

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Фізичний факультет  
Кафедра фізики низьких температур

«Допущено до захисту»  
В.о. зав. кафедри фізики  
низьких температур  
Шкловський В.О. \_

« 14 » червня 2024 р.

Оцінка « \_\_\_\_\_ »

Голова ЕК,  
член-кореспондент НАН України,  
д-р фіз.-мат. наук,  
Сорокін О. В.

«21» червня 2024 р.

ПРОСКУРНЯК Олена Іванівна

**Сорбційні спроможності вуглецевих нанотрубок**

Дипломна робота на здобуття  
освітнього ступеня «Бакалавр» за  
спеціальністю 104 – «Фізика та  
астрономія»  
освітня програма – «Фізика»

Науковий керівник:  
канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри  
фізики низьких температур  
БІЛЕЦЬКИЙ Володимир

Рецензент:  
СНТ відділу металофізики та  
технологій нових матеріалів  
ННЦ «ХФТІ» НАН України  
канд. фіз.-мат. наук, с.н.с.  
ПОЙДА Андрій

Харків 2024

### Анотація

Проскурняк О. І. Сорбційні спроможності вуглецевих нанотрубок. Кваліфікаційна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного ступеня "Бакалавр" за напрямом підготовки 104 – фізика та астрономія . – ХНУ імені В.Н.Каразіна, 2024. Сторінок – 37 , таблиць – 2 , рисунків – 16. .

У дипломній роботі наведені результати досліджень сирих одностінних вуглецевих нанотрубок (ОСВНТ) які піддавалися хімічній і термічній обробці та механічній обробці в кульовому млині. Після цього проводили насичення ОСВНТ воднем за тиску 3 бар при температурі 78 К. Вимірювання десорбції проводилося волюметричним методом. Результати показали, що досліджені зразки за вказаних умов сорбували близько 0.12 мас.% водню, що відповідає відомим даним, але не задовольняє комерційним вимогам до сорбента.

### Abstract

Proskurnyak O. I. «Sorption capabilities of carbon nanotubes». Graduation work for obtaining the educational qualification level – «Bachelor» direction of training 104 – physics and astronomy. – V. N. Karazin National University, 2024, P. – 37, Fig. –16, Tab. – 2.

The diploma work presents the results of investigation of raw single-walled carbon nanotubes (SWNT) sorption capabilities that were subjected to chemical and thermal treatment and mechanical grinding in a ball mill. After that the of the SWNT saturated with hydrogen at a pressure of 3 bar at 78 K. Desorption measurement was carried out by volumetric method. The results showed that the samples studied under these conditions, adsorbed about 0.12 wt.% hydrogen, which corresponds to the known data, but does not satisfy the commercial requirements for the sorbent.

## **Зміст**

### **Вступ**

### **Розділ 1. Аналітичний огляд літератури**

- 1.1 Способи зберігання водню
- 1.2 Вуглецеві нанотрубки (ВНТ)
- 1.3 Поверхнева та об'ємна щільність поверхневих вуглецевих структур
- 1.4 Сорбція водню вуглецевими наноструктурами

### **Розділ 2. Експериментальні результати**

- 2.1 Існуючі методи дослідження сорбційних властивостей матеріалів
  - 2.1.1 Гравіметричний метод
  - 2.1.2. Волюметричний метод
  - 2.1.3 Програмована термодесорбція
- 2.2. Зразки для вимірювань
- 2.3 Експериментальна методика
- 2.4 Результати експерименту

### **Висновки**

### **Перелік використаних джерел**

## Вступ

З 1900 по 2000 р. споживання енергії у світі збільшилося майже в 15 разів - з 21 до 320 екоДж (1 екоДж =  $27 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup> нафти). Як первинні джерела використовують нафтопродукти (34.9%), вугілля (23.5%), природний газ (21.1%), ядерне паливо (6.8%) і поновлювані джерела - вітер, сонце, гідро- і біопаливо (13.7%). Це призвело до того, що за 50 років викиди вуглекислого газу в атмосферу зросли в 4.5 рази і сьогодні становлять  $20 \cdot 10^{12}$  м<sup>2</sup>/рік. Це здебільшого вуглекислий газ, через який існує Кіотський протокол і який, як запевняють багато вчених, спричиняє парниковий ефект. Взагалі енергетика, заснована на викопному паливі, створює дуже багато екологічних проблем. Виникає дилема: без енергії не можна зберегти нашу цивілізацію, проте наявні методи виробництва енергії та високі темпи зростання її споживання призводять до руйнування довкілля. Природно, що одне з основних завдань сучасної енергетики - пошуки шляхів подолання екологічних проблем.

Друга і, напевно, головна проблема полягає в тому, що наявні джерела енергії обмежені. Вважається, що нафти і газу вистачить не більше ніж на 100 років, вугілля - приблизно на 400 років, ядерного палива - на 1000 з лишком років. Для того, щоб мати паливо, коли на Землі будуть вичерпані запаси нафти й газу, та вирішити екологічні проблеми, необхідно переходити до нових джерел енергії та мати "чисту енергетику". І наша головна надія - на водневу енергетику: використання водню як основного енергоносія і паливних елементів як генераторів електроенергії. Одночасно різко скоротиться споживання викопних палив, бо водень можна отримувати з води, розкладаючи її на водень і кисень. Енергію для цього даватимуть ядерна енергетика і поновлювані джерела.

Перехід на водневу енергетику означає великомасштабне виробництво водню, його зберігання, розподіл (зокрема, транспортування) і використання для вироблення енергії за допомогою паливних елементів. Водень знаходить застосування і в інших галузях, таких як металургія, органічний синтез, хімічна і харчова промисловість, транспорт тощо. Судячи з сучасних темпів і масштабів

розвитку водневої енергетики на нашій планеті, світова цивілізація найближчим часом має перейти до водневої економіки. Фактично завдання полягає в тому, щоб створити паливні елементи і використовувати водень для отримання електричної енергії.

Одним із завдань, яке необхідно розв'язати на шляху практичного використання водню як палива, є проблема його надійного і безпечного зберігання. Цьому питанню в останні 20 років приділяється велика увага.

Ця дипломна робота виконана на кафедрі фізики низьких температур фізичного факультету Харківського національного університету імені В.Н.Каразіна і присвячена вивченню сорбційних властивостей вуглецевих нанотрубок - одного з можливих кандидатів на роль сорбенту для зберігання водню в системах водневої енергетики.

## Розділ 1. Аналітичний огляд літератури

### 1.1 Способи зберігання водню

Способи зберігання водню можна розділити на два типи: перший - фізичні та другий - хімічні. Фізичні способи пов'язані зі зберіганням у газоподібній або рідкій фазі. Хімічні способи зі свого боку поділяються на оборотні та необоротні. Оборотні хімічні способи пов'язані з використанням гідридів металів або структур на основі вуглецю. Незворотні пов'язані з використанням складних гідридів. Крім того, можливе використання фізичних методів зберігання в структурах з великою питомою поверхнею, використовуючи явище адсорбції як суто фізичної, так і змішаного типу, тобто деякої форми хемосорбції [1].

Зберігання водню в стислій газоподібній (до 15 МПа) або рідкій фазі за низьких температур ( - 259.8°C ) досить небезпечно для застосування в автомобільному транспорті. До теперішнього часу створено чималу кількість експериментальних моделей автомобільного транспорту з використанням таких систем зберігання водню, проте всі вони ще не володіють достатнім ступенем надійності та безпеки.

Інший метод зберігання водню пов'язаний із використанням низки сплавів металів, здатних за рахунок хімічної реакції гідрогенізації накопичувати певну кількість водню за підвищених температур, зберігати його за температури доквілля і віддавати за підвищення температури. Найбільш відомою є сполука  $\text{LaNi}_5$  та її модифікації. Такі структури здатні накопичувати до 1,5 мас.% водню, а сплав  $\text{TiCr}_{1,2}\text{V}_{0,8}$  навіть до 3,4 мас.%. Однак маса контейнера для зберігання достатньої кількості водню виявляється дуже великою. У разі використання комплексних гідридів під час заправлення автомобіля воднем контейнер необхідно замінювати повністю, оскільки заправлення незворотне.

Тому в останні 10 років ведуться наполегливі спроби знайти альтернативні способи зберігання водню. Одним із таких напрямів є використання фіз- і хемосорбції відкритими новими алотропними формами вуглецю, зокрема й давно

відомими структурами, які відомі як активоване вугілля та чорний аморфний вуглець (або просто сажа). На рис. 1.1 схематично зображено структуру мікропористого матеріалу з різною структурою пор.

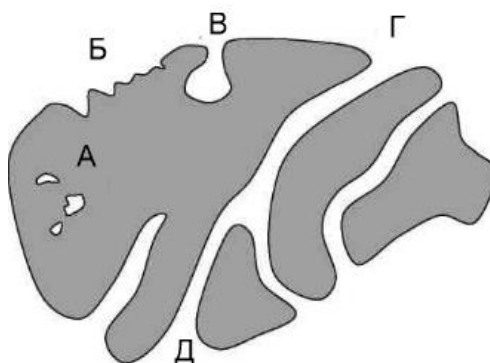


Рис . 1 .1 Структура пористого матеріалу

Така структура характерна для активованого вугілля, мікрочастинок сажі та може слугувати матрицею для фізичної сорбції водню за температур нижче кімнатної. Останнє вимагає розміщення в автомобілі систем охолодження контейнера з воднем, що небажано. У будь-якому разі характерний розмір пір має трохи перевищувати розмір адсорбованих молекул, а загальна поверхня пір має бути якомога більшою. Для активованого вугілля питома поверхня досягає 1300 м<sup>2</sup>/г що при температурі 78К дає змогу при тиску до 10 МПа зберігати до 2 мас.% водню. Аналогічну схему наведено на рис. 1.2, де представлено морфологію пор активованого вугілля і вуглецевих мікрОВОЛОКОН. Розміри пор варіюються в діапазоні 1÷3 нм і матеріал досить перспективний для використання в системах накопичення водню.

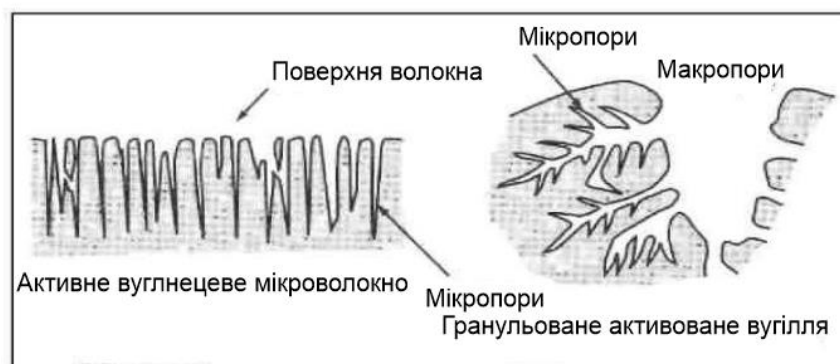


Рис.1.2. Активовані мікрОВОЛОКНА вуглецю (ліворуч) і гранульоване активоване вугілля (праворуч)

Зазвичай 1г активованого вугілля містить близько  $10^{20}$  позицій для розміщення атомів водню, а теоретична максимальна поверхня матеріалів на основі графіту може досягати  $2600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}$ . На рис.1.3 показано енергетичну діаграму енергії взаємодії атома з поверхнею. Сили тяжіння, які мають поляризаційний характер (сили Ван дер Ваальса) пропорційні  $1/r^{-1}$ , а сили відштовхування квантовомеханічної природи пропорційні  $-1/r^9$ . Звідси сумарна потенційна енергія має характерний мінімум, з яким пов'язана сорбція молекул на поверхні твердого тіла.



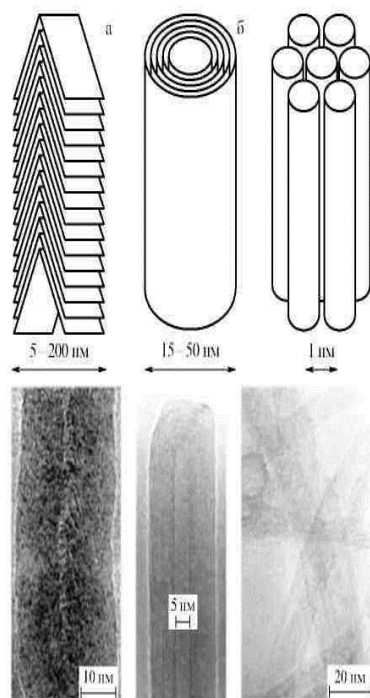
Рис.1.3. Енергетична діаграма взаємодії молекул із поверхнею твердого тіла

## 1.2 Вуглецеві нанотрубки (ВНТ)

Цікавість до досліджень ВНТ продиктована двома обставинами [1]. По-перше, ВНТ слід розглядати як новий клас фізичних об'єктів нанометрових розмірів, що мають незвичайні фізико-хімічні властивості. Чудова особливість вуглецевих нанотрубок пов'язана з їхніми унікальними сорбційними характеристиками. Оскільки ВНТ є поверхневою структурою, вся її маса укладена в поверхні її шарів. Це визначає аномально високу питому поверхню нанотрубок, що, у свою чергу, задає особливості їхніх електрохімічних і сорбційних характеристик. Відстань між графітовими шарами в багатошаровій вуглецевій нанотрубці близька до відповідного значення для кристалічного графіту (0,34 нм). Ця відстань досить велика для того, щоб усередині ВНТ могла розміститися деяка

кількість речовини (рис. 1.4). Тим самим ВНТ можуть розглядатися як унікальна ємність для зберігання речовин, що перебувають у газоподібному, рідкому або твердому стані. У разі, якщо йдеться про речовину, здатну сорбуватися на внутрішній поверхні графітового шару, що становить нанотрубку, густина сорбованої речовини може наближатися до відповідного значення для густини конденсованого стану.

Огляди показують, що численні експериментальні дані 1997-2005 рр. [2-5] щодо сорбційної ємності відносно водню нових вуглецевих наноматеріалів, отримані різними лабораторіями, мають розкид до трьох порядків величини, що відсутня відтворюваність (в різних лабораторіях) найцікавіших експериментальних результатів і що немає фундаментального обґрунтування й розкриття причин такої ситуації.



а) б) в)

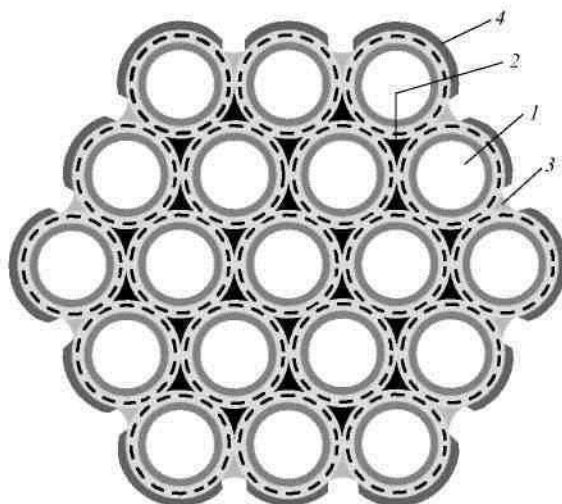


Рис. 1.4. Схематичне зображення та мікрофотографії вуглецевих наноструктур: (а) графітових нановолокон - ГНВ, (б) багатостінних нанотрубок - БСНТ, (в) пучка одностінних нанотрубок - ОСНТ [2].

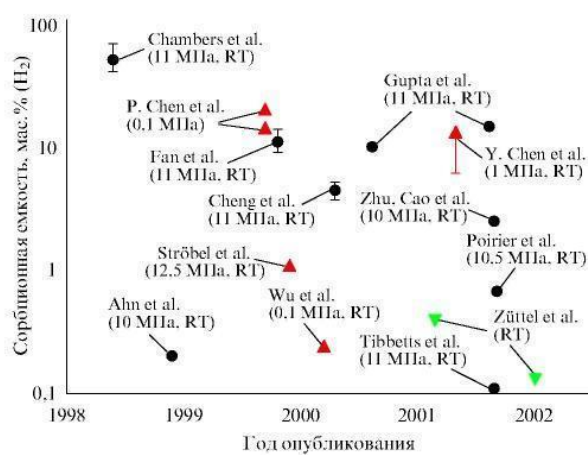


Рис.1.5.. Дані вимірювань сорбційної ємності ГНВ та орієнтованих УНТ, отримані волюметричним (.), гравіметричним (Δ) та електрохімічним (т) методами; RT - кімнатна температура [2].

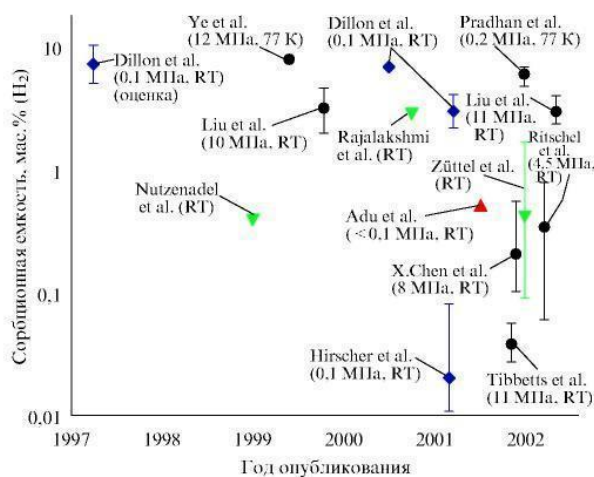


Рис.1.6 Дані вимірювань сорбційної ємності пучків ОСНТ, отримані волуметричним (.), гравіметричним (Δ), електрохімічним (т) і ТПД (♦) методами; RT -кімнатна температура [2].

Є підстави [7] вважати, що за останні роки "хвороблива" ситуація (див. рис. 1.5 і 1.6) та її "діагноз", описані ще в оглядах 2001-2004 рр. [3] щодо недостатнього розкриття природи, механізмів і характеристик взаємодії водню з вуглецевими наноматеріалами, мало змінилися, незважаючи на проведені численні дослідження із застосуванням найсучасніших експериментальних і теоретичних методів. Це зазначається і в аналітичних оглядах 2004-2005 рр. [3,5], де робиться висновок (той самий "діагноз" ситуації) про необхідність подальших фундаментальних досліджень, без яких неможливе ефективне розв'язання поставлених технологічних завдань [4].

На підставі викладеного вище можна вважати, що наразі має місце певною мірою критична, або "переломна" ситуація щодо перспектив використання вуглецевих наноматеріалів як сорбентів водню для автомобільних паливних елементів, для вирішення якої, вочевидь, необхідні нові, нетрадиційні концептуально-методологічні підходи.

Цікавість до сорбційних властивостей ВНТ зумовлена трьома важливими обставинами. По-перше, вуглецева нанотрубка утворена графітовою поверхнею, високі сорбційні характеристики якої були відомі ще задовго до відкриття ВНТ. По-друге, матеріал, складений з ВНТ, завдяки своїй структурі має високу питому поверхню, що робить його привабливим об'єктом для проведення гетерогенних

електрохімічних процесів. Нарешті, третьою, і найбільш важливою особливістю, що відрізняє ВНТ від інших відомих матеріалів, є наявність у нанотрубці внутрішньої порожнини, поперечний розмір якої зазвичай перевищує розмір молекули (наприклад водню) . Зазначена властивість нанотрубок відкриває можливості створення нового класу об'єктів, що являють собою нанотрубки, заповнені газоподібною, рідкою або твердою речовиною.

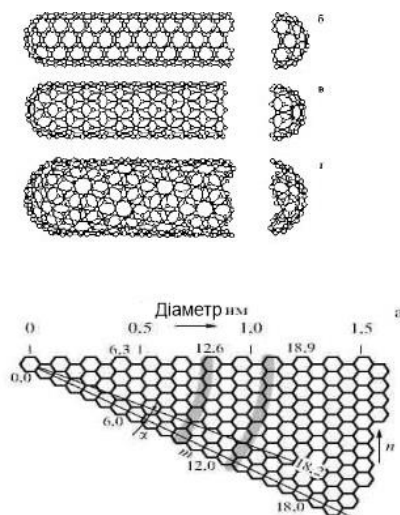


Рис.1.7. Хіральність і схема пакування атомів у нанотрубках

Ідеальна нанотрубка являє собою згорнуту в циліндр графітову площину (відому як графен) , тобто поверхню, викладену правильними шестикутниками, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю. Результат такої операції залежить від кута орієнтації графітової площини відносно осі нанотрубки (рис.1.7). Зазначений кут орієнтації задає хіральність нанотрубки, яка визначає хімічну стабільність та електричні характеристики. Ідеальна нанотрубка не утворює швів під час згортання і закінчується напівсферичними вершинами, що містять, поряд із правильними шестикутниками, також шість правильних п'ятикутників. Наявність п'ятикутників на кінцях трубок дозволяє розглядати їх як граничний випадок молекул фулеренів, довжина поздовжньої осі яких значно перевищує діаметр.

### 1.3 Поверхнева та об'ємна щільність поверхневих вуглецевих структур

В основі вуглецевих наноструктур, які нас цікавлять, лежить графітова поверхня, викладена правильними шестикутниками, у вершинах яких знаходяться атоми вуглецю. Відстань між сусідніми атомами в такій структурі становить приблизно 0,14 нм. Ідеальна кристалічна структура графіту складається з великої кількості таких поверхонь, віддалених одна від одної на відстань близько 0,34 нм. Подібна поверхня, згорнута у циліндр, служить вихідним матеріалом для побудови вуглецевої нанотрубки. Питома кількість сорбованого матеріалу визначається значенням поверхневої масової щільності графітового шару, що оцінюється як відношення

$$\sigma_c = \frac{2m_c}{S} = 0.76 \cdot 10^{-7} (\text{г} \cdot \text{см}^{-2}). \quad (1.1)$$

Тут  $m_c = 2 \cdot 10^{-23}$  г - маса атома вуглецю, а  $S = 5,24 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> - площа правильного шестикутника зі стороною  $1.42 \cdot 10^{-8}$  см, що являє собою елементарний осередок графітової площини. Це відповідає значенню питомої поверхні ВНТ  $S_c = 1/\sigma_c \approx 1300$  м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. У разі, якщо процесу сорбції доступна як зовнішня, так і внутрішня графітова поверхня нанотрубки, зазначена цифра подвоюється. Таким чином, величина питомої поверхні  $S_c \approx 2600$  м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> може розглядатися як гранично досяжна для матеріалів на основі вуглецю. Приблизно таке саме значення питомої поверхні виходить, якщо використовувати табличне значення масової густини графіту  $\rho = 2,267$  г·см<sup>-3</sup> і відстань між графітовими гексагональними площинами в кристалі графіту  $d = 3,355 \cdot 10^{-8}$  см. Це дає

$$S_c = (\rho d)^{-1} = 1315 (\text{м}^2 \text{г}^{-1}). \quad (2.1)$$

Збіг значень питомої поверхні графіту, отриманих з використанням ідеалізованої кристалічної структури та на підставі експериментального значення його густини, вказує на те, що реальна кристалічна структура графіту лише незначно відрізняється від ідеальної.

Масова густина одношарової вуглецевої нанотрубки діаметром  $D$  визначається таким співвідношенням:

$$\rho_i = \frac{4\sigma_c}{D} = \frac{30.4}{D} (\text{г} \cdot \text{см}^{-3}), \quad (3.1)$$

де  $D$  - діаметр нанотрубки,  $10^{-8}$  см. Під час синтезу одностінних ВНТ електродуговим методом або методом лазерної абляції зазвичай утворюється регулярний квазікристал із тригональною структурою в поперечному перерізі, так що мінімальна відстань  $d$  між поверхнями сусідніх нанотрубок близька до 0,335 нм, як у кристалічному графіті. Масова щільність такої структури визначається таким виразом:

$$\rho_{mi} = \sigma_c \frac{\pi D}{0.866(d + D)^2} = 27.6 \cdot 10^{-8} \frac{D}{(d + D)^2} (\text{г} \cdot \text{см}^{-3}), \quad (4.1)$$

максимум якого досягається при  $D = d$  і становить близько  $2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Результати вимірювань питомої поверхні ВНТ та інших поверхневих графітових структур, як правило, виявляються значно нижчими за наведені вище модельні оцінки [8]. Так, згідно з вимірюваннями роботи [9], питома поверхня одношарових ВНТ, отриманих унаслідок каталітичного розкладання СО, очищених за допомогою обробки азотною кислотою та розкритих внаслідок окиснення на повітрі, не перевищила  $180 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , що приблизно на порядок нижче за максимально досяжне значення  $2600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , оцінене на підставі (4). Настільки низька величина вимірюваної питомої поверхні ВНТ зумовлена, вочевидь, щільним упакуванням нанотрубок у джгути, що ускладнює проникнення газів всередину матеріалу. Звідси впливає також висока чутливість результатів вимірювання питомої поверхні ВНТ до умов підготовки зразка.

#### 1.4 Сорбція водню вуглецевими наноструктурами

Можливість використання вуглецевих наноструктур для зберігання водню та інших газів визначається багатьма обставинами. По-перше, матеріали, що розглядаються, мають суто поверхневу структуру. Це дає змогу розглядати їх як найбільш підходящий об'єкт для заповнення газоподібною речовиною за допомогою поверхневої фізичної сорбції. Тим самим кількість поглиненої речовини виявляється пропорційною не об'єму, а поверхні цієї структури, і

найвищою сорбційною здатністю характеризуються системи з максимальною питомою поверхнею. По-друге, вуглецеві наноструктури мають, як правило, хорошу електричну провідність, що в поєднанні з високою питомою поверхнею дає змогу використовувати їх в основі електрохімічних пристроїв. У цьому випадку заповнення матеріалу газоподібною речовиною відбувається в результаті здійснення поверхневої електрохімічної реакції. Нарешті, зазначимо, що такі вуглецеві наноструктури, як нанотрубки, наносфери і нановолокна, мають внутрішні порожнини, які за сприятливих умов можуть бути обернено заповнені газоподібною речовиною. У цьому разі має місце не тільки поверхнева сорбція газу, а й також об'ємне заповнення порожнин, тому ступінь заповнення матеріалу газоподібною речовиною може, взагалі кажучи, значно перевищувати те значення, що досягається в разі тільки поверхневої фізичної сорбції.

**Оптимістичні результати перших експериментів.** Інтерес до використання вуглецевих наноструктур для зберігання водню особливо загострився останніми роками внаслідок появи серії експериментальних публікацій, що повідомляли про високий ступінь заповнення вуглецевих наноструктур молекулярним воднем. Так, у широко цитованій роботі Діллона та ін. [10] повідомляється про заповнення воднем одностінних ВНТ діаметром близько 1,2 нм, синтезованих електродуговим методом з використанням СО як каталізатора.

Публікація цитованої вище роботи [10] викликала справжній бум у дослідженнях сорбційних властивостей ВНТ щодо молекулярного водню. Уже перші результати цих досліджень привели до ще більш високих показників, що характеризують сорбційну здатність нанотрубок. Так, можна відзначити роботу [11], автори якої з метою підвищення сорбційної здатності одношарових ВНТ по відношенню до водню розробили метод відкриття нанотрубок, що полягає в окисленні зразка, попередньо відпаленого у вакуумі при 970 К. Як окислювач використовували водяну пару, нагріту до 375-975 К. Встановлено, що відкриття ВНТ призводить приблизно до триразового збільшення стандартного піку десорбції в діапазоні температур 250-300 К. Оцінка кількості поглиненого водню з урахуванням реального вмісту ВНТ у зразку (0,05 %) дає значення 10 мас. %.

Ще вищі показники сорбційної здатності нанотрубок щодо молекулярного водню спостерігалися в роботі [12], де використовували багат шарові нанотрубки, доповані Li і K.

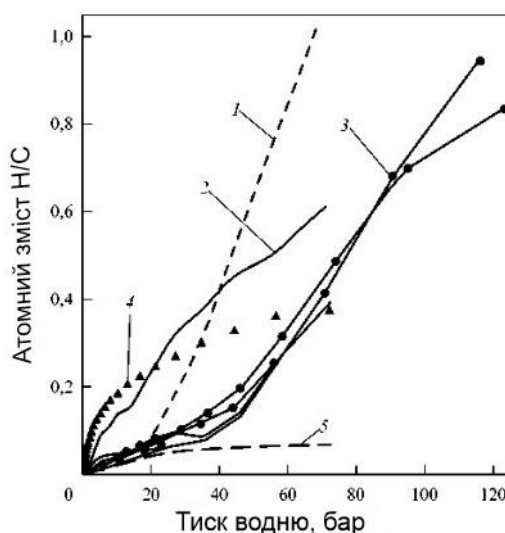


Рис. 1.8. Залежності відносної кількості поглинутого водню від тиску водню в камері, отримані в роботі [13] при  $T = 80$  К для необробленого матеріалу, що містить одностінні ВНТ (1); матеріалу, що піддавався ультразвуковій обробці в диметилформаміді (2); матеріалу (2) після повторних операцій заповнення воднем і його вилучення (3); високопористого вуглецевого матеріалу sahar з високою питомою поверхнею (4); матеріалу sahar з поправкою на відношення питомих поверхонь 3/16 (5).

Результати порівняльного експерименту [14] наведено в табл. 1.1. У дужках наведено результати вимірювання кількості десорбованого водню. Різниця між масою сорбованого і десорбованого водню вказує на деякий можливий внесок хемосорбції в механізм поглинання. Оскільки відома значна кількість різних видів активованого вугілля, що відрізняються один від одного ступенем поруватості та наявністю сорбованих на поверхні пір домішок, наведені дані щодо сорбційної здатності матеріалу мають орієнтовний характер.

Зразок	Маса, г	Кількість поглинутого(десорбційованого) $H_2$ , л*г <sup>-1</sup>	Кількість поглинутого(десорбційованого) $H_2$ , мас. %
Pd	0.223	0.24(0.15)	2.07(0.66)
LaNi <sub>5</sub>	1.058	0.05(0.03)	0.44(0.13)
MnNi <sub>4,5</sub> Al <sub>0,5</sub>	0.742	0.38(0.28)	3.33(1.27)
Активоване вугілля	0.898	0.18	1.63
Графіт	0.243	0.53	4.52
Нановолокна трубчастої структури	0.121	1.42	11.3
Нановолокна структури "рибна кістка"	0.319	13.4	62±4.2
Нановолокна пластинної структури	0.103	12.98	53.7±4

Результати вимірювання сорбційної здатності різних матеріалів [14].

Як впливає з табл. 1.1, у розглянутому експерименті спостерігається надзвичайно висока сорбційна здатність вуглецевих наноструктур щодо поглинання молекулярного водню. Зразки, що містять нановолокна зі структурою типу "риб'яча кістка", здатні поглинати понад 60 мас. % водню, причому близько 2/3 поглинутого водню може бути легко вилучено оборотним чином. На жаль, наведені експериментальні результати не знайшли свого підтвердження в подальших роботах.

Насамперед, оцінимо граничну сорбційну здатність графітового шару щодо молекулярного водню, вважаючи, що графітова поверхня покрита мономолекулярним шаром водню. При цьому природно припустити, що максимальна поверхнева щільність водню в моношарі  $\sigma_n = 2,56 \cdot 10^{-9}$  г·см<sup>-2</sup>

відповідає щільності рідкого водню  $\rho_H \approx 0,07 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . За цих припущень максимальна сорбційна здатність графітової площини оцінюється виразом

$$\eta_H = \frac{\sigma_H}{\sigma_c + \sigma_H} \approx 3,2 \text{ мас.}\%, \quad (5.1)$$

де використано оцінку (1.1) для значення поверхневої густини плоскої графітової структури  $\sigma_c = 0,77 \cdot 10^{-7} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}$ . У разі двостороннього покриття графітової поверхні мономолекулярними шарами водню результат виконаної оцінки подвоюється:  $\eta \approx 6,4 \text{ мас.}\%$ . Однак тут слід мати на увазі, що багат шарові графітові структури (кристалічний графіт, багат шарові нанотрубки, джгугти з одношарових нанотрубок тощо) характеризуються відстанню між шарами близько 0,34 нм, що можна порівняти з газокінетичним розміром молекули водню (близько 0,3 нм). Тому важко розраховувати на двостороннє покриття всіх поверхонь подібної структури монослоями водню, які просто не вміщаються між графітовими шарами. Тим самим виконані оцінки показують, що при поверхневому покритті багат шарової графітової структури молекулярним воднем навряд чи можна розраховувати на ступінь заповнення, що помітно перевищує 3 мас. %.

Розглянемо тепер можливість об'ємного заповнення поверхневої вуглецевої структури молекулярним воднем. При цьому будемо розрізняти два типи таких структур, одна з яких являє собою внутрішню порожнину, обмежену графітовою поверхнею, а інша - багат шарову систему, складену з графітових поверхонь. Найхарактернішим прикладом структури першого типу може слугувати одношарова вуглецева нанотрубка. Масова щільність такої структури виражається співвідношенням

$$\rho_t = \frac{4\sigma_c}{D} = \frac{30.4}{D} (\text{г} \cdot \text{см}^{-3}) \quad (6.1)$$

де  $D$  - діаметр нанотрубки, 10-8 см. Припускаючи, як і раніше, що максимально досяжна густина водню, що заповнює порожнину нанотрубки, відповідає масовій густині рідкого водню  $\rho_H \approx 0,07 \text{ г-см-3}$ , отримуємо таке співвідношення для максимального ступеня заповнення одношарової нанотрубки молекулярним воднем:

$$\eta_H = \frac{\rho_H}{\rho_H + \rho_t} \approx \frac{0.07}{0.07 + 30.4/D} \quad (7.1)$$

Як видно, ступінь заповнення одношарових нанотрубок зростає зі зростанням їхнього діаметра. Під час синтезу одношарових нанотрубок методами, що ґрунтуються на термокаталітичному розкладанні кристалічного графіту під дією електродугового розряду або лазерного опромінення, утворюються переважно нанотрубки діаметром від 1,2 до 1,5 нм. Це означає, відповідно до виразу (5.3), що максимальний ступінь заповнення таких структур воднем перебуває в діапазоні  $\eta_H = 2,7-3,4$  мас. %. Ступінь заповнення  $\eta_H = 6,5$  мас. %, достатній для застосування вуглецевих нанотрубок в основі пристроїв для зберігання водню, досягається при використанні нанотрубок діаметром щонайменше 3 нм.

Деяко оптимістичнішим виглядає результат виконаної аналогічним чином оцінки граничного ступеня заповнення для джгута, складеного з одношарових вуглецевих нанотрубок (див. рис. 1.4). Це зумовлено нижчою масовою щільністю такого матеріалу порівняно з кристалічним графітом. Такий джгут може розглядатися як окремий різновид вуглецевої наноструктури. Масова густина джгута, складеного з однакових нанотрубок діаметром  $D$  з відстанню між поверхнями сусідніх нанотрубок  $d$  виражається таким співвідношенням:

$$\rho_c = \sigma_c \frac{2\pi D}{\sqrt{3}(d+D)} = 2.76 \cdot 10^{-7} \frac{D}{(d+D)} (\text{г} \cdot \text{см}^{-3}). \quad (8.1)$$

Сорбційну ємність такого джгута оцінюють на основі виразу (8.1):

$$\eta_p = \frac{\rho_H}{\rho_H + \rho_C} = \frac{\rho_H}{\rho_H + 2.76 \cdot 10^{-7} D / (d + D)^2} \quad (9.1)$$

Мінімальне значення цього виразу досягається при  $D = d$  і дорівнює

$$(\eta_H)_{\min} = \frac{0.07}{0.07 + (0.69 \cdot 10^{-7}) / d} \quad (10.1)$$

Приймаючи відстань між поверхнями сусідніх нанотрубок у джгуті такою, що дорівнює величині  $d=0,335\text{нм}$ , притаманній багаточаровим графітоподібним структурам, одержуємо на підставі (8.3)  $(\eta_H)_{\min} \approx 3,3$  мас. %. Слід зауважити, що найменший зі спостережуваних діаметр одностінної нанотрубки становить близько 0,35 нм [15], а типове значення цього параметра перебуває в діапазоні між 1,2 і 1,5 нм. Звідси випливає, що відповідно до виразу (5.5), сорбційна ємність джгута одностінних ВНТ зростає зі зростанням їхнього діаметра (за фіксованої відстані між нанотрубками в джгуті).

У таблиці 1.2 представлено залежність сорбційної ємності джгута одностінних нанотрубок від їхнього діаметра, обчисленої на підставі виразу (9.1). Відповідно до цієї залежності, сорбційна ємність джгута, складеного з нанотрубок діаметром 1-1,5 нм, перебуває в діапазоні  $\eta_H = 4,4-5,4$  мас. % . У разі джгута, складеного з нанотрубок діаметром 1,36 нм з індексами хіральності (10, 10), що зазвичай переважають у матеріалі, отриманому термokatалістичними методами, сорбційна ємність досягає значення 5,2 мас. %. Сорбційна ємність  $\eta_n = 6,5$  % досягається у випадку джгута з нанотрубок діаметром 2,1 нм.

Таблиця 1.2

$D, \text{нм}$	0.4	0.6	0.8	1	1.5	2	3	4	5	6	8	10
$\eta_n, \%$	3.3	3.56	3.9	4.4	5.4	6.5	8.6	10.6	12.6	14.5	18	21.3

Максимальний вміст водню в джгуті одношарових нанотрубок різного діаметра. Відстань між поверхнями сусідніх нанотрубок дорівнює  $d = 0,335$  нм.

Таким чином, виконаний вище аналіз показує, що заповнення одношарових нанотрубок, синтезованих стандартними методами, навряд чи є ефективним способом вирішення проблеми зберігання водню. При цьому заповнення не тільки нанотрубок, а й порожнистого простору між ними також не дає відчутних переваг. Основний фактор, що обмежує сорбційну ємність вуглецевих наноструктур, пов'язаний з великою різницею (приблизно в 30 разів) масової щільності цих структур і рідкого водню. Через цю відмінність максимальний ступінь заповнення графітових структур рідким воднем перебуває на рівні 3 мас. %.

Помітного збільшення сорбційної ємності графітових наноструктур щодо молекулярного водню можна очікувати у двох випадках: у разі заповнення порожнистих графітових ємностей із мінімальним діаметром, більшим за 2-3 нм, та у разі використання ефекту хімічної, а не фізичної сорбції молекул водню графітовими поверхнями. В останньому випадку середня відстань між молекулами водню може виявитися значно меншою за відповідне значення для рідкого водню (0,37 нм). Однак характерне значення енергії хімічної сорбції приблизно на порядок перевищує величину енергії фізичної сорбції, тому оборнене заповнення вуглецевих наноструктур за рахунок хімічної сорбції вимагає більш високих енергетичних витрат і створює більш високі температурні навантаження. Усе це слід враховувати під час аналізу можливості розв'язання проблеми зберігання водню в системах на основі вуглецевих наноструктур. Як видно, розв'язання цієї проблеми вимагає нетривіального підходу як до технології одержання наноструктур, так і до способів їх заповнення молекулярним воднем.

У серії експериментальних досліджень Ічімура та ін. [25] вивчали прояв "супер-ван-дер-ваальсової", або слабкої хімічної взаємодії водню з фуллеритами ( $C_{60}$ ,  $Na-C_{60}-H$ ) і вуглецевими нанотрубками. Автори серії робіт [16] ) наголошували на можливості інтерпретації своїх даних щодо термодес та електроопору наводнених одностінних ВНТ як у рамках моделі фізичної сорбції з

сильнішою взаємодією, ніж для ван-дер-ваальсових зв'язків, так і в рамках моделі хемосорбції зі слабкішою взаємодією, ніж для типових ковалентних С-Н зв'язків.

Оримо та ін. у серії експериментальних досліджень [17] з механосинтезу водню з наноструктурованим графітом також розглядали прояв аномальної сорбційної взаємодії водню з графітом, слабкішої, ніж за хемосорбції, але сильнішої, ніж за фізичної сорбції.

Можливість прояву "хемоподібної" фізичної адсорбції водню у вуглецевих наноматеріалах обговорювалася в теоретичній роботі [18].

Водночас слід зазначити, що в жодній із робіт не розглядалися механізми такої слабкої хімічної, або "суперфізичної" взаємодії, і що, як наголошується в роботі [19], досі незрозумілим є механізм сорбції водню вуглецевими нанотрубками і нановолокнами.

Наприкінці цього короткого огляду видається доцільним розгляд даних [20] щодо сорбції водню зразками ОСНТ ( $\sim 10$  мг,  $S_{\text{exp}} \approx 5 \cdot 10^2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) та вихідного порошку графіту ( $\sim 100$  мг,  $S_{\text{exp}} \approx 60 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), наводненими за відносно низьких тисків (від  $\sim 7$  до  $107$  кПа, як і в роботі [11]) та двох температур:  $295$  і  $77$  К (рис. 1.9 а, б) в умовах близьких до тих, що будуть в експериментальній частині дипломної роботи. Для зразків ОСНТ [20], на відміну від зразків [11], за обох температур проявлялася специфічна (немонотонна) ізотерма адсорбції, яку можна уявити як певну осциляцію навколо лінійної концентраційної залежності, що відповідає ізотермі Генрі, але без вираженої тенденції до ленгмюрівського насичення. Для графітових зразків [20] за обох температур проявлялася близька до лінійної ділянка ізотерми Генрі-Ленгмюра.

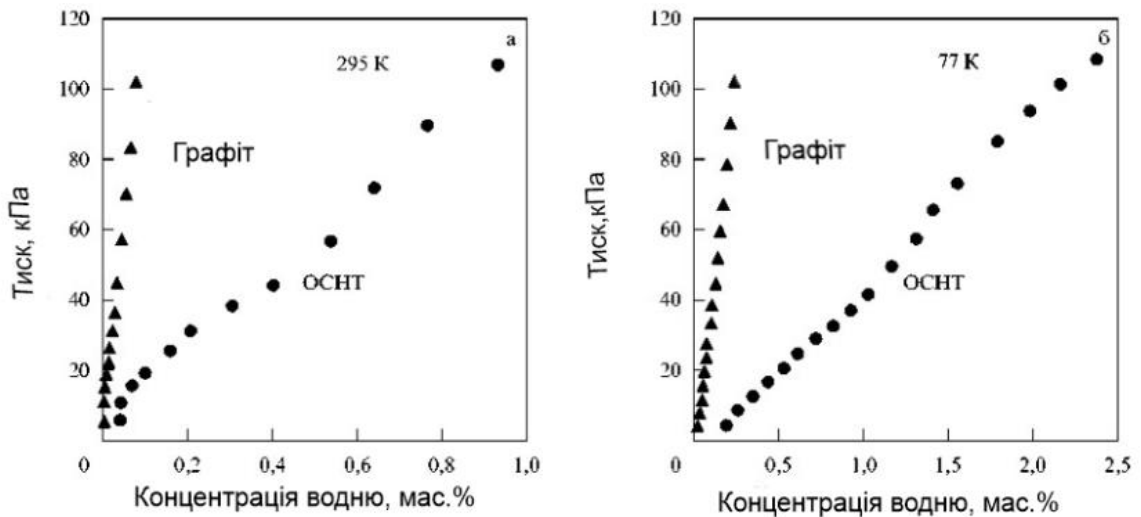


Рис. 1.9. Ізотерми сорбції водню за 295 К (а) і 77 К (б) для зразків ОСНТ (-) і вихідного графіту (ж). (З роботи [20].)

Концентрація адсорбату в зразках ОСНТ [10] за 295 К і 107 кПа досягала  $\sim 0,93$  мас.%,  $H_2/C \approx 5,6 \cdot 10^{-2}$ ,  $H_2/C_{\text{exp}}^S \approx (H_2/C) S_{\text{tot}}^{\text{th}} / S_{\text{exp}} \approx 0,29$  (вираз (33)), а в графітових зразках [20]  $\sim 0,08$  мас.%,  $H_2/C \approx 4,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $H_2/C \approx 0,21$ , тобто в межах експериментальних похибок спостерігалася пропорційність змісту адсорбату питомій поверхні адсорбенту ( $S$ ), що відповідає моделі сорбційного моношару. Слід підкреслити, що отримані значення локальних концентрацій адсорбату  $H_2/C_{\text{exp}}^S$  в ОСНТ і графітових зразках [20] за порядком величини близькі до граничних (карбогідридних) значень.

## Розділ 2. Експериментальні результати

### 2.1 Існуючі методи дослідження сорбційних властивостей матеріалів

Усі методи дослідження сорбційної здатності матеріалу включають стадію насичення зразка воднем. Схематично кількість водню, що адсорбується, залежно від прикладеного тиску подано на рис.2.1. Лінійна залежність відображає кількість водню в порожній камері відповідно до універсального газового закону

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (2.1)$$

де  $\mu$  - молярна маса,  $R$  - газова стала. Для камери зі зразком залежність нелінійна і має тенденцію до насичення. Для різних зразків і різних умов насичення ця залежність різна, і визначення її вигляду та максимальної маси водню, за якої настає насичення, і є предметом усіх досліджень.

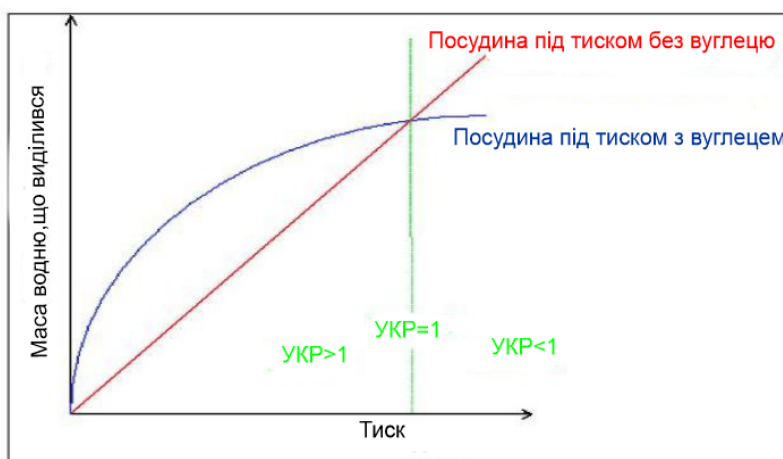


Рис.2.1 Залежність маси водню збереженого в матриці відносно порожньої камери залежно від тиску.

Найцікавішими з практичного погляду є сорбенти, для яких ліва частина графіка є найбільш нелінійною, тобто ті, для яких великий масовий вміст водню досягається за невеликих тисків і не надто низьких температур. Пошук таких сорбентів і становить основний зміст усіх робіт, присвячених дослідженню процесів поглинання.

Усі методи визначення сорбційних властивостей матеріалів можна розділити на прямі та непрямі (відносні). Коротко розглянемо ці методи.

### 2.1.1 Гравіметричний метод

У цьому методі використовуються прецизійні мікроваги у вакуумній камері, на яких поміщається задана кількість адсорбенту рис. 2.2.

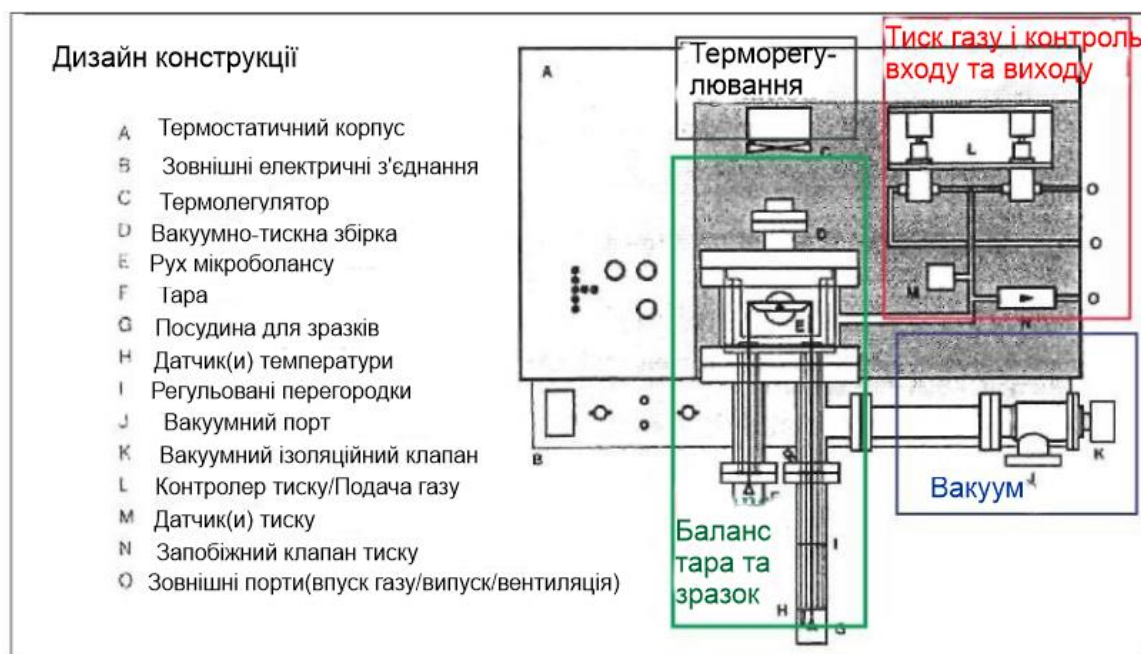


Рис.2.2 Схематичний рисунок конструкції мікроваг.

У процесі насичення зразка воднем попередньо відградувані ваги безпосередньо визначають масу поглиненого (сорбованого) або десорбованого водню. Для забезпечення необхідної точності вимірювань у діапазоні тисків 1÷10 бар потрібні наважки не менше ніж 0.1 г, за чутливості установки 0.2 мкг, і достовірності близько 1 мкг.

### 2.1.2. Волюметричний метод

Цей метод полягає у вимірюванні різниці тисків у камері відомого об'єму за умов відсутності або наявності адсорбенту в камері. Ця добре ілюструється рис.2.1, де різниця між лінійною залежністю кількості газу у вимірювальній камері без зразка та нелінійною залежністю в камері зі зразком (ліва частина рисунка) зумовлена сорбційними властивостями матеріалу. Такі вимірювання

можна проводити за різних температур і тисків, як у режимі сорбції так і десорбції. На рис.2.3 наведено блок-схему такої установки

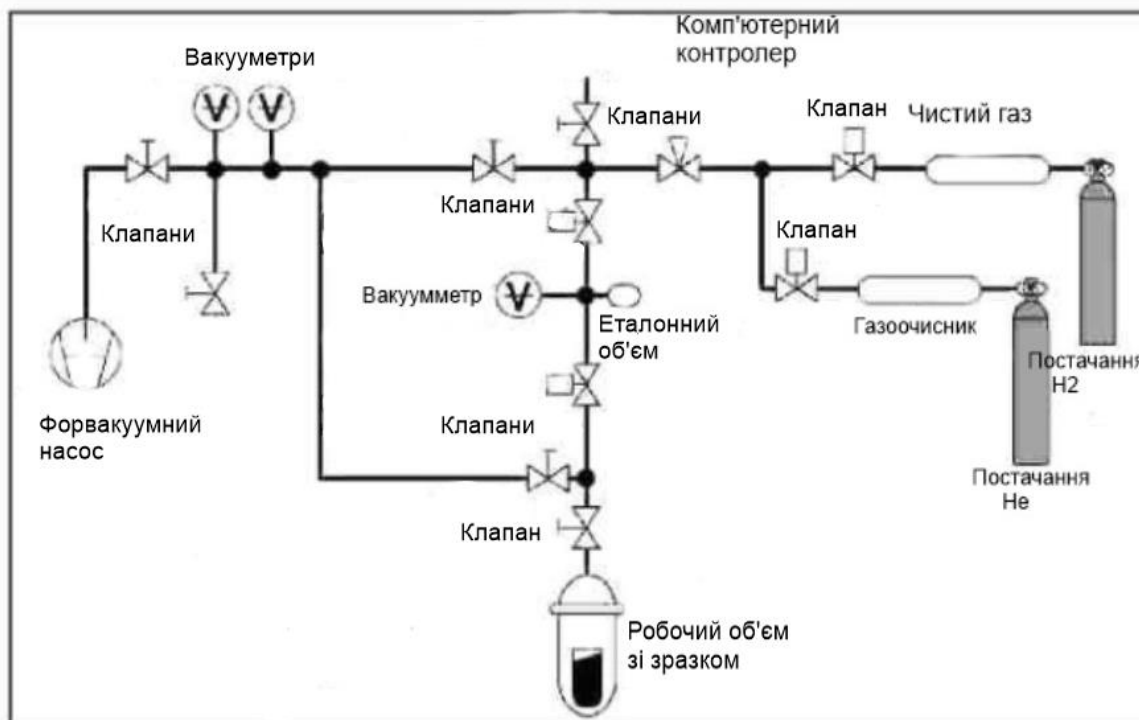


Рис.2.3 Загальна схема установки для дослідження сорбційних характеристик матеріалів волюметричним методом.

Такі установки являють собою ретельно виготовлені вакуумні системи з можливістю контролю тиску з точністю не гірше 1 мбар і контролю температури в камері насичення з точністю 0,1К. За цих умов необхідна точність визначення сорбційних характеристик досягається за маси досліджуваного адсорбенту близько 1 г. Цим методом можна отримати важливу характеристику сорбенту - ізотерму сорбції-десорбції. Цей метод було використано в дипломній роботі для дослідження сорбційних властивостей одностінних нанотрубок. Вимірювання було виконано на установці, виготовленій на кафедрі фізики низьких температур, і більш докладний опис якої буде наведено в наступному розділі.

### 2.1.3 Програмована термодесорбція

Найбільш чутливим методом дослідження кількості водню в матриці є метод програмованої термодесорбції з використанням мас-спектрометра. Схему методу наведено на рис.2.4

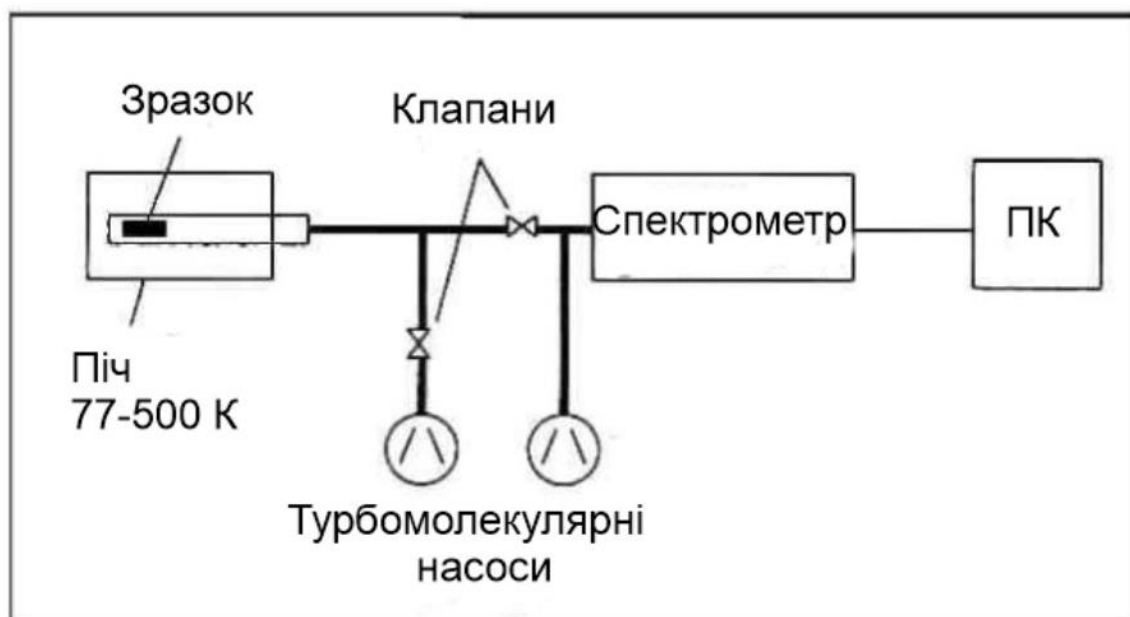


Рис.2.4. Схема методу програмованої термодесорбції з використанням мас-спектрометра.

У цьому методі попередньо насичений воднем зразок поміщають у вакуумований об'єм, де він піддається іонізації. Прискорені відомою різницею потенціалів іони потрапляють в однорідне поперечне магнітне поле, де відбувається їхня селекція залежно від значення  $e/m$ . Метод дає змогу визначити відносну кількість водню (відносно матриці) або абсолютну кількість водню, якщо мас-спектрометр був попередньо проградуєований в одиницях  $e/m$ . Цей метод вимагає мінімальних кількостей сорбенту і в більшості випадків достатньо менших 10 мг.

### 2.2. Зразки для вимірювань

Основні методи отримання вуглецевих нанотрубок (ВНТ), які описані в розділі 1, призводять до утворення суміші продуктів з різним ступенем дефектності, структурних і розмірних характеристик. При практичному

використанні ВНТ серйозною проблемою залишається відтворюваність результатів. Це пов'язано з тим, що після очищення і розділення ВНТ повинні мати однакові або дуже близькі параметри. Незважаючи на різноманітність методик, наразі жоден метод не дає змоги цього домогтися. Тому операції очищення і розділення ВНТ мають першочергове значення.

Як відомо термічна обробка ВНТ істотно підвищує їхню сорбційну спроможність навіть за атмосферного тиску [20]. Хімічне очищення без термічної обробки може призводити як до збільшення процентного вмісту водню, так і до його зниження [21]. Комплексна обробка ВНТ (хімічна та термічна) дає змогу сподіватись на отримання значно вищих значень сорбційної ємності.

Для очищення та розділення ВНТ використовували дві методики. Згідно з першою [17], наважку SWNT (Carbon Solutions) масою 1 г відпалювали на повітрі при 350°C 30 хвилин, після чого 28 годин нагрівали при 130°C у 2,6 Моль розчині  $\text{HNO}_3$ . За другою методикою, до відпаленої на повітрі наважки ВНТ додавалося 0,5 мл 10% розчину  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  для підвищення селективності видалення аморфного вуглецю. Потім додавалося 100 мл суміші концентрованих  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (7:3) і проводилося нагрівання при 20-ти годинному перемішуванні до 90°C. Оброблені таким чином ВНТ промивали метанолом, потім водою до нейтральної реакції, сушили на повітрі, після чого випалювали у вакуумі ( $10^{-4}$  мм.рт.ст.) 20 годин при 800°C. Результати подальшого контролю УНТ свідчать про переваги другої методики.

### 2.3 Експериментальна методика

Дослідження процесу фізичної сорбції та десорбції було виконано стандартним волюметричним методом (Sievert's type) на вакуумній установці з нержавіючої сталі, що містила в собі еталонний об'єм  $V_E = 80$  мл, вимірювальний об'єм  $V_M = 81$ мл, частину якого  $V_{78} = 41$ мл охолоджували до температури кипіння рідкого азоту ( $\sim 78$  K) (рис. 2.3). Перед вимірюваннями було проведено калібрування установки. За температури довкілля  $T_1$ , яку вимірювали з точністю 0.5K, еталонний об'єм наповнювали газоподібним гелієм або воднем до тиску  $P_I \sim$

10 бар. Тиск контролювався електронним манометром GE Druck 104 з роздільною здатністю 1 мбар. Після заповнення газом з еталонного об'єму всього об'єму установки  $V = V_E + V_M$  тиск падав до величини

$$P_2 = \frac{V_E P_1}{V - V_A}, \quad (2.1)$$

що дало змогу точно встановити відношення об'ємів з урахуванням об'єму ампули  $V_A = 2$  мл без зрака. Це відношення для гелію і водню з точністю приблизно  $\sim 0.01$  % виявилось однаковим, що дозволяє не враховувати можливе поглинання водню елементами вакуумної системи. Після цього контейнер з ампулою об'ємом  $V_W = V_{78} - V_A$  охолоджували до температури 78 К і визначали відношення  $P_3/P_2$ , де  $P_3$  - тиск у системі після охолодження.

Для кількісних оцінок запишемо рівняння стану для газу в установці з урахуванням збереження вихідної маси водню в системі. Початкова кількість водню

$$m = \frac{V_E P_2 \mu}{RT_1}, \quad (2.2)$$

де  $\mu$  - молярна маса водню,  $R$  - газова стала,  $T_1$  - температура установки. У процесі охолодження контейнера з ампулою і наважкою досліджуваного адсорбенту водень перерозподіляється. Частина його маси

$$m_1 = \frac{P_3 (V_E + V_M - V_W) \mu}{RT_1} \quad (2.3)$$

залишається при вихідній температурі, а частина

$$m_2 = \frac{P_3 V_W \mu}{R \cdot 78} \quad (2.4)$$

перебуває при температурі рідкого азоту. За умови  $m = m_1 + m_2$  тиск  $P_3$  визначався тільки газовим законом. Якщо в контейнері містився сорбент, то це призводить до додаткового падіння тиску в системі під час поглинання деякої маси водню, де  $\Delta m_1$  і  $\Delta m_2$  зумовлюють зменшення тиску в системі  $\Delta P$  при даній температурі згідно з формулами (2.3) і (2.4). Експерименти показали, що основна похибка

установки під час визначення маси поглинутого водню пов'язана зі стабільністю температури  $T_1$  всієї установки, а вплив об'єму використовуваного сорбенту практично не впливає на результати експерименту, оскільки використовувані наважки масою до 0,5 г мали об'єм менш ніж 0,5 % від загального об'єму установки та під час відносних вимірів могли не враховуватися.

Вимірювання кількості фізично сорбованого водню проводили так: спочатку після охолодження контейнера до 78К систему швидко відкачували до тиску  $\sim 1\text{mbar}$  для видалення водню в газоподібній фазі, а потім під час нагрівання контейнера реєстрували збільшення тиску в системі, зумовлене десорбованим воднем. При цьому кількість водню, поглинуту зразком при температурі 78К, визначали за збільшенням тиску в системі в рівноважних умовах при температурі установки  $T_1$ .

## 2.4 Результати експерименту

Для експериментів на волюметричній установці використовували зразки ОСНТ масою 80 – 300 мг . Наведені нижче результати отримані на зразку масою 287 мг (0,287 г) . (оцінювана насипна густина  $\sim 1000\text{ kg/m}^3$ ). Загальна зміна тиску відносно значень, отриманих під час калібрування за газовим законом порожнього контейнера становила не більше 30÷35 мбар.

Під час відігрівання всієї системи до кімнатної температури тиск у системі був меншим, ніж перед початком охолодження, на 10÷12 мбар, що, мабуть, зумовлено тим, що під час десорбції певна частина водню залишається у зв'язаному стані і при кімнатній температурі. При повторних циклах (охолодження - нагрівання) цього не спостерігалось.

На рис. 2.5 наведено залежність тиску в контейнері зі зразком під час насичення воднем при температурі 78 К в залежності від часу. Можна бачити, що процес насичення (тобто падіння тиску) завершується протягом 8 хвилин.

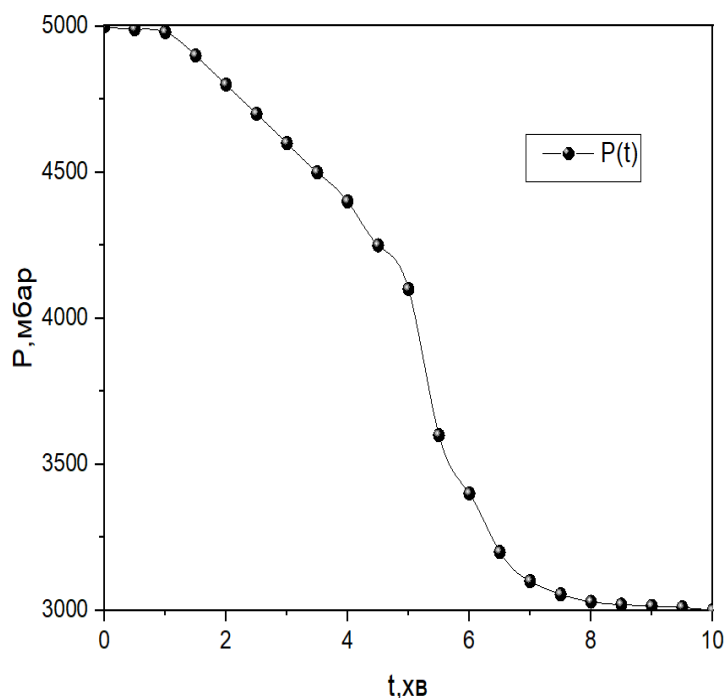


Рис. 2.5. Часова залежність тиску в контейнері під час насичення зразка воднем.

На рис 2.6. наведено залежність тиску в системі під час відігрівання для двох варіантів попереднього відкачування вакуумної системи: швидкого (3 хв) і тривалішого (15 хв). Мабуть, уже при 78 К збільшення тривалості відкачування призводить до помітної десорбції, а отже, і до видалення частини водню із системи ще до початку нагрівання. Тривалість нагрівання контейнера в обох випадках була приблизно однаковою і становила 25-30 хв.

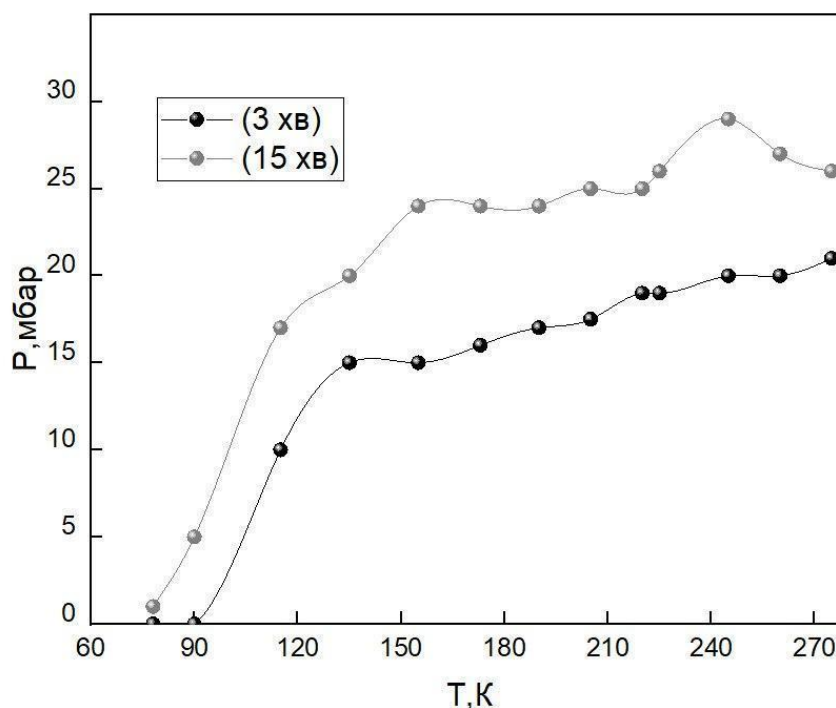


Рис.2.6. Зміна тиску від температури під час нагрівання контейнера зі зразками при різних термінах попередньої відкачки контейнера

Видно, що основна маса водню виділяється при температурах  $T < 160$  К, що зумовлено порівняно низькою енергією активації фізичної десорбції. Різниця тисків, що виникає під час відігрівання контейнера без відкачування і вихідним тиском  $P_2$ , як уже згадувалося, зумовлена іншим механізмом з більш високими енергіями десорбції, що може бути віднесено до режиму фізоподібної хемосорбції [2], для якої характерні більш високі температури.

Оцінки за допомогою співвідношень (2.2) - (2.4) показують, що в різних циклах сорбції - десорбції кількість водню, що десорбується, для неопромінених ОСНТ становила  $0.12 \pm 0.02$  мас.%. Ця величина набагато менша ніж загальновідома економічно обґрунтована вимога до сорбційних властивостей сорбентів і складає 6,5 мас. %.

Насамкінець зазначимо, що в процесі відпрацювання методики вимірювань були проведені вимірювання сорбційних характеристик активованого вугілля БАУ-1, яке широко використовується як поглинач у кріоадсорбційних насосах і

медицині. В умовах насичення, які були описані вище, при тиску 3 бар і температурі 78 К активоване вугілля сорбувало 1,4 мас.% водню, що відповідає більшості відомих літературних даних.

## **Висновки**

1. На основі порівняльного аналізу попередніх результатів був зроблений вибір хіміко-механічної обробки зразків перед процесом насичення воднем.
2. Виміряне значення сорбційної здатності зразків одностінних нанотрубок складає 0,12 мас. %. перебувають у задовільній згоді з відтворюваними відомими даними.
3. Отримані значення сорбційної спроможності не задовольняють умовам використання цього сорбента в комерційному водневому енергетичному устаткуванні.

### Перелік використаних джерел

1. Rahul Krishna, Elby Titus, Maryam Salimian, Olena Okhay, Sivakumar Rajendran, Ananth Rajkumar, J. M. G. Sousa, A. L. C. Ferreira, João Campos Gil and Jose Gracio/ Hydrogen Storage for Energy Application. Cpt. in Hydrogen Storage ed. by Jianjun Liu. – 2022. DOI: 10.5772/51238
2. Darkrim FL, Malbrunot P, Tartaglia G Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes/ Int. J. Hydrog Energ 2002 V.27(2). – P. 193–202. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00103-3)
3. Bénard P, Chahine R. Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials. Sci. Matte. – 2007. – V. 56(10). – P. 803–808. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.008>
4. Bacsa R, Laurent C, Morishima R, Suzuki H, Lay ML Hydrogen storage in high surface area carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition/ J. Phys. Chem. – 2004. – V. B 108(34). – P. 12718–12723. <https://doi.org/10.1021/jp0312621>
5. Dresselhaus M, Dresselhaus G, Eklund P, Rao A The physics of fullerene-based and fullerene-related materials/ 2000th edn. Springer, Berlin, 2000a. – P. 331–379. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4038-6>
6. Iijima, S. Synthesis of Carbon Nanotubes. Nature. – 1991. – V. 354. – P.56-58. <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>
7. Yumnam Thakur Singh, Bhanu Chettri, Lalrin Kima, Zosiamliana Renth, Mattipally Prasad, Juluru Sivakumar, Amel Laref Madhav, Prasad Ghimire\*, and Dibya Prakash Rai\*. Engineering of Hydrogenated (6,0) Single-Walled Carbon Nanotube under Applied Uniaxial Stress: A DFT-1/2 and Molecular Dynamics Study. ACS Omega. – 2023. – 8, 7. – P. 6895–6907, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07637>
8. Luo J.Z. et al. Catal. Lett. 2000. – V.66. – P.91
9. Eswaramoorthy M., Sen R., Rao C.N.R. A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors / Chem. Phys. Lett. –1999. – v. 304. – P. 207-210

10. Dillon AC, Jones K, Bekkedahl T, Kiang C, Bethune D, Heben M Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes/ *Nature*. – 1997. –V. 386. – (6623). – P. 377–379. <https://doi.org/10.1038/386377a0>
11. Dillon A, Heben M Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future/ *Appl. Phys.* – 2001. – V. A 72(2). – P. 133–142. <https://doi.org/10.1007/s003390100788>
12. Chen P, Wu X, Lin J, Tan K High H<sub>2</sub> uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures/ *Science*. – 1999a. – V. 285(5424). – P. 91–93. <https://doi.org/10.1126/science.285.5424.91>
13. Qin X., Gao X.P., Liu H., Yuan H.T., Yan D.Y., Gong W.L. Electrochemical hydrogen storage of multiwalled carbon nanotubes / *Electro-chem. Solid-State Lett.* – 2000. – V. 3. – P. 532-535.
14. Chambers A. et al. Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers/ *J. Phys. Chem.* – 1998. – V. B102 – P.4253
15. Peng L-M et al. Stability of carbon nanotubes: how small they can be?/ *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V.85 – P.3249
16. Wang Y, Deng W, Liu X, Wang X . Electrochemical hydrogen storage properties of ball-milled multi-wall carbon nanotubes / *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2009. – V. 34(3). – P. 1437– 1443. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.085>
17. Anson A, Jagiello J, Parra J.B., Sanjuan M.L., Benito A.M., Maser W.K., Martínez M.T. Porosity, surface area, surface energy, and hydrogen adsorption in nanostructured carbons/ *J. Phys. Chem.* –2004. – B 108(40). –P. 15820–15826. <https://doi.org/10.1021/jp047253p>
18. . Han S.S., Lee H.M. Adsorption properties of hydrogen on (10,0) single-walled carbon. nanotube through density functional / *Carbon* – 2004. – V. 40, Issue 3. – P. 341-344.
19. Liu F, Zhang X, Cheng J, Tu J, Kong F, Huang W, Chen C. Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior/ *Carbon*. – 2003. – V. 41(13). – P.2527–2532. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00302-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00302-6)

20. Nashimiya N. et al. Hydrogen sorption by single-walled carbon nanotubes prepared by a torch arc method/ J. Alloys Compounds. – 2002. – V.339 – P.275

21. Pradhan B.K., Harutyunyan A.R., Stojkovic D., Grossman J.C., Zhang P., Cole M.W., Crespi V., Goto H., Fujiwara J. and Eklund P.C . Large cryogenic storage of hydrogen in carbon nanotubes at low pressures/ J. Mater. Res. – 2002. – V.17 – P. 2209