18)	Генри – Ленгмюра Уравнения (14), (14а)
Процесс I в изотропном графите [51, 53] (рис. 5, ТПД-пик I), в ОСНТ [26, 63, 64] и МСНТ [62] (раздел 5.1)	Диссоциативно-ассоциативная хемоадсорбция H_2 в поверхностных слоях материала (реакции (10)–(13), (12а)). Диффузия H_2 в этих слоях с обратимыми диссоциацией и захватом диффузанта на хемосорбционных центрах (рис. 8, модели G, F); $\Delta H_{(12,12a)I} \approx -460 \pm 10$ кДж моль $^{-1}$ (2Н)	$\Delta H_{(13)I} \approx \Delta H_{dis} + \Delta H_{(12,12a)I} \approx -10 \pm 7$ кДж моль $^{-1}$ (H_2), $\Delta S_{(13)I}/R \approx -20$ для $X_{Im} \approx 0,5$ (0,25), уравнения типа (14)–(16). $D_I = D_{0I} \exp(-Q_I/RT)$, $D_{0I} \approx 3 \times 10^{-3}$ см 2 с $^{-1}$, $Q_I \approx Q^s - \Delta H_{(13)I} \approx 20 \pm 2$ кДж моль $^{-1}$ (H_2), $Q^s \approx 10 \pm 8$ кДж моль $^{-1}$ (H_2), уравнения (17), (18)	Генри – Ленгмюра Уравнения типа (14), (14а)
Процесс IV в изотропном [51, 53] (рис. 5, пик IV), пиролитическом [60] и наноструктурированном [52, 53] (рис. 7в, пик IV) графите	Диссоциативная хемоабсорбция H_2 в дефектных областях графитовой решетки (реакции (1)–(4)). Объемная диффузия атомов Н в дефектных областях с обратимым захватом диффузанта хемосорбционными центрами (рис. 8, модели C, D); $\Delta H_{(3)IV} \approx -364 \pm 5$ кДж моль $^{-1}$ (Н)	$\Delta H_{(4)IV} \approx 1/2 \Delta H_{dis} + \Delta H_{(3)IV} \approx -140 \pm 5$ кДж моль $^{-1}$ (Н), уравнения (5)–(7). $D_{IV} = D_{0IV} \exp(-Q_{IV}/RT)$, $D_{0IV} \approx 6 \times 10^2$ см 2 с $^{-1}$, $Q_{IV} \approx -\Delta H_{(3)IV} \approx 365 \pm 50$ кДж моль $^{-1}$ (Н), уравнения (8), (9)	Сиверса – Ленгмюра Уравнения типа (5), (5а)
<i>Примечание.</i> D_{0III} , D_{0II} , D_{0I} , D_{0IV} — предэкспоненциальные (энтропийные) факторы коэффициентов диффузии водорода (D_{III} , D_{II} , D_I , D_{IV}) в углеродных материалах, отвечающих соответствующим процессам.			

Величину энтальпии образования С–С σ -связи (sp^2 гибридизация) в графите (ΔH_{C-C}) оценивали [10] при помощи известного выражения $\Delta H_{C-C} \approx -(2/z_C) \Delta H_C$ [68], где ΔH_C — энтальпия сублимации графита [58], $z_C = 3$ — координационное число в графеновом слое. Аналогичным образом можно оценить энтальпию образования С–С σ -связи (sp^3 гибридизация) в алмазе, которая составляет -357 кДж моль $^{-1}$ при $z_C = 4$.

Проведенное рассмотрение показало, что эффективные энергии десорбции и активации диффузии молекул водорода для процесса I ($-\Delta H_{(13)I}$ и Q_I) отвечают нескольким процентам энергии разрываемых химических связей $\Delta H_{(12, 12a)I}$. При этом, если не рассматривать диссоциативно-ассоциативный (внутренний) механизм, суммарный процесс I, как и процесс II, формально (на входе и выходе) проявляется как недиссоциативная адсорбция молекул водорода углеродными материалами (процесс типа (ii) в [27]). Значения эффективных энергетических характеристик процесса I ($-\Delta H_{(13)I}$ и Q_I) выглядят в определенном смысле промежуточными при их сопоставлении [27] с известными значениями энергий взаимодействия (разрыва связей), характерными для химической [35–40] и физической [29–35] адсорбции водорода углеродными структурами.

Имеются основания [10, 36–38, 69] предполагать, что эффективные энергетические характеристики десорбции и диффузии водорода для процессов типа I могут вплотную приближаться к типичным значениям энергии взаимодействия для физической сорбции. В этой связи отметим проявление в изотропном графите [51, 53] двух близких по характеристикам процессов (ТПД-пиков), по-видимому, типа I (см. рис. 5, кривая десорбции I), что может иметь место и в углеродных наноструктурах.

Следует подчеркнуть, что в случае недиссоциативной физической адсорбции молекул водорода углеродными материалами [29–35, 69] отсутствуют внутренние диссоциативно-ассоциативные и химические стадии (11), (12), (12a), характерные для формально недиссоциативной хемосорбции молекул водорода (процессы I, II).

Следует также отметить малоизученный фактор каталитического воздействия [27, 28, 55] металлических наночастиц, сажи и аморфного углерода в углеродных наноматериалах на протекание диссоциативных стадий хемосорбционных процессов (I–IV) при комнатной и более низких температурах. Это, очевидно, не является существенным для физической адсорбции.

В разделе 4 рассматривается новая, нетрадиционная методика обработки ТПД-спектров (модифицированный метод Киссинджера), позволяющая идентифицировать природу процессов недиссоциативной адсорбции, т.е. отличать хемосорбционные процессы типа I от процессов физической сорбции с близкими энергетическими характеристиками диффузии и сорбции.

4. Некоторые аспекты определения сорбционных характеристик из спектров температурно-программируемой десорбции. Идентификация природы сорбции

В ряде исследований (например, [26, 54, 61–64, 70]) температурно-программируемой десорбции водорода из углеродных наноматериалов определяли энергию активации процесса десорбции (E_a^{des}) из зависимости температуры максимума ТПД-пика (T_m) от скорости

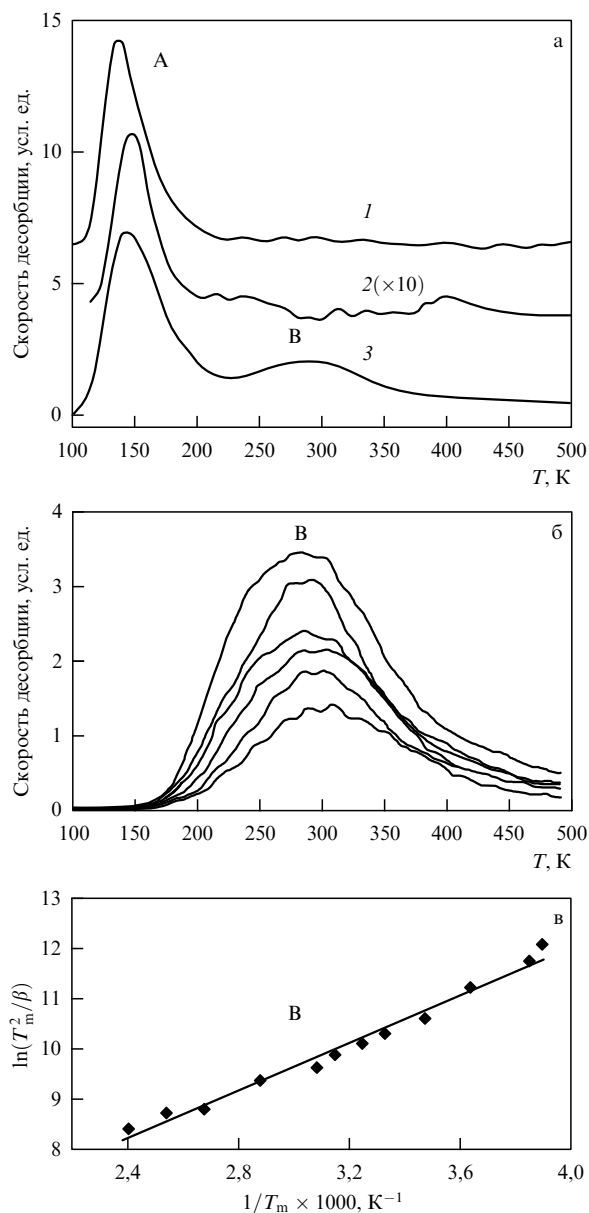


Рис. 9. Результаты [26] изучения термодесорбции водорода из углеродных материалов. (а) ТПД-спектр (пик А) исходного наводороженного образца ОСНТ (1) и наводороженного активированного угля (2) (десятикратное увеличение); ТПД-спектры (пики А и В) образца ОСНТ, отожженного (перед наводороживанием) в вакууме при 970 К (3). (б) ТПД-спектры (пики В) образцов ОСНТ, наводороженных в течение 10 мин при 273 К и 3 мин при 133 К при давлениях водорода от 3,3 до 40 кПа, отвечающих степени покрытия (θ) от 0,3 до ~ 1 . (в) Зависимость (в координатах Киссинджера) температуры максимума ТПД-пика В от скорости нагрева ОСНТ.

нагрева материала (β), используя методику Киссинджера (рис. 9, 10). При этом предполагали, что процесс протекает как реакция первого порядка, для которой при помощи кинетического уравнения Поляни – Вигнера можно получить выражение [70]

$$\ln \frac{T_m^2}{\beta} = \frac{E_a^{\text{des}}}{RT_m} + B, \quad (19)$$

где R — универсальная газовая постоянная; B — безразмерная постоянная величина, пропущенная в аналогич-

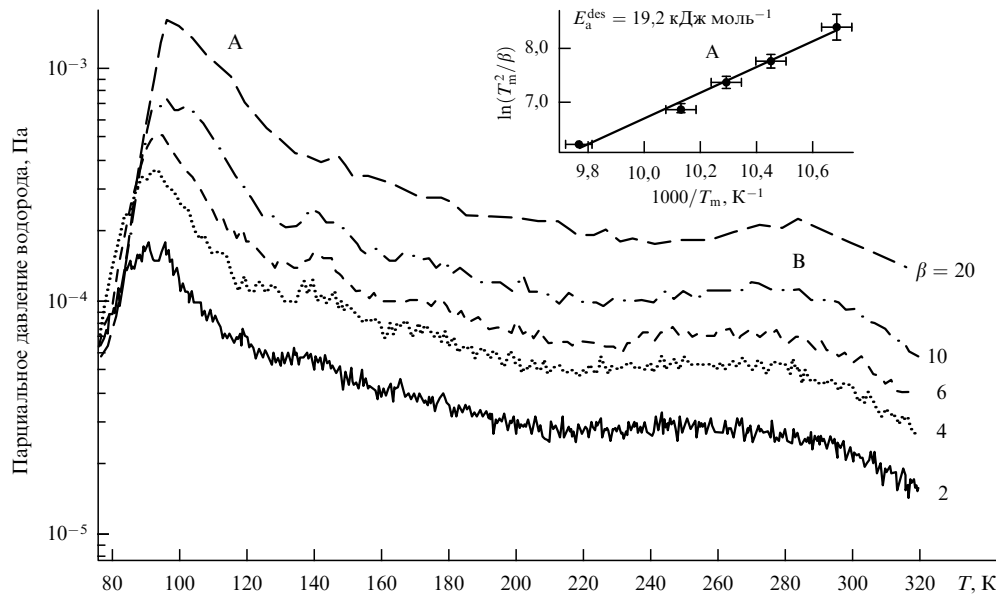


Рис. 10. Результаты [70] изучения ТПД-спектров (пики А и В) водорода из образцов ОСНТ, наводороженных в течение 1 ч при 298 К и давлении 2 МПа. Различные ТПД-кривые отвечают разным скоростям нагрева (β , К мин⁻¹). На вставке показана зависимость (в координатах Киссинджера) температуры максимума ТПД-пика А от скорости нагрева образца.

ном выражении (1) в [70] и описанная ниже в выражении (24).

Величину E_a^{des} определяли [26, 54, 61–64, 70] из графика (рис. 9в и вставка на рис. 10) линейной зависимости $\ln(T_m^2/\beta)$ от $1/T_m$ (координаты Киссинджера). Полученную таким образом кинетическую характеристику $-E_a^{\text{des}}$ отождествляли [63, 70] с термодинамической характеристикой ΔH^{ads} — теплотой адсорбции водорода материалом.

В этой связи представляется целесообразным рассмотреть и обосновать методику определения из ТПД-спектров диффузионных (или кинетических) характеристик процессов сорбции водорода углеродными материалами, в частности, для хемосорбционных процессов I–IV (табл. 1).

Для ситуации, когда лимитирующей стадией термодесорбционного процесса является диффузионный отвод водорода из материала, нагреваемого в вакууме с постоянной скоростью $\beta = \partial T/\partial t$, процесс формально может протекать как реакция первого порядка со скоростью десорбции водорода, описываемой выражением [68, 71]:

$$v(t) = -\frac{\partial X(t)}{\partial t} = K(T(t)) X(t). \quad (20)$$

Здесь $X(t)$ — средняя концентрация адсорбата-диффузанта, оставшегося в материале при десорбционном нагреве; $K(T(t))$ — константа скорости процесса десорбции при температуре материала $T(t)$, отвечающей времени нагрева t ; $1/K = \tau$ — время релаксации процесса, т.е. время ухода 63 % адсорбата;

$$K(T(t)) = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right), \quad (21)$$

$$K_0 = \frac{1}{\tau_0} \approx \frac{D_0}{L^2}, \quad (22)$$

K_0 , τ_0 — предэкспоненциальные факторы константы скорости и времени релаксации диффузионного процесса десорбции водорода из материала [68, 71]; Q , D_0 — эффективная энергия активации диффузии и предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии водорода в материале (табл. 1); L — характеристический диффузионный размер (длина пути) для процесса отвода водорода из материала [68, 71].

Из условия максимума скорости десорбции $\partial v/\partial T = 0$, отвечающего T_m , получаются требуемые выражения

$$\frac{T_m^2}{\beta} = \frac{Q}{RK(T_m)} \approx \frac{QL^2}{RD(T_m)}, \quad (23)$$

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{Q}{RT_m} + \ln\left(\frac{Q}{RK_0}\right), \quad (24)$$

где $K(T_m)$ и $D(T_m)$ — константа скорости и коэффициент диффузии при T_m соответственно.

Отметим, что выражение (23) в общем кинетическом плане, т.е. без подстановки в него (22), аналогично выражению (1) в [63], в котором имеется опечатка — "перевернутый" множитель R/E_a^{des} в правой части уравнения. Выражения (23) и (24) можно использовать при обработке ТПД-спектров для определения диффузионных характеристик сорбционных процессов, в том числе I–IV.

Оценка величины L возможна также при помощи выражения [10, 18]:

$$L \approx \left(\frac{D(T_m)\Delta T}{\beta}\right)^{1/2}, \quad (25)$$

где ΔT — ширина ТПД-пика на половине его высоты.

Для подтверждения диффузионного характера лимитирующей стадии процесса целесообразно изучать зависимость температуры максимума ТПД-пика (T_m) от величины L при заданной скорости нагрева материала

(β), т.е. изучать изменение величины отсекаемого отрезка $2 \ln(QL/RD_0)$ по оси ординат Киссинджера (рис. 9в и вставка на рис. 10) при изменении величины L на графике линейной зависимости $\ln(T_m^2/\beta)$ от $1/T_m$, выражение (24). В частности, при изучении хемосорбционных процессов I или II целесообразно проводить ТПД-эксперименты с образцами различной толщины, поскольку лимитировать может диффузионный отвод адсорбата к свободной поверхности образцов, т.е. характеристическим диффузионным размером L может являться толщина (наименьший линейный размер) образца [10, 18].

Для ситуации, когда процесс десорбции водорода лимитируется "химической" кинетической стадией, а не стадией диффузионного отвода адсорбата, в выражениях (20)–(24) константа скорости процесса $K(T(t))$ и ее предэкспоненциальный (частотный, или энтропийный) фактор K_0 описываются при помощи кинетического уравнения Поляни–Вигнера [70]; при этом вместо Q следует использовать кинетическую характеристику E_a^{des} . Целесообразно отметить, что типичные значения фактора K_0 для различных химических реакций в большинстве случаев имеют порядок величины не ниже 10^9 с^{-1} [68, 70], что способствует идентификации характера процесса.

Разность энергий активации адсорбции (E_a^{ads}) и десорбции (E_a^{des}) характеризует энтальпию, или теплоту сорбционного процесса [68]

$$\Delta H^{\text{ads}} = E_a^{\text{ads}} - E_a^{\text{des}}, \quad (26)$$

при условии, что прямая и обратная "реакции" протекают по одному и тому же пути. Для типичной ситуации, когда $E_a^{\text{ads}} = 0$, получаем соотношение $\Delta H^{\text{ads}} = -E_a^{\text{des}}$, используемое во многих работах [63, 70].

Представляется целесообразным рассмотреть методическую возможность оценки энергии активации E_a^{des} сорбционных процессов из ТПД-спектра образца при одной скорости нагрева β , обеспечивающей достаточную "развертку" процессов по температуре и времени.

Можно проиллюстрировать эту нетрадиционную, но сравнительно простую и эффективную методику (по сравнению с методикой Киссинджера), используя, например, кривую 3 (пики А и В) на рис. 9а, которая может быть описана (с точностью до постоянного "масштабного" множителя) при помощи выражения

$$\frac{\partial X_A}{\partial T} + \frac{\partial X_B}{\partial T} = -\frac{1}{\beta} [K_A X_A(T(t)) + K_B X_B(T(t))], \quad (27)$$

где

$$K_A(T(t)) = K_{0A} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right),$$

$$K_B(T(t)) = K_{0B} \exp\left(-\frac{E_B}{RT}\right)$$

— константы скорости; $X_A(T(t))$, $X_B(T(t))$ — текущие значения концентрации адсорбата в нагреваемом образце при различных $T(t)$; E_A , E_B — энергии активации (E_a^{des}) соответствующих десорбционных процессов. Для случая диффузионной кинетики величины E_A и E_B отвечают энергиям активации диффузии адсорбата Q_A и Q_B соответственно.

После разделения ТПД-пиков А и В (рис. 9а, кривая 3) и определения площадей пиков $S_A(T(t))$, $S_A(T(t \rightarrow \infty)) \approx S_{\infty A}$, $S_{\infty B}$, $S_B(T(t))$ для различных $T(t)$, можно оценить

относительные концентрации адсорбата, отвечающие различным температурам и соответствующим им временам нагрева, используя выражения

$$\frac{X_A(T(t))}{X_{0A}} = \frac{S_{\infty A} - S_A(T(t))}{S_{\infty A}}, \quad (28)$$

$$\frac{X_B(T(t))}{X_{0B}} = \frac{S_{\infty B} - S_B(T(t))}{S_{\infty B}}. \quad (29)$$

Здесь X_{0A} , X_{0B} — исходные концентрации адсорбированного водорода при $t = 0$.

Далее, можно определить энергии активации десорбционных процессов А и В, используя выражения

$$\ln \left\{ \frac{\partial X_A / \partial T}{[S_{\infty A} - S_A(T(t))]/S_{\infty A}} \right\} = -\frac{E_A}{RT} + \text{const}, \quad (30)$$

$$\ln \left\{ \frac{\partial X_B / \partial T}{[S_{\infty B} - S_B(T(t))]/S_{\infty B}} \right\} = -\frac{E_B}{RT} + \text{const}. \quad (31)$$

Оценки при помощи выражений (27)–(31) энергий активации десорбции для процессов, отвечающих ТПД-пикам А и В (кривая 3 на рис. 9а), дают значения $E_A \approx E_B \approx Q_I$, близкие к энергии активации диффузии Q_I для хемосорбционного процесса I (табл. 1). Это согласуется с представленными в разделе 5.1 (табл. 2) результатами анализа термодесорбционных данных [26, 70] (с использованием методики Киссинджера).

Аналогичные оценки для ТПД-пиков для изотропного графита [51, 53] (см. рис. 5, 7а), для облученного изотропного графита [53] (рис. 7б) и для наноструктурированного (механосинтезом с водородом) графита [14, 53] (рис. 7в) дают значения E_a^{des} , близкие к Q_{II} , Q_{III} и Q_{IV} из табл. 1. Аналогичным образом можно получить значения E_a^{des} для ТПД-пиков β и γ для образцов ГНВ [12] (см. рис. 6), близкие к Q_{II} и Q_{III} соответственно. Такую же методику можно использовать для комплексной обработки и сопоставления гравиметрических (интегральных) и ТПД (дифференциальных) данных, представленных, например, в [12].

Термодинамические характеристики сорбционного процесса, в том числе ΔH^{ads} , можно определять при помощи выражений типа (5), (6), (14), (15) из экспериментов по изучению зависимости площади ТПД-пика от температуры и давления наводороживания материала, контролируя при этом достижение равновесного состояния [10, 51].

Суммарную равновесную концентрацию $X_{\Sigma} = (H/C)_{\Sigma}$ поглощенного углеродным материалом водорода (при температуре наводороживания T и давлении P_{H_2}), отвечающую хемосорбционным процессам I–IV, можно описать при помощи выражения [10, 17]:

$$X_{\Sigma} \approx 2 \left(\frac{C^s}{C} \right) X_I + 2 \left(\frac{C^{\text{def}}}{C} \right) X_{II} + \left(\frac{C^I}{C} \right) X_{III} + \left(\frac{C^{\text{def}}}{C} \right) X_{IV}, \quad (32)$$

в котором учтены атомные доли (множители в круглых скобках) областей локализации различных хемосорбционных центров в материале.

Методические аспекты опосредованного экспериментального определения атомной доли поверхностных сорбционно-активных областей и предельных локальных концентраций адсорбата, а также идентификации

природы процесса рассмотрены и проиллюстрированы в разделе 5 при анализе данных работ [26, 62–64, 70, 72].

5. Использование нетрадиционных подходов при анализе сорбционных данных

5.1. Методика определения доли поверхностных углеродных атомов и активных сорбционных центров в однослойных нанотрубках.

Модель сорбционного монослоя

Рассмотрим широко цитируемые, но никем полностью не воспроизведенные данные [26] (см. рис. 4, Dillon et al. и рис. 9) о ТПД-пиках А и В для образцов ОСНТ (0,1–0,2 мас.%) с преобладающим содержанием сажи и аморфного углерода (~80 мас.%), а также металла-катализатора (~20 мас.% Со). Насыщение водородом проводилось в течение 10 мин при температуре 273 К и давлении водорода до 40 кПа с последующим выдерживанием-доводороживанием в течение 3 мин при 133 К. Полученное в работе [26] (для ТПД-пика В на рис. 9в) экспериментальное значение эффективной энергии активации термодесорбции ($E_a^{\text{des}} \approx 19,6$ кДж моль⁻¹, выражение (19)) совпадает с приведенной в табл. 1 величиной Q_1 . Поэтому целесообразно рассмотреть возможность интерпретации данных [26] при помощи характеристик диссоциативно-ассоциативной хемосорбции водорода (процесс I, табл. 1), используя методику из раздела 4.

Из экспериментальной зависимости [26] T_m пика В от β (рис. 9в) при помощи выражения (24) можно оценить величину $K_0 \approx 2 \times 10^2$ с⁻¹, которая, очевидно, не отвечает типичным значениям частотного фактора ($K_0 \geq 10^9$ с⁻¹) константы скорости в кинетическом уравнении Поляни–Вигнера [68, 70] для химических реакций. Поэтому можно полагать, что лимитирует диффузионная, а не кинетическая (химическая) стадия процесса. Используя "диффузионное" выражение (22) для K_0 и величину D_{01} из табл. 1, получаем значение $L \sim 40$ мкм, очевидно, отвечающее общей толщине образцов ОСНТ [26]. Близкое значение $L \sim 70$ мкм получается [10] и при использовании выражения (25).

Отсюда следует, что термодесорбция (пик В) из образцов ОСНТ [26] лимитируется процессом диффузии водорода к их внешней поверхности, который формально проявляется как реакция первого порядка. При этом характеристический диффузионный размер L отвечает общей толщине образцов, а коэффициент диффузии описывается уравнением и характеристиками (D_{01} , Q_1 , D_1) для хемосорбционного процесса I (табл. 1).

Представленные в работе [26] для ТПД-пика В абсолютные значения концентрации адсорбированного нанотрубками водорода (~5–10 мас.%, или $X = \text{H}_2/\text{C} \sim 0,3\text{--}0,7$) при 40 кПа и 133 К отвечают достижению предельной (карбогидридной) концентрации адсорбата ($X_{\text{lm}} \approx 0,5$, табл. 1) на всех внешних и внутренних (графеновых) поверхностях образцов ОСНТ, в которых теоретически [9, 29] ~100 % углеродных атомов являются поверхностными ($\text{C} \approx \text{C}^s$). При этом в сорбционном монослое, очевидно, не остается места для адсорбата, отвечающего ТПД-пику А, сорбционная емкость которого имеет тот же порядок величины, что и для пика В (из сопоставления площадей пиков на рис. 9а).

В этой связи целесообразно подчеркнуть [9, 29], что теоретическая величина общей (внутренней и внешней)

удельной поверхности отдельных нанотрубок или их пучков ($S_{\text{tot}}^{\text{th}} \approx 2,6 \times 10^3$ м² г⁻¹) может рассматриваться как предельно достижимая для материалов на основе углерода, очевидно, при отсутствии в графеновых слоях высокого содержания вакансий, нанонесплошностей, дырок и других дефектов. Отмечается [9], что поскольку ОСНТ является поверхностной структурой, вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Другими словами [29], процентное содержание поверхностных углеродных атомов в жгутах из ОСНТ может достигать ~100 %, т.е. $\text{C} \approx \text{C}^s$. Такое рассмотрение не учитывает некоторого различия в сорбционной активности различных участков внешних и внутренних поверхностей адсорбента (см. рис. 2), а также их достижимости для молекул адсорбата. При этом каждый углеродный атом в бездефектном графеновом слое ОСНТ дает определенный вклад как во внешнюю, так и во внутреннюю поверхность трубки ($S_{\text{ext}}^{\text{th}} \approx S_{\text{int}}^{\text{th}} \approx 1,3 \times 10^3$ м² г⁻¹ [29]). Можно полагать, что наличие дефектов в графеновых трубочных слоях позволяет углеродным атомам из дефектных зон вносить дополнительный вклад в удельную поверхность материала. Это подтверждается данными обзора [29], в котором получены экспериментальные значения удельной поверхности для активированного угля (S^{exp}), превышающие $S_{\text{tot}}^{\text{th}}$ для ОСНТ на 15–27 %. Такое превышение может быть обусловлено высоким содержанием дефектов в углеродных образцах и/или систематическими погрешностями обычно применяемого метода определения S^{exp} из изотермы адсорбции БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) для N₂ при 77 К. Вместе с тем экспериментальные значения удельной поверхности однослойных УНТ оказываются, как правило, значительно (в несколько раз) ниже теоретической величины $S_{\text{tot}}^{\text{th}}$ [9, 29], что может быть связано с различием в сорбционной активности и достижимости для адсорбата различных участков внешних и внутренних поверхностей адсорбента (см. рис. 2). При этом долю поверхностных углеродных атомов, отвечающих экспериментальному значению удельной поверхности открытых пучков ОСНТ, внутренние поверхности которых достижимы для адсорбата, можно оценить (с точностью до порядка величины) как

$$\gamma_{\text{exp}}^s \approx \frac{C_{\text{exp}}^s}{C} \approx \frac{S^{\text{exp}}}{S_{\text{tot}}^{\text{th}}} \quad (33)$$

Для закрытых образцов ОСНТ в выражении (33) вместо $S_{\text{tot}}^{\text{th}}$, очевидно, следует использовать $S_{\text{ext}}^{\text{th}}$.

Как отмечается в ряде работ (например, [70]), высокие абсолютные значения (~5–10 мас.%, $X = \text{H}_2/\text{C} \sim 0,3\text{--}0,7$) сорбции водорода однослойными УНТ [26] при относительно низких давлениях и температурах наводороживания не были подтверждены другими исследователями, что может быть обусловлено трудностью (систематическими ошибками) учета и/или разделения различных эффектов при использовании в [26] весьма малых навесок материала, содержащего только ~0,1–0,2 мас.% ОСНТ.

Можно полагать, что такие систематические ошибки в значительно меньшей мере компенсируются при использовании относительных концентраций адсорбата $\theta = X/X_m$, где $X_m \sim 0,3\text{--}0,7$ — предельная (карбогидридная) концентрация адсорбата. Поэтому представляется целесообразным рассматривать данные [26] о

зависимости от давления относительной концентрации адсорбата, т.е. данные об увеличении степени заполнения (θ) сорбционных центров на поверхности образцов ОСНТ молекулами водорода от $\theta \approx 0,3$ до $\theta \sim 1$ при увеличении давления водорода от $\sim 3,3$ до 40 кПа (рис. 9б).

Положение ТПД-пика В на рис. 9б при $\beta \approx 1 \text{ К с}^{-1}$ смещается по мере увеличения степени заполнения поверхности от $T_m \approx 307 \text{ К}$ до $T_m \approx 276 \text{ К}$ при $\theta \approx 0,3$ и $\theta \sim 1$ соответственно. Согласно выражениям (23), (24) это отвечает уменьшению энергии активации процесса $Q \approx Q_1 \approx Q^s - \Delta H_{(13)I}$ на величину $\sim 1 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H}_2)$ и, по-видимому, указывает на слабую зависимость $\Delta H_{(13)I}$ и, соответственно, $\Delta H_{(12a)I}$ (выражение (18) применительно к процессу I) от степени заполнения θ сорбционных центров на поверхности ОСНТ.

Из данных рис. 9б о зависимости степени заполнения монослоя $\theta = X/X_m$ от давления водорода при помощи выражения (14) (применительно к процессу I) можно определить константу равновесия (K) процесса наводороживания образцов ОСНТ [26] при $T = 133 \text{ К}$. Подставляя полученную величину K в выражение (15) и полагая энтальпию адсорбции $\Delta H^{\text{ads}} \approx \Delta H_{(13)I}$ (табл. 1) и $T = 133 \text{ К}$, получаем значение энтропии адсорбции $\Delta S^{\text{ads}} \approx -17,5 R$, по порядку величины близкое к $\Delta S_{(13)I}$, приведенному в табл. 1.

Таким образом, проведенное рассмотрение данных для однослойных УНТ [26] показывает возможность проявления в них "физоподобного" хемосорбционного процесса типа I.

Термодесорбционные исследования [70] проводились на образцах ОСНТ (12–15 мас.%, остальное — сажа, аморфный углерод и металл-катализатор) массой

$\sim 100 \text{ мг}$, наводороженных в течение 1 ч при 298 К и давлении 2 МПа, с последующим охлаждением до 77 К и откачкой остаточного газа. По методике Киссинджера была определена энергия активации десорбции водорода $E_a^{\text{des}} = 19,2 \pm 1,2 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H}_2)$, близкая к Q_1 (табл. 1), и величина предэкспоненциального фактора константы скорости $K_0 = (1 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, выражение (24), для процесса, отвечающего ТПД-пику А на рис. 10.

ТПД-пик А наблюдали [70] также для образцов многослойных УНТ и активированного угля, наводороженных аналогичным образом. Следует подчеркнуть, что в ОСНТ и МСНТ, в отличие от активированного угля [70], наряду с пиком А проявлялся и ТПД-пик В (см. рис. 10).

Напомним, что ТПД-пик А (рис. 9а) наблюдали наряду с пиком В и в рассмотренной выше работе [26] для образцов ОСНТ, а также для активированного угля, где пик В не проявлялся. Оценки (раздел 4) при помощи выражений (27)–(31) энергий активации десорбции для процессов, отвечающих ТПД-пикам А и В в образцах ОСНТ [26], дали значения $E_A \approx E_B \approx Q_1$, близкие к энергии активации диффузии (Q_1) для хемосорбционного процесса I (табл. 1). Поэтому представляется целесообразным проведение детального анализа данных ТПД-измерений для однослойных УНТ.

Анализ данных табл. 2 указывает на правомерность интерпретации ТПД-пика В в однослойных УНТ [26, 70] как на проявление "физоподобного" хемосорбционного процесса типа I. Показано, что термодесорбция (пик В) из образцов ОСНТ [26, 70] лимитируется процессом диффузии водорода к их внешней поверхности, который формально проявляется как реакция первого порядка. При этом характеристический диффузионный размер

Таблица 2. ТПД-данные для образцов ОСНТ

Параметр	ТПД-пик А		ТПД-пик В	
	[70], рис. 10	[26]; рис. 9а, кривая 3	[70], рис. 10	[26], рис. 9
E_a^{des} , кДж моль $^{-1}(\text{H}_2)$	$19,2 \pm 1,2$ ($\approx Q_1$, табл. 1) Уравнение (24)	20 Уравнения (27)–(31)	20 Уравнение (24)	19,6 Уравнение (24)
K_0 , с^{-1}	$(1 \pm 0,2) \times 10^9$ Уравнение (24)	$2,5 \times 10^6$ Уравнение (24)	$5,7 \times 10^2$ Уравнение (24)	$1,8 \times 10^2$ Уравнение (24)
L , мкм	0,015 Уравнения (22), (23), (25)	0,3 Уравнения (22), (23), (25)	80 Уравнения (22), (23), (25)	40–70 Уравнения (22), (23), (25)
$D(T_m)$, $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	4×10^{-7} (100 К) Уравнение (25)	5×10^{-7} (148 К) Уравнение (25)	$\sim D_1(T_m)$ Уравнение (25)	$\sim D_1(T_m)$ Уравнение (25)
$D_1(T_m)$, $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	1×10^{-13} (100 К) Таблица 1	$2,6 \times 10^{-10}$ (148 К) Таблица 1	—	—
$D^s(T_m)$, $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	4×10^{-7} (100 К) (при $D_0^s \approx 7 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{с}^{-1}$ и $Q^s \approx 10 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H}_2)$, табл. 1)	2×10^{-5} (148 К)	—	—
ΔH^{ads} ΔS^{ads}	— —	— —	— —	$\sim \Delta H_{(13)I}$ $\sim \Delta S_{(13)I}$ Уравнения (14), (15) для процесса I, табл. 1
$X = \text{H}_2/\text{C}$ $X_m = (\text{H}_2/\text{C})_m$	$X_A \geq X_B$ —	$X_A \geq X_B$ —	$X_B \leq X_A$ —	$X_B \leq X_A$ $\sim 0,3–0,7^*$

* Экспериментальные (абсолютные) значения [26] сорбции водорода, отвечающие пикам А и В, в том числе наибольшие значения для пика В ($\sim 5–10 \text{ мас.}\%$, $X_m \sim 0,3–0,7$) завышены (систематическая погрешность), по-видимому, на один порядок величины.

для пика В L_B (табл. 2) отвечает общей толщине образцов, а коэффициент диффузии описывается уравнением и характеристиками (D_{01} , Q_1 , D_1), отвечающими хемосорбционному процессу I (табл. 1).

В отношении ТПД-пика А в образцах ОСНТ [26, 70] возможны два варианта интерпретации: как "физиоподобного" хемосорбционного процесса типа I (табл. 1) либо как "хемоподобной" физической адсорбции. В рамках первого варианта термодесорбция (пик А) из ОСНТ [26, 70] лимитируется диффузией (реакция первого порядка) водорода из внутренних областей пучков ОСНТ (или/и из внутренних областей отдельных нанотрубок) к межпучковым поверхностям — границам раздела (или/и к внешним поверхностям нанотрубок). Характеристический диффузионный размер для пика А L_A (табл. 2), очевидно, отвечает поперечному размеру (диаметру) пучка (см. рис. 1, 2) или расстоянию до ближайшего выхода из нанотрубки, а коэффициент диффузии описывается уравнением и характеристиками (D_{01} , Q_1 , D_1), отвечающими хемосорбционному процессу I. При этом последующий процесс диффузионного массопереноса водорода (А) к внешней поверхности образцов ОСНТ, т.е. на расстояния $\sim L_B$ (табл. 2), не является лимитирующим, поскольку протекает с намного более высокими (по сравнению с D_1 , табл. 1) коэффициентами диффузии D^s (табл. 2), характерными для ван-дер-ваальсова взаимодействия, т.е. для физической сорбции. Можно также полагать, что хемосорбционные центры на внешних поверхностях — границах раздела пучков или на внешних поверхностях нанотрубок не являются замедляющими ловушками для диффундирующего к внешней поверхности ОСНТ водорода "А", поскольку в данных условиях они предельно заполнены водородом "В", т.е. "заморожены". Следует подчеркнуть, что при такой интерпретации данных [26, 70] адсорбированный водород, отвечающий ТПД-пику А, т.е. водород "А", локализован, главным образом, во внутренних областях пучков ОСНТ или/и во внутренних областях (поверхностях) отдельных нанотрубок, а водород "В" — на внешних поверхностях пучков или нанотрубок.

В рамках другой интерпретации данных [26, 70] термодесорбция водорода (пик А) из ОСНТ, а также из образцов активированного угля (рис. 9а) лимитируется не диффузией, а процессом физической десорбции (реакция первого порядка) с энергией активации $E_a^{\text{des}} = 19,2 \pm 1,2$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$) и предэкспоненциальным (частотным, или энтропийным) фактором константы скорости в кинетическом уравнении Поляни–Вигнера $K_0 = (1 \pm 0,2) \times 10^9$ с $^{-1}$ [70]. Используя уравнение (26), получаем экспериментальное значение энthalпии, или теплоты физической адсорбции $\Delta H^{\text{ads}} = -E_a^{\text{des}} = -19,2 \pm 1,2$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$), которое удовлетворительно (до порядка величины) согласуется с некоторыми теоретическими оценками (модифицированный метод функционала плотности) [69] энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Проведенное рассмотрение показывает, что сорбционный процесс, отвечающий ТПД-пику А в ОСНТ и активированном угле [26, 70], может иметь физическую природу и энергетические характеристики ($\Delta H^{\text{ads}} = -E_a^{\text{des}}$), близкие к таковым для хемосорбционного процесса I, т.е. может отвечать "хемоподобной" физической адсорбции водорода. Вместе с тем процесс

А, как и сорбционный процесс, отвечающий ТПД-пику В в образцах ОСНТ [26, 70], может отвечать "физиоподобной" химической адсорбции водорода. Это согласуется с данными [70] о проявлении ТПД-пиков А и В в образцах ОСНТ, наводороженных при повышенной температуре (873 К), характерной для хемосорбционных процессов.

В работе [70] подчеркивается, в частности, что многие исследователи пришли к выводу о возможности проявления слабого хемосорбционного механизма (состояния), промежуточного по отношению к физической сорбции и хемосорбции. Этот открытый вопрос был рассмотрен выше в разделе 2.

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным рассмотрение ТПД-данных для многослойных [62] и однослойных [63] УНТ со значительно более высоким содержанием нанотрубок и большей величиной навесок материала, чем в работе [26]. Образцы насыщались водородом при комнатной температуре и высоких давлениях (до 4 и 9 МПа соответственно). Определяемая при помощи выражения (19) энергия активации термодесорбции водорода E_a^{des} совпадала (в пределах погрешности определения) с величиной Q_1 (табл. 1).

Оценки [10] при помощи выражения (25) диффузионного характеристического размера для образцов МСНТ [62] массой ~ 2 мг с использованием величины D_1 , отвечающей ТПД-пику I (табл. 1), дают величину $L \sim 130 - 200$ мкм, что близко к значению $L \sim 40 - 70$ мкм, полученному выше (в табл. 2) для образцов ОСНТ [26] массой ~ 1 мг.

Из ТПД-данных [63] для очищенных образцов ОСНТ ($\sim 90 - 95$ мас.%) массой ~ 1 г о зависимости T_m от β при помощи выражения (24) можно определить величину $K_0 \approx 0,2$ с $^{-1}$, которая, очевидно, однозначно указывает на диффузионный характер процесса. Отсюда, используя выражение (22) и D_{01} из табл. 1, получаем значение $L \sim 1$ мм, по-видимому, отвечающее наименьшему линейному размеру (толщине) образцов ОСНТ [63]. Аналогичное значение $L \sim 1$ мм получается [10] и при использовании выражения (25).

В рассматриваемых образцах ОСНТ [63] при их наводороживании при 295 К и давлении от ~ 1 до 9 МПа проявлялся близкий к линейному участок изотермы адсорбции Генри–Ленгмюра. Концентрация адсорбата при 9 МПа достигала 0,3 мас.% ($X = \text{H}_2/\text{C} \approx 1,8 \times 10^{-2}$); при этом отклонение изотермы (X) от линейности (X^*) достигало $(X^* - X)/X^* \approx 0,14$, т.е. $\sim 14\%$.

Для опосредованного экспериментального определения предельной сорбционной емкости образцов ОСНТ [63], отвечающей ленгмюровскому насыщению, $X_m = (\text{H}_2/\text{C})_m$, можно использовать вытекающее из изотермы Генри–Ленгмюра (14а) выражение

$$X_m = \left(\frac{\text{H}_2}{\text{C}} \right)_m \approx \frac{X X^*}{X^* - X}, \quad (34)$$

где $(X^* - X)/X^*$ — относительное отклонение экспериментальной изотермы сорбции [63] от линейной зависимости от давления, т.е. от изотермы Генри; X^* — концентрация адсорбата, отвечающая изотерме Генри (при данном экспериментальном значении X , отвечающем изотерме Ленгмюра).

Отсюда для образцов ОСНТ [63] получаем предельное значение концентрации адсорбата $X_m \approx 0,13$, отвечающее теоретической величине общей удельной поверхности ОСНТ ($S_{\text{tot}}^{\text{th}}$, выражение (33)), т.е. определенному

Таблица 3. Сорбционные данные для различных углеродных наноструктур

Параметр	МСНТ [62]	ОСНТ		ОСНР [31]
		[63]	[64], рис. 11	
E_a^{des} , кДж моль ⁻¹ (H ₂)	20 ($\approx Q_I$, табл. 1) Уравнения (19), (24)	20 Уравнения (19), (24)	—	—
K_0 , с ⁻¹	~ 10 Уравнения (19), (24)	0,2 Уравнения (19), (24)	—	—
L , мм	0,13–0,2 Уравнения (22), (23), (25), табл. 1	~ 1 Уравнения (22), (23), (25), табл. 1	—	—
$D(T_m)$, см ² с ⁻¹	$\sim D_I(T_m)$ Уравнения (22), (23), (25), табл. 1	$\sim D_I(T_m)$ Уравнения (22), (23), (25), табл. 1	—	—
ΔH^{ads} ΔS^{ads}	— —	$\sim \Delta H_{(13)I}$ $\sim \Delta S_{(13)I}$ Уравнения (14), (15) для процесса I, табл. 1	$\sim \Delta H_{(13)I}$ $\sim \Delta S_{(13)I}$ Уравнения (14), (15) для процесса I, табл. 1	$\sim \Delta H_{(13)I}$ $\sim \Delta S_{(13)I}$ Уравнения (14), (15) для процесса I, табл. 1
$X = \text{H}_2/\text{C}$ $X_m = (\text{H}_2/\text{C})_m$ $X_m^s = (\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^s)_m$	— — —	$1,8 \times 10^{-2}$ 0,13 (уравнение (34)) —	$\leq 2 \times 10^{-2}$ $\sim 5 \times 10^{-2}$ (уравнение (34)) $\geq 0,20$ (уравнение (35))	— $\leq 0,15$ $\sim 0,2$

усреднению концентрации по всей (как внешней, так и внутренней) удельной поверхности адсорбента (модель сорбционного монослоя).

Отметим, что в случае локализации адсорбата на отдельных участках сорбционного монослоя, отвечающих экспериментальному значению удельной поверхности S^{exp} , предельную локальную концентрацию адсорбата можно оценить (с точностью до порядка величины) при помощи выражения, вытекающего из (33) и (34):

$$X_m^s = \left(\frac{\text{H}_2}{\text{C}_{\text{exp}}^s} \right)_m \approx \frac{X X^* S_{\text{tot}}^{\text{th}}}{S^{\text{exp}}(X^* - X)}. \quad (35)$$

Полученные для образцов ОСНТ [63] результаты удовлетворительно описываются изотермой адсорбции для процесса типа I (выражение (14a)) с характеристиками $\Delta H^{\text{ads}} \approx -8,5$ кДж моль⁻¹(H₂) $\approx \Delta H_{(13)I}$, $\Delta S^{\text{ads}}/R \approx \Delta S_{(13)I}/R \approx -21$ и $X_m = (\text{H}_2/\text{C})_m \approx 0,13$ (а не $X_m \approx 0,5$, как принималось при рассмотрении данных [26]).

Проведенное рассмотрение показывает, что для образцов ОСНТ [63] и МСНТ [62] можно говорить о проявлении "физиоподобного" хемосорбционного процесса типа I. Результаты такого анализа и сопоставления ТПД- и сорбционных данных для образцов ОСНТ, ОСНР и МСНТ представлены в табл. 3.

К аналогичному выводу можно прийти и при рассмотрении экспериментальных данных [64] об изотермах сорбции для образцов очищенных ОСНТ и активированного угля, наводороженных при 273–323 К и давлениях до 10,7 МПа (рис. 11, 12), полученных высокоточным волюметрическим методом с использованием камеры с перепадом давлений.

В работе [64] для однослойных УНТ с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса были определены экспериментальные значения изостерической энтальпии адсорбции $\Delta H^{\text{ads}} = -8,5 \pm 1$ кДж моль⁻¹(H₂) (вставка на рис. 11), близкие к величине $\Delta H_{(13)I}$ для хемосорбционного процесса I.

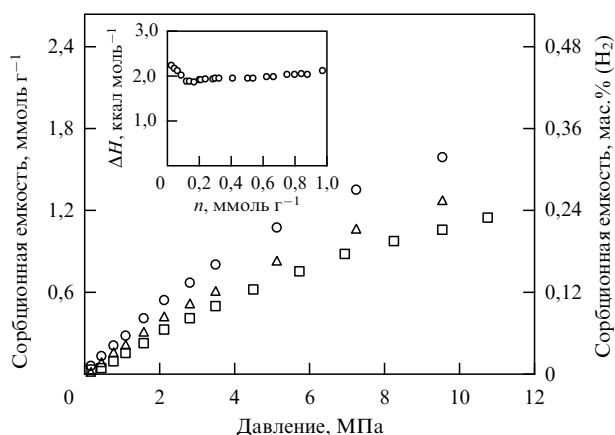


Рис. 11. Изотермы сорбции [64] водорода образцами ОСНТ (1,22 г) при 273 (○), 298 (△) и 323 К (□). На вставке: изостерическая теплота (энтальпия) адсорбции водорода образцами ОСНТ при различных концентрациях адсорбата.

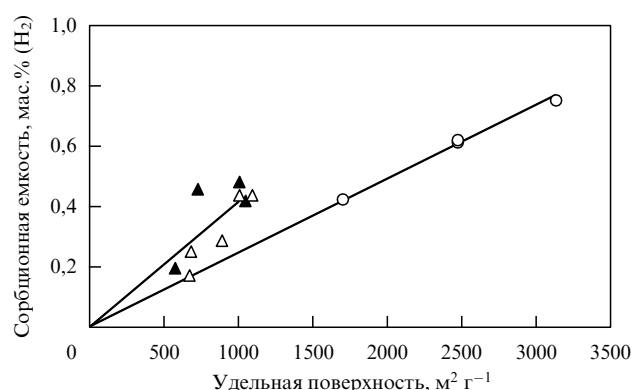


Рис. 12. Зависимость сорбционной емкости образцов исходных (△) и измельченных (разрезанных) (▲) ОСНТ и активированного угля (○) при 10,7 МПа и 298 К от их удельной поверхности, определенной методом N₂-БЭТ [64].

Обработка при помощи выражения (34) трех изотерм адсорбции (323, 298 и 273 К; см. рис. 11) для образцов ОСНТ с удельной поверхностью $S^{\text{exp}} \approx 609 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ приводит к значениям $X_m = (H_2/C)_m \approx 0,045-0,055$. Применяя выражение (35), получаем значения $X_m^s = (H_2/C_{\text{exp}}^s)_m \approx 0,19-0,24$, близкие по порядку величины к карбогидридным значениям, приведенным в табл. 1.

Оценки при помощи выражений (14), (15) для процесса I с использованием экспериментальных значений ΔH^{ads} и X/X_m дают величину $\Delta S^{\text{ads}}/R \approx -21,3 \approx \Delta S_{(13)I}/R$.

Представленные на рис. 12 данные [64] дают основание предполагать, что в образцах ОСНТ на рис. 11 только часть (примерно половина) удельной поверхности S^{exp} является сорбционно-активной; это указывает на возможность более высоких значений $X_m^s = (H_2/C_{\text{exp}}^s)_m \approx 0,4-0,5$. Как подчеркивается в [64], в работе могло иметь место некоторое систематическое занижение (до $\sim 20\%$) экспериментальных значений концентрации адсорбата из-за неучета влияния адсорбции гелия; это также указывает на возможность более высоких значений X_m^s .

Аналогичная обработка при помощи выражений (34) и (35) изотермы адсорбции (298 К, до 13 МПа, $X \approx 4,2 \times 10^{-2}$) для образцов активированного угля ($S^{\text{exp}} \approx 3135 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1} \geq S_{\text{tot}}^{\text{th}}$) приводит к значению $X_m \approx X_m^s \approx 0,12$, близкому по порядку величины к карбогидридному; $\Delta H^{\text{ads}} \approx -4 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H}_2)$.

Таким образом, в образцах ОСНТ [64] также можно предполагать проявление "физиологического" хемосорбционного процесса типа I. Отметим, что авторы работы [64] дают расширенное определение физической сорбции, без рассмотрения природы и энергий взаимодействия, акцентируя внимание на недиссоциативном характере и относительно быстрой кинетике сорбционного процесса. Такому определению, очевидно, может формально удовлетворять хемосорбционный процесс типа I.

В работе [31] изучали изотермы адсорбции водорода очищенными образцами однослойных углеродных нанотрубок с коническими (рожкообразными) концами (ОСНР, 95 мас. %), которые содержали относительно малое количество (≤ 5 мас. %) металла-катализатора, аморфного углерода и сажи. Согласно данным [31], при увеличении (более чем втрое) удельной поверхности образцов ОСНР (от $S_{\text{cl}}^{\text{exp}} \approx 308 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ до $S_{\text{ox}}^{\text{exp}} \approx 1006 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) посредством "раскрытия" нанотрубок в результате окисления в кислороде при 693 К, количество адсорбированного водорода также возрастало примерно втрое (при наводороживании при высоких давлениях $\sim 0,1-6,5$ МПа и трех температурах: 303, 196 и 77 К). Изотермы адсорбции [31] для исходных (закрытых) и окисленных (открытых) нанотрубок (ОСНР) при трех температурах удовлетворительно описываются в рамках модели Генри – Ленгмюра для процесса I (уравнения (14), (15); табл. 1). Предельные концентрации адсорбата (насыщение) достигались при наводороживании при 77 К и давлении ~ 3 МПа как для исходных образцов ($\sim 0,7$ мас. %, $(H_2/C)_{m, \text{cl}} \approx 0,04$), так и для окисленных (2,5 мас. %, $(H_2/C)_{m, \text{ox}} \approx 0,15$).

Из этих данных в рамках модели Генри – Ленгмюра можно получить усредненные экспериментальные значения энтальпии адсорбции $\Delta H_{\text{cl}}^{\text{ads}} \approx -4 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H}_2)$ и $\Delta H_{\text{ox}}^{\text{ads}} \approx -6 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H}_2)$, которые близки к экспе-

риментальным [78, 79] значениям ΔH^{ads} для образцов ОСНТ, а также к величине $\Delta H_{(13)I}$ из табл. 1.

При помощи уравнения Клапейрона – Клаузиуса [68] в [31] были получены близкие значения изостерической энтальпии адсорбции водорода: $\Delta H_{\text{cl}}^{\text{ads}}$ в диапазоне от $-4,2$ до $-2,2 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H}_2)$ и $\Delta H_{\text{ox}}^{\text{ads}}$ от $-5,9$ до $-4,9 \text{ кДж моль}^{-1}(\text{H}_2)$.

При рассмотрении предельных значений содержания адсорбата $(H_2/C)_{m, \text{cl}} \approx 0,04$ и $(H_2/C)_{m, \text{ox}} \approx 0,15$ можно полагать [31], что в исходных образцах адсорбат локализован главным образом на участках внешней поверхности трубок ($S_{\text{cl}}^{\text{exp}}$), которые отвечают $\sim 24\%$ теоретической величины ($S_{\text{ext}}^{\text{th}}$, [29]). В окисленных образцах $\sim 70\%$ адсорбата локализовано на участках внутренней поверхности трубок ($S_{\text{ox}}^{\text{exp}} - S_{\text{cl}}^{\text{exp}} \approx 7 \times 10^2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), отвечающих $\sim 54\%$ от теоретической величины внутренней поверхности трубок ($S_{\text{int}}^{\text{th}}$, [29]). Отсюда с помощью выражения типа (33) можно получить предельные локальные концентрации адсорбата на сорбционно-активных участках внешних $((H_2/C_{\text{exp}}^s)_m \sim 0,17)$ и внутренних $((H_2/C_{\text{exp}}^s)_m \sim 0,19)$ поверхностей образцов ОСНР [31], близкие к карбогидридным значениям (процесс I, табл. 3).

Авторы [31] полагали, что как в исходных, так и в окисленных образцах ОСНР преобладала физическая адсорбция водорода. При этом для окисленных образцов предполагалось наличие эффекта кластеризации молекул водорода около внутренних стенок нанотрубок, а также эффекта псевдовысокого давления около нанодоотверстий в стенках трубок (в межтрубных полостях), обуславливающих усиление физического взаимодействия с водородом внутренних поверхностей трубок.

В [31] отмечали быструю кинетику установления (за время $t \approx 10$ мин) равновесного состояния при наводороживании образцов ОСНР при температурах 303, 196 и 77 К, а также воспроизводимость (обратимость) адсорбционно-десорбционных изотерм, что по мнению авторов работы указывало на физическую природу сорбции.

Однако такая (предположительно диффузионная) кинетика при 303 и 196 К может отвечать как процессу физической сорбции, так и процессу хемосорбции типа I. Предполагая наименьший линейный размер (толщину) образцов ОСНР [31] $L \sim 0,1-1 \text{ мм}$, можно оценить с помощью выражений типа (22), (25) эффективный коэффициент диффузии водорода: $D \approx L^2/t \sim 2 \times (10^{-7}-10^{-5}) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Полученные значения D сопоставимы (для температур 303 и 196 К) со значениями D_I и коэффициента поверхностной диффузии D^s водорода, характеризующейся относительно низкой ван-дер-ваальсовой энергией активации Q^s , приведенными в табл. 1; при 77 К могла иметь место специфическая диффузия водорода в материале.

К сожалению, в работе [31] не изучали термодесорбционных спектров образцов ОСНР и не определяли энергий активации десорбции или диффузии водорода для различных ТПД-пиков, что могло бы помочь в идентификации природы сорбционных процессов в материале и разделении их вкладов (см. разделы 4 и 5.1).

В этой связи целесообразно рассмотрение данных [29] о кинетике десорбции водорода при 293 К из электрохимически наводороженных композитных образцов (цилиндрических брикетов диаметром $\sim 7 \text{ мм}$ и толщиной $L \sim 0,1 \text{ мм}$), полученных холодным прессованием смеси из жгутов ОСНТ (10 мг) и порошка золота

(90 мг). Содержание адсорбата в образцах ОСНТ [29] достигало 0,9 мас. % ($H_2/C \approx 5,4 \times 10^{-2}$). После выдержки при 293 К около половины адсорбата уходило из образцов в течение первого часа, время релаксации (выражения (21), (22)) этого диффузионного процесса α составляло $t_\alpha \approx 5$ мин; вторая половина уходила за 220 ч, время релаксации процесса β составляло $\tau_\beta \approx 70$ ч. Полагая характеристический диффузионный размер для обоих процессов равным толщине образцов ОСНТ ($L \approx 0,1$ мм), с помощью выражений (21), (22) получаем для процесса α значение коэффициента диффузии D_α , близкое к величине D_I при 293 К, т.е. отвечающее хемосорбционному процессу I, а для процесса β — значение $D_\beta = D_I$ на 3 порядка меньшее, чем D_I , но на 9 порядков превышающее коэффициент диффузии D_{II} , отвечающий хемосорбционному процессу II (табл. 1). Поэтому можно предполагать, что для образцов ОСНТ [29] процесс α сопоставим с хемосорбционным процессом I, а процесс β — с хемосорбционным процессом типа I (или I^*), характеризуемым несколько более высокими значениями эффективной энергии активации диффузии Q_{I^*} и $\Delta H_{(13)I^*}$. При рассмотрении данных [29] по термодесорбции для образцов ОСНТ, наводороженных при комнатной температуре и давлении 2 МПа, можно предполагать, что ТПД-пик с $T_m \approx 290$ К отвечает процессу α , или I, а ТПД-пик с $T_m \approx 800$ К — процессу β , или I^* .

В работе [73] изучали изотермы адсорбции и десорбции водорода однослойными углеродными нанотрубками как неочищенными с $S^{*exp} \approx 420 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, так и очищенными от металла-катализатора с $S^{*exp} \approx 1670 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а также углеродными нановолокнами и активированным углем высокой чистоты при ~ 290 К и давлениях до 2 МПа.

Для очищенных ОСНТ изотермы адсорбции и десорбции практически совпадали (рис. 13), т.е., как и в работе [31], успевало устанавливаться равновесное состояние, очевидно, вследствие достаточно быстрой диффузионной кинетики, характерной для физической сорбции или хемосорбционного процесса типа I. При этом проявлялся только начальный, близкий к линейному участок изотермы Генри–Ленгмюра с отклонением от линейности $\leq 10\%$, а концентрация адсорбата при 2 МПа достигала величины $(H_2/C)^* \approx 8 \times 10^{-3}$ (0,13 мас. %). Отсюда, используя выражение (34), получаем величину $(H_2/C)_m^* \approx 7,6 \times 10^{-2}$ (1,25 мас. %), которая отвечает усреднен-

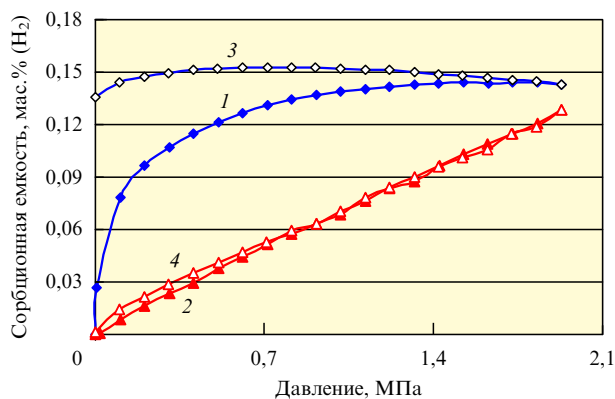


Рис. 13. Изотермы сорбции и десорбции водорода при комнатной температуре исходными неочищенными (1, 3) и очищенными (2, 4) ОСНТ соответственно. (Из работы [73].)

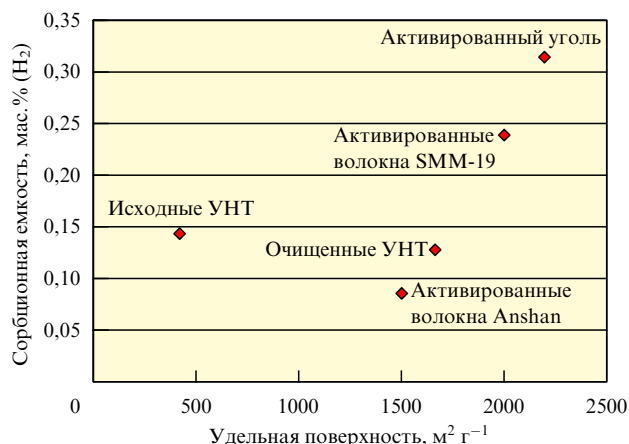


Рис. 14. Корреляция между экспериментальными значениями удельной поверхности углеродных материалов (сорбентов) и сорбцией водорода при комнатной температуре и давлении 2 МПа. (Из работы [73].)

ному значению предельной концентрации адсорбата на всей (внутренней и внешней) поверхности нанотрубок (S_{tot}^{th} , [9, 29]). Предполагая локализацию адсорбата на удельной поверхности очищенных ОСНТ, S^{*exp} , получаем с помощью выражения (35) для очищенных ОСНТ значение $(H_2/C_{exp}^s)_m^* \approx 0,12$. Принимая во внимание данные, представленные на рис. 14, из которых следует, что сорбционно-активными являлись только $\sim 25\%$ поверхности очищенных от металла-катализатора ОСНТ, получаем уточненное значение предельной локальной концентрации $(H_2/C_{exp}^{ss})_m \sim 0,5$, отвечающей карбогидридному значению для процесса I. Отметим, что данные рис. 14 [73] в определенном плане согласуются с данными рис. 12 [64].

В рамках такой интерпретации сорбционно-активные участки поверхности для очищенных ОСНТ [73] составляют всего $\sim 16\%$ от теоретического значения общей поверхности трубок (S_{tot}^{th} , [9, 29]). Аналогичная ситуация имеет место и для очищенных образцов ОСНР [31], в которых, как показало проведенное выше рассмотрение, процентное содержание сорбционно-активных участков поверхности не превышает $\sim 12\text{--}39\%$ от S_{tot}^{th} .

Поведение исходных неочищенных углеродных нанотрубок [73] полностью соответствовало изотерме адсорбции Генри–Ленгмюра (см. рис. 13) с предельным насыщением $(H_2/C)_m \approx 8,7 \times 10^{-3}$ (0,145 мас. %) при $\sim 1,4$ МПа, что отвечает карбогидридному значению предельной локальной концентрации $(H_2/C_{exp}^s)_m \approx 0,5$ (выражение (33)). Изотерма десорбции неочищенных ОСНТ характеризовалась некоторым возрастанием содержания адсорбата (от 0,145 до 0,152 мас. %) при понижении давления от 2 до ~ 1 МПа, сохранением в материале такого содержания адсорбата (0,152 мас. %) в интервале давлений $\sim 1\text{--}0,5$ МПа и незначительным уменьшением содержания адсорбата (до 0,125 мас. %) в интервале давлений от $\sim 0,5$ до ~ 0 МПа. В неочищенных углеродных нанотрубках [73], очевидно, не успевает устанавливаться равновесное состояние в отношении сорбционных процессов, что указывает на относительно медленную (возможно, диффузионную) кинетику, характерную для определенной хемосорбции водорода. Это может быть обусловлено присутствием металла-катализатора и других загрязнений.

Изотерма адсорбции водорода неочищенными ОСНТ [73] при ~ 290 К и давлениях до 2 МПа (см. рис. 13) сопоставима (в плане проявления предельного насыщения) с изотермой адсорбции водорода очень "грязными" образцами ОСНТ [26] (рис. 9б). Это может быть связано с наличием в образцах [73] и [26] (в отличие от очищенных образцов ОСНТ и ОСНР [73] и [31]) соответствующего содержания, распределения и состояния загрязнений, механизм влияния которых на сорбцию водорода мало изучен [28, 55, 73, 80].

В работе [76] для ОСНТ получены значения изостерической энтальпии адсорбции водорода при ~ 35 К (ΔH^{ads}) в диапазоне от $-7,5$ до $-2,5$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$) для концентраций адсорбата $\text{H}_2/\text{C} = (1,2-48) \times 10^{-3}$. Эти значения сопоставлялись с экспериментальными данными для энтальпии адсорбции водорода на графеновой поверхности графита ($\Delta H_{\text{gr}}^{\text{ads}} \approx -4,2$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$)) и энтальпии сжижения (конденсации) газообразного водорода при 20 К ($\Delta H^{\text{liq}} \approx -0,9$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$)). Близкие значения сорбционных характеристик получены в работах [81, 82].

В работе [75] изучались изотермы адсорбции водорода образцами МСНТ ($S^{\text{exp}} \approx 137$ м 2 г $^{-1}$) и активированным углем АХ-21 ($S^{\text{exp}} \approx 3000$ м 2 г $^{-1}$). При температурах 233–298 К и давлениях от $\sim 0,1$ до 11 МПа проявлялись начальные участки изотермы сорбции Генри – Ленгмюра.

Значение сорбционной емкости для АХ-21 при 233 К и 6 МПа достигало 0,9 мас.%, $\text{H}_2/\text{C} \approx \text{H}_2/\text{C}^s \approx 5,4 \times 10^{-2}$. Отклонение изотермы от линейности составляло ~ 30 %, что отвечало (согласно выражению (34)) величине $(\text{H}_2/\text{C})_{\text{m}} \approx (\text{H}_2/\text{C}^s)_{\text{m}} \approx 0,17$.

Для образцов МСНТ при 233 К и 10,3 МПа сорбционная емкость составляла 0,27 мас.% ($\text{H}_2/\text{C} \approx 1,6 \times 10^{-2}$, $\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^s \approx 0,3$ (выражение (33))). Отклонение изотермы от линейности достигало ~ 16 %, что отвечало величине $(\text{H}_2/\text{C})_{\text{m}} \approx 0,11$ (выражение (34)), а также аномальному значению предельной локальной концентрации адсорбата $(\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^s)_{\text{m}} \approx 2$ (выражение (35)), в несколько раз превышающему карбогидридное значение.

При помощи уравнения Клапейрона – Клаузиуса [68] были получены [75] значения изостерической энтальпии адсорбции водорода для образцов МСНТ (ΔH^{ads}) в диа-

пазоне от $-1,73$ до $-1,59$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$) для концентраций адсорбата 0,12–0,21 мас.%, а также для активированного угля АХ-21 ($\Delta H^{\text{ads}} \approx -6,4$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$)). Следует подчеркнуть, что экспериментальное значение ΔH^{ads} для МСНТ сравнительно близко к энтальпии сжижения (конденсации) газообразного водорода при 20 К, $\Delta H^{\text{liq}} \approx -0,9$ кДж моль $^{-1}$ [76].

Полученные для активированного угля [75] сорбционные характеристики можно интерпретировать в рамках модели монослойной хемосорбции (процесс I, табл. 1). Для интерпретации сорбционных характеристик образцов МСНТ [75] можно использовать рассмотренную в разделе 5.2 модель полислойной физической адсорбции (конденсации адсорбата).

5.2. Проявление в однослойных нанотрубках полислойной физической адсорбции, инициированной монослойной хемосорбцией

Представляется целесообразным рассмотреть данные [72] о сорбции водорода образцами ОСНТ (~ 10 мг, $S^{\text{exp}} \approx 5 \times 10^2$ м 2 г $^{-1}$) и исходного порошка графита (~ 100 мг, $S^{\text{exp}} \approx 60$ м 2 г $^{-1}$), наводороженных при относительно низких давлениях (от ~ 7 до 107 кПа, как и в работе [26]) и двух температурах: 295 и 77 К (рис. 15а, б). Для образцов ОСНТ [72], в отличие от образцов [26], при обеих температурах проявлялась специфическая (немонотонная) изотерма адсорбции, которую можно представить как некоторую осцилляцию около линейной концентрационной зависимости, отвечающей изотерме Генри, но без выраженной тенденции к ленгмюровскому насыщению. Для графитовых образцов [72] при обеих температурах проявлялся близкий к линейному участок изотермы Генри – Ленгмюра.

Концентрация адсорбата в образцах ОСНТ [72] при 295 К и 107 кПа достигала $\sim 0,93$ мас.%, $\text{H}_2/\text{C} \approx 5,6 \times 10^{-2}$, $\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^s \approx (\text{H}_2/\text{C})_{\text{tot}}/S^{\text{exp}} \approx 0,29$ (выражение (33)), а в графитовых образцах [72] $\sim 0,08$ мас.%, $\text{H}_2/\text{C} \approx 4,8 \times 10^{-3}$, $\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^s \approx 0,21$, т.е. в пределах экспериментальных погрешностей наблюдалась пропорциональность содержания адсорбата удельной поверхности адсорбента (S), что отвечает модели сорбционного монослоя. Следует подчеркнуть, что полученные значения локальных концентраций адсорбата $\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^s$ в

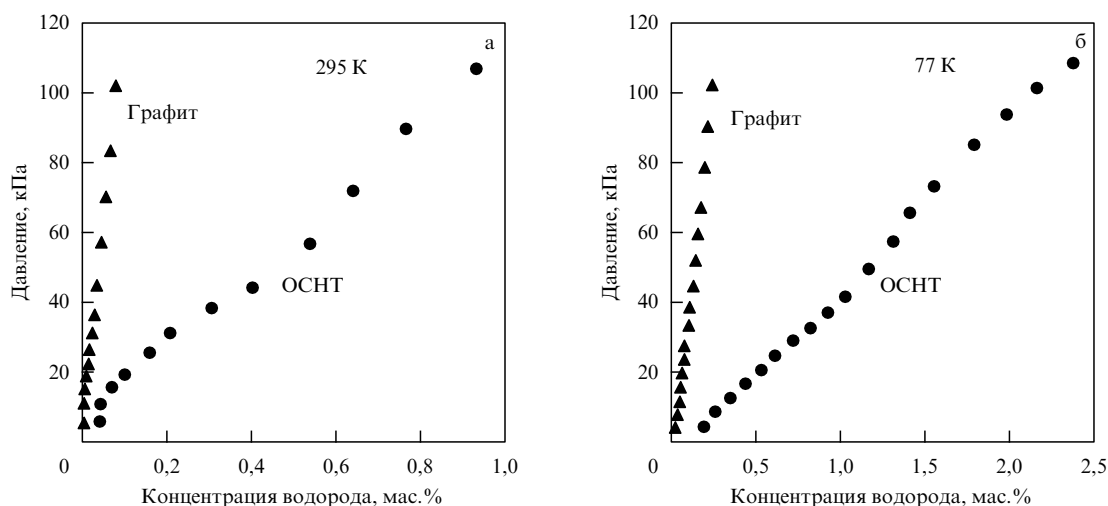


Рис. 15. Изотермы сорбции водорода при 295 К (а) и 77 К (б) для образцов ОСНТ (●) и исходного графита (▲). (Из работы [72].)

ОСНТ и графитовых образцах [72] по порядку величины близки к предельным (карбогидридным) значениям (табл. 1).

Концентрация адсорбата в ОСНТ-образцах [72] при 77 К и 108 кПа достигала $\sim 2,37$ мас.%, $H_2/C \approx 0,15$, $H_2/C_{\text{exp}}^s \approx 0,76$ (выражение (33)), а в графитовых образцах [72] при 77 К и 103 кПа $\sim 0,17$ мас.%, $H_2/C \approx 1,0 \times 10^{-2}$, $H_2/C_{\text{exp}}^s \approx 0,44$. Полученные величины локальных концентраций адсорбата H_2/C_{exp}^s , очевидно, отвечают предельным (карбогидридным) значениям.

Вместе с тем изостерическая (для $H_2/C \approx 5 \times 10^{-2}$) энтальпия адсорбции как для ОСНТ, так и для графитовых образцов составляла по предварительным оценкам [72] всего $\Delta H^{\text{ads}} \approx -1,2$ кДж моль $^{-1}$ (H_2), что существенно (почти на порядок) отличается от величины $\Delta H_{(13)I}$ для хемосорбционного процесса I.

Сорбционная емкость ОСНТ и графитовых образцов [72] при 107 кПа и 295 К в пересчете на $S \approx 1 \times 10^3$ м 2 г $^{-1}$ составляет $\sim 1,9$ и $\sim 1,3$ мас.%(1000 м 2 г $^{-1}$) соответственно. Эти величины сравнительно близки к аналогичной характеристике $1,5 \pm 0,2$ мас.%(1000 м 2 г $^{-1}$), полученной в работе [29] для электрохимически наводороженных ОСНТ и графитовых образцов с удельной поверхностью от 50 до 1200 м 2 г $^{-1}$ (экспериментальные значения), что указывает на поверхностную природу (локализацию) рассматриваемых сорбционных процессов.

Авторы работы [72] отмечали, что получаемые из их сорбционных данных опосредованные значения локальных поверхностных концентраций адсорбата для ОСНТ и графитовых образцов при 77 К не могут быть объяснены в рамках известных механизмов физической монослойной сорбции, поскольку существенно превышают предельные концентрации адсорбата, отвечающие структуре монослоя адсорбата, соразмерной с графеновой ($H_2/C^s \approx 0,17$), а также плотнейшей структуре монослоя адсорбата, не связанной с графеновой ($H_2/C^s \approx 0,25$).

Представляется весьма показательным "ненасыщаемый" характер изотерм адсорбции водорода образцами ОСНТ [72] (см. рис. 15), т.е. отсутствие тенденции к лэнгмюровскому насыщению даже при 77 К (в отличие от образцов ОСНТ [26]). Характерно также и то, что предельные (карбогидридные) значения концентрации адсорбата проявляются только при рассмотрении локальных концентраций, т.е. при пересчете с использованием выражения (33) экспериментальных значений H_2/C к локальным значениям H_2/C_{exp}^s . Это рассмотрение проводится в предположении локализации всего адсорбата на экспериментально определяемой удельной поверхности образцов ОСНТ (S^{exp}). Физический смысл такой ситуации может заключаться, например, в преобладающей сорбционной роли (по кинетическим и/или другим причинам) внешних поверхностей пучков ОСНТ, т.е. межпучковых границ — поверхностей раздела (по сравнению с сорбционной ролью поверхностей нанотрубок внутри пучков). В рамках такой модели экспериментальная величина удельной поверхности образцов ОСНТ соответствует теоретическому значению удельной поверхности межпучковых границ — поверхностей раздела, которое описывается выражением

$$S_b^{\text{th}} \approx S_{\text{ext}}^{\text{th}} \frac{d_{\text{NT}}}{d_b}, \quad (36)$$

где d_{NT} , d_b — диаметр отдельных нанотрубок (NT) и пучков ОСНТ (bundle) соответственно (см. рис. 1, 2); $S_{\text{ext}}^{\text{th}} \approx 1,3 \times 10^3$ м 2 г $^{-1}$ — теоретическое значение [29] внешней удельной поверхности отдельных нанотрубок. Подставляя в выражение (36) экспериментальное значение $d_{\text{NT}} \approx 1,3$ нм и $S_b^{\text{th}} \approx S^{\text{exp}}$ [72], получаем типичное значение диаметра пучков ОСНТ $d_b \approx 3,4$ нм.

Проведенное рассмотрение сорбционных данных [72] показывает возможность специфической физической адсорбции — полислойной интеркаляции (или конденсации) адсорбата в межпучковых нанобластях ОСНТ, в которых межпучковые границы — поверхности раздела, по-видимому, декорированы монослоем адсорбата, близким по составу и структуре к карбогидридному. Другими словами, такая специфическая физическая адсорбция в межпучковых нанобластях ОСНТ может быть инициирована, главным образом, формированием карбогидридного монослоя адсорбата на межпучковых границах — поверхностях раздела, которое, в свою очередь, могло быть связано с определенной хемосорбцией (процесс типа I и/или II, табл. 1).

Правомерность такой интерпретации данных [72] подтверждается, в частности, фактом близости экспериментального значения изостерической энтальпии адсорбции ($\Delta H^{\text{ads}} \approx -1,2$ кДж моль $^{-1}$ (H_2) при $H_2/C \approx 5 \times 10^{-2}$) к рассматриваемым в [29, 31, 76] экспериментальным значениям энтальпии сжижения газообразного водорода ΔH^{liq} , а также представленными ниже результатами анализа и сопоставления сорбционных данных [72, 74, 77].

Особый интерес представляют результаты работы [77] (рис. 16) по изучению сорбции водорода образцами ОСНТ ($S^{\text{exp}} \approx 285 \pm 5$ м 2 г $^{-1}$) и активированного угля (Saran) ($S^{\text{exp}} \approx 1600$ м 2 г $^{-1}$) при температуре 80 К и давлениях до 12 МПа. Работа выполнялась при участии

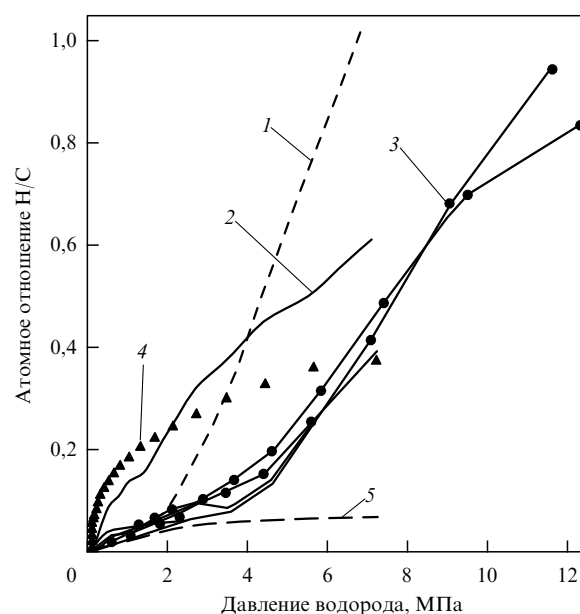


Рис. 16. Изотермы адсорбции водорода при 80 К для исходных необработанных ОСНТ (1); ОСНТ, подвергнутых перед наводороживанием ультразвуковой обработке (2); образцов (2) после повторного наводороживания (3); активированного угля Saran (4); материала Saran с поправкой на отношение удельных поверхностей (3 : 16) (5). (Из работы [77].)

лауреата Нобелевской премии по химии 1996 г. Р. Смолли (R.E. Smalley), ее основные (аномальные) результаты не были воспроизведены другими исследователями.

Для образцов активированного угля (Saran) при давлениях до ~ 7 МПа проявлялась (см. рис. 16, кривая 4) изотерма сорбции Генри–Ленгмюра с предельным насыщением при давлениях ≥ 7 МПа $(H_2/C)_m \approx 0,2$, или предельной локальной концентрацией адсорбата $(H_2/C_{\text{exp}}^s)_m \approx 0,3$ (выражение (33)), отвечающей модели сорбционного (близкого к карбогидридному) монослоя. Энтальпия адсорбции для образцов Saran составляла $\Delta H^{\text{ads}} \approx -3,7$ кДж моль $^{-1}$ (H $_2$) (опосредованное экспериментальное значение [77], полученное с использованием табулированных данных о химическом потенциале газообразного H $_2$).

Для образцов ОСНТ при давлениях до ~ 2 МПа в некоторой мере проявлялась изотерма сорбции Генри–Ленгмюра (кривые 3 на рис. 16). Концентрация адсорбата при 2 МПа достигала величины $H_2/C \approx 4 \times 10^{-2}$, отвечающей локальной концентрации $H_2/C_{\text{exp}}^s \approx 0,37$ (выражение (33)), близкой к карбогидридному значению ($\sim 0,5$, табл. 1).

Следует подчеркнуть, что величина S^{exp} для образцов ОСНТ [77] близка к теоретическому значению S_b^{th} удельной поверхности межпучковых границ раздела (выражение (36)). Диаметр пучков в рассматриваемых образцах ($d_b \approx 6-12$ нм) примерно на порядок превышал диаметр отдельных нанотрубок ($d_{\text{НТ}} \approx 1,2$ нм). Поэтому можно предполагать, что при давлениях ≥ 2 МПа концентрация адсорбата в сорбционном монослое на межпучковой поверхности (границе раздела) [77] отвечала карбогидридному значению (с точностью до порядка величины).

При наводороживании исходных образцов ОСНТ при более высоких давлениях (от ~ 2 до ~ 7 МПа; рис. 16, кривая 1) имел место аномальный (по отношению к изотерме Генри–Ленгмюра) рост концентрации адсорбата, достигавшей при 7 МПа величины $H_2/C \approx 0,52$ (8,0 мас.%). Это отвечает локальной концентрации $H_2/C_{\text{exp}}^s \approx 4,7$ (выражение (33)) и на порядок превышает карбогидридное значение. В последующих циклах наводороживания ОСНТ в интервале давлений от ~ 2 до ~ 12 МПа (см. рис. 16, кривые 3) также имел место аномальный рост концентрации адсорбата до величины $H_2/C \approx 0,47$ (7,3 мас.%), отвечающей аномальному значению $H_2/C_{\text{exp}}^s \approx 4,3$.

Авторы работы [77] предполагали, что в ОСНТ в интервале давлений $\sim 2-4$ МПа имело место преимущественное заполнение адсорбатом (в пределах монослоя) межпучковых границ — поверхностей нанотрубчатых жгутов (выражение (36), рис. 2). Предполагалось [77], что при более высоких давлениях (4–12 МПа) в структуре адсорбата (сорбционного монослоя) происходил фазовый переход первого рода, обуславливающий "рассыпание" жгутов на отдельные нанотрубки и физическую (монослойную) адсорбцию водорода на их поверхностях ($S_{\text{ext}}^{\text{th}}$ или $S_{\text{tot}}^{\text{th}}$, [29]). В рамках такой модели получали [77] опосредованное экспериментальное значение энергии когезии однослойных нанотрубок в жгутах, равное $\sim 0,5$ кДж моль $^{-1}$ (С). При этом предполагали, что "рассыпание" жгутов на отдельные, не связанные друг с другом нанотрубки обеспечивается высоким давлением газообразного H $_2$ (> 4 МПа) при фазовом переходе в структуре адсорбата при 80 К. Авторы [77]

отмечали, что полученное ими экспериментальное значение сорбции водорода для ОСНТ ($H_2/C \approx 0,47$ при 11,7 МПа) отвечает предельному (наибольшему) возможному значению концентрации адсорбата для любого углеродного материала-адсорбента (очевидно, в рамках модели сорбционного монослоя). Отсутствие на изотермах сорбции для образцов ОСНТ (см. рис. 16, кривые 1, 3) предельного (ленгмюровского) насыщения авторы объясняли определенными особенностями кинетики последовательного рассыпания жгутов.

В работе [74] изучали изотерму адсорбции водорода очищенными ОСНТ ($S^{\text{exp}} \approx 800$ м 2 г $^{-1}$), а также образцами активированного угля ($S^{\text{exp}} \approx 2800$ м 2 г $^{-1}$) при температуре 294 К и давлениях до 30 МПа (рис. 17). Как следует из рис. 17, при наводороживании образцов ОСНТ в полной мере проявлялось ленгмюровское насыщение $(H_2/C)_m \approx 0,055$ при давлениях ≥ 30 МПа, что отвечает $(H_2/C_{\text{exp}}^s)_m \approx 0,18$ (выражение (33)) и находится в рамках модели сорбционного монослоя. В этом случае рассыпания жгутов не происходило (несмотря на использование на порядок более высоких давлений, чем в работе [77]), что, в частности, подтверждают данные измерений электросопротивления образцов в результате сорбции водорода при различных давлениях [74].

Отсюда следует, что высокое давление не является определяющим (необходимым и достаточным) условием или основной причиной проявления аномальной сорбции (см. рис. 16) и рассыпания жгутов ОСНТ, как это предполагали авторы работы [77].

Отметим, что экспериментальное значение предельной сорбционной емкости (0,9 мас.%, или $(H_2/C)_m \approx 0,055$) для образцов ОСНТ [74] (см. рис. 17) соответствует приведенной величине сорбционной емкости $\sim 1,1$ мас.%(1000 м 2 г $^{-1}$), сравнительно близкой к аналогичной характеристике $1,5 \pm 0,2$ мас.%(1000 м 2 г $^{-1}$) для углеродных сорбентов, полученной в работе [29]. Сорбционные данные для образцов ОСНТ [74] можно описать при помощи изотермы адсорбции Генри–Ленгмюра, используя выражения (14), (15) с характеристиками (ΔH^{ads} , ΔS^{ads}), близкими к значениям характеристик для хемосорбционного процесса I ($\Delta H_{(13)I}$, $\Delta S_{(13)I}$), приведенным в табл. 1.

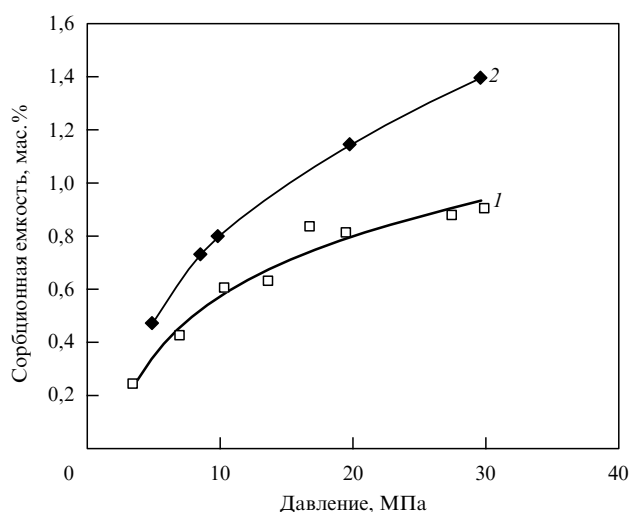


Рис. 17. Изотермы сорбции водорода при 294 К очищенных ОСНТ (1) и активированного угля (2). (Из работы [74].)

Для образцов активированного угля [74] (см. рис. 17) также проявлялась (но в меньшей мере) изотерма адсорбции Генри–Ленгмюра с предельным насыщением (при давлениях ≥ 35 МПа) порядка 1,5 мас. % ($(\text{H}_2/\text{C})_{\text{m}} \approx 0,09$), отвечающим сравнительно низкой приведенной величине сорбционной емкости $\sim 0,5$ мас. %/(1000 м² г⁻¹). Поэтому можно предполагать, что насыщаются только сорбционно-активные участки удельной поверхности активированного угля, процентное содержание которых, по-видимому, не превышает 50 % от ее экспериментального значения.

Локальная поверхностная концентрация насыщения в образцах ОСНТ [74] при 30 МПа ($(\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^{\text{s}})_{\text{m}} \approx 0,18$) получается существенно ниже карбогидридного значения ($\sim 0,5$). Это отличается от ситуации для образцов ОСНТ [77], в которых при 2–4 МПа и 80 К локальная концентрация адсорбата на межпучковых границах, очевидно, достигала карбогидридного значения $\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^{\text{s}} \approx 0,5$. При дальнейшем увеличении давления до 12 МПа в образцах ОСНТ [77] наблюдался аномальный (ненасыщаемый) рост сорбции водорода до значений локальных концентраций адсорбата $\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^{\text{s}}$, на порядок превышающих карбогидридное значение (см. рис. 16).

В этой же связи следует отметить, что концентрация адсорбата в образцах ОСНТ [72] при 108 кПа и 77 К достигала величины $\text{H}_2/\text{C} \approx 0,15$ (рис. 15б), отвечающей локальной концентрации $\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^{\text{s}} \approx 0,76$ (выражение (33)), существенно превышающей карбогидридное значение. Это, очевидно, ближе к ситуации для образцов ОСНТ [77], чем для образцов [74].

Можно предполагать (в рамках концепции авторов работы [77]), что процесс аномальной сорбции водорода образцами ОСНТ [77] при 80 К и давлениях ~ 2 –12 МПа связан с "прорастанием" двумерной карбогидридной фазы с межпучковых границ по поверхностным канавкам, изображенным на рис. 2, во внутренние области нанотрубчатых жгутов, т.е. на поверхности составляющих их нанотрубок; это приводит к рассыпанию жгутов на отдельные нанотрубки с карбогидридным монослойным покрытием.

Другая модель (в свете результатов анализа данных [72] и рис. 15) такой аномальной сорбции, изображенной на рис. 16, может быть связана с физической полислоистой адсорбцией (полислоистая интеркаляция, кластеризация [31] и/или конденсация [29, 30] адсорбата) в граничных нанообластях между нанотрубчатыми жгутами, происходящей при достижении карбогидридных концентраций на поверхностях жгутов (хемосорбционная стадия). Такая двухстадийная сорбционная модель в определенной степени близка к модели монослойной адсорбции и последующей конденсации адсорбата (при докритических температурах), предложенной в работе [30]. При этом, как отмечается в [29, 30], остается открытым вопрос о конденсации адсорбата при температурах ~ 80 К (в случаях [72, 77]), значительно превышающих критическую (33 К); это рассматривается, например, в теоретической работе [83] с использованием метода молекулярной динамики. Остается также открытым вопрос о низких экспериментальных значениях (S^{exp}) удельной поверхности образцов ОСНТ (в частности, в работе [77]) по сравнению с теоретическим значением ($S_{\text{tot}}^{\text{th}}$), для которых, согласно данным [29, 30, 84], во многих случаях проявляется прямая пропорциональ-

ность сорбции величине S^{exp} . Это может отвечать монослойной модели как для физической сорбции [69], так и для хемосорбции типа I (табл. 1).

Проведенное рассмотрение и сопоставление данных [72, 74, 77] показывает, что аномальная сорбция водорода структурами ОСНТ (рис. 15б, 16) в любом случае может быть объяснена только в рамках модели, учитывающей как монослойную (очевидно, хемосорбционную) стадию процесса, так и инициированную ею полислоистую стадию. Последняя, очевидно, представляет собой специфическую физическую адсорбцию типа конденсации адсорбата, протекающей при докритических температурах, проявление которой, по-видимому, связано также с отсутствием в ОСНТ-структурах (в отличие от активированного угля) жесткого "каркаса", препятствующего "рассыпанию" и/или "распуханию" нанотрубчатых пучковых структур при полислоистой интеркаляции и/или конденсации адсорбата.

Проявление специфической полислоистой физической адсорбции, наряду с проявлением хемосорбции, по-видимому, могло иметь место в образцах ОСНТ (50–70 мас. %, $S_{\text{i}}^{\text{exp}} \approx 270$ м² г⁻¹, $S_{\text{c}}^{\text{exp}} \approx 180$ –470 м² г⁻¹) [42, 85–87] со значительным содержанием сажи и металакатализатора, не подвергнутых ($S_{\text{i}}^{\text{exp}}$) или подвергнутых ($S_{\text{c}}^{\text{exp}}$) химическим обработкам кислородом и/или кислотами (HCl или HNO₃) и наводороженных при 87–77 К и давлениях 0,001–1,6 МПа.

Сорбционная емкость наиболее дефектных (обработанных в HNO₃) образцов ОСНТ [87] ($S_{\text{c}}^{\text{exp}} \approx 250$ м² г⁻¹), наводороженных при 77 К, достигала при давлениях $\geq 0,2$ МПа предельного насыщения $\sim 6,4$ мас. % водорода ($(\text{H}_2/\text{C})_{\text{m}} \approx 0,42$), что отвечает аномальной локальной концентрации $(\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^{\text{s}})_{\text{m}} \approx 4,4$ (выражение (33)), на порядок превышающей карбогидридное значение. При наводороживании этих образцов при 87 К предельное насыщение ($\sim 5,0$ мас. %) достигалось при давлениях $\geq 0,6$ МПа. Полученные аномальные (для монослойной адсорбции) значения $(\text{H}_2/\text{C}_{\text{exp}}^{\text{s}})_{\text{m}}$, очевидно, указывают на возможность протекания полислоистой адсорбции.

Для остальных как исходных, так и обработанных образцов сорбционная емкость при 77 К и давлениях до 1,6 МПа не превышала 1,0–3,3 мас. %, т.е. отсутствовала заметная корреляция между содержанием адсорбированного водорода и величиной удельной поверхности ($S_{\text{i}}^{\text{exp}}$, $S_{\text{c}}^{\text{exp}}$), определяемой из БЭТ изотермы N₂ при 77 К. Это может отвечать полислоистой адсорбции.

Изостерическая энтальпия адсорбции водорода, определенная [87] для наиболее дефектных образцов ОСНТ с нанодоотверстиями в стенках трубок ($S_{\text{c}}^{\text{exp}} \approx 250$ м² г⁻¹) составляла $\Delta H^{\text{ads}} = -12 \pm 2$ кДж моль⁻¹ (без указания соответствующей концентрации адсорбата). Так, из сорбционных данных [87] для концентрации ~ 4 мас. % можно получить значение $\Delta H^{\text{ads}} \approx -8$ кДж моль⁻¹. Полученные значения ΔH^{ads} на порядок превышают по абсолютной величине энтальпию сжижения водорода ΔH^{liq} [76] и близки к энергетическим характеристикам для рассмотренного в разделе 5.1 сорбционного процесса [26, 70], отвечающего ТПД-пику А (рис. 9а, 10; табл. 2).

Авторы работ [42, 85–87] отмечали факт высокого экспериментального значения энтальпии адсорбции, однако предполагали преобладание физической адсорбции, основываясь на результатах анализа своих данных,

полученных методами измерения термоэдс, электросопротивления, рамановской спектроскопии и термогравиметрии.

Вместе с тем авторы работы [42] не исключали возможности интерпретации своих данных по термоэдс и электросопротивлению наводороженных образцов ОСНТ как в рамках механизма физической сорбции, так и в рамках механизма хемосорбции с более слабым взаимодействием, чем для общепринятых ковалентных С–Н связей.

В работе [85] изучали кинетику наводороживания образцов ОСНТ в форме "матов" толщиной $L \approx 1$ мм при температуре 500 К и давлении 0,1 МПа, а также кинетику изотермической десорбции водорода из образцов в вакууме при 500 К. Оба процесса протекали как реакция первого порядка со временем релаксации $\tau \approx 1$ ч. Предполагая [10], что лимитирующей стадией является диффузия молекул водорода от поверхности или в направлении поверхности образцов, получаем величину коэффициента диффузии $D_1 \approx L^2/\tau$, отвечающую хемосорбционному процессу I, т.е. в данном случае можно говорить о диффузионном проявлении механизма "физиоподобной" хемосорбции.

Авторы работ [42, 85–87] отмечали, что сорбционная емкость $\sim 7,3$ мас. % (без насыщения) достигалась для образцов ОСНТ [77] при 77 К и ~ 12 МПа (см. рис. 16), т.е. при намного более высоких давлениях, чем в [87]. Следует отметить, что полученное в работе [87] значение предельной сорбционной емкости образцов ОСНТ ($\sim 6,4$ мас. % (насыщение) при 77 К и $\sim 0,2$ МПа) сопоставимо с данными [72]: $\sim 2,4$ мас. % (без насыщения) при 77 К и $\sim 0,1$ МПа (рис. 15б). Полученные в работе [87] значения сорбционной емкости и ΔH^{ads} , а также характер (насыщаемость) изотермы адсорбции и интервал давлений сопоставимы с характеристиками рассмотренного в разделе 5.1 сорбционного процесса [26], отвечающего ТПД-пику А (рис. 9а, табл. 2).

Изученные в работах [42, 85–87] рамановские спектры для ряда углеродных материалов, взаимодействующих с водородом при 85 К и давлении 0,4 или 0,8 МПа, очевидно, содержат информацию о сорбционных углеродных центрах на графеновой поверхности для пиролитического высокоориентированного графита, фуллерита C_{60} и однослойных УНТ, которую целесообразно учитывать при рассмотрении природы взаимодействия этих материалов с водородом. Однако вызывает сомнение предположение авторов [42, 85–87], что одна из Q -составляющих спектра ($4161,3$ см^{-1} и $4155,4$ см^{-1}), проявляющаяся для всех этих материалов (единственная составляющая для спектра пиролитического графита и основная составляющая для спектра однослойных УНТ при 0,8 МПа), обусловлена гипотетической приповерхностной газовой фазой H_2 . Основываясь на результатах рассмотрения, проведенного в предыдущих разделах, можно предполагать здесь определенный вклад "физиоподобной" хемосорбции (процесс типа I, табл. 1).

В работе [88] методом рамановской спектроскопии изучали механизм адсорбции водорода углеродными материалами при давлениях наводороживания 0,2–6,5 МПа и температурах 20–300 К. Авторы работы [88], как и работ [42, 85–87], полагали, что преобладает физическая адсорбция, поскольку наблюдали сравнительно малые сдвиги пиков, отвечающие пренебрежимо малому переносу заряда при сорбции водорода. При

этом не рассматривалась возможность протекания "физиоподобной" хемосорбции, для которой, как можно ожидать, перенос заряда пренебрежимо мал.

В работе [89] методами рамановской и ИК спектроскопии исследовалось конфигурационное состояние водорода в наноструктурированном (при механосинтезе с водородом) графите. Наблюдалось проявление в ИК спектре колебательного сигнала (пика), отвечающего ковалентной С–Н связи (в основном для С– H_2 конфигурации, очевидно, сопоставимой с моделью Н на рис. 8 для хемосорбционного процесса II). В рамановском спектре такой С–Н пик отсутствовал.

В связи с результатами [89] целесообразно подчеркнуть, что в наноструктурированном графите наблюдали [14, 53–56] два-три ТПД-пика (см. рис. 7), которые, согласно анализу [10, 17] (раздел 3, табл. 1), отвечали хемосорбционным процессам II, III и/или IV. Отсюда следует, что такие процессы не проявляются в достаточной мере в рамановских спектрах и что только один из них (по-видимому, процесс II) проявляется в ИК спектрах (в отличие от процессов III, IV). Это согласуется с рассматриваемыми в следующем разделе 5.3 экспериментальными данными.

В этой же связи отметим экспериментальные данные [90] о спектрах поглощения рентгеновского излучения (NEXAFS) для наводороженных при 0,12 МПа и комнатной температуре наноструктурированных углеродных пленок. Эти результаты указывают на преобладание в данных условиях хемосорбции (ср. с теоретическими результатами [91, 92], свидетельствующими о пренебрежимо малой роли физической адсорбции водорода при комнатной температуре в углеродных нанотрубках или в высокодефектном графите). Вместе с тем, согласно теоретическим данным [35, 93], в однослойных УНТ при определенных условиях может преобладать физическая сорбция водорода.

5.3. Физическая адсорбция

и хемосорбция в однослойных нанотрубках и графитовых нановолокнах, наводороженных при 9 ГПа

В работе [94] проводилось насыщение водородом образцов ОСНТ (50–60 %) и ГНВ (~ 90 %) при давлении 9 ГПа и температуре 623 К (18 ч, первая ступень), затем при 723 К (6 ч, вторая ступень), с последующим охлаждением до 133 К (третья ступень), понижением давления до атмосферного и хранением образцов в жидком азоте. Общее содержание водорода, полученное посредством сжигания образцов в токе кислорода, достигало 6,8 мас. % ($H/C \approx 0,88$) для ОСНТ и 6,3 мас. % ($H/C \approx 0,81$) для ГНВ.

В работе [95] ОСНТ (80–85 %) насыщались дейтерием при давлении 5 ГПа и температуре 623 К (21 ч, первая ступень), затем при 733–763 К (9 ч, вторая ступень), с последующим охлаждением до комнатной температуры (третья ступень) и понижением давления до атмосферного. Общее содержание дейтерия, полученное посредством сжигания образцов ОСНТ в токе кислорода, достигало $10,8 \pm 0,1$ мас. %, или в пересчете на водород 5,4 мас. % ($H/C \approx 0,68$).

Общее содержание водорода в образцах ОСНТ [94, 95] в удовлетворительном приближении пропорционально корню квадратному от давления водорода, что отвечает изотерме диссоциативной сорбции Сивертса (выражение (5а)).

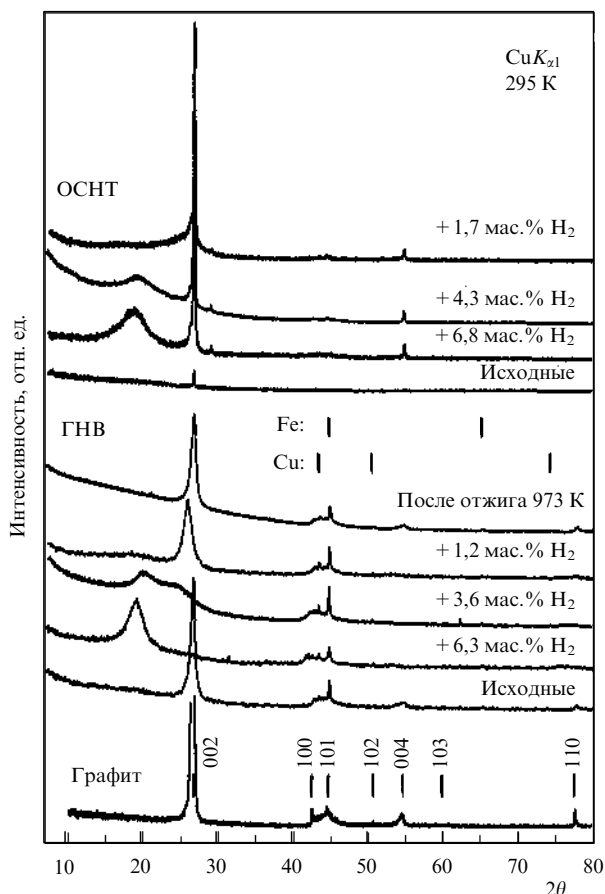


Рис. 18. Рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре образцов ГНВ и ОСНТ в исходном состоянии, после наводороживания при 9 ГПа (6,8 и 6,1 мас.% H_2), после удаления около 40 % адсорбата (4,3 и 3,6 мас.% H_2), после дегазирующих отжига до 873–923 К (1,7 и 1,2 мас.% H_2) и после длительного отжига при 973 К (ГНВ). Для сравнения приведена дифрактограмма графита МПГ-6. Штрих-диаграммы Fe и Cu показывают примесь катализатора в ГНВ. (Из работы [94].)

Представляется целесообразным детальное рассмотрение, определенная систематизация и интерпретация полученных в работах [94, 95] фундаментальных результатов исследований с использованием методов рентгенографии и ИК спектроскопии. Измерения [94] давления газа, выделяющегося при нагреве в вакууме наводороженных образцов ОСНТ и ГНВ (от 77 до 873–923 К, со скоростью 20 К мин⁻¹) показали протекание трех десорбционных процессов: (α) при ~ 175 –280 К, с выделением $\sim 0,45$ и $0,15$ мас.% водорода соответственно; ($\beta + \gamma$) при ~ 773 –873 К, с выделением $\sim 5,3$ и $4,8$ мас.% водорода, без учета возможности выделения некоторого количества ($\sim 0,05$ мас.%) углеводородов [94, 95]; (γ) при температуре ≥ 823 К — остальное, ~ 1 мас. %.

На рентгеновских дифрактограммах наводороженных образцов ГНВ [94] (рис. 18) вместо сильнейшего узкого рефлекса линии (002) графита при $2\theta = 26,5^\circ$, характерного для исходных образцов, проявлялся широкий интенсивный пик около 19° . Это соответствует увеличению межплоскостного расстояния между графеновыми слоями во всех графитовых нановолокнах примерно на 40 %, от 3,36 Å в исходных ГНВ до 4,67 Å в наводороженных ГНВ, а также, очевидно, указывает на возникновение значительных микронапряжений в этих

слоях. Следующие рефлексы графита заметно смещаются к малым углам, и лишь линии катализатора не изменяют положения.

Уменьшение на ~ 43 % общего содержания адсорбата (6,3 мас.% водорода) в наводороженных образцах ГНВ, подвергнутых отжигу в вакууме при температуре около 773 К продолжительностью 1–10 ч, т.е. удаление из них при отжиге $\sim 2,7$ мас.% водорода, приводило к появлению (см. рис. 18) двух сильнейших, смещенных навстречу друг другу, близких по интенсивности и сильно уширенных рефлексов ($2\theta \approx 19,9^\circ$ и $24,0^\circ$), что, по мнению авторов работы [94], представляет собой дифракционную картину двухфазного состояния. Это, очевидно, указывает на наличие в таких образцах ~ 50 % нановолокон с несколько более низким межплоскостным расстоянием для графеновых слоев, чем 4,67 Å, а также на наличие ~ 50 % нановолокон с межплоскостным расстоянием выше 3,36 Å, причем в обоих случаях имеет место высокий уровень микронапряжений.

После двух циклов нагрева наводороженных образцов ГНВ [94] до 873 К, приводивших к уменьшению на ~ 81 % общего содержания адсорбата (т.е. к удалению $\sim 5,1$ мас.% водорода), пик на рис. 18 при $2\theta \sim 19^\circ$ практически исчезал либо проявлялся как очень сильно уширенный пик малой интенсивности; однако появлялся сильный пик при $2\theta \sim 26^\circ$ — рефлекс линии (002) графита, заметно смещенный в сторону малых углов. Это согласуется с фактом неполного удаления адсорбированного водорода (остаточное количество $\sim 1,2$ мас.%) и позволяет предполагать, что преобладающая часть нановолокон в таких образцах имеет близкие к нормальному значению (3,36 Å) межплоскостные расстояния и низкий уровень микронапряжений в графеновых слоях; для остальных нановолокон имеет место существенно иная ситуация. Длительный (6 ч) вакуумный отжиг наводороженных образцов ГНВ при 973 К приводил к полному восстановлению исходной дифракционной картины, т.е. к сильному, узкому (002) рефлексу при $2\theta = 26,5^\circ$, отвечающему нормальному межплоскостному расстоянию между графеновыми плоскостями и отсутствию микронапряжений в графитовых нановолокнах.

На дифрактограммах наводороженных образцов ОСНТ [94], в отличие от исходных ОСНТ, возникал широкий пик с преобладающей интенсивностью около $18,5^\circ$ и резко усиливался узкий рефлекс (002) графита около $26,5^\circ$. Это может быть связано с наличием в образцах до 40–50 мас.% графитизированных (при термобарической обработке) многослойных наночастиц, большая часть которых, очевидно, имеет увеличенное (на ~ 40 %) межплоскостное расстояние и повышенный уровень микронапряжений в графеновых слоях. А остальные графитовые наночастицы имеют близкое к нормальному (3,36 Å) межплоскостное расстояние, без существенных микронапряжений в графеновых слоях.

Уменьшение общего содержания адсорбата в наводороженных образцах ОСНТ и ГНВ [94], подвергнутых отжигу в вакууме при температуре около 773 К продолжительностью порядка 1–10 ч, составляло ~ 37 % и ~ 43 % соответственно ($\sim 2,5$ и $\sim 2,7$ мас.% водорода), приводило к полному исчезновению узких линий поглощения в ИК спектрах при волновых числах 2860 и 2920 см⁻¹, характерных для валентных колебаний С–Н связи, а также к исчезновению широкой линии поглощения при ~ 1200 см⁻¹ (рис. 19, кривые 2, 3).

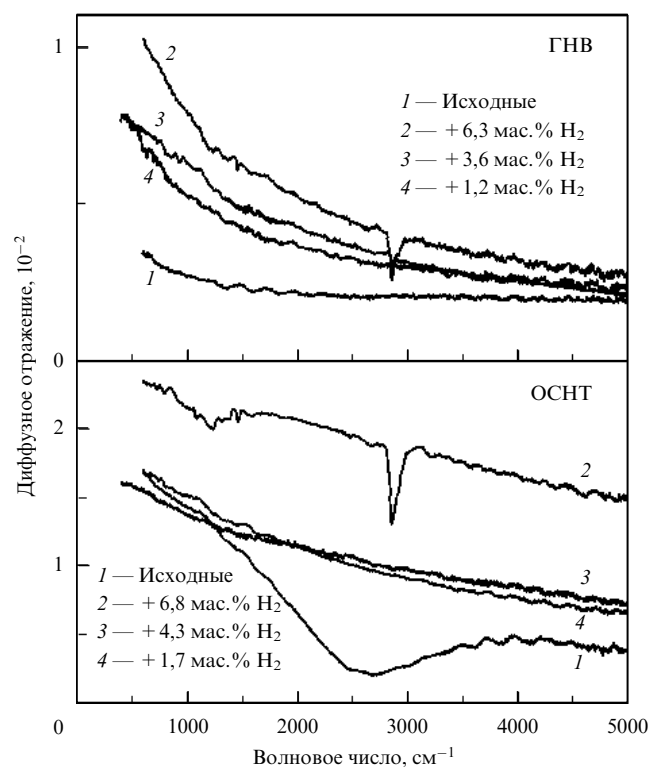


Рис. 19. ИК-спектры диффузного отражения образцов ГНВ и ОСНТ [94] в исходном состоянии, после наводороживания при 9 ГПа, после удаления около 40 % адсорбата (водорода) и после дегазирующих отжигов. Комнатная температура.

Отсюда следует, что $\leq 37\%$ (для ОСНТ) и $\leq 43\%$ (для ГНВ-образцов) общего содержания адсорбированного водорода характеризуются линиями ИК поглощения, типичными для валентных колебаний С–Н связи, и, очевидно, отвечают процессу β . Можно также полагать, что $\geq 60\%$ общего содержания адсорбированного водорода отвечают процессу γ , характеризуются отсутствием в ИК спектрах колебательных мод, присущих С–Н связи, и обуславливают (в преобладающей мере) аномальное возрастание (до 40 %) межплоскостного расстояния между графеновыми слоями (для ГНВ-образцов). Структурные рефлексы на дифрактограммах ОСНТ, очевидно, обусловлены наличием в них углеродных многослойных наночастиц (до 40–50 мас. %), которые кристаллизуются (графитизируются) при термобарообработке и участвуют в процессах сорбции и десорбции водорода.

Авторы работы [94] связывают процесс α с физической адсорбцией молекул водорода на графеновых слоях, ссылаясь (без достаточного анализа) на рассмотренные в разделе 5.2 результаты [85]. Процесс β связывают [94] с формированием ковалентных С–Н связей, т.е. с хемосорбцией. Процесс γ , не активный в ИК спектре, но ответственный за аномальное изменение дифракционной картины многослойной структуры ГНВ при наводороживании (см. рис. 18, 19) связывают с молекулярным водородом, располагающимся (интеркалированным) между графеновыми слоями по объему нановолокна. При этом ссылаются [94] на концепцию накопления молекулярного водорода между графеновыми слоями, сформулированную в работах [14, 96] по

изучению механосинтеза водорода с графитом (при размоле в шаровых мельницах) и в работе [52] по изучению взаимодействия атомарного водорода с графитом. Рассмотрение [94] ведется без учета результатов критического конструктивного анализа, обработки и интерпретации данных [14, 52, 96], представленных в [10, 97]. Авторы [94] делают вывод, что ими получены термически устойчивые соединения, содержащие до 6,8 мас. % водорода, большая часть которого находится в новом состоянии, характеризующемся отсутствием в ИК спектрах колебательных С–Н мод.

Поэтому представляются целесообразными более адекватная интерпретация этого состояния, отвечающего процессу γ , а также более детальное описание процесса β на основе рассмотрения соответствующих экспериментальных фактов:

1) проявление изотермы диссоциативной сорбции Сиверта для образцов ОСНТ [94, 95], указывающее на атомарное, а не на молекулярное состояние большей части адсорбата (γ);

2) проявление более высоких температур десорбции для процесса γ по сравнению с процессом β , указывающее на более высокую энергию активации десорбции ($Q_\gamma > Q_\beta$);

3) отсутствие для процесса γ , в отличие от процесса β , в ИК спектрах (при 500–5000 см^{-1} , рис. 19) колебательных С–Н мод, очевидно, указывающее на существенное различие сорбционных механизмов этих процессов;

4) аномальное изменение дифракционной картины (см. рис. 18) многослойной структуры ГНВ для процесса γ , обусловленное увеличением (до 40 %) межплоскостного расстояния между графеновыми слоями ГНВ и указывающее на локализацию адсорбированного водорода (γ) между графеновыми слоями;

5) наличие в образцах ОСНТ [94] до 40 % графитовых многослойных наночастиц и наличие до 20 % таких наночастиц в образцах ОСНТ [95], наряду с отмеченной в [95] сильной агломерацией нанотрубок (в виде тяжелей, пленок микрокристаллов и "ковров", имеющих поликристаллическую структуру), т.е. наличие в образцах ОСНТ [94, 95] графитовых многослойных наноструктур, типичных для образцов ГНВ [94], в которых может иметь место сорбционный процесс γ ;

6) изученное в [95] проявление в масс-спектрах газов, выделяющихся при ступенчатом многочасовом нагреве до 673 К в вакууме дейтерированных образцов ОСНТ, преобладающего вклада углеводородов, а при более высоких температурах ступенчатого нагрева (773 К, 3 ч; 823 К, 3 ч) — преобладающего вклада молекул дейтерия и HD;

7) (а) проявление в ИК спектре наноструктурированного графита [89] (см. раздел 5.2) только одного С–Н пика, отвечающего, в основном, С–Н₂ конфигурации, сопоставимой с моделью Н на рис. 8 для хемосорбционного процесса II; (б) проявление в таком материале двух-трех высокотемпературных ТПД-пиков [14, 53–56, 96] (хемосорбционные процессы II, III и/или IV, табл. 1, рис. 7), двух пиков в ЯМР спектре (гауссова и лоренцевского типа) [14, 65], а также двух пиков, отвечающих С–Н связям длиной 0,11 и 0,18 нм, в спектре радиального распределения дифракции нейтронов [14]; (в) проявление двух высокотемпературных ТПД-пиков, отвечающих хемосорбционным процессам II и III, в наводороженных ГНВ-образцах [12] (см. рис. 6); (г) проявление высоко-

температурного ТПД-пика, отвечающего хемосорбционному процессу II, в наводороженных дефектных образцах ОСНТ и МСНТ [61, 62].

На основе анализа [10, 97] и сопоставления рассмотренных выше фактов можно вполне обоснованно полагать, что процесс β в образцах ГНВ и ОСНТ [94, 95], обеспечивающий $\leq 40\%$ их сорбционной емкости, соответствует процессу II диссоциативно-ассоциативной хемоадсорбции, который, в частности, характеризуется [10] сопутствующим выделением некоторого количества углеводородов при термодесорбционном нагреве углеродного материала.

Полученные в работах [94, 95] данные о сорбционной емкости и кинетике процесса β в ГНВ и ОСНТ удовлетворительно описываются при помощи изотермы сорбции, термодинамических и диффузионных характеристик, отвечающих хемосорбционному процессу II, как это было сделано в аналитических обзорах [10, 97] для экспериментальных данных из работ [12, 14, 61, 96].

Процесс β (II) может быть связан с наблюдаемым (см. п. 6) выделением углеводородов из образцов ОСНТ [95] при длительных (по сравнению с продолжительностью термодесорбционных нагревов [12, 14, 61, 96]) ступенчатых нагревах до 673 К (373 К, 3 ч; 473 К, 3 ч; 673 К, 3 ч) в вакууме. При этом следует принять во внимание, что характерная для хемосорбционного процесса II энергия десорбции, или отрыва ($-\Delta H_{(12)II} \approx 570$ кДж моль $^{-1}$) двух атомов водорода от углеродного атома в краевой зигзагообразной позиции (см. рис. 8, модель Н) значительно превышает энергию отрыва ($-\Delta H_{C-C} \approx 485$ кДж моль $^{-1}$) атома углерода от двух ближайших углеродных атомов. Отсюда следует, что при протекании десорбционного процесса II в определенных температурно-временных условиях может преобладать образование углеводородов.

В этой связи целесообразно отметить экспериментальные данные [98, 99] о выделении метана и молекулярного водорода из графитовых материалов, которые можно интерпретировать аналогичным образом как проявление хемосорбционного процесса II. Отметим также, что сопутствующее (иницированное) выделение углеводородов не может проявляться для хемосорбционного процесса III, поскольку характерная для него энергия десорбции, или отрыва ($-\Delta H_{(3)III} \approx 243$ кДж моль $^{-1}$) атома водорода от атома углерода в графеновом слое в материале (см. рис. 8, модель F*) втрое ниже энергии отрыва ($-3/2 \Delta H_{C-C} \approx 730$ кДж моль $^{-1}$) атома углерода от трех ближайших углеродных атомов в графеновом слое. Можно показать, что аналогичная ситуация имеет место и для хемосорбционных процессов IV и I.

На основе рассмотренных в данном разделе экспериментальных фактов (1)–(7) можно сопоставить (как это сделано в [10, 17, 97]) процесс γ в образцах ГНВ и ОСНТ [94, 95], обеспечивающий $\geq 60\%$ их сорбционной емкости, с хемосорбционным процессом III, который при определенных условиях описывается изотермой сорбции Сиверта (выражение (5a)). Это, в частности, согласуется с фактом (1).

Однако это не объясняет фундаментальный факт (4) аномального увеличения (до 40%) межплоскостного расстояния между графеновыми слоями материала [94, 95], поскольку процесс III (как показывает анализ [10, 17, 97] экспериментальных данных [12, 14, 53, 96]) характеризуется на порядок меньшим изменением (2–7%) этого

межплоскостного расстояния при близком содержании адсорбата.

Поэтому имеются основания (в том числе результаты анализа данных [52, 53, 60, 100, 101]) полагать, что процесс γ в образцах ГНВ и ОСНТ [94, 95] соответствует хемосорбционному процессу IV (табл. 1), который при определенных условиях (как и процесс III) описывается изотермой сорбции Сиверта (5a).

Процесс IV, в отличие от процесса III, может привести к аномальному увеличению межплоскостного расстояния между графеновыми слоями адсорбента, поскольку он характеризуется наибольшей величиной энергии C–H связи (модели C, D на рис. 8; табл. 1) и локализован в дефектных областях графитовой решетки — на краях кластерных (дислокационных) петель междоузельного типа [53] и т.п., которые могут образовываться в материале [94, 95] при его "деформационном" наводороживании при супервысоком давлении (9 ГПа).

Полученные в работах [94, 95] данные о сорбционной емкости и кинетике процесса γ в ГНВ и ОСНТ удовлетворительно описываются при помощи изотермы сорбции, термодинамических и диффузионных характеристик, отвечающих хемосорбционному процессу IV, как это было сделано в аналитическом обзоре [10] для экспериментальных данных [52] для наноструктурированного графита.

Для выявления природы процесса α представляется целесообразной оценка соответствующего коэффициента диффузии при помощи выражения (25). При этом используются данные [94] о выделении $\sim 0,15$ мас.% водорода ($(H/C)_{\alpha} \approx 0,018$) из образцов ГНВ при нагреве со скоростью $v \approx 20$ К мин $^{-1}$ от ~ 173 до 273 К. Полагая характерный диффузионный размер (путь) порядка толщины ГНВ-образцов [94] и время диффузии (вблизи средней температуры $T_{\alpha} \approx 223$ К) порядка $\Delta T_{\alpha}/v$, где $\Delta T_{\alpha} \approx 100$ К, получаем для процесса α величину коэффициента диффузии водорода $D_{\alpha} \approx 10^{-4}$ см 2 с $^{-1}$.

Полученное значение D_{α} на несколько порядков выше величины D_I (при T_{α}), отвечающей хемосорбционному процессу I, и на несколько порядков ниже коэффициента газовой диффузии [68]. Вместе с тем оно близко (по порядку величины) к значениям D^s и D^{def} (разделы 3.3 и 5.1, табл. 1, 2), характерным для ван-дер-ваальсова взаимодействия, что указывает на проявление физического механизма для сорбционного процесса α . Оценки при помощи выражения (33) с использованием экспериментального значения $(H/C)_{\alpha}$ и приемлемых значений удельной поверхности (~ 100 – 300 м 2 г $^{-1}$) для образцов [94] также указывают на возможность физической адсорбции.

5.4. Полислойная физическая адсорбция в графитовых нановолокнах, инициированная монослойной хемосорбцией

На протяжении 1996–1999 гг. группой исследователей из США (Родригес, Бекер и др.) были представлены на международных конференциях и опубликованы в научных журналах сенсационные экспериментальные данные [12] (см. рис. 3, Chambers et al.) о "суперадсорбенте" водорода на основе ГНВ (обзор [7]). До настоящего времени эти никем не воспроизведенные данные [12] рассматриваются и цитируются в обзорных и исследовательских работах [7–11]. При этом сами авторы серии работ [12] не считают полученные ими результаты

ошибочными, что отмечено, например, в работе 2004 г. [13], выполненной ими совместно с другими известными американскими исследователями сорбции водорода углеродными наноматериалами.

Как отмечается в [7], именно Бекер вернул в 1972 г. внимание исследователей, или "заново открыл" графитовые нановолокна. Следует также отметить, что за последние годы Бекер с коллегами опубликовали большую серию фундаментальных работ и патентов по этим материалам.

Вместе с тем многие исследователи при обсуждении проблем аккумуляции водорода, например, в дискуссии, развернутой на IX Международной конференции "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов" (Украина, 2005 г.) [111], говорят об "ожиданиях, заблуждениях и перспективах", а также об "удачах, ошибках и мистификациях".

В этой связи представляется целесообразным критический, конструктивный анализ рассмотренных ниже данных [12] с использованием новых, нетрадиционных методологических подходов [10, 17–25, 97]. В работе [12] были представлены аномально высокие экспериментальные значения сорбционной емкости образцов ГНВ (до 40 мас.% водорода, $(H/C)_\Sigma \leq 8$), характеризующие этот материал как суперадсорбент. Образцы насыщались водородом при ~ 11 МПа и 298 К в течение 24 ч. Снятие высокого давления и выдерживание наводороженных образцов в течение $\tau \geq 10$ мин приводило к десорбции большей части ($\sim 75\%$) адсорбата, т.е. к выделению из них ~ 33 мас.% водорода (процесс αX , $(H/C)_{\alpha X} \leq 6$). При последующем термодесорбционном нагреве образцов ГНВ до ~ 1223 К со скоростью $0,17$ К s^{-1} проявлялись два высокотемпературных ТПД-пика (β и γ на рис. 6), характеризующих выделение оставшейся части ($\sim 25\%$) адсорбата ($(H/C)_{\beta+\gamma} \leq 2$).

Анализ [10, 17–25, 97] (раздел 4) экспериментальных данных [12] показывает, что указанные ТПД-пики β и γ удовлетворительно описываются при помощи термодинамических и диффузионных уравнений и характеристик, отвечающих хемосорбционным процессам II и III соответственно. Другими словами, $\sim 25\%$ данных [12] 1999 г., отвечающих ТПД-пикам β и γ , находятся в удовлетворительном соответствии с полученными в 1999–2005 гг. данными [14, 51–56, 61, 62, 94, 95] других исследователей (табл. 1; рис. 5, 7). Поэтому в отношении по крайней мере $\sim 25\%$ данных [12] нельзя говорить о значительных (систематических) методических ошибках, заблуждениях или мистификациях, что не отмечается ни в одной из известных нам работ, кроме серии работ [10, 17–25, 97]. В этой связи целесообразно представленное ниже рассмотрение принципиальной возможности, природы и характеристик преобладающего в графитовых нановолокнах [12] сорбционного процесса αX , который, очевидно, мог бы удовлетворить основным технологическим требованиям [3–5] к материалам-сорбентам для аккумуляции водорода "на борту автомобиля".

Для выявления природы процесса αX в образцах ГНВ [12], как и в случае процесса α в ГНВ [94], проведем оценку соответствующего коэффициента диффузии при помощи выражений типа (22), (25), отвечающих фундаментальному закону диффузии [68, 71]. При этом можно использовать данные [12] о выделении из наводороженных образцов при их выдерживании при 298 К в течение $\tau \leq 10$ мин порядка 33 мас.% водорода $(H/C)_{\alpha X} \leq 6$,

отвечающего сорбционной емкости для процесса αX . Оставшаяся часть адсорбата (~ 15 мас.% водорода, $(H/C)_{\beta+\gamma} \leq 2$) выделялась только при последующем термодесорбционном нагревании образцов до ~ 1223 К, что проявлялось в двух высокотемпературных ТПД-пиках (β и γ на рис. 6). Полагая характерный диффузионный размер порядка линейного размера ГНВ-образцов [12] ($L \approx 0,5$ см) и время диффузии при 298 К порядка 5 мин, получаем для процесса αX величину коэффициента диффузии водорода $D_{\alpha X} \approx 8 \times 10^{-4}$ $cm^2 s^{-1}$.

Как и в случае процесса α в ГНВ [94], полученное значение $D_{\alpha X}$ на несколько порядков выше величины D_1 (для 298 К), отвечающей хемосорбционному процессу I, и на несколько порядков ниже коэффициента газовой диффузии [68]. Оно близко (по порядку величины) к значениям D^s и D^{def} (разделы 3.3 и 5.1; табл. 1, 2), характерным для ван-дер-ваальсова взаимодействия, что, очевидно, указывает на физический механизм сорбционного процесса αX .

Сенсационная сорбционная емкость процесса αX ($(H/C)_{\alpha X} \leq 6$) существенно превышает предельную гипотетическую хемосорбцию водорода, отвечающую образованию хемокомплексов C_nH_4 . Это указывает на физический механизм сорбции, который, в принципе, может быть связан с кластеризацией [31, 102], конденсацией [29, 30] и/или полислоистой интеркаляцией [12, 103] адсорбата.

В определенной мере сопоставимая ситуация имеет место для рассмотренного в разделе 5.2 аномального процесса ненасыщаемой сорбции водорода в образцах ОСНТ [77] (см. рис. 16) (до концентраций адсорбата $H/C \approx 1$, $H/C_{exp}^s \approx 4$ при 12 МПа и 80 К), вызывающего, по мнению авторов работы, "распыление" или "распущивание" жгутов однослойных УНТ.

Аналогичная ситуация реализуется и для изученного в серии экспериментальных работ [104] процесса "супер-адсорбции" водорода в образцах ГНВ (до концентраций ~ 17 мас.%, $H/C \approx 2,5$ при 8 МПа и ~ 300 К), вызывающего наглядное "нанорасплавление" (интеркаляционного характера) структуры пучков ГНВ (рис. 20). Эти результаты, очевидно, можно рассматривать как экспериментальное доказательство механизма полислоистой интеркаляции водорода в ГНВ-структурах.

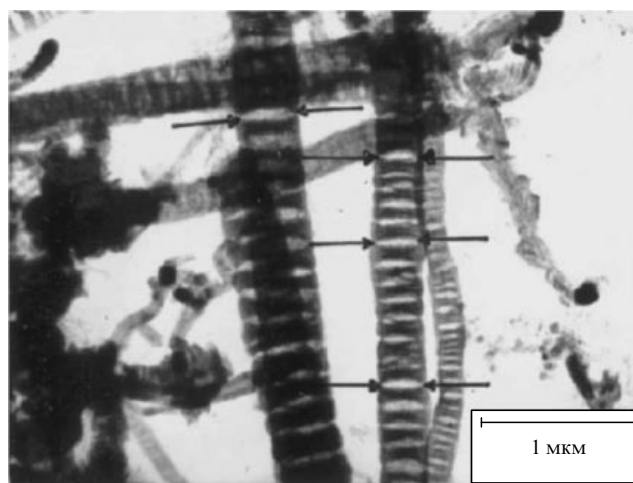


Рис. 20. Микрофотографии обезводороженных графитовых нановолокон; стрелками отмечены некоторые из образовавшихся щелевидных нанополостей (нанопор) [104].

Некоторое обоснование таких сорбционных процессов содержится в серии теоретических работ 2004–2005 гг. исследователей из Канады и Германии [105], которые развивают новый взгляд на аккумулярование водорода в графеновых наноструктурах.

Вместе с тем в ряде работ [106] по моделированию методом Монте-Карло физической сорбции молекул водорода между графеновыми слоями образцов ГНВ (при 10 МПа и комнатной температуре) показана невозможность интерпретации аномальных сорбционных данных [12] (процесс α X) в рамках стандартных моделей потенциалов взаимодействия молекулярного водорода с графитом.

В работе 2006 г. [107] представлены высокоточные экспериментальные данные о сорбционной емкости активированных углей и графитовых нановолокон ($\leq 0,6$ и $0,3$ мас.% соответственно), наводороженных при комнатной температуре и давлениях до 10 МПа. Авторы работы [107] отмечали, что полученные ими значения сорбционной емкости по порядку величины близки к ряду экспериментальных данных ($0,77$ мас.% [108], $0,3$ и $0,7$ мас.% [109]; см. также рис. 3, Tibbetts et al. [16]) и сильно отличаются (до двух-трех порядков величины) от данных [12] и [104] (см. рис. 20). Отсюда авторы работы [107] (как и многие другие исследователи) заключают, что аномальные результаты [12, 104], а также представленные на рис. 3, 4, могут быть обусловлены методическими причинами.

В этой связи следует подчеркнуть, что данные [107] близки к сорбционным данным [64] (см. рис. 11, 12), полученным тем же волюметрическим методом с измерением дифференциальных давлений. Результаты проведенного в разделе 5.1 анализа показывают, что данные [64, 107], как и данные ряда известных работ, например, [16, 84, 108, 109], могут отвечать проявлению другого сорбционного процесса ("физиоподобной" монослойной хемосорбции типа I, табл. 1), в отличие от рассматриваемых в разделе 5.4 аномальных данных [12, 104] (рис. 6, 20). Поэтому заключение [107] ("диагноз" многих исследователей) о методических причинах аномалий [12, 104] и рис. 3, 4 не представляется достаточно обоснованным.

В этой же связи целесообразно остановиться на рассмотрении данных [61] (см. рис. 4, Hirscher et al.) об аномально низкой сорбционной емкости и весьма замедленной термодесорбции дейтерия (с энергией активации $E_{\text{des}}^{\text{д}} \approx Q_{\text{II}}$, табл. 1) из деформированных в шаровой мельнице образцов ОСНТ, наводороженных при $0,08$ МПа и комнатной температуре. Анализ (раздел 4) этих данных (с использованием выражений (22)–(24) и характеристик для процесса II, табл. 1) показывает, что сорбционный процесс лимитирует диффузия (D_{II}) дейтерия на расстояние $L \approx 20$ мкм (очевидно, порядка толщины образцов ОСНТ), отвечающая хемосорбционному процессу II. Поэтому данные [61] нельзя противопоставлять данным [12, 104] об аномально высокой сорбционной емкости материала $(\text{H/C})_{\alpha\text{X}} \leq 6$ (≤ 40 мас.%) и весьма быстрой (физической) кинетике десорбции из него водорода ($D_{\alpha\text{X}} \gg D_{\text{II}}$), как это делается в ряде работ [8].

В обзоре 2006 г. [110] углеродные наноструктуры (ГНВ), наряду с материалами на основе Mg и комплексными гидридами легких металлов, рассматриваются как наиболее перспективные (основные) адсорбенты водорода, способные обеспечить достаточно высокую

сорбционную емкость и десорбционную кинетику; при этом отмечается необходимость проведения дальнейших фундаментальных исследований.

6. Заключение

Критический, конструктивный анализ состояния и достигнутого уровня исследований природы, характеристик и механизмов взаимодействия водорода с графитом и родственными углеродными наноматериалами показывает реальную возможность целенаправленной оптимизации режимов синтеза, предобработки и наводороживания таких материалов с конечной целью создания суперадсорбента водорода (≥ 10 мас.%), удовлетворяющего технологическим требованиям к аккумулярованию водорода "на борту автомобиля".

Вместе с тем представляется целесообразным дальнейшее расширение и углубление дискуссии в научной периодике по проблемам аккумулярования водорода (ожидания, заблуждения и перспективы, удачи, ошибки и мистификации), развернутой на IX Международной конференции "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов" [111].

Автор выражает благодарность О.К. Алексеевой и О.Л. Амосовой за помощь в проведении соответствующих оценок и оформлении статьи.

Настоящая работа выполнена благодаря финансовой поддержке РФФИ (грант 05-08-50222-а).

Список литературы

1. Service R F *Science* **305** 958 (2004)
2. Veziroglu T N *Chem. Ind.* **53** 383 (1999)
3. Bouza A et al., in *Intern. Conf. "Solid State Hydrogen Storage — Materials and Applications"*, Hyderabad, India, 31 January – 1 February 2005
4. Sverdrup G et al., in *Proc. of the 8th World Renewable Energy Congress (WREC VIII)*, Denver, CO, USA, August 29–September 3, 2004 (Amsterdam: Elsevier, 2005)
5. DOE Website, http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/recent_awards.html#grand (2005)
6. Dillon A C, Heben M J *J. Appl. Phys. A* **72** 133 (2001)
7. Maeland A J *Int. Sci. J. Altern. Energy Ecology* (1) 19 (2002)
8. Hircher M, Becher M J. *Nanosci. Nanotech.* **3** 3 (2003)
9. Елецкий А В *УФН* **174** 1191 (2004)
10. Нечаев Ю С, Алексеева О К *Усп. химии* **73** 1308 (2004)
11. Liu C, Cheng H-M *J. Phys. Chem. B* **103** 10572 (1999)
12. Park C et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 10572 (1999)
13. Lueking A D et al. *Langmuir* **20** 714 (2004)
14. Orimo S et al. *J. Alloys Compounds* **356–357** 716 (2003)
15. Тарасов Б П, в сб. *Тезисы докладов Межд. симпозиума "Безопасность и экономика водородного транспорта"*, Саров, Россия, 2003; *Альтернативная энергетика и экология* (Спец. вып.) **38** (2003)
16. Tibbetts G G, Meisner G P, Olk Ch H *Carbon* **39** 229 (2001)
17. Нечаев Ю С *Альтернативная энергетика и экология* (2 (22)) **64** (2005)
18. Nechaev Yu S et al. *Def. Diffus. Forum* **237–240** 1055 (2005)
19. Nechaev Yu S, Filippov G A, Gusev A L, in *Book of Abstracts 7th Biennial Intern. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters": IW-FAC'2005 St. Petersburg, Russia, June 27–July 1, 2005*, P202; <http://vs.ioffe.net/iwfac/2005/abstracts.html>
20. Nechaev Yu S et al., in *Intern. Conf. "Solid State Hydrogen Storage — Materials and Applications"*, Hyderabad, India, 31 January – 1 February 2005
21. Nechaev Yu S, Iourtchenko D V, Veziroglu T N, in *Proc of the 8th World Renewable Energy Congress (WREC VIII)*, Denver, CO, USA, August 29–September 3, 2004 (Amsterdam: Elsevier, 2005)
22. Nechaev Yu S, Iourtchenko D V, Veziroglu T N, in *15th World Hydrogen Energy Conf.*, Yokohama, Japan, August 29–September 3, 2004

23. Nechaev Yu S, Iourtchenko D V, Veziroglu T N, in *Intern. Conf. American Carbon Society "Carbon-2004"*, Providence, USA, July 11–16, 2004
24. Nechaev Yu S, Alexeeva O K, in *1st European Hydrogen Energy Conf., Grenoble, France, September 2–5, 2003*
25. Нечаев Ю С, Алексеева О К, в сб. *Тезисы докладов Межд. симпозиума "Безопасность и экономика водородного транспорта"*, Саров, Россия, 2003; *Альтернативная энергетика и экология* (Спец. вып.) 138 (2003)
26. Dillon A C et al. *Nature* **386** 377 (1997)
27. Dillon A C et al., in *Intern. Conf. American Carbon Society "Carbon-2004"*, Providence, USA, July 11–16, 2004
28. Lueking A D, Yang R T *Appl. Catal. A* **265** 259 (2004)
29. Züttel A et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **27** 203 (2002)
30. Züttel A et al. *Appl. Phys. A* **78** 941 (2004)
31. Murata K et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 11132 (2002)
32. Williams K A, Eklund P C *Chem. Phys. Lett.* **320** 352 (2000)
33. Stan G, Cole M W J. *Low Temp. Phys.* **110** 539 (1998)
34. Blagov E V, Klimchitskaya G L, Mostepanenko V M *Phys. Rev. B* **71** 235401 (2005)
35. Han S S, Lee H M *Carbon* **42** 2169 (2004)
36. Yang F H, Yang R T *Carbon* **40** 437 (2002)
37. Volpe M, Cleri F *Surface Sci.* **544** 24 (2003)
38. Stojkovic D et al. *Phys. Rev. B* **68** 195406 (2003)
39. Margulis V I A, Muryumin E E, Tomilin O B *Physica B* **353** 314 (2004)
40. Rafii-Tabar H *Phys. Rep.* **390** 235 (2004)
41. Ichimura K et al. *Physica B* **323** 137 (2002)
42. Sumanasekera G U et al. *Phys. Rev. B* **65** 035408 (2002)
43. Нечаев Ю С *УФН* **171** 1251 (2001)
44. Нечаев Ю С *Изв. РАН, Сер. Физ.* **65** 1507 (2001)
45. Andreev L A et al. *Phys. Status. Solidi B* **163** 221 (1991)
46. Нечаев Ю С, Омельченко А В *ЖФХ* **69** 1765 (1995)
47. Nechaev Yu S *Def. Diffus. Forum* **194–199** 1713 (2001)
48. Nechaev Yu S, Filippov G A *Def. Diffus. Forum* **194–199** 1099 (2001)
49. Костиков В И, Нечаев Ю С, Кульга Г Я *ЖФХ* **76** 1583 (2002)
50. Nechaev Yu S, in *New Challenges in Superconductivity: Experimental Advances and Emerging Theories* (NATO Science Series, Ser. II, Vol. 183, Eds J Ashkenazi et al.) (Dordrecht: Springer, 2005) p. 91
51. Atsumi H, Tokura S, Miyake M J. *Nucl. Mater.* **155–157** 241 (1988)
52. Денисов Е А и др. *Материаловедение* (2) 45 (2002)
53. Atsumi H, Tauchi K J. *Alloys Compounds* **356–357** 705 (2003)
54. Shindo K, Kondo T, Sakurai Y J. *Alloys Compounds* **372** 201 (2004)
55. Isobe S et al. *J. Phys. Chem. Solids* **65** 535 (2004)
56. Shindo K, Kondo T, Sakurai Y J. *Alloys Compounds* **397** 216 (2005)
57. Bauschlicher C W (Jr.), So C R *Nano Lett.* **2** 337 (2002)
58. Ефимов А И и др. *Свойства неорганических соединений*. Справочник (Под ред. В А Рабиновича) (Л.: Химия, 1983)
59. Pimenova S M et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 2127 (2002)
60. Causey R A J. *Nucl. Mater.* **162–164** 151 (1989)
61. Hirscher M et al. *J. Alloys Compounds* **330–332** 654 (2002)
62. Lee H et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 577 (2002)
63. Shiraishi M, Takenobu T, Ata M *Chem. Phys. Lett.* **367** 633 (2003)
64. Haas M K et al. *J. Mater. Res.* **20** 3214 (2005)
65. Majer G et al. *Physica B* **328** 81 (2003)
66. Shimizu A, Tachikawa H J. *Phys. Chem. Solids* **64** 419 (2003)
67. Skoulidas A I et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 185901 (2002)
68. Жуховицкий А А, Шварцман Л А *Физическая химия* 4-е изд. (М.: Металлургия, 1987)
69. Du A J, Smith S C *Nanotechnology* **16** 2118 (2005)
70. Sudan P et al. *Carbon* **41** 2377 (2003)
71. Шьюмон П *Диффузия в твердых телах* (М.: Металлургия, 1966)
72. Nishimiya N et al. *J. Alloys Compounds* **339** 275 (2002)
73. Gallego N C et al., in *Intern. Conf. American Carbon Society "Carbon 2004"*, Providence, USA, July 11–16, 2004
74. Lawrence J, Xu G *Appl. Phys. Lett.* **84** 918 (2004)
75. Zhou L, Zhou Y, Sun Y *Int. J. Hydrogen Energy* **29** 475 (2004)
76. Bienfait M et al. *Phys. Rev. B* **70** 035410 (2004)
77. Ye Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 2307 (1999)
78. Brown C M et al. *Chem. Phys. Lett.* **329** 311 (2000)
79. Alonzo J A et al. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **3** 304 (2004)
80. Basova Yu V, Edie D D, in *Intern. Conf. American Carbon Society "Carbon 2004"*, Providence, USA, July 11–16, 2004
81. Zhou L, Zhou Y, Sun Y *Int. J. Hydrogen Energy* **31** 259 (2006)
82. Zhao X B et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 8880 (2005)
83. Han S S et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 203108 (2005)
84. Panella B, Hirscher M, Roth S *Carbon* **43** 2209 (2005)
85. Pradhan B K et al. *Physica B* **323** 115 (2002)
86. Williams K A et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 165502 (2002)
87. Pradhan B K et al. *J. Mater. Res.* **17** 2209 (2002)
88. Centrone A, Brambilla L, Zerbi G *Phys. Rev. B* **71** 245406 (2005)
89. Ogita N et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 553 (2004)
90. Lenardi C et al. *Eur. Phys. J. B* **46** 441 (2005)
91. Li J et al. *J. Chem. Phys.* **119** 2376 (2003)
92. Letardi S et al. *Surf. Sci.* **496** 33 (2002)
93. Chen G, Gong X G, Chan C T *Phys. Rev. B* **72** 045444 (2005)
94. Башкин И О и др. *Письма в ЖЭТФ* **79** 280 (2004)
95. Шульга Ю М и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 884 (2004)
96. Fukunaga T et al. *J. Alloys Compounds* **327** 224 (2001)
97. Nechaev Yu S, Alexeeva O K *Int. J. Hydrogen Energy* **28** 1433 (2003)
98. Möller W J. *Nucl. Mater.* **162–164** 138 (1989)
99. Causey R A J. *Nucl. Mater.* **162–164** 151 (1989)
100. Hoinkis E J. *Nucl. Mater.* **183** 9 (1991)
101. Kanashenko S L et al. *J. Nucl. Mater.* **233–237** 1207 (1996)
102. Barajas-Barraza R E, Guirado-López R A *Phys. Rev. B* **66** 155426 (2002)
103. Tanaike O, Inagaki M *Carbon* **37** 1759 (1999)
104. Gupta B K, Tiwari R S, Srivastava O N J. *Alloys Compounds* **381** 301 (2004)
105. Patchkovskii S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10439 (2005)
106. Wang Q, Johnson J K J. *Chem. Phys.* **110** 577 (1999)
107. Blackman J M, Patrick J W, Snape C E *Carbon* **44** 918 (2006)
108. Yamanaka S et al. *J. Alloys Compounds* **366** 264 (2004)
109. Kiyobayashi T et al. *J. Alloys Compounds* **330–332** 666 (2002)
110. Bououdina M, Grant D, Walker G *Int. J. Hydrogen Energy* **31** 177 (2006)
111. IX Международная конференция "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов". *ICHMS'2005*, Крым, Севастополь, Украина, 5–11 сентября 2005 г.

Hydrogen sorption by carbon nanostructures: its nature, kinetics, and limiting capacity

Yu.S. Nechaev

G.V. Kurdyumov Institute of Metal Science and Physics, State Research Centre of the Russian Federation
I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy,
2-ya Baumanskaya ul. 9/23, 105005 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-495) 777-93 50
E-mail: netchaev@online.ru

This review examines the status of research on the nature, kinetics, and limiting capacity of the sorption of hydrogen by carbon nanostructures — the issues that are key to the development of hydrogen fuel car technology. The thermodynamic and diffusion characteristics of and mechanisms behind the chemical and physical sorption of hydrogen by graphite and related carbon nanomaterials are discussed, and the methodological aspects of the study and optimization of such adsorbents are considered. The experimental and theoretical prospects for developing a 'super' adsorbent (≥ 10 mass%) for on-board hydrogen storage are examined.

PACS numbers: **61.46. – w**, **61.48. + e**, **68.43. – h**, **89.30. – g**

Bibliography — 111 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **176** (6) 581–610 (2006)

Received 24 January 2005, revised 30 January 2006

Physics – Uspekhi **49** (6) (2006)