

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
им. Б.И. Веркина**

На правах рукописи

БАСНУКАЕВА Разет Магомедовна

УДК 539.219.3; 539.2/.6:539./04

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ
ГАЗОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ**

01.04.09 – физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Долбин Александр Витольдович,
доктор физ.-мат. наук

Харьков 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
РАЗДЕЛ 1. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Фуллерит C ₆₀ . Структура и сорбционные свойства	12
1.2. Углеродные нанотрубки	18
1.3. Графен и оксид графена	26
1.4. Углеродные наносорбенты.....	30
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	36
2.1. Методика исследования физической и химической сорбции газов углеродными наноструктурами	36
2.2. Низкотемпературный десорбционный газоанализатор. Исследование кинетики сорбции.	38
2.3. Методика высокотемпературной десорбции химически сорбированных примесей.	42
РАЗДЕЛ 3. ВЛИЯНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ ФУЛЛЕРИТА C ₆₀ НА ДИФФУЗИЮ ПРИМЕСИ АРГОНА	45
3.1. Низкотемпературная кинетика сорбции-десорбции аргона C ₆₀	45
3.2. Оценка коэффициентов диффузии и энергий активации аргона в C ₆₀	48
Выводы	55
РАЗДЕЛ 4. КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ ³ He, ⁴ He, H ₂ , D ₂ , Ne И N ₂ ЖГУТАМИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ	58
4.1. Кинетика низкотемпературной сорбции атомарных и молекулярных примесей жгутами одностенных углеродных нанотрубок	58

4.2. Влияние нагрева и облучения на сорбционные характеристики одностенных углеродных нанотрубок	65
4.3. Оценка коэффициентов диффузии и энергий активации примесей в углеродных нанотрубках	67
Выводы	72
РАЗДЕЛ 5. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СОРБЦИЯ ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 И Kr ОКСИДОМ ГРАФЕНА.	74
5.1. Исследованные образцы оксида графена.	74
5.2. Результаты исследований сорбционных свойств GO, RGO-Hz и RGO-G1	79
5.3. Влияние температуры восстановления оксида графена на низкотемпературную сорбцию водорода.....	90
Выводы	92
РАЗДЕЛ 6. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ γ -КВАНТАМИ НА СОРБЦИЮ ВОДОРОДА НАНОПОРИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ	
6.1. Низкотемпературная сорбция водорода исходным образцом нанопористого сорбента СКН.....	98
6.2. Влияние радиационного облучения СКН на низкотемпературную сорбцию водорода.....	102
6.3. Высокотемпературная десорбция водорода из облученного γ -квантами СКН.....	107
Выводы	110
ВЫВОДЫ.....	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. За последние два десятилетия нанотехнологии составили новое стратегическое направление научно-технического прогресса. Произошли существенные изменения во взглядах на материаловедение, связанные с открытием наноструктурных форм веществ, в частности, новых аллотропных модификаций углерода: фуллерена, углеродных нанотрубок, графена. Такие новые углеродные материалы являются сейчас одними из наиболее интенсивно исследуемых физических объектов. Это объясняется широким спектром их возможного промышленного применения, что обусловлено уникальной совокупностью полезных свойств этих материалов: высокой механической прочностью, электропроводностью, химической стойкостью, стойкостью к истиранию, сорбционной емкостью.

Однако, при практическом применении наносистем необходимо учитывать, что углеродные наноструктуры достаточно легко сорбируют атомы и молекулы. Введение примесных частиц существенно влияет на физические свойства углеродных наноструктур и изделий на их основе. Кинетика физической сорбции и уровень насыщения углеродных наноструктур гелием, водородом, неоном, азотом, аргоном, ксеноном и другими газами в зависимости от температуры и давления относительно хорошо изучены в температурном интервале от комнатной температуры и выше. При низких температурах, где свойства наносистем в значительной степени обусловлены квантовыми и размерными эффектами, кинетика насыщения углеродных наноструктур различными газами и воздействие радиационного облучения и дефектов на кинетику сорбции ранее практически не исследовались.

С другой стороны в настоящее время актуальной остается проблема повышения эффективности углеродных сорбентов, а также создание

селективных сорбентов для дальнейшего использования в медицине, разделении газовых смесей и водных растворов. Регулирование адсорбционной активности сорбента до сих пор проводилось преимущественно путем изменения пористости его поверхности, то есть с помощью геометрической модификации углеродистой структуры. Однако этот путь приводит к уменьшению механической прочности сорбента, что нежелательно при его применении в биологических средах и внутри организма. Альтернативный путь регулирования адсорбционных свойств сорбентов заключается в изменении химического состава поверхности сорбентов, создании на поверхности сорбента химически связанных функциональных групп, которые способны к сорбции различных веществ. Предыдущие экспериментальные исследования подтвердили, что такая обработка существенно изменяет физико-химические свойства наноматериалов и способствует улучшению их сорбционных характеристик более чем на порядок. Такой подход к управлению свойствами сорбентов путем облучения в определенных газовых средах до сих пор систематически не рассматривался. В данной работе предложено целенаправленную модификацию поверхности и структуры наноматериалов путем радиационной обработки в определенной газовой среде. Таким образом, **актуальность** темы диссертации определяется важностью вышеупомянутых нерешенных проблем, связанных с низкотемпературными сорбционными свойствами и кинетикой сорбции газов углеродными наноструктурами, исследованию которых посвящена данная работа.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Исследования, которые составили диссертационную работу, выполнены в отделе тепловых свойств молекулярных кристаллов Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины в рамках тематического плана института в соответствии с ведомственными темами: «Молекулярные твердые тела и наноструктуры при низких

температурах» (номер государственной регистрации 0107U0094, срок выполнения 2007-2011 гг.), «Элементарные возбуждения и фазовые состояния простых молекулярных твердых тел и наноструктур» (номер государственной регистрации 0112U002639, срок выполнения 2012-2016 гг.), а также были поддержаны в рамках научных проектов: «Квантовые явления в наносистемах и наноматериалах при низких температурах» в рамках научной программы НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (номер государственной регистрации 0110U00685, срок выполнения 2010-2014 гг.) и «Квантовые и размерные эффекты в сорбционных свойствах и электропроводности оксида графена» (номер государственной регистрации 0113U005495, срок выполнения 2013-2014 гг.).

Цель и задача исследования. Целью исследования является экспериментальное установление влияния квантовых эффектов и дефектов структуры на сорбционные свойства и кинетика насыщения углеродных наноструктур атомарными и молекулярными примесями.

Для достижения цели ставились и решались следующие *задачи*:

- экспериментально исследовать низкотемпературные сорбционные свойства углеродных наноструктур, таких как фуллерит C_{60} , жгуты одностенных углеродных нанотрубок, оксид графена, нанопористые угли;
- исследовать влияние стеклования фуллерита C_{60} на диффузию атомарных и молекулярных примесей;
- исследовать кинетику низкотемпературной сорбции легких и тяжелых примесей углеродными наноструктурами;
- экспериментально установить влияние процесса гамма-излучения на сорбционные свойства углеродных наноструктур при низких температурах.

Объектом исследования является кинетика низкотемпературной сорбции и десорбции атомарных и молекулярных примесей углеродными наноструктурами.

Предметом исследования являются квантовые эффекты в кинетике низкотемпературной сорбции, которые обусловлены как структурой и геометрией углеродных наноструктур, так и дефектами, возникающими при воздействии радиационного облучения на данные системы.

Методы исследования. Основным экспериментальным методом исследований является термопрограммированная десорбция, поскольку этот метод очень чувствителен к проявлению квантовых эффектов в низкотемпературной кинетике сорбции и десорбции наносистемами малых количеств газов. Он использовался как высокоэффективный инструмент определения малых концентраций примесных частиц в углеродных наноструктурах в широком температурном интервале. Анализ экспериментальных данных по кинетике сорбции и десорбции примесей углеродными наноструктурами проводился по оригинальной компьютерной методике.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые обнаружено, что эффект стеклования фуллерита C_{60} приводит к десятикратному уменьшению энергии активации при диффузии тяжелой примеси аргона в фуллерита. Установлено, что уменьшение энергии активации объясняется возникновением в результате стеклования направлений, в которых существенно снижены потенциальные барьеры, разделяющие межузловые полости решетки фуллерита.
2. Впервые установлено, что температурные зависимости характерных времен сорбции и десорбции образцами жгутов одностенных углеродных нанотрубок легких примесей, а именно: ^3He , ^4He , H_2 , D_2 и Ne , имеют максимум. Обнаружено, что его появление обусловлено наличием двух

механизмов диффузии примесей, которые отвечают за уменьшение характерных времен сорбции: термоактивационного, который доминирует при температурах выше температуры максимума, и туннельного, который преобладает при низких температурах. Показано, что значения температуры максимума уменьшаются с ростом молекулярного веса примесей и с ростом энергии их взаимодействия с нанотрубками.

3. Обнаружено значительное влияние кислородсодержащих групп на сорбционные свойства оксида графена. Установлено, что их удаление при восстановлении гидразином оксида графена повышает шесть раз его сорбционную емкость. Этот эффект усиливается при проникновении примесей в межслоевое пространство оксида графена сквозь дефекты поверхности, возникающие при удалении кислородсодержащих групп.
4. Обнаружено, что сорбция газов углеродными нанотрубками существенно ускоряется после облучения гамма-квантами в среде водорода, что обусловлено появлением в нанотрубках, в результате облучения, дефектов структуры, через которые молекулы или атомы примесей проникают внутрь жгутов и нанотрубок.

Практическая значимость полученных результатов.

Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, имеют фундаментальное значение, поскольку углубляют знания про низкотемпературные особенности кинетики примесных частиц в новых углеродных наноструктурах, таких как фуллерит, углеродные нанотрубки и оксид графена. С прикладной точки зрения, полученные результаты важны, поскольку информация о низкотемпературной сорбции газов наноматериалами может быть использована при разработке устройств газового хранения, функционирующих при низких температурах, в том числе, в условиях космоса. Кроме этого, информация о влиянии дефектов на сорбционные свойства наноструктур может быть использована для создания

высокоселективных молекулярных фильтров для разделения газовых, в частности изотопных, смесей.

Личный вклад соискателя. Все результаты исследований, выполненных в соавторстве, полученные и обобщенные в диссертационной работе при непосредственном участии автора. Диссертант принимала активное участие на всех этапах научного исследования, а именно: в постановке задач, подготовке экспериментального оборудования и проведении эксперимента, интерпретации полученных результатов, формулировании выводов и написании статей и обнародовании их на семинарах и конференциях. Соискателем лично были получены все экспериментальные зависимости коэффициентов диффузии от температуры исследованных углеродных наноструктур. Диссертантом самостоятельно выполнено обработку и анализ основных экспериментальных данных и проведен сравнительный анализ температурных зависимостей коэффициентов диффузии исследованных веществ. Автором лично выполнена оценка энергии активации примесей в жгутах углеродных нанотрубок.

Таким образом, личный вклад диссертанта является определяющим.

Апробация результатов диссертации.

Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, обсуждались на таких отечественных и международных научных конференциях и симпозиумах:

- International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics (HEUREKA-2013, Lviv, Ukraine, May 15–17, 2013);
- IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2013, Kharkiv, Ukraine, June 3–7, 2013);
- 36th International Spring Seminar on Electronics Technology (Alba Iulia, Romania, June 4 – 6, 2013);

- International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2013, Bukovel, Ukraine, August 25 – September 1, 2013);
- International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (, Crimea, Alushta Ukraine, September 21–26, 2013);
- Physics Boat Workshops “Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments” (AS-SIMEX 2013, Helsinki, Finland – Stockholm, Sweden, June 4–6, 2013);
- IV Міжнародна наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (“НАНСИС – 2013”, Київ, Україна, 19 – 21 листопада, 2013);
- XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 3–6 грудня, 2013);
- Студентська наукова конференція “Фізика та науково-технічний прогрес” (Харків, Україна, 22 квітня, 2014);
- International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics (HEUREKA – 2014, Lviv, Ukraine, May 15–17, 2014);
- IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2014, Kharkiv, Ukraine, June 2–5, 2014);
- X Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (Almaty, Republic of Kazakhstan, August 31–September 7, 2014);
- V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2015, Kharkiv, Ukraine, June 1–5, 2015);
- International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF – 2015, Dnipropetrovsk, Ukraine, September 10 – October 2, 2015);
- V Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv, Ukraine, September 21–25, 2015).

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 20 научных работах: 5 статей в ведущих специализированных научных журналах [1-5] и 15 тезисов докладов в сборниках трудов международных и отечественных научных конференций [6-20].

РАЗДЕЛ 1

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.1. Фуллерит C_{60} . Структура и сорбционные свойства

Термином фуллерит принято называть молекулярный кристалл, в узлах решетки которого находятся молекулы фуллерена. Фуллерит – аллотропная модификация углерода (наряду с алмазом, графитом и т.п), открытие которого в 1985г. [21] значительно расширило представления о структурных свойствах углерода. Открытие фуллеренов отмечено Нобелевской премией по химии за 1996 г. [22, 23, 24]. Самой распространенной молекулой фуллерена является 60-атомная почти сферическая молекула C_{60} , которая характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью. Структура молекулы C_{60} представлена на рис.1.1.

В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. По своей структуре кластер C_{60} представляет собой усеченный икосаэдр, атомы углерода в котором располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников. Причем каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Таким образом, каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально не отличим от других атомов углерода.

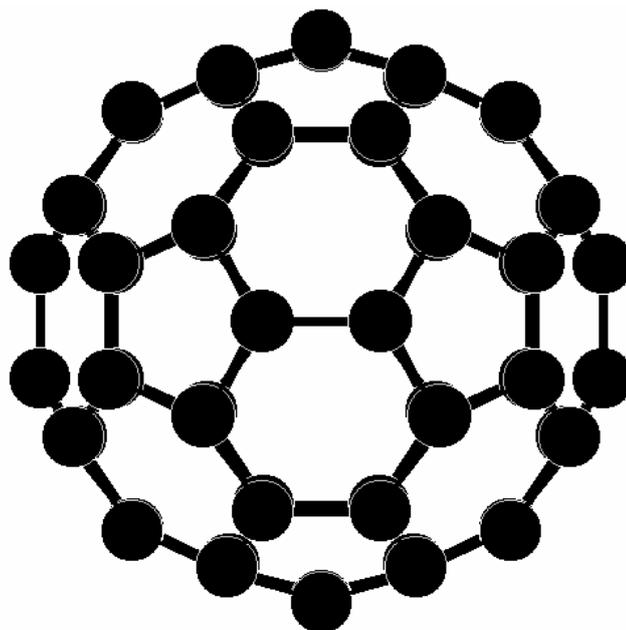


Рис. 1.1 Структура молекулы C_{60} .

При комнатной температуре молекулы C_{60} образуют молекулярный кристалл, имеющий гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку [25]. При понижении температуры до $T_c \approx 260$ К происходит структурно-ориентационный фазовый переход, сопровождающийся понижением симметрии ГЦК решетки фуллерита от $Fm\bar{3}m$ до $Pa\bar{3}$ [26]. При дальнейшем понижении температуры до $T_g \approx 90$ К вращение молекул вокруг осей $\langle 111 \rangle$ практически полностью замораживается, не достигнув полного ориентационного упорядочения. Таким образом, происходит формирование ориентационного стекла, в котором дальний порядок относительно ориентаций молекул C_{60} отсутствует.

В низкотемпературной фазе в кристаллической решетке фуллерита на каждую молекулу C_{60} приходится две тетраэдрических и одна октаэдрическая междуузельные полости со средними линейными размерами примерно $2,2 \text{ \AA}$ и $4,2 \text{ \AA}$, соответственно [27] (рис.1.2). Такой размер полостей достаточен для размещения в них молекул множества газов. Особенностью фуллерита является присутствие сравнительно больших

межмолекулярных полостей, в которые могут быть внедрены атомы и небольшие молекулы. В результате заполнения этих пустот атомами щелочных металлов, получают фулериды, проявляющие сверхпроводящие свойства при температурах до 20-40 К [28].



Рис.1.2 Элементарная ячейка кристалла фуллерита C_{60} .

Известно, что фуллерит достаточно легко физически адсорбирует примесные атомы и молекулы. Заполнение полостей фуллерита примесями существенно влияет на его свойства, особенно в состоянии ориентационного стекла [28, 29]. Известно, что более мелкие тетраэдрические полости доступны для сорбции атомов гелия [30, 31], тогда как октаэдрические полости доступны для размещения более крупных атомов и молекул.

Кинетика физической сорбции и уровень насыщения в зависимости от температуры и давления для множества газов детально изучены в работах [32–35]. Согласно данным работы [36], в которой использовался метод

рентгеновской порошковой дифрактометрии в обычных условиях насыщения при комнатной температуре и давлении газа 1 атм, а также при повышенных температуре (373 К) и давлении (10 атм)., происходит полное заполнение октаэдрических пустот поликристаллического фуллерита молекулами кислорода, а температура ориентационного фазового перехода T_c понижается более чем на 20 К.

Необходимо также упомянуть работу [37], в которой было установлено, что интеркаляция C_{60} гелием при нормальных условиях (комнатная температура, давление 1 атм.) осуществляется как двухстадийный процесс. Наиболее короткий – первый этап, в ходе которого атомы проникают в октаэдрические пустоты фуллерита, характеризуется временами 200-300 часов. Во втором же этапе характерные времена гораздо больше (более 3000 часов). Было сделано предположение, что на этом этапе заполняются тетраэдрические полости фуллерита.

Что же касается кинетики сорбции еще одной легкой примеси – водорода – фуллеритом при комнатной температуре, то она была исследована ранее в работах [38, 39] методом рентгеновской дифракции. В этих работах было изучено влияние процесса интеркаляции молекулярного водорода на параметр кристаллической решетки монокристаллического и поликристаллического фуллерита и показано, что водород заполняет только октаэдрическую подсистему полостей кристалла фуллерита. В работе [40] исследовалась кинетика сорбции Ne при комнатной температуре. В соответствии с выводами этой работы, в процессе сорбции неон также заполняет только октаэдрические полости кристаллической решетки фуллерита.

Необходимо также упомянуть работу А.И. Прохвятилова с соавторами, в которой методом рентгеновской дифрактометрии исследованы процессы насыщения фуллерита C_{60} азотом при давлении газа $P = 30$ атм и последующей десорбции в динамическом вакууме 10–3 мм рт.

ст. в широком интервале температур и определены характерные времена и предельные величины заполнения молекулами азота октаэдрических пустот ГЦК решетки матрицы и обнаружено двойное заполнение октаэдрических полостей молекулами водорода при повышенном давлении. Полученные данные находятся в удовлетворительном согласии с результатами работы [41] в которой обнаружено двойное заполнение октаэдрических полостей молекулами водорода при повышенном давлении.

Кинетика насыщения углеродных наноструктур (фуллерита C_{60}) тяжелыми газовыми примесями (Ar) ранее была исследована только при температуре выше комнатной [42]. В этой работе проведенное при нормальных условиях интеркалирование C_{60} аргоном привело к тому, что было обнаружено влияние примеси аргона на полуширину, интенсивность отражений, параметры решетки матрицы, температуру фазового перехода, скачок объема на переходе и коэффициенты теплового расширения фуллерита C_{60} (рис.1.3).

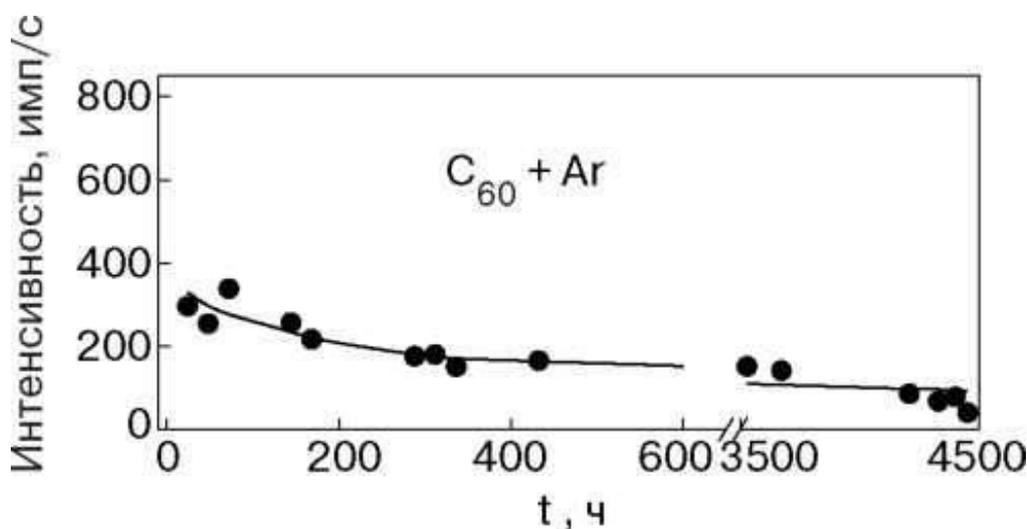


Рис. 1.3 Влияние времени интеркаляции фуллерита C_{60} аргоном при давлении 1 атм и $T = 295$ К на интенсивность рентгеновского отражения от плоскости (111) матрицы.

Ранее [43] была предсказана возможность туннельного перемещения частиц в кристалле, что впоследствии подтвердилось и было детально изучено экспериментально и теоретически в твердых растворах ^3He в ^4He [44, 45]. Наличие в фуллерите разделенных не слишком высокими потенциальными барьерами междоузельных полостей периодической структуры, размер которых является достаточным для размещения примесных молекул, обуславливает возможность диффузионных процессов, которые при низких температурах могут иметь туннельный характер. В частности, в работах [46, 47] были измерены характеристические времена заполнения октаэдрических и тетраэдрических междоузлий фуллерита C_{60} примесями ^4He и ^3He . Используя полученные результаты, были определены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей ^3He и ^4He в фуллерите (рис.1.4).

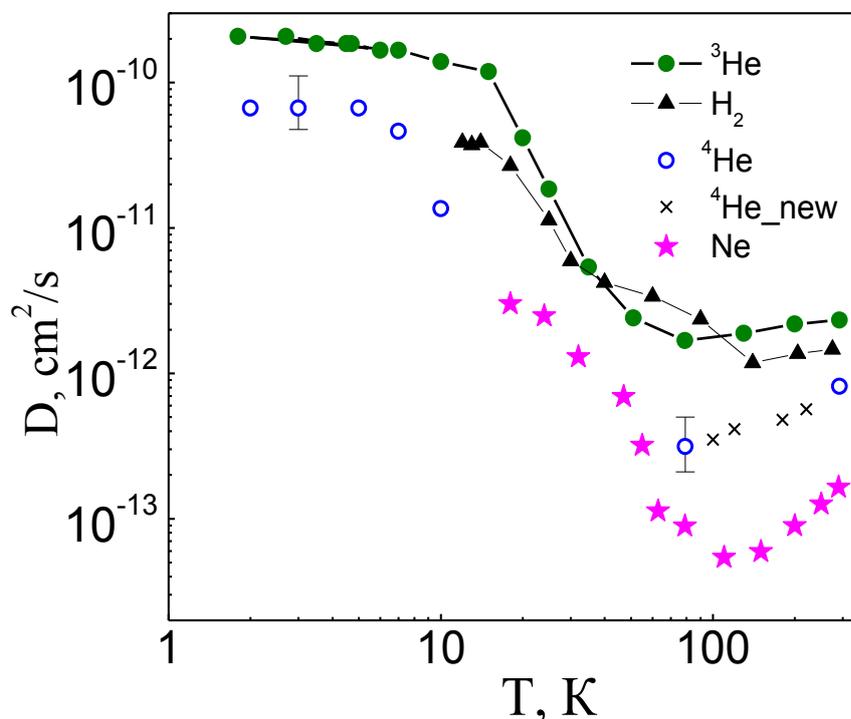


Рис.1.4 Температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей ^3He и ^4He , а также H_2 и N_2 в фуллерите [46–47].

В этих работах было установлено, что при понижении температуры до ≈ 90 К происходит уменьшение коэффициентов диффузии, что соответствует доминированию термоактивационного процесса диффузии изотопов гелия в фуллерите. Дальнейшее понижение температуры до ≈ 10 К привело к увеличению коэффициентов диффузии более, чем на порядок. При этом в области температур ниже 8 К коэффициенты диффузии ^3He и ^4He не зависели от температуры, что позволило сделать предположение о туннельном характере диффузии гелия [46,47]. Можно было предположить, что квантовые явления могут также проявляться в диффузии в фуллерите других легких газов. Туннельный характер диффузии примесей водорода и неона в междоузельных полостях кристаллической решетки фуллерита был обнаружен в работе [48].

Что же касается более тяжелых примесей, то подобные исследования при низких температурах ранее проведены не были, в связи с этим целесообразно исследовать диффузию в фуллерите более тяжелой примеси, для которой влияние квантовых явлений на кинетику насыщения фуллерита невелико, что и стало одной из задач настоящего исследования.

1.2. Углеродные нанотрубки

Наряду со сфероидальными структурами, графитовый слой может образовывать также и протяженные структуры в виде свернутых в однослойную или многослойную трубку графитовых слоев (рис.1.5). Одной из разновидностей таких поверхностных углеродных наноструктур являются углеродные нанотрубки (УНТ), открытые Иджимой в 1991 г. [49].

Расстояние между графитовыми слоями в них практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите. Нанотрубки обычно заканчиваются полусферической головкой, структура которой включает в себя наряду с



Рис.1.5 *Одностенная углеродная нанотрубка.*

шестиугольниками также правильные пятиугольники и напоминает половину молекулы фуллерена. Длина нанотрубок достигает десятков микрон (и даже миллиметров [50]), и на несколько порядков превышает их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров. Интересно отметить, что углеродные нанотрубки сочетают в себе свойства молекул и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества. Эта особенность представляет значительный научный интерес, и этим объясняется такое разнообразие необычных свойств нанотрубок.

Одним из размерных параметров нанотрубок является так называемая «хиральность», которая определяется углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (n, m) , которые однозначно определяют её диаметр. Диаметр нанотрубки может быть рассчитан по следующей формуле:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2} - mn \frac{d_0 \sqrt{3}}{\pi}, \quad (1.1)$$

где d_0 — расстояние между ближайшими атомами углерода в графитовой плоскости, $d_0 = 0,142$ нм.

Одной из важнейших причин, обусловивших такой повышенный интерес к углеродным нанотрубкам, является их необычная геометрия. Наиболее простой является одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ), представляющая собой моноатомный углеродный слой, состоящий из шестиугольных связанных углеродных ячеек (т.е. графен), свернутый в цилиндр с радиусом искривления порядка нескольких нанометров. Одностенные нанотрубки являются поверхностными структурами, т.е. вся их масса обусловлена поверхностными атомами, а это определяет большую удельную поверхность нанотрубок. Взаимодействие между трубками имеет ван-дер-ваальсовскую природу, в результате чего нанотрубки могут объединяться в жгуты [51]. Обычно изучаемые и производимые материалы, основанные на ОУНТ, содержат жгуты нанотрубок с диаметром трубок 1-30 нм, состоящие из 30-100 нанотрубок, организованных внутри жгута в двумерную треугольную решетку с параметром решетки ~ 17 нм. Кроме этого, внутри нанотрубок имеются полости, которые в ряде случаев доступны для сорбции. В зависимости от внутреннего диаметра нанотрубки, в полости может сорбироваться даже большее количество примеси, чем на поверхности. Без специальной обработки нанотрубки закрыты на концах и, вследствие этого, во внутренние полости трубок газовые примеси не проникают [52]. Для закрытых на концах (англ. «closed-ended») жгутов ОУНТ были идентифицированы три различных типа сорбционных участков: межтрубочные каналы (англ. «interstitial channels» — IC), то есть, место внутри жгутов между отдельными трубками; канавки на поверхности жгутов (англ. «grooves» — G), то есть, область, которая образуется двумя смежными трубками на внешней поверхности жгута, и поверхности

отдельных трубок, которые составляют внешнюю поверхность жгута (англ. «bundle surface site» — S [53]). На рис. 1.6 схематически изображен жгут нанотрубок и показаны места возможной сорбции газовой примеси.

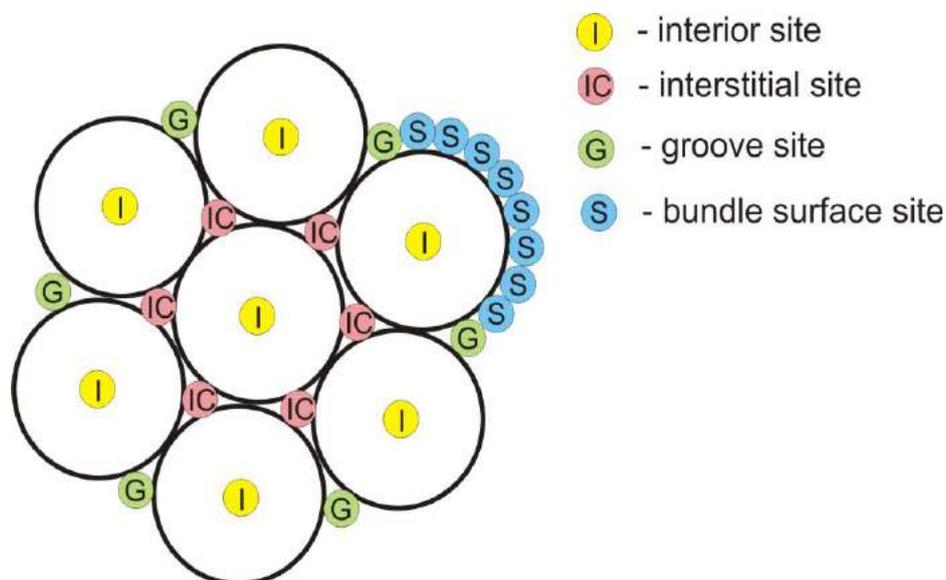


Рис. 1.6 Места возможной сорбции молекул открытых, одинакового диаметра углеродных нанотрубок [52].

Для открывания концов нанотрубок используются различные методы. Практически все они связаны с окислительной обработкой (смесью кислоты и окислителя, озоном и т.п. [55], после чего их внутренняя поверхность будет являться еще одним участком возможной сорбции примеси (например, interior site (I)) [56].

Известно, что различные места сорбции характеризуются различными энергиями связи для одной и той же примеси, примесь будет преимущественно сорбироваться в места с большей энергией связи, и лишь после их полного заполнения начнется заполнение мест с меньшей энергией связи. Так, например, ранее было установлено, что при сорбции гелия в жгутах нанотрубок вначале образуются одномерные цепочки атомов гелия в канавках на внешней поверхности жгутов (G), и лишь после их

заполнения происходит формирование двумерной фазы на поверхности жгута [57]. Аналогичная ситуация имеет место и для других примесей.

Как показали многие теоретические работы, при низких температурах в жгутах нанотрубок, насыщенных легкими примесями (водородом и гелием), могут проявляться эффекты, связанные с квантовым поведением этих систем [58]. Согласно выводам работы [59] был теоретически предсказан туннельный характер поведения атомов гелия в каналах IC жгутов нанотрубок.

В работах [60, 61] экспериментально показано, что квантовые явления, возникающие в жгутах одностенных углеродных нанотрубок, допированных ^4He и ^3He , приводят к отрицательному радиальному тепловому расширению жгутов нанотрубок при низких температурах (рис.1.7). Однако влияние квантовых эффектов на кинетику сорбции примесей жгутами нанотрубок ранее экспериментально исследовано не было, и это послужило дополнительным стимулом для проведения исследований, положенных в основу настоящей диссертации.

Особенности геометрии жгутов углеродных нанотрубок, полученных различными методами выращивания, накладывают ограничения на сорбционные свойства материалов на их основе. В частности, внутренние полости углеродных нанотрубок, имеющие в ряде случаев наибольший потенциал взаимодействия с молекулами примеси, недостижимы для сорбции, так как торцы нанотрубок обычно закрыты. Открытие торцов углеродных нанотрубок с помощью физических и химических методов, в подавляющем числе случаев, приводит к разрушению как самих нанотрубок, так и их жгутов, что, в конечном счете, уменьшает их сорбционную способность. Кроме того, недостижимыми для молекул многих веществ (кроме гелия) являются каналы между нанотрубками в жгуте, поскольку диаметр этих каналов очень мал.

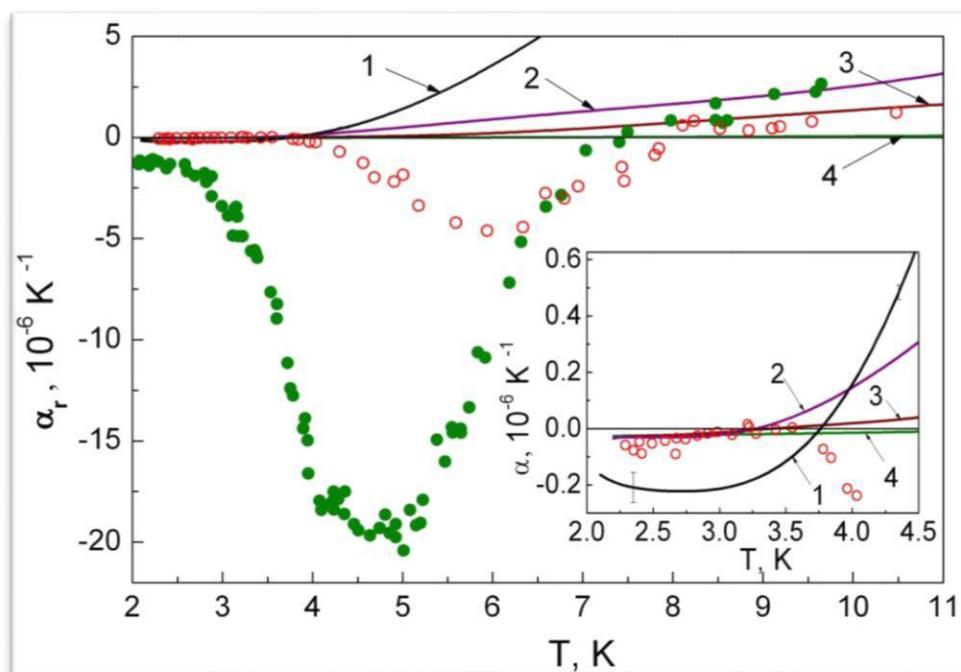


Рис. 1.7 Коэффициент радиального теплового расширения связок нанотрубок, насыщенных газами: ● - ^3He - SWNT, мольная концентрация ^3He 9.4%; ○ - ^3He - SWNT после частичного удаления примеси гелий-3 при температуре 11 K [60].

С помощью радиационного облучения жгутов углеродных нанотрубок, за счет точно подобранной дозы и среды облучения, можно, с одной стороны, можно создать заданное количество дефектов поверхности нанотрубок и открыть для сорбции внутренние полости трубок. С другой стороны, радиационное облучение приводит к возникновению дефектов sp^3 -гибридизации нанотрубок, что, в свою очередь, вызывает рост расстояния между трубками в жгуте и делает доступными для сорбции примеси каналы между трубками в жгуте. С этой точки зрения, целесообразно проведение исследований влияния радиационного облучения на сорбционные свойства жгутов углеродных нанотрубок. Облучение одностенных УНТ приводит к модификации поверхности и вызывает резкое изменение размеров, следствием чего является уменьшение диаметра УНТ, например, с 1.4 до 0.4 нм.

Предыдущие экспериментальные исследования [62] подтвердили, что облучение в среде водорода существенно меняет физико - химические свойства жгутов углеродных нанотрубок и вызывает улучшение их сорбционных характеристик более, чем на порядок. При этом в температурном интервале 20—900°С проявляется химическая сорбция водорода, обусловленная сильными С-Н связями, которые могут образоваться не только во время облучения образца, но и при последующем контакте облученного образца с молекулярным водородом при комнатной температуре.

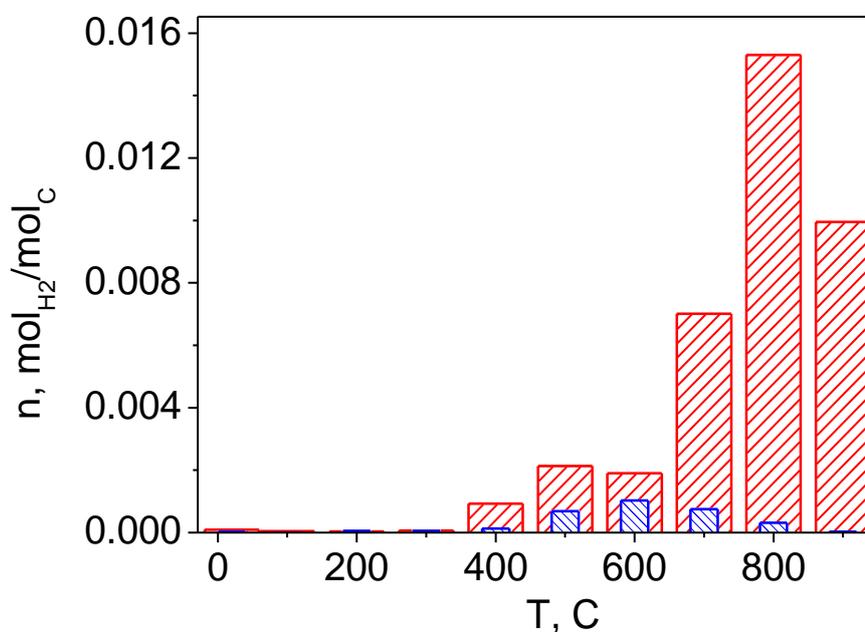


Рис. 1.8 *Диаграмма высокотемпературной десорбции водорода из облученных γ -квантами жгутов углеродных нанотрубок (заштрихованные столбцы – облученный образец, насыщенный водородом ; полые столбцы - тот же образец после десатурации при температурах ниже 900° С, повторно насыщенный водородом [62]).*

В рамках феноменологической модели в работе [63] была рассмотрена роль окружающей газовой среды в образовании радиационных дефектов в структуре УНТ. 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, обусловлен передачей энергии излучения атомам углерода в нанотрубке в два этапа. Сначала атомы газа получают кинетическую энергию от высокоэнергетических комптоновских электронов. Затем, на следующем этапе, происходит неупругое рассеяние «горячих» атомов на сетке из углеродных атомов с образованием радиационных повреждений. Экспериментальные результаты показали, что новый механизм является более эффективным при определенных соотношениях параметров рассеяния электронов на атомах газа и динамики взаимодействия атомов газа со жгутами углеродных нанотрубок.

Так, в этой работе было установлено, что низкотемпературная (физическая) сорбция-десорбция молекул водорода происходит в интервале температур 12,5 - 45К, независимо от способа условий радиационной обработки. Наибольший эффект увеличения сорбционной способности (до 30% (моль)) наблюдался после облучения жгутов нанотрубок в дейтерии. Облучение жгутов нанотрубок в дейтерии в 3,5 раз повышало количество физически сорбированного водорода по сравнению с нанотрубками без предварительной радиационной обработки. Наблюдаемое возрастание сорбционной способности связано с увеличением числа углеродных нанотрубок с радиационными дефектами структуры, через которые молекулярный водород проникает внутрь нанотрубок.

Однако, вопрос о влиянии радиационного облучения на характер изменения кинетики сорбции примесей жгутами углеродных нанотрубок на сегодняшний момент остается открытым. Поскольку основанные на углеродных нанотрубках устройства предполагается использовать для хранения и изоляции токсичных веществ, в том числе, и ядерных отходов, такие системы должны функционировать в сложных радиационных

условиях, ввиду чего информация о поведении сорбционных свойств углеродных нанотрубок в условиях радиационного облучения является весьма важной. Также целесообразным казалось исследовать возможные квантовые эффекты, которые могли наблюдаться при истечении газов из жгутов углеродных нанотрубок в условиях низких температур, что и составило одну из задач настоящей диссертации.

1.3. Графен и оксид графена

Помимо недавно открытых известных форм углерода – фуллеренов и нанотрубок – находится в центре внимания научного сообщества также и иная его форма – графен.

Графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединенных в гексагональную двумерную кристаллическую решетку (рис. 1.9).

Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла [64]. Получение оксида графена (GO) является способом, позволяющим производить макроскопические большие количества графеноподобных материалов (рис. 1.10). Подобно графиту, оксид графена имеет слоистую структуру. Расстояние между соседними слоями составляет примерно 6.8 \AA . Углеродные слои в оксиде графена деформированы за счет перехода атомов углерода из sp^2 в sp^3 -гибридизованное состояние. Толщина уединенного листа оксида графена в среднем составляет около 1 нм, что больше, чем у обычного графена, это объясняется наличием функциональных групп, главным образом гидроксильных и карбоксильных, в состав которых входят атомы кислорода

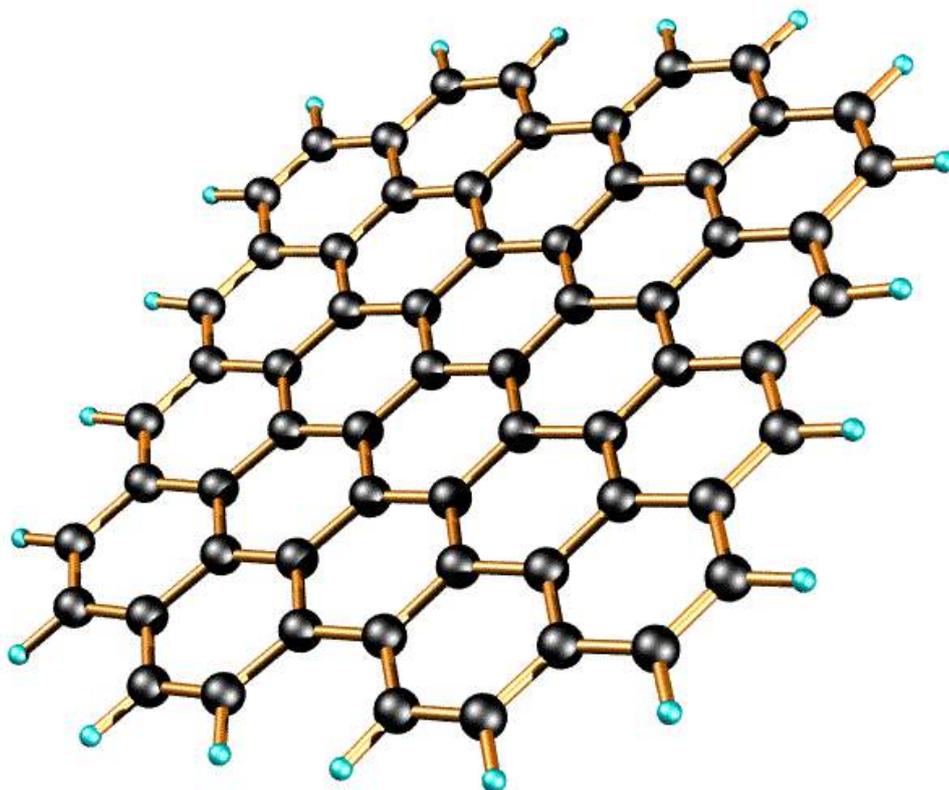


Рис. 1.9 Кристаллическая структура графена.

Слои графена слабо связаны между собой. Этот материал можно получить путем обработки графита с сильными окислителями, удалив кислородсодержащие группы для получения восстановленного оксида графена (RGO).

Однако, необходимо иметь в виду, что остаточные оксидные группы, а также дефекты поверхности, неизбежно возникающие при восстановлении оксида графена, сильно изменяют структуру графеновой плоскости, ввиду чего невозможно провести полную аналогию между восстановленным оксидом графена и графеном. Как уже было сказано выше, получение RGO рассматривают как один из способов химического производства макроскопических количеств графеноподобного материала, необходимого для широкого практического применения, в том числе, в медицине, в

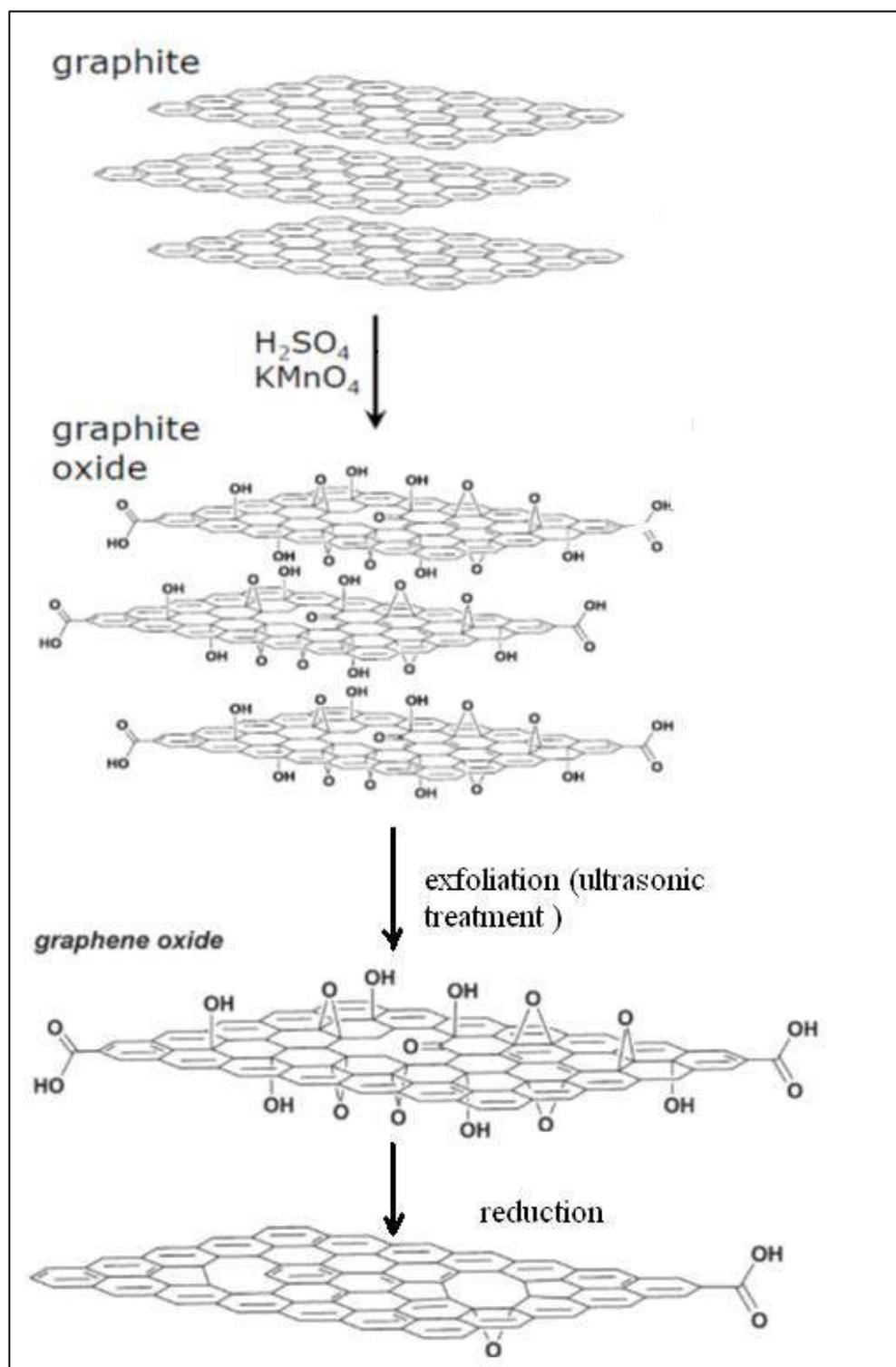


Рис. 1.10. Схема восстановления оксида графена.

частности, целевой доставки лекарств [65]. Для использования в медицине необходим RGO, в котором отсутствуют даже следы токсичных восстановителей, таких как гидразин. Для получения такого RGO используют «зеленые» методы восстановления GO про помощи глюкозы [66] и других нетоксичных веществ.

Оксид графена привлекает большой интерес с точки зрения использования в качестве исходного материала для массового производства на основе графена материалов, которые имеют большой потенциал применения в различных отраслях техники и технологий [67]. Этот интерес небезоснователен и обусловлен в первую очередь уникальным комплексом электрофизических [68], оптических и механических свойств [69]. Наряду с этим, графен показывает высокие прочностные характеристики. Так, например, создана бумага из множества слоёв графена (graphenepaper — GP). Плотность GP — в пять-шесть раз ниже, чем у стали. При этом испытания показали, что новый материал в два раза твёрже и в десять раз прочнее при растяжении, нежели углеродистая сталь. В зависимости от условий получения графеновая бумага может содержать заметное количество карбонильных и гидроксильных групп (графеноксидная бумага). К настоящему времени известно, что графеноксидная бумага состоит из упорядоченных (например, при помощи фильтрования под давлением) листов графеноксида. Составляющие графеноксидную бумагу графеновые плоскости включают неповреждённые графитовые области с вкраплениями sp^3 -гибридизированных атомов углерода, входящих в состав гидроксильных и эпоксидных функциональных групп на верхней и нижней поверхностях каждого листа, а также и sp^2 -гибридизированный углерод, содержащийся в карбоксильных и карбонильных группах, главным образом, на краях листа.

В связи с высокой удельной площадью поверхности, графеновые материалы зачастую используют в качестве высокоэффективных сорбентов

[70, 71]. С этой точки зрения, актуальным является исследование сорбционных характеристик GO и RGO в широком температурном интервале для различных видов примесей. Кроме того, периодическая структура потенциала ячеистой поверхности графена дает основание предположить, что при низких температурах вероятным будет туннельное перемещение легких примесных частиц как на поверхности одиночных графеновых плоскостей [72, 73], так и между соседними плоскостями нескольких слоев GO и RGO.

Развитие данного направления исследований обусловило необходимость изучения сорбционных свойств и кинетики сорбции примесей оксидом графена, а также восстановленным оксидом графена, что составило одну из задач данной работы.

1.4. Углеродные наносорбенты

Своим разнообразием простых форм углерод в свое время «взорвал» представления о том, что каждый элемент должен существовать только в виде одного простого вещества и продолжает это делать до сих пор. Появление синтетических нанопористых углей, нового углеродного нанобъекта – яркий тому пример. Известно, что синтетический пористый углеродный материал СКН (сферический карбонит насыщенный) представляет собой конструкцию, построенную подобно структуре графита, однако в ней чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец – гексагонов [74]. Эти материалы по своим сорбционным характеристикам не только не уступают таким известным углеродным наноматериалам как фуллерит, углеродные нанотрубки и графен, но и по некоторым параметрам существенно их превосходят. В отличие от графита СКН обладает свободным пористым пространством, которое обычно представлено трехмерным лабиринтом из взаимосвязанных расширений и

сужений различного размера и формы. Различают микропоры (размер около 2 нм), мезопоры (размер в диапазоне от 2 до 50 нм) и макропоры с размером > 50 нм. Среди микропор выделяют супермикропоры с размером в диапазоне 0,7–2 нм и ультрамикропоры с размером $< 0,6$ -0,7 нм. Благодаря наличию пор СКН имеют высокую удельную поверхность и способны поглощать (адсорбировать) различные вещества из жидкостей и газов [75] (рис. 1.11).

Способность СКН к адсорбции различных молекул определяется строением его поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп. В качестве последних обычно выступают кислородсодержащие функциональные группы, образующиеся в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала: фенольные (гидроксильные), карбонильные (хиноидные), карбоксильные, эфирные,

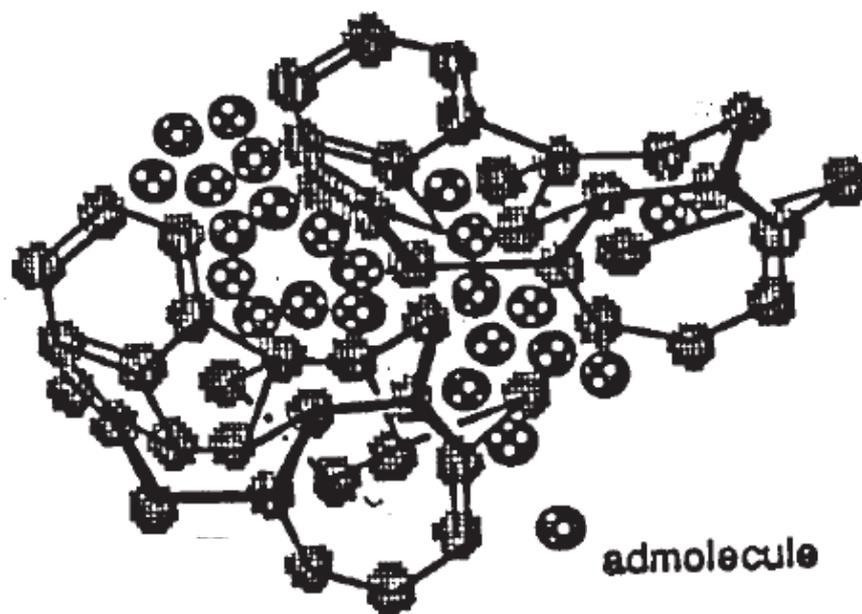


Рис. 1.11 Сорбционные процессы в углеродных сорбентах [76].

энольные, лактонные. При соответствующих условиях синтеза и обработки СКН на их поверхности возможно получение функциональных групп, содержащих азот, серу, галогены, фосфор. Выполненные предварительно пикнометрические измерения реальной плотности СКН с использованием гелия, воды и бензола указывают на большое количество в синтетическом угле СКН щелевых пор малого размера (ультра-нанопор) с эффективной шириной менее чем 0,6 нм.

Все многообразие получаемых углеродных сорбентов можно классифицировать по различным критериям: природе исходного сырья (твердое, жидкое, газообразное), методам получения, структурным и текстурным (пористость, поверхность, размеры и распределение пор) характеристикам и областям применения.

Ввиду более простого технологического процесса получения, доступности исходного сырья и несравнимо меньшей стоимости, такие сорбенты в ряде случаев могут успешно заменять дорогостоящие наноматериалы. Поэтому в последние годы наблюдается увеличение количества работ, посвященных разработке методик получения и изучению физико-химических свойств синтетических нанопористых углеродных наноматериалов [74, 76, 77].

Свойства активированных углеродных сорбентов во многих случаях зависят от структуры исходных СКН, которая определяется условиями их получения. Максимальной сорбционной способностью отличаются сорбенты, получаемые из бурого угля в условиях практического отсутствия кислорода в газовой фазе. К ним относятся СКН, получаемые пиролизом в псевдооживленном каталитическом слое. Увлекаемые потоком газа мелкие частицы сырья как бы находятся в кипящем состоянии. Преимуществом реакторов с кипящим слоем является высокая скорость массо- и теплопереноса, что обеспечивает повышенную интенсивность процесса пиролиза по сравнению с технологиями пиролиза в неподвижном слое

сырья. Объем пор и распределение пор по радиусам можно регулировать также путем изменения продолжительности процесса пиролиза. В реакторах с псевдооживленным слоем продолжительность пребывания частиц измельченного сырья в зоне пиролиза составляет от десятых долей секунды до нескольких минут.

В работе [78] было показано, что существенного улучшения показателей процесса пиролиза твердого сырья можно достичь при использовании реакторов с псевдооживленным слоем катализатора окисления. Путем продувания частиц измельченного сырья сквозь псевдооживленный слой более крупных частиц катализатора потоком азота с небольшим содержанием кислорода и водяного пара удастся совместить процессы пиролиза сырья и активации образующихся углеродных продуктов, а также обеспечить получение широкого ассортимента пористых углеродных сорбентов. Роль частиц катализатора сводится к ускорению реакций окисления летучих органических продуктов, выделяющихся из нагретых частиц сырья в псевдооживленном слое. Выделяющееся при этом тепло обеспечивает автотермический режим процесса. Катализатор окисляет до H_2O и CO_2 вредные побочные соединения типа бенз(а)пирена, повышая тем самым экологическую безопасность процесса пиролиза.

Углеродные материалы, получаемые пиролизом твердого сырья, как правило, обладают слаборазвитой пористой структурой и невысокой адсорбционной способностью. Для повышения качества углеродных сорбентов их дополнительно подвергают выдержке при повышенной температуре в присутствии паров воды и CO_2 (так называемая стадия активации). В этих условиях часть углерода газифицируется:



В процессе активации возрастают объем пор, удельная поверхность сорбента, меняется соотношение между объемами микро-, мезо- и макропор. Скорость газификации поверхностного углерода в процессе

активации зависит от степени структурной упорядоченности углеродного материала. Наиболее легко и быстро газифицируется углерод в разупорядоченных областях углеродной поверхности. В ходе термических превращений твердого органического сырья в интервале температур 650-1000°С удаляются межслоевые гетероатомы, часть углерода переходит из sp^3 в sp^2 состояние, часть удаляется с газообразными и жидкими компонентами. В объеме твердого материала образуются графеновые плоскости, состоящие из плоских полиядерных ароматических молекул с двумерной упорядоченностью атомов углерода. С повышением температуры образуются кластеры из параллельно уложенных графеновых плоскостей, размер которых и степень структурной упорядоченности возрастают с температурой обработки: сначала образуются разупорядоченные протяженные пачки слоев из графеновых кластеров, и затем формируется упорядоченная структура, подобная структуре графита.

В работе [79] впервые экспериментально была исследована адсорбционная способность новых синтетических активированных углей по отношению к гелию при температуре жидкого гелия в диапазоне давлений 0,005–10 Торр. В ней было показано, что при температурах жидкого гелия синтетические активированные угли обладают наивысшей (из всех известных в то время адсорбентов) адсорбционной способностью по отношению к откачке гелия и являются весьма перспективными для использования их в криогенной технике при получении сверхнизких температур.

Что же касается низкотемпературных сорбционных характеристики СКН, то они ранее не исследовались.

Поскольку одной из задач диссертации было исследование влияния облучения γ -квантами в среде водорода на сорбцию водорода СКН, следует отметить работы [62, 63], согласно выводам которых было установлено, что облучение существенно меняет физико - химические свойства

наноструктур. При этом в температурном интервале 20–900°C проявляется химическая сорбция водорода, обусловленная сильными С–Н связями, которые могут образоваться не только во время облучения образца, но и при последующем контакте облученного образца с молекулярным водородом при комнатной температуре. Естественным казалось продолжить упомянутые исследования для других углеродных наноматериалов, в частности СКН, как при низких, так и при высоких температурах, рассматривая как низкоэнергетическую (физическую), так и высокоэнергетическую (химическую) сорбции.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Методика исследования физической и химической сорбции газов углеродными наноструктурами

Известно, что наличие газовых примесей может существенно влиять на свойства наноструктур [80, 81]. Поэтому, при проведении разного рода исследований, а также для определения требований к условиям хранения и эксплуатации наноструктурных материалов, представляется интересным выяснить, каков состав и количество газовых примесей, которые в них сорбированы.

Можно указать на несколько особенностей, определяющих интерес именно к низкотемпературной сорбции газов углеродными наноструктурами. При достаточно низких температурах возможно удержание на поверхности и экспериментальное исследование слабосвязанных, физически сорбированных молекул. Молекулярные адсорбционные состояния часто выступают в роли предсостояний (precursor states) для диссоциативной хемосорбции. Таким образом, исследование поведения молекул в подобных состояниях существенно для понимания механизма сорбции, являющейся ключевой стадией упомянутых выше процессов и представляет самостоятельный интерес. Однако, из-за сложности и высокой стоимости технологий изготовления, реальные количества многих наноструктурных материалов, с которыми необходимо работать, все еще составляют в лучшем случае единицы граммов. Соответственно, малым является и количество сорбированного в таких веществах газа. Ввиду этого, определение качественного и количественного

состава газовой смеси представляет серьезную проблему и правомерным будет вопрос о решении такой задачи в настоящей диссертационной работе.

Общими требованиями к экспериментальным исследованиям сорбции газов (не только низкотемпературной) являются обеспечение сверхвысоковакуумных условий (давление остаточных газов $<10^{-10}$ Торр), контроль атомарной чистоты и структуры поверхности, контроль чистоты исследуемого газа.

При исследовании низкотемпературной адсорбции газов обычно используется несколько разновидностей электронной спектроскопии: дифракции медленных электронов (LEED), оже-электронной спектроскопии (AES), фотоэлектронной спектроскопии ультрафиолетовой (UPS) и рентгеновской (XPS), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов обычного (EELS) и высокого разрешения (HREELS), и т.д. [82].

Для определения физического состояния и характера возбуждений газовых адсорбатов при низких температурах особенно эффективной является спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS) [83, 84]. А вот контроль атомарной чистоты и структуры поверхности, контроль чистоты исследуемого газа обычно осуществляется методами оже-электронной спектроскопии (AES), высокого разрешения (HREELS) и масс-спектрометрии. Метод LEED (дифракции медленных электронов) один из наиболее информативных и широко применяемых для исследования структуры поверхности и адсорбированного слоя.

Для определения параметров низкотемпературной сорбции, таких как поверхностная концентрация молекул n , спектры адсорбционных состояний, энергия активации десорбции, применяются сверхвысоковакуумные установки, в которых реализуются методы молекулярного пучка и температурно-программируемой десорбции (TPD) или термодесорбционной спектроскопии (TDS). Метод молекулярного пучка

применяют в двух модификациях: с источником эффузионного типа и источником в виде «сверхзвукового сопла» [85]. Преимуществом последнего является значительно меньший энергетический разброс молекул в пучке, однако он более сложен в реализации ввиду необходимости нескольких ступеней дифференциальной откачки. Этот метод применен в настоящей работе ввиду того, что интересным было узнать потенциальный рельеф веществ для различных примесей, а также выяснить особенности структуры углеродных наноматериалов, а метод ТДС и дает такую информацию.

Метод термопрограммируемой десорбции является одним из наиболее мощных методов изучения кинетики сорбции и десорбции газов [86, 87], в котором сведения о химической природе, заполнении и энергии адсорбционных состояний извлекаются из измерений скорости десорбции при нагреве образца. Для решения поставленных задач в настоящей диссертационной работе мы ограничились этой конкретной методикой. Кроме того, представлялось интересным выяснить качественный и количественный состав газов, сорбированных исследуемыми образцами при различных температурах, с целью такого экспериментального анализа, нами был использован специальный газоанализатор [88]. Его конструкция и методика исследований были доработаны для решения поставленных в данной работе задач.

2.2. Низкотемпературный десорбционный газоанализатор.

Исследование кинетики сорбции.

Принцип действия использованного нами десорбционного вакуумного газоанализатора заключается в следующем. Газовая примесь, десорбирующаяся из образца, конденсируется в твёрдую фазу на поверхности, охлаждаемую жидким гелием. После окончания процесса конденсации, путем контролируемого медленного нагревания конденсата

проводилось последовательное испарение фракций газовой смеси. При таком испарении температурная зависимость давления дает информацию о составе газовой смеси, поскольку для каждой составляющей этой смеси давление насыщенного пара, соответствующее определенному значению температуры, разное. Ввиду малого количества содержавшегося (т.е. десорбированного) в образце газа, при испарении давление пара каждой составляющей не превышало нескольких десятых долей мм рт. ст., поэтому температура испарения поддерживалась достаточно низкой.

Достаточно высокая чувствительность данного метода обусловлена быстрым возрастанием в области низких температур давления насыщенного пара отвердевших газов при повышении температуры. Например, при нагревании от 5,38 до 8К твердого водорода давление его насыщенного пара возрастает в 10 тыс. раз [89]. Так же изменяется давление пара отвердевшего азота при нагревании его от 31.4 до 41.7К. Такая методика проведения анализа дала возможность определить не только качественный состав десорбированных из образца газов, но и установить удельное количество каждого из них в общей массе десорбата. Схема и изображение десорбционного вакуумного газоанализатора приведена на рис.2.1 [90].

С целью осуществления исследований процессов сорбции и десорбции газовых примесей образцами углеродных наноматериалов, измерительная ячейка газоанализатора была помещена в вакуумированный объем, который, в свою очередь, был размещен внутри гелиевого криостата, что позволило проводить измерения в температурном интервале 2–300 К. Ячейка с образцом соединялась с измерительной системой газоанализатора с помощью тонкого капилляра, находившегося также внутри вакуумированного объема, имеющего собственную термостабилизацию, не зависящую от нагревателя ячейки. Конструкция ячейки и капилляра, а также возможность их термостабилизации обеспечили предотвращение конденсации газовой примеси на стенках ячейки и капилляра.

Измерительная система газоанализатора имела калиброванный объем, в котором измерение давления осуществлялось с помощью двух термостабилизированных емкостных преобразователей фирмы MKS Baratron 627B, находившихся при комнатной температуре, которые имели совокупный диапазон измерений давления от 10^{-4} до 1000 Торр с погрешностью не более 0,15%. В газоанализаторе была предусмотрена возможность конденсации десорбированной примеси из объема с образцом V_1 в охлажденные жидким гелием объемы V_2 и V_3 .

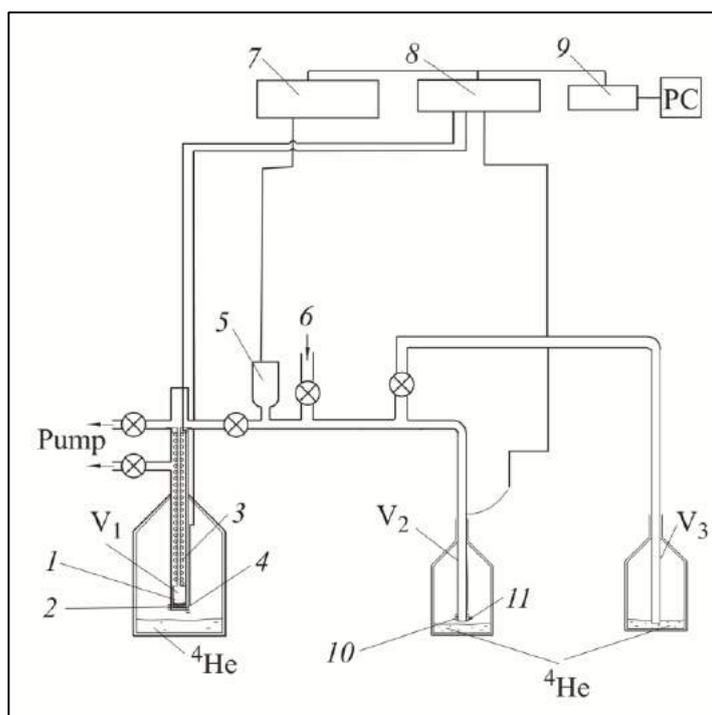


Рис.2.1 Схема лабораторного стенда для изучения процессов сорбции-десорбции газов образцами при низких температурах [90]:

1 — образец;

2, 3, 10 — нагреватели; 4, 11 — температурный датчик (кремниевый диод ДТ-470); 5 — преобразователь давления (MKS Baratron 627B); 6 — напуск газа; 7 — цифровой мультиметр (Keithley 2700); 8 — термоконтроллер; 9 — устройство сопряжения (Advantech PCI-1670).



Рис.2.2 Низкотемпературный десорбционный газоанализатор.

В настоящей работе методика исследования кинетики сорбции-десорбции газообразных примесей во всех образцах была подобна, и изучалась одним методом - методом измерения временной зависимости давления газа, находившегося в контакте с образцом в замкнутом объеме. Необходимо отметить, что временные зависимости изменения давления полученные при сорбции и десорбции примесей для одного и того же значения температуры образца, были качественно подобны, и их характеристические времена совпадали в пределах погрешности методики эксперимента.

2.3. Методика высокотемпературной десорбции химически сорбированных примесей.

Определение качественного и количественного состава химически сорбированного в углеродных наноматериалах газа представляет собой серьезную проблему. Использование для определения качественного и количественного состава сорбированных в наноструктурных материалах газов таких известных физико-химических методов, как хроматография и масс-спектрометрия требует дорогостоящего оборудования, которое не всегда позволяет анализировать малые количества газовых смесей. В настоящей диссертационной работе были использованы для исследований образцы, имеющие небольшой объем (менее 1 см³), и количество химически сорбированных в образце (и затем десорбированных) газов также было довольно небольшим.

Для определения состава газа, сорбированного и десорбированного образцами углеродных наноматериалов, был использован модифицированный прибор, представленный на рисунке 2.3 [91].

К началу высокотемпературных (20–900°C) десорбционных исследований образцы находились в среде насыщающего газа при комнатной температуре и давлении 1 атм в течении трех суток. Непосредственно перед началом исследований газ был удален из измерительной ячейки V_1 (см. рис. 2.3). В процессе измерений выполнялся ступенчатый нагрев образца с шагом 100 ° С. Газовая смесь, которая десорбировалась из образца при каждом значении температуры конденсировалась на охлаждаемую жидким гелием поверхность V_2 . Конденсация проводилась до тех пор, пока давление в измерительной ячейке не снижался до 10⁻³ Торр. После завершения процесса десорбции, выполнялось медленный нагрев полученного конденсата, в ходе которого

происходило пофракционное испарение газов из сконденсированной смеси в калиброванный объем V_2 , находящийся при комнатной температуре.

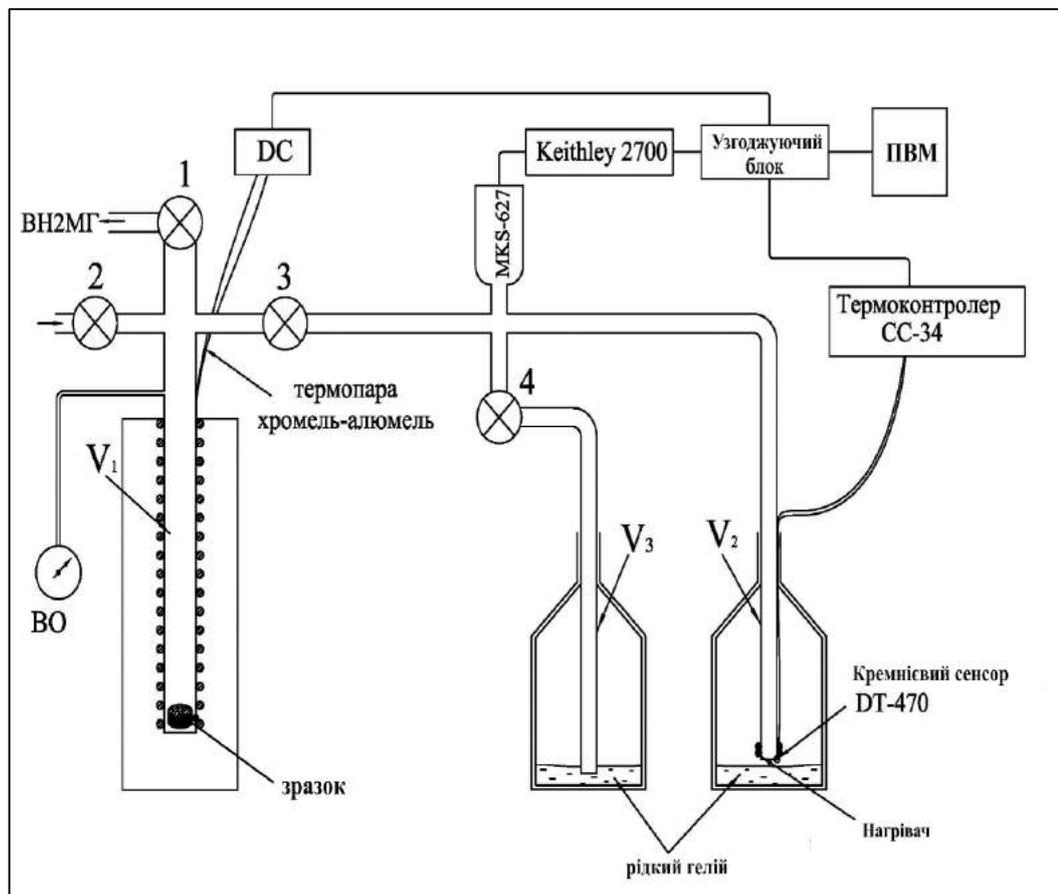


Рис.2.3 Схема газоанализатора с высокотемпературной ячейкой [91];
образец - облученные жгуты углеродных нанотрубок объемом $\sim 1\text{см}^3$;

V_1 – емкость с образцом, которая находится внутри нагревателя;

V_2 , V_3 - малые объемы (капилляры) для конденсации десорбированных газов;

MKS-627 - емкостный преобразователь давления;

ВО- вакуумметр образцовый;

DC - высокоточный аналогово-цифровой преобразователь;

Keithley 2700 - цифровой мультиметр;

CC34 - Термоконтролер Crio-Con model 34;

ВН2МГ - форвакуумный насос;

1, 2, 3, 4 - вентили.

Исходя из температуры испарения сконденсированной газовой фракции и равновесного давления ее паров, определяли химический состав конденсата. Измерение давления выполнялось при помощи высокоточного емкостного преобразователя давления (MKS Baratron 627B). Основываясь на величине давления в калиброванном объеме, рассчитывалась количество вещества в каждой отдельной газовой фракции. Такая методика позволила определять количественный состав газовой смеси, десорбированной из образцов, с погрешностью, не превышающей 6% массы примеси. Значительная часть этой погрешности обусловлена градиентом температуры вдоль охлажденного жидким гелием объема V_2 . Затем, газовую фракцию конденсировали на охлажденную жидким гелием поверхность V_3 , и переходили к следующему шагу температуры.

РАЗДЕЛ 3

ВЛИЯНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ ФУЛЛЕРИТА C₆₀ НА ДИФФУЗИЮ ПРИМЕСИ АРГОНА

3.1. Низкотемпературная кинетика сорбции-десорбции аргона фуллеритом C₆₀

Резкое изменение температурной зависимости коэффициентов диффузии всех исследованных ранее примесных частиц (изотопов гелия, водорода и неона) в фуллерите наблюдалось вблизи температуры стеклования фуллерита. Это, по всей видимости, связано с возникновением в кристаллической решетке фуллерита при ориентационном стекловании направлений, в которых снижаются барьеры, препятствующие движению примесных молекул между междоузельными полостями. Таким образом, переход от частично ориентационно-упорядоченной фазы фуллерита в ориентационное стекло приводит к росту вероятности туннелирования и усилению вклада туннелирования в диффузионные процессы. Одновременно указанное снижение барьеров должно приводить к ослаблению температурной зависимости классического термически активированного вклада в диффузию примеси. Для подтверждения этого предположения было целесообразно исследовать диффузию в фуллерите более тяжелой примеси, для которой влияние квантовых явлений на кинетику насыщения фуллерита незначительно. В данной работе в качестве допирующего вещества была выбрана примесь аргона, для которой было проведено исследование кинетики сорбции (десорбции) атомов Ar порошком фуллерита C₆₀ в температурном интервале 58-290 К. Для этого был использован образец порошка фуллерита C₆₀ с размером гранул около 1 мкм и массой 618,21 мг и примесь химически чистого газообразного аргона (содержание примеси O₂ менее 0,005%). Насыщение фуллерита аргоном проводилось непосредственно в измерительной ячейке установки,

методика насыщения и проведения дальнейших исследований подробно описаны в разделе 2.

Полученные временные зависимости изменения давления аргона в ячейке с образцом фуллерита при сорбции или десорбции хорошо описывались экспоненциальной функцией с одним параметром

$$\Delta P = A(1 - \exp(-t / \tau)) \quad (3.1)$$

(рис. 3.4). Это говорит о том, что в процессе насыщения фуллерита происходит заполнение атомами аргона преимущественно октаэдрической подсистемы полостей фуллерита. Такие выводы не противоречат результатам рентгеноструктурных исследований [92, 93].

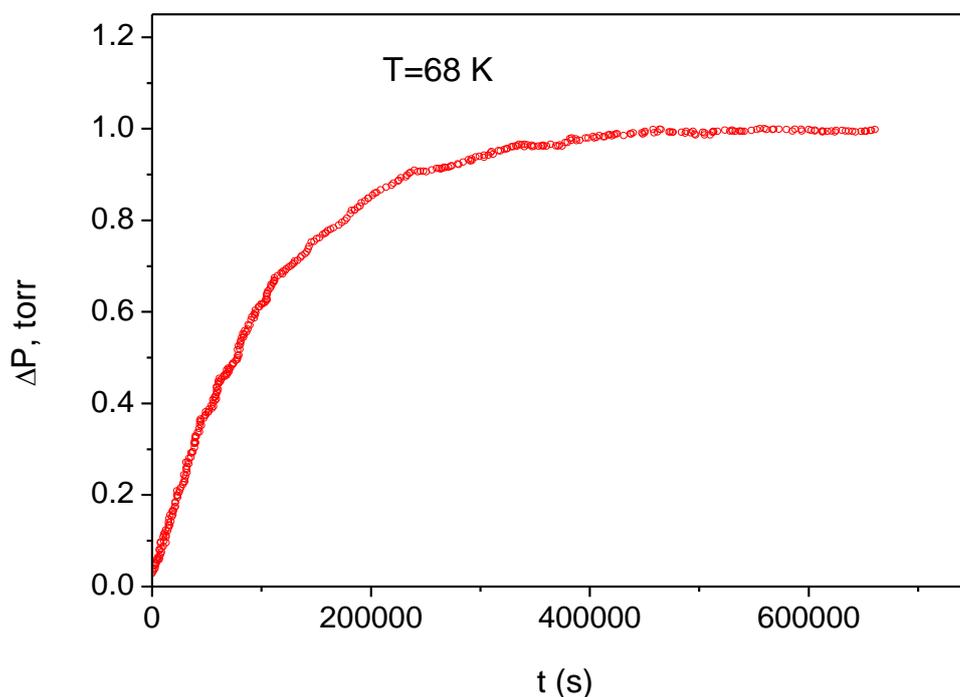


Рис.3.4 Экспериментальные данные изменения давления в процессе десорбции аргона из образца фуллерита C_{60} (\circ) и результаты их описания с помощью выражения (3.1) (линия). В качестве примера приведены значения, полученные при температуре образца 68 K [1].

Значения параметра экспоненты, а также параметра A находились путем подгонки к экспериментальным данным. Можно предположить, что параметр экспоненты τ соответствует характеристическому времени процесса заполнения атомами аргона октаэдрической подсистемы междоузельных полостей кристаллической решетки фуллерита. Необходимо отметить, что получаемые при каждой заданной температуре образца характеристические времена сорбции аргона и десорбции его из фуллерита совпадали в пределах погрешности измерений. Кроме того, получаемые значения τ практически не зависели от исходного давления аргона при насыщении фуллерита в нашем эксперименте. Результирующая концентрация примеси аргона в образце после насыщения составляла не более 15% заполнения октаэдрических полостей фуллерита. Согласно нашим оценкам, такое количество аргона более чем на порядок превышает сорбционную способность поверхности зерен кристаллов фуллерита при характерных размерах зерна в использованном нами образце около 1 мкм. Таким образом, примесные атомы аргона, по-видимому, располагаются главным образом внутри зерен образца фуллерита, и кинетика исследованных процессов сорбции и десорбции определяется диффузией атомов аргона в кристалле фуллерита C_{60} .

Поскольку в проведенных нами исследованиях измерялось давление сорбируемого газа, относительно низкая упругость насыщенных паров аргона не позволила с достаточной точностью исследовать кинетику насыщения и десорбции аргона при температуре ниже 58 К.

3.2. Оценка коэффициентов диффузии и энергий активации аргона в C_{60}

Температурная зависимость характеристических времен насыщения октаэдрических полостей образца фуллерита аргоном приведена на рис. 3.5. Также на нем показаны характеристические времена заполнения октаэдрической подсистемы полостей фуллерита примесями ^3He , ^4He , H_2 , и Ne .

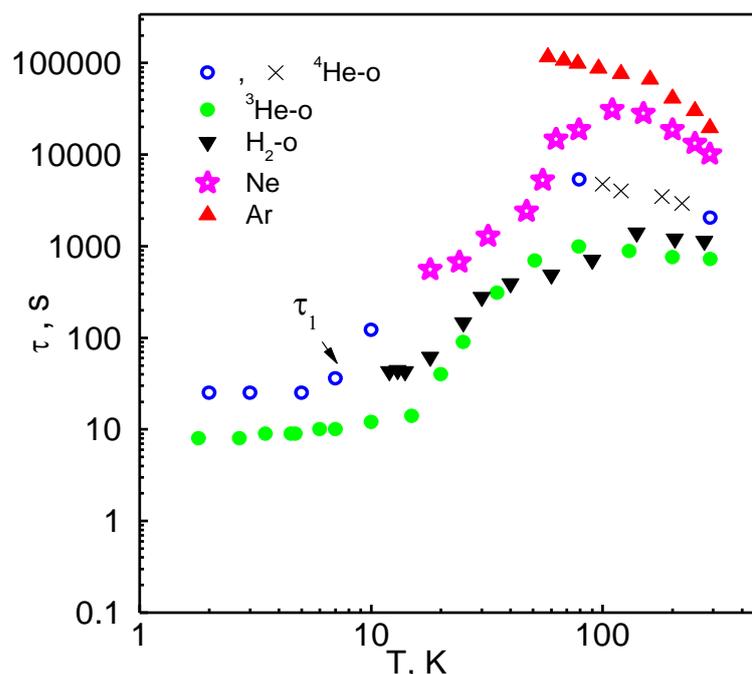


Рис.3.5 Температурная зависимость характеристических времен насыщения октаэдрических полостей образца фуллерита газами:

\circ, \times – ^4He [46] \bullet – ^3He [47] \blacktriangledown – H_2 [46] \star – Ne [47] \blacktriangle – Ar [1].

Исходя из полученных характеристических времен сорбции (десорбции), а также соотношения для коэффициента диффузии:

$$D \approx \frac{\bar{l}^2}{6\tau} \quad (3.2),$$

где l – средний размер кристаллита C_{60} ;

τ – характеристическое время диффузии

были определены коэффициенты диффузии D аргона в фуллерите, и построена их температурная зависимость (рисунок 3.6, заполненные треугольники).

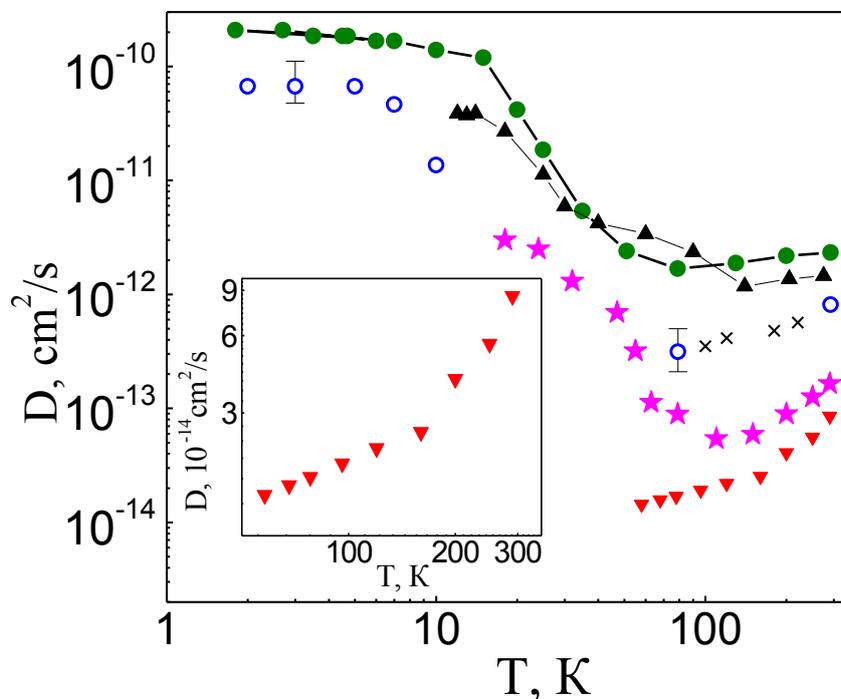


Рис. 3.6 Температурная зависимость коэффициента диффузии Ar (\blacktriangledown) в фуллерите C_{60} . На рисунке для сравнения показаны температурные зависимости коэффициентов диффузии ^4He (\circ) [46] и (\times) [1], ^3He (\bullet) [47], H_2 (\blacktriangle) [48] и Ne (\blackstar) [48] в октаэдрической подсистеме полостей фуллерита.

На рис. 3.6 видно, что, в отличие от всех ранее исследованных примесей, с понижением температуры коэффициенты диффузии аргона убывают во всем исследованном температурном интервале, что соответствует термоактивационному процессу диффузии атомов Ar в фуллерите. Такое поведение коэффициентов диффузии, по всей видимости, объясняется большими по сравнению с водородом, гелием и неоном массой и эффективным диаметром атомов аргона, и в результате малой является его

вероятность туннелирования атомов Ar сквозь барьеры, разделяющие полости кристаллической решетки фуллерита.

Для определения энергии активации диффузии E_a температурная зависимость коэффициентов диффузии примесей в фуллерите была построена в координатах $Y = \ln(D)$ от $X = 1/T$ (рисунок 3.7). В случае соответствия процесса диффузии закону Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

где E_a – энергия активации,

D_0 – энтропийный фактор, зависящий от частоты соударений молекул среды и примеси;

k_B – постоянная Больцмана,

зависимость $Y(X)$ должна быть линейной.

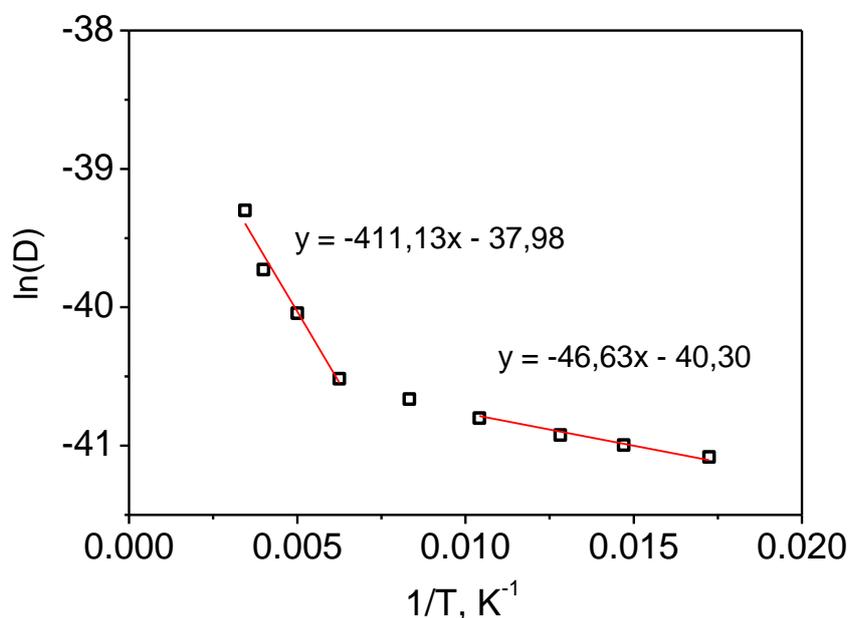


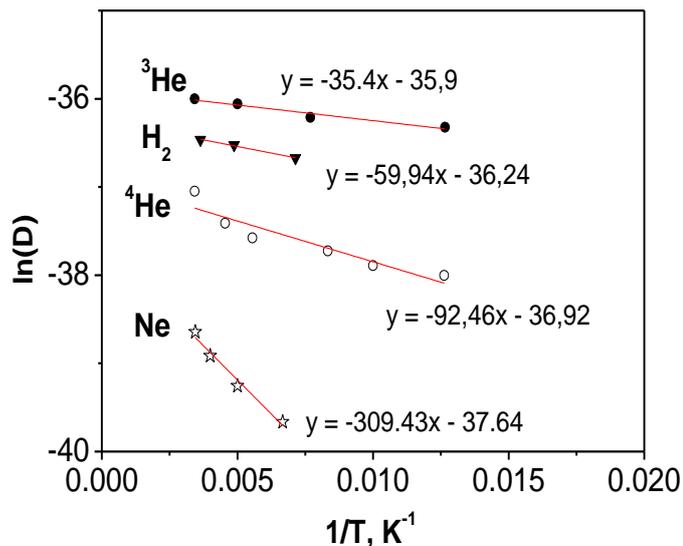
Рис. 3.7 Линейные участки зависимости $Y=\ln(D)$ от $X=1/T$ для коэффициентов диффузии аргона в фуллерите. Область изменения углового коэффициента линии примерно соответствует температурному интервалу стеклования фуллерита [1].

На рис. 3.7 видно, что зависимость $Y(X)$ имеет два выраженных линейных участка. Область изменения угла наклона линии приблизительно соответствует температурному интервалу стеклования фуллерита.

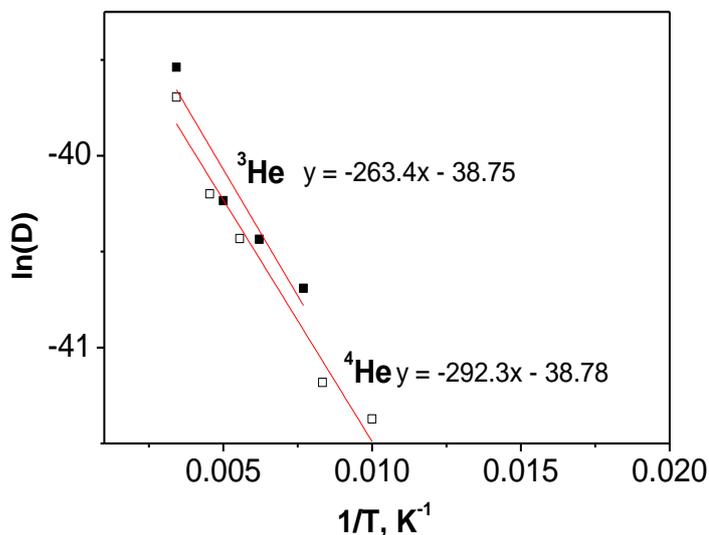
Таким образом, стеклование фуллерита C_{60} приводит к десятикратному уменьшению энергии активации диффузии атомов аргона в фуллерите. Этот вывод подтверждает сделанное в работе [47] предположение, что в результате стеклования возникают направления, в которых барьеры, разделяющие междоузельные полости кристаллической решетки фуллерита, существенно понижаются. Это приводит к возрастанию вероятности туннелирования и усилению вклада туннелирования в диффузионные процессы для легких примесей (He , H_2 , Ne). Одновременно при стекловании ослабевает температурная зависимость термически активированной диффузии, что вызывает перегиб температурной зависимости коэффициентов диффузии для примеси аргона вблизи T_g (см. рис. 3.6 и 3.7).

На основании температурных зависимостей коэффициентов диффузии, полученных в предыдущих работах [46,47,48] была выполнена оценка энергий активации для диффузии примесей гелия, водорода и неона в фуллерите (см. рис. 3.8).

Для оценки использовались значения коэффициентов диффузии в температурном интервале 90–290 К, так как при более низких температурах закон Аррениуса неприменим ввиду увеличения вклада в диффузию квантовых эффектов. Чтобы получить достоверную оценку энергии активации примеси 4He , б дополнительные исследования кинетики насыщения и десорбции этой примеси из фуллерита в температурном интервале 100–220 К (рис. 3.6, ×).



a)



б)

Рис.3.8 Оценка энергий активации диффузии примесей газов в октаэдрических полостях фуллерита C_{60} :

а) в октаэдрической подсистеме полостей \circ – ^4He , \bullet – ^3He , \blacktriangledown – H_2 , \square – Ne ;

б) в тетраэдрической подсистеме полостей \square – ^4He , \blacksquare – ^3He .

Из рисунка 3.9(а) и таблицы 3.1 видно, что увеличение массы и эффективного диаметра примесных частиц приводит к возрастанию энергии активации диффузии примесей в октаэдрических полостях фуллерита ($E_{a \text{ окт}}$).

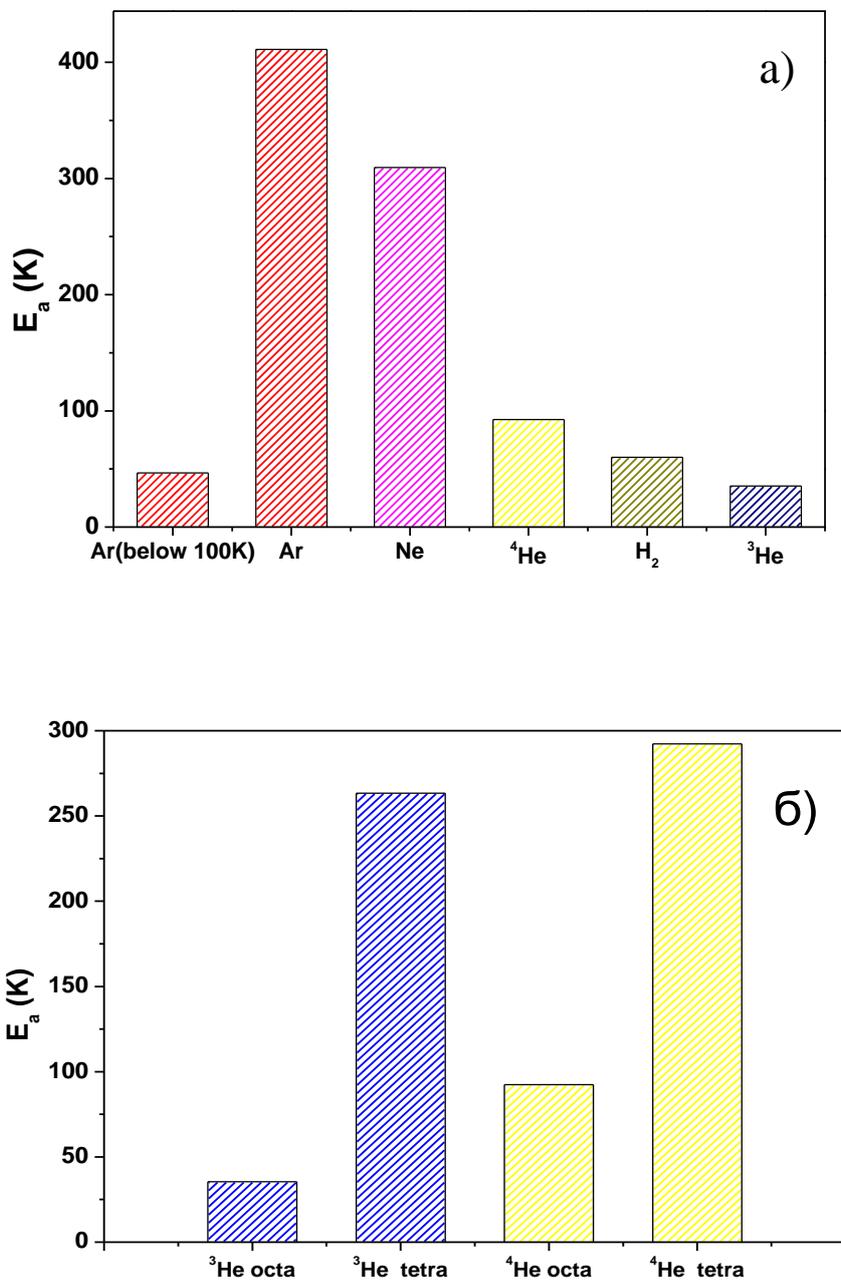


Рис. 3.9 Энергии активации диффузии примесей в фуллерите C_{60} :
 а) ^3He , ^4He , H_2 , Ne, Ar в октаэдрической подсистеме полостей;
 б) ^3He , ^4He в октаэдрической и тетраэдрической подсистемах полостей [1].

Табл. 3.1 Молекулярные параметры и энергии активации диффузии примесных частиц в фуллерите C_{60} .

Примесь	Эффективный диаметр σ , Å	Масса m , а.е.м.	$E_{a \text{ oct}}$, К	$E_{a \text{ tetr}}$, К
^3He	2.62	3	35.40	263.44
^4He	2.62	4	92.46	292.32
H_2	2.96	2	59.94	–
Ne	2.788	20	309.43	–
Ar	3.405	40	411.17 46.63 (ниже 100 К)	–

Энергии активации для диффузии примесей в тетраэдрической подсистеме полостей ($E_{a \text{ tetr}}$) получены только для изотопов гелия, поскольку другие примеси демонстрировали кинетику насыщения фуллерита, характерную для заполнения только октаэдрической подсистемы полостей кристаллической решетки фуллерита [37]. Поскольку с энергетической точки зрения тетраэдрические полости менее выгодны для заполнения атомами гелия [94], значения $E_{a \text{ tetra}}$ значительно превышают соответствующие значения $E_{a \text{ octa}}$ (рис. 3.9).

Обращает внимание существенно меньшее значение энергии активации примеси ^3He по сравнению с ^4He (см. рис. 3.9(б)) для октаэдрической подсистемы полостей фуллерита. Это, по всей видимости, частично объясняется меньшей массой атомов ^3He и соответственно большей энергией нулевых колебаний примесных частиц ^3He в полостях кристаллической решетки, понижающей энергию активации. С другой

стороны, для легких атомов ^3He более вероятно влияние квантовых эффектов на диффузионные процессы, особенно в октаэдрической подсистеме полостей, в которой величина потенциальных барьеров, препятствующих туннелированию атомов гелия, ниже, чем в тетраэдрической. Роль упомянутых факторов уменьшается с ростом барьеров, препятствующих перемещению атомов (молекул) примеси. В случае тетраэдрической подсистемы, в которой потенциальные барьеры значительно больше, различие в значениях энергии активации в ^3He и ^4He гораздо меньше.

Выводы:

1. На основании измеренных характеристических времен заполнения октаэдрических полостей фуллерита C_{60} атомами аргона определена температурная зависимость коэффициентов диффузии примеси Ar в фуллерите. В отличие от примесей изотопов гелия, водорода и неона, коэффициенты диффузии аргона убывают с понижением температуры во всем исследованном температурном интервале (58 – 290 K), что соответствует термоактивационному процессу диффузии атомов Ar в фуллерите. Такое поведение коэффициентов диффузии, по всей видимости, объясняется большими по сравнению с водородом, гелием и неоном массой и эффективным диаметром атомов аргона, в результате чего квантовые эффекты на кинетику насыщения фуллерита аргоном влияют слабо.
2. Обнаружено, что стеклование фуллерита C_{60} приводит к десятикратному уменьшению энергии активации диффузии атомов аргона в фуллерите, что обусловлено возникновением в результате стеклования направлений, в которых барьеры, разделяющие межузловые полости кристаллической решетки фуллерита, существенно снижаются.

РАЗДЕЛ 4
**КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ ^3He , ^4He , H_2 ,
 D_2 , Ne И N_2 ЖГУТАМИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ**

4.1. Кинетика низкотемпературной сорбции атомарных и молекулярных примесей жгутами одностенных углеродных нанотрубок

Нанотрубки являются весьма удобным объектом для изучения квантовых эффектов и явлений переноса носителей заряда [95]. В настоящее время малоисследованным остается процесс движения атомов в нанотрубках, а также в их жгутах. Так как углеродные нанотрубки всегда рассматривались как эффективная среда для разделения различных газов и их хранения [96, 97], представлялось интересным исследовать кинетику сорбции (десорбции) изотопов гелия (^4He , ^3He), изотопов водорода (H_2 , D_2), неона и азота жгутами одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Исходным образцом являлся порошок одностенных углеродных нанотрубок, полученных методом каталитического осаждения (CCVD method) фирмы Cheap Tubes, USA. Согласно данным фирмы-производителя, более 90% массы порошка составляли ОУНТ, средний внешний диаметр трубок составлял около 1,1 нм, а длина нанотрубок в жгуте 5–30 мкм. Из этого порошка давлением 1,1 ГПа были спрессованы образцы, представляющие собой тонкие (0,4 мм) пластины диаметром 10 мм, вес каждой пластины был около 0,07 г. Температурный интервал исследований был следующим: для изотопов гелия 4,5–290 К, для изотопов водорода 12–290 К, для неона 19–290 К и азота 51–290 К. Нижайшая температура исследований была обусловлена давлением газообразной примеси в измерительной системе, которое должно было быть хотя бы в 3–4 раза меньше, чем равновесное давление насыщенных паров данной примеси при

минимальной температуре – технические возможности установки не позволяли получать достоверные результаты при давлении ниже 10^{-4} мм.рт.ст. Насыщение и десорбция образцов происходили при неизменной заданной температуре образца по методике, описанной в разделе 2. До начала исследований один из образцов был помещен в измерительную ячейку и выдержан в вакууме не хуже 10^{-4} Торр в течение недели для удаления газообразных примесей. С целью более эффективного удаления водяных паров ячейка трижды промывалась сухим азотом. Другой образец был ступенчато нагрет до 500°C в условиях динамического вакуумирования (вакуум не хуже 10^{-3} Торр) в течение 8 ч. Величина ступени нагрева составляла 100°C . Десорбированные из образца в процессе нагрева газы были сконденсированы на охлаждаемую жидким гелием поверхность измерительной системы вакуумного десорбционного газоанализатора, при помощи которого был установлен качественный и количественный состав газовой смеси, приведенный на рис. 4.1 и в табл. 4. На рис. 4.1 видно, что нагрев образца нанотрубок в вакууме до температур выше 200°C привел к десорбции из образца таких газов, как H_2 , CO , CH_4 и CO_2 . Выделение этих газов при нагреве жгутов нанотрубок объясняется термическим разложением C–O и C–O–H групп, которые, по-видимому, существовали в местах дефектов нанотрубок в исходном образце [98].

Третий спрессованный из нанотрубок образец был облучен γ -квантами кобальта-60, энергия кванта $1,2\text{ МэВ}$, доза облучения $1,6 \cdot 10^7$ рад. Облучение проведено при комнатной температуре в среде водорода при давлении 1 атм.

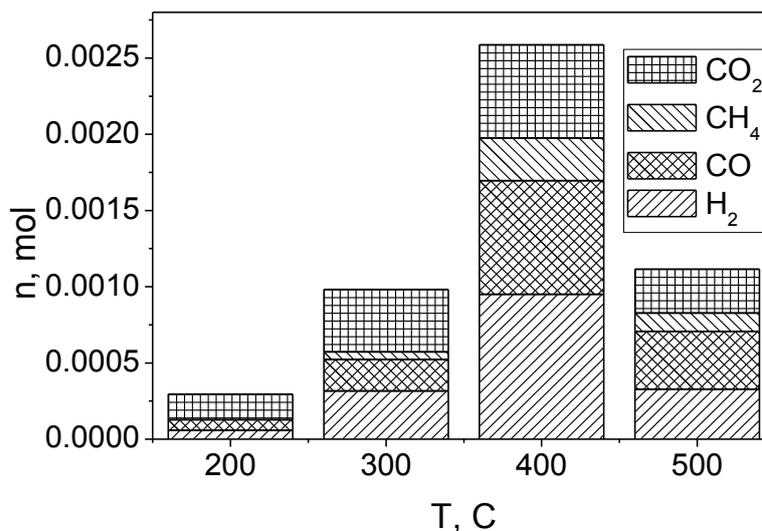


Рис. 4.1 Качественный и количественный состав газовой смеси, десорбированной из исходного образца углеродных нанотрубок при нагреве до 500^o C [2].

Таблица 4.1. Количество примесей (в молекулах газа на 1 атом углерода), десорбированных из образца исходных ОУНТ при нагреве до 500^oС.

Тип примеси	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
n, mol %	0,17	0,14	0,04	0,15

При проведении сорбционных исследований использовались чистые газы со следующим содержанием примесей: нормальный водород чистотой 99,98% (примеси: O₂ ≤ 0,01%, N₂ ≤ 0,01%); дейтерий, гелий-4, гелий-3 – не более 0,002% примесей; неон чистотой 99,72% (O₂ ≤ 0,003%, He ≤ 0,27%, N₂ < 0,01%); азот чистотой 99,99% (O₂ < 0,001%).

В отличие от фуллерита, полученные временные зависимости изменения давления газовой примеси в ячейке с образцом ОУНТ при сорбции либо десорбции не слишком хорошо описывались экспоненциальной функцией с одним параметром. Это, по всей видимости,

говорит о том, что в процессе насыщения жгутов нанотрубок происходит заполнение частицами примеси одновременно нескольких различных доступных для сорбции позиций на поверхности и внутри жгутов нанотрубок, что не противоречит результатам сорбционных исследований [99–103]. Учитывая то, что, по данным рамановской спектроскопии, нанотрубки в нашем образце имели различные диаметры $d = 1,02\text{--}1,06$ нм и $d = 1,69\text{--}1,72$ нм [104], каналы между трубками в жгутах (IC) также могли различаться размерами и энергиями сорбции [105]. В работе [105] делается предположение, что в жгуте каналы между трубками различных диаметров могут быть доступны даже для сорбции атомов ксенона.

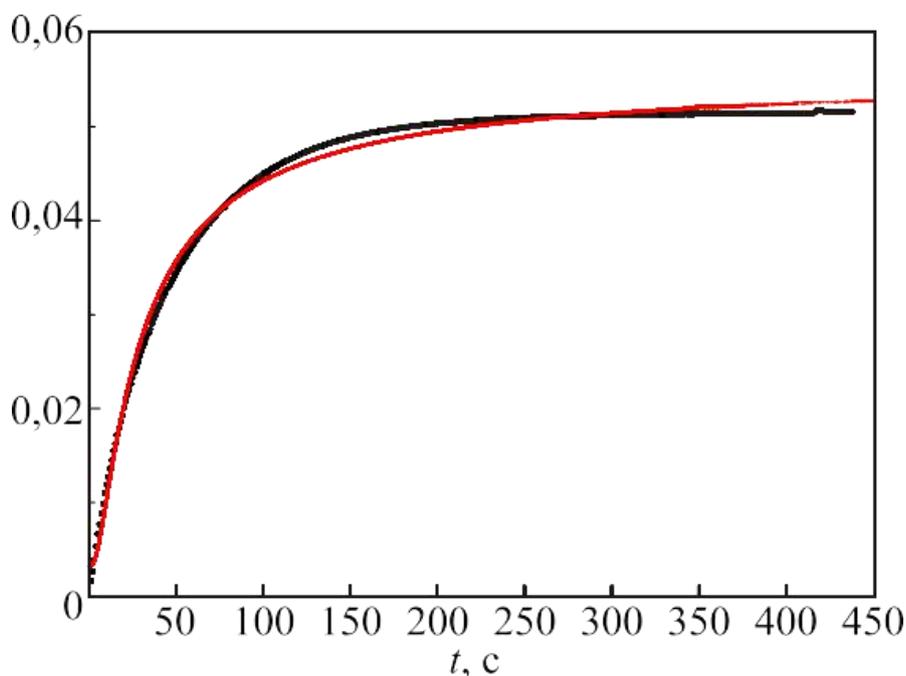


Рис. 4.2 Экспериментальные данные изменения давления в процессе десорбции ^3He , ^4He и H_2 из образца ОУНТ (символы) и их описание экспоненциальной функцией (линия) (в качестве примера приведены значения, полученные при температуре 15 К [106]).

Для сорбционных участков поверхности жгутов ОУНТ, имеющих близкие энергии связи с примесными частицами, характерные времена сорбции и десорбции примесей, по-видимому, близки, и разделить их вклады во временную зависимость изменения давления при помощи описания зависимости $\Delta P(T)$ в виде суммы нескольких экспоненциальных функций не представлялось возможным. Поэтому времена сорбции (десорбции) примесей жгутами ОУНТ оценивались как половинное время (half life time, $\tau_{1/2}$), то есть время, за которое давление в ячейке достигнет арифметического среднего между начальным и конечным (равновесным) значениями.

Во всех случаях характерные времена процессов сорбции и десорбции для одной и той же примеси совпадали в пределах погрешности эксперимента. На рис. 4.3 приведены температурные зависимости половинных времен сорбции (десорбции) изотопов гелия, изотопов водорода, неона и азота образцом ОУНТ, изготовленным из исходных нанотрубок без предварительной термической обработки (рис. 4.3(а)), а также образцом ОУНТ после предварительного нагрева до 500°C в вакууме (рис. 4.3(б)) и образцом ОУНТ, облученным гамма-квантами (рис. 4.3(б)). Стоит отметить, что во всем температурном интервале проведения исследований собственные времена установления теплового равновесия в газовой фазе (времена термализации) для всех использованных газов в измерительной системе были, по крайней мере, на порядок меньше измеренных половинных времен для всех примесей.

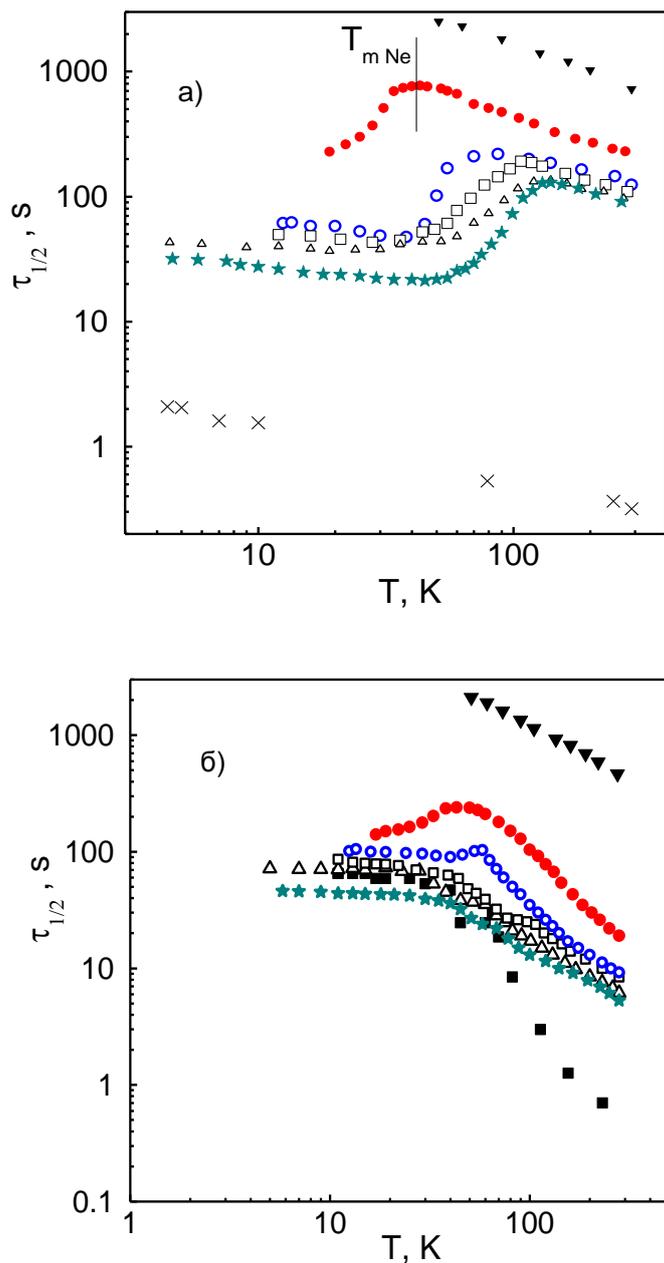


Рис. 4.3 Температурные зависимости половинных времен сорбции газов образцом исходных ОУНТ без предварительной термической обработки (а) и образцом ОУНТ после нагрева в вакууме до 500°C (б).

(\star - ^3He , Δ - ^4He , \square - H_2 , \circ - D_2 , \bullet - Ne , \blacktriangle - N_2);

\times на (а) соответствуют характерным временам установления равновесного давления в пустой измерительной ячейке. \blacksquare (б) соответствуют половинным временам сорбции водорода образцом ОУНТ, облученным γ -квантами в среде водорода [2].

При понижении температуры исходного образца от 290 К времена сорбции всех исследованных примесей вначале увеличивались (рис. 4.3(а)). Это свидетельствует о том, что временная зависимость сорбции определяется, главным образом, термически активированной диффузией молекул. Однако при достижении определенной, зависящей от сорта газа, температуры T_m времена сорбции начинают уменьшаться при дальнейшем понижении температуры. Значения T_m уменьшаются с ростом молекулярного веса газа и, соответственно, с ростом энергии взаимодействия молекул газа с нанотрубками. Изменение знака температурной зависимости сорбции не наблюдается только в случае азота. Возможно, это объясняется тем, что используемая методика эксперимента не позволяет в этом случае достичь температуры T_m . При температурах ниже 13–16 К характерные времена сорбции изотопов гелия и водорода слабо зависели от температуры. Особенности температурной зависимости времен сорбции позволяют предположить, что при температурах ниже T_m доминирующим процессом диффузии, определяющим скорость сорбции (десорбции) примесей ^3He , ^4He , H_2 , D_2 и Ne , является туннелирование примесных частиц в жгутах нанотрубок. В пользу этого предположения свидетельствует также снижение температуры T_m по мере увеличения молекулярного веса примеси. Таким образом, немонотонность температурных зависимостей характерных времен сорбции примесей изотопов гелия, изотопов водорода и неона, по всей видимости, объясняется конкуренцией термоактивационного механизма диффузии, доминирующего при температурах выше T_m , и туннельного механизма диффузии, вклад которого преобладает при низких температурах.

4.2. Влияние нагрева и облучения на сорбционные характеристики одностенных углеродных нанотрубок

Обращает внимание существенное отличие характеров температурных зависимостей времен сорбции газов для исходного образца (рисунок 4.3а) и образца ОУНТ после нагрева в вакууме до 500⁰С (рисунок 4.3б). Такое различие, вероятно, объясняется тем, что при нагревании образца ОУНТ в вакууме произошло удаление С-О и С-О-Н групп, которые частично перекрывали дефекты поверхности углеродных нанотрубок. Разрыв С-О связей при нагревании образца и удаления газообразных продуктов реакции привели к увеличению эффективного размера дефектов [98], что облегчило проникновение примесных частиц во внутренние полости трубок и каналы между трубками в жгуте, соответственно уменьшив характерные для данных процессов времена в температурном интервале 16–290 К. При температуре ниже 16 К характерные времена сорбции и десорбции изотопов гелия и водорода оказались несколько больше в случае образца ОУНТ, прошедшего термическую обработку в вакууме. По всей видимости, это объясняется изменением конфигурации и распределением полостей в жгутах нанотрубок после удаления кислородсодержащих примесных групп.

Необходимо отметить, что облучение образца ОУНТ гамма-квантами в среде водорода привело к существенному уменьшению характерных времен сорбции-десорбции водорода в температурном интервале 45–290 К. Из результатов работ [62, 106] следует, что облучение в среде водорода приводит к увеличению числа углеродных нанотрубок с радиационными дефектами структуры, через которые молекулярный водород проникает внутрь нанотрубок. Как и в случае с высокотемпературным отжигом нанотрубок, увеличение количества и размеров дефектов приводит к уменьшению характерных времен сорбции. Характерные времена сорбции-

десорбции водорода при температуре ниже 16 К, где доминирующую роль играют квантовые эффекты, облучение в среде водорода и высокотемпературный отжиг образцов в вакууме повлияли слабо. В экспериментах, положенных в основу настоящего исследования, результирующая концентрация примеси в образце после насыщения составляла менее 1% мол. (Под молярными процентами подразумевается отношение количества молекул (для инертных газов - атомов) примеси к общему числу атомов углерода в нанотрубках). Согласно теоретическим оценкам [107], такое количество примеси соответствует заполнению наиболее выгодных, с энергетической точки зрения, позиций в жгутах нанотрубок - каналов между трубками в жгуте (IC), в случае, если частицы примеси из-за своего эффективного диаметра способны проникать в эти узкие полости. Как уже было упоминалось ранее, для изотопов гелия и водорода, а также, возможно, для неона, IC каналы являются наиболее привлекательными для сорбции. Кроме того, возможно, что частицы легких примесей: гелия, водорода и неона, имеющие малый размер, могли проникать во внутренние полости нанотрубок, имеющих дефекты торцов или поверхности. Поскольку сорбция примесей в канавках между трубками (G) и на поверхности жгутов трубок (S) имеет энергии активации существенно меньше, чем проникновение примесных частиц в IC каналы, и, тем более, во внутренние полости нанотрубок из-за дефектов поверхности трубок [108], характеристические времена сорбции для G и S позиций поверхности жгутов нанотрубок достаточно малы (на два порядка меньше, чем для процессов сорбции IC и I полостями жгутов нанотрубок [108]), что не позволяет применить для оценки этих времен имеющуюся методику.

4.3. Оценка коэффициентов диффузии и энергий активации примесей в углеродных нанотрубках

На основании полученных характеристических времен сорбции (десорбции), в настоящем исследовании была выполнена оценка коэффициентов диффузии примесей в углеродных нанотрубках согласно формуле:

$$D \approx \frac{\bar{l}^2}{2\tau} \quad (4.1)$$

Поскольку диффузия примесей происходила, преимущественно, вдоль направления оси нанотрубок в жгуте, находящийся в знаменателе формулы коэффициент пропорциональности для близкой к одномерному случаю диффузии приблизительно равен двум. На рисунке 4.4 приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей в углеродных нанотрубках без термической обработки (а) и после термической обработки (б). Размер зерна во всех случаях считался одинаковым, так как в исследованиях использовался одинаковый образец нанотрубок ($\bar{l} \approx 1$ мкм – средняя длина нанотрубок в жгуте).

Как и в случае с фуллеритом C_{60} , температурные зависимости коэффициентов диффузии всех примесей имеют качественное сходство. В температурном интервале 4,5–16 К коэффициенты диффузии практически не зависят от температуры, что соответствует туннелированию атомов примесей в жгуте. При повышении температуры от 100 К (см. рис. 4.4(а)) наблюдалось уменьшение значений коэффициентов, что свидетельствует об уменьшении с повышением температуры вклада в диффузию туннельных процессов. При дальнейшем повышении температуры до 290 К преобладающее влияние на диффузию оказывают термически-активированные процессы, что приводит к росту коэффициентов диффузии с повышением температуры. Особенности зависимостей на рисунке 23б

можно объяснить так же, как и в случае температурных зависимостей времен сорбции.

Следует отметить, что при использованных в исследованиях давлениях и концентрациях примеси, получаемые при каждой заданной температуре образца времена сорбции и десорбции примеси из жгутов ОУНТ совпадали в пределах погрешности измерений. Полученные времена сорбции изотопов водорода жгутами ОУНТ находятся в довольно хорошем соответствии с результатами работы [109], в которой выполнены методом механической спектроскопии (DMA) оценки времени релаксационного процесса, вызванного подвижностью молекул водорода в жгутах NiPco нанотрубок, составляют 10^{-14} с при температуре 25 К. По мнению авторов этой работы, данный релаксационный процесс должен иметь квантовую природу.

Полученные характерные времена сорбции водорода жгутами нанотрубок совпадают по порядку величины с данными работы [110], а также работы [111], в случае, если принять за расстояние, которое проходит примесная частица в процессе сорбции, среднюю длину жгутов нанотрубок (~ 1 мкм). В отличие от полученных для легких примесей результатов, температурная зависимость половинных времен сорбции (десорбции) азота жгутами ОУНТ имела монотонный характер, как для исходного, так и для образца нанотрубок после отжига в вакууме. Из-за большого, по сравнению с упомянутыми выше примесями, эффективного диаметра, молекула азота не проникает в малые IC каналы, а также внутренние полости нанотрубок, имеющих дефекты. Для сорбции молекул N_2 остаются доступны только самые большие полости между трубками различных диаметров в жгуте. Кроме того, несмотря на большую массу молекул N_2 , в исследованном температурном интервале квантовые эффекты на кинетику сорбции азота жгутами углеродных нанотрубок практически не влияют.

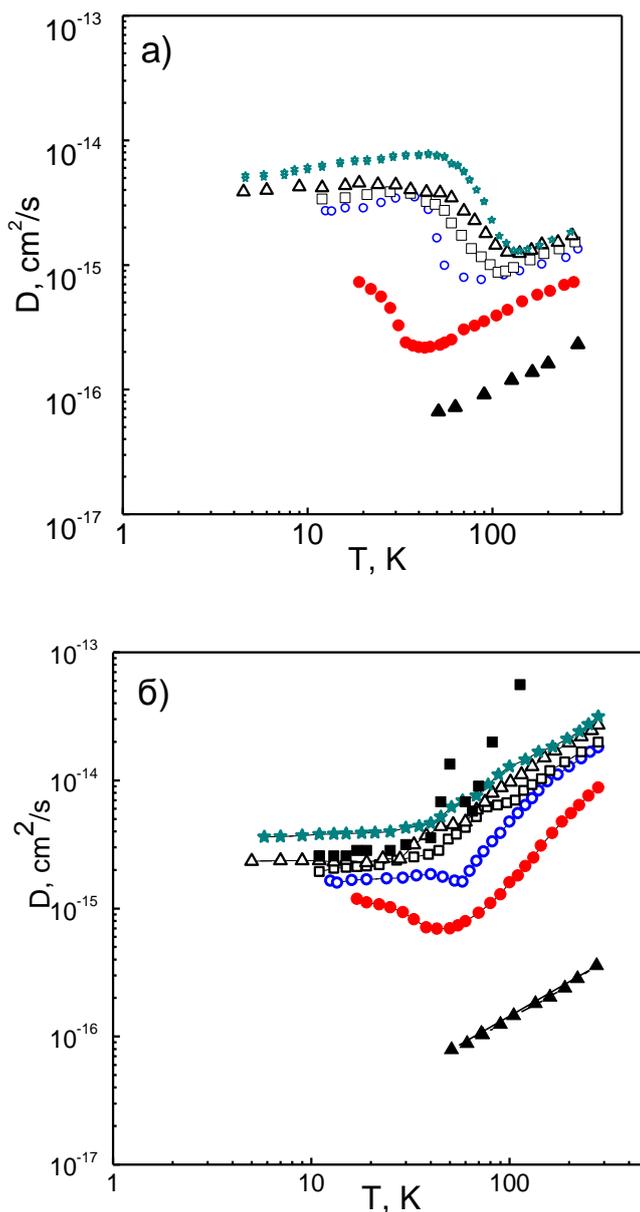


Рис. 4.4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии

(\star - ^3He , Δ - ^4He , \square - H_2 , \circ - D_2 , \bullet - Ne , \blacktriangle - N_2);

(а) образец исходных ОУНТ без предварительной термической обработки;

(б) образец ОУНТ после нагрева в вакууме до 500°C .

Заполненные квадраты (б) соответствуют диффузии водорода облученным γ -квантами в среде водорода образцом ОУНТ [2].

Энергия активации E_a определялась как угол наклона аппроксимирующей экспериментальные данные прямой к оси абсцисс

(см.рис.4.5). Полученные значения энергии активации для исходного образца нанотрубок, а также образца нанотрубок после термической обработки приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Энергии активации диффузии газов в образцах ОУНТ.

Образец	³ He	⁴ He	H ₂	D ₂	Ne	N ₂
Исходные ОУНТ	119,18	119,1	122,03	134,45	138,17	194,51
ОУНТ после нагрева до 500 ⁰ С	111,53	114,57	131,97	171,79	194,93	215,6
Облученные γ -квантами ОУНТ	–	–	335,77	–	–	–

Для оценки энергии активации E_a примесей ³He, ⁴He, H₂, D₂, Ne и N₂ в жгутах углеродных нанотрубок, температурные зависимости коэффициентов диффузии упомянутых примесей были построены в координатах $Y=\ln(D)$ от $X=1/T$. При определении E_a использовались значения D в температурном интервале доминирования термоактивационного механизма, где зависимость $Y(X)$ в соответствии с законом Аррениуса (выражение 3.1, раздел 3) должна быть линейной.

Необходимо отметить, что нагрев в вакууме до 500⁰С привел к увеличению энергии активации газов в ОУНТ (за исключением изотопов гелия). Это подтверждает высказанное выше предположение, что удаление С–О и С–О–Н групп при нагреве открыло доступ к участкам сорбции с бóльшим потенциалом взаимодействия (межтрубочные каналы и внутренние полости нанотрубок).

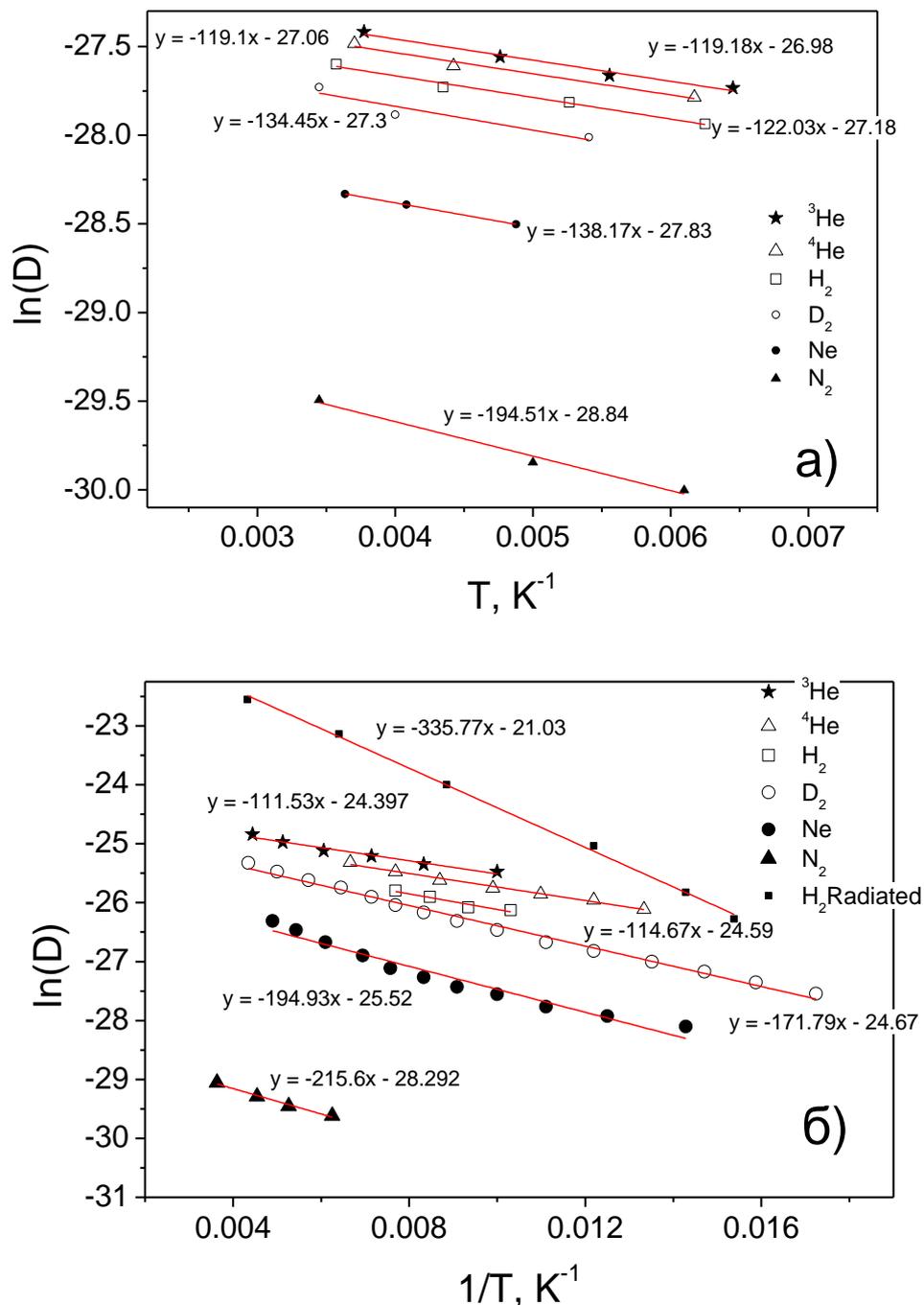


Рис. 4.5 Термоактивационные участки зависимостей $Y=\ln(D)$ от $X=1/T$ для коэффициентов диффузии газов в жгутах одностенных углеродных нанотрубок (\star - ^3He , Δ - ^4He , \square - H_2 , \circ - D_2 , \bullet - Ne , \blacktriangle - N_2); (а) образец исходных ОУНТ без предварительной термической обработки; (б) образец ОУНТ после нагрева в вакууме до 500°C \blacksquare (б) соответствуют диффузии водорода в облученном γ -квантами в среде водорода образце ОУНТ.

Наибольшее увеличение энергии активации диффузии водорода наблюдалось при облучении жгутов ОУНТ в среде водорода, поскольку в этом случае количество углеродных нанотрубок с радиационными дефектами, открывающими для сорбции дополнительные участки, оказывается наибольшим.

Выводы:

1. Исследование кинетики сорбции примесей ^3He , ^4He , H_2 , D_2 и Ne образцом одностенных углеродных нанотрубок и последующей десорбции этих газов из образца ОУНТ показали, что температурная зависимость характерных времен сорбции (десорбции) примесей ^3He , ^4He , H_2 , D_2 и Ne образцами жгутов одностенных углеродных нанотрубок определяется конкуренцией термоактивационного механизма диффузии примесей, доминирующего при температурах выше T_m , и туннельного механизма диффузии, вклад которого преобладает при низких температурах. Значения T_m уменьшаются с ростом молекулярного веса газа и, соответственно, с ростом энергии взаимодействия молекул газа с нанотрубками. Характерным проявлением туннельного механизма диффузии является очень слабая температурная зависимость времен сорбции указанных примесей при температурах ниже 13–16 К. В случае примеси N_2 наблюдается проявление только термоактивационного механизма диффузии. Возможно, это объясняется тем, что используемая методика эксперимента не позволяет в этом случае понизить температуру до значения T_m .
2. Ускорение сорбции газов после отжига образца жгутов нанотрубок (при нагреве в вакууме до 500 °С), по-видимому, обусловлено удалением из исходного образца С–О и С–О–Н групп, которые могут препятствовать проникновению примесных атомов внутрь жгутов нанотрубок. Это

- предположение подтверждается увеличением энергии активации диффузии газов в жгутах углеродных нанотрубок после термообработки.
3. Сорбция газов также сильно ускоряется вследствие облучения образца ОУНТ гамма-квантами в среде водорода. Это, очевидно, обусловлено тем, что облучение, выбивая атомы углерода, создает дефекты (вакансии) в нанотрубках, через которые исследуемые газы проникают внутрь жгутов и внутрь нанотрубок.
 4. Влияние на сорбцию газов нагрева образца жгутов нанотрубок в вакууме и облучения его гамма-квантами существенно ослабевает при температурах ниже 16 К, где доминирующую роль играет туннелирование примесей.

РАЗДЕЛ 5

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СОРБЦИЯ ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 И Kr ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Оксид графена (GO) и восстановленный оксид графена (RGO), ввиду их высокой удельной площади поверхности [112, 113] используют в качестве высокоэффективных сорбентов. С этой точки зрения, актуальным является исследование сорбционных характеристик GO и RGO в широком температурном интервале для различных видов примесей. Кроме того, периодичность потенциала ячеистой поверхности графена дает основание предположить, что при низких температурах вероятным будет туннельное перемещение легких примесных частиц как на поверхности одиночных графеновых плоскостей (см. теоретические работы [114, 115] так и между соседними плоскостями нескольких слоев GO и RGO. Туннельный характер диффузии изотопов гелия, водорода и неона наблюдался ранее при насыщении и десорбции этих примесей из фуллерита C_{60} (см. раздел 3 и работу [47], а также из жгутов одностенных углеродных нанотрубок (см. раздел 3 и работы [48, 116]). В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований сорбции и последующей десорбции газовых примесей ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 и Kr порошками оксида графена (GO), восстановленного глюкозой оксида графена (RGO-GL) и восстановленного гидразином оксида графена (RGO-Hz), а также порошками оксида графена, термически восстановленного при температурах 200, 300, 500, 700 и 900° С. в интервале температур 2–290 К.

5.1. Исследованные образцы оксида графена

Исследование кинетики сорбции и последующей десорбции примесей гелия, водорода, неона, азота, метана и криптона в оксиде графена (GO), в оксиде графена, восстановленном при помощи гидразина (RGO-Hz) и восстановленном при помощи глюкозы оксиде графена (RGO-Gl) были выполнены с помощью лабораторного стенда, конструкция и принцип действия которого были подробно описаны в разделе 2. При проведении исследований был использован порошок оксида графена, порошок восстановленного различными способами оксида графена, а также порошок оксида графена, термически восстановленного при температурах 200, 300, 500, 700 и 900° С. Все образцы были изготовлены в Instituto de Carboquímica (Zaragoza, Spain), размеры гранул и массы образцов приведены далее в таблице 5.1.

Таблица 5.1 Характеристики образцов оксида графена.

Образец	Масса , г	Размер зерна $\bar{\ell}$, мкм
GO	0.02705	150
RGO-Gl	0.04391	120
RGO-Hz	0.0576	115

Исходный оксид графита был получен с использованием метода Хаммерса из графитового порошка (Sigma-Aldrich) окислением NaNO_3 , H_2SO_4 , и KMnO_4 [117]. Суспензию листов оксида графена (GO) получали путем обработки ультразвуком подготовленного порошка графита оксида в дистиллированной воде (1 мг / мл) в течение 2 часов, а затем при помощи центрифугирования 4500 оборотов в минуту в течение 60 мин. происходило

разделение плоскостей оксида графита и, таким способом, были получены уединенные плоскости оксида графена. Чтобы получить соответствующие восстановленные материалы из оксида графена, были применены два различных восстановительных метода 1) добавление избытка гидразингидрата $N_2H_4 \cdot H_2O$ (6 мкл / мл ГО дисперсии) и нагревание с обратным охлаждением в течение 5 часов (RGO-Hz); и 2) добавление глюкозы (6,4 мг / мл ГО дисперсии) и нагревание с обратным холодильником в течение 3 часов (RGO-GL). Соответствующие RGO порошки были получены путем фильтрации восстановленных дисперсий через поликарбонатный мембранный фильтр с размером пор 3 мкм, с последующим промыванием в 200 мл дистиллированной воды и вакуумной сушкой при $80^\circ C$ в течение 48 ч.

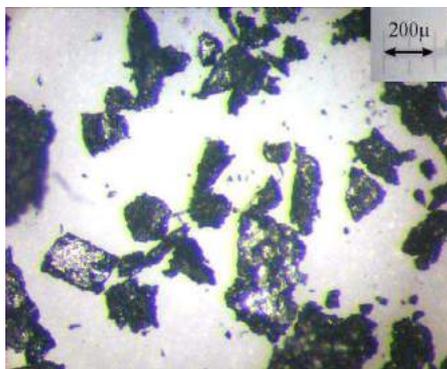
Что касается термически восстановленного оксида графена (GtO), то он был получен при помощи того же модифицированного метода Хаммерса из графитового порошка. Дальнейшее восстановление и эксфолиация оксида графена были выполнены путем термического нагрева оксида графита в атмосфере аргона. Обработке были подвергнуты пять образцов, каждый из которых в процессе восстановления был нагрет до определенной максимальной температуры: 200, 300, 500, 700 и $900^\circ C$.

Исследования морфологии образцов оксида графена проводились методами оптической микроскопии (микроскоп – МБС–10 с CCD камерой оцифровки изображения) и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ – ЭМ–125К). Полученные оптические снимки свидетельствуют о том, что образцы представляют собой конгломераты графеновых плоскостей, преимущественно параллельно упакованных. Анализ оптических снимков с использованием программного пакета обработки микроскопических изображений ImageJ, позволил построить распределение наблюдаемых конгломератов по площадям и периметрам (рис.5.2). Поскольку восстановленные глюкозой и гидразином порошки оксида графена по

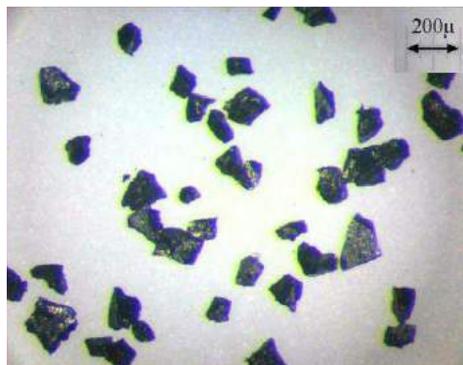
размерам зерен различались слабо, на рисунках приведены результаты анализа изображений, полученных для восстановленного глюкозой оксида графена.

Видно, что в случае восстановленного ГО преобладают конгломераты (зерна) размерами от $4000 \mu^2$ до $20000 \mu^2$, при этом максимальная площадь образований достигает $70000 \mu^2$. В ГО преобладают конгломераты малых размеров от $250 \mu^2$ до $5000 \mu^2$, однако присутствуют образования площадью более $200000 \mu^2$. Очевидно, процесс восстановления ГО сопровождается разрушением крупных конгломератов и последующим формированием близких по размеру образований. На основании вышеупомянутого анализа оценивались средняя площадь, средний периметр и характерный средний размер зерна, который составил приблизительно $150 \mu\text{м}$ для графеноксиды и $120 \mu\text{м}$ для восстановленного оксида графена. Площади конгломератов, состоящих из нескольких слипшихся зерен в расчетах не учитывались. Нужно сказать, что полученные значения характерных размеров зерен носят сугубо оценочный характер, поскольку размеры и конфигурация углеродных плоскостей, составляющих отдельное зерно, могут существенно различаться.

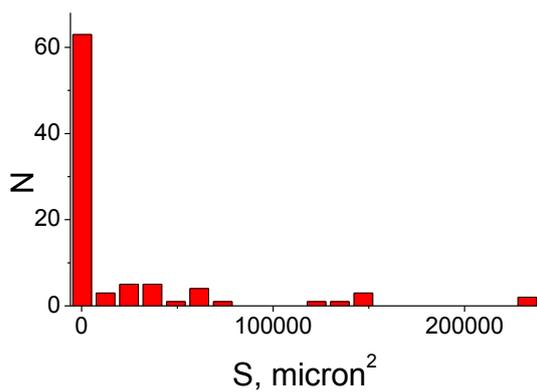
Необходимо отметить, что нагрев в вакууме до 500°C привел к увеличению энергии активации газов в ОУНТ (за исключением изотопов гелия). Это подтверждает высказанное выше предположение, что удаление С–О и С–О–Н групп при нагреве открыло доступ к участкам сорбции с бóльшим потенциалом взаимодействия (межтрубочные каналы и внутренние полости нанотрубок).



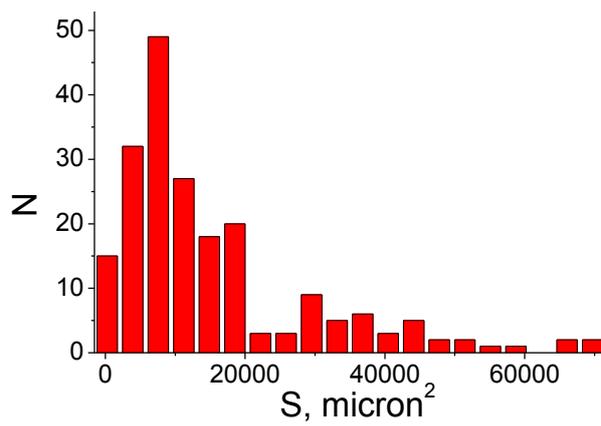
а)



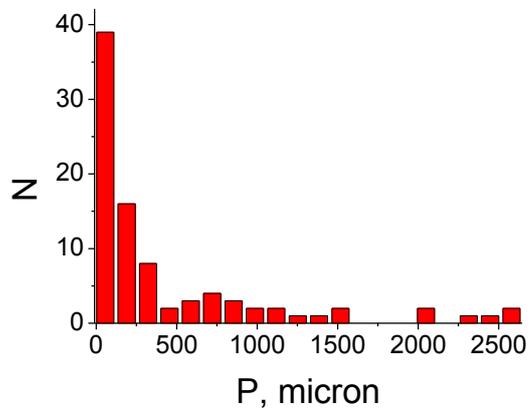
б)



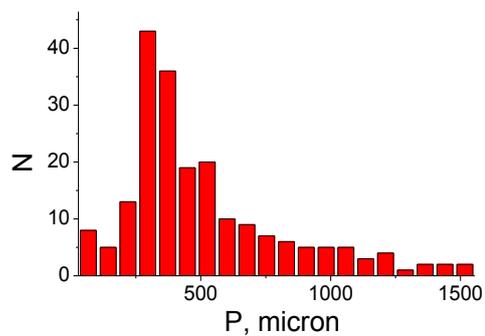
в)



г)



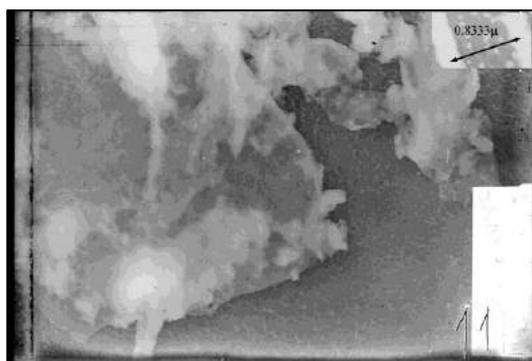
д)



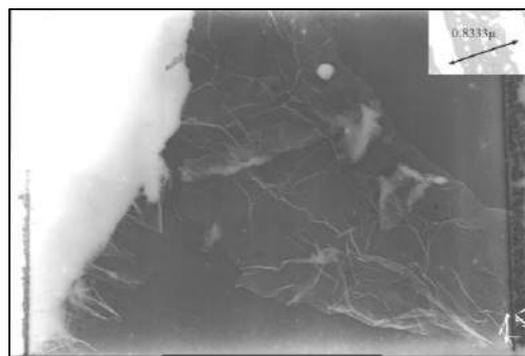
е)

Рис. 5.2 Оптические изображения (а, б) и их обработка: оценка площадей (в, г) и периметров (д, е) зерен, слева – GO, справа – RGO [3].

Как известно из литературных источников [118], в местах дефектов плоскостная SP^2 -гибридизация часто переходит в пространственную SP^3 -гибридизацию, что и может приводить к появлению складок и деформаций графеновых плоскостей. Кроме того, не исключено, что оксидная шуба армирует графеновую плоскость, увеличивая ее изгибную жесткость.



а)



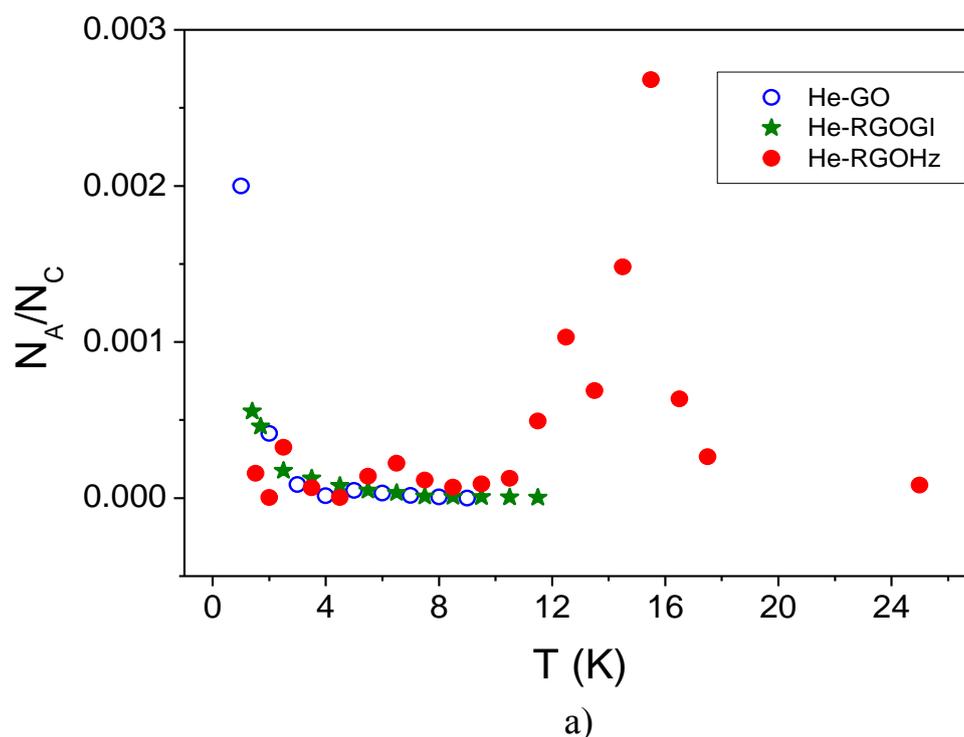
б)

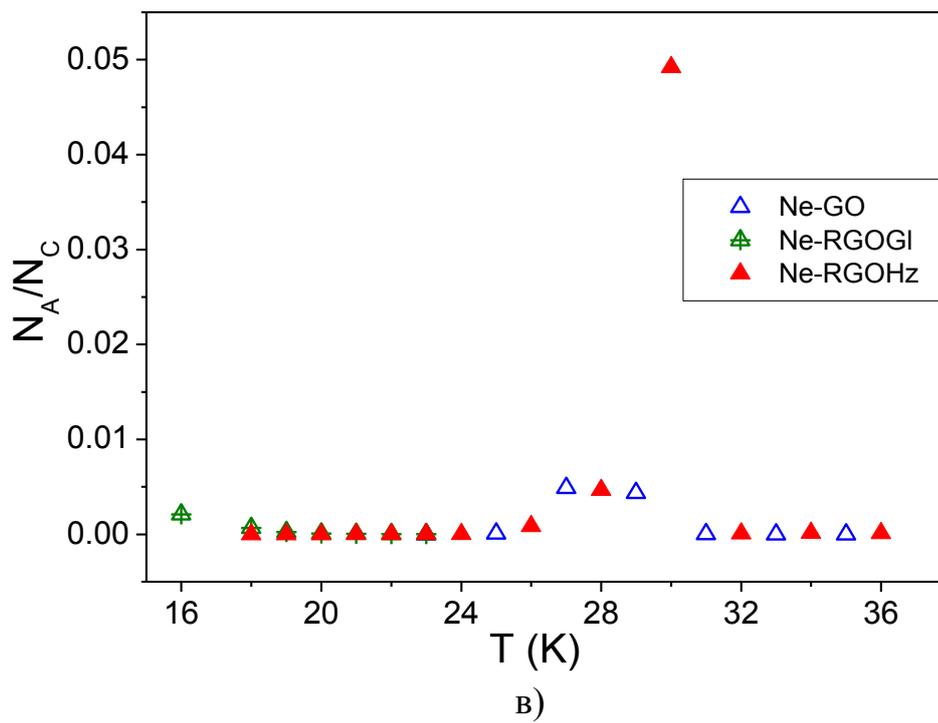
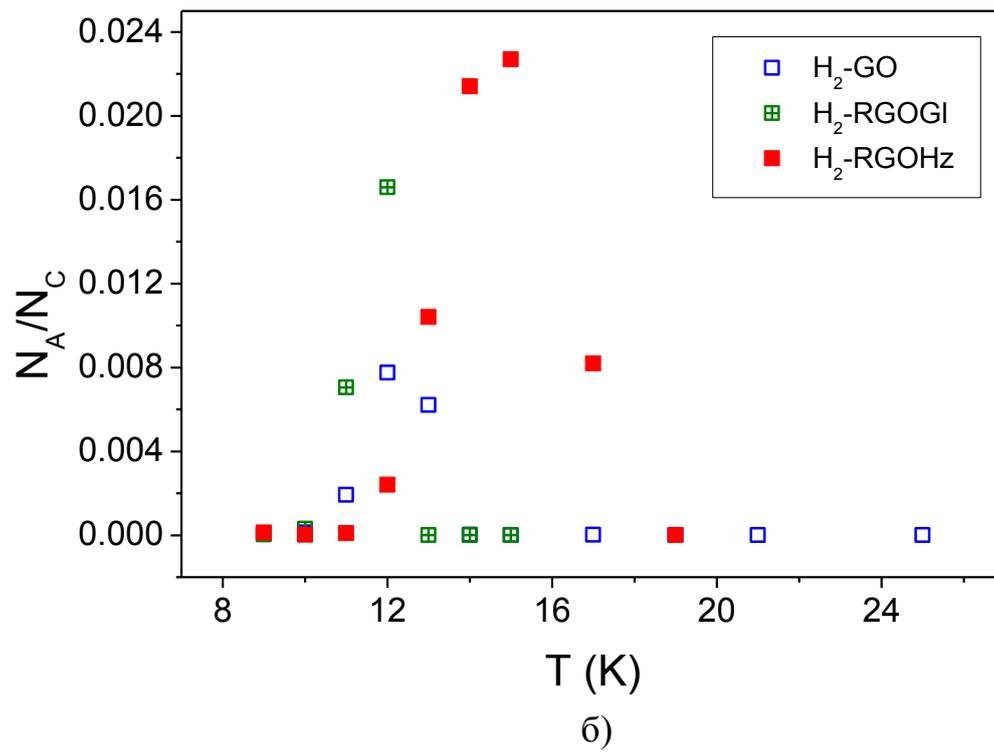
Рис.5.3 Полученные при помощи ТЭМ изображения: а) GO; б) RGO-GI [3].

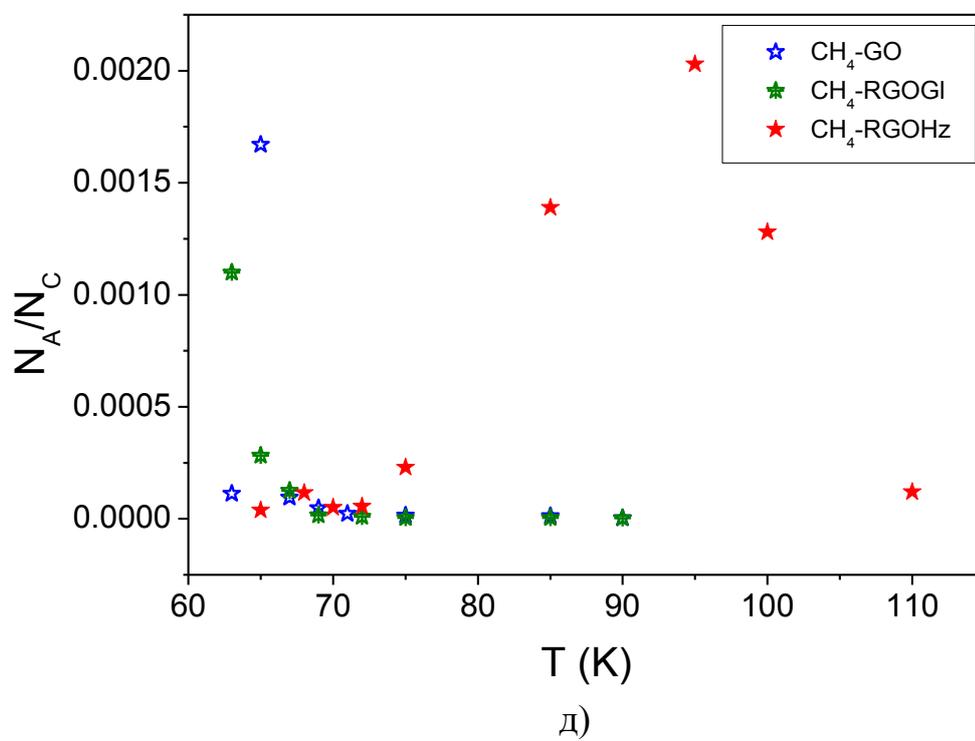
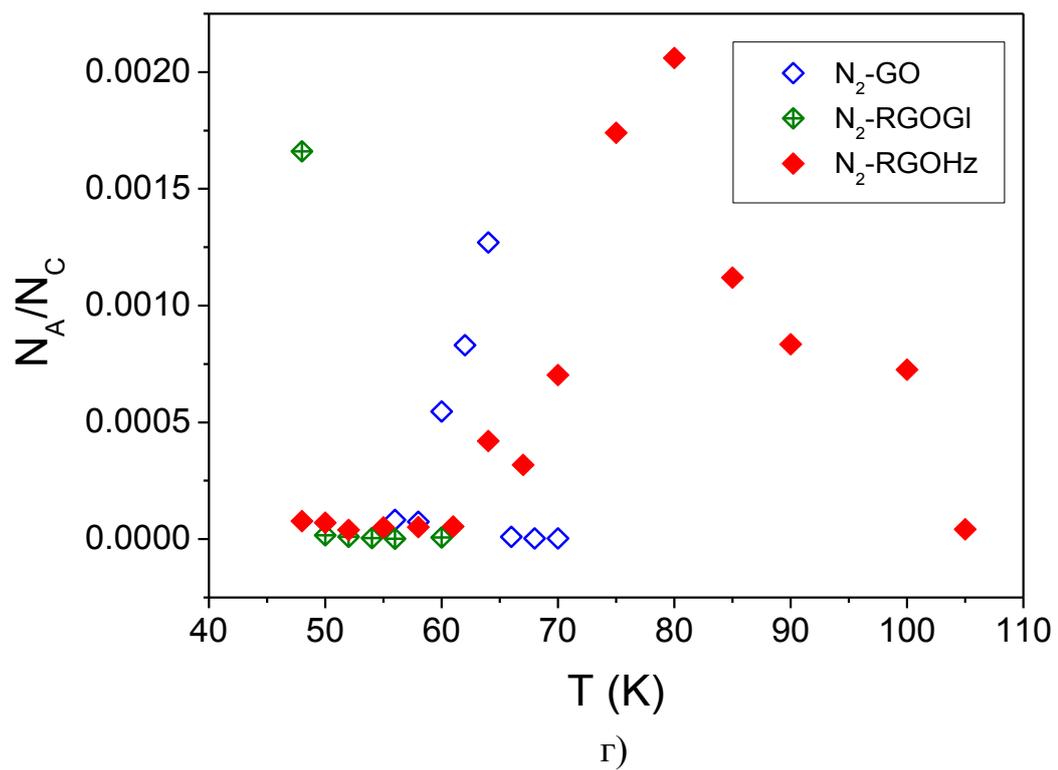
Непосредственно перед началом исследований образцы порошка с целью удаления возможных газообразных примесей и влаги были вакуумированы в течение пяти суток при комнатной температуре в измерительной ячейке стенда.

5.2. Результаты исследований сорбционных свойств GO, RGO-Hz и RGO-GI

Температурные зависимости количества десорбированных из образцов GO, RGO-Hz и RGO-GI газообразных примесей представлены на рис. 5.4. Общее количество десорбированных газообразных примесей приведено в таблице 5.2. На рис.5.2 и в таблице 5.1 количество десорбированных примесных частиц N_A нормировано на общее количество атомов углерода в образцах N_C . Отметим, что общее количество сорбированных и десорбированных образцами примесей в пределах погрешности эксперимента совпадает.







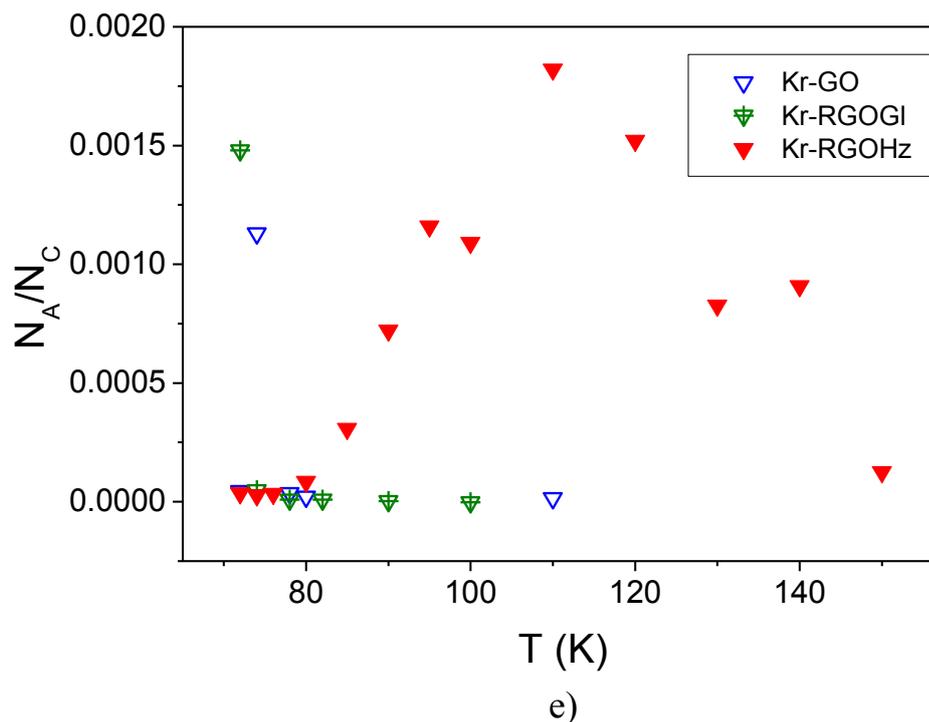


Рис. 5.4 Температурные зависимости относительного количества примесей, десорбированных из образцов GO, RGO-Hz и RGO-Gl; а) ^4He , б) H_2 , в) Ne , г) N_2 , д) CH_4 , е) Kr [3].

Из диаграмм рис.5.4 видно, что абсолютные значения и температурные интервалы десорбции одной и той же примеси различны для образцов GO, RGO-Hz и RGO-Gl. Это, по всей видимости, объясняется особенностями структуры этих веществ. Можно предположить, что доступ примесных частиц в межплоскостное пространство оксида графена ограничен оксидными группами, в результате чего сорбция примесей происходит, преимущественно, на внешних поверхностях графеновых плоскостей. Восстановление оксида графена при помощи глюкозы не слишком повлияло на характер десорбционных кривых. Возможно, это обусловлено адсорбцией молекул восстановителя (основанных на глюкозе молекул, аналогично [118], которые также как и оксидные группы перекрывают межслоевое расстояние RGO-Gl, способствуя некоторому

увеличению межплоскостного расстояния (до 1–1.4 нм [117]). Восстановление гидразином, напротив, уменьшает межслоевое расстояние (до 0.55 нм [119], или же до 0.44 нм при практически полном удалении эпоксидных и гидроксильных групп с обеих сторон графеновой плоскости [120]). Восстановление оксида графена при помощи гидразина резко изменило характер десорбционных кривых, сместив основной десорбционный максимум в область более высоких температур для всех исследованных типов примесей. По всей видимости, восстановление оксида графена гидразином оказалось более эффективным с точки зрения удаления функциональных групп, перекрывающих доступ в пространство между плоскостями графена, чем восстановление при помощи глюкозы. Поскольку примесные частицы в межплоскостном пространстве образца RGO-Hz характеризуются более высокими значениями энергии связи по сравнению с внешней поверхностью графена [121], десорбция частиц из межслоевого пространства происходит при более высокой температуре. Предположение о доступности для сорбции межслоевого пространства образца RGO-Hz подтверждается более высокой (в 3-6 раз) сорбционной способностью данного образца по сравнению с образцами GO, RGO-GI (табл. 5). Полученные нами значения сорбционной емкости восстановленного гидразином оксида графена по отношению к водороду хорошо согласуются с имеющимися литературными данными (1,2 wt% и 0,1 wt% при $P \sim 10$ бар, $T=77$ и $T=298$ К соответственно, 1.7 wt % при $P=1$ atm, $T=77$ К [122]). Теоретический предел физической сорбции водорода однослойным графеном (single-layer graphene) при 1 atm и 77 К оценен в 3 %wt [123].

Таблица 5.2 Суммарные концентрации примесных частиц в образцах GO, RGO-Hz и RGO-Gl (в молярных долях (количество примесных частиц на один атом углерода)).

А, примесь	⁴ He	H ₂	Ne	Kr	N ₂	CH ₄
N _A /N _C (GO)	0.0026	0.016 (0.27% wt)	0.0079	0.0013	0.0028	0.00198
N _A /N _C (RGO-GL)	0.00151	0.024 (0.4% wt)	0.0012	0.0016	0.0017	0.00156
N _A /N _C (RGO-Hz)	0.00867	0.0654 (1.1% wt)	0.0551	0.00866	0.00829	0.00531

Экспериментальные зависимости изменения давления ΔP при сорбции (или десорбции) примесей порошком оксида графена и восстановленного оксида графена удовлетворительно описывались экспоненциальной функцией (рис. 5.5):

$$\Delta P = A(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (5.1),$$

где параметр экспоненты τ отвечал характеристическому времени процесса заполнения частицами примеси зерен порошка оксида графена, A – подгоночный параметр.

Необходимо отметить, что временные зависимости изменения давления, полученные при сорбции и десорбции примесей для одного и того же значения температуры образца, были качественно подобны, и их характеристические времена совпадали в пределах погрешности методики эксперимента. На основании выражения (5.2) и полученных экспериментально характеристических времен сорбции-десорбции (τ) была выполнена оценка коэффициентов диффузии примесей в зернах оксида графена и восстановленного оксида графена.

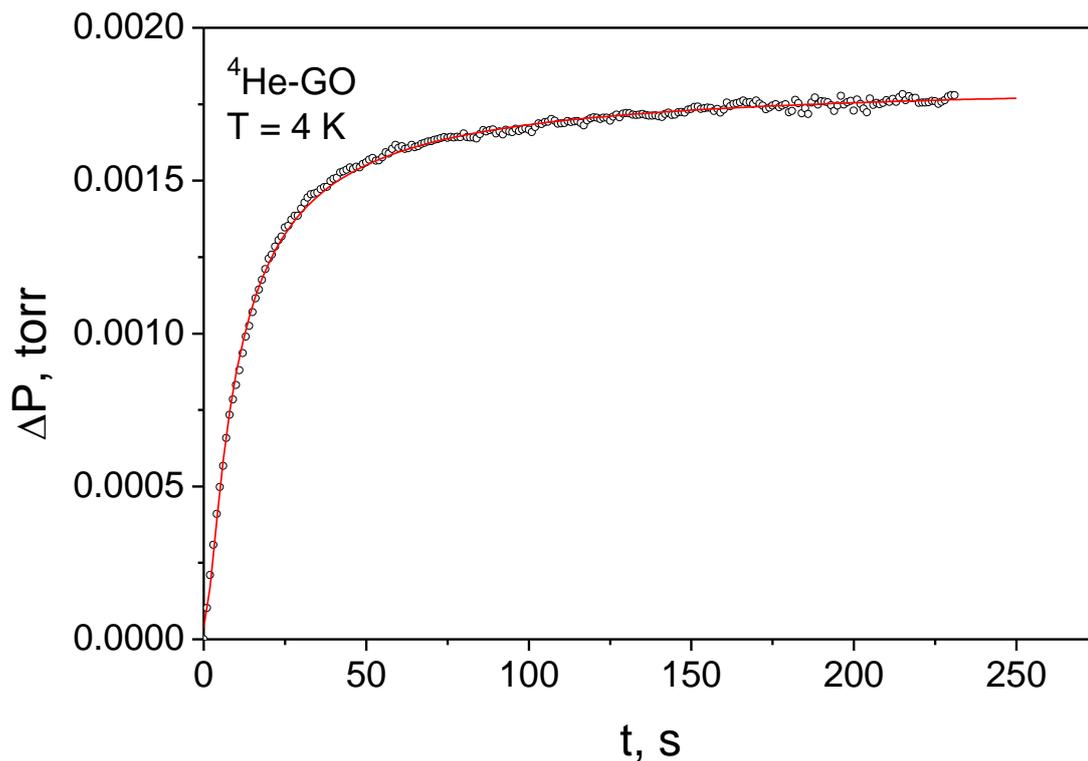


Рис. 5.5 Экспериментальные данные изменения давления в процессе десорбции ${}^4\text{He}$ из образца оксида графена GO (окружности) и их аппроксимация при помощи выражения 1 (сплошная линия) (температура образца 4 K) [3].

$$D \approx \frac{\bar{\ell}^2}{4 \tau} \quad (5.2)$$

где $\bar{\ell}$ – среднее значение размера зерна порошка GO и RGO;

τ – характеристическое время диффузии.

Поскольку диффузия примесей происходила, преимущественно, вдоль плоскостей графена, находящийся в знаменателе формулы 5.2 коэффициент

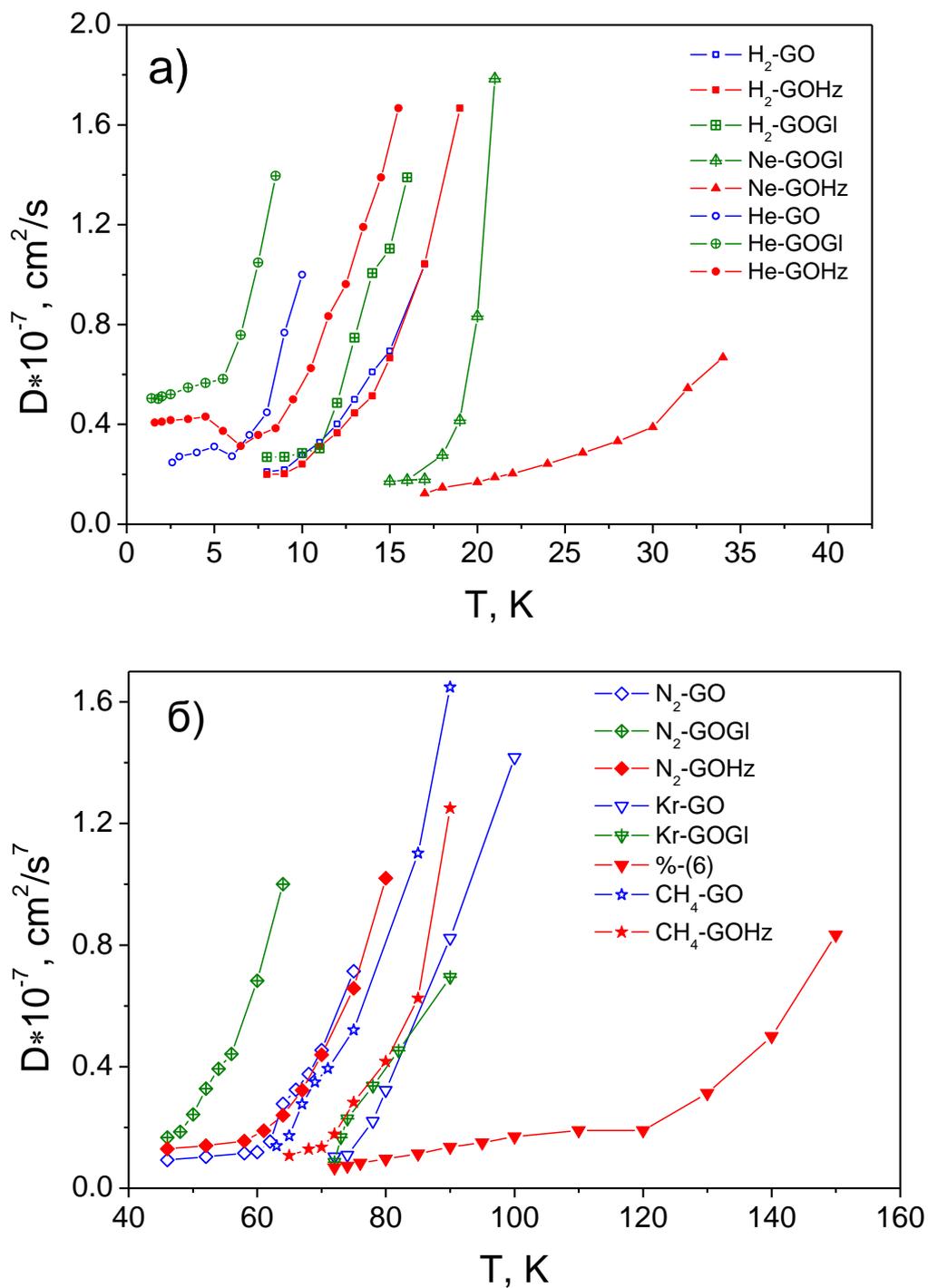


Рис. 5.6 Температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей ${}^4\text{He}$, H_2 , Ne , N_2 , CH_4 и Kr в образцах GO , RGO-Hz и RGO-GI ; а) ${}^4\text{He}$, H_2 , Ne , б) N_2 , CH_4 , Kr [3].

пропорциональности для близкой к двумерному случаю диффузии приблизительно равен четырем.

На рисунке 5.6 приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 и Kr в оксиде графена и восстановленных оксидах графена (RGO-Hz и RGO-GI).

Привлекает внимание несколько особенностей температурных зависимостей коэффициентов диффузии. При самой низкой температуре исследований коэффициенты диффузии гелия, водорода и неона слабо зависят от температуры (рис. 5.6 (а)). Возможно, такой характер температурных зависимостей коэффициентов диффузии легких примесей с малым диаметром молекул объясняется преобладанием при низких температурах туннельного механизма диффузии над термоактивационным, доминирующим при высоких температурах. Для более тяжелых примесей: азота, метана и криптона, этот эффект проявляется существенно слабее и приводит к изменению угла наклона температурной зависимости коэффициентов диффузии (рис. 5.6 (б)).

Для определения энергии активации диффузии примесей в оксиде графена температурные зависимости коэффициентов диффузии были построены в координатах $Y=\ln(D)$ от $X=1/T$ (см. пример на рис. 5.7). В случае соответствия процесса диффузии закону Аррениуса, зависимость $Y(X)$ должна быть линейной.

Из рисунка 5.7 видно, что зависимость $Y(X)$ для диффузии атомов ^4He в образце RGO-Hz имеет два выраженных линейных участка. Наклонный линейный участок соответствует температурному интервалу, в котором доминирует термоактивационный характер диффузии. Практически параллельный оси абсцисс участок соответствует температурному интервалу доминирования вклада туннелирования в диффузионные процессы.

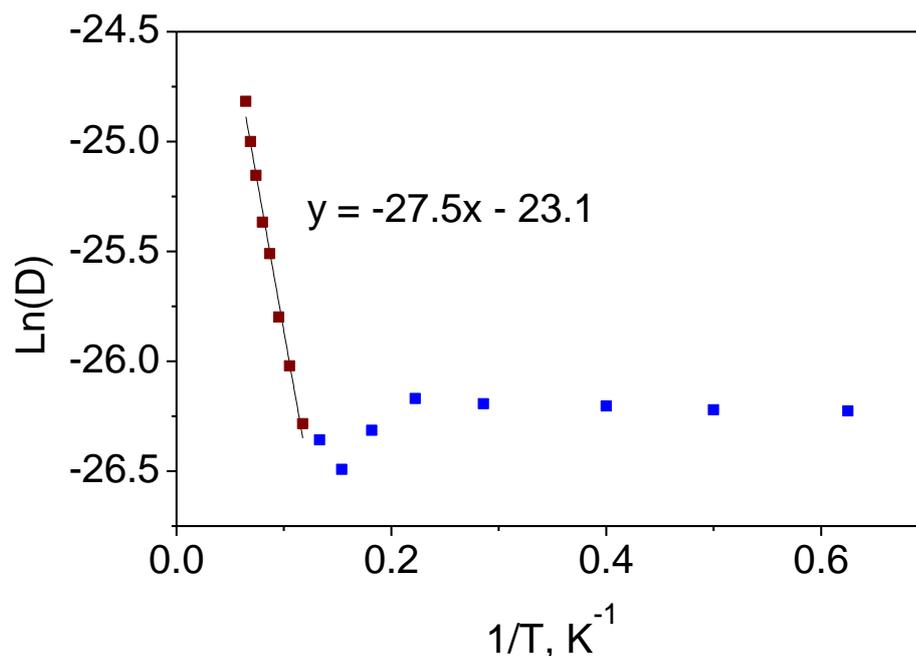


Рис. 5.7 Зависимость $Y=\ln(D)$ от $X=1/T$ для коэффициентов диффузии гелия в восстановленном гидразином оксиде графена (RGO-Hz) [3].

Аналогично были выполнены оценки энергий активации для диффузии примесей гелия, водорода, неона, азота, метана и криптона в образцах GO, RGO-Hz и RGO-GI (см. табл. 5.3). Для оценки использовались значения коэффициентов диффузии в температурном интервале доминирования термоактивационного механизма для каждой примеси, так как при увеличении вклада в диффузию квантовых эффектов выражение для закона Аррениуса неприменимо.

Из таблицы 5.3 видно, что увеличение массы и эффективного диаметра примесных частиц приводит к возрастанию энергии активации диффузии примесей в образцах оксида графена и восстановленных оксидов графена. Наибольшие значения энергии активации диффузии для всех типов примесей были получены в случае образца RGO-Hz, что согласуется с предположением о возможности проникновения примесных частиц в межслоевые промежутки восстановленного гидразином оксида графена.

Известно, что для легких примесных частиц (^4He , H_2) энергия активации диффузии в межслоевом промежутке, по сравнению с поверхностью графена, увеличивается практически вдвое [121].

Таблица 5.3. Энергии активации для примесных частиц в образцах GO, RGO-Hz и RGO-Gl.

A, примесь	^4He	H_2	Ne	N_2	CH_4	Kr
Эффективный диаметр σ , Å	2,62	2,96	2,788	3,708	3,817	3,921
Масса m, а.е.м.	4	2	20	28	16	83,798
E_A (GO), К	12,0	35,4	110,4	363,3	498,0	595,8
E_A (RGO-GL), К	13,6	40,7	123,3	365,8	594,0	622,1
E_A (RGO-Hz), К	27,6	61,6	138,9	460,1	659,6	878,5

Полученные значения энергии активации для примеси водорода, по крайней мере, в два раза меньше теоретических оценок энергии активации диффузии физиосорбированного водорода на графеновом листе ($E_a(\text{H}_2) < 10$ мэВ [124], и в несколько раз превышают оценочные значения энергии смещения водородного атома вдоль графенового листа ($E_{\text{drift}} < 1$ meV) [125], Такие различия, по всей видимости, объясняются особенностями структуры, а также наличием многочисленных дефектов реальных образцов оксида графена.

5.3. Влияние температуры восстановления оксида графена на низкотемпературную сорбцию водорода

Термическое восстановление оксида графена – достаточно сложный процесс ввиду термически активированного многоэтапного удаления

интеркалированных молекул воды и оксидных групп, таких как карбоксильные ($-\text{COOH}$), карбоксильные и частично гидроксильные ($\text{C}-\text{OH}$ и $\text{O}-\text{H}$) эпоксидные ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), односвязные на поверхности кислородные ($\text{C}-\text{O}$), и карбонилы ($\text{C}=\text{O}$). Присутствие воды и кислородосодержащих групп весьма сильно влияет на физические свойства оксида графена, в том числе, на его сорбционные характеристики.

Температурные зависимости количества водорода, десорбированного из образцов оксида графита и термически восстановленного оксида графена представлены на рис. 5.8.

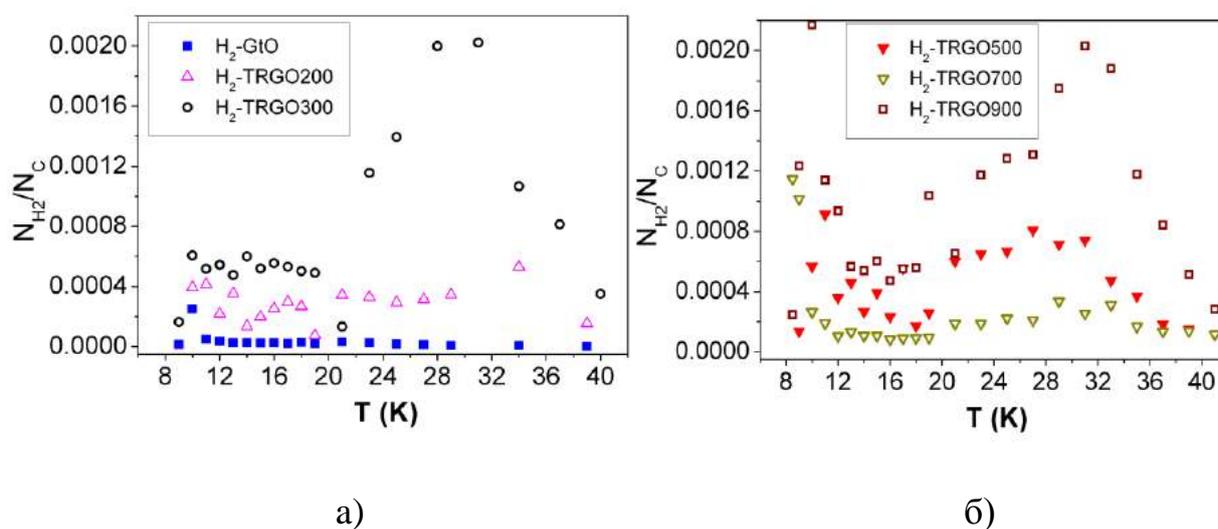


Рис. 5.8 Температурные зависимости относительного количества водорода, десорбированного из образцов: а – GtO (■), TRGO восстановленного при 200°C (Δ), 300°C (\circ); б – TRGO восстановленного при 500°C (\blacktriangledown), 700°C (∇) и при 900°C (\square) [5].

Контроль десорбции выполнялся в температурном интервале $9\text{--}290^\circ\text{K}$, однако практически весь сорбированный водород был десорбирован из образцов при нагреве до 40°K . Зависимость общего количества десорбированного водорода от температуры восстановления образца приведена на рис. 5.9 и в табл. 5.4. На рис. 5.8 и 5.9, а также в табл. 5.4

количество десорбированных молекул водорода N_{H_2} нормировано на общее количество атомов углерода в образцах N_C .

Табл.5.4 Суммарные концентрации водорода в образцах GtO, и TRGO при различной температуре восстановления (в мольных долях (количество молекул водорода на один атом углерода) и массовых процентах).

Образец	GtO	TRGO- 200	TRGO- 300	TRGO- 500	TRGO- 700	TRGO- 900
N_{H_2}/N_C	0,00061	0,005	0,014	0,010	0,0047	0,023
% мас.	0,01	0,08	0,23	0,17	0,08	0,38

Следует отметить, что общие количества сорбированного и десорбированного образцами водорода в пределах погрешности эксперимента совпадали. Полученная зависимость между температурой восстановления образца и суммарным количеством сорбированного водорода имеет немонотонный характер с максимальными значениями сорбированного водорода для образцов, восстановленных при 300 и 900 °С (рис. 5.9). Увеличение сорбционной способности образца при нагреве до 300 °С, по всей видимости, объясняется разупорядочением слоистой структуры оксида графита при испарении интеркалированной воды. Нагрев до 700 °С вызывает удаление кислородосодержащих групп, образование дефектов и уменьшение расстояния между слоями графена, что снижает сорбционную емкость образцов.

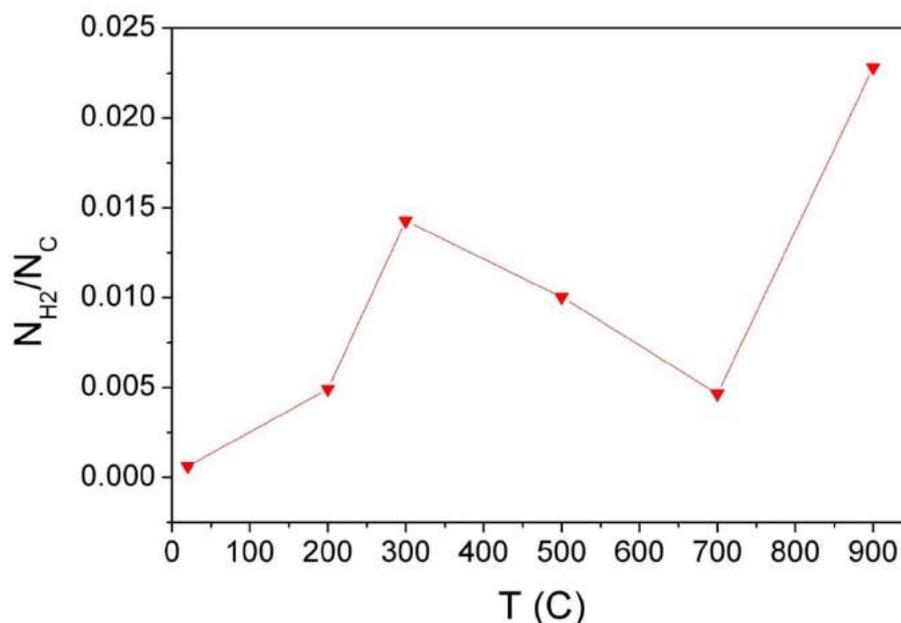


Рис.5.9 Зависимость относительного количества сорбированного водорода от температуры восстановления образца [5].

Термическая обработка при более высокой температуре (900°C) может приводить к удалению остаточных кислородосодержащих групп и образованию большого количества дефектов [126], что делает доступными для сорбции межслоевые промежутки оксида графена и увеличивает сорбционную емкость образца. Возникновение множественных дефектов углеродных плоскостей с повышением температуры восстановления сопровождается появлением выраженного второго десорбционного максимума при температуре около 10 К (рис. 5.8, б, образцы TRGO–500, TRGO–700 и TRGO–900).

Выводы:

1. В интервале температур 2–290 К исследована сорбция и последующая десорбция газовых примесей ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 и Kr порошками оксида графена (GO), а также восстановленного при помощи глюкозы оксида графена (RGO-GL) и восстановленного гидразином оксида

графена (RGO-Hz). Наибольшие изменения сорбционных свойств наблюдались в случае восстановления оксида графена гидразином, общая сорбционная способность образца RGO-Hz превышает сорбционную емкость образца GO в 3-6 раз. Увеличение сорбционной способности образца RGO-Hz, по всей видимости, обусловлено удалением при восстановлении оксида графена гидразином кислородосодержащих групп, что сделало доступным для сорбции межслоевое пространство оксида графена. В пользу данного предположения свидетельствует увеличение энергии активации примесей для образца RGO-Hz, по сравнению с образцами GO и RGO-GL. Восстановление оксида графена глюкозой на сорбционные свойства образца RGO-GL повлияло слабо.

2. На основании измеренных характеристических времен насыщения образцов GO, RGO-GL и RGO-Hz примесными частицами определены температурные зависимости коэффициентов диффузии в этих образцах упомянутых выше примесей. Было сделано предположение, что характер температурных зависимостей коэффициентов диффузии исследованных примесей в образцах GO, RGO-GL и RGO-Hz определяется конкуренцией термоактивационного механизма диффузии и туннельного механизма диффузии, вклад которого преобладает при низких температурах. Проявлением туннельного механизма диффузии, по всей видимости, объясняется слабая температурная зависимость времен сорбции примесей при минимальных температурах эксперимента.

3. Выполнены оценки энергии активации (E_a) диффузии примесных частиц ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 и Kr в образцах GO, RGO-Hz и RGO-GL. Наибольшие значения E_a для всех типов примесей были получены в случае образца RGO-Hz, что, по всей видимости, объясняется возможностью проникновения примесных частиц в межслоевые промежутки восстановленного гидразином оксида графена.

При помощи метода термопрограммируемой десорбции были получены десорбционные спектры, характеризующие сорбционную емкость образцов термически восстановленного оксида графена по отношению к водороду в температурном интервале 9–40 К. На основании экспериментальных данных была графически построена зависимость количества десорбированного водорода от температуры восстановления образца. Сделано предположение, что термическое восстановление оксида графита путем нагрева в среде аргона до 300° С приводит к испарению интеркалированной между углеродными слоями воды, что вызывает расслоение графеновых плоскостей и увеличение сорбционной емкости. Термическое восстановление при нагреве до 700° С снижает сорбционную емкость оксида графена за счет удаления кислородосодержащих групп и уменьшения расстояния между слоями графена. Нагрев образца до 900° С вызывает появление множественных дефектов углеродных плоскостей, что открывает для сорбции межслоевые промежутки и увеличивает сорбционную емкость.

РАЗДЕЛ 6

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ γ -КВАНТАМИ НА СОРБЦИЮ ВОДОРОДА НАНОПОРИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

В последнее время появился целый класс новых углеродных наносорбентов – так называемые синтетические нанопористые угли, имеющие высокие удельные объем и поверхность сорбционных пор. Эти материалы по своим сорбционным характеристикам не только не уступают таким известным углеродным наноматериалам как фуллерит, углеродные нанотрубки и графен, но и по некоторым параметрам существенно их превосходят. Ввиду более простого технологического процесса получения, доступности исходного сырья и несравнимо меньшей стоимости, такие сорбенты в ряде случаев могут успешно заменять дорогостоящие наноматериалы. Поэтому в последние годы наблюдается увеличение количества работ, посвященных разработке методик получения и изучению физико-химических свойств синтетических нанопористых углеродных наноматериалов [74, 76, 77]. Однако, на сегодняшний момент их низкотемпературные сорбционные свойства по отношению к водороду остаются практически не исследованными.

Синтетический пористый углеродный материал СКН (сферический карбонит насыщенный) имеет структуру, в которой чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец – гексагонов [74]. Доступное для сорбции примесей внутреннее пористое пространство СКН обычно имеет вид трехмерного лабиринта из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы. В зависимости от размера полостей в СКН различают нанопоры (менее 2 нм), мезопоры (от 2 до 50 нм) и макропоры с размером > 50 нм. Среди нанопор выделяют супернанопоры с размером в диапазоне 0,7–2 нм и ультрананопоры с размером $< 0,6$ –0,7 нм. Благодаря большому количеству

пор СКН имеет высокую удельную поверхность, способен поглощать (сорбировать) примесные частицы из жидкой и газовой фаз окружающих веществ, а также обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к гелию [75].

Способность СКН к сорбции различных молекул определяется его внутренней структурой, строением поверхности, а также природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп. В качестве последних обычно выступают кислородсодержащие функциональные группы, образующиеся в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала. Выполненные предварительно пикнометрические измерения реальной плотности СКН с использованием гелия, воды и бензола указывают на большое количество в синтетическом угле СКН целевых пор малого размера (ультра-нанопор) с эффективной шириной менее чем 0,6 нм.

Исследования влияния облучения γ -квантами в среде водорода на сорбцию водорода жгутами углеродных нанотрубок (см.раздел 4) показали, что облучение существенно меняет физико - химические свойства наноструктур. При этом в температурном интервале 20–900°C проявляется химическая сорбция водорода, обусловленная сильными С–Н связями, которые могут образоваться не только во время облучения образца, но и при последующем контакте облученного образца с молекулярным водородом при комнатной температуре. Естественным казалось продолжить упомянутые исследования для других углеродных наноматериалов как при низких, так и при высоких температурах, рассматривая как низкоэнергетическую (физическую), так и высокоэнергетическую (химическую) сорбции.

В данном разделе представлены результаты исследования сорбции-десорбции водорода исходным и облученным в среде водорода синтетическим сорбентом СКН в температурном интервале от 12 К до

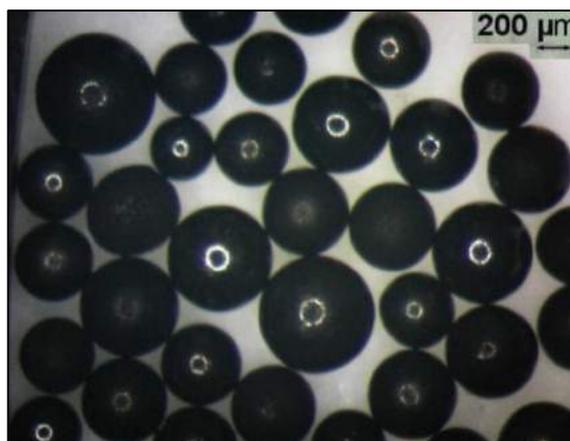
1173 К с помощью методики, подробно описанной в разделе 2. Также представлены результаты относительно кинетики насыщения и последующей десорбции водорода из этих образцов.

В исследованиях были использованы два образца СКН, представляющие собой сферически гранулированный порошок. Один из таких образцов СКН был облучен гамма-квантами кобальта-60, энергия кванта 1,2 МэВ, доза облучения $4,8 \cdot 10^7$ рад. Облучение было проведено при комнатной температуре в водороде при давлении 1 атм. До начала исследований образцы находились в той же газовой среде, в которой было проведено облучение. Исследования были выполнены при помощи лабораторного стенда, конструкция и принцип действия которого подробно описаны в методическом разделе. Образцы синтетического сорбента СКН представляли собой гранулированный порошок (рис. 6.1(а)), масса каждого из образцов около 100 мг. Было проведено исследование исходного образца СКН на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100F (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1 Å. Из рис. 6.1(б) и 6.1(в) видно, что фрагменты гранул образца представляют собой конгломерат из плоских частиц размером 100 – 200 нм.

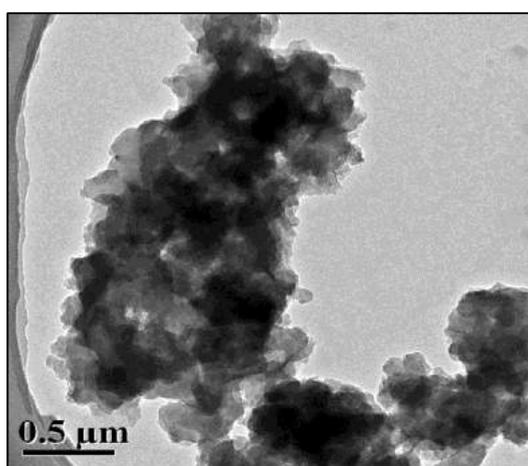
6.1. Низкотемпературная сорбция водорода исходным образцом нанопористого сорбента СКН

Экспериментальные временные зависимости изменения давления ΔP при сорбции (либо десорбции) примеси H_2 порошком СКН удовлетворительно описывались суммой двух экспоненциальных функций с различными параметрами экспоненты (τ_1, τ_2) (рис. 6.2):

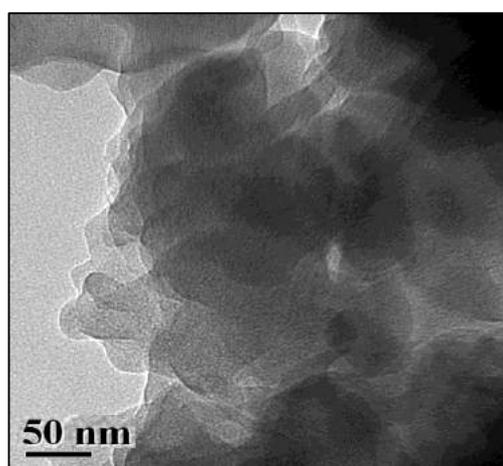
$$\Delta P = A \cdot (1 - \exp(-t / \tau_1)) + B \cdot (1 - \exp(-t / \tau_2)) \quad (6.1),$$



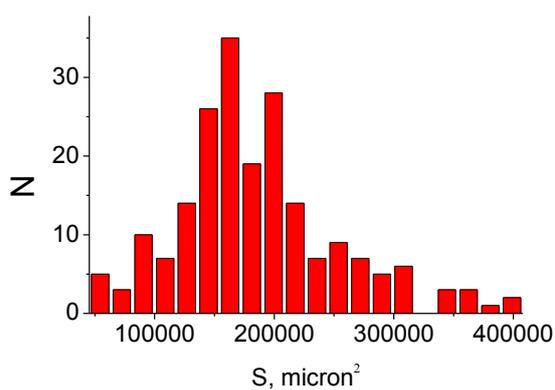
а)



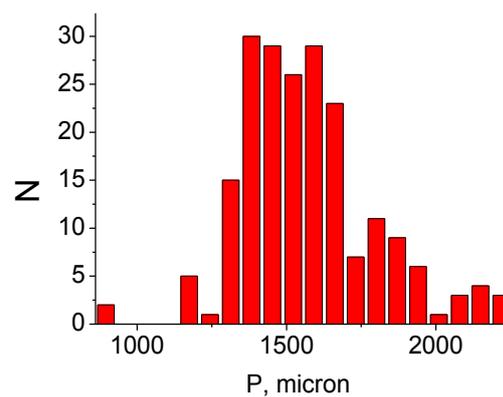
б)



в)



г)



д)

Рис. 6.1 Оптическая фотография исходных гранул СКН (а), полученные методом электронной просвечивающей микроскопии изображения фрагментов гранул СКН (б, в), оценка площадей (г) и периметров (д) гранул

[4].

Значения параметров экспонент τ_1 и τ_2 , а также параметров A и B находились путем подгонки к экспериментальным данным. Можно предположить, что параметры экспонент τ_1 и τ_2 , соответствуют характеристическим временам процессов заполнения молекулами водорода подсистем пор СКН, имеющих различный размер и пространственную конфигурацию. О том, что совокупность пор образца СКН можно условно разделить на две подсистемы свидетельствует наличие двух выраженных пиков десорбционной диаграммы рис. 6.3.

Временные зависимости изменения давления, полученные при сорбции и десорбции водорода для одного и того же значения температуры образца, были качественно подобны, и их характеристические времена совпадали в пределах погрешности методики эксперимента.

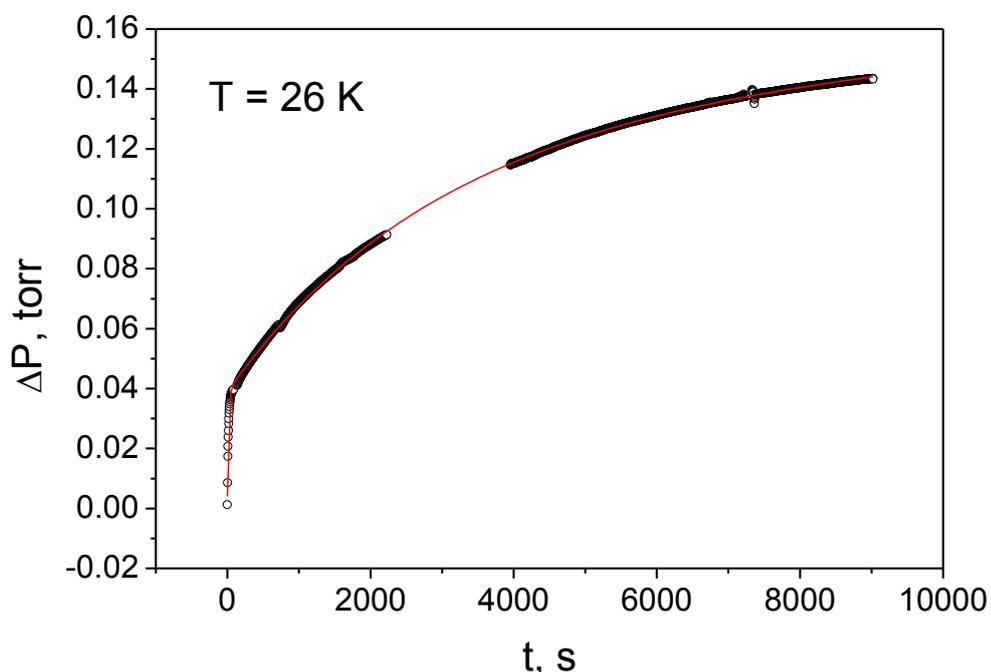


Рис. 6.2 Изменение давления в процессе десорбции H_2 из образца СКН (окружности) и их аппроксимация при помощи выражения 1 (сплошная линия) (в качестве примера приведены данные, полученные при температуре образца 26 К) [4].

Сопоставление десорбционных диаграмм для синтетического сорбента СКН (исходного и облученного в среде водорода), закрытых на концах одностенных углеродных нанотрубок (SWNT) (исходных и облученных в среде водорода, см.раздел 4) и восстановленного гидразином оксида графена (RGO-Hz) (см.раздел 5) показывает, что наиболее эффективным с точки зрения низкотемпературной сорбции водорода при равных условиях насыщения оказался облученный в среде водорода сорбент СКН.

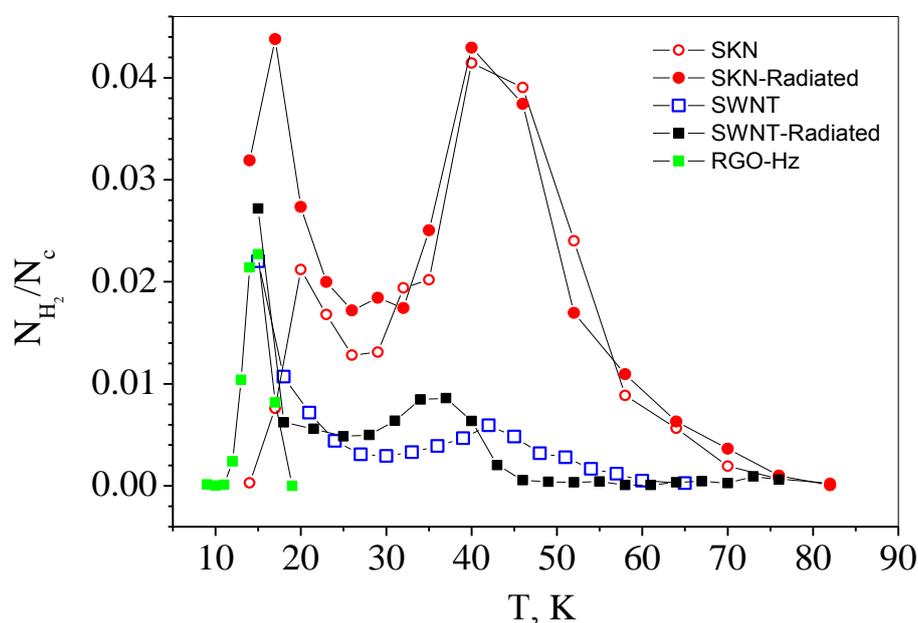


Рис. 6.3 Температурные зависимости относительного количества примесей водорода (в молярных долях (количество молекул водорода на один атом углерода)), десорбированных из образцов СКН [4], RGO-Hz [3] и SWNT [2].

Из диаграмм рис. 6.3 видно, что абсолютные значения и температурные интервалы максимумов десорбции водорода различны для образцов СКН, RGO-Hz и SWNT. Это, по всей видимости, объясняется особенностями структуры этих веществ. Можно предположить, что в образце СКН основной десорбционный максимум при $T \approx 45$ К обусловлен десорбцией водорода из пор, характерный размер которых составляет менее

одного нанометра [127] Поры таких малых размеров имеются и в жгутах углеродных нанотрубок в виде каналов между трубками в жгуте [128], максимальное количество водорода из этих каналов десорбируется в температурном интервале 38-42 К (см. рис. 6.3) [2], однако количество примесных молекул, способных разместиться в таких каналах по сравнению с общей сорбционной емкостью жгутов нанотрубок невелико, тогда как в случае сорбента СКН сорбционная способность таких пор является преобладающей (рис. 6.3). Судя по десорбционной диаграмме для образца восстановленного оксида графена [3], поры таких малых размеров в RGO-Nz вообще отсутствуют.

Десорбционные диаграммы для углеродных нанотрубок и оксида графена имели максимум при температуре около 15 К, что, предположительно, соответствует десорбции водорода с поверхности жгутов нанотрубок или же с поверхности графеновых плоскостей. В случае образца СКН этот максимум оказался смещенным в сторону более высоких температур (~20 К), что и не удивительно, поскольку внешняя поверхность зерен СКН имеет пористую структуру.

6.2. Влияние радиационного облучения СКН на низкотемпературную сорбцию водорода

Облучение СКН в среде водорода существенно увеличило высоту десорбционного максимума водорода при 17–20 К и практически не повлияло на десорбционный максимум при $T \approx 45$ К. По всей видимости, это обусловлено увеличением количества дефектов поверхности гранул СКН под воздействием облучения, в результате чего в образце возросло количество пор с эффективным диаметром более одного нанометра. Поскольку наибольшее количество дефектов возникает вследствие столкновения с углеродной поверхностью возбужденных γ -квантами атомов

водорода [62], рассеяние которых происходит в приповерхностном слое гранул СКН, то основная масса пор, находящихся внутри гранул, осталась без изменений, что подтверждается практически не изменившимся после облучения размером десорбционного максимума при $T \approx 45$ К.

На рисунке 6.4 приведены температурные зависимости характеристических времен (τ_1 и τ_2) сорбции (десорбции) водорода исходным образцом СКН, а также образцом СКН, облученным гамма-квантами в среде водорода. Отметим, что во всем температурном интервале проведения исследований времена установления теплового равновесия при наполнении газообразным водородом измерительной системы в отсутствие исследуемого образца (времена термализации, показанные крестиками на рис. 6.4) были, по крайней мере, на порядок меньше измеренных характеристических времен.

Ввиду сложности геометрии внутренней структуры СКН определить соответствующие характеристическим временам τ_1 и τ_2 , размеры подсистем пор не представлялось возможным. Тем не менее, используя соотношение (6.2) удалось оценить характер температурных зависимостей коэффициентов диффузии водорода в синтетическом сорбенте СКН (рис. 6.5), используя известную формулу

$$D \sim \frac{1}{\tau} \quad (6.2),$$

где D – нормированные к единице значения коэффициентов диффузии;
 τ – характеристическое время диффузии.

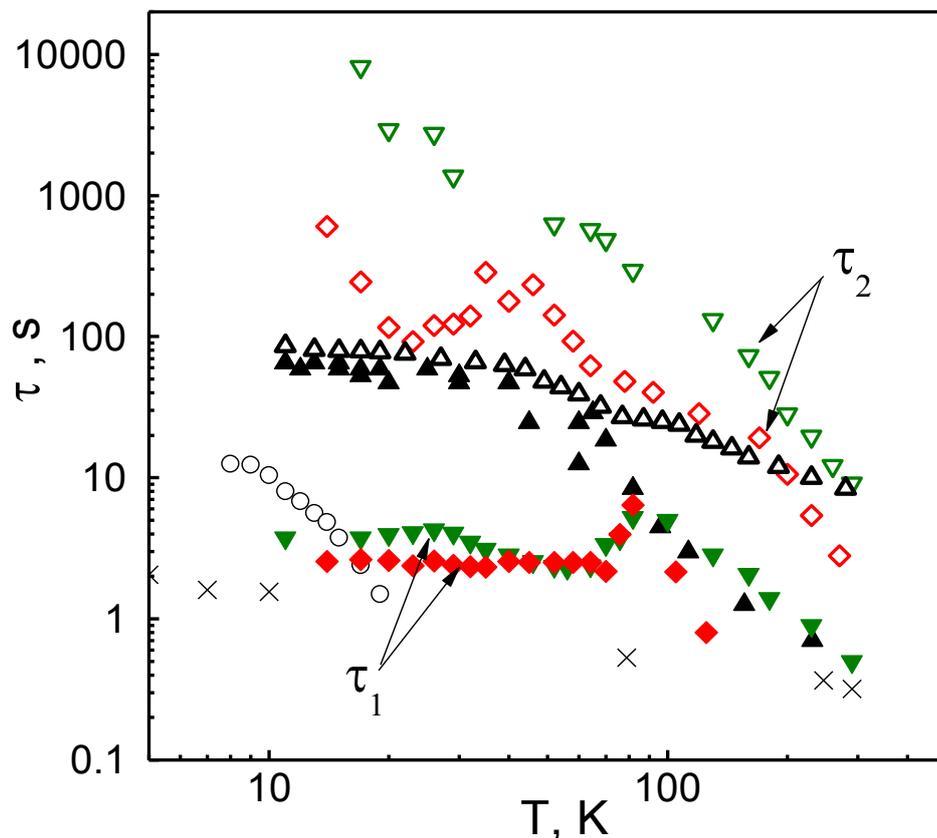


Рис.6.4 Характеристические времена сорбции (десорбции) водорода из: $\blacktriangledown, \triangledown$ – необлученный СКН, τ_1 и τ_2 ; \blacklozenge, \lozenge – облученный СКН [4], τ_1 и τ_2 ; Δ, \blacktriangle – половинные времена десорбции водорода из термически обработанных в вакууме и облученных в среде водорода SWNT [2] \circ – RGO-Hz [3], \times – пустая ячейка.

При минимальных температурах эксперимента для подсистемы пор СКН, характеризующейся большими коэффициентами диффузии (полые символы рис. 6.5) наблюдалось практически полное отсутствие температурной зависимости $D(T)$. Такое поведение $D(T)$ характерно в случае преобладания туннельного механизма диффузии над термоактивационным [41, 45]. Необходимо отметить, что для подобных СКН углеродных наноматериалов приемлемыми моделями структуры

являются системы пересекающихся углеродных нанотрубок либо пересекающихся графеновых плоскостей [129].

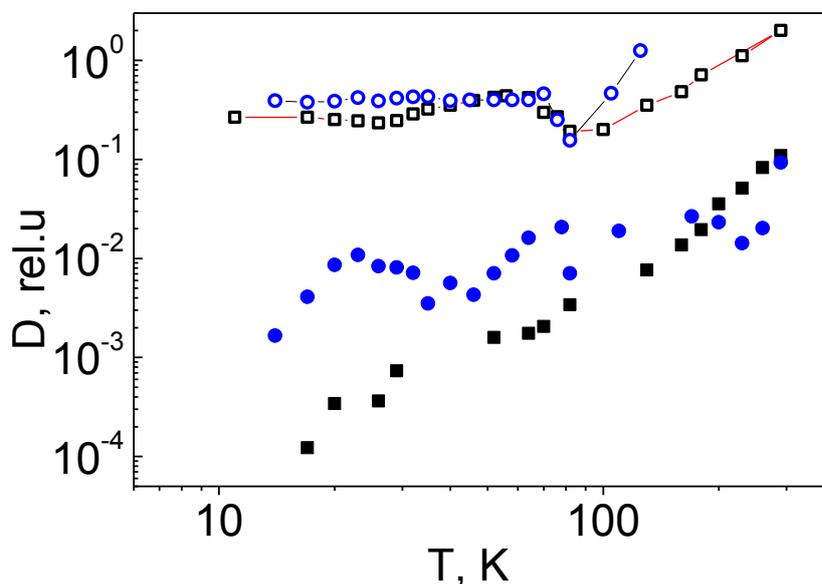


Рис. 6.5 Температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода: ■, □ – исходный и ●, ○ – облученный сорбент СКН, заполненные и открытые символы соответствуют различным подсистемам пор [4].

В разделах 4 и 5 было показано, что туннельный механизм диффузии водорода наблюдался в углеродных нанотрубках и оксиде графена [2, 3]. В случае подсистемы пор, характеризующихся меньшими коэффициентами диффузии (заполненные символы рис. 6.5), туннельный механизм диффузии оказался выражен слабее, что может быть объяснено большими потенциальными барьерами, препятствующими перемещению водорода вдоль углеродной поверхности пор, а также нарушением периодичности потенциала гексагональной углеродной поверхности для пор малого размера.

Заметно, что облучение гамма-квантами в среде водорода привело к увеличению коэффициентов диффузии, по всей видимости, за счет увеличения количества дефектов углеродной структуры СКН, что облегчило доступ водорода в поры СКН.

На основании полученных зависимостей $\tau_{1,2}(T)$ была выполнена оценка энергии активации диффузии водорода (E_a) для различных подсистем пор в исходном образце СКН, а также в образце СКН, облученном гамма-квантами в среде водорода (см. таблицу 6.1). Для оценки E_a использовались значения τ в температурном интервале доминирования термоактивационного механизма. При выполнении оценки температурные зависимости τ_1 и τ_2 были построены в координатах $Y=\ln(1/\tau_{1,2})$ от $X=1/T$. При соответствии процесса диффузии закону Аррениуса, зависимость $Y(X)$ должна быть линейной, и энергия активации E_a определялась как угол наклона аппроксимирующей экспериментальные данные прямой к оси абсцисс.

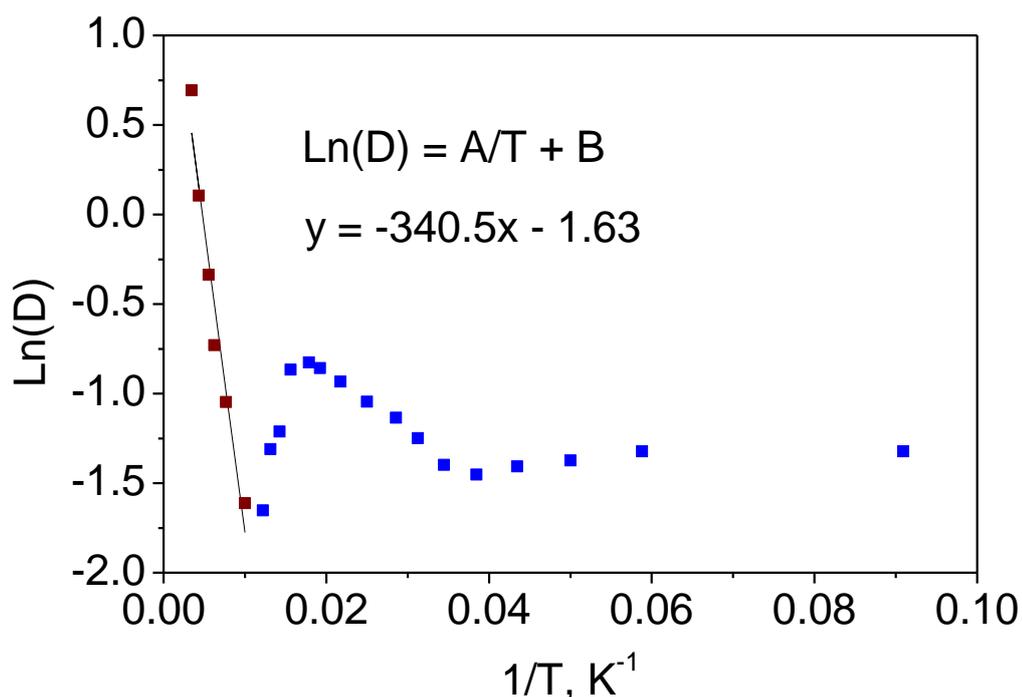


Рис. 6.6 Зависимость $Y=\ln(D)$ от $X=1/T$ для коэффициентов диффузии водорода в СКН [1].

Таблица 6.1 Суммарные концентрации водорода (в молярных долях (количество молекул водорода на один атом углерода) и массовых %), а также энергии активации водорода для образцов СКН (в различных подсистемах пор), RGO-Hz, SWNT и фуллерита C₆₀.

Образец	Концентрация, N _{H2} /N _C	массовые %	Энергия активации, E _a , К
СКН (подсистема 1) (подсистема 2)	0,261	4,3	340 760
СКН (облученный) (подсистема 1) (подсистема 2)	0,352	5,9	486 772
RGO-Hz [3]	0,065	1,1	61,6
SWNT-о [2]	0,0826	1,38	212
SWNT-облученные [2]	0,083	1,38	366
Фуллерит C ₆₀ [1]	0,002	0,03	59,94

В случае образца СКН энергия активации оказалась максимальной по сравнению с нанотрубками [2] и оксидом графена [3] (в 7 раз больше, чем для нанотрубок и в 12 раз больше, чем для восстановленного гидразином оксида графена).

6.3. Высокотемпературная десорбция водорода из облученного γ -квантами СКН

Как показал ряд экспериментальных исследований, облучение γ -квантами в среде водорода существенно меняет физико - химические свойства углеродных наноструктур. Для облученных в среде водорода образцов углеродных нанотрубок в температурном интервале 293–1173 К проявлялась химическая сорбция водорода, обусловленная сильными С–Н связями, которые образовались не только во время облучения образца, но и

при последующем контакте облученного образца с молекулярным водородом при комнатной температуре [62].

Насыщение водородом образцов СКН проводилось по методике, подробно описанной в методическом разделе 2. Диаграммы высокотемпературной десорбции водорода из образцов СКН (исходного необлученного и облученного в среде водорода), представлены на рис. 6.7.

Из полученных данных видно, что заметная высокотемпературная десорбция водорода из образцов СКН начинается выше 300°C и достигает максимума при 800°C. Необходимо отметить, что кроме водорода, в десорбированном из образцов конденсате были обнаружены в небольших количествах метан, окись и двуокись углерода. Наличие этих газов может быть обусловлено термическим разложением образовавшихся при хемосорбции соединений, а также взаимодействием углерода образцов СКН с остатками воздуха и влаги, содержащихся в образце.

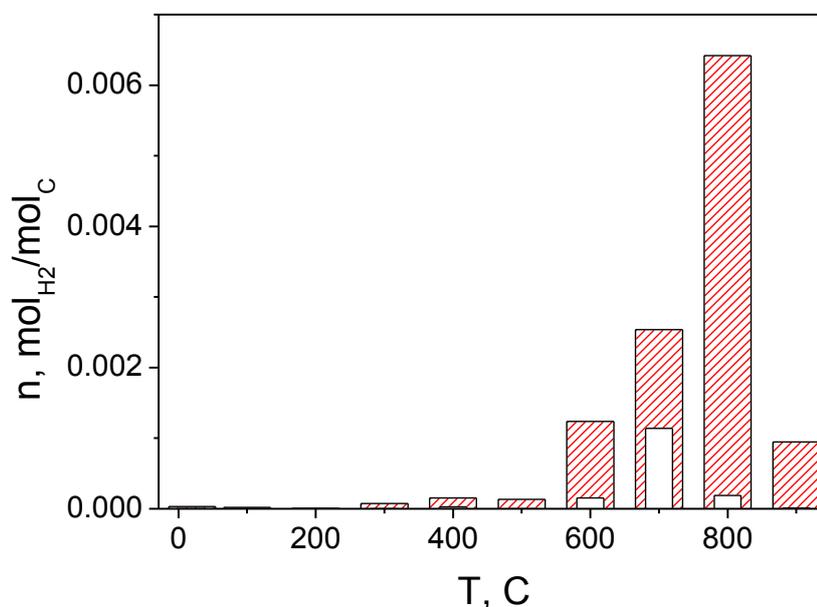


Рис. 6.7 Диаграммы высокотемпературной десорбции водорода из насыщенных водородом образцов СКН (заполненные столбцы – облученный, полые столбцы - исходный) [4].

Общее количество десорбированного водорода в мольных долях (количество молекул водорода на один атом углерода), а также массовая концентрация водорода для исследованных образцов приведены в таблице 6.2.

Суммарное количество водорода, выделившегося из облученного образца СКН при нагреве до 900 °С, составило 1,11% молярных (количество молекул водорода на 1 атом углерода), или 0,19% массовых, что в 7,4 раз больше, чем в случае необлученного образца СКН. Значительное по сравнению с исходным образцом количество водорода, десорбированное из облученного образца, можно объяснить присоединением (во время облучения, или же после облучения) атомарного водорода к оборванным в результате облучения углеродным связям с последующим разрывом этих связей при высокотемпературной десорбции. Небольшое количество водорода, десорбированное из необлученного образца СКН (рис. 6.7), свидетельствует о наличии незначительного количества оборванных связей в исходном необлученном образце.

Табл. 6.2 Суммарное количество водорода, десорбированного из облученных и исходных образцов СКН и углеродных нанотрубок [77] при нагревании от 293 до 1173 К

Образец	Концентрация, N_{H_2}/N_C	массовые %
Необлучённый образец СКН	0,15	0,025
Облученный в среде водорода образец СКН	1,11	0,19
Необлучённый образец SWNT [2]	0,3	0,05
Облученный в среде водорода образец SWNT [2]	3,85	0,64

После удаления водорода из облученного образца при нагреве до 900°C, десорбционный эксперимент был проведен повторно. Охлажденная до комнатной температуры измерительная ячейка с облученным образцом была вновь заполнена водородом до давления 1 атм. и выдержана при комнатной температуре в течение 3-х суток (без облучения). Результаты исследований показали, что повторная попытка насыщения облученного образца не привела в пределах погрешности измерений к десорбции водорода в температурном интервале 20–900°C. Естественно предположить, что при предыдущем нагреве облученного образца до 1173 К произошло уменьшение (залечивание) созданных облучением дефектов и разорванных связей в образце. Результатом такой релаксации является практически полное отсутствие сорбции водорода при повторном насыщении при комнатной температуре.

Следует отметить, что облученные в водороде углеродные нанотрубки с точки зрения высокотемпературной десорбции водорода оказались более эффективными, чем синтетический углеродный сорбент СКН. По всей видимости, это обусловлено рассеянием значительной части возбужденных γ - квантами атомов водорода в приповерхностном слое гранул СКН, в результате чего большая часть внутреннего объема гранул осталась неповрежденной и не принимала участие в химической сорбции водорода. Поскольку жгуты нанотрубок обычно объединяют до нескольких сотен трубок, для жгутов нанотрубок такой эффект экранировки внутренней части образцов от облучения выражен слабее.

Выводы:

1. В процессах сорбции и последующей десорбции водорода образцами СКН имеются два физических механизма, проявляющихся в различных температурных интервалах. В температурном интервале 12–80 К доминирует физическая сорбция водорода, обусловленная слабым ван-дер-

ваальсовским взаимодействием водорода с углеродной поверхностью пор сорбента. В температурном интервале 573–1173 К проявляется обусловленная сильными С-Н связями химическая сорбция водорода образцами СКН.

2. При температуре ниже 26 К для подсистемы пор с наибольшими коэффициентами диффузии наблюдалось практически полное отсутствие температурной зависимости диффузии водорода в СКН, что характерно в случае преобладания туннельного механизма диффузии над термоактивационным.
3. В случае физической сорбции водорода как облученный, так и исходный синтетический сорбент СКН оказались в несколько раз эффективнее, чем одностенные углеродные нанотрубки или восстановленный оксид графена.
4. Облучение в среде водорода существенно повысило сорбционную емкость образцов СКН. Количество физически сорбированного при низких температурах водорода увеличилось в 1,3 раза (до 5,9 мас.%), хемосорбированного СКН водорода – в 7,4 раз по сравнению с исходным необлученным образцом. Увеличение сорбционной емкости СКН, по всей видимости, обусловлено образованием дефектов и оборванных углеродных связей вблизи поверхности гранул СКН.

ВЫВОДЫ:

1. Обнаружено, что характер температурных зависимостей коэффициентов диффузии легких примесей, а именно: ^3He , ^4He , H_2 , D_2 и Ne , в таких углеродных наноструктурах как жгуты одностенных углеродных нанотрубок, оксид графена и нанопористые угли, определяется конкуренцией термоактивационного и туннельного механизмов диффузии, вклад последнего преобладает при низких температурах.
2. Обнаружено, что стеклование фуллерита C_{60} приводит к десятикратному уменьшению энергии активации диффузии атомов аргона в фуллерите, что обусловлено возникновением в результате стеклования направлений, в которых барьеры, разделяющие межузловые полости кристаллической решетки фуллерита, существенно снижаются.
3. Установлено, что сорбция газов существенно ускоряется вследствие облучения углеродных наноструктур γ -квантами в среде водорода. Это обусловлено влиянием высокоэнергетических частиц на углеродные поверхности наноструктур, что сопровождается возникновением дефектов, по которым примесные частицы проникают в межплоскостных промежутки оксида графена, или внутрь нанотрубок.
4. Установлено существенное влияние кислородсодержащих групп и дефектов на сорбционные свойства оксида графена. Определено, что удаление кислородсодержащих групп повышает сорбционную емкость оксида графена в 3-6 раз вследствие разблокирования доступа к межслоевому пространству и возможности проникновения примесей между слоями графена сквозь дефекты углеродистой поверхности.

Благодарности

В заключении хочу выразить свою искреннюю благодарность моему научному руководителю доктору физико-математических наук Александру Витольдовичу Долбину за выбор направления научной работы, содействие, всестороннюю помощь и сердечное отношение на всех этапах подготовки данной диссертационной работы.

Хочу поблагодарить кандидатов физико-математических наук В.Б. Есельсона, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винникова за огромную помощь в проведении экспериментов, консультации при написании работы, дружескую поддержку, а также всех сотрудников отдела «Тепловых свойств молекулярных кристаллов» ФТИНТ НАН Украины за доброжелательность и постоянный интерес к данной работе.

Также мне приятно поблагодарить рецензентов данной работы, докторов физико-математических наук А.И. Прохватилова и В.А. Майданова, чьи старательные замечания и невероятно полезные советы сделали ее лучше.

Я искренне благодарна академику НАН Украины, доктору физико-математических наук, профессору Манжелию В.Г. за активное участие на начальном этапе данной работы и передачу большого объема знаний в области физики низких температур. Работать с ним было большой честью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Влияние стеклования фуллерита C_{60} на диффузию примеси Ar / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, **Р.М. Баснукаева** // ФНТ. – 2013. – Т. 39, №. 4. – С.475–480.
2. Кинетика низкотемпературной сорбции ^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne и N_2 жгутами одностенных углеродных нанотрубок. Квантовые эффекты / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, **Р. М. Баснукаева**, И.И. Ясковец, И.Ю. Уварова, Б.А.Данильченко // ФНТ. – 2014. – Т. 40, №. 3. – С.317–323.
3. Sorption of ^4He , H_2 , Ne, N_2 , CH_4 and Kr impurities in graphene oxide at low temperatures. Quantum effects / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilkov, V.G. Manzhelii, N.A.Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, V.V. Danchuk, N.S. Mysko, E.V. Bulakh, W.K. Maser and A.M.Benito // ФНТ. – 2013. – Т. 39, №. 12. – С.1397–1404.
4. Влияние облучения γ -квантами в среде водорода на сорбцию водорода нанопористыми углеродными материалами / А.В. Долбин, В.Г. Манжелий, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, **Р.М. Баснукаева**, М.В. Хлыстюк, В.П. Малецкий, В.Г. Николаев, Е.В. Кудряченко, И.Ю. Уварова, Н.А. Трипачко, В.Ю. Кода // ФНТ. – 2015. – Т. 41, №. 4. – С.373–380.
5. Влияние температуры восстановления оксида графена на низкотемпературную сорбцию водовода / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, **Р.М. Баснукаева**, М.В. Хлыстюк, W.K. Maser, Ana Benito // Журнал нано- и электронной физики. – 2015. – Т. 7, № 2, С. 02008-1 – 02008-4.
6. Кинетика сорбции газов жгутами одностенных углеродных нанотрубок. Квантовые эффекты / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г.

- Гаврилко, В.Г. Манжелій, Н.А. Винников, **Р.М. Баснукаєва**, Б.А. Данильченко, И.Ю. Уварова / «HEUREKA-2013»: international conference for young scientists in theoretical and experimental physics, May 15 – 17 2013: book of abstracts. – Ukraine, Lviv, 2013. – P. D3.
7. Quantum effects in the kinetics of gas sorption by bundles of single-walled carbon nanotubes / Dolbin A.V., Esel'son V.B. , Gavrilkov V.G., Manzhelii V.G., Vinnikov N.A., **R.M. Basnukaeva**, Danilchenko B. A., Uvarova I.Yu. // IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 3 – 7, 2013 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 134.
 8. Quantum effects in the kinetics of gas sorption by Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide / Vinnikov N.A., Dolbin A.V., Esel'son V.B., Gavrilkov V.G., Manzhelii V.G., Benito A.M., **R.M. Basnukaeva** // «Nano–2013»: international conference Nanotechnology and Nanomaterials" 29 August – 1 September, 2013: book of abstracts. –Ukraine, Bukovel, 2013. – P. 286.
 9. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes gamma-irradiated in hydrogen and deuterium media / I.Y.Uvarova, A.V., Dolbin B.A.Danilchenko, **R.M. Basnukaeva** // IEEE Conference Publication Electronics Technology (ISSE), May 8 – 12, 2013: 36th International Spring Seminar. – Romania, Alba Iulia, 2013. – P.309-313.
 10. ^4He sorption in graphene oxide at low temperatures / Dolbin A.V., Esel'son V.B., Gavrilkov V.G., Manzhelii V.G., Vinnikov N.A., **R.M. Basnukaeva**, Benito A.M. // International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, September 25 – 30, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Crimea, Alushta, 2013. – P. 03NCNN06-1 03NCNN06-2.
 11. Sorption of H_2 impurity in graphene oxide at low temperatures / Dolbin A.V., Esel'son V.B., Gavrilkov V.G., Manzhelii V.G., Vinnikov N.A., **R.M. Basnukaeva**, Maser W.K., Benito A.M. // IV Міжнародна наукова

- конференція Нанорозмерні системи: будова, властивості, технології "НАНСИС - 2013", 19 – 22 листопада 2013 : тези доп. – Україна, Київ, 2013. – С.322.
12. Сорбция водорода углеродными наноструктурами при низких температурах / Долбин А.В., Есельсон В.Б., Гаврилко В.Г., Винников Н.А, **Баснукаева Р.М.** // XI Международная научная конференция «Физические явления в твердых телах», 3 – 6 декабря 2013 : тезисы докл. – Украина, Харьков 2013. – С. 21.
 13. Сорбция водорода нанопористыми углеродными материалами / Хлыстюк М.В., Долбин А.В., Есельсон В.Б., Гаврилко В.Г., Винников Н.А., **Баснукаева Р.М.**, Николаев В.Г., Кудряченко Е.В. // Студенческая научная конференция “Фізика и научно-технический прогресс”, 22 апреля 2014 : тезисы докл. – Украина, Харьков 2014. – С. 19.
 14. Низкотемпературная сорбция водорода нанопористыми углеродными материалами / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, **Р.М. Баснукаева**, М.В.Хлыстюк, В.Г. Николаев, О.В.Кудряченко // «HEUREKA – 2014»: international conference for young scientists in theoretical and experimental physics, May 15 – 17 2014, book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2014. – P. 140.
 15. Thermal expansion of carbon fiber-reinforced plastic at low temperatures / **R.M. Basnukaeva**, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, V.V. Belavin // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 6 2014 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 167.
 16. The effect of gamma-radiation on the sorption of hydrogen by nanoporous carbon materials / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, M.V.Khlistyuck, V.G. Nikolaev, O.VKudryachenko, I.Yu. Uvarova, N.A. Tripachko // V International

- Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 6 2014 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 155.
17. Quantum effects in the kinetics of ^3He , ^4He , H_2 and D_2 sorption by bundles of single-walled carbon nanotubes / A.V. Dolbin , V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, V.G. Manzhelii , N.A.Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, I.I. Yaskovets, B. A. Danilchenko, I.Yu. Uvarova // X Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 31 – September 7 2014, book of abstr. – Kazakhstan, Almaty, 2014. – P.71.
 18. Thermal expansion of carbon fiber-reinforced plastic at low temperatures / **R.M. Basnukaeva**, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, V.V. Belavin // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 1 – 5 2015 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 116.
 19. The effect of the temperature of graphene oxide reduction upon the low temperature sorption of ^4He , H_2 , N_2 , Ne and Kr / M.V. Khlistuck, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, **R. M. Basnukaeva**, A.M. Benito // Ukrainian-German Symp. Phys. Chem. Nanostruct. Nanobiotechnol., September 21–25: book of abstr. – Ukraine, Kiev 2015. – P. 7.
 20. Quantum effects in kinetics of low temperature gas sorption by carbon nanomaterials / **R. M. Basnukaeva**, A.V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, N. A. Vinnikov, M. V. Khlistuck // International Young Scientists Forum on Applied Physics “YSF–2015”, September 10 – October 2: book of abstr. – Ukraine, Dnipropetrovsk, 2015. – P. NM3.
 21. C_{60} : Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien [et al.] // Nature. – 1985. – V. 318, № 6042. – P. 162 – 165.
 22. Смолли Р. Е. Открывая фуллерены / Р. Е. Смолли // УФН. – 1998. – Т.168, № 3. – С. 323 – 325.
 23. Керл Р. Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза / Р. Ф. Керл // УФН. – 1998. – Т.168, № 3. – С. 331 – 335.

24. Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C_{60} / Г. Крото // УФН. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 343 – 345.
25. Discontinuous volume change at the orientational-ordering transition in solid C_{60} / P.A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. E. Fischer [et al.] // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45, № 12. – P. 84544 – 84546.
26. Елецкий А. В. Фуллерены / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // УФН. – 1993. – Т. 163, № 2. – С. 33 – 38.
27. Rosseinsky M.J. Fullerene intercalation chemistry / M.J. Rosseinsky // J.Mater.Chem. – 1995. – V. 10, № 3. – P. 1497 – 1450.
28. Hebard A.F. Buckminsterfullerene / A.F. Hebard // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1993. – V.23, № 5. – P. 159–191.
29. Aleksandrovskii A.N. Low temperature thermal expansion of pure and inert gas-doped C_{60} / A.N. Aleksandrovskii, A. S. Bakai, A. V. Dolbin // ФНТ. – 2003. – Т. 29, № 4. – С. 432 – 435.
30. On the polyamorphism of fullerite-based orientational glasses / A.N. Aleksandrovskii, A.S Bakai, D. Cassidy [et al.] // ФНТ. – 2005. – Т. 31, № 5. – С. 565 – 570.
31. Thermal expansion and polyamorphism of N_2-C_{60} solutions / V.G. Manzhelii, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son [et al.] // ФНТ. – 2006. – Т. 32, № 7. – С. 913-918.
32. Елецкий А.В. Кластер C_{60} – новая форма углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // УФН. – 1991. – Т. 7, № 161. – С. 173–192.
33. Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // УФН. – 1993. – Т. 2, № 163. – С. 33–60.
34. Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // УФН. – 1995. – Т. 9, № 165. – С. 977–1009.
35. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // УФН. – 2004. – Т. 11, № 174. – С.1191–1231.

36. Влияние примесных молекул кислорода на структурные и термодинамические свойства фуллерита C_{60} / К.А. Яготинцев, Ю.Е. Стеценко, Н.Н. Гальцов [et al.] // ФНТ. – 2010 – Т. 36, №3. – С. 335 – 342.
37. Diffusion of He atoms in fullerite C_{60} / К. А. Yagotintsev, M. A. Strzhemechny, Yu. E. Stetsenko [et al.] // Physica B. – 2006. – V. 381, № 1. – P. 224 – 232.
38. Кинетика абсорбции и десорбции водорода в монокристаллах фуллерита C_{60} . Низкотемпературные микромеханические и структурные характеристики твердого раствора внедрения $C_{60}(H_2)_x$ / Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик [et al.] // ФНТ. – 2008. – Т. 34, №1. – С. 86 – 94.
39. Process of intercalation of C_{60} with molecular hydrogen from XRD data / К.А. Yagotintsev, Yu.E. Stetsenko, I.V. Legchenkova [et al.] // ФНТ. – 2009. – Т. 35, №3. – 315 – 319.
40. Process of intercalation of C_{60} with molecular hydrogen from XRD data / К.А. Yagotintsev, Yu.E. Stetsenko, I.V. Legchenkova [et al.] // ФНТ. – 2009. – Т. 35, № 3. – 315 – 319.
41. Intercalation of fullerite C_{60} with N_2 molecules. An investigation by x-ray powder diffraction / N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Dolgova [et al.] // ФНТ. – 2007. – Т. 33, № 5. – С. 1159 – 1165.
42. Интеркалирование фуллерита C_{60} гелием и аргоном при нормальных температуре и давлении / Ю.Е. Стеценко, И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев [и др.] // ФНТ. – 2003. – Т. 29, № 5. – 597 – 602.
43. Андреев А.Ф. Диффузия в квантовых кристаллах / А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц // Письма в ЖЭТФ. – 1969. – V. 56, № 5. – P. 2057 – 2060.
44. Квантовая диффузия примесей ^3He в твердом ^4He / В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т.17, №2. – С. 25 – 28.

45. Слюсарев В.А. Квантовая диффузия ^3He в твердом ^4He / В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, И.А. Бурахович // ФНТ. – 1977. – Т. 3, № 10. – С. 1229 – 1240.
46. Kinetics of ^4He gas sorption by fullerite C_{60} . Quantum effects / V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 12. – С. 1352 – 1355.
47. Kinetics of the sorption of ^3He by C_{60} fullerite. The quantum diffusion of ^3He and ^4He in fullerite / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // JETP Letters. – 2011. – Т. 93, № 10. – С.577 – 579.
48. Diffusion of H_2 and Ne impurities in fullerite C_{60} . Quantum effects / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko [et al.] // ФНТ. – 2012. – Т.38, № 6. – С. 1216 – 1219.
49. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. — 199. — V. 354, № 6348. — P. 56 – 59.
50. Huang S. Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates / S. Huang, X. Cai, J. Liu // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125, № 7. – P. 5636 – 5642.
51. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature. – 1993. – V. 363, № 3. – P. 603 – 608.
52. Gases Do Not Adsorb on the Interstitial Channels of Closed-Ended Single-Walled Carbon Nanotube Bundles / S. Talapatra, A. Z. Zambano, S. E. Weber [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85, № 4. – P. 138 – 142.
53. Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes / G. Stan, M. Bojan, S. Curtarolo [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62, № 5. – P. 2173 – 2180.
54. Radial thermal expansion of pure and Xe-saturated bundles of single-walled carbon nanotubes at low temperatures / A.V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // ФНТ. – 2009. – V. 35, № 6. – P. 613 – 621.

55. Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: Ozone oxidation at 298 K / D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, № 2. – P. 2383 – 2384.
56. Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports / A. Kuznetsova, D. B. Mawhinney, V. Naumenko [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. – V. 321, №3-4. — P. 292 – 295.
57. One-dimensional and two-dimensional quantum systems on carbon nanotube bundles / J. V. Pearce, M. A. Adams, O. E. Vilches [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2005 – V. 95, №18. — P. 185302 – 185307.
58. Many-body interactions among adsorbed atoms and molecules within carbon nanotubes and in free space / M.K. Kostov, M.W. Cole, J.C. Lewis [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 332. – P. 26– 34.
59. Condensation of Helium in Nanotube Bundles / M.W. Cole, V.H. Crespi, G. Stan [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 3883 – 3886.
60. Quantum effects in the radial thermal expansion of bundles of single-walled carbon nanotubes doped with ^4He / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo [et al.] // *ФНТ.* – 2013. – V. 6, № 5. – P. 797 – 801.
61. Quantum phenomena in the radial thermal expansion of bundles of single-walled carbon nanotubes doped with ^3He . A giant isotope effect / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo [et al.] // *ФНТ.* – 2011. – V. 37, № 6. – P. 685 – 690.
62. Hydrogen sorption and radial thermal expansion of bundles of single-walled nanotubes irradiated by γ -rays in hydrogen atmosphere / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo [et al.] // *ФНТ.* – 2011. – V. 37, № 2. – P. 744 – 750.
63. H_2 sorption by the bundles of single-wall carbon nanotubes irradiated in various gas media / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo [et al.] // *ФНТ.* – 2013. – V. 39, № 2. – P. 790 – 795.

64. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А. В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник [и др.] // УФН. – 2011. – Т. 181, №3. – P. 233 – 268.
65. Chitosan-functionalized graphene oxide as a nanocarrier for drug and gene delivery / H.Q. Bao, Y.Z. Pan, Y. Ping [et al.] // Small. – 2011. – V. 7, № 3. – P. 1569 – 1573.
66. The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy / O. Akhavan, E. Ghaderi, S. Aghayee [et al.] // Mater.Chem. – 2012. – V. 22, № 2. – P. 13773 – 13778.
67. Mao Shun. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress / Shun Mao, Haihui Pua and Junhong Chen // RSC Adv. – 2012. – V. 2, № 3. – P. 2643 – 2662.
68. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar [et al.] // Science. – 2008. – V. 321. – P. 385 – 390.
69. Electromechanical resonators from graphene sheets / J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge [et al.] // Science. – 2007. – V. 315. – P. 490 – 493.
70. Srinivas G. Graphene oxide derived carbons (GODCs): synthesis and gas adsorption properties / G. Srinivas, J. Burres, T. Yildirim // Energy Environ. Sci. – 2012. – V. 5, № 3. – P. 6453 – 6460.
71. Srinivas G. Porous graphene oxide frameworks: synthesis and gas sorption properties / G. Srinivas, J. W. Burrese, J. Ford [et al.] // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21, № 4. – P. 11323 – 11328.
72. Firlej L. Helium adsorption in single wall carbon nanotubes - grand canonical Monte Carlo study / L. Firlej and B. Kuchta // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – V. 241, № 5. – P. 149 – 154.

73. Strzhemechny M.A. Dynamics of He atoms adsorbed on a carbon nanotube / M.A. Strzhemechny, I.V. Legchenkova // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2011. – V. 37, № 6. – P. 688 – 690.
74. Фенелонов В.Б. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов // Новосибирск: ИК СО РАН. –1995. – С. 513 – 516.
75. Щербаченко Р.И. Динамические характеристики адсорбентов для адсорбционных насосов рефрижераторов растворения / Р.И. Щербаченко, В.Н. Григорьев // *ФНТ.* – 1998. – V. 24, № 11. – P.1105 – 1109.
76. Manocha S. M. Porous carbons / S. M. Manocha // *Sadhana.* – 2003 – V. 28, № 4. – P. 335 – 340.
77. Lee J. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials / J. Lee, J. Kim, T. Hyeon // *Adv. Mater.* –2006. – V. 18, № 16. – P. 2073 – 2094.
78. Новые подходы в переработке твердого органического сырья / Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко, С.А. Кузнецова [и др.] // Сиб. отд-ние АН СССР. Ин-т химии природ. орган. сырья. – Красноярск – 1991. – С. 371 – 375.
79. Адсорбция гелия синтетическими активированными углями при температуре жидкого гелия / Л. С. Дикина, В. Г. Иванцов, Н. Т. Картель [и др.] // *ФНТ.* – 1989. – Т. 15, № 8. – С. 532 – 534.
80. Low-temperature thermal expansion of pure and inert gas-doped fullerite C₆₀ / A. N. Aleksandrovskii, A. S. Bakai, A. V. Dolbin [et al.] // *ФНТ.* – 2003. – Т. 29, № 4. – С. 432–442.
81. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes / P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami [et al.] // *Science.* – 2000. – Т. 287, № 5459. – С. 1801 – 1805.
82. Птушинский Ю.Г. Низкотемпературная адсорбция газов на поверхности металлов / Ю.Г. Птушинский // *ФНТ.* – 2004. – Т. 30, №1. – С.3 – 37.

83. Avouris Ph. Observation of Rotational Excitations of H₂ Adsorbed on Ag Surfaces / Ph. Avouris, D. Schmeisser, and J.E. Demuth // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – V. 48, № 2. – P. 199 – 205.
84. Andersson S. Observation of Rotational Transitions for H₂, D₂ and HD Adsorbed on Cu (100) / S. Andersson, J. Harris // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – V. 48, № 3. – P. 545.
85. Физика поверхности / Э. Зенгуил // М.: Мир, 1990. — 536 с.
86. Агеев В.Н. Электронно-стимулированная десорбция и ее применение для изучения адсорбции / В.Н.Агеев // *Поверхность.* – 1982. – Т. 2, № 4. – С. 12 – 15.
87. Yales J. T. Surface properties and activation // J. T. Yales, R. L. Park and M. G. legally // *Methods of Experimental Physics.* – 1985. – V. 22, № 5. – P. 425 – 430.
88. The low-temperature gas analyser for paucities of the gases desorbed from a nanostructure and disperse materials / A.N. Aleksandrovskii, N.A.Vinnikov, V.G. Gavrilko [et al.] // *Ukr. J. Phys.* – 2006. – V. 51, № 4. – P. 1152 – 1154.
89. Woolley H. W. Compilation of thermal properties of hydrogen in its various isotopic and ortho-para modifications / H. W. Woolley, R. B. Scott, F. G. Brickwedde // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology.* – 2006. – V. 41, №.5 – P. 379 – 475.
90. The low-temperature gas analyser for paucities of the gases desorbed from a nanostructure and disperse materials / A.N. Aleksandrovskii, N.A.Vinnikov, V.G. Gavrilko [et al.] // *Ukr. J. Phys.* – 2006. – V. 51, № 4. – P. 1152 – 1154.
91. The low-temperature gas analyser for paucities of the gases desorbed from a nanostructure and disperse materials / A.N. Aleksandrovskii, N.A.Vinnikov, V.G. Gavrilko [et al.] // *Ukr. J. Phys.* – 2006. – V. 51, № 4. – P. 1152 – 1154.

92. Novel rare gas interstitial fullerenes of C_{60} with Ar, Kr and Xe / E. Gadd, S. Morica, S.J. Kennedy [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1997. – V. 58, № 11. – P. 1823 – 1825.
93. Novel rare gas interstitial fullerenes of C_{70} / G.E. Gadd, S.J. Kennedy, S. Morica [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55, № 6. – P. 14794 – 14798.
94. Sinkovits R.S. He adsorption and intercalation in C_{60} fullerite crystals / R.S. Sinkovits and S. Sen // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, № 3. – P. 13841 – 13845.
95. Charlier Jean-Christophe. Electronic and transport properties of nanotubes / Jean-Christophe Charlier, Xavier Blasé, Stephan Roche // *Rev. Mod. Phys.* – 2007 – V. 79, № 7. – P. 677 – 732.
96. Yoo E. Possibilities of atomic hydrogen storage by carbon nanotubes or graphite materials / Eunjoo Yoo, Taichi Habe, Junji Nakamura // *Science and Technology of Advanced Materials.* – 2005. – V. 6, № 4. – P. 615 – 619.
97. Molecular selectivity due to adsorption properties in nanotubes // M. Arab, F. Picaud, M. Devel [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69, № 7. – P. 165401 – 165409.
98. Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports /, D.B. Mawhinney, V. Naumenko [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 321, № 3. – P. 292 – 298.
99. Adsorption of H_2 and D_2 on Carbon Nanotube Bundles / T. Wilson, A. Tyburski, M. DePies [et al.] // *J. Low Temp. Phys.* – 2002. – V. 126. – P. 403 – 408.
100. Kahng Y.H. Gas adsorption on single-wall carbon nanotube bundles and charcoal samples / Y .H. Kahng, R.B. Hallock, and E. Dujardin // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83, № 4. – P. 115434 – 115436.
101. Wilson T. Helium adsorbed on carbon nanotube bundles: one-dimensional and / or two-dimensional solids? / T. Wilson and O. Vilches // *ΦHT.* – 2003. – V. 29, № 2. – P. 975 – 980.

102. Teizer W. ^4He Desorption from Single Wall Carbon Nanotube Bundles: A One-Dimensional Adsorbate / W. Teizer, R.B. Hallock, E. Dujardin, T.W. Ebbesen // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – P. 5305 – 5309.
103. Teizer W. Erratum: ^4He Desorption from Single Wall Carbon / W. Teizer, R. Hallock, E. Dujardin / *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 1844 – 1848.
104. Данильченко Б.А. Разогрев пучков металлических углеродных нанотрубок в режиме проводимости жидкости Латтинжера / Б.А. Данильченко, Н.А. Трипачко, Е.А. Войциховская, И.А. Обухов, И.И. Ясковец, В. Sundqvist / *ФНТ.* – 2011. – V. 37, № 3. – P. 892 – 895.
105. Shi W. Gas adsorption on heterogeneous single-walled carbon nanotube bundles / W. Shi and J.K. Johnson // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91, № 1. – P. 015504 – 015509.
106. H_2 sorption by the bundles of single-wall carbon nanotubes irradiated in various gas media / A.V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillko [et al.] // *ФНТ.* – 2013. – V. 39, №7. – P. 790 – 795.
107. Calbi M. Dilation-induced phases of gases absorbed within a bundle of carbon nanotubes / M. Calbi, F. Toigo, M. Cole // *Phys.Rev. Lett.* – 2001. – V. 86, № 22. – P. 5062 – 5065.
108. Burde J.T. Physisorption kinetics in carbon nanotube bundles / J.T. Burde and M. M. Calbi // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, № 13. – P. 5057 – 5059.
109. Cantelli R. Heat Capacity of H_2 Adsorbed on Carbon Nanotube Bundles: Proceedings of the Symposium on Quantum Fluids and Solids // R. Cantelli, A. Paolone, S. Roth, U. Dettlaff // *Solid State Phenomena.* – 2006. – V. 115, № 5. – P.163 – 168.
110. Dependence of Single-Walled Carbon Nanotube Adsorption Kinetics on Temperature and Binding Energy / D. S. Rawat, V. Krungleviciute, L. Heroux [et al.] // *ACS Pub.* – 2008. – V. 24, № 23. – P. 13465 – 13469.

111. Diffusion of H₂ adsorbed on single-walled carbon nanotubes / D.G. Narehood, J. V. Pearce, P. C. Eklund [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67, № 14. – 205409 – 205412.
112. Srinivas G. Graphene oxide derived carbons (GODCs): synthesis and gas adsorption properties / G. Srinivas, J. Burres, T. Yildirim // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, № 4. – P. 64530 – 64535.
113. Porous graphene oxide frameworks: synthesis and gas sorption properties / G. Srinivas, J. W. Burrell, J. Ford [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21, № 30. – P. 11323 – 11325.
114. Firlej L. Helium adsorption in single wall carbon nanotubes—grand canonical Monte Carlo study / L. Firlej and B. Kuchta // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2004. – V. 241, № 1-3. – P. 149 – 155 .
115. Strzhemechny M.A. Dynamics of He atoms adsorbed on a carbon nanotube / M.A. Strzhemechny, I.V. Legchenkova / *ФХТ.* – 2011. – V. 37, № 6. – P. 688 – 690.
116. Tunneling effects in the kinetics of helium and hydrogen isotopes desorption from single-walled carbon nanotube bundles / B.A. Danilchenko, I.I.Yaskovets, I.Y.Uvarova [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 2014. – V.104, № 2. – P. 173109 – 173111.
117. Mao S. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress / S. Mao, H. Pu and J. Chen // *RSC Advances.* – 2012. – V. 2, № 7. – P. 2643 – 2645.
118. Su Q. Composites of graphene with large aromatic molecules / Q. Su, S. Pang, V. Alijani // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21, № 31. – P. 3191 – 3193.
119. The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy / O. Akhavan, E. Ghaderi, S. Aghayee [et al.] // *J.Mater.Chem.* – 2012. – V. 22, № 27. – P. 13773.

120. The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy / M.X. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson [et al.] // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19, № 3. – P. 4396 – 43498.
121. Prospects for hydrogen storage in graphene / V. Tozzini, V. Pellegrini // *Phys. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15, № 2. – P. 80 – 85.
122. Uptake of H₂ and CO₂ by graphene / A. Ghosh, K.S. Subrahmanyam, K.S. Krishna [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, № 40. – P. 15704.
123. Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity / G. Srinivas, Y. Zhu, R. Piner [et al.] // *Carbon.* – 2010. – V. 48, № 3. – P. 630 – 635.
124. Costanzo F. Physisorption, diffusion, and chemisorption pathways of H₂ molecule on graphene and on (2, 2) carbon nanotube by first principles calculations / F. Costanzo, P.L. Silvestrelli, F. Ancilotto // *J. Chem. Theory Comput.* – 2012. – V.8, № 4. – P. 1288 – 1290.
125. Kwon Y.-K. Hydrogen adsorption on sp²-bonded carbon structures: Ab-initio study / Y.-K. Kwon // *J. Korean Phys. Soc.* – 2010. – V. 57, № 4. – P. 778 – 780.
126. Seung Hun Huh (2011). Thermal Reduction of Graphene Oxide, Physics and Applications of Graphene - Experiments, Dr. Sergey Mikhailov (Ed.)
127. Xia Y. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: Advancement and challenges / Y. Xia, Z. Yanga, Y. Zhu // *J. Mat. Chem. A.* – 2013. – V. 19365, № 33. – P. 9381 – 9385.
128. Siber A. Phonons and specific heat of linear dense phases of atoms physisorbed in the grooves of carbon nanotube bundles / A. Siber // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, № 9. – P. 235414 – 235419.
129. GCMC Simulations of Gas Adsorption in Carbon Pore Structures / [M. Konstantakou, A. Gotzias, M. Kainourgiakis, A.K. Stubos and T. A. Steriotis]. – ed. by Prof. Shaul Mordechai. – InTech. – 2011.