

УДК 544.03

О “СУПЕРХРАНЕНИИ” ВОДОРОДА В АКТИВИРОВАННЫХ НОУ-ХАУ ГРАФИТОВЫХ НАНОВОЛОКНАХ

© 2022 г. Ю. С. Нечаев^{a, *}, Е. А. Денисов^b, Н. М. Александрова^a, Н. А. Шурыгина^a,
А. О. Черетаева^{c, **}, Е. К. Костикова^d, А. Öchsner^e

^aЦентральный научно-исследовательский институт черной металлургии,
Научный центр металловедения и физики металлов, Москва, 105005 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504 Россия

^cТольяттинский государственный университет, Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий,
Тольятти, 445020 Россия

^dИнститут прикладных математических исследований, Карельский научный центр РАН,
Петрозаводск, 185910 Россия

^eFaculty of Mechanical Engineering, Esslingen University of Applied Sciences, Esslingen, 73728 Germany

*e-mail: yuri1939@inbox.ru

**e-mail: a.cheretaeva@tltsu.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

С помощью эффективной методологии обработки, анализа и интерпретации термодесорбционных и термогравиметрических спектров водорода изучены экстраординарные, никем не воспроизведенные данные Родригес, Бейкера, Гупты о “суперхранении” “обратимого” и “необратимого” водорода в активированных графитовых нановолокнах. Обработка данных Родригес позволила впервые определить (двумя независимыми методами) характеристики основного пика десорбции “необратимого” водорода, а именно: температуру наибольшей скорости десорбции $T_{\max} = 914\text{--}950$ К, энергию активации десорбции $Q = 39 \pm 3$ кДж/моль, частотный фактор константы скорости процесса десорбции $K_0 \approx 0.15$ с⁻¹, а также количество выделившегося водорода ~7 масс. %, отвечающее атомному отношению Н/С ≈ 0.9 . Эти результаты можно рассматривать как неоспоримое доказательство “суперхранения” “необратимого” водорода в специальный образ активированных графитовых нановолокнах. Пик отсутствует в термодесорбционных спектрах графитовых нановолокон, полученных в работах Рзепки, в которых безуспешно пытались воспроизвести экстраординарные результаты Родригес. Наличие десорбционного пика, очевидно, является характерным признаком (атрибутом) специальным образом активированных графитовых нановолокон, что необходимо для многократного (не менее 10 повторяющихся при комнатной температуре циклов адсорбция–десорбция) “суперхранения” в них “обратимого” водорода (в количестве ~20–30 масс. %). Обсуждается физика “суперхранения” и процессов адсорбции–десорбции “обратимого” и “необратимого” водорода в графитовых нановолокнах. Анализ показал, что имеется реальная возможность воспроизвести экстраординарные результаты Родригес, но только в случае выявления (раскрытия) технологии ну-хау активационной обработки графитовых нановолокон.

Ключевые слова: графитовые нановолокна, “суперхранение” водорода, термодесорбционные и термогравиметрические спектры, эффективная методология анализа.

DOI: 10.31857/S102809602202008X

ВВЕДЕНИЕ

Водород в настоящее время является одним из наиболее многообещающих “зеленых” видов топлива в связи с тем, что его гравиметрическая плотность энергии выше в три раза, чем у нефти, и продукт его сгорания — водяной пар. С другой стороны, объемная плотность энергии молекулярного газообразного водорода при давлении 1 бар на несколько порядков ниже, чем у нефти, но

может превышать при давлении, близком к мегабарному диапазону. В этой связи проблема поиска систем и материалов для компактного и эффективного хранения водорода высокой плотности приобретает первостепенное значение.

В настоящей работе проанализированы экстраординарные данные [1–9] и некоторые общепризнанные данные [10–14], имеющие отношение к долгосрочной проблеме “суперхранения”

водорода высокой плотности в активированных графитовых нановолокнах [15–21]. Использован метод [16, 19, 22–28] анализа соответствующих данных, а также результаты ряда теоретических и экспериментальных работ [29–35].

МЕТОДОЛОГИЯ

Используемая в работе методика обработки, анализа и интерпретации термодесорбционных и термогравиметрических спектров водорода, полученных с использованием одной скорости нагрева, подробно описана и проиллюстрирована в [25].

Методика включает несколько последовательных этапов реализации, в том числе: аппроксимацию таких спектров симметричными гауссианами, отвечающими различным температурам (T_{\max}) максимальной скорости десорбции (количество гауссианов может варьироваться при математической и/или физической оптимизации); определенную обработку гауссианов в приближении сорбционных процессов первого и/или второго порядка с целью определения (с погрешностью, приемлемой для достижения основной цели исследований) энергии активации (Q и Q^* (выражения (2) или (4) в [25])) и предэкспоненциальных множителей (K_0) констант скорости (K) процессов десорбции водорода, включая величины констант скорости ($K(T_{\max})$) при T_{\max} (особое внимание уделяется выполнению требования “физичности” [16, 19, 22–28] получаемых значений Q , Q^* и K_0); уточнение полученных значений T_{\max} и K_0 , близких к исходным, с помощью методов численного моделирования [26] исходных термодесорбционных спектров в приближении пиков для процессов (реакций) первого или второго порядка, т.е. пики не являются гауссианами (фиксируют количество пиков, равное количеству гауссианов, величины $K(T_{\max})$ и Q^* , а варьируют только величины T_{\max} и K_0). По ряду причин в работе варьировали Q , K_0 и T_{\max} .

В конечном счете эта методология позволяет раскрыть физику процессов десорбции водорода при помощи термодинамического анализа характеристик термодесорбционных пиков и сопоставления с соответствующими теоретическими и экспериментальными данными, в том числе [29–35]. Основная цель таких исследований – дальнейшее раскрытие малоизученной физики различных состояний водорода в углеродных материалах и наноматериалах, а не наиболее точное математическое описание спектров. Принимают во внимание большой разброс известных экспериментальных и теоретических значений термодинамических характеристик процессов десорбции, а также некоторые актуальные методические проблемы, отмеченные в [31–35].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обработка и анализ данных Родригес

Результаты обработки при помощи методик [25, 26] термодесорбционных и термогравиметрических спектров водорода в графитовых нановолокнах [2] представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1. Основной пик термодесорбции I (~6.8 масс. % H_2) на рис. 1 наряду с соответствующим термогравиметрическим пиком I (~7 масс. % H_2) на рис. 2 можно рассматривать как экспериментальное доказательство (полученное двумя независимыми методами) аномально высокого содержания “необратимого” водорода в активированных образцах графитовых нановолокон [2]. Очевидно, наличие десорбционного пика является характерным признаком активированных специальным образом образцов графитовых нановолокон [2]. Такой пик отсутствует в спектрах водорода неактивированных образцов графитовых нановолокон в [10–13] и других работах, в которых безуспешно пытались воспроизвести результаты [2–8].

Имеются основания [16, 19] полагать, что процесс, отвечающий пику I , лимитируется диффузией водорода через газовую фазу в камере (ячейке) с образцом графитовых нановолокон, характеристический размер которой составляет $L_{s,c} \approx 3$ см (рис. 3 в [2]). Диффузия протекает с обратимым захватом диффузанта (H_2) хемосорбционными “центрами” – “водородными ловушками” в графитовых нановолокнах, которые могут отвечать моделям G и/или F из [29], показанным на рис. 8 в аналитическом обзоре [16]. Такие “центры”, очевидно, локализованы между базовыми плоскостями графита в нановолокнах [2], “центры” почти на 100% заполнены водородом (поскольку $(H/C)_1 \approx 0.9$), т.е. базовые углеродные плоскости в графитовых нановолокнах [2] как бы “разделены” слоями хемосорбированного водорода. Характеристики хемосорбционных “центров” существенно отличаются от характеристик “центров” физической сорбции водорода.

Обработка термодесорбционных данных Рзенки и Судана

По результатам обработки данных [10] (рис. 3, табл. 2) основной пик (рис. 1), характерный для образцов [2], отсутствует. Результаты обработки данных [14] (рис. 4, табл. 3) характеризуют “центры” физической сорбции водорода в углеродных наноструктурах [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка (с использованием методологии [25, 26]) термодесорбционных и термогравиметрических спектров водорода в графитовых нановолокнах [2, 3] позволила впервые определить ха-

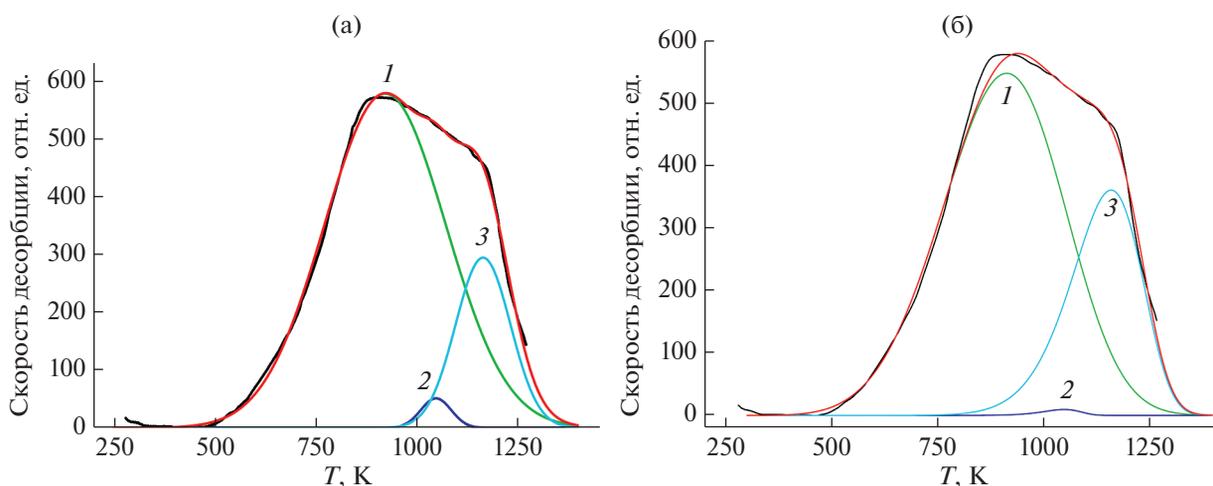


Рис. 1. Спектр термодесорбции водорода [2] (скорость нагрева $\beta = 0.17$ K/c) в образце активированных графитовых нановолокон со структурой типа “елочка”, подвергнутого обработке (24 ч при 300 K) газообразным H_2 при исходном давлении 110 бар: а – аппроксимация тремя гауссианами; б – компьютерное моделирование спектра тремя пиками (не гауссианами) в приближении реакций первого порядка.

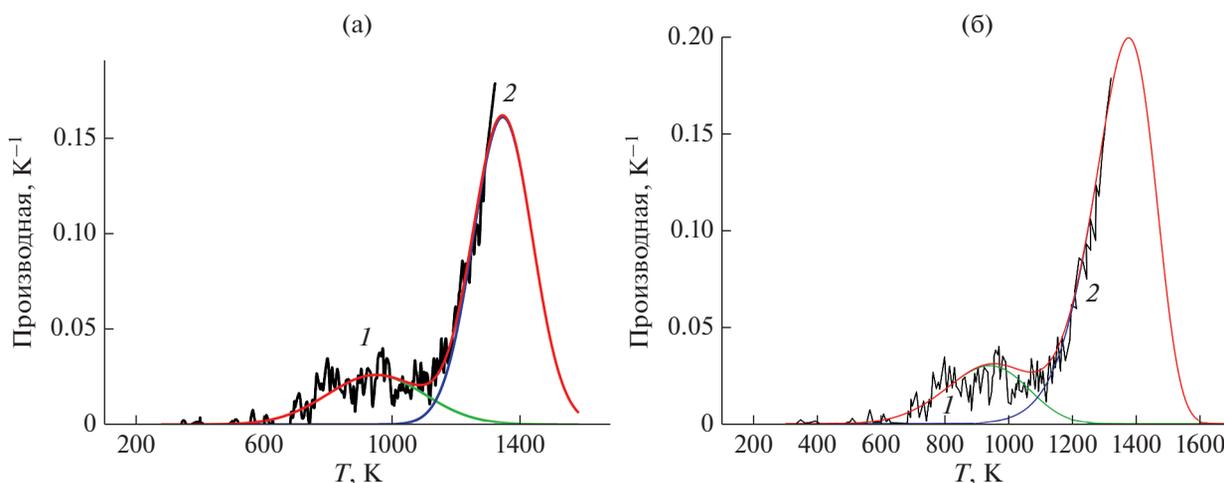


Рис. 2. Температурная производная убыли массы [2] активированного образца графитовых нановолокон со структурой типа “елочка”, подвергнутого обработке (24 ч при 300 K) газообразным H_2 при исходном давлении 110 бар и последующему нагреву ($\beta = 0.17$ K/c) в чистом He: а – аппроксимация двумя гауссианами; б – компьютерное моделирование спектра двумя пиками (не гауссианами) в приближении реакций первого порядка.

рактические характеристики основного термодесорбционного пика 1 (~6.8 масс. % H_2), (рис. 1, табл. 1), а также близкие характеристики термогравиметрического пика 1 (~7 масс. % H_2), (рис. 2, табл. 1). Оба пика, очевидно, отвечают одному и тому же процессу десорбции “необратимого” водорода.

Результаты такой обработки можно рассматривать как неоспоримое доказательство, полученное двумя независимыми методами, реальной возможности “суперхранения” ~7 масс. % “необратимого” водорода в активированных графитовых нановолокнах [2, 3]. Наличие десорбционного пика 1 является характерным признаком специаль-

ным образом активированных графитовых нановолокон [2, 3]. Такой пик отсутствует в термодесорбционных спектрах, полученных в [10–13] и других работах, в которых безуспешно пытались воспроизвести экстраординарные результаты [2–8].

Полученные характеристики (табл. 1) основного процесса десорбции “необратимого” водорода из образцов специальным образом активированных графитовых нановолокон [2, 3] можно интерпретировать в рамках модели процесса первого порядка, лимитируемого диффузией молекул водорода через газовую фазу в ячейке (камере) с образцом графитовых нановолокон, сопровождаю-

Таблица 1. Результаты обработки при помощи методик [25, 26] (в приближении процессов первого порядка) термомодесорбционных и термогравиметрических спектров [2] “необратимого” водорода в графитовых нановолокнах со структурой типа “елочка”

Пик (рис.)	T_{\max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{\max})$, 10^{-4} с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	масс. %	H/C
1 (1a)	923	37.6	1.2×10^{-1}	8.8	37.5	0.80	7.2	0.8
2 (1a)	1049	194	1.7×10^7	35	194	0.02	0.2	0.02
3 (1a)	1165	133	1.8×10^3	20	132	0.18	1.6	0.2
1 (1б)	914	41.0	2.2×10^{-1}			0.716	6.9	0.8
2 (1б)	1050	200	3.2×10^7			0.004	0.1	0.01
3 (1б)	1161	126	8.7×10^2			0.28	2.0	0.2
1 (2a)	950	39.3	1.3×10^{-1}	8.7	39.3	0.21	7.0	0.9
2 (2a)	1345	152	1.3×10^3	17	150	0.79	25	0.0
1 (2б)	940	50	6.8×10^{-1}			0.17	1.6	0.2
2 (2б)	1375	155	1.3×10^3			0.83	27	0.0

Примечание: γ – доля пика в спектре, H/C – среднее (по образцу) атомное соотношение водород/углерод, соответствующее массовой концентрации водорода, суммарное количество “необратимого” водорода (~9 масс. %) взято из [2, 3]. Погрешность в определении величин Q и $\ln K_0$ может достигать ~15%. Результаты обработки в приближении процессов второго порядка не показаны.

шейся обратимым захватом [16, 19] диффузанта (H_2) определенными “центрами” хемосорбции водорода (водородными “ловушками”) в графитовых нановолокнах. В этом случае энергия активации десорбции является эффективной энергией активации такой диффузии, отвечающей энергии связи диффузанта (H_2) с хемосорбционными “центрами” (модели G и/или F в [29, 16]). “Центры”, очевидно, локализованы между базовыми углеродными плоскостями в графитовых нановолок-

нах [2], они почти на 100% заполнены водородом (поскольку $(H/C)_1 \approx 0.9$), т.е. базовые углеродные плоскости как бы “разделены” слоями хемосорбированного водорода.

Физический метод (термодинамика) “суперхранения” “обратимого” водорода в специальный образ активированных графитовых нановолокон [2–8] рассмотрена в [16, 19, 24]. Имеется реальная возможность воспроизведения экстраординарных результатов [2–8] по “суперхранению” “об-

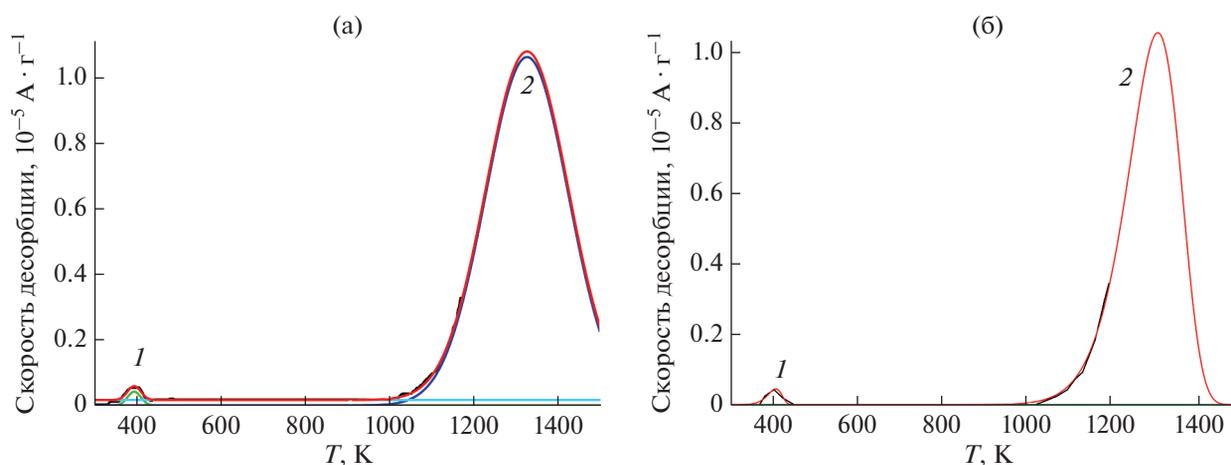


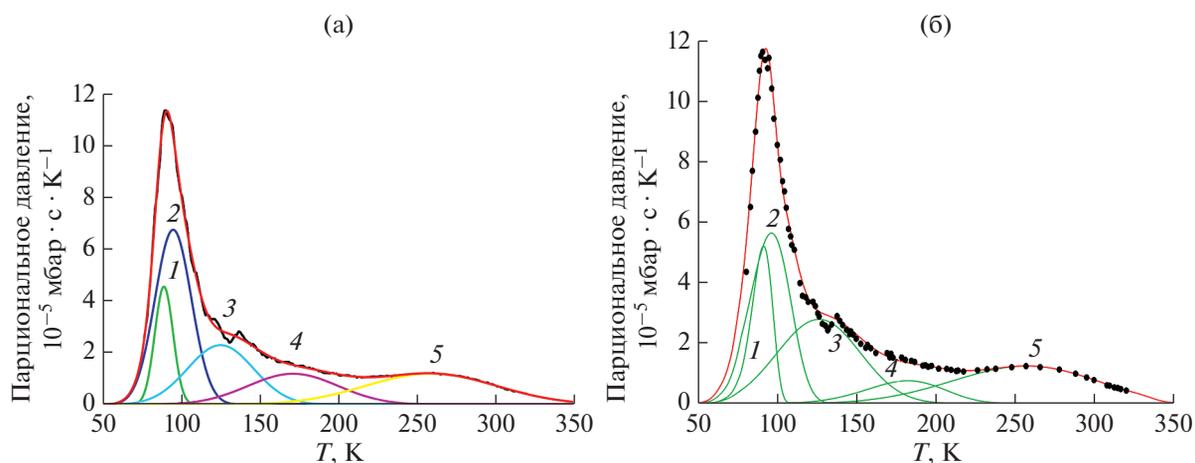
Рис. 3. Термомодесорбционный спектр (кинетические кривые [8]) образца № 3 графитовых нановолокон со структурой типа “елочка” (табл. 3 в [8]), подвергнутого воздействию газообразного молекулярного водорода при давлении 130 бар, последующему нагреву от 293 К ($\beta = 0.10$ К/с) и изотермическому выдерживанию при 1173 К: а – аппроксимация двумя гауссианами; б – компьютерное моделирование спектра двумя пиками (не гауссианами) в приближении реакций первого порядка.

Таблица 2. Результаты обработки при помощи методик [25, 26] (в приближении процессов первого порядка) термодесорбционных спектров [10] водорода в графитовых нановолокнах со структурой типа “елочка”

Пик (рис.)	T_{\max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{\max})$, 10 ⁻³ с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	масс. %	H/C
1 (3а)	397	66	2.4×10^6	5.0	66	0.04	0.02	0.002
2 (3а)	1329	185	2.8×10^4	1.5	219	0.96	0.08	0.010
1 (3б)	407	80	1.1×10^8			0.03	0.02	0.002
2 (3б)	1240	250	6.6×10^7			0.97	0.08	0.010

Таблица 3. Результаты обработки при помощи методик [25, 26] (в приближении процессов первого порядка) термодесорбционных спектров [14] дейтерия в углеродных одностенных нанотрубках

Пик (рис.)	T_{\max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{\max})$, 10 ⁻³ с ⁻¹	Q^* , Дж/моль	γ	масс. %	D/C
1 (4а)	90	9.2	2.1×10^3	9.1	9.1	0.11	0.13	0.008
2 (4а)	95	5.3	3.5×10^0	4.6	5.2	0.33	0.40	0.024
3 (4а)	126	5.0	3.0×10^{-1}	2.5	5.0	0.20	0.24	0.014
4 (4а)	172	6.8	2.2×10^{-1}	1.9	6.8	0.14	0.17	0.010
5 (4а)	259	10.7	1.8×10^{-1}	1.3	10.7	0.21	0.25	0.015
1 (4б)	91	9.8	4.0×10^3			0.13	0.16	0.009
2 (4б)	96	5.2	3.0×10^0			0.27	0.32	0.019
3 (4б)	126	4.1	1.0×10^{-1}			0.29	0.35	0.021
4 (4б)	182	9.7	1.4×10^0			0.08	0.10	0.006
5 (4б)	257	10.1	1.4×10^{-1}			0.23	0.28	0.017

**Рис. 4.** Спектр термодесорбции дейтерия [14] ($\beta = 0.067$ К/с) образца углеродных одностенных нанотрубок, выдержанного (1 ч при 298 К) в газообразном D_2 при давлении 20 бар (оставшийся газ откачивали при 77 К): а – аппроксимация пятью гауссианами; б – компьютерное моделирование спектра пятью пиками (не гауссианами) в приближении реакций первого порядка.

ратимого” и “необратимого” водорода в активированных графитовых нановолокнах, но только в случае выявления (раскрытия) технологии ноу-хау активационной обработки графитовых нановолокон.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19149 МК).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chambers A., Park C., Baker R.T.K., Rodriguez N.M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4253. <https://doi.org/10.1021/jp9801141>
2. *Park C., Anderson P.E., Chambers A., Tan C.D., Hidalgo R., Rodriguez N.M.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 10572. <https://doi.org/10.1021/jp990500i>
3. Patent 5653951 (US). Storage of Hydrogen in Layered Nanostructures. / Rodriguez N.M., Baker R.T.K. // 1997.
4. Patent 6159538 (US). Method for Introducing Hydrogen into Layered Nanostructures. *Rodriguez N.M., Baker R.T.K.*, 2000.
5. *Baker R.T.K.* Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2005. 932 p.
6. *Gupta B.K., Srivastava O.N.* // J. Hydr. En. 2000. V. 25. Iss. 25. P. 825.
7. *Gupta B.K., Srivastava O.N.* // J. Hydr. En. 2001. V. 26. Iss. 26. P. 857.
8. *Gupta B.K., Tiwari R.S., Srivastava O.N.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 381. P. 301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.094>
9. *Gupta B.K., Srivastava O.N.* // Int. Sci. J. Alternative Energy Ecology. 2006. V. 5. P. 63.
10. *Rzepka M., Bauer E., Reichenauer G., Schliermann T., Bernhardt B., Bohmhammel K., Henneberg E., Knoll U., Maneck H.E., Braue W.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 14979. <https://doi.org/10.1021/jp051371a>
11. *Reichenauer G., Rzepka M., Bauer E., Schliermann T., Bernhardt B., Bohmhammel K., Henneberg E., Knoll U., Maneck H.E., Braue W.* // Proc. Int. Conf. on Carbon. The Robert Gordon Univ., Aberdeen, Scotland, 2006.
12. *Lueking A.D., Yang R.T., Rodriguez N.M., Baker R.K.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 714. <https://doi.org/10.1021/la0349875>
13. *Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., Choi Y.-M. et al.* // J. Alloys Compd. 2002. V. 330. P. 654. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01643-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01643-7)
14. *Sudan P., Zuetzel A., Mauron P., Emmenegger C., Wenger P., Schla L.* // Carbon. 2003. V. 41. P. 2377.
15. *Maeland A.J.* // Int. Sci. J. Alternative Energy Ecology. 2002. V. 1. P. 19.
16. *Нечаев Ю.С.* // Успехи физических наук. 2006. Т. 176. № 6. С. 581.
17. *Nechaev Yu.S., Yurum A., Tekin A., Yavuz N.K., Yurum Yu., Veziroglu T.N.* // Am. J. Analyt. Chem. 2014. V. 5. P. 1151. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.516122>
18. *Nechaev Yu.S., Makotchenko V.G., Shavelkina M.B., Nechaev M.Yu., Veziroglu A., Veziroglu T.N.* // Open J. Energy Efficiency. 2017. V. 6. P. 73. <https://doi.org/10.4236/ojee.2017.63005>
19. *Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N.* // Int. J. Phys. Sci. 2015. V. 10. P. 54. <https://doi.org/10.5897/IJPS2014.4212>
20. *Mohan M., Sharma V.K., Kumar E.A., Gayathri V.* // Energy Storage. 2019. V. 1. Iss. 2. e35. <https://doi.org/10.1002/est2.35>
21. *Rather S.U.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 4653. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.055>
22. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Chereetaeva A.O., Kostikova E.K., Oechsner A.* // J. Nucl. Mater. 2020. V. 535. 152162. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152162>
23. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Chereetaeva A.O., Pisarev A.A.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. Iss. 2. P. 147. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680982>
24. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Chereetaeva A.O.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. Iss. 3. P. 233. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1686626>
25. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Chereetaeva A.O., Kuznetsov V.L., Öchsner A., Kostikova E.K., Zaika Yu.V.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. Iss. 46. P. 25030. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.242>
26. *Заика Ю.В., Костикова Е.К., Нечаев Ю.С.* // Журн. технической физики. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 232. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.02.50355.208-20>
27. *Нечаев Ю.С., Александрова Н.М., Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Денисов Е.А., Костикова Е.К.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 7. С. 910.
28. *Нечаев Ю.С.* // Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 11. С. 1251. <https://doi.org/10.3367/UFN.0171.200111e.1251>
29. *Yang F.H., Yang R.T.* // Carbon. 2002. V. 40. Iss. 3. P. 437. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00199-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00199-3)
30. *Nayyar I., Ginovska B., Karkamkar A., Gennett T., Autrey T.* // J. Carbon Res. 2020. V. 6. № 15. P. 1. <https://doi.org/10.3390/c6010015>
31. *Wei F.-G., Enomoto M., Tsuzaki K.* // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 51. Iss. 1. P. 322. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.009>
32. *Ebihara K.-I., Kaburaki H., Suzudo T., Takai K.* // ISIJ Int. 2009. V. 49. Iss. 12. P. 1907. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1907>
33. *Atsumi H., Kondo Y.* // Fusion Eng. Design. 2018. V. 131. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.04.039>

34. Zhao X., Outlaw R.A., Wang J.J., Zhu M.Y., Smith G.D., Holloway B.J. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. Iss. 19. 194704.
<https://doi.org/10.1063/1.2187969>
35. Legrand E., Oudriss A., Savall C., Bouhattate J., Feaugas X. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. Iss. 6. P. 2871.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.069>

On Hydrogen “Superstorage” in Know-How Activated Graphite Nanofibers

Yu. S. Nechaev^{1, *}, E. A. Denisov², N. M. Alexandrova¹, N. A. Shurygina¹, A. O. Cheretaeva^{3, **},
 E. K. Kostikova⁴, and A. Öchsner⁵

¹*I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Scientific Center of Metals Science and Physics, Moscow, 105005 Russia*

²*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia*

³*Togliatti State University, Institute of Progressive Technologies, Togliatti, 445020 Russia*

⁴*Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Centre of RAS, Petrozavodsk, 185910 Russia*

⁵*Faculty of Mechanical Engineering, Esslingen University of Applied Sciences, Esslingen, 73728 Germany*

**e-mail: yuri1939@inbox.ru*

***e-mail: a.cheretaeva@tltsu.ru*

The extraordinary, unreproduced data of Rodriguez, Baker, Gupta on the “superstorage” of “reversible” and “irreversible” hydrogen in activated graphite nanofibers were studied using an effective methodology for processing, analyzing and interpreting the thermal desorption and thermogravimetric spectra of hydrogen. The processing of data obtained by Rodriguez made it possible for the first time to determine (by two independent methods) the characteristics of the main desorption peak of “irreversible” hydrogen, namely, the temperature of the highest desorption rate $T_{\max} = 914\text{--}950$ K, the desorption activation energy $Q = 39 \pm 3$ kJ/mol, the frequency factor of the rate constant of the desorption process $K_0 \approx 0.15$ s⁻¹, and the amount of evolved hydrogen ~7 wt. % corresponding to the atomic ratio H/C ≈ 0.9 . These results can be considered as irrefutable evidence of “superstorage” of “irreversible” hydrogen in specially activated graphite nanofibers. The peak is absent in the thermal desorption spectra of graphite nanofibers obtained by Rzepka, who unsuccessfully tried to reproduce the extraordinary results of Rodriguez. The presence of a desorption peak is obviously a characteristic feature (attribute) of specially activated graphite nanofibers, which is necessary for multiple (at least 10 repeated desorption–adsorption cycles at room temperature) “superstorage” of “reversible” hydrogen in them (in the amount of ~20–30 wt. %). The physics of “superstorage” and desorption–adsorption of “reversible” and “irreversible” hydrogen in graphite nanofibers is discussed. The analysis showed that there was a real possibility of reproducing the extraordinary results obtained by Rodriguez, but only in the case of identifying (disclosing) the know-how technology of the activation treatment of graphite nanofibers.

Keywords: graphite nanofibers, hydrogen “superstorage”, thermal desorption and thermogravimetric spectra, effective analysis methodology.