

2. Dolmatov V. Y. Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications // Russ. Chem. Rev. – 2001. – 70, N 7. – P. 607–626.
3. Shenderova O. A., McGuire G. Nanocrystalline Diamond // Nanomaterials Handbook / Gogotsi, Y., Ed. – CRC Press: Boca Raton, FL, 2006. – P. 203–237.
4. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: получение, свойства, применение. – С-Пб: Изд-во СПбГПУ, 2003. – С. 64–78.
5. Путятин А. А., Никольская А. В, Калашников Я. Н. Химические методы извлечения алмазов из продуктов синтеза // Сверхтвердые матер. – 1982. – № 2. – С. 2–28.
6. Губаревич Т. М., Сатаев Р. Р., Долматов В. Ю. Химическая очистка ультрадисперсных алмазов // Сб. докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. – Красноярск, 5–12 августа 1991 г. – Т. 1. – С. 135–139.
7. Химическая очистка ультрадисперсных алмазов перекисью водорода / Т. М. Губаревич, В. Ю. Долматов, В. Ф. Пятериков, И. С. Ларионова // Журн. приклад. химии. – 1992. – 65, Вып. 11. – С. 2512–2516.
8. Пат. РФ № 2109683. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Суцев, В. А. Марчуков, Т. М. Губаревич, А. П. Корженевский. – Б. И. 1998, № 12.

Поступила 02.07.10

УДК 621.921.343-492.2.:541.128.13

Г. П. Богатырева¹, д-р техн. наук; **М. А. Маринич¹**, канд. хим. наук; **Г. А. Базалий¹**;
Г. Д. Ильницкая¹, канд. техн. наук; **В. А. Билоченко¹**; **Н. Н. Цыба²**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

The present paper reports the results of our investigation about influence of chemical treatments into physicochemical properties of carbon nanotubes, synthesized by the ALIT Company using the CVD-method.

Введение

Одним из перспективных направлений материаловедения, нанотехнологии и наноэлектроники является создание углеродных нанотрубок (УНТ), которые представляют собой каркасные структуры, состоящие исключительно из новой аллотропной формы углерода (в дополнение к известным алмазу и графиту) [1–3].

Физико-механические и физико-химические свойства углеродных нанотрубок во многом зависят от способа их синтеза, применяемых исходных компонентов и технологических режимов синтеза и изготовления.

Наиболее перспективной торговой маркой углеродных нанотрубок является «Таунит». В настоящей работе исследования проводили на УНТ, которые синтезированы фирмой «Алит» методом пиролиза (CVD-синтез) с применением катализаторов на основе соединений никеля и магния, разработанным фирмой «Таунит» [1; 4].

Продукт синтеза УНТ состоит из углеродных нанотрубок, металлических и неметаллических примесей, аморфного углерода. Исследовали образцы УНТ после удаления катализатора из продукта пиролиза – УНТ1.

Цель настоящей работы – исследовать влияние различных химических обработок на физико-химические свойства углеродных нанотрубок.

Методика эксперимента

Исследовали образцы УНТ, синтезированные фирмой «Алит» методом CVD. Массовую долю примесей, удельную магнитную восприимчивость, удельное электросопротивление, пикнометрическую плотность прибором «AutoPycnometer-1320» определяли по методикам, приведенным в [5]. Электрокинетический потенциал измеряли методом электрофореза с помощью прибора «Dzeta-potential-analyzer» фирмы «Mikromeritics» по методике [6]. Гранулометрические характеристики образцов УНТ определяли с помощью лазерного микроанализатора размера зерен «LMS-30» фирмы «Seishin» (Япония). Адсорбционно-структурные исследования проводили с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA) [7].

Результаты и их обсуждение

СЭМ-микрофотографии двух образцов углеродных нанотрубок показаны на рис.1: УНТ1, синтезированные фирмой «Алит», для сравнения УНТ марки «Таунит» [1].

Как видно на рис. 1, образцы УНТ выглядят одинаково и представляют собой пучки спутанных изогнутых нанотрубок, отдельных волокон с остатками катализатора, сажи и графитизированные включения. Некоторое количество аморфного углерода размещается на поверхности трубок. В настоящей работе в качестве исходного образца углеродных нанотрубок принят образец УНТ1.

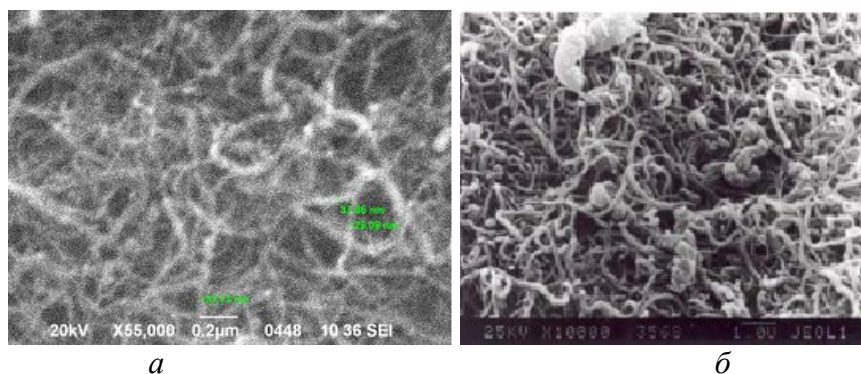


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии образцов УНТ: а – УНТ1 («Алит»); б – УНТ марки «Таунит»

Результаты исследования основных физико-химических свойств исходного образца УНТ1, синтезированного «Алит», и образца УНТ марки «Таунит» (данные [1]) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели исходного образца УНТ1 («Алит») и образца УНТ марки «Таунит»

Показатель	Образец	
	УНТ1 («Алит»)	УНТ марки «Таунит» [1]
Пикнометрическая плотность, г/см ³	2,30	2,27
Массовая доля примесей в виде несгораемого остатка (зольность), %	1,60	1,50
Содержание аморфного углерода, %	7,2	0,3 –0,5
Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^8$, м ³ /кг	101,3	Не определяли
Удельное электросопротивление, Ом·м	1,5	»
Электрокинетический потенциал, мВ	– 0,817	»
Водородный показателя рН	6,3	»
Удельная площадь поверхности, м ² /г	113,62	138,97
Наружный диаметр трубки, нм	20 –50	10 –60
Длина трубки, мкм	≥ 2	≥ 2
Свободная энергия насыщения поверхности парами воды, Дж/г-моль	50	Не определяли

Как следует из данных таблицы, значения приведенных физико-химических показателей исходных УНТ двух производителей близки. Однако, содержание аморфного углерода в образце УНТ1 выше, чем в образце УНТ марки «Таунит», а величина удельной площади поверхности УНТ1 несколько ниже. Среднее значение электрокинетического потенциала УНТ1 составляет (–0,817) мВ при рН 6,3.

Так как продукт синтеза УНТ содержит примеси различного происхождения (металлические, неметаллические, аморфный углерод), то для их удаления необходимо проведение определенных обработок продукта синтеза. Поэтому провели следующие виды химической обработки образца УНТ1:

- а) одно- и двухстадийная раствором смеси соляной и азотной кислот (УНТ11, УНТ12);
- б) смесью концентрированных соляной и азотной кислот (УНТ2);
- в) смесью хромовой и серной кислот образцов УНТ1 и УНТ2 (УНТ3 и УНТ4);
- г) смесью концентрированных серной и азотной кислот (УНТ5).

На каждом этапе обработки отбирали пробы образцов УНТ и определяли их физико-химические показатели.

Основные физико-химические показатели образцов УНТ1 («Алит»), подвергнутых химической обработке, приведены в табл. 2.

Вследствие обработки образцов УНТ1 растворами соляной и азотной кислот различной концентрации у образцов УНТ2, УНТ12, УНТ5 зольность снизилась с 1,6 до 0,4 % путем удаления металлических примесей, о чем свидетельствует уменьшение в 2–25 раз удельной магнитной восприимчивости.

Таблица 2 Физико-химические показатели образцов УНТ («Алит»), исходного и после химической обработки

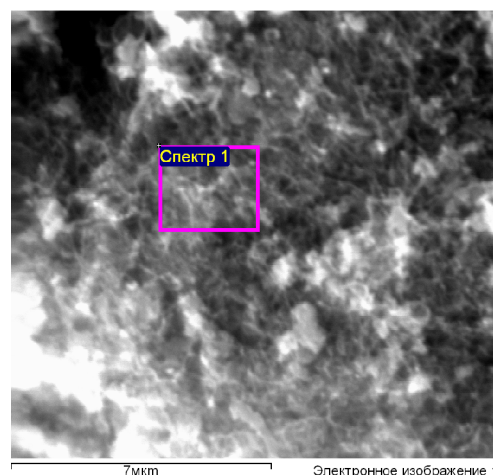
Показатель	Образец УНТ					
	УНТ1	УНТ12	УНТ2	УНТ3	УНТ4	УНТ5
Массовая доля примесей в виде несгораемого остатка (зольность), %	1,60	1,45	1,10	0,87	0,77	0,4
Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^8$, м ³ /кг	101,3	61,0	19,6	9,7	8,8	3,6
Содержание растворимых примесей, %	10,4	2,7	1,4	0,7	0,4	0,2
Содержание аморфного углерода, %	7,2	7,2	7,2	0,0	0,0	0,5

Обработка раствором хромовой и серной кислот позволила полностью удалить аморфный углерод (УНТ3, УНТ4) и снизить зольность образцов в 2 раза. По данным табл. 1 образец УНТ марки «Таунит» [1] содержит до 0,5 % аморфного углерода, примесей (зольность) – 1,5 %.

Для оценки природы примесей провели рентгено-спектральный анализ элементного состава образцов УНТ1, УНТ2, УНТ3 (рис. 2).

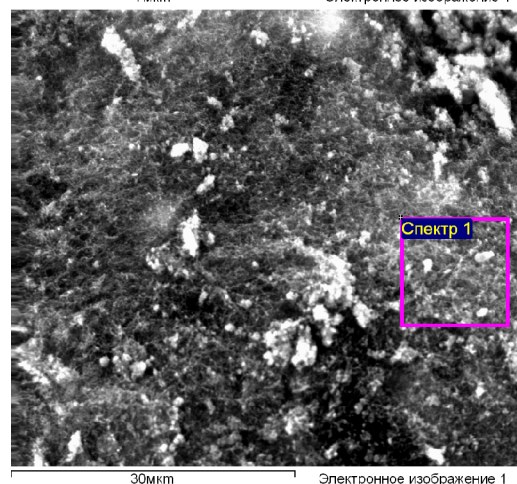
УНТ1

Элемент	Вес. %	Атомн. %
С К	95,38	97,39
О К	2,88	2,21
Cl К	0,25	0,09
Ni К	1,49	0,31
	100,00	–



УНТ2

Элемент	Вес. %	Атомн. %
С К	95,77	96,99
О К	3,81	2,90
Cl К	0,12	0,04
Ca К	0,12	0,04
Ni К	0,17	0,04
	100,00	–



УНТ3

Элемент	Вес. %	Атомн. %
С К	9,77	96,99
О К	3,81	2,90
Cl К	0,12	0,04
Ca К	0,12	0,04
Ni К	0,17	0,04
	100,00	–

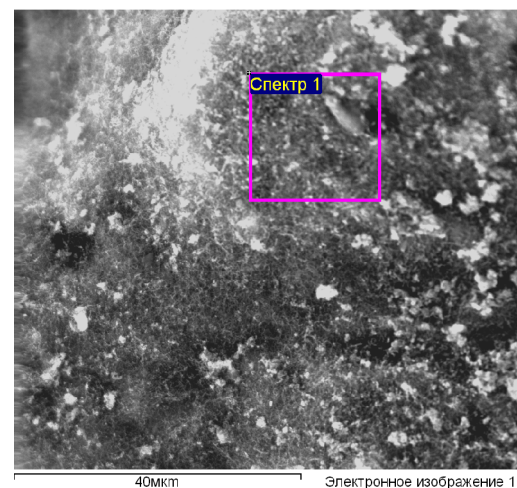


Рис. 2. Результаты рентгено-спектрального анализа элементного состава образцов УНТ1, УНТ2, УНТ3

Как видим (рис. 2), основными примесями являются никель, кислород, кальций и хлор. Содержание никеля при переходе от образца УНТ1 к образцу УНТ3 снижается с 1,49 до 0,17 вес.%.

Особый интерес представляют адсорбционно-структурные характеристики исследованных образцов УНТ (табл. 3).

Таблица 3. Адсорбционно-структурные характеристики образцов УНТ

Параметр	УНТ «Таунит»[1]	УНТ1	УНТ2	УНТ3
Удельная площадь поверхности образца, м ² /г	138,97	113,62	138,45	153,82
Объем микропор (DR), мл/г	0,001	0,0367	0,0460	0,0530
Средний размер пор, нм	75,8	84,02	97,63	85,01
Энергия адсорбции, кДж/моль	Не определяли	15,760	9,587	9,166
Средний диаметр конгломератов, мкм	»	37,0	39,2	52,4

Из данных табл. 3 следует, что вследствие химической обработки УНТ1 удельная площадь поверхности и адсорбционный потенциал образцов УНТ2 и УНТ3 существенно повышаются. Для УНТ характерна как микро-, так и мезопористость. После химических обработок объем микропор образца УНТ3 в 2,5 раза превышает объем микропор образца УНТ1. Объем микропор УНТ марки „Таунит” почти в 50 раз меньше объема микропор УНТ («Алит»). Величина энергии адсорбции образцов УНТ2 и УНТ3 в 1,7 раза ниже, чем исходного образца УНТ1, что связано, по-видимому, с уменьшением количества активных адсорбционных центров аморфного углерода [4].

Материал УНТ представляет собой сыпучий порошок в виде отдельных агломератов (гранул) спутанных пучков нанотрубок микрометричных размеров. Микрофотография и распределение по крупности гранул УНТ исходных и после различных обработок показаны на рис. 3.

Из данных табл. 3 и рис. 3 следует, что после двухстадийной химической обработки, состоящей из обработки смесью соляной и азотной кислот, а затем смесью хромовой и серной кислот, у образца УНТ3 сужается диапазон распределения размеров агломератов, что свидетельствует о получении более однородного материала.

Выводы

1. Образцы нанотрубок УНТ1 («Алит») и марки «Таунит» по физико-химическим характеристикам близки.
2. Применение химических обработок нанотрубок позволяет снизить зольность в 2 –3 раза, что подтверждается уменьшением в 2 –25 раз удельной магнитной восприимчивости.
3. Согласно результатам рентгено-спектрального анализа УНТ основной металлической примесью является никель. Применение обработки УНТ смесью хромовой и серной кислот позволило удалить аморфный углерод.
4. Установлено, что вследствие химической обработки УНТ1 значения удельной площади поверхности и адсорбционного потенциала образцов УНТ2 и УНТ3 существенно повышаются.
5. Для УНТ характерна как микро-, так и мезопористость. После химических обработок объем микропор УНТ3 в 2,5 раза превышает объем микропор УНТ1. Объем микропор УНТ марки „Таунит” почти в 50 раз меньше, чем УНТ1.
6. Энергия адсорбции образцов УНТ2 и УНТ3 в 1,7 раза ниже, чем исходного УНТ1, что связано, по-видимому, с уменьшением количества активных адсорбционных центров аморфного углерода.
7. Применение химических обработок позволяет сузить диапазон распределения размеров гранул УНТ, что свидетельствует о получении более однородного материала.

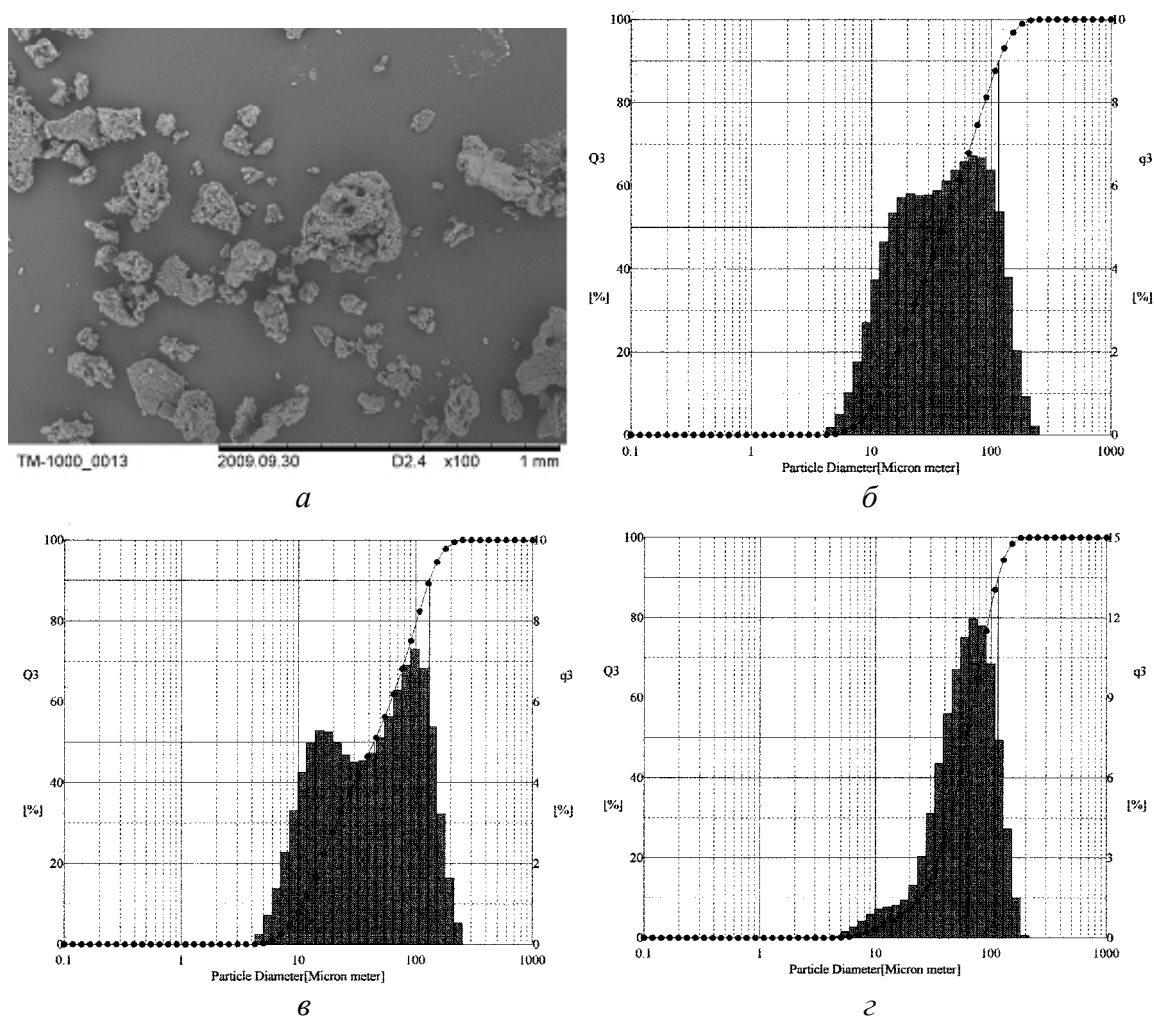


Рис. 3. Микрофотография УНТ1 (а) и распределение по крупности гранул порошков образцов УНТ1 (б), УНТ2 (в), УНТ3 (г)

Литература

1. Ткачев А. Г., Золотухин И. В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. – М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
3. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: Учеб. пособие. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
4. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Basaliy G. A. Investigation of kinetic of hydrogen electrocemic oxidation on nanocarbon materials / Hydrogen mater. sci. and chem. of carbon nanomater. ICHMS 2009. – К.: АНЕУ, 2009. – Р. 866-869.
5. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ / Под ред. Г. П. Богатыревой. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 1992. – 38 с.
6. М 28.5-277:2008. Метод определения электрокинетического потенциала нанопорошков СТМ / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 10 с.
7. Сыч Н. В., Стрелко В. В., Цыба Н. Н., Пузий А. М. Влияние количества ортофосфорной кислоты на развитие пористой структуры углей при химическом активировании кукурузных кочерыжек / Доп. Нац. акад. наук України. – 2009. – № 7. – С.144 –148.

Поступила 07.06.10