

# Сорбция водорода жгутами одностенных углеродных нанотрубок, радиационно-модифицированных в различных газовых средах

А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников

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

И.И. Ясковец, И.Ю. Уварова, Н.А. Трипачко, Б.А. Данильченко

*Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 680028, Украина*

Статья поступила в редакцию 14 января 2013 г.

Исследовано влияние радиационного облучения в различных газовых средах на сорбцию водорода жгутами одностенных углеродных нанотрубок. Облучение осуществляли при комнатной температуре  $\gamma$ -квантами кобальта-60 (энергия кванта 1,2 МэВ, доза облучения  $(1,5-1,7) \cdot 10^7$  рад) в средах дейтерия, азота и кислорода при давлении 1 атм, а также в вакууме. Процессы сорбции и десорбции водорода образцами жгутов нанотрубок до и после облучения исследованы в интервале температур 12–1270 К. Выполнено сравнение с результатами исследований сорбции и десорбции водорода жгутами углеродных нанотрубок, облученных в среде водорода. Показано, что наличие при облучении газового окружения существенно влияет как на обусловленные слабым физическим взаимодействием процессы низкотемпературной сорбции водорода, так и на химическую сорбцию водорода жгутами углеродных нанотрубок. Предложена феноменологическая модель возникновения дефектов в углеродных нанотрубках при облучении в газовой среде.

Досліджено вплив радіаційного опромінення в різних газових середовищах на сорбцію водню джгутами одностінних вуглецевих нанотрубок. Опромінення було здійснено при кімнатній температурі  $\gamma$ -квантами кобальту-60 (енергія кванта 1,2 МеВ, доза опромінення  $(1,5-1,7) \cdot 10^7$  рад) в середовищах дейтерію, азоту й кисню при тиску 1 атм, а також у вакуумі. Процеси сорбції та десорбції водню зразками джгутів нанотрубок до й після опромінення досліджено в інтервалі температур 12–1270 К. Виконано порівняння з результатами досліджень сорбції й десорбції водню джгутами вуглецевих нанотрубок, опромінених у середовищі водню. Показано, що наявність газового оточення при опроміненні суттєво впливає як на обумовлені слабкою фізичною взаємодією процеси низькотемпературної сорбції водню, так і на хімічну сорбцію водню джгутами вуглецевих нанотрубок. Запропоновано феноменологічну модель виникнення дефектів у вуглецевих нанотрубках при опроміненні в газовому середовищі.

PACS: **65.80.+n** Тепловые свойства малых частиц, нанокристаллов и нанотрубок;  
61.46.Fg Нанотрубки.

Ключевые слова: одностенные углеродные нанотрубки, радиационное облучение, сорбция водорода, газовая среда.

## 1. Введение

Водород — один из наиболее перспективных экологически чистых видов топлива. Однако вопрос высокоэффективного безопасного хранения водородного топлива до сих пор остается открытым. Жесткие требо-

вания, предъявляемые к накопителям водородного топлива, пригодным для использования в автомобильной, ракетной и авиационной промышленности (малый вес, низкая стоимость и доступность, высокая скорость накопления и десорбции, продолжительная стабильность при циклическом использовании), требуют понимания

физико-химических процессов, которые протекают в содержащих водород сорбентах при накоплении, хранении и отдаче водорода. Углеродные наноматериалы продолжительное время считались перспективными для хранения водорода ввиду совокупности большой адсорбционной способности, высокой удельной поверхности, пористой структуры и низкой массовой плотности. Литературные обзоры [1–6] показывают, что многочисленные экспериментальные данные 1997–2005 гг. по сорбционной способности углеродных наноматериалов по отношению к водороду, полученные различными исследователями, имеют расхождение до трех порядков величины. Фактический механизм водородной сорбции углеродными наноматериалами до сих пор остается невыясненным. В работе [7] было показано, что если взаимодействие водорода с углеродной поверхностью обусловлено молекулярными силами притяжения Ван-дер-Ваальса (физическая сорбция), то теоретическим пределом физической сорбции при температуре  $T = 77$  К и давлении 100 атм для связки, состоящей из 7 нанотрубок, является 5,5 масс. %. Что касается химической сорбции водорода (хемосорбция), в работе [8] было показано, что если к каждому углеродному атому нанотрубки ковалентной связью присоединен один атом водорода, то концентрация водорода в такой системе составляет 7,7 масс. %. Значения энергии взаимодействия водорода с углеродными наноматериалами, определенные многими исследователями, на порядок превышают энергии взаимодействия (разрыва ван-дер-ваальсовских связей), которые характерны для физической сорбции, и на порядок ниже энергий разрыва ковалентных C–H связей, характерных для хемосорбции.

Одним из путей улучшения сорбционных характеристик углеродных наноматериалов является модификация поверхности сорбента, что позволяет создавать материалы с принципиально новыми характеристиками. Эффективным методом модификации свойств материалов и их поверхностей может быть обработка высокоэнергетическими электронами и электромагнитным облучением. В отличие от широко распространенного подхода к облучению углеродных наноматериалов, в данной работе применена радиационная обработка (гамма-квантами с энергиями 1,2 МэВ) жгутов углеродных нанотрубок в определенной газовой среде. Предварительные расчеты, выполненные авторами работы, показали, что в таких условиях облучения можно ожидать проявление качественно нового механизма влияния радиации на процессы образования дефектов в наноматериалах. В условиях нахождения жгутов нанотрубок в газовой среде облучение воздействует на материал трубок не только непосредственно, но и через газовую среду, в которой проводится облучение. При этом может осуществляться несколько процессов: а) возникновение дефектов поверхности углеродных нанотрубок в результате непосредствен-

ного воздействия гамма-квантов; б) передача энергии гамма-квантов частицам газового окружения, которые, в свою очередь, приобретая дополнительную кинетическую энергию, воздействуют на поверхность трубок, что может приводить к смещению углеродных атомов и появлению дефектов; в) ионизация и диссоциация частиц газового окружения, в результате чего химически активные ионы могут присоединяться к оборванным углеродным связям в местах дефектов углеродной поверхности.

Проведенные авторами предыдущие экспериментальные исследования [9] подтвердили, что облучение  $\gamma$ -квантами в среде водорода существенно меняет физико-химические свойства жгутов углеродных нанотрубок и повышает их сорбционные характеристики более чем на порядок. При этом в температурном интервале 20–900 °С проявляется химическая сорбция водорода, обусловленная сильными C–H связями, которые могут образоваться не только во время облучения образца, но и при последующем контакте облученного образца с молекулярным водородом при комнатной температуре.

Для выяснения роли газовой среды в процессе облучения жгутов нанотрубок естественным казалось продолжить упомянутые исследования десорбции водорода в широком интервале температур, рассматривая как низкоэнергетическую (физическую), так и высокоэнергетическую (химическую) сорбции. В настоящей работе изложены результаты исследований влияния облучения  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  жгутов углеродных нанотрубок в газовых средах дейтерия, кислорода и азота на сорбцию жгутами нанотрубок водорода. Проведено сравнение с результатами облучения жгутов углеродных нанотрубок в вакууме и в атмосфере водорода [9].

## 2. Методика исследований

Исходный порошок для создания исследуемых образцов жгутов углеродных нанотрубок (CCVD method, Cheap Tubes, USA), согласно данным фирмы-производителя, содержал более 90% массы закрытых одностенных углеродных нанотрубок. Из рамановских исследований спектров исходного порошка было определено, что нанотрубки в образце в основном имеют диаметры  $d = 1,02$ – $1,06$  и  $1,69$ – $1,72$  нм [10]. Проводимость жгутов этих нанотрубок носила металлический характер, как показано в работах [10,11].

Из этого порошка приложении давления 1,1 ГПа спрессованы образцы, представляющие собой тонкие (0,4 мм) пластины диаметром 10 мм, вес каждой пластины около 0,03 г [12]. В работах [13–17] при помощи состоящих из таких пластин образцов исследована радиальная составляющая теплового расширения жгутов углеродных нанотрубок, как чистых, так и насыщенных газами. Данные пластины были облучены  $\gamma$ -квантами

кобальта-60, энергия кванта 1,2 МэВ, доза облучения  $(1,6-1,7) \cdot 10^7$  рад. Облучение проведено при комнатной температуре в вакууме, а также в различных газовых средах (дейтерий, азот, кислород) при давлении 1 атм. После облучения и до начала исследований сорбции-десорбции водорода образцы находились в той же газовой среде, в которой проведено облучение.

Исследования низкотемпературной сорбции водорода (12–290 К) выполнены по одной схеме для всех образцов. Непосредственно перед началом исследований каждый из образцов был перенесен в ячейку газоанализатора [12] и выдержан в вакууме в течение трех суток для удаления остаточных газовых примесей. Затем ячейка с образцом заполнялась газообразным водородом и охлаждалась до 10 К. В процессе охлаждения, по мере сорбции водорода нанотрубками, в ячейку добавлялись дополнительные порции водорода таким образом, чтобы давление в ячейке не превышало давление насыщенных паров водорода при данной температуре. Такой режим насыщения позволил, с одной стороны, максимально заполнить все доступные для сорбции позиции в жгутах нанотрубок, а с другой стороны, избежать конденсации паров водорода на стенках ячейки и на поверхности образца. Подача водорода прекращалась при достижении в ячейке равновесного давления  $10^{-2}$  Торр. Это давление на два порядка меньше, чем давление насыщенных паров водорода при минимальном значении температуры, до которой охлаждался образец. Для насыщения нанотрубок использовался нормальный водород чистотой 99,98% с остаточным содержанием примесей  $\text{CO}_2 \leq 0,01\%$  и  $\text{N}_2 \leq 0,01\%$ .

Измерения количества десорбированного водорода выполнены в интервале температур 12–290 К при ступенчатом нагревании образцов на 3 К. Водород, выделяющийся в результате нагревания, отбирался в вакуумированный калиброванный объем, давление в котором измерялось емкостным датчиком MKS-627B, погрешность измерения давления не более 0,05%. Отбор газа длился до тех пор, пока давление газа над образцом нанотрубок не уменьшалось до  $10^{-2}$  Торр, после чего выполнялся переход к следующему значению температуры.

До начала высокотемпературных (20–1000 °С) десорбционных исследований образцы насыщались водородом при комнатной температуре и давлении 1 атм в течение трех суток. Непосредственно перед началом исследований газообразный водород был удален из измерительной ячейки. В процессе измерений проводилось ступенчатое нагревание образца с шагом 100 °С.

Выделявшийся из образца газ при каждом значении температуры конденсировался на охлаждаемую жидким гелием поверхность [12]. Конденсация проводилась до тех пор, пока давление в измерительной ячейке

не снижалось до  $10^{-3}$  Торр. После этого ячейка с образцом отсоединялась от измерительной системы, и выполнялся качественный и количественный анализы собранного конденсата.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Низкотемпературная десорбция

Диаграммы низкотемпературной десорбции водорода из облученных в различных газовых средах жгутов углеродных нанотрубок представлены на рис. 1. Необходимо отметить, что при нагревании образцов в интервале температур 80–290 К из них не десорбировалось заметного количества водорода. Общее количество водорода, десорбированного из исходного (необлученного) порошка жгутов нанотрубок, а также из порошка жгутов нанотрубок, облученных в различных газовых средах и в вакууме, приведено в табл. 1. На рис. 1 и в табл. 1 количество десорбированных молекул водорода  $N_{\text{H}_2}$  нормировано на общее количество атомов углерода в нанотрубках  $N_{\text{C}}$ . Отметим, что общее количество сорбированного и десорбированного образцами водорода в пределах погрешности эксперимента совпадает.

На рис. 1 видно, что предварительное облучение в вакууме и атмосфере водорода существенным образом не повлияло на низкотемпературную сорбцию водорода. Суммарное количество десорбированного водорода из этих образцов при нагреве до  $T = 80$  К практически совпадает с данными для исходного необлученного образца, как следует из сравнения данных в табл. 1. Существенное увеличение десорбции водорода наблюдалось в образце, предварительно облученном в атмосфере дейтерия. Общее количество сорбированного водорода в пересчете на атом углерода в нанотрубке в этом случае превышало 30% (табл. 1). Полученное значение было в 3,5 раза больше значения после облучения в водороде. Облучение в атмосфере кислорода или азота также заметно увеличивает сорбцию водорода. Облучение в азоте увеличивает количество сорбированного водорода в 2,4 раза, а облучение в кислороде — в 1,4 раза. Из изложенных результатов следует, что низкотемпературная (физическая) сорбция водорода жгутами углеродных нанотрубок существенно зависит от условий облучения.

Таблица 1. Суммарные концентрации водорода в жгутах нанотрубок, полученные при низкотемпературной сорбции

Образец	Концентрация водорода	
	$N_{\text{H}_2}/N_{\text{C}}$ , %	масс.%
Исходный (необлученный) [9]	8,26	1,38
Облученный в водороде [9]	8,3	1,38
Облученный в вакууме	8,15	1,35
Облученный в дейтерии	30,1	5,02
Облученный в азоте	20,1	3,35
Облученный в кислороде	11,4	1,9

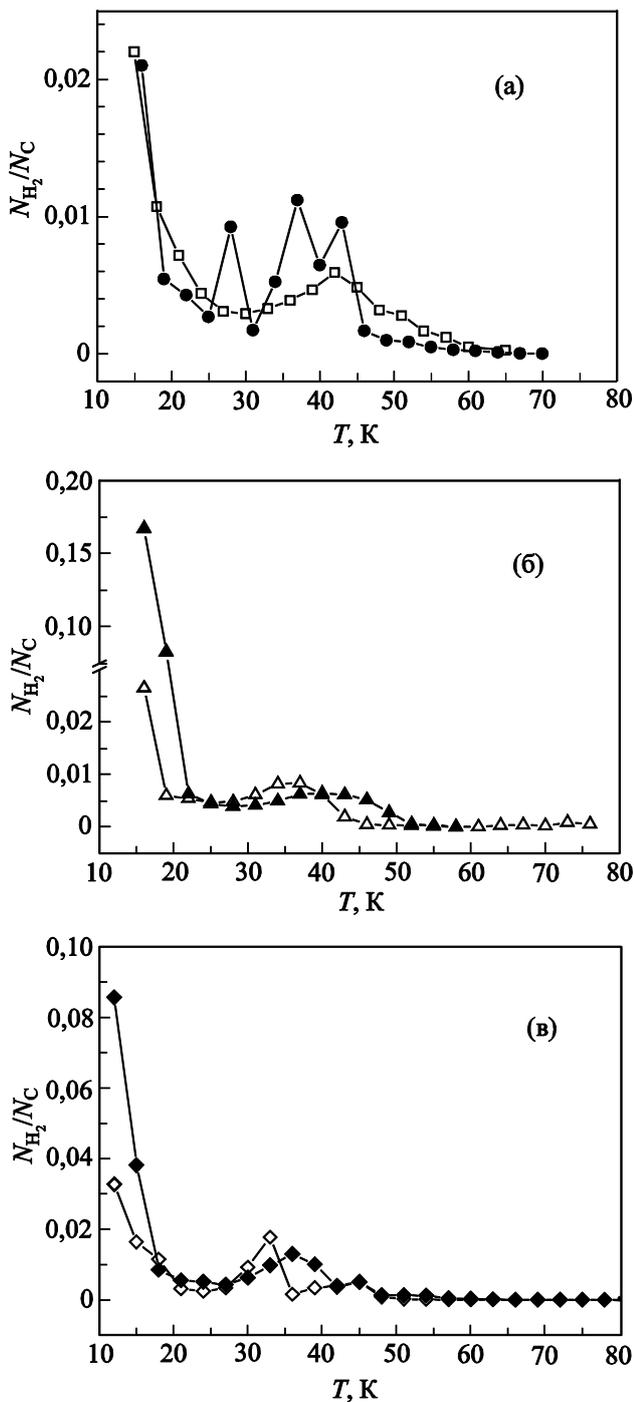


Рис. 1. Низкотемпературная десорбция молекулярного водорода из жгутов углеродных нанотрубок: (а) исходный необлученный образец ( $\square$ ), образец, облученный в вакууме ( $\bullet$ ); (б) образцы, облученные в водороде ( $\Delta$ ) и дейтерии ( $\blacktriangle$ ); (в) образцы, облученные в кислороде ( $\diamond$ ) и азоте ( $\blacklozenge$ ).

Зависимости суммарного количества десорбированного водорода  $S(T) = \sum_{T_{\min}}^T N_{H_2} / N_C$  при нагреве образца от  $T_{\min} = 12$  К до текущей температуры представлены на рис. 2. При построении этого рисунка использованы

данные рис. 1 для образцов, прошедших различную обработку. Полученные зависимости позволяют проследить динамику десорбции водорода из нанотрубок в зависимости от условий облучения.

Общая особенность динамики десорбции водорода — наличие двух хорошо выраженных температурных участков с различными интенсивностями десорбции, как видно на рис. 2.

В интервале температур 15–45 К происходит интенсивное выделение водорода, которое резко уменьшается выше 45 К. В интервале 15–45 К зависимости линейны и углы наклона всех кривых практически совпадают. Эта особенность свидетельствует о том, что физический механизм десорбции водорода из жгутов нанотрубок во всех случаях одинаковый. Наиболее низкотемпературные экспериментальные данные, отклоняющиеся от линейного поведения, по-видимому, соответствуют низкоэнергетическим сорбционным участкам поверхности, которые весьма чувствительны как к режимам облучения, так и к начальным условиям насыщения образцов водородом.

Привлекает внимание существенное увеличение количества водорода, десорбированного из жгутов нанотрубок, облученных в среде дейтерия и азота. По-видимому, внутренние полости нанотрубок с закрытыми концами доступны для сорбции водорода, который мог проникать внутрь нанотрубок через возникшие в результате облучения радиационные дефекты стенок нанотрубок. Особенно ярко этот эффект проявился при облучения нанотрубок в атмосфере дейтерия (см. рис. 1(б), рис. 2).

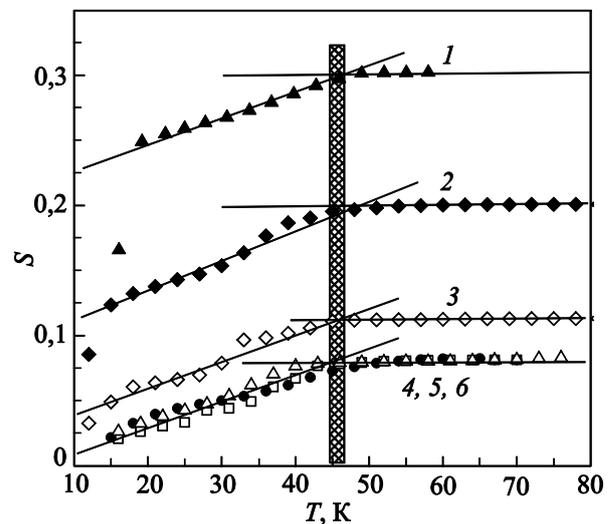


Рис. 2. Зависимости суммарной концентрации  $S(T)$  десорбированного водорода при нагреве образца от 12 К до температуры  $T$  для образцов, облученных в различных газовых средах: в дейтерии (1,  $\blacktriangle$ ), азоте (2,  $\blacklozenge$ ), кислороде (3,  $\diamond$ ), водороде (4,  $\Delta$ ), в вакууме (5,  $\bullet$ ), исходный необлученный образец (6,  $\square$ ).

3.2. Роль газового окружения в образовании радиационных дефектов

При облучении  $\gamma$ -квантами основным источником образования радиационных дефектов являются комптоновские электроны [18]. Распределение этих электронов по энергиям можно рассчитать [18], в случае облучения  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  со средней энергией кванта 1,2 МэВ распределение имеет вид, представленный на рис. 3.

Пространственное распределение как потока  $\gamma$ -квантов, так и комптоновских электронов изотропное. Как видно на рис. 3, углеродные нанотрубки подвергаются воздействию электронов в широком интервале энергий до 0,95 МэВ. Обычно при облучении твердых тел  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  рассматривают процессы образования дефектов под действием электронов с эффективной энергией  $E_e \approx 0,6$  МэВ. Это значение энергии получено путем усреднения по всему энергетическому спектру комптоновских электронов, представленному на рис. 3.

Столкновение электронов высоких энергий с ядром атомов, как углеродной нанотрубки, так и атомов окружающей газовой среды, можно рассматривать с помощью простого кулоновского взаимодействия. Это оправданно, поскольку эффектом экранирования окружающими атом электронами можно пренебречь [19]. В случае высоких энергий бомбардирующих частиц требуется учет релятивистских эффектов [19].

Из законов сохранения энергии и импульса следует, что максимальная энергия, переданная электроном массой  $m_e$  с энергией  $E_e \ll M_i c^2$  атому с массой  $M_i$ , имеет вид [20]

$$E_{\max} = \frac{2E_e(E_e + 2m_e c^2)}{M_i c^2}. \quad (1)$$

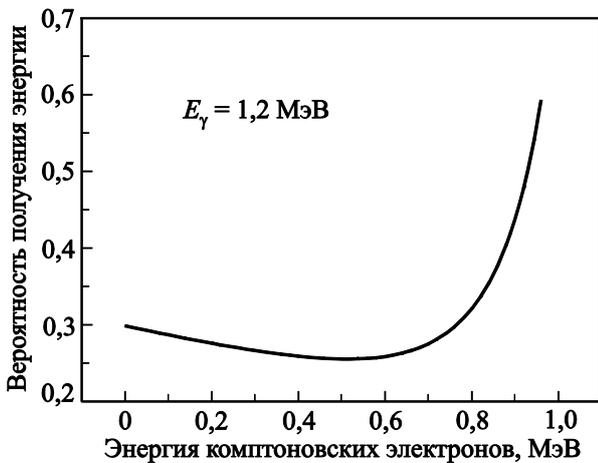


Рис. 3. Распределение по энергии комптоновских электронов для  $\gamma$ -кванта  $^{60}\text{Co}$  [18].

На рис. 4 приведена рассчитанная зависимость максимальной энергии атома с массой  $M_i$ , приобретаемой при столкновении с электроном, имеющим энергию 0,6 МэВ. Учет по углам рассеяния электронов на атомах приводит к усредненной зависимости приобретаемой атомом энергии. Эта зависимость приведена на рис. 4 штриховой линией и именно она использована в дальнейших расчетах.

Для образования дефекта структуры в кристаллической решетке и в равной степени в сетке углеродной нанотрубки атом структуры должен получить энергию, превышающую пороговую величину  $E_d$ . С учетом законов сохранения рассчитаны минимальные значения энергий атомов  $E_{\min}$ , способных образовать вакансию в нанотрубке. Расчет, представленный на рис. 4, выполнен для массы атома углерода  $M_C$  и при значении  $E_d = 35$  эВ с использованием выражения [20]

$$E_{\min} = E_d \frac{(M_C + M_i)^2}{4M_C M_i}. \quad (2)$$

Из приведенного выше рассмотрения видно, что атомы газа могут приобретать от комптоновских электронов энергию, достаточную для образования дефектов в углеродных нанотрубках.

Насколько эффективность этого дополнительного канала образования дефектов сравнима с принятым механизмом прямой генерации дефектов структуры в нанотрубках будет видно из представленного ниже феноменологического рассмотрения.

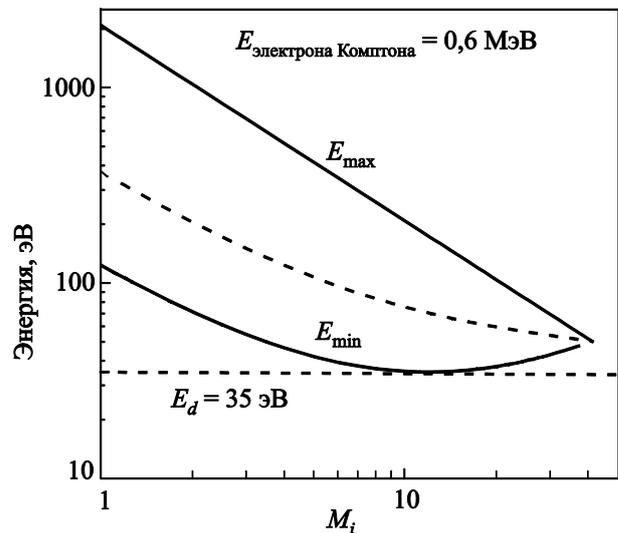


Рис. 4. Зависимости от массы атомов максимальной энергии атома  $E_{\max}$ , приобретаемой при рассеянии электрона с энергией 0,6 МэВ, а также минимальной энергии атома  $E_{\min}$ , достаточной для создания дефекта структуры в нанотрубке.  $E_d$  — пороговая энергия образования дефекта нанотрубки.

Прямой механизм заключается в непосредственной передаче энергии, превышающей порог образования дефекта  $E_d$ , от высокоэнергичного электрона атому углерода.

Скорость образования дефектов в нанотрубках  $G_{eC}$ , при непосредственном воздействии электронов, определяется выражением [18]

$$G_{eC} = \sigma_{eC}(E_e)N_c\Phi_e, \quad (3)$$

где  $N_c$  — концентрация атомов в нанотрубках,  $\sigma_{eC}$  — сечение смещения атома углерода при облучении электронами,  $\Phi_e$  — доза облучения.

Полное сечение передачи энергии при рассеянии электрона на ядре с зарядом  $Z_i$  имеет вид [18]

$$\sigma_{ei}(E_e) = \pi \left( \frac{Z_i e^2 \gamma}{m_e c^2 (\gamma^2 - 1)} \right)^2 \left( \frac{E_{\max}}{E_d} - 1 \right), \quad (4)$$

где  $\gamma = 1 + (E_e/m_e c^2)$ . В случае  $\gamma$ -облучения углеродных нанотрубок в расчетах принято  $E_d = 35$  эВ,  $Z_i = 6$ ,  $E_e = 0,6$  МэВ.

Выражение (4) также применимо для вычисления сечения  $\sigma_{eg}$  генерации атомов газа с энергиями, достаточными для смещения атома в углеродной нанотрубке.

Скорость образования таких высокоэнергичных атомов газа можно записать по аналогии с (3):

$$G_{eg} = \sigma_{eg}(E_e)N_g\Phi_e, \quad (5)$$

где  $N_g$  — концентрация атомов газа. В конечном итоге скорость образования дефектов с участием атомов газа можно записать в виде

$$G_{gC} = \sigma_{eg}(E_e)\sigma_{gC}N_cN_gL_g\Phi_e. \quad (6)$$

В этом выражении  $\sigma_{gC}$  — поперечное сечение образования дефекта в процессе рассеяния высокоэнергичного атома на атоме углерода,  $L_g$  — длина свободного пробега этого атома в газе.

Таким образом, используя выражения (3) и (6), можно найти отношение скорости образования дефектов с учетом наличия газовой среды к скорости образования дефектов при непосредственном воздействии электронов на нанотрубку:

$$F = \frac{\sigma_{eg}\sigma_{gC}}{\sigma_{eC}}N_gL_g. \quad (7)$$

Сечение рассеяния атомов газа на атоме углерода в нанотрубке  $\sigma_{gC}$  рассчитывалось в приближении взаимодействия твердых шаров [19]. Результаты расчетов выражения (7) в зависимости от массы атомов газа

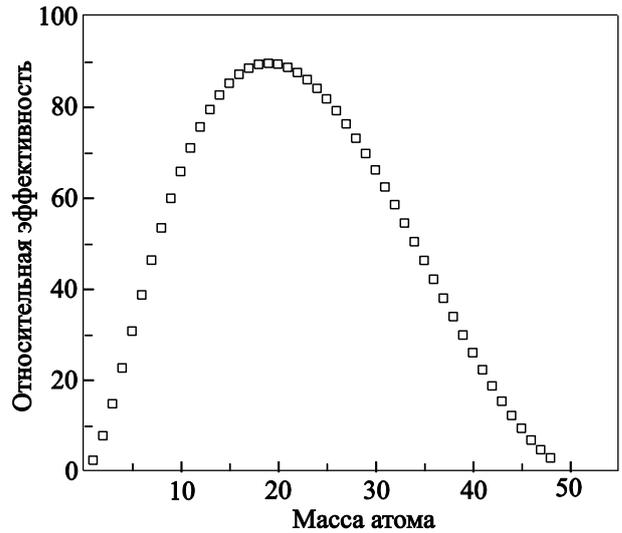


Рис. 5. Рассчитанная скорость образования дефектов в углеродной нанотрубке при  $\gamma$ -облучении  $^{60}\text{Co}$  в газе в зависимости от массы атомов газа. Результат нормирован на скорость образования дефектов при облучении в вакууме.

представлены на рис. 5. В этих расчетах длина свободного пробега  $L_g$  принималась не зависящей от сорта атомов и равной 1 мкм. При атмосферном давлении концентрация газа  $N_g$  равна числу Лошмидта  $N_L = 2,68 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Как можно видеть, окружающий газ существенно повышает скорость образования радиационных дефектов в углеродных нанотрубках при облучении. Характерная особенность полученной зависимости — возрастание скорости образования в интервале малых атомных масс с последующим уменьшением по мере увеличения массы атомов. Качественно это можно объяснить из следующих соображений. На начальном участке ход кривой определяется в основном квадратичной зависимостью сечения рассеяния от заряда ядра атома газа в выражении (4). Для больших атомных масс уменьшение обусловлено последним множителем в (4), когда отношение  $E_{\max}/E_{\min}$  (см. рис. 4) с увеличением массы атома приближается к единице.

При удалении одного атома в сетке углеродной нанотрубки возникает вакансия. Рассчитана равновесная конфигурация вакансии в углеродной нанотрубке с хиральностью (4,4). Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian-03 [21] в рамках теории DFT (функционал B3LYP [22]). Для расчета геометрических характеристик и полных энергий использовали базисный набор 6-31G\*.

Конфигурация представлена на рис. 6(а) и выделена затемненными атомами. Результат расчета близок к одной из конфигураций, рассчитанной ранее в [23] для (6,6) нанотрубки. Как следует из результатов эксперимента по низкотемпературной десорбции, молекулы водорода способны проникать внутрь нанотрубок. Рас-

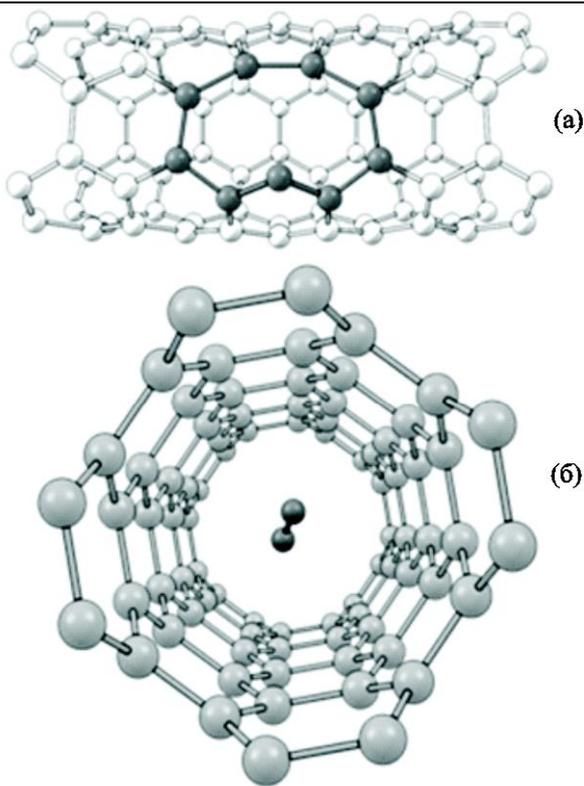


Рис. 6. Рассчитанные конфигурации: (а) равновесной вакансии в углеродной нанотрубке с хиральностью (4,4); (б) положения молекулы водорода внутри трубки, свободной от дефектов.

чет показал, что молекулы водорода внутри нанотрубки, свободной от дефектов, не вступают в химическую связь и могут передвигаться вдоль нанотрубки. Равновесное положение молекулы водорода внутри трубки приведено на рис. 6(б).

Как уже отмечалось, температурная зависимость суммарной концентрации десорбированного водорода носит линейный характер для всех исследуемых образцов (см. рис. 2). Это означает, что десорбция происходит из физически одинаковых мест жгутов углеродных нанотрубок.

Согласно результатам расчетов (рис. 5), облучение в газовой среде приводит к эффективному образованию вакансий на поверхности углеродных нанотрубок. Отметим, что в исходных необлученных жгутах нанотрубок имеется достаточно большое число дефектных мест  $N_0$ , через которые молекулярный водород проникает внутрь нанотрубок. В результате облучения растет число нанотрубок с дефектами  $N(\Phi)_d$ . Заметного изменения сорбции водорода не должно наблюдаться, пока  $N(\Phi)_d < N_0$ . По-видимому, такая ситуация имеет место при облучении в вакууме и атмосфере водорода для используемых в работе доз облучения  $(1,5-1,7) \cdot 10^7$  рад. По этой причине количество десорбированного водорода в указанных случаях практиче-

ски совпадает с десорбцией из исходного образца, предварительно насыщенного водородом (см. табл. 1). Исходя из результатов феноменологической модели, скорость образования дефектов при облучении в дейтерии в несколько раз выше, чем при облучении в вакууме или водороде. Этот результат качественно не противоречит экспериментальным результатам (см. рис. 2 или табл. 1). Из данных рис. 5 следует, что при облучении в азоте и кислороде можно ожидать еще больших скоростей образования радиационных дефектов. Однако эксперимент показывает увеличение низкотемпературной сорбции при облучении в азоте в 2,4 раза, а в атмосфере кислорода в 1,4 раза. Такие значения существенно меньше, чем можно предположить из данных рис. 5. Это не удивительно, поскольку приведенная выше феноменологическая модель применима к одиночной нанотрубке. Реальная ситуация несколько сложнее. Необходимо принимать во внимание тот факт, что нанотрубки собраны в жгуты. Число нанотрубок, входящих в жгут, может достигать сотен [24]. В таком случае следует учесть распределение вводимых радиационных дефектов по радиусу жгута нанотрубок. В рамках представленной модели это обстоятельство не принималось во внимание. Здесь мы ограничимся качественными соображениями. Из результатов, представленных на рис. 4, можно видеть, что энергия атомов газа, получаемая от комптоновских электронов, уменьшается с увеличением массы атома. Вместе с тем с увеличением массы атомов растет их тормозная способность [23]. В совокупности уменьшение получаемой энергии и рост тормозной способности приводит к неоднородному распределению нанотрубок с дефектами по радиусу жгута, как это продемонстрировано в случае облучения атомами аргона [25]. Указанное выше обстоятельство приводит к уменьшению доли нанотрубок с дефектами  $N(\Phi)_d$  по отношению к общему числу нанотрубок. Увеличение низкотемпературной сорбции облученных пучков нанотрубок связано с проникновением молекулярного водорода в нанотрубки с радиационными дефектами, т.е.  $N_{H_2} \propto N(\Phi)_d$ . Следовательно, экспериментально наблюдаемое отношение  $N_{H_2}/N_C$  определяется не только эффективностью образования дефектов в нанотрубке, но и пространственным распределением дефектов в жгуте нанотрубок. По этой причине низкотемпературная сорбция водорода в образцах жгутов нанотрубок, облученных в азоте и кислороде, несколько отличается от расчетов в рамках предложенной феноменологической модели.

### 3.2. Высокотемпературная десорбция

Диаграммы высокотемпературной десорбции водорода из образцов, предварительно облученных в среде различных газов, и необлученного (исходного) образца представлены на рис 7.

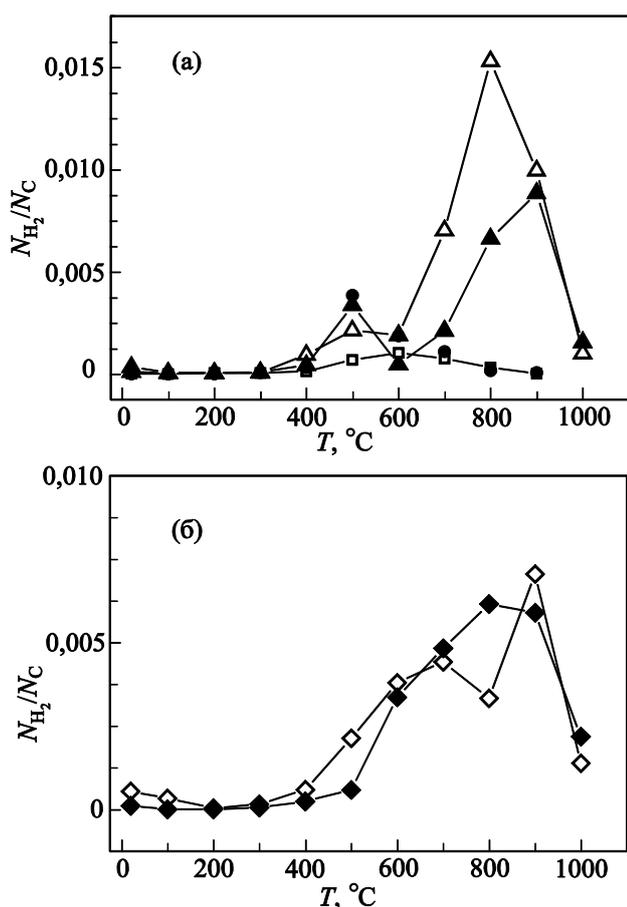


Рис. 7. Диаграммы высокотемпературной десорбции водорода из насыщенных водородом жгутов углеродных нанотрубок, облученных в различных условиях: (а) исходный необлученный образец (□), образцы, облученные в вакууме (●), водороде (Δ), дейтерии (▲); (б) образцы, облученные в кислороде (◇), азоте (◆).

Из полученных результатов видно, что заметная высокотемпературная десорбция водорода из жгутов углеродных нанотрубок не наблюдается до 400 °С. Это характерно как для исходного необлученного образца, так и для образцов, прошедших радиационную обработку в разных условиях. Основная десорбция водорода начинается от 400 °С, достигает максимума в интервале температур 800–900 °С. При нагреве до 1000 °С десорбция водорода практически прекращается для всех образцов. Наибольшее количество водорода выделялось в образцах, облученных в водороде и дейтерии. При этом максимальная скорость десорбции из образца, облученного в водороде, наблюдается при 800 °С, а облученного в дейтерии — при 900 °С (рис. 7(а)).

Необходимо отметить, что, кроме водорода, в десорбированном из облученных образцов конденсате обнаружены газы, в среде которых было проведено облучение: азот (0,3 мол.%), кислород (0,6 мол.%) и дейтерий (использованная нами методика не позволила однозначно разделить изотопы водорода и оценить

количество десорбированного из образца дейтерия). По-видимому, продукты химического взаимодействия ионизированного гамма-квантами газового окружения с углеродным каркасом нанотрубок частично перекрывали участки поверхности жгутов нанотрубок, что служило одной из причин снижения сорбционной емкости образцов, облученных в газовых средах дейтерия, азота и кислорода (см. табл. 2).

В десорбированных из образцов газах в небольших количествах обнаружены примеси метана, окиси и двуокиси углерода. Наличие таких газов может быть обусловлено термическим разложением образовавшихся при хемосорбции соединений, а также взаимодействием углерода нанотрубок с остатками воздуха и влаги, содержащихся в образце.

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

Таблица 2. Суммарное количество водорода, десорбированного из облученных и исходного образцов нанотрубок при нагревании до 1000 °С

Образец	Концентрация водорода	
	$N_{H_2}/N_C$ , %	масс. %
Исходный (необлученный) [9]	0,3	0,05
Облученный в водороде [9]	3,85	0,64
Повторное насыщение после отжига образца, облученного в водороде	2,1	0,35
Облученный в вакууме	0,75	0,12
Облученный в дейтерии	2,35	0,39
Облученный в азоте	2,4	0,4
Облученный в кислороде	2,4	0,4

Из приведенных в таблице результатов следует, что радиационная обработка жгутов углеродных нанотрубок в различных газах увеличивает сорбцию водорода в несколько раз. По сравнению с необлученным образцом, для образца, облученного в водороде, количество сорбированного водорода возросло в 12 раз, тогда как после облучения в других газах такое возрастание составляет 7–8 раз. Возрастание сорбции водорода всего в 2,5 раза наблюдалось для образца, облученного в вакууме. Увеличение сорбционной способности водорода многостенными углеродными нанотрубками примерно в два раза наблюдалось ранее [26] после облучения  $\gamma$ -квантами  $^{60}Co$ , близкими к использованным нами, дозами  $\cong 2 \cdot 10^7$  рад. Таким образом, предварительное облучение  $\gamma$ -квантами  $^{60}Co$  существенно увеличивает сорбцию водорода как одностенными, так и многостенными углеродными нанотрубками.

По аналогии с рис. 2 для низкотемпературной десорбции, построены зависимости количества десорбированного водорода  $S(T) = \sum_{T_{\min}}^T N_{H_2} / N_C$  в высоко-

температурном интервале, начиная с  $T_{\min} = 20$  °С. Такое представление результатов (рис. 8, построен на основании данных рис. 7) позволяет выявить ряд особенностей динамики высокотемпературной десорбции водорода. Одна из особенностей уже отмечалась — температурный интервал 20–400 °С, в котором водород практически не выделяется, независимо от условий радиационной обработки углеродных нанотрубок. Вторая существенная особенность данных результатов — насыщение суммарного количества десорбированного водорода на уровне 2,1–2,4 мол.% для образцов, облученных в дейтерии, азоте и кислороде. В этот же интервал концентраций попадают результаты при повторном (без облучения) насыщении водородом облученного ранее в водороде образца, после первоначального цикла измерений с нагревом до 1000 °С. В образце, насыщенном водородом после облучения в вакууме, увеличилась концентрация сорбированного водорода до 0,75 мол.%, что в 2,5 раза больше, чем в исходном, необлученном образце. Наблюдаемое увеличение сорбированного водорода свидетельствует о решающей роли дефектов радиационной природы в накоплении квазихимически связанного водорода в углеродных нанотрубках. Естественно предположить, что количество сорбированного водорода пропорционально количеству доступных радиационных дефектов. Согласно предложенной в работе феноменологической модели, скорость генерации дефектов в нанотрубке при облучении в газах должна быть намного больше, чем при облучении в вакууме. По

нашим данным, для высокотемпературной десорбции это отношение несколько больше 3 (2,4%/0,75%, см. табл. 2).

Отдельного обсуждения требует результат, полученный для случая накопления водорода образцом, облученным в этом же газе. Этот образец продемонстрировал наибольшую концентрацию накопленного водорода в первом цикле нагрева до 1000 °С (рис. 7(а), 8). Накопленное количество водорода достигало 3,85 мол.% (табл. 2), что почти в 13 раз превышало значение для необлученного образца (0,3 мол.%). После нагрева до 1000 °С можно было ожидать, что произойдет отжиг радиационных дефектов трубки и она потеряет свою повышенную способность сорбировать водород. Однако, как показал эксперимент (рис. 8), при повторном насыщении образца, испытывавшего высокотемпературную десорбцию, сорбируется 2,1% водорода. Это близко к значениям, полученным для образцов, облученных в других газах и не прошедших отжиг. Следовательно, радиационные дефекты в трубке остаются стабильными, по меньшей мере до температуры 1000 °С. Сделанное заключение согласуется с результатами расчетов [27] и экспериментальными данными о длительной временной стабильности радиационных вакансий в нанотрубках при таких температурах [28]. Отметим, что при повторном насыщении образец сорбировал на 1,75 мол.% водорода меньше по сравнению с 3,85 мол.% при первоначальном цикле десорбции. Ионизирующее излучение, каким является гамма-излучение, увеличивает концентрацию атомарного водорода путем диссоциации молекул  $H_2$ . Реакционная способность атомарного водорода в нанотрубке отличается от молекулярного. В обычных условиях (после облучения в том числе) происходит насыщение жгутов нанотрубок исключительно молекулярным водородом. По этой причине наблюдаемое различие на 1,75% можно связать с накоплением атомарно сорбированного водорода углеродными нанотрубками непосредственно в процессе облучения.

### Выводы

Обнаружено, что влияние облучения  $\gamma$ -квантами  $^{60}Co$  жгутов закрытых углеродных нанотрубок на сорбцию ими водорода существенно зависит от газовой среды, в которой проведено облучение (энергия  $\gamma$ -квантов 1,2 МэВ, доза облучения  $(1,5-1,7) \cdot 10^7$  рад). Облучение осуществлялось при комнатной температуре в атмосфере дейтерия, азота и кислорода. Контрольные исследования выполнены для образцов, облученных в вакууме. Десорбция исследовалась в области температур 12–1270 К.

Полученные результаты сопоставлялись с результатами выполненных нами ранее аналогичных исследований, в которых облучение проводилось в атмосфере водорода.

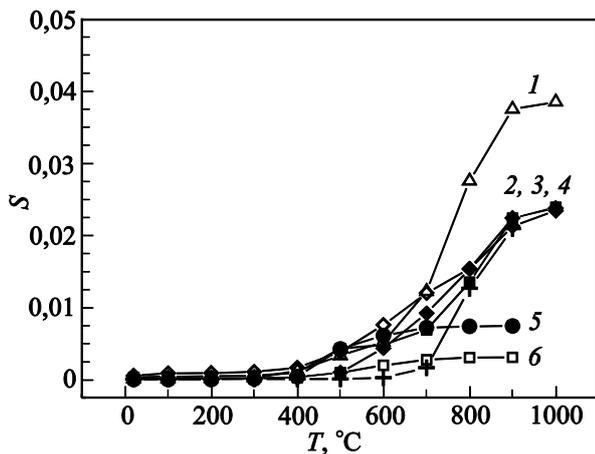


Рис. 8. Зависимости суммарной концентрации водорода при высокотемпературной десорбции путем нагрева образца от 20 °С до температуры  $T$  для облученных в различных газовых средах образцов: в водороде (1,  $\Delta$ ), дейтерии (2,  $\blacktriangle$ ), азоте (3,  $\blacklozenge$ ), кислороде (4,  $\diamond$ ), в вакууме (5,  $\bullet$ ), исходный необлученный (6,  $\square$ ); после повторного (без облучения) насыщения образца 1, прошедшего высокотемпературную десорбцию при нагреве до 1000 °С (+).

Установлено, что низкотемпературная (физическая) сорбция–десорбция молекул водорода происходит в интервале температур 12,5–45 К, независимо от условий радиационной обработки. Наибольший эффект увеличения сорбционной способности (до 30 мол.%) наблюдался после облучения жгутов нанотрубок в дейтерии. Это в 3,5 раза превышало количество физически сорбированного водорода нанотрубками без предварительной радиационной обработки. Наблюдаемое возрастание сорбционной способности мы связываем с увеличением числа углеродных нанотрубок, содержащих радиационные дефекты структуры, через которые молекулярный водород проникает внутрь нанотрубок.

В рамках предложенной в работе феноменологической модели рассмотрена роль окружающей газовой среды в образовании радиационных дефектов. При облучении в газовой среде имеют место два механизма образования дефектов в нанотрубках. Первый — это хорошо известный механизм введения дефектов при непосредственном взаимодействии комптоновских электронов с атомами нанотрубок. Второй, предложенный нами в данной работе, обусловлен передачей энергии излучения атомам углерода в нанотрубке в два этапа. Вначале атомы газа получают кинетическую энергию от высокоэнергетических комптоновских электронов. На следующем этапе происходит неупругое рассеяние горячих атомов на сетке из углеродных атомов с образованием радиационных повреждений. Вычисления и экспериментальные результаты показывают, что новый механизм более эффективен при определенных соотношениях параметров рассеяния электронов на атомах газа и динамики взаимодействия атомов газа со жгутами углеродных нанотрубок. Эффективность введения дефектов немонотонно зависит от массы атомов газа, в котором проводится облучение.

Наибольшие изменения сорбционных свойств углеродных нанотрубок, вызванные облучением, наблюдались в интервале энергий, характерном для квазихимически связанного водорода. В этом случае десорбция водорода начиналась при нагреве до температур выше 400–450 °С и практически прекращалась при 1000 °С. Количество квазихимически сорбированного водорода в образцах, облученных в дейтерии, кислороде и азоте, возросло в 8 раз по сравнению с данными для необлученного образца. Облучение в атмосфере водорода еще более увеличило такое отношение — до 12–13 раз. Большая сорбция, возникающая при облучении образца в атмосфере водорода, может быть обусловлена тем, что значительная часть водорода образует квазихимическую связь с углеродными нанотрубками непосредственно в процессе облучения, предположительно в виде атомарного водорода.

Авторы выражают признательность Украинскому научно-технологическому центру (УНТЦ) за финансо-

вую поддержку работы (проект №5212), И.А. Обухову за любезно представленные результаты расчетов конфигурации вакансии и положения молекулы водорода в углеродной нанотрубке, А.И. Прохватулову и Е.В. Савченко за плодотворную дискуссию, С.Н. Попову за помощь в проведении экспериментов.

1. Ю.С. Нечаев, *УФН* **176**, 581 (2006) [Yu.S. Nechaev, *Phys. Usp.* **49**, 563 (2006)].
2. D.V. Schur, B.P. Tarasov, S.Y. Zaginaichenko, V.K. Pishuk, T.N. Veziroglu, Y.M. Shul'ga, A.G. Dubovoi, N.S. Anikina, A.P. Pomytkin and A.D. Zolotareno, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 1063 (2002).
3. M. Hirscher and M. Becher, *J. Nanosci. Nanotech.* **3**, 3 (2003).
4. A.V. Eletsii, *Phys. Usp.* **47**, 1119 (2004).
5. Y.S. Nechaev and O.K. Alekseeva, *Russ. Chem. Rev.* **73**, 1211 (2004).
6. C. Liu and H. Cheng, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 231 (2005).
7. K.A. Williams and P.C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 352 (2000).
8. J. Li, T. Furuta, H. Goto, T. Ohashi, Y. Fujiwara, and S. Yip, *J. Chem. Phys.* **119**, 2376 (2003).
9. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжеллий, Н.А. Винников, С.Н. Попов, Б.А. Данильченко, Н.А. Трипачко, *ФНТ* **37**, 744 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 589 (2011)].
10. Б.А. Данильченко, Н.А. Трипачко, Е.А. Войцеховская, И.А. Обухов, И.И. Ясковец, B. Sundqvist, *ФНТ* **37**, 892 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 710 (2011)].
11. B.A. Danilchenko, L.I. Shpinar, N.A. Tripachko, E.A. Voitsihovska, S.E. Zelensky, and B. Sundqvist, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 072106 (2010).
12. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, N.I. Danilenko, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 613 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 484 (2009)].
13. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 860 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 678 (2008)].
14. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S.N. Popov, N.A. Vinnikov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 1209 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 939 (2009)].
15. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S.N. Popov, N.A. Vinnikov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 465 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 365 (2010)].
16. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S.N. Popov, N.A. Vinnikov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 797 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 635 (2010)].
17. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S.N. Popov, N.A. Vinnikov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 438 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 343 (2011)].
18. Chr. Lehmann, *Interaction of Radiation with Solids and Elementary Defect Production*, North-Holland Publishing

- Company, Amsterdam (1977), p. 341; К. Лейман, *Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов*, Атомиздат, Москва (1979).
19. J. Bourgoin and M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors II, Experimental Aspects*, M. Cardona (ed.), N.Y., Springer (1983).
  20. Г.Н. Кинчин, Р.С. Пиз, *УФН* **LX**, 590 (1956).
  21. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel *et al.*, *Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc.*, Pittsburgh, PA (2003).
  22. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
  23. A.V. Krasheninnikov and K. Nordlund, *J. Appl. Phys.* **107**, 071301 (2010).
  24. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996).
  25. E. Salonen, A.V. Krasheninnikov, and K. Nordlund, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **193**, 603 (2002).
  26. W. Qian, J. Chen, L. Wei, L. Wu, and Q. Chen, *NANO: Brief Reports and Reviews* **4**, 7 (2009).
  27. A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, M. Sirvio, E. Salonen, and J. Keinonen, *Phys. Rev. B* **63**, 245405 (2001).
  28. S. Suzuki, K. Yamaya, Y. Homma, and Y. Kobayashi, *Carbon* **48**, 3211 (2010).

## H<sub>2</sub> sorption by the bundles of single-wall carbon nanotubes irradiated in various gas media

A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, N.A. Tripachko, and B.A. Danilchenko

The effect of radioactive irradiation on H<sub>2</sub> sorption by the bundles of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) has been investigated in various gas media. The samples were irradiated with  $\gamma$ -quanta (1.2 MeV) of <sup>60</sup>Co ((1.5–1.7)·10<sup>7</sup> rad) at room temperature in the atmosphere of deuterium, nitrogen and oxygen ( $P = 1$  atm) and in vacuum. The processes of H<sub>2</sub> sorption and desorption in the SWNT bundles were investigated before and after irradiation in the temperature interval 12–1270 K. It is found that irradiation in a gas environment has a significant effect both on the low-temperature H<sub>2</sub> sorption induced by the weak physical interaction and the chemical H<sub>2</sub> sorption by the SWNT bundles. A phenomenological model has been proposed to explain the defect generation in carbon nanotubes irradiated in gas media.

PACS: **65.80.+n** Thermal properties of small particles, nanocrystals, and nanotubes;  
61.46.Fg Nanotubes.

Keywords: single-walled carbon nanotubes, radioactive irradiation, H<sub>2</sub> sorption, gas environment.