

ISSN - 1561-5405

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Электроника



4(108)

2014

Определение диаметров многостенных углеродных нанотрубок по сорбции азота

А.В. Волкова

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

На сегодняшний день основным методом исследования геометрических размеров углеродных нанотрубок (УНТ) является электронная микроскопия [1]. Однако данный метод не позволяет исследовать макроскопические количества УНТ и является трудоемким и дорогостоящим. Существует метод адсорбции азота при 77 К, позволяющий определять удельную поверхность УНТ, удельный объем пор и распределение пор по диаметрам [2–4]. Зная удельную поверхность УНТ, можно определить их средний диаметр.

В работе исследованы сорбционные свойства и геометрические размеры многослойных УНТ, полученных от производителей ООО «НТЦ ГранаТ» (г. Электросталь) и ООО «НаноТехцентр» (г. Тамбов). Образцы УНТ от производителя ООО «НТЦ ГранаТ» получены пиролизом CH_4 в смеси с H_2 на катализаторах Ni/MgO (образец 1), $(\text{CoMo}_3)_{0.05}/\text{MgO}_{0.95}$ (образцы 2 и 3) [5], образцы от производителя ООО «НаноТехцентр» (образцы 4 и 5) – пиролизом пропанобутановой смеси на катализаторе Ni/Mg [6].

Исследования геометрических размеров УНТ проведены с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в Институте кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН на ПЭМ Тесла G2 30 (FEI, США). ПЭМ-изображения образцов УНТ представлены на рис.1. Удельная поверхность, удельный объем пор и распределения пор по размерам для образцов МУНТ определялись по сорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности "Сорбтометр-М" (производитель ЗАО "Катакон", г. Новосибирск). Значения удельной поверхности образцов УНТ, рассчитанные t -методом [7], приведены в таблице. Распределения пор по размерам, рассчитанные методом Барретта–Джойнера–Халенды для цилиндрической геометрии пор [8], представлены на рис.2.

Как видно из рис.1, УНТ в образцах образуют пучки, т. е. имеются участки, где УНТ уложены близко друг к другу и практически параллельны, и участки, где УНТ расходятся. Поэтому в области до 20 нм для образцов 1, 4, 5 и до 10 нм для образцов 2 и 3 наблюдаются два пика – открытые внутренние каналы и узкие пустоты между соседними УНТ в пучке. Широкие пики в области 20 – 80 нм для образцов 1, 4, 5 и 10 – 40 нм для образцов 2 и 3 отвечают пустотам между УНТ, выходящими из пучка, или пустотам между соседними пучками УНТ (см. рис. 2). Аппроксимируя пики, соответствующие пустотам между пучками УНТ и между УНТ в пучке методом наименьших квадратов, и вычитая их из суммарного распределения, получим распределение открытых каналов по размерам. Аппроксимируя полученное распределение гауссовым законом, найдем средний диаметр и среднеквадратичное отклонение диаметра открытых каналов. Объем открытых каналов можно вычислить как площадь пика. Зная средний диаметр d_{in} , нм, и удельный объем V_{open} , мл/г, открытых внутренних каналов, рассчитаем их удельную поверхность:

$$S_{open} = \frac{4000V_{open}}{d_{in}} [\text{m}^2/\text{г}]. \quad (1)$$

Удельную поверхность УНТ S , определенную из адсорбционных данных, можно представить как сумму внешней поверхности УНТ S_{ext} и поверхности открытых внутренних каналов, рассчитанной по формуле (1). Внешнюю удельную поверхность УНТ получаем как отношение площади поверхности УНТ к их массе:

© А.В. Волкова, 2014

$$S_{ext} = S - S_{open} = \frac{\pi d l N \cdot 1000}{\rho_c \frac{\pi}{4} (d^2 - d_{in}^2) l N} = \frac{4000 d}{\rho_c (d^2 - d_{in}^2)} [\text{м}^2/\text{г}],$$

где d – внешний диаметр УНТ, нм; N – количество УНТ; l – длина УНТ, нм; $\rho_c = 2,3 \text{ г}/\text{см}^3$ – плотность графита; S измеряется в $\text{м}^2/\text{г}$, d – в нм (10^{-9} м), ρ_c – в $\text{г}/\text{см}^3$ ($10^6 \text{ г}/\text{м}^3$).

Средний внешний диаметр УНТ можно определить как

$$d = \frac{2000}{\rho_c S_{ext}} + \sqrt{\left(\frac{2000}{\rho_c S_{ext}} \right)^2 + d_{in}^2} [\text{нм}]. \quad (2)$$

Полагая, что $d/d_{in} = \sigma_d/\sigma_{in}$, где σ_d и σ_{in} – среднеквадратичное отклонение внешнего и внутреннего диаметра, имеем $\sigma_d = \frac{d}{d_{in}} \sigma_{in}$. Результаты расчетов приведены в таблице, из которой

видно, что значения диаметров УНТ, определенные из данных адсорбции азота по формуле (2), хорошо согласуются со значениями, полученными с помощью ПЭМ.

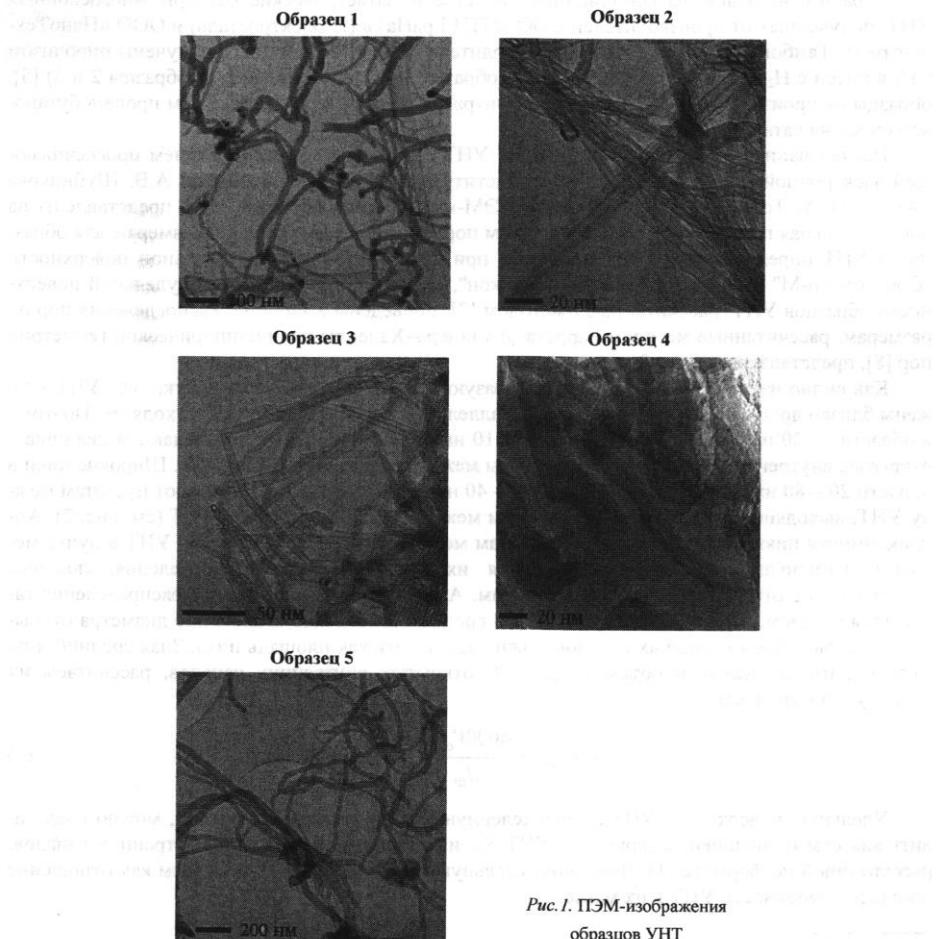


Рис. 1. ПЭМ-изображения образцов УНТ

Текстурные характеристики и диаметры УНТ

Номер образца	d (по данным ПЭМ), нм	d_m (по данным ПЭМ), нм	S , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{open} , $\text{мл}/\text{г}$	d_m (по сорбции азота), нм	S_{open} , $\text{м}^2/\text{г}$	d (по сорбции азота), нм
1	37±9	11±4	56,3	0,018	10±3	7,532	38±9
2	8±2	4±2	410,1	0,097	4±1	94,071	8±2
3	7±2	4±1	651,2	0,257	5±1	219,797	7±2
4	36±14	12±5	61,9	0,033	13±2	10,046	38±5
5	31±11	9±4	67,4	0,014	8±1	7,320	31±5

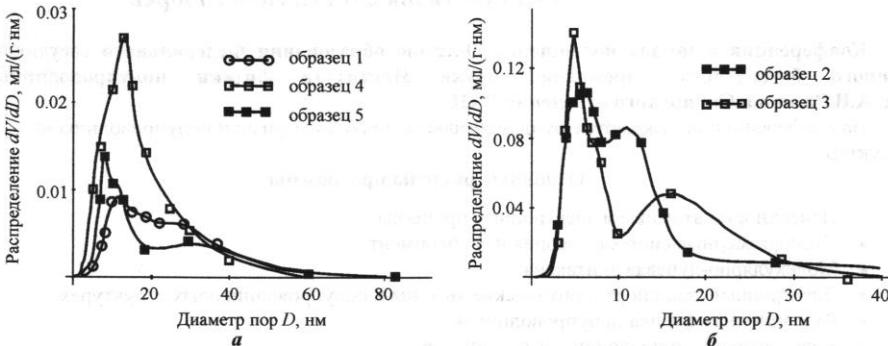


Рис.2. Распределения пор по размерам для образцов УНТ: а – образцы 1, 4, 5; б – образцы 2, 3

Таким образом, получена зависимость удельной поверхности многослойных УНТ от их внешнего и внутреннего диаметров и предложен метод определения внешнего диаметра УНТ по сорбции азота.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (№14.Y.30.14.3357 – МК).

Литература

1. Воробьева А.И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. – №3. – С. 265 – 288.
2. Characterization of thin multi-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition / D.Y. Kim et al. // Chemical Physics Letters. – 2005. – Vol. 413. – P. 135–141.
3. Характеризация продуктов на основе однослойных углеродных нанотрубок методом адсорбции азота / Е.И. Кнерельман, Г.И. Зверева, М.Б. Кислов и др. // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – №11–12. – С.80 – 87.
4. Бессонова А. В., Боринецкий И. И., Неволин В. К., Симунин М. М. Методики исследования сорбционных свойств агломератов углеродных нанотрубок // Изв. вузов. Электроника. – 2011. – №2(88). – С. 43 – 50.
5. Углеродные нанотрубки как эффективный носитель катализатора для топливных элементов с прямым окислением этанола / О. В. Корчагин и др. // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 8. – С. 939 – 947.
6. Ткачев А.Г. Производство и использование углеродногоnanoструктурного материала «Таунит»// Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – №9(53). – С. 60 – 64.
7. Grizz C., Singh K. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. – 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
8. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms //J. American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73. – P. 373–380.

Поступило 13 апреля 2014 г.

Волкова Анна Владимировна – инженер Научно-образовательного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнологии» МИЭТ. Область научных интересов: сорбционные свойства наноматериалов, пористые наноматериалы, зондовая микроскопия. E-mail: bessonovaav@yandex.ru