

PACS: 81.20.Ev

Г.П. Богатырева, Г.Д. Ильницкая

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

Статья поступила в редакцию 28 августа 2012 года

*Представлены результаты изучения влияния различных видов химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок (УНТ), полученных методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на Ni–Mg-катализаторе. Химическая очистка необходима для удаления остатков катализатора и окисления аморфного углерода. Физико-химические свойства исходных и обработанных УНТ были изучены методами рентгеноструктурного, адсорбционного, термодесорбционного, термографического, магнитного и электрохимического анализа. Установлено, что все виды примененной химической обработки исходных и обработанных УНТ увеличивают удельную поверхность, общую пористость и изменяют адсорбционную активность, влияют на термостойкость УНТ. Сформулированы основные отличительные характеристики качества порошков многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), разработана технология получения трех марок: МУНТ-А, МУНТ-В и МУНТ-С.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, удельная поверхность, пористость, адсорбционная активность, термостойкость

*Представлено результати вивчення впливу різних видів хімічної обробки на фізико-хімічні властивості вуглецевих нанотрубок (ВНТ), які отримані методом газофазного каталітичного осадження вуглеводнів на Ni–Mg-катализаторі. Хімічне очищення необхідне для видалення залишків катализатора й окиснення аморфного вуглецю. Фізико-хімічні властивості вихідних та оброблених ВНТ були вивчені методами рентгеноструктурного, адсорбційного, термодесорбційного, термографічного, магнітного й електрохімічного аналізу. Встановлено, що всі види застосованої хімічної обробки вихідних та оброблених ВНТ збільшують питому поверхню, загальну пористість і змінюють адсорбційну активність, впливають на термостійкість ВНТ. Сформульовано основні відмінні характеристики якості порошків багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ), розроблено технологію одержання трьох марок: БВНТ-А, БВНТ-В і БВНТ-С.*

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, питома поверхня, пористість, адсорбційна активність, термостійкість

## Введение

В последнее время в материаловедении интенсивно развивается новое научное направление, связанное с созданием УНТ. Углеродные нанотрубки – это каркасные структуры из больших молекул, состоящие исключительно из атомов углерода. Известно, что при синтезе УНТ образуются много- и одно-слойные нитевидные структуры цилиндрической формы с диаметром 0.8–5.0 nm и длиной до нескольких сотен микрометров. Внутри и на внешней поверхности трубок могут содержаться примеси металлов-катализаторов, применяемых в синтезе УНТ, а также примеси аморфного углерода в виде сажи и графитизированных включений, фуллеренов и других наночастиц [1,2].

Целью данной работы было исследование физико-химических свойств образцов УНТ, синтезированных фирмой «Алит» методом CVD.

## Методика эксперимента

Исследования проводили на УНТ, полученных фирмой «Алит» методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на никель-магниевом катализаторе. Массовую долю примесей, удельную магнитную восприимчивость, удельное электросопротивление, пикнометрическую плотность определяли прибором «AutoPycnometer-1320» по методикам, приведенным в [3]. Природу примесей изучали методом рентгеноспектрального анализа. Адсорбционно-структурные исследования проводили с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA) [4]. Массо- и термодесорбционные спектры снимали с использованием масс-спектрометра МИ 1201 в интервале температур 20–600°C со скоростью нагрева 30 deg/min при вакууме  $10^{-6}$  Pa [5].

## Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлена микрофотография образца УНТ, синтезированного фирмой «Алит», полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

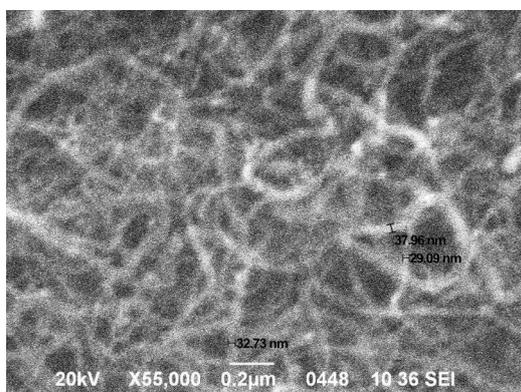


Рис. 1. СЭМ-микрофотография образца УНТ

На снимке видны УНТ в большинстве диаметром 38.0–25.0 nm, отдельные волокна с остатками катализатора и сажи, графитизированные включения. Некоторое количество аморфного углерода располагается на поверхности самих трубок.

Для проведения исследований после разных химических обработок были изготовлены образцы УНТ: раствором соляной кислоты – образец УНТ1; смесью концентрированных соляной и азотной кислот –

УНТ2; смесью концентрированных серной и азотной кислот – УНТ3. Дополнительной обработкой образца УНТ2 смесью хромовой и серной кислот получили УНТ4.

Для оценки природы примесей проведен рентгеноспектральный анализ элементного состава образцов УНТ, прошедших различную химическую обработку. Выполненный анализ показал, что основными примесями являются никель, кислород, кальций и хлор. Содержание никеля при переходе от образца УНТ1 к образцу УНТ4 уменьшается от 1.49 до 0.17%.

В табл. 1 приведены основные физико-химические показатели образцов УНТ, подвергнутых различным химическим обработкам. Из таблицы следует, что пикнометрическая плотность для всех образцов остается постоянной. Суммарное количество примесей уменьшается от 1.8% для образца УНТ1 до 0.5% для образца УНТ3. Удельное электросопротивление образцов после различных химических обработок увеличивается в 3 раза. При этом максимальная электропроводность присуща образцу УНТ1 и осуществляется в основном за счет аморфного углерода.

Таблица 1

**Физико-химические показатели образцов УНТ**

Показатель	УНТ1	УНТ2	УНТ3	УНТ4
Пикнометрическая плотность, g/cm <sup>3</sup>	2.27	2.27	2.27	2.27
Массовая доля примесей в виде несгораемого остатка, %	1.80	1.00	0.50	0.77
Удельная магнитная восприимчивость $\chi$ , 10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg	103.7	19.6	3.9	8.8
Удельное электросопротивление, $\Omega \cdot m$	0.000574	0.001858	0.001677	0.002360

О присутствии аморфного углерода в образцах свидетельствуют и результаты рентгенографического анализа. Максимум наличия аморфного углерода обнаружен для образца УНТ1. Минимальная высота пика характерна для УНТ4, для получения которого применяли двухстадийную обработку: 1) смесью концентрированных азотной и соляной кислот, 2) смесью серной и хромовой кислот.

Особый интерес представляют поверхностные свойства УНТ. В табл. 2 приведены адсорбционно-структурные параметры образцов УНТ, полученных после различных химических обработок. Так, вследствие химической обработки удельная площадь поверхности, общая пористость и средний диаметр частиц образцов УНТ2 и УНТ3 повышаются. Величина энергии адсорбции этих образцов в 1.7 раза ниже, чем исходного образца УНТ1, что связано, по-видимому, с уменьшением количества активных адсорбционных центров аморфного углерода. Для УНТ1 характерна как микро-, так и мезопористость. После химической обработки объем микропор образца УНТ3 в 2.5 раза выше, чем у образца УНТ1. Из таблицы следует, что удельная площадь поверхности, общий объем пор, поверхностная энергия и средний диаметр частиц возрастают при переходе от образца УНТ1 к образцу УНТ4.

Таблица 2

Адсорбционно-структурные параметры образцов УНТ после различных химических обработок

Наименование показателя	УНТ1	УНТ2	УНТ3	УНТ4
Удельная площадь поверхности, m <sup>2</sup> /g	113.6	138.6	136.0	153.8
Совокупная десорбционная площадь поверхности, m <sup>2</sup> /g	114.8	110.3	110.0	111.0
Совокупный десорбционный объем пор, ml/g	0.363	0.477	0.550	0.457
Объем микропор, ml/g	0.0367	0.046	0.0465	0.053
Средний радиус пор, Å	84.0	97.6	87.0	85.0
Энергия адсорбции, kJ/mol	15.76	9.58	13.9	9.16
Электрокинетический потенциал, mV	-0.817	-	-	-
Величина свободной энергии насыщения поверхности парами воды, J/g·mol·g	40.5	51.4	52.4	-

Были исследованы термодесорбционные спектры поверхности образцов УНТ с помощью масс-спектрометрии. Основными продуктами термодесорбции, фиксируемыми на поверхности частиц УНТ, были пары воды, моноксид (CO) и двуоксид (CO<sub>2</sub>) углерода. В незначительных количествах присутствовал атомарный и молекулярный кислород.

На рис. 2 сопоставлены термодесорбционные спектры паров воды для исследуемых образцов. Пары воды для всех образцов имеют максимум при температуре 50°C, что соответствует физической десорбции адсорбированной воды на образце.

Установлено, что максимумы физической адсорбции паров воды для образцов УНТ располагаются в следующем порядке: УНТ4 > УНТ2 > УНТ3 > УНТ1.

На образце УНТ3 при температуре 250°C наблюдается максимум десорбции химически связанной воды.

В табл. 3 приведены экзо- и эндотермические эффекты для исходных и химически обработанных образцов УНТ. Из таблицы следует, что экзотермические процессы наблюдаются при температурах 120–200°C, что, по-видимому, связано с десорбцией паров воды. Это подтверждают и термодесорбционные спектры паров воды на этих образцах.

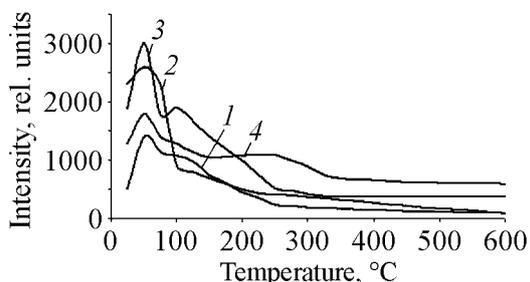


Рис. 2. Термодесорбционные спектры паров воды, полученные на образцах УНТ1 (кривая 1), УНТ2 (2), УНТ4 (3), УНТ3 (4)

Таким образом, в связи с тем, что УНТ состоят как минимум из двух углеродных составляющих, процесс окисления УНТ протекает в два этапа: на первом окисляется более активная углеродная фаза (450–550°C), а на втором происходит окисление непосредственно самих углеродных нанотрубок (700°C и выше). Основными продуктами окисления углеродных нанотрубок являются CO и CO<sub>2</sub>.

Экзо- и эндотермические эффекты для исходных и химически обработанных образцов УНТ

Наименование материала	Температура максимума, °С	
	экзоэффекта	эндоэффекта
УНТ1	200, 670	50, 350, 760
УНТ2	250, 650	50, 400, 800
УНТ3	220, 700	50, 510, 770
УНТ4	270, 600	50, 470, 850

Проведенные исследования позволили сформулировать основные отличительные характеристики качества порошков многостенных УНТ трех марок: МУНТ-А, МУНТ-В и МУНТ-С, у которых массовая доля примесей от 1.5 до 0.4%, в том числе растворимых – от 0.70 до 0.05%, примеси аморфного углерода – от 0.5 до 0.0%; величина удельного электрического сопротивления – от  $6 \cdot 10^{-4}$  до  $12 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ ; величина магнитной восприимчивости – от  $10^{-6}$  до  $7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ .

### Выводы

Изучены химические, физико-химические, структурные и структурно-механические свойства УНТ, полученных методом пиролиза метана с применением Ni–Mg-катализатора.

Установлено, что химические обработки порошков УНТ увеличивают удельную поверхность, общую пористость и изменяют адсорбционную активность, связанную с количеством активных центров, влияют на термостойкость УНТ. Основными продуктами десорбции являются пары воды, монооксид (СО) и двуоксид (СО<sub>2</sub>) углерода.

Показано, что кислотные обработки (HCl, HNO<sub>3</sub> и их смеси) способствуют снижению содержания Ni в продукте с 1.5 до 0.5%, но не удаляют аморфный углерод. Для удаления последнего наиболее эффективно дополнительное применение смеси хромовой и серной кислот или смеси серной и азотной кислот.

1. Ю.И. Головин, Введение в нанотехнику, Машиностроение, Москва (2007).
2. Э.Г. Раков, Успехи химии **69**, 41 (2000).
3. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств сверхтвердых материалов, Г.П. Богатырева (ред.), ИСМ НАН Украины, Киев (1992).
4. Н.В. Сыч, В.В. Стрелко, Н.Н. Цыба, А.М. Пузий, Доп. НАН України № 7, 144 (2009).
5. Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Е.В. Ищенко, В.Л. Гвяздовская, Г.А. Базалий, Сверхтвердые материалы № 6, 10 (2002).

G.P. Bogatyreva, G.D. Ilitskaya

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES

Synthesis of carbon nanotubes (CNT) results in formation of both multilayer and single-layer filamentary tubular structures about 0.8–5.0 nm in diameter and up to hundreds microns in length. The impurities of metals used as catalysts in the course of CNT synthesis as well as impurities in the form of amorphous carbon (carbon-black) and graphitized inclusions, fullerenes and other nanoparticles can be contained on the external and internal surfaces of the tubes.

The aim of the present work is the study of effect of different kinds of chemical treatment on physical and chemical properties of CNT produced by gas-phase catalytic deposition of hydrocarbons on the Ni–Mg catalyst (produced by Alit Co.). Chemical treatment is necessary to remove the residue of the catalyst and to oxidize amorphous carbon.

Physical and chemical properties of untreated and treated CNT have been studied by X-ray diffraction analysis, adsorption analysis, thermal desorption spectrometry, thermographic analysis, magnetic and electrochemical analysis.

It is ascertained that each kind of the applied acidizing of the untreated and treated CNT results in an increase in the specific surface, total porosity; adsorption activity correlated with the amount of active centers and thermal stability are also changed. Acidizing treatment of the initial CNT by HCl, HNO<sub>3</sub> and acid mixtures decreases Ni content in the material by 3 times, from 1.5 to 0.5%. But this treatment does not remove amorphous carbon. To remove amorphous carbon, extra treatment by mixtures of H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> is especially effective.

As a result of the studies, principal distinctive characteristics of the quality of powder of multilayer carbon nanotubes (MCNT) have been defined, production technology of three grades of MCNT (MCNT-A, MCNT-B and MCNT-C) has been developed.

**Keywords:** carbon nanotubes, specific surface, porosity, adsorption activity, thermal stability

**Fig. 1.** SEM image of CNT sample

**Fig. 2.** Thermodesorption spectra of water vapour from CNT1 (curve 1), CNT2 (2), CNT4 (3), CNT3 (4)