

PACS numbers: 61.43.Gt, 81.05.U-, 81.07.Wx, 82.45.Jn, 82.45.Yz, 82.65.+r, 87.85.jj

Исследование адсорбционно-структурных и электрофизических характеристик модифицированных углеродных нанотрубок

Г. А. Базалий, Г. Д. Ильницкая, Н. А. Олейник, Н. Н. Цыба*

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2,
04074 Киев, Украина*

**Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13,
03164 Киев Украина*

Приведены результаты экспериментальных исследований формирования в нанопорошках многостенных углеродных нанотрубок физико-химических, адсорбционно-структурных, электропроводных и магнитных характеристик, содержания и состава примесей посредством термохимического и электрофизического модифицирований.

Наведено результати експериментальних досліджень формування в нанопорошках багатостінових вуглецевих нанотрубок фізико-хімічних, адсорбційно-структурних, електропровідних і магнітних характеристик, змісту і складу домішок за допомогою термохімічного й електрофізичного модифікувань.

Results of experimental studies of changes in physicochemical, adsorption–structural, electroconductive and magnetic characteristics as well as content and composition of the impurities in multiwall carbon nanotubes caused by means of the thermochemical and electrophysical modifications are presented.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, нанопорошки, адсорбционно-структурные и электрофизические характеристики, модифицирование.

(Получено 20 ноября 2013 г.; после доработки — 3 июня 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений современных нанотехнологий является создание порошковых углеродных наноматериалов функционального назначения, т.е. целенаправленное создание ма-

териалов с заданным набором характеристик (составом, структурой, размерами и др.). Такие углеродные наноматериалы, как углеродные нанотрубки, нашли широкое применение при изготовлении поликристаллов, адсорбентов, катализаторов, наполнителей, модификаторов, покрытий, радиационно-стойких материалов и других материалов, которые применяют в электронике, промышленности, медицине и др. [1–4]. Особый интерес представляют многофазные углеродные материалы с заданным содержанием углерода различных модификаций и методы их получения. Свойства этих материалов в значительной степени определяются структурой, характеристиками углерода, технологией их получения, изготовления и модифицирования [4–7]. При создании новых материалов, содержащих нанопорошки углеродных нанотрубок, особое внимание уделяют их адсорбционно-структурным и электрофизическим характеристикам.

Целью настоящей работы является исследование изменения адсорбционно-структурных и электрофизических характеристик нанопорошков углеродных нанотрубок под влиянием химического модифицирования.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Исследования выполняли на материале многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученных из продукта пиролиза, синтезированного ООО «АЛИТ» (г. Житомир) CVD-методом на никель-магниевом катализаторе; состав такого материала углеродных нанотрубок масс. %: кристаллический углерод 60–70, рентгеноаморфный углерод 2–10, металлические примеси 20–10 [1–4]. С целью направленного изменения содержания рентгеноаморфного углерода и примесей металлов выполнили модифицирование исходного нанопорошка МУНТ термохимическими и электрофизическими методами [10]. Исследовали исходный нанопорошок МУНТ и три его модификации с фиксированным содержанием примеси рентгеноаморфного углерода 7,2, 5,0, 2,0 и 0,0 масс. % в образцах: исходном (МУНТ) и модифицированных МУНТ-1, МУНТ-2, МУНТ-3 соответственно.

Физико-химические и электрофизические характеристики образцов МУНТ, такие как удельное электросопротивление (Ом·м), удельная магнитная восприимчивость ($\text{м}^3/\text{кг}$), содержание рентгеноаморфного углерода (масс. %), содержание примесей в виде несорганизованного остатка (масс. %), содержание растворимых (металлических) примесей (масс. %) и их состав, определяли известными экспериментальными методами [6–9]. Элементный состав образцов нанопорошка МУНТ (содержание углерода, общее содержание примесей (Fe, Ti, Cr, V, Ca, W, Rb, Zr, Nb, Sr, Mo) и содержание ни-

келя, масс.%) исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора NITON (Termo Scientific, USA). СЭМ исследования выполняли с помощью NeoScore JCM-600 (JEOL Ltd., Japan).

Адсорбционно-структурные характеристики образцов МУНТ определяли методом измерения свободной энергии насыщения поверхности порошка парами воды (Дж/(моль·г)) и методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 (Quantachrome, USA), анализируя изотермы, по которым рассчитывали величину удельной площади поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) в области монослойного покрытия поверхности азотом при относительном давлении $P/P_0 = 0,7$ и при $P/P_0 \rightarrow 1$, где P — равновесное давление в ячейке, мм.рт.ст.; P_0 — давление насыщения азота, мм.рт.ст.); удельный объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$), который характеризует общий внутренний свободный объем пор, приходящийся на единицу массы образца; средний радиус пор (Å). Величину удельной площади поверхности рассчитывали по уравнению ВЕТ (Брунауэра–Эммета–Теллера), методом DR (Дерягина–Радужкевича) — объем и радиус микропор, суммарный объем пор и суммарный объем цилиндрических пор, а также радиус пор и радиус цилиндрических пор, энергию адсорбции — методом DFT (теории функционала плотности), средний радиус пор и распределение пор по размерам — методом ВЖН (Баррета–Джойнера–Халенды) по десорбционной ветви изотермы. Суммарный объем пор определяли по объему жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении $P/P_0 = 0,99$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате модифицирования термохимическими и электрофизическими методами [10] получены три образца нанопорошка с фиксированным содержанием примесей рентгеноаморфного углерода (исходный нанопорошок МУНТ — 7,2, МУНТ-1 — 5,0, МУНТ-2 — 2,0, МУНТ-3 — 0,0 масс.%) и определенными физико-химическими характеристиками (удельным электросопротивлением, удельной магнитной восприимчивостью, содержанием металлических примесей и их составом).

Результаты исследований физико-химических и электрофизических характеристик образцов показали, что, по сравнению с исходным образцом МУНТ, при уменьшении содержания примесей рентгеноаморфного углерода в модифицированных образцах в 1,5, 3,6 и 7,2 раз снижается общее содержание примесей в виде несгораемого остатка на 20,9, 27,3 и 40,9%; уменьшается количество растворимых примесей — в 1,7, 2,0 и 3,0 раз; уменьшается количество примесей никеля в 1,2, 1,5 и 3,1 раз; увеличивается удельное электросопротивление на 10,6, 20,2 и 40,7% и снижается удельная маг-

нитная восприимчивость в 2,0, 2,4 и 5,0 раз; возрастает удельная площадь поверхности на 1,8, 4,8 и 11,5%. Таким образом, установлено, что снижение содержания примеси рентгеноаморфного углерода в большей степени, чем снижение содержания примесей металлов, влияет на изменение величины удельного электросопротивления и удельной магнитной восприимчивости образцов нанопорошков МУНТ.

Электронно-микроскопические исследования образцов МУНТ (рис. 1, *a–z*) наглядно отображают изменения после модификации образцов МУНТ: хорошо видны узлы и утолщения на трубках исходного МУНТ (*a*) и равномерно однородные разрозненные трубки МУНТ-3 (*z*). Такие изменения подтверждаются результатами исследований физико-химических характеристик образцов МУНТ, из которых следует, что в модифицированных образцах при снижении содержания рентгеноаморфного углерода и металлических приме-

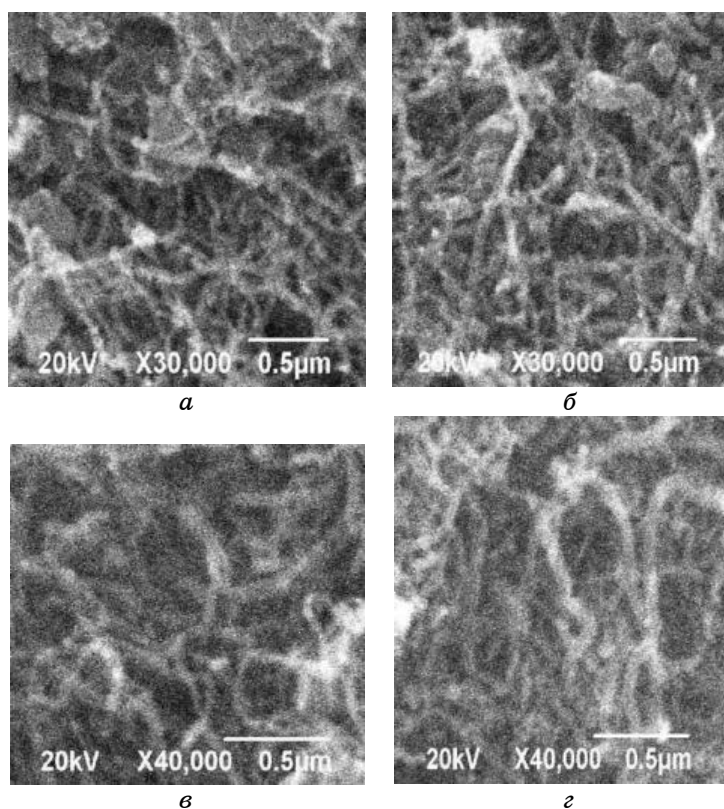


Рис. 1. Фотографии образцов многостенных углеродных нанотрубок, полученные с помощью NeoScope JCM-600: *a* — исходный образец; *б* — № 1; *в* — № 2; *z* — № 3.

сей происходит нормализация поверхности нанопорошка МУНТ.

Результаты исследования адсорбционно-структурных характеристик четырёх образцов МУНТ представлены на рис. 2, в табл. и на

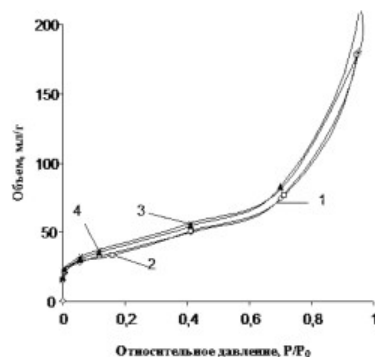


Рис. 2. Изотермы адсорбции исследуемых образцов многостенных углеродных нанотрубок: 1 — исходный; 2 — № 1; 3 — № 2; 4 — № 3.

ТАБЛИЦА. Адсорбционно-структурные характеристики образцов нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок с различным содержанием рентгеноаморфного углерода и примесей металлов.

Показатель	Значение			
	Исходный нанопорошок МУНТ	Модифицированный нанопорошок МУНТ		
		Номер образца		
		№ 1	№ 2	№ 3
Содержание рентгеноаморфного углерода, масс. %	7,2	5,0	2,0	0,0
Удельная площадь поверхности (ВЕТ), м ² /г	136,0	138,4	147,3	153,8
Объём микропор, мл/г	0,5954	0,6756	0,7265	0,6539
Суммарный объём пор (DFT), мл/г	0,3088	—	0,3610	—
Суммарный объём цилиндрических пор (DFT), мл/г	0,3150	0,3190	0,3670	0,3230
Средний радиус пор, Å	87,57	97,63	98,67	85,01
Радиус микропор (DR), Å	93,39	27,12	86,08	28,36
Радиус пор (DFT), Å	6,739	—	16,92	—
Радиус цилиндрических пор (DFT), Å	25,510	25,510	25,510	11,410
Энергия адсорбции, кДж/моль	13,920	9,587	15,103	9,166
Свободная энергия насыщения поверхности парами воды, Дж/(моль·г)	37,0	40,5	48,9	52,4

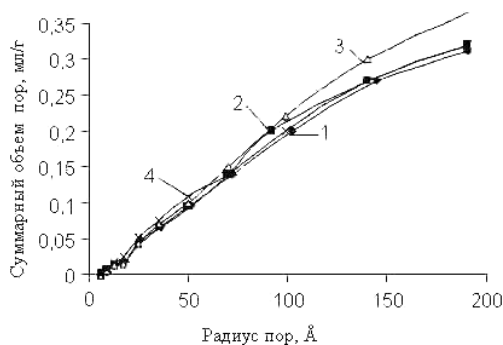


Рис. 3. Распределение объема пор исследуемых образцов многостенных углеродных нанотрубок по их радиусу пор: 1 — исходный образец; 2 — № 1; 3 — № 2; 4 — № 3.

рис. 3.

Как видно из рисунка 2, изотермы адсорбции азота исходного и образца № 1 (кривые 1 и 2 соответственно) практически не различаются во всем диапазоне относительных давлений. Изотермы адсорбции азота образцов № 2 и № 3 (кривые 3 и 4) также близки, однако располагаются выше, т.е. количество адсорбированного азота этими образцами больше.

Результаты исследований адсорбционной активности и характеристик пористой структуры нанопорошков МУНТ, рассчитанные по изотермам (табл.), показали, что независимо от метода определения адсорбционно-структурных характеристик (ВЕТ, DR, DFT, ВЈН) с уменьшением содержания рентгеноаморфного углерода увеличивается удельная площадь поверхности порошков на 1,8, 4,8 и 11,5%; возрастает суммарный объем пор и объем цилиндрических пор; радиус цилиндрических пор снижается; возрастает свободная энергия насыщения поверхности парами воды; энергия адсорбции азота изменяется хаотично.

На рисунке 3 представлено распределение объема пор исследуемых образцов МУНТ по размерам (радиусам пор, Å). Как следует из рис. 3, для образца исходного нанопорошка МУНТ со средним радиусом пор 8,7 нм характерна микро- и мезопористость. Модифицирование этого нанопорошка приводит к увеличению среднего диаметра пор и сдвигу распределения в область микропор (образец № 2).

Вероятно, характер таких изменений адсорбционно-структурных характеристик образцов МУНТ связан с тем, что в результате термохимического модифицирования порошка в процессе частичного удаления примесей (рентгеноаморфного углерода, металлов) освобождаются активные центры поверхности, создавая условия для увеличения адсорбционной активности порошка. С уменьше-

нием содержания металла-катализатора (никеля) возникает возможность открытия внутреннего канала трубки, при этом радиус цилиндрических пор уменьшается, а их объём увеличивается за счёт открытой полости трубки. Косвенно это подтверждается тем, что со снижением содержания растворимых (металлических) примесей, снижением содержания никеля в образцах возрастают общий объём пор, объём микропор, объём цилиндрических пор, средний радиус пор.

Модифицированные образцы нанопорошков МУНТ с определённой характеристикой электросопротивления были испытаны в качестве наполнителя в полиэтиленовую основу композитов. Установлено, что с ростом электропроводности нанопорошков МУНТ соответственно повышается электропроводность полимерного композита при одинаковой концентрации наполнителя.

По результатам выполненных исследований и испытаний в ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины был разработан широкий спектр марок нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок с определённым набором физико-химических, адсорбционно-структурных и эксплуатационных характеристик для применения в технике, электронике, медицине, фармакологии и других отраслях в качестве адсорбентов, катализаторов, наполнителей, платформ для доставки лекарственных средств, сенсоров в нанoeлектронике и в других материалах.

4. ВЫВОДЫ

1. Экспериментально показана возможность формирования физико-химических, адсорбционно-структурных, электропроводных и магнитных характеристик, содержания и состава примесей нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок с помощью термохимического и электрофизического модифицирования.

2. Определены адсорбционно-структурные характеристики модифицированных нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок. Показано, что при уменьшении содержания рентгеноаморфного углерода от 7,2 масс.% до 0 масс.% возрастает от 1,8 до 11,5% удельная площадь их поверхности; возрастает суммарный объём пор, возрастает свободная энергия насыщения поверхности парами воды.

3. Определены электрофизические и магнитные характеристики модифицированных нанопорошков МУНТ. Показано, что снижение содержания примеси рентгеноаморфного углерода в большей степени, чем снижение содержания примесей металлов, влияет на изменение величины удельного электросопротивления и удельной магнитной восприимчивости образцов нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Ткачев, И. В. Золотухин, *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур* (Москва: Машиностроение-1: 2007).
2. Э. Г. Раков, *Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие* (Москва: Логос: 2006).
3. В. Г. Удовицкий, *Физическая инженерия поверхности*, 7, № 4: 351 (2009).
4. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, Г. Д. Ильницкая, Г. К. Козина, Л. А. Фролова, *Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. тр.* (Ред. П. А. Витязь) (Минск: ГНУ «Институт тепло-массообмена им. А. В. Лыкова» НАН Беларуси: 2011), с. 141.
5. Н. В. Сыч, В. В. Стрелко, Н. Н. Цыба, А. М. Пузий, *Доповіди НАН України*, 7: 144 (2009).
6. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, Н. А. Олейник, *Сверхтвёрдые материалы. Получение и применение: Монография в 6 томах* (Ред. Н. В. Новиков), (Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины: 2004), т. 2. *Физико-химические свойства нанопорошков алмазов.*
7. *ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96* (Киев: Госстандарт Украины: 1995).
8. Г. А. Базалий, Л. А. Романко, Г. Д. Ильницкая, Н. А. Олейник, *Научно-технический журнал «Наноиндустрия»* (Москва: ЗАО «РИЦ Техносфера»: 2013), 1, № 39: 48.
9. Г. П. Богатырева, И. И. Тимофеева, Г. А. Петасюк, Г. А. Базалий, М. А. Васильковская, *Сверхтвёрдые материалы*, 2: 86 (2011).
10. Г. П. Богатирьова, М. А. Мариніч, Г. А. Базалій, Н. О. Олійник, Г. Д. Ільницька, *Спосіб очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу* (Патент України на винахід № 98146, МПК СО1В 31/06 (2006.01)) (Открытия и изобретения. Опубл. 25.04.2012 г. Бюл. № 8).

REFERENCES

1. A. G. Tkachev and I. V. Zolotukhin, *Apparatura i Metody Sinteza Tverdotel'nykh Nanostruktur* (Moscow: Mashinostroenie-1: 2007) (in Russian).
2. Ye. G. Rakov, *Nanotrubki i Fullereny: Uchebnoe Posobie* (Moscow: Logos: 2006) (in Russian).
3. V. G. Udovitskiy, *Fizicheskaya Inzheneriya Poverkhnosti*, 7, No. 4: 351 (2009) (in Russian).
4. G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy, G. D. Il'nitskaya, G. K. Kozina, and L. A. Frolova, *Fullereny i Nanostrukturny v Kondensirovannykh Sredakh: Sb. Nauch. Tr.* (Red. P. A. Vityaz') (Minsk: GNU 'Institut Teplo-Massoobmena im. A. V. Lykova' NAN Belarusi: 2011), p. 141 (in Russian).
5. N. V. Sych, V. V. Strelko, N. N. Tsyba, and A. M. Puziy, *Dopovidi NAN Ukrainy*, 7: 144 (2009) (in Russian).
6. G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy, and N. A. Olejnik, *Sverkhtvyordyye Materialy. Poluchenie i Primenenie: Monografiya v 6 Tomakh* (Red. N. V. Novikov) (Kiev: ISM im. V. N. Bakulya NAN Ukrainy: 2004),

- vol. 2. *Fiziko-Khimicheskie Svoystva Nanoporoshkov Almazov* (in Russian). DSTU 3292-95. *Poroshki Almaznyye Sinteticheskie. Obshchie Tekhnicheskie Usloviya. Vved. 01.01.96* (Kiev: Gosstandart Ukrainy: 1995) (in Russian).
7. G. A. Bazaliy, L. A. Romanko, G. D. Il'nitskaya, and N. A. Olynyk, *Nauchno-Tekhnicheskiy Zhurnal «Nanoindustriya»* (Moscow: ZAO «RIC Tekhnosfera»: 2013), **1**: No. 39: 48 (in Russian).
 9. G. P. Bogatyreva, I. I. Timofeeva, G. A. Petasyuk, G. A. Bazaliy, M. A. Vasil'kovskaya, *Sverkhtvyordyye Materialy*, **2**: 86 (2011) (in Russian).
 10. G. P. Bogatyryova, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy, N. O. Oliynyk, and G. D. Il'nyts'ka, *Sposib Ochystky Ul'tradispersnogo Vugletsevogo Materialu* (Patent Ukrainy na Vynakhid No. 98146, MPK SO1V 31/06 (2006.01)) (Otkrytiya i Izobreneniya. Opubl. 25.04.2012 g. Bull. No. 8) (in Ukrainian).