

Топливо и энергетика

УДК 661.183.122:66.081

Мартыненко Н.М., аспирант, Вавриш А.С., аспирант
Институт газа НАН Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: ig-secr@i.com.ua

Методы активации углеродных нанотрубок для сорбции молекулярного водорода (Обзор)

Представлен обзор современного состояния исследований сорбционных свойств углеродных нанотрубок. Рассмотрены особенности структур углеродных нанотрубок, определяющие их сорбционные свойства, а также механизмы сорбции газообразных веществ такими структурами. Особое внимание уделено проблеме использования углеродных нанотрубок для хранения газообразного водорода. Кратко рассмотрено состояние работ в мире по использованию водорода в качестве экологически чистого источника энергии для транспорта и энергетики в целом. Описаны основные методы хранения водорода, а также требования к ним. Цель данного обзора — обобщить достигнутые результаты по изучению структуры углеродных наноматериалов, термодинамики протекающих в них процессов и определить перспективы развития данного направления, в частности, сорбции водорода углеродными нанотрубками. *Библ. 60, рис. 1, табл. 1.*

Ключевые слова: водород, углеродные наноматериалы, нанотрубки, сорбция, хранение водорода, аккумулялирование.

Системы хранения водорода

Среди альтернативных источников энергии одним из перспективных представляется водород, являющийся наиболее экологически чистым энергоносителем [1–5].

Существующие методы хранения водорода: в адсорбированном состоянии при пониженных температурах, под высоким давлением, в жидком состоянии, в виде гидридов металлов и интерметаллических соединений — не в полной мере соответствуют требованиям к системам его хранения. Так, в соответствии с требованиями Министерства энергетики США аккумуляторы водорода должны содержать не менее 0,065 кг H_2 на 1 кг тары и более 63 кг в 1 м³ тары [6], а не столь жесткие Стандарты Международного

энергетического агентства — не менее 5 % (мас.) H_2 с температурой выделения не выше 373 К [7]. Разработка устройств, удовлетворяющих указанным требованиям, во многом определяет возможности применения водорода в энергетике и на транспорте. Для развития этого направления необходимо дальнейшее изучение и разработка более эффективных методов хранения и транспортировки водорода.

Перспективными материалами для хранения водорода являются углеродные наноматериалы, однако не все технологии их производства позволяют обеспечить водородную емкость 6,5 % (мас.) для бортового хранения водорода. В целом механизмы поглощения и выделения водорода до конца еще не изучены. Это указывает на актуальность и целесообразность разви-

тия и применения новых (нетрадиционных), более эффективных концептуально-методологических подходов к решению этих проблем, что дает реальную возможность целенаправленной оптимизации режимов синтеза, предварительной обработки и наводороживания этих материалов с целью создания суперадсорбентов H_2 (< 10 % (мас.)), удовлетворяющих требованиям к аккумулярованию водорода на борту автомобиля [8].

Современному состоянию методов получения углеродных наноструктур, изучению их свойств и применению посвящено много работ, например, обзоры [9–15]. Методы получения углеродных нанотрубок (УНТ), а также некоторые их физико-химические свойства детально описаны в обзорах [16–18]. Монографии [19, 20] посвящены, главным образом, электронным характеристикам этих объектов. Вопросы, связанные с заполнением УНТ конденсированными веществами, рассмотрены в [21]. В указанных публикациях приведена обширная библиография, которая поможет сориентироваться в огромном литературном потоке, относящемся к исследованиям нанотрубок.

Углеродные нанотрубки как адсорбенты водорода

Среди адсорбентов водорода особое внимание привлекают разнообразные углеродные материалы: традиционные (активированные угли и графиты) и новые (пористые углеродные нити, наноуглеродные волокна и нанотрубки) [22, 23]. Преимуществами таких материалов для хранения водорода являются большая удельная поверхность, пористая микроструктура, низкая плотность по сравнению с интерметаллидами, химическая устойчивость [24]. Для этих материалов характерна высокая скорость и полная обратимость адсорбции водорода [25]. Однако при комнатной температуре эти материалы имеют низкую емкость по водороду, что связано с сильным взаимодействием между графитовыми слоями, затрудняющим диффузию водорода между ними.

УНТ в отличие от графита способны удерживать водород даже при комнатной температуре, а их изогнутая поверхность увеличивает энергию связи молекул водорода с углеродом. Более того, при получении однослойных УНТ образуются связи, представляющие собой плотноупакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 0,34 нм, что почти точно соответствует расстоянию между соседними слоями в графите (0,337 нм). Такая треугольная укладка УНТ увеличивает аккумуля-

лирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот. Основные отличия свойств УНТ от других углеграфитовых материалов с высокой удельной поверхностью связаны с кривизной графеновых слоев и наличием полостей внутри трубок.

Внешние и внутренние поверхности УНТ имеют разные адсорбционные свойства. Внешние стенки трубок цилиндрической формы характеризуются более слабой системой p -электронов и вследствие этого более низким потенциалом поверхности для физической сорбции водорода, чем у плоского графена. Напротив, внутренние стенки обладают более высоким потенциалом: для адсорбционных центров на внутренней поверхности УНТ отмечается достаточно высокая энергия физической сорбции (до 30 кДж/моль) [24]. Такое увеличение потенциальной энергии связано с тем, что в микропористых твердых веществах с порами, диаметр которых соизмерим с диаметром молекул водорода, потенциальные поля противоположных стенок перекрываются, увеличивая силу притяжения адсорбированных молекул по сравнению с плоской поверхностью. Кривизна трубки влияет только на потенциальную энергию, но не воздействует на количество адсорбированного водорода [26].

Для сорбции водорода используются однослойные (ОСУНТ) и многослойные (МСУНТ) углеродные нанотрубки. Главным их преимуществом является то, что структура углерода практически известна, и этот аспект позволяет коррелировать экспериментальные данные с теоретическими предсказаниями. Существенным недостатком таких материалов является необходимость применения криогенных температур при адсорбции. В ОСУНТ емкость по водороду при атмосферном давлении достигает около 5 % (мас.) при 77 К и менее 1 % (мас.) при комнатной температуре и высоком давлении, а при использовании МСУНТ — 2,27 % (мас.) при 77 К и около 0,3 % (мас.) при комнатной температуре [8].

На величину сорбционной емкости таких материалов значительное влияние оказывают способы их получения, чистота, длина нанотрубок, величина удельной поверхности, предварительная термическая и химическая обработка, чистота используемого водорода, а также метод измерения емкости [27]. Сорбционная емкость УНТ зависит не только от способа их приготовления и чистоты, но и от их диаметра. В работе [28] показано, что сорбция водорода в МСУНТ при 293 К и 13,5 МПа достигает максимального значения 4,6 % (мас.) и линейно изменяется с их диаметром.

Методики экспериментов по активации УНТ

Для заполнения внутренней полости УНТ водородом либо другими веществами необходимо раскрытие нанотрубок. В отсутствие таких мер поглощение водорода происходит только за счет заполнения пространства между нанотрубками в жгуте, а также сорбции на внешней поверхности нанотрубок. Такая возможность продемонстрирована, в частности, в работе [29], авторы которой исследуют поглощение водорода хорошо очищенными жгутами в пространстве между однослойными УНТ. Нанотрубки диаметром около 1,38 нм были получены методом лазерной абляции графита с использованием Ni/Co катализатора. Образцы обрабатывались H_2O_2 и HCl и промывались раствором NaOH, что обеспечивало содержание открытых однослойных УНТ в материале на уровне 90–95 % (мас.). Насыщение образцов водородом проводилось при комнатной температуре и давлении до 90 атм. Десорбция водорода изучалась методом температурно-программируемой десорбции. Это позволило определить энергию активации водорода по отношению к сорбции, значение которой (0,21 эВ) указывает на механизм физической сорбции. Количество сорбированного водорода почти линейно растет с увеличением давления, достигая значения 0,3 % (мас.) при давлении 90 атм. Это соответствует степени покрытия наружной поверхности ОСУНТ около 40 %. Термодинамический анализ полученных данных указывает, что водород сорбируется не внутри нанотрубок, а в порах между трубками, поперечные размеры которых составляют 0,2–0,3 нм.

Количество адсорбированного водорода (чистота 99,9999 %) для относительно чистых ОСУНТ, полученных лазерным методом [30, 31], составляет более 8 % (мас.) при давлениях 10–12 МПа и температуре 80 К [32]. При этом средний диаметр и удельная поверхность отдельной ОСУНТ соответственно равны около 1,3 нм и $1300 \text{ м}^2/\text{г}$. Диаметр пучков ОСУНТ около 6–12 нм, их внешняя удельная поверхность, измеренная методом Брунауэра-Эммета-Теллера, составляет $285 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$. Количество адсорбированного водорода зависит от числа циклов сорбция-десорбция. Для свежеприготовленных образцов чистых ОСУНТ соотношение $H : C \approx 1$ (около 8,25 % (мас.) H_2) достигалось при температуре 80 К и давлении водорода 7 МПа. Водород сначала сорбируется на внешней поверхности пучка. Увеличение количества поглощенного H_2 , наблюдаемое с ростом давле-

ния до 12 МПа, связывают с проникновением молекул H_2 в межтрубное пространство пучков. В результате межтрубное расстояние увеличивается, и пучок разделяется на отдельные ОСУНТ; при этом наблюдается заполнение внешней и частично внутренней поверхностей трубок молекулами H_2 . Увеличение расстояния между трубками внутри пучка ОСУНТ можно зарегистрировать с помощью рентгеновской дифракции и спектроскопии ЯМР [33]. Показано, что после погружения образца в раствор азотной кислоты диаметр пучка ОСУНТ увеличивается, а после деинтеркаляции HNO_3 пучок снова сжимается до исходной толщины, то есть указанное изменение диаметра пучков ОСУНТ обратимо.

1. Активация нанотрубок травлением кислотой

Наиболее практикуемым способом подготовки углеродных нанотрубок к поглощению водорода является кислотная очистка. При этом чаще всего используется соляная, азотная или серная кислота.

В наиболее распространенных способах заполнения углеродных наноструктур молекулярным водородом используются высокие и сверхвысокие давления, обеспечивающие проникновение молекул водорода в мельчайшие поры и полости углеродных структур, размер которых соизмерим с поперечником молекулы водорода. Альтернативным является электрохимический процесс, в котором проникновение молекул в поры обеспечивается за счет воздействия электрического поля на заряженную частицу. Такой подход осуществлен недавно группой исследователей из Миланского политехнического института (Италия). Они продемонстрировали обратимое заполнение МСУНТ атомарным водородом в процессе электролиза воды. Многослойные нанотрубки (внешний диаметр 10–20 нм, внутренний диаметр 5–7 нм, расстояние между стенками 0,34 нм) получены методом химического осаждения из пара при температуре 650 °С в результате разложения ацетилена в присутствии молекулярного водорода и катализатора на основе Fe- Al_2O_3 . Очистка образцов производилась в течение 6 ч при температуре 140 °С в 37 %-м растворе HCl с последующей обработкой в дистиллированной воде [34]. При этом зарядовая емкость образца достигла значения 10 (мА·ч)/г, а степень заполнения образца водородом составила 0,036 % (мас.). Эти результаты находятся в неплохом соответствии с результатами более ранних экспериментов.

Существенно более высокая степень поглощения водорода достигалась при дополнительной очистке образцов нанотрубок ультразвуком в течение 1 ч в водном растворе HNO_3 (63 % (мас.)) и последующем механическом перемешивании в течение 6 ч при температуре 70 °С [34]. В этом случае зарядовая емкость образца в первом цикле зарядки оказалась равной 36 (мА·ч)/г, что соответствует сорбционной емкости по отношению к водороду 0,1 % (мас.). При этом отмечается высокая воспроизводимость формы зарядно-разрядных кривых, полученных в многократно повторяющихся экспериментах. Хотя указанная величина сорбционной емкости образцов представляется более чем скромной, можно констатировать значительное положительное влияние кислотной обработки образцов на повышение их сорбционной емкости.

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

Использование кислотной активации углеродных нанотрубок перед сорбцией водорода рассмотрено в работе [35]. Многостенные углеродные нанотрубки получены каталитическим пиролизом при температуре 625 ± 25 °С пропан-бутановой смеси (70 % (об.) C_3H_8) на Ni/Mg катализаторе с дисперсностью в пределах 80–500 мкм, нанесенном на подложку толщиной 100–400 мкм. Внутренний диаметр МСУНТ — 20–60 нм, длина — до 2 мм, удельная поверхность — 144 м²/г [36]. Полученные МСУНТ непосредственно после синтеза обрабатывали разбавленным раствором HNO_3 для растворения оставшегося катализатора. Затем проводили их двухчасовое кипячение при 106 ± 2 °С в смеси концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 с целью удаления остатков катализатора и аморфного углерода. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили кристаллическое строение МСУНТ [37].

2. Термическая и термобарическая обработка

Самыми проверенными методами активации наноотрубок перед поглощением водорода

являются термический (под действием температуры) и термобарический (то есть совместная обработка повышенными температурой и давлением). Так, например, количество водорода, поглощаемое углеродными нанотрубками (диаметр 50–100 нм), синтезированными при плазменном разложении углеродных волокон, составляет 5–7 % (мас.) при комнатной температуре и повышенном давлении H_2 (10 атм) [38]. В этой же работе разработан непрерывный процесс получения этих МСУНТ методом CVD в плазме (hot filament plasma-assisted chemical vapour deposition), позволяющий получать УНТ со структурой, в какой-то степени похожей на структуру графитовых нановолокон, у которых имеются графитовые пластинки с открытыми краями. Эти материалы характеризуются достаточно высокой и воспроизводимой сорбционной емкостью (5–7 % (мас.)) при комнатной температуре и давлении 1 МПа. Термообработка образцов при 575 К и удалении металлических частиц катализатора при химической обработке способствуют увеличению сорбционной емкости УНТ в отношении водорода до 13,8 % (мас.) за счет упорядочения кристаллической структуры и повышения чистоты УНТ [38].

В работе [39] ОСУНТ синтезировали электродуговым методом (с выходом ОСУНТ до 2 г/ч) в присутствии водорода (катализатор — порошок никеля, кобальта и железа (Ni : Co : Fe = 3 : 0,75 : 0,75 % (ат.)), ускоритель роста ОСУНТ — FeS). Содержание ОСУНТ в полученном углеродном материале около 60 %. При этом средний размер ОСУНТ равен 1,85 нм, диаметр пучков ОСУНТ — около 20 нм. После обработки образцов ОСУНТ, включающей в том числе их прогрев при 770 К, количество адсорбированного водорода (99,999 % чистоты) при комнатной температуре и давлении H_2 10 МПа составляло 4,2 % (мас.) H_2 , что соответствует соотношению $\text{H}/\text{C} = 0,52$. До 78 % этого водорода десорбировалось при нормальных условиях, оставшийся водород (0,52–0,95 % (мас.) для разных образцов ОСУНТ) десорбировался при нагревании образца до 423 К.

3. Активация УНТ повышением и сбросом давления в среде H_2 или других газов

Исследования водородсорбционных свойств углеродного материала, полученного электродуговым методом [40] и содержащего около 70 % (мас.) ОСУНТ, показали, что он адсорбирует около 3,5 % (мас.) водорода при 10 МПа и повторении циклов «охлаждение до 77 К — нагрев до 300 К» [41, 7].

Примером активации УНТ повторными нагрузками за счет повышения и сброса давления в газовой среде также может служить работа [42]. Углеродный материал, полученный электродуговым методом и содержащий однослойные углеродные нанотрубки в виде пучков из 7–14 шт., аморфный углерод и около 20 % частиц катализатора (например, Co), адсорбирует в пересчете на чистые ОСУНТ 5–10 % (мас.) H_2 при давлении водорода 300 Торр и температуре 293 К с последующим охлаждением до 90 К [42].

Согласно данным по температурно-программируемой десорбции (ТПД), водород десорбируется из нанотрубок и активированного угля при температуре 133 К. Однако если образец подвергнуть обработке, которая позволит открыть торцевые «заглушки» на концах ОСУНТ, то на кривой ТПД наблюдается второй пик выделения водорода при температуре, близкой к комнатной (290 К). Появление этого пика связывают с выделением водорода, адсорбированного во внутреннем канале ОСУНТ в результате проникновения молекул водорода через открытые концы трубок. Высокотемпературный пик не наблюдается при десорбции водорода из образцов активированного угля или фуллереновой сажи, полученной в отсутствие катализатора. Авторы работы [42] полагают, что основное количество «высокотемпературного» водорода в образце находится в каналах ОСУНТ, а «низкотемпературный» водород адсорбирован на аморфном углероде, на внешней поверхности ОСУНТ, в пространстве между трубками пучка.

Отличительной особенностью работы [43], где использовался образец ОСУНТ со степенью очистки 90 %, является эффект насыщения зависимости количества поглощенного водорода от давления. Этот эффект указывает на то, что количество поглощенного водорода близко к максимально возможному для данного образца. Наряду с ОСУНТ, массовая доля которых оценивается величиной 90 %, исследуемый образец содержал также частицы железа диаметром 3–4 нм, обладающие каталитической активностью. Нанотрубки были соединены в жгуты, содержащие 10–100 индивидуальных нанотрубок. Заполнение УНТ молекулярным водородом производилось в камере высокого давления объемом 34 мл. Исследуемый образец помещался в камеру, куда напускался водород. Количество сорбируемого образцом водорода в зависимости от его давления определялось на основании обработки результатов измерений давления в камере с учетом уравнения состояния газа. Насыщение образца наблюдает-

ся при давлении водорода около 200 атм и соответствует максимальному количеству поглощенного водорода 0,91 % (мас.). Сравнение данного показателя с соответствующим значением его для активированного угля с учетом различия в значениях удельной поверхности этих материалов свидетельствует о несколько более высокой (примерно на 50 %) сорбционной способности УНТ. Авторы объясняют полученный результат различием в электронных структурах плоской и свернутой в цилиндр графитовых поверхностей. В последнем случае возрастает доля p -связей между соседними атомами углерода, что способствует более эффективной поверхностной сорбции молекул.

На неочищенных образцах ОСУНТ (содержание закрытых ОСУНТ 20–30 %), полученных методом лазерного испарения графита в присутствии катализатора, адсорбировали H_2 (давление водорода 11 МПа) при комнатной температуре с последующим охлаждением до 25 К [44]. Оцененная водородсорбционная способность этих образцов составляет около 0,5 % (мас.) водород. В спектре неупругого рассеяния нейтронов для H_2 , адсорбированного пучком ОСУНТ, присутствует единственный пик около 14,5 мэВ. Вид НРН спектра свидетельствует о локализации водорода на поверхности носителя. Положение пика соответствует положению его для твердого водорода, адсорбированного на графите, или интеркалированного в октаэдрические места ГЦК решетки твердого C_{60} [44]. Присутствующие примеси (металл, графитовые частицы) в условиях исследования сорбированного ОСУНТ водорода не оказывают заметного влияния на его состояние [44].

При анализе сорбционной способности углеродных наноструктур по отношению к водороду следует различать поверхностную сорбцию и объемное заполнение разветвленной пористой структуры. В этой связи представляет интерес работа [45], авторы которой представили доказательства существования чисто объемного механизма заполнения водородом жгутов ОСУНТ. Предметом исследования служили образцы объединенных в жгуты однослойных нанотрубок, синтезированные в дуговом разряде в присутствии водорода (150 Торр) и аргона (50 Торр). Диаметр нанотрубок составлял около 1,7 нм, диаметр жгутов достигал 10 мкм при длине до 100 мкм. В качестве катода использовались заостренные графитовые стержни диаметром 10 мм. Анодом служил диск диаметром 150 мм и высотой 20 мм, изготовленный методом прессования при давлении $7,5 \times 10^6$ атм из графитового порошка с добавлением мелкодис-

персного Ni и Co в количестве 2,5 и 1,0 % (ат.), используемых в качестве катализатора. Кроме этого, материал анода содержал 0,8 % (ат.) серы, которая служила стимулятором роста нанотрубок. Оси электродов ориентированы под углом (30–50)°, что также способствует эффективному росту нанотрубок. Исследуемые образцы с содержанием УНТ около 60 % представляли собой таблетки массой 0,5–0,8 г и плотностью 1,7 г/см³, полученные из осадка методом холодного прессования без использования каких-либо связующих материалов. Измерения сорбционной емкости этих образцов проводились при давлении 110 атм и комнатной температуре. Количество сорбированного водорода определялось по снижению давления в камере с образцом УНТ.

Максимальное количество сорбированного водорода (4 % (мас.)), что соответствует массовой плотности 68 кг/м³, близкой к плотности жидкого водорода) наблюдается в случае, если образец перед измерением в течение 2 ч подвергается термообработке в потоке нагретого аргона при $T = 1473$ К. Предельная сорбционная емкость жгута из однослойных нанотрубок диаметром 1,7 нм составляет около 6 % (мас.). Измерения сорбционной способности образцов были дополнены измерениями их удельной поверхности, которая служит основным параметром, определяющим сорбционные свойства материала. Количество сорбированного водорода, выделяемое из образцов УНТ при нагреве, измерялось по объему вытесняемой воды. Как показали измерения, при комнатной температуре интенсивная десорбция водорода наблюдается при снижении давления в камере ниже 40 атм. В условиях вакуума выделяется свыше 70 % водорода, отсорбированного в образцах. Согласно измерениям, величина удельной поверхности образцов составляет около 110 м²/г. Измеренное в работе [45] удельное количество поглощенного водорода в десятки раз превышает то значение, которое соответствует поверхностной сорбции водорода при учете измеренного значения удельной поверхности образца. Таким образом, цитированная работа содержит экспериментальные доказательства в пользу объемного механизма заполнения жгутов УНТ водородом.

4. Активация газовыми окислителями

Следует отметить работу [46], авторы которой с целью повышения сорбционной способности однослойных УНТ по отношению к водороду разработали метод открытия нанотрубок, ко-

торый состоит в окислении образца, из которого предварительно удаляются газы в вакууме при 970 К. В качестве окислителя использовался водяной пар, нагретый до 375–975 К. Установлено, что открытие УНТ приводит примерно к трехкратному увеличению стандартного пика десорбции в диапазоне температур 250–300 К. Оценка количества поглощенного водорода с учетом реального содержания УНТ в образце (0,05 %) дает значение 10 % (мас.).

5. Ультразвуковая обработка

Ультразвуковая обработка ОСУНТ в азотной кислоте (концентрацией 5 моль/дм³) приводит к внедрению в углеродный материал металлических частиц из материала прибора (например, сплава Ti-6Al-4V), концентрация которых зависит от времени облучения [47]. Поглощение H₂ таким образом модифицированным углеродным материалом связывают со способностью Ti-содержащего сплава поглощать водород при комнатной температуре. Однако такое поглощение не наблюдалось при замене материала ультразвуковой ванны, а именно: при использовании стали вместо Ti-содержащего сплава.

Большой интерес представляет сообщение о поглощении водорода ОСУНТ в количестве до 6,5–7 % (мас.) при комнатной температуре и давлении 0,1 МПа [48]. Предварительная ультразвуковая обработка ОСУНТ с использованием сплава TiAl_{0.1}V_{0.04} привела к поглощению до 7 % (мас.) водорода, причем 2,5 % (мас.) его выделялось при 300 К, а десорбция оставшегося H₂ наблюдалась в интервале температур 475–800 К. Данная процедура обработки УНТ используется для разрезания нанотрубок, при этом частицы сплава вводятся в углеродный материал. Предполагается, что присутствие водородсорбирующего сплава может стимулировать поглощение H₂ и углеродным наноматериалом [49].

6. Обработка плазмой

При обработке углеродных нанотрубок водородной плазмой [50] улучшение сорбционной емкости МСУНТ достигалось при использовании эффекта спилловера (добавка в качестве катализатора 20 % Pd) и обработке водородной плазмой в микроволновом генераторе для создания дефектов на стенках трубок, что также облегчает доступ водорода к внутренней поверхности между слоями графена. Так, если для МСУНТ без дефектов адсорбционная емкость по водороду при температуре 298 К и давлении 10,7 МПа составляла 0,6 % (мас.), то после обработки плазмой емкость повысилась более чем

в 2 раза — до 1,4 % (мас.). Последующее введение Pd повысило адсорбционную емкость по водороду до 4,5 % (мас.) [50].

7. Комбинирование разных методов активации нанотрубок

Довольно высокий уровень сорбционной способности был отмечен в работе [38], авторы которой использовали в качестве образца массив пространственно ориентированных МСУНТ диаметром 50–100 нм с поверхностной плотностью 10^8 – 10^9 мм⁻². Нанотрубки выращивались на подложке из нержавеющей стали толщиной 0,1 мм и площадью 10×10 мм² методом плазменного химического осаждения с применением метана в качестве углеродсодержащего вещества. Длина нанотрубок, полученных в результате 20-минутного синтеза, достигала 10 мкм. Предварительно взвешенный образец (с точностью до 0,01 мг), содержащий подложку с заполняющими ее поверхность УНТ, помещался в камеру, в которой исследовалось заполнение нанотрубок водородом. После выдерживания образца в среде водорода, давление которого могло варьироваться в диапазоне от 2 до 10 атм, а температура — от комнатной до 500 °С, образец взвешивался повторно с целью установления прибавки в весе. Для контроля выхода водорода из образца при нагреве использовался термогравиметрический анализатор (ТГА), а также квадрупольный масс-спектрометр. В процессе ТГА температура образца повышалась от комнатной до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Как показали измерения, количество поглощенного водорода нелинейным образом зависит от давления H₂ в камере. Так, при давлении 2 атм поглощение водорода не зафиксировано даже после выдержки в течение 24 ч. Выдержка образцов в течение 2 ч при давлении водорода 10 атм приводит к увеличению массы образцов на 5–7 %. Существенное увеличение сорбционной способности УНТ по отношению к поглощению водорода наблюдалось после обработки образцов в течение 3 мин в 69 %-й азотной кислоте и их последующей промывки в дистиллированной воде в течение 24 ч. Очевидно, такой эффект связан с удалением частиц катализато-

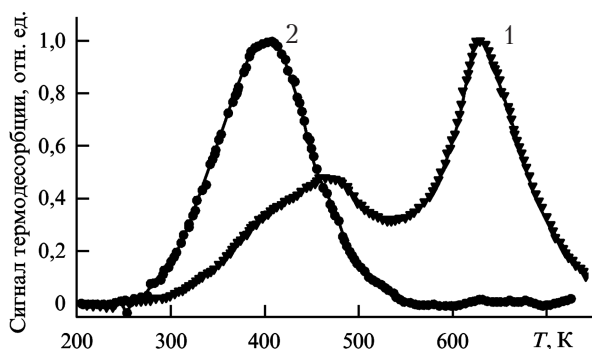
ра с открытых вершин нанотрубок, что облегчает доступ водорода внутрь нанотрубки. Масса обработанных таким способом образцов нанотрубок возрастает от 8,8 до 13,8 % в результате поглощения водорода при комнатной температуре и давлении 10 атм. Нагрев заполненных водородом образцов до 300 °С в условиях вакуума 10^{-6} Торр приводит к десорбции поглощенного водорода, скорость которой резко возрастает с температурой. Полное количество водорода, высвобождаемого в результате вакуумного нагрева, не превышает 80 % от массы поглощенного водорода.

О влиянии термической обработки поверхности углеродного материала на адсорбцию водорода свидетельствуют данные таблицы. Найдено также, что травление и последующая обработка углеродных наноструктур увеличивает их удельную поверхность и водородсорбционную способность, что приводит к стабильному поглощению 5 % (мас.) H₂ образцами, обработанными раствором NaOH [51]. Химическая обработка УНТ и их последующий высокотемпературный отжиг эффективно способствуют повышению удельной поверхности и ее активности при адсорбции H₂ [51, 52].

В качестве примера детального исследования сорбционной емкости ОСУНТ можно привести работу [53], авторы которой использовали три метода раскрытия нанотрубок с целью обеспечения доступа водорода (дробление в шаровой мельнице, растирание и ультразвуковая обработка в присутствии микрокристаллов алмаза). Материал, содержащий УНТ со средним диаметром 1,4 нм, был получен в электродуговом разряде с использованием Ni/V катализатора. Нанотрубки объединены в жгуты диаметром 5–20 нм. Образец массой 150 мг прогревался в вакууме при 920 К в течение 12 ч, после чего подвергался дроблению в шаровой мельнице. Другой такой же образец помещался в водную суспензию, содержащую микрокристаллы алмаза размером 0,2 мкм, и подвергался обработке с помощью стандартного источника ультразвука, изготовленного на основе титанового сплава, после чего промывался и просушивался на воздухе. Третий образец заливался этанолом до получения однородной суспензии и подвер-

Влияние предварительной обработки УНТ на адсорбцию H₂ при 293 К и давлении H₂ 10 МПа [51]

№№ п/п	Условия предварительной обработки УНТ	H ₂ , % (мас.)
1	Механохимическая обработка, 30 мин; травление 65 % HNO ₃ , 72 ч	2,67
2	Механохимическая обработка, 30 мин; травление 65 % HNO ₃ , кипячение	1,16
3	Нагревание с NaOH (3 моль/л), 1 ч; промывание H ₂ O; высушивание, 373 К, 2 ч; прокалывание, 823 К, 1 ч; обработка H ₂ SO ₄ (15 %), 1,5 ч (10 мин при 373 К); промывание H ₂ O; высушивание, 373 К	5,15



Термодесорбционные кривые образцов, полученных в результате ультразвуковой обработки (1) и дробления в шаровой мельнице (2) сажи, содержащей ОСУНТ [53].

гался растиранию в присутствии алмазных микрочастиц размером 0,1 мкм до полного испарения этанола. Сорбционная емкость образцов исследовалась с помощью термодесорбционного спектроскопа, оснащенного масс-спектрометром. Образцы массой 10–20 мг, подвергнутые либо вакуумной очистке, либо прогреву в воздухе в течение 1 ч при 720 К, выдерживались в атмосфере дейтерия в течение 15 мин при комнатной температуре и давлении 0,8 атм.

На рисунке показаны термодесорбционные кривые, полученные на образцах двух типов. Пик десорбции при 400 К наблюдается у исходного образца, а также у образцов, полученных в результате растирания и дробления в шаровой мельнице. Образец, подвергнутый обработке ультразвуком, проявляет максимумы десорбции при 465 и 630 К. Сорбционная емкость исходного материала и образца, подвергнутого растиранию, составляет 0,001 % (мас.). Дробление в шаровой мельнице в течение 30 мин повышает это значение до 0,05 % (мас.). К примерно такому же результату (0,065 % (мас.)) приводит ультразвуковая обработка образца в течение 10 ч. При этом образцы, которые не подвергались предварительному вакуумному прогреву, вообще не сорбируют водород. Как следует из измерений спектров комбинационного рассеяния, с увеличением времени дробления образца содержание в нем ОСУНТ снижается. Следовательно, рост сорбционной емкости образца, подвергнутого дроблению, обусловлен не однослойными нанотрубками, а, видимо, фрагментами их разрушения. Ультразвуковая обработка, напротив, не приводит к заметному разрушению нанотрубок. Повышение сорбционной емкости в результате ультразвуковой обработки авторы объясняют присутствием Ti, эффективно образующего гидридные соединения.

Поглощение водорода ОСУНТ и МСУНТ, допированными Li, Ti, K, рассмотрено в рабо-

тах [54–58]. В работах [56, 57] получены расчетные данные и теоретические значения сорбированного водорода одностенными углеродными нанотрубками, легированными литием [56] и покрытыми титаном [57] (в данном обзоре не рассмотрены углеродные нанотрубки, допированные металлами).

В работах [54, 55, 58] в качестве метода измерения сорбции H_2 многостенными углеродными нанотрубками использована температурно-программируемая десорбция, а также выполнен термогравиметрический анализ.

Выводы

Углеродные нанотрубки являются перспективными аккумуляторами водорода. Об этом свидетельствуют обобщенные данные по водородсорбционной емкости углеродных нанотрубок, которая в некоторых случаях существенно превышает значения, требуемые для мобильных систем хранения водорода, хотя данные о количестве водорода, аккумулируемого углеродными наноматериалами, существенно различаются в работах разных авторов. Причиной расхождений является отсутствие надежных способов получения чистых нанотрубок, а также общепринятых методик их аттестации, например, по чистоте, степени открытия, диаметру нанотрубок, наличию дефектов, величине межслоевых расстояний и количеству металлических катализаторов. Кроме того, на водородсорбционную емкость существенное влияние оказывают предварительная обработка углеродных наноматериалов и чистота используемого водорода. По этой причине результаты, получаемые при исследовании сорбции водорода новыми углеродными наноматериалами, характеризуют только некоторые конкретные образцы и пока не могут быть использованы для убедительного сравнения сорбционной эффективности углеродных наноматериалов разного типа. Неясен также механизм уникально высокой водородной сорбции углеродными наноматериалами [59].

Представленный в данном обзоре экспериментальный и теоретический материал свидетельствует о значительном объеме исследований по синтезу и водородсорбционным свойствам углеродных наноструктур, направленных на изучение фундаментальных научных вопросов и на решение проблемы разработки мобильных систем хранения водорода. Это видно из докладов, представленных на конференциях по углеродным наноматериалам, гидридам и водородной энергетике.

Решение проблемы прикладного использования УНТ зависит от стоимости производства

нанотрубок в макроскопических количествах, которая в настоящее время может превышать стоимость золота. Однако такие свойства нанотрубок, как сверхминиатюрные размеры, высокая пористость и удельная поверхность, хорошая электропроводность и другие, уже сейчас позволяют надеяться на эффективное применение нанотрубок в химической технологии, водородной энергетике, наноэлектронике и других областях, где большое значение имеют их хорошие сорбционные свойства в сочетании с электропроводностью и высокими механическими характеристиками [60].

Список литературы

1. Пономарев-Степной Н.Н., Столяревский А.Я. // Энергия. — 2004. — № 1. — С. 3–9.
2. Водородная энергетика и топливные элементы — взгляд в будущее : Заключ. Отчет экспертной группы Евросоюза, 2003. — <http://www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final.pdf>.
3. Месяц Г.А., Прохоров М.Д. // Вестник РАН. — 2004. — Т. 74, № 7. — С. 570–594.
4. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. // Рос. хим. журн. — 2006. — Т. 50, № 6. — С. 5–18.
5. Middeli A., Dincer I. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2007. — Т. 32, № 5. — P. 511–524.
6. Dresselhaus M.S., Williams K.A., Eklund P.A.C. MRS Bulletin. — 1999. — Vol. 45.
7. Тарасов Б.П. Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. — Минск : Беларус. гос. ун-т, 2000. — С. 113.
8. Кулик О.П., Чернышев Л.И. // Водородная энергетика : Хранение и транспортировка водорода (Обзор). — С. 54.
9. Дьячков П.Н. // Журн. неорган. химии. — 2001. — № 46. — С. 101.
10. Tomanek D. Eds., Enbody R.J. Science and Application of Nanotubes. Kluwer Academic / Plenum Publishers, NY. — 2000.
11. Ивановский А.Л. // Успехи химии. — 1999. — № 68. — С. 119.
12. Раков Э.Г. // Успехи химии. — 2000. — № 69. — С. 41.
13. Hu J., Odom T.W., Lieber C.M. // Acc. Chem. Res. — 1999. — Vol. 32. — P. 435.
14. Ajayan P.M. // Chem. Rev. — 1999. — Vol. 99. — P. 1787.
15. Раков Э.Г. // Журн. неорган. химии. — 1999. — № 44. — С. 18–27.
16. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. — 1997. — № 167. — С. 945.
17. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физ. наук. — 2002. — Т. 172, № 4. — С. 401–438.
18. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры // Успехи физ. наук. — 2000. — Т. 170, № 2. — С. 113–142.
19. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. — San Diego : Academic Press, 1996.
20. Saito R, Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. — London : World Scientific Publ., 1998.
21. Ebbesen T.W. Carbon Nanotubes : Preparation and Properties. — Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1997.
22. Nijkamp M. G., Raaymakers J. E. M. J., Dillen A. J., Jong K. P. // Appl. Phys. A. — 2001. — Vol. 72. — P. 619–623.
23. Poirier E., Chahine R., Behard P. et al. // Appl. Phys. A. — 2004. — Vol. 78. — P. 961–967.
24. Heine T., Zhechkov L., Seifert G. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2004. — No. 6. — P. 980–984.
25. Zuettel A. // Naturwissenschaften. — 2004. — Vol. 91, No. 4. — P. 157–172.
26. Westerwaal R.J., Haije W.G. Evaluation solid — state hydrogen storage systems. Current status // Rep. ECN-E-08-043, — Apr., 2008. — P. 75.
27. Нечаев Ю.С., Алексеева О.К. Методические аспекты и применение сорбции водорода графитовыми и подобными им наноструктурами углерода // Успехи химии. — 2004. — Т. 73, № 12. — С. 1308–1337.
28. Hou P.X., Xu S.T., Ying Z. et al. // Carbon. — 2003. — Vol. 41. — P. 2471–2476.
29. Shiraishi M., Takenobu T., Ata M. // Chem. Phys. Lett. — 2003. — Vol. 367. — P. 633.
30. Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E. // Appl. Phys. A: Solids Surf. — 1998. — Vol. 67. — P. 29.
31. Liu J., Rinzler A.G., Dai H.J., Hafner J.H., Bradley R.K., Boul P.J., Lu A., Iverson T., Shelimov K., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Shon Y.S., Lee T.R., Golbert D.T., Smalley R.E. // Science. — 1998. — Vol. 280. — P. 1253.
32. Ye Y., Ahn C.C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A.G., Colbert D., Smith K.A., Smalley R.E. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. — 1999. — Vol. 74, No. 16. — P. 2307–2309.
33. Bower C., Kleinhammes A., Wu Y., Zhou O. // Chem. Phys. Lett. — 1998. — Vol. 288. — P. 481.
34. Lombardi L. et al. // Electrochemical and Solid State Letters. — 2004. — Vol. 7, No. 5. — P. 115.
35. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Зверева А.А., АLEXИНА О.В. Исследование аккумуляирования водорода многостенными углеродными нанотрубками. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. — 2012. — Т. 17, № 4. — С. 1160.
36. Ткачев А.Г. Углеродный наноматериал «Таунит» — структура, производство и применение // Перспективные материалы. — 2007. — № 3. — С. 5–9.
37. Алексашина Е.В., Мищенко С.В., Соцкая Н.В., Ткачев А.Г., Вигдорович В.И., Долгих О.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2009. — Т. 11, № 2. — С. 101–105.

38. Chen Y., Shaw D.N., Bai X.D. GaN-filled carbon nanotubes: synthesis and photoluminescence // Applied Physics Letters. — 2001. — Vol. 78. — P. 2128.
39. Liu C., Fan Y.Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., Dresselhaus M.S. // Science. — 1999. — Vol. 286. — P. 1127–1129.
40. Шульга Ю.М., Тарасов Б.П., Криничная Е.П., Мурадян В.Е., Морозов Ю.Г., Шульга Н.Ю. В сб. трудов “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”. — Минск. — 2000. — № 41.
41. Tarasov B.P. // Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology. — 2000. — Vol. 1. — P. 168.
42. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J. // Nature. — 1997. — Vol. 386. — P. 377–379.
43. Lawrence J., Xu Gu. // Appl. Phys. Lett. — 2004. — Vol. 84. — P. 918.
44. Brown C.M., Yildirim T., Neumann D.A., Heben M.J., Gennett T., Dillon A.C., Alleman J.L., Fischer J.E. // Chem. Phys. Lett. — 2000. — Vol. 329. — P. 311.
45. Liu C., Yang Q.H., Tong Y et al. // Appl. Phys. Lett. — 2002. — Vol. 80. — P. 2389.
46. Dillon A.C. et al. // Fullerenes. — 1999. — Vol. 3. — P. 716.
47. Hirscher M., Becher M., Haluska M., Dettlaff-Weglikowska U., Quintel A., Duesberg G.S., Choi M.Y., Downes P., Hulman M., Roth S., Stepanek I., Bernier P. // Appl. Phys. A. — 2001. — Vol. 72. — P. 129.
48. Heben M.J., Dillon A.C., Genett T., Alleman J.L., Jones K.M., Parilla P.K. // Int. Symp. Metal-hydrogen Systems, (Noosa, Australiya, Oct. 1–6, 2000) : Abstracts. — 2000. — Vol. 2.
49. Dillon A.C., Heben M.J. // Appl. Phys. A. — 2001. — Vol. 72. — P. 133.
50. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. // Успехи химии. — 2001. — Т. 70, № 2. — С. 149–166.
51. Kuznetsova A., Mawhinney D.B., Naumenko V., Yates J.T., Liu J., Smalley R.E. // Chem. Phys. Lett. — 2000. — Vol. 321. — P. 292.
52. Zhu H.W., Chen A., Mao Z.Q., Xu C.L., Xiao X., Wei B.Q., Liang J., Wu D.H. // J. Mater. Sci. Lett. — 2000. — Vol. 19. — P. 1237–1239.
53. Haluska M. et al., in Electronic Properties of Molecular Nanostructures (AIP Conf. Proc., Vol. 591, Eds H. Kyzmany et.al.) (Melville, NY: AIP, 2001) p. 603.
54. Huang W. Z., Zhang X. B., Tu J. P. et al. // Mater. Chem. and Phys. — 2002. — Vol. 78. — P. 144–148.
55. Gao H., Wu X. B., Li J. T. et al. // Appl. Phys. Lett. — 2003. — Vol. 83. — P. 3389.
56. Lui W., Zhao Y. H., Li H. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2009. — Vol. 113, No. 5. — P.2028–2033.
57. Yildirim T., Ciraci S. // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 94. — P. 175501/1–175501/4.
58. Li X., Zhu H., Ci H. et al. // Carbon. — 2001. — Vol. 39. — P. 2077.
59. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф. Сорбция водорода углеродными наноструктурами // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. — 2002. — No. 3. — P. 31.
60. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. Обзоры актуальных проблем. — Ноябрь 2004. — Т. 174, № 11.

Поступила в редакцию 07.09.15

**Мартиненко Н.М., аспірант, Вавриш А.С., аспірант
Інститут газу НАН України, Київ**
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: ig-secr@i.com.ua

Методи активації вуглецевих нанотрубок для сорбції молекулярного водню (Огляд)

Представлено огляд сучасного стану досліджень сорбційних властивостей вуглецевих нанотрубок. Розглянуто особливості структур вуглецевих нанотрубок, що визначають сорбційні властивості, а також механізми сорбції газоподібних речовин такими структурами. Особливу увагу приділено проблемі використання вуглецевих нанотрубок для зберігання газоподібного водню. Коротко розглянуто стан робіт у світі по використанню водню як екологічно чистого джерела енергії для транспорту та енергетики в цілому. Наведено основні методи зберігання водню, а також вимоги до них. Мета даного огляду — узагальнити досягнуті результати з вивчення структури вуглецевих наноматеріалів, термодинаміки процесів, що протікають у них, та визначити перспективи розвитку даного напрямку, зокрема, сорбції водню вуглецевими нанотрубками. *Бібл. 60, табл. 1, рис. 1.*

Ключові слова: водень, вуглецеві наноматеріали, нанотрубки, сорбція, збереження водню, акумулювання.

Martynenko N.M., PhD Student, **Vavrish A.S.**, PhD Student
The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev
 39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: ig-secr@i.com.ua

Activation Methods of Carbon Nanotubes for the Sorption of Molecular Hydrogen (Review)

Current research on the sorption properties of carbon nanotubes (CNTs) is reviewed. The sorption-determining structural features of CNTs are analyzed, and their sorption mechanisms for gaseous substances are discussed. Special attention is given to CNT applications for storing of hydrogen gaseous substances. A brief consideration is given to the world state of the art of using hydrogen as an ecologically clean energy source for transport and power engineering on the whole. Basic methods of hydrogen storage presented together with the requirements imposed on the methods. The aim of the present review is to generalize the already achieved results of the structure and thermodynamic processes in carbon nanomaterials study to uniform understanding, and to define the future challenges for this area of studies, in particular concerning the hydrogen sorption by carbon nanotubes. *Bibl. 60, Fig. 1, Table 1.*

Key words: hydrogen, carbon nanomaterials, nanotubes, sorption, hydrogen storage, accumulation.

References

- Ponomarev-Stepnoy N.N., Stolyarevskiy A.Y. *Jenergija [Energy]*, 2004, 1, pp. 3–9. (Rus.)
- Водородная энергетика и топливные элементы — взгляд в будущее: Заключение. Отчет экспертной группы Евросоюза [Hydrogen Energy and Fuel Cells — a look into the future: Conclude. The report of the expert group of the European Union], 2003. — Access mode: <http://www.ioffe.rssi/ru/FuelCells/FC-final.pdf>. (Rus.)
- Mesiaz G.A., Prokhorov M.D. *Vestnik RAN [Herald of the RAS]*, 2004, 74 (7), pp. 570–594. (Rus.)
- Tarasov B.P., Lototskii M.V. *Rossiiskij himicheskij jurnal [Rus. chemical. journal]*, 2006, 50 (6), pp. 5–18. (Rus.)
- Middeli A., Dincer I. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32 (5), pp. 511–524.
- Dresselhaus M.S., Williams K.A., Eklund P.A.C. *MRS Bulletin*, 1999, 45.
- Tarasov B.P. *Sbornik trudov "Fullereny i fulleranopodobnye struktury v kondensirovannykh sredah"*, Minsk : Belarus. gos. universitet, 2000, p. 113. (Rus.)
- Kulik O.P., Chernyshev L.I. *Vodorodnaja jenergetika: hranenie i transportirovka vodoroda (obzor) [Hydrogen energy: storage and transportation of hydrogen (review)]*, pp. 54. (Rus.)
- Diachkov P.N. *Zhurn. neorg. himii [Journal. neorgan. chemistry]*, 2001, 46, pp. 101. (Rus.)
- Tomanek D. Eds., Ebody R.J. *Science and Application of Nanotubes*. (2000). *Kluwer Academic*, Plenum Publishers, NY.
- Ivanovsky A.L. *Uspehi himii [Progress of chemistry]*, (1999). 68, pp. 119. (Rus.)
- Rakov E.G. *Uspehi himii [Progress of chemistry]*, 2000, 69, pp. 41. (Rus.)
- Hu J., Odom T.W., Lieber C.M. *Acc. Chem. Res.* (1999). Vol. 32, pp. 435.
- Ajayan P.M. *Chem. Rev.* (1999). Vol. 99, pp. 1787.
- Rakov E.G. *Zhurn. neorg. himii [Journal. neorgan. chemistry]*, 1999, 44, pp. 1827. (Rus.)
- Eletskiy A.V. *Uspehi fizicheskikh nauk [Progress of physical sciences]*, 1997, 167, pp. 945. (Rus.)
- Eletskiy A.V. [Carbon nanotubes and their emission properties]. *Uspehi fizicheskikh nauk [Progress of physical sciences]*, 2002, 172 (4), pp. 401–438. (Rus.)
- Eletskiy A.V. [Endohedral structure]. *Uspehi fizicheskikh nauk [Progressive of Physical Sciences]*, 2000, 170 (2), pp. 113–142. (Rus.)
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, 1996, San Diego: Academic Press.
- Saito R, Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. . *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London: World Scientific Publ, 1998.
- Ebbesen T.W. (1997). *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, Boca Raton, FL: CRC Press.
- Nijkamp M. G., Raaymakers J. E. M. J., Dillen A. J., Jong K. P., *Appl. Phys. A.*, 2001, 72, pp. 619–623.
- Poirier E., Chahine R., Behard P. et al. *Appl. Phys. A.*, 2004, 78, pp. 961–967.
- Heine T., Zhechkov L., Seifert G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2004). 6, pp. 980–984.
- Zuettel A. *Naturwissenschaften*. 2004, 91 (4), pp. 157–172.
- Westerwaal R.J., Haije W.G. Evaluation solid-state hydrogen storage systems. Current status, Rep. ECN-E-08-043, (Apr., 2008), pp. 75.
- Nechaev Y.S., Alekseeva O.K. [Methodological, applied and thermodynamic aspects of hydrogen sorption by graphite and related carbon nanostruc-

- tures]. *Uspehi himii [Progress of Chemistry]*, 2004, 73 (12), pp. 1308–1337. (Rus.)
28. Hou P.X., Xu S.T., Ying Z. et al. *Carbon*, 2003, 41, pp. 2471–2476.
 29. Shiraishi M., Takenobu T., Ata M. *Chemical Physics Letters*, 2003, 367, pp. 633.
 30. Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E. *Appl. Phys. A: Solids Surf.*, 1998, 67, pp. 29.
 31. Liu J., Rinzler A.G., Dai H.J., Hafner J.H., Bradley R.K., Boul P.J., Lu A., Iverson T., Shelimov K., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Shon Y.S., Lee T.R., Golbert D.T., Smalley R.E., *Science*, 1998, 280, pp. 1253.
 32. Ye Y., Ahn C.C., Witham V., Fultz B., Smalley R.E. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 1999, 74 (16), pp. 2307–2309.
 33. Bower C., Kleinhammes A., Wu Y., Zhou O. *Chemical Physics Letters*, 1998, 288, pp. 481.
 34. Lombardi L. et al. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, 7 (5), pp. 115.
 35. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Zverev A.A., Alehina O.V. [Study of hydrogen storage multiwalled carbon nanotubes]. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennyye i tehnicheckie nauki [Journal Herald of the University of Tambov. Series: Natural and Technical Sciences.]*, 2012, 17 (4), pp. 1160. (Rus.)
 36. Tkachev A.G. [The carbon nanomaterial “Taunit” - the structure, production and use], *Perspektivnyye materialy [Perspective materials]*, 2007, 3, pp. 5–9. (Rus.)
 37. Aleksashina E.V., Mishchenko S.V., Sotskaya N.V., Tkachev A.G., Vigdorovich V.I., Dolgikh O.V. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granicy [Condensed substance and interphase boundaries]*, (2009).11 (2), pp. 101–105. (Rus.)
 38. Chen Y., Shaw D.T., Bai X.D. (2001). [GaN-filled carbon nanotubes: synthesis and photoluminescence]. *Applied Physics Letters*, 78, pp. 2128.
 39. Liu C., Fan Y.Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., Dresselhaus M.S. *Science*, 1999, .286, pp. 1127–1129.
 40. Shulga Y.M., Tarasov B.P., Krinichnaya E.P., Muradyan V.E., Morozov Y.G., Shulga N.Y. *V sb. trudov "Fullereny i fullerenopodobnyye struktury v kondensirovannykh sredakh"*, Minsk, 2000, 41. (Rus.)
 41. Tarasov B.P. *Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology*, 2000, 1, pp. 168.
 42. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S. and Heben M.J. [Storage of hydrogen in single-walled carbon nanitubes], *Nature*, 1997, 386, pp. 377–379.
 43. Lawrence J., Xu Gu. *Applied Physics Letters*, 2004, 84, pp. 918.
 44. Brown C.M., Yildirim T., Neumann D.A., Heben M.J., Gennett T., Dillon A.C., Alleman J.L., Fischer J.E. *Chemical Physics Letters*, 2000, 329, pp. 311.
 45. Liu C., Yang Q.H., Tong Y et al. *Applied Physics Letters*, 2002, 80, pp. 2389.
 46. Dillon A.C. et al. *Fullerenes*, 1999, 3, pp. 716.
 47. Hirscher M., Becher M., Haluska M., Dettlaff-Weglikowska U., Quintel A., Duesberg G.S., Choi M.Y., Downes P., Hulman M., Roth S., Stepanek I., Bernier P. *Appl. Phys. A.*, 2001, 72, pp. 129.
 48. Heben M.J., Dillon A.C., Genett T., Alleman J.L., Jones K.M., Parilla P.K. *Int. Symp. Metal-hydrogen Systems*, (Oct.1-6, 2000, Noosa, Australiya), Abstracts. 2000, 2.
 49. Dillon A.C., Heben M.J. *Appl. Phys. A.*, 2001, 72, pp. 133.
 50. Tarasov B.P., Goldshleger N.F., Moravsky A.P. *Uspehi himii [Progress of Chemistry]*, 2001, 70 (2), pp. 149–166. (Rus.)
 51. Kuznetsova A., Mawhinney D.B., Naumenko V., Yates J.T., Liu J., Smalley R.E. *Chemical Physics Letters*, (2000).321, pp. 292.
 52. Zhu H.W., Chen A., Mao Z.Q., Xu C.L., Xiao X., Wei B.Q., Liang J., Wu D.H. *J. Mater. Sci. Lett.* 2000, 19, pp. 1237–1239.
 53. Haluska M. et al., in *Electronic Properties of Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., 2001, 591, Eds H. Kyzmany et.al.) (Melville, NY: AIP, 2001, pp. 603.
 54. Huang W. Z., Zhang X. B., Tu J. P. et al. *Mater. Chem. and Phys.*, 2002, 78, pp. 144–148.
 55. Gao H., Wu X. B., Li J. T. et al. *Applied Physics Letters*, 2003, 83, pp. 33–89.
 56. Lui W., Zhao Y. H., Li H. et al. *J. Phys. Chem. C.* 2009, 113 (5), pp.2028–2033.
 57. Yildirim T., Ciraci S. *Physical Review Letters*, 2005, 94, P. 175501/1–175501/4.
 58. Li X., Zhu H., Ci H. et al. *Carbon*, 2001, 39, pp. 2077.
 59. Tarasov B.P., Goldshleger N.F. [Hydrogen sorption by carbon nanostructures] *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2002, 3, pp. 31. (Rus.)
 60. Eletskiy A.V. [Sorption properties of carbon nanostructures]. *Uspehi fizicheskikh nauk. Obzory aktual'nykh problem [Progressive of Physical Sciences. Reviews of topical problems]*, (November, 2004, 174, (11). (Rus.)

Received September 7, 2015