

02;06

Хемосорбция водорода углеродными нанотрубками

© С.В. Булярский,¹ А.С. Басаев²¹ Ульяновский государственный университет,
432000 Ульяновск, Россия² Технологический центр МИЭТ,
124498, Москва, Россия
e-mail: bsv@ulsu.ru

(Поступило в Редакцию 3 декабря 2008 г. В окончательной редакции 7 апреля 2009 г.)

Методами термодинамики и кинетики исследована хемосорбция водорода углеродными нанотрубками (УНТ). Получены выражения для изотермы адсорбции и кинетики десорбции. Разработаны методы получения параметров хемосорбции. Определена парциальная свободная энергия связи водорода с УНТ — 3.6 eV. Показано, что в процессе длительного отжига при повышенных температурах из УНТ удаляются остаточные продукты синтеза. Сделана оценка емкости углеродной нанотрубки по отношению к хемосорбированному водороду, которая дает величину 4 mass.%.

PACS: 68.43.-h, 68.43.De, 68.43.Mn, 61.48+c

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными параметрами [1]. Обнаруженные в 1991 г. [2], они привлекают исследователей разнообразием электрических, оптических, эмиссионных, химических и механических свойств [1,3]. Разветвленная удельная поверхность УНТ, достигающая сотен квадратных метров на грамм, определяет их высокую сорбционную способность [3,4]. Первые работы по определению сорбционной способности водорода были весьма оптимистичными. Они показали, что углеродная трубка способна удерживать достаточно много водорода, так, например, сообщалось 5–10 mass.% [5], и даже более 8 mass.% в работах [6,7] при 80 К и давлении 10 Ма.

Для хемосорбции [8,9] характерно образование ковалентных или ионных связей, а также перезарядка адсорбента. Поэтому адсорбционные возможности вещества возрастают, а процесс адсорбции усложняется, так как для образования химической связи адсорбент должен преодолеть потенциальный барьер, связанный с разрывом химических связей, необходимых для дальнейшего акта хемосорбции. Если адсорбент, как в случае водорода, существует в виде молекулы, то он должен перейти в атомарную форму. В то же время величина сил, удерживающих адсорбент, при хемосорбции больше, что увеличивает количество адсорбированного вещества. Это делает ее перспективной для хранения водорода при температуре выше комнатной, что важно для водородной энергетики. В связи с этим в настоящей работе изучаются термодинамика и кинетика хемосорбции водорода УНТ с целью оценки предельных сорбционных способностей углеродных нанотрубок, а также условий, при которых они достигаются.

Модель хемосорбции водорода

УНТ в силу своей структуры занимают промежуточное положение между графитом и фуллереном [10]. Так

как трубка образуется в процессе свертки графитовой плоскости, то она сохраняет $sp^2\pi$ -гибридизацию и характерные для этой связи углы — 120° . P_z -орбитали, перекрываясь, образуют классическую π -связь. Скручивание плоскости в трубку, с одной стороны, изменяет энергетику P_z -орбиталей, а с другой стороны, одна и та же гибридная приводит к тому, что свойства поверхности нанотрубки приближаются к свойствам графитовой поверхности. В связи с этим характер хемосорбции должен быть сходным, однако энергетика может отличаться. Она должна зависеть от диаметра трубки и от ее структуры, которая может быть однослойной или многослойной и образовывать пучки. Поэтому для УНТ возможно несколько различных мест адсорбции: внутри нанотрубки, на ее поверхности и в порах, образуемых пучками нанотрубок. Причем каждое место может иметь свою энергетику.

Опыты по исследованию парамагнетизма графита [11] и опыты с адсорбцией [12] показали, что характер гибридной связи атома адсорбента, на который происходит адсорбция водорода, изменяется: $sp^2\pi$ -гибридизация переходит в s^2p^2 . Это означает, что одна из σ -связей углерода разрывается, и к двум свободным связям присоединяются два атома водорода, образовавшиеся после диссоциации молекулы. Таким образом, хемосорбция водорода является активационной [9], сопровождается разрывом связей атома углерода и молекулы водорода. В то же время заряд при этом не изменяется, так как электроны не переходят от адсорбента к адсорбенту или наоборот [12]. Можно предполагать, что при хемосорбции водорода на УНТ происходят подобные процессы, однако они усложняются, так как положение атома углерода на различных слоях многостенной трубки не эквивалентно. В случае многостепенной трубки кривизна внутренней вложенной трубки выше, чем у внешней. Поэтому энергия разрыва связей должна изменяться и это необходимо учитывать при расчетах.

Термодинамика хемосорбции

Применение метода, основанного на минимизации свободной энергии Гиббса [13–15], предполагает, что в системе существует равновесие: выравнялись температура и давление, и все кинетические процессы стали стационарными. В этом случае при постоянной температуре и давлении должна быть минимальной свободная энергия Гиббса:

$$G = H - TS.$$

Хемосорбция водорода происходит из газовой фазы. Для этого случая свободную энергию Гиббса системы представим в виде:

$$G = G^g(N_H) + G^s(N_H^C) + G^e, \quad (2)$$

где G^g — свободная энергия водорода в газовой фазе; N_H — концентрация водорода в газовой фазе; G^s — свободная энергия углеродной нанотрубки с адсорбированным водородом; N_H^C — концентрация адсорбированного водорода; G^e — свободная энергия носителей заряда: электронов и дырок. Эта составляющая свободной энергии характеризует ту часть свободной энергии, которая связана с перезарядкой атомов и молекул, сопровождающей процесс адсорбции.

При решении задачи важную роль играют законы сохранения, которые используются в качестве дополнительных условий при минимизации свободной энергии. В случае хемосорбции водорода не происходит переноса заряда, поэтому в качестве законов сохранения используются только два закона — сохранения числа мест и числа частиц, а закон сохранения заряда [15] не используется. В дальнейшем, чтобы различать места и частицы, которые занимают эти места, будем обозначать места верхними индексами в формулах, а частицы — нижними.

Закон сохранения числа мест

В данной задаче атомы водорода могут занимать два типа мест. Первый тип мест — это места, которые водород занимает в газовой фазе, образуя молекулы водорода. Максимальная способность газовой фазы удерживать молекулы наступает в момент конденсации, когда газ превращается в насыщенный пар. Поэтому концентрация мест в газовой фазе равна концентрации молекул, при которой газ становится насыщающим паром. Эту концентрацию можно вычислить через давление насыщающего пара ($p_s^{H_2}$), которое является табличной величиной

$$N^{H_2} = p_s^{H_2} / kT. \quad (3)$$

Второй тип мест — это места, на которые водород может адсорбироваться. Это места на углеродной нанотрубке, образовавшиеся в результате разрыва химических связей между атомами углерода на графеновой плоскости.

В соответствии с условиями применения метода неопределенных множителей Лагранжа закон сохранения числа мест запишем в виде:

$$\varphi^H = N^H - N^{H_2} - N^{HC} = 0, \quad (4)$$

где N^H — общая концентрация мест, которые может занимать водород; N^{HC} — концентрация мест, которые может занимать водород на углеродной нанотрубке. Так как с энергетической точки зрения эти места могут отличаться друг от друга, то $N^{HC} = \sum_i H_i^{HC}$, где индекс i „пробегаёт“ все значения, соответствующие различным возможным положениям адсорбата.

Закон сохранения числа частиц

При адсорбции газ молекул водорода, как правило, не является насыщенным. Концентрация молекул в газовой фазе определяется парциальным давлением водорода: $N_{H_2} = p_{H_2} / kT$. Закон сохранения числа частиц запишем аналогично закону сохранения числа мест:

$$\varphi_H = N_H - N_{H_2} - N_H^C = 0, \quad (5)$$

где N_H — общее число атомов водорода, поскольку на УНТ водород занимает различные не эквивалентные места, то $N_H^C = \sum_i N_{Hi}^C$. Двойные индексы в этой формуле, как указывалось выше, означают, что частица (атом водорода) занимает место на углеродной связи. Индекс i имеет смысл, который обсуждался выше.

Для того чтобы вычислить равновесную концентрацию адсорбированных частиц, воспользуемся следующим алгоритмом:

— составим уравнение для свободной энергии Гиббса УНТ с адсорбированными частицами, состоящее из двух частей, а именно: конфигурационной и энергетической;

— проведем минимизацию свободной энергии методом неопределенных множителей Лагранжа с учетом законов сохранения, рассмотренных выше.

В соответствии с выбранным алгоритмом разделим энергию Гиббса на тепловую и конфигурационную:

$$G = H - TS = H - TS_T - kT \ln W,$$

где W — термодинамическая вероятность состояния [15], S_T — тепловая часть энтропии.

Для того чтобы вычислить свободную энергию УНТ с адсорбатом, приходящуюся на одну адсорбированную частицу, введем парциальный потенциал Гиббса:

$$g_{Hi}^C = H_{Hi}^C - TS_{Hi}^C, \quad (6)$$

где H_{Hi}^C — энтальпия, S_{Hi}^C — колебательная энтропия адсорбции частицы. Из определения парциальной величины следует, что тепловая часть свободной энергии адсорбции (единицы объема) может быть найдена умножением парциальной энергии на концентрацию адсорбированных частиц: $H - TS_T = \sum_i N_{Hi}^C g_{Hi}^C$.

Термодинамическая вероятность связана с перестановочной молекул адсорбента по местам адсорбции:

$$W = \prod_i \frac{N_i^{\text{HC}}}{N_{\text{Hi}}^{\text{C}}! (N_i^{\text{HC}} - N_{\text{Hi}}^{\text{C}})!}. \quad (7)$$

Экстремум свободной энергии будем искать методом неопределенных множителей Лагранжа. Функционал для нахождения условного минимума имеет вид:

$$\Phi = G + \sum_i \lambda_{\text{Hi}} \varphi_{\text{H}} + \sum_i \lambda_i^{\text{H}} \varphi^{\text{H}}, \quad (8)$$

где λ_{Hi} , λ_i^{H} — неопределенные множители Лагранжа, которые возникли из законов сохранения; λ_{Hi} — число частиц, λ_i^{H} — число мест. Число неопределенных множителей Лагранжа равно числу законов сохранения.

$$\begin{aligned} \Phi = & \sum_i N_{\text{Hi}}^{\text{C}} g_{\text{Hi}}^{\text{C}} - kT \left\{ \sum_i \left[N_{\text{Hi}}^{\text{C}} - N_{\text{Hi}}^{\text{C}} \ln(N_{\text{Hi}}^{\text{C}}) \right. \right. \\ & - N_{\text{Hi}}^{\text{C}} + N_i^{\text{HC}} - (N_i^{\text{HC}} - N_{\text{Hi}}^{\text{C}}) \ln(N_i^{\text{HC}} - N_{\text{Hi}}^{\text{C}}) \\ & \left. \left. + N_i^{\text{HC}} \ln N_i^{\text{HC}} - N_i^{\text{HC}} \right] \right\} + \sum_i \lambda_{\text{Hi}} \left(N_{\text{H}} - N_{\text{H}2} - \sum_i N_{\text{Hi}}^{\text{C}} \right) \\ & + \sum_i \lambda_i^{\text{H}} \left(N^{\text{H}} - N_{\text{H}2} - \sum_i N_i^{\text{HC}} \right). \quad (9) \end{aligned}$$

При минимизации от этого функционала берутся частные производные. При дифференцировании большинство его слагаемых обращается в нуль, и получается система уравнений вида:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_{\text{Hi}}^{\text{C}}} = g_i^{\text{H}} - kT \left[\ln(N_i^{\text{HC}} - N_{\text{Hi}}^{\text{C}}) - \ln N_{\text{Hi}}^{\text{C}} \right] - \lambda_{\text{Hi}}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i^{\text{HC}}} = kT \left[\ln(N_i^{\text{HC}} - N_{\text{Hi}}^{\text{C}}) - \ln N_i^{\text{HC}} \right] - \lambda_i^{\text{H}}. \quad (11)$$

В равновесии производные обращаются в нуль, поэтому формулы (10) и (11) — это системы алгебраических уравнений. Число этих уравнений равно числу возможных, энергетически отличных друг от друга мест адсорбции водорода на углеродной нанотрубке. В этих формулах учитывается взаимодействие адсорбированных атомов. Оно заключено в множителях Лагранжа, физический смысл которых предстоит выяснить. Так, из (11) следует, что λ_i^{H} характеризует долю мест заполненных адсорбентом.

Производная от свободной энергии по числу частиц — это их химический потенциал, поэтому $\lambda_{\text{Hi}} = \mu_{\text{H}}$ — химический потенциал водорода. Химические потенциалы в регулярном приближении можно выразить в виде:

$$\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}}^0 + kT \ln a_{\text{H}}, \quad (12)$$

где μ_{H}^0 — химические потенциалы чистого компонента, а a_{H} — активность водорода, связанная с его концентрацией либо давлением в газовой фазе:

$$a_{\text{H}} = p_{\text{H}2} / p_s^{\text{H}2}. \quad (13)$$

Окончательные выражения для концентрации адсорбированных молекул имеют вид:

$$N_{\text{Hi}}^{\text{C}} = a_{\text{H}} (N_i^{\text{HC}} - N_{\text{Hi}}^{\text{C}}) \exp \left(-\frac{g_i^{\text{H}} - \mu_{\text{H}}^0}{kT} \right). \quad (14)$$

Из (14) получаем выражение для изотермы, аналогичное формуле Ленгмюра:

$$N_{\text{Hi}}^{\text{C}} = \frac{a_{\text{H}} N_i^{\text{HC}} \exp \left(-\frac{g_i}{kT} \right)}{a_{\text{H}} \exp \left(-\frac{g_i}{kT} \right) + 1} = \frac{K p_{\text{H}2}}{1 + K p_{\text{H}2}} N_i^{\text{HC}}, \quad (15)$$

где: $K = \frac{1}{p_s^{\text{H}2}} \exp \left(-\frac{g_i}{kT} \right)$ — константа равновесия, $g_i = g_i^{\text{H}} - \mu_{\text{H}}^0$ — парциальная свободная энергия атома водорода, адсорбированного на место с индексом i , отсчитанная от химического потенциала чистого компонента.

В отличие от формулы Ленгмюра выражение (15) учитывает адсорбцию на различные места, которые отличаются парциальной энергией адсорбции.

Формулы (13)–(15) позволяют рассчитывать концентрацию адсорбированных атомов водорода на различные места адсорбции. Для этого необходимо знать соответствующую парциальную свободную энергию. В случае хемосорбции она может быть достаточно высокой, и для ее определения необходимо проводить эксперименты при высокой температуре. Такие эксперименты отсутствуют. Поэтому далее будет показано, как определить эту величину по данным кинетики десорбции водорода.

Кинетика десорбции водорода

Эксперимент по десорбции газов проводится в высоком вакууме при непрерывной откачке [16], поэтому давление адсорбированного газа (концентрация молекул) вне пределов нанотрубки стремится к нулю. В этом случае нет необходимости учитывать обратные захваты десорбированных молекул. Десорбция водорода наблюдается при достаточно высокой температуре. В этом случае значения концентрации электронов и дырок близки к собственным, достаточно высоки и можно считать, что при каждом акте адсорбции равновесие в электронно-дырочной подсистеме успевает устанавливаться. Тогда уравнение для десорбции в соответствии с [9] принимает вид:

$$\frac{dN_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{dt} = -v_{\text{Hi}}^{\text{C}} N_{\text{Hi}}^{\text{C}} \exp \left(-\frac{g_i}{kT} \right). \quad (16)$$

Десорбцию с каждого места можно рассматривать независимо. Поэтому в уравнении (16) достаточно исследовать процесс десорбции с мест одного типа.

Перед определением скорости десорбции нанотрубки, как правило, отжигаются в высоком вакууме и при температуре в пределах 1000–1200°C в течение нескольких часов. Это необходимо для удаления из образцов аморфного углерода, низкомолекулярных комплексов и

нежелательных адсорбентов. Затем температура понижается и происходит насыщение нанотрубок адсорбентом при определенной температуре. После этого криостат с образцом охлаждается до гелиевых температур. После достижения равновесия образцы нагреваются с постоянной скоростью, например: $\beta = 0.25 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. В этом случае температура образцов изменяется линейно со временем: $T = T_0 + \beta t$. Здесь T_0 — температура начала нагрева, как правило, она выбирается задолго до начала десорбции. В процессе нагрева тем или иным способом фиксируется количество десорбирующегося вещества. Таким образом, наблюдается термостимулированная десорбция вещества из нанотрубки. Для описания этого процесса в формуле (2) необходимо от аргумента t (время) перейти к T (температура). Сделав замену переменных, приходим к дифференциальному уравнению

$$\frac{dN_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{N_{\text{Hi}}^{\text{C}}} = -\frac{v_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{\beta} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right) dT, \quad (17)$$

где β — скорость нагрева образца.

Решение данного уравнения имеет вид

$$N_{\text{Hi}}^{\text{C}} = N_{\text{Hi}0}^{\text{C}} \exp\left[-\frac{v_{\text{Hi}}^{\text{C}} T}{\beta} E_2\left(\frac{g_i}{kT}\right)\right], \quad (18)$$

где $E_2\left(\frac{g_i}{kT}\right)$ — интегральная показательная функция второго порядка.

Уравнение (18) позволяет находить следующие кинетические коэффициенты: g_i — энергию связи молекулы и v_{Hi}^{C} — вероятность десорбции. Это делается путем сопоставления аналитического выражения с экспериментальными результатами. Однако на практике удобнее воспользоваться производной по температуре от концентрации десорбированных газов, которая для одиночного процесса имеет вид кривой с максимумом, а для суперпозиции процессов — кривой с несколькими максимумами, число которых равно числу независимых процессов десорбции. Производная для суперпозиции нескольких процессов имеет вид:

$$\sum_{i=1}^m \frac{dN_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{dT} = -\sum_{i=1}^m \frac{v_{\text{Hi}}^{\text{C}} N_{\text{Hi}}^{\text{C}}}{\beta} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right) \times \exp\left[-\frac{v_{\text{Hi}}^{\text{C}} T}{\beta} E_2\left(\frac{g_i}{kT}\right)\right]. \quad (19)$$

Легко видеть: когда вероятность десорбции молекулы становится сравнимой с временем наблюдения, производная достигает максимума. Вероятность десорбции при температуре максимума с систематической погрешностью порядка $k^2 T^2 / (g_i)^2$ равна

$$v_{\text{Hi}}^{\text{C}} = \frac{\beta g_i}{k T_{mi}^2} \exp\left(\frac{g_i}{k T_{mi}}\right). \quad (20)$$

Подставив (6) в (5) и воспользовавшись аппроксимацией интегральной показательной функции, получим

уравнение:

$$dN = \sum_{i=1}^m \frac{g_i}{k T_{mi}} N_{\text{Hi}}^{\text{C}} Z \exp\left[-\frac{T^2}{T_{mi}^2} \left(1 - \frac{2g_i}{k T_{mi}}\right) Z\right],$$

где

$$Z = \exp\left[\frac{g_i}{k} \left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T}\right)\right]. \quad (21)$$

Анализ экспериментальных результатов

Для анализа воспользуемся экспериментальными результатами, приведенными в работе [16], в которой достаточно убедительно показано, что хемосорбция водорода происходит именно УНТ, а не сопутствующими остатками синтеза. УНТ синтезировались CVD-методом из C_2H_4 с $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором. Исследовалась адсорбция водорода как сразу после синтеза УНТ, так и после обработки. Обработка трубок заключалась в вакуумном отжиге при температуре 2200°C . УНТ медленно разогревались до этой температуры в течение 30 min и выдерживались при ней 5 h, а затем также медленно охлаждались.

На первый взгляд, десорбционный процесс происходит только с одного места. Однако моделирование с помощью формулы (21) (рис. 1), показало, что одной парциальной энергией Гиббса процесс десорбции описать нельзя, так как он носит более сложный характер. Использование формулы (21) позволило разделить десорбционные процессы на составляющие (рис. 2).

Приведенные на рис. 2 результаты показывают, что отжиг изменяет соотношение между интенсивностью процессов десорбции, которое связано с изменением

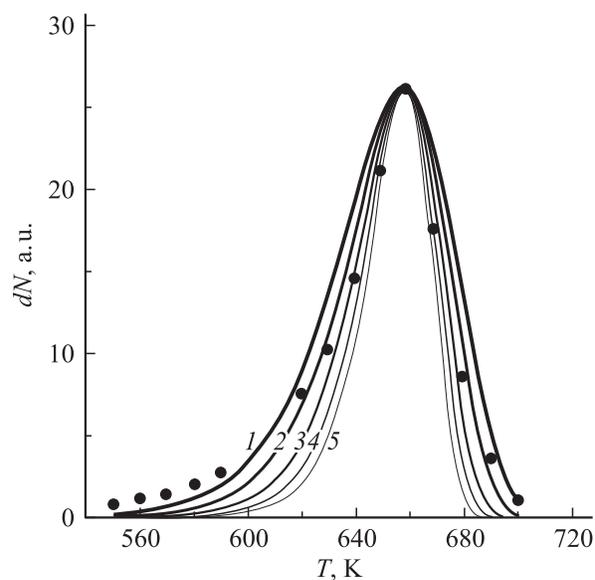


Рис. 1. Моделирование термостимулированной десорбции водорода по формуле (21). Точки — эксперимент [16], сплошные линии — расчет при энергии десорбции. 1 — 1.7, 2 — 2.0, 3 — 2.4, 4 — 2.8, 5 — 3.2 eV.

Сопоставление интенсивности процессов десорбции одностепенными углеродными нанотрубками до и после отжига

№	g_i, eV	Количество десорбированного водорода до отжига, %	Количество десорбированного водорода после отжига, %
1	1.5	11	3
2	2.4	77	17
3	3.6	13	80

концентрации мест, с которых происходит десорбция в результате отжига. Результаты расчета представлены в таблице.

Отжиг приводит к существенному уменьшению концентрации водорода, десорбированного с мест 1 и 2. Это позволяет предположить, что эти места не принадлежат УНТ, а связаны с остаточными продуктами синтеза,

например, аморфным углеродом или фуллеренами, которые также образуются при синтезе УНТ. Места 3, связанные с адсорбцией одностепенными УНТ, обладают весьма высокой энергией хемосорбции, которая связана с необходимостью разрыва химических связей и согласуется с моделью, которая обсуждалась выше. Такая энергия приводит к тому, что заполнение УНТ водородом должно происходить при высоких температурах, поскольку постоянная времени процесса заполнения уменьшается с ростом температуры, при которой это происходит:

$$\tau^{-1} = v_{\text{H}_i}^{\text{C}} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right). \quad (22)$$

С другой стороны, при низкой температуре может удерживаться достаточно большое количество водорода. Оценим это количество. Для этого запишем кинетику захвата водорода не в вакууме, как при десорбции, а при избыточном давлении водорода:

$$\frac{dN_{\text{H}_i}^{\text{C}}}{dt} = -v_{\text{H}_i}^{\text{C}} N_{\text{H}_i}^{\text{C}} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right) + c_{\text{H}_i}^{\text{C}} N_{\text{H}_2} N_i^{\text{CH}}, \quad (23)$$

где $c_{\text{H}_i}^{\text{C}}$ — коэффициент захвата атома водорода на УНТ. В соответствии с [17] $c_{\text{H}_i}^{\text{C}} = v_{\text{H}_i}^{\text{C}} / N_i^{\text{CH}}$. В равновесии, приравняв выражение (23) к нулю, после некоторых преобразований получим формулу для максимальной равновесной концентрации адсорбированного водорода:

$$\begin{aligned} N_{\text{H}_i}^{\text{C}} &= \frac{N_{\text{H}_2} N_i^{\text{CH}}}{N_i^{\text{CH}} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right) + N_{\text{H}_2}} \\ &= \frac{p_{\text{H}_2} N_i^{\text{CH}}}{kT N_i^{\text{CH}} \exp\left(-\frac{g_i}{kT}\right) + p_{\text{H}_2}}. \end{aligned} \quad (24)$$

Анализ формулы (24) показывает, что при достаточно высоком давлении концентрация адсорбированного водорода достигнет концентрации мест адсорбции. Описанная выше модель хемосорбции указывает на то, что на одну элементарную ячейку графеновой плоскости может адсорбироваться не более одного атома водорода. Таким образом, количество мест адсорбции равно количеству элементарных ячеек графеновой плоскости, из которой образуется УНТ. Ввиду того что атомный вес углерода 12 и на одну элементарную ячейку приходится 2 атома углерода, то весовая доля адсорбированного водорода может достигать 4 весовых процентов. Это соответствует литературным данным, приведенным во введении. Однако достичь таких значений можно при

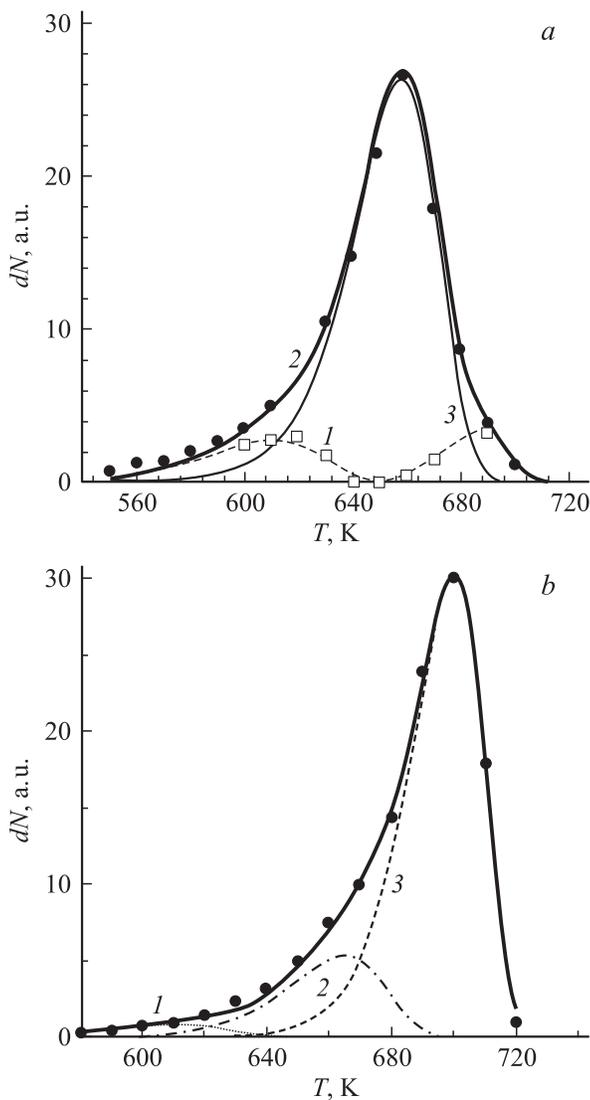


Рис. 2. Разделение десорбционных процессов на составляющие по формуле (21). Точки — эксперимент [16]. *a* — сразу после синтеза, *b* — после отжига при температуре 2200°C в течение 5 h. Энергия десорбционных процессов: 1 — 1.5; 2 — 2.4, 3 — 3.6 eV.

повышенной температуре, которая необходима для сокращения времени адсорбции, и достаточно высоких значениях давления водорода.

Таким образом, в работе описаны термодинамика и кинетика процессов хемосорбции углеродными нанотрубками. Разработаны методы получения параметров хемосорбции. Показано, что в процессе длительного отжига в вакууме при повышенной температуре из УНТ удаляются остаточные продукты синтеза. Углеродные нанотрубки могут служить материалом хранилищ водорода. При этом для их заполнения необходима повышенная температура.

Список литературы

- [1] *Loiseau A., Launous P., Petit P.* Understanding Carbon Nanotubes. Springer, 2006. 552 p.
- [2] *Ijima S.* // Nature. 1991. Vol. 354. P. 6348–6352.
- [3] *Tchernatinsky A., Nagabhinrava B., Desai S.* (arXiv: cond-mat/0502012v1, 2005).
- [4] *Ulbricht H., Moos G., and Hertel T.* (arXiv: cond-mat/0204525. v1, 2005).
- [5] *Dillon A.C., Jonse K.M., Bekkedhai T.A. and Kiang C.H.* // Nature. 1997. Vol. 386. P. 377–382.
- [6] *Ye. Y., Ahn C., Witham C., and Fultz B.* // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. P. 2307–2311.
- [7] *Liu C., Fan Y.Y., Liu M., and Cong H.T.* // Science. 1999. Vol. 286. P. 1127–1133.
- [8] *Тренел Б.* Хемосорбция. М.: ИЛ, 1958. 327 с.
- [9] *Волькенштейн Ф.Ф.* Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 399 с.
- [10] *Томилин Ф.Н., Абрамов П.В.* // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 6. С. 1143–1146.
- [11] *Зарицкая Ю.А.* // ЖФХ. 1964. Т. 38. С. 2655–2664.
- [12] *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 255 с.
- [13] *Bulyarsky S.V., Oleinikov V.P.* // Phys. Stas. Sol. (b). 1987. Vol. 141. P. K7–K10.
- [14] *Bulyarsky S.V., Oleinikov V.P.* // Phys. Stas. Sol. (b). 1988. Vol. 146. P. 439–447.
- [15] *Булярский С.В., Фистуль В.В.* Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1997. 351 с.
- [16] *Ning G.Q., Wei F., Luo G.Y., Wan Q.X., Wu Y.L., Yu H.* // Appl. Phys. F. 2004. Vol. 78. P. 955–959.
- [17] *Булярский С.В., Светухин В.В.* Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. Ульяновск: Изд-во Ульяновского университета, 2003.