

СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ

Л.Ю. Котел, С.Я. Бричка, А.В. Бричка, П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев–164*

Получены углеродные нанотрубки из продуктов пиролиза ацетилена на железосодержащих катализаторах. Синтезированные нанотрубки модифицированы окислением в процессе ультразвуковой обработки в среде концентрированной азотной кислоты. С целью получения образцов с разной концентрацией кислорода на поверхности их прокачивали в инертной атмосфере аргона при температурах 770, 1070 и 1470 К. Изучены структурные и адсорбционные свойства модифицированных углеродных нанотрубок и установлено, что с повышением температуры прокаливания образцов уменьшаются концентрация кислорода на поверхности и удельная поверхность нанотрубок от 637 до 176 м²/г.

Carbon nanotubes obtained by acetylene pyrolysis on iron containing catalysts. Nanotubes as synthesised modified ultrasonic processing in a solution of the concentrated nitric acid. Samples obtained with different concentration of oxygen on surface by calcination in inert atmosphere of argon at 770, 1070 and 1470 °K. Structural and adsorption properties modified carbon nanotubes were studied. It is revealed, that with rise in temperature of calcination samples concentration of oxygen decreases for surfaces and their specific surface from 637 to 176 m²/g.

Введение

Высокая удельная поверхность углеродных нанотрубок (УНТ), которая при проведении полной процедуры активации достигает величин выше 2000 м²/г [1, 2], обусловлена тем, что значительно отношение концентраций атомов поверхности и объёмной фазы. Это даёт возможность утверждать, что углеродные нанотрубки это адсорбенты нового типа. Известно, что энергия связывания газов с нанотрубками выше, чем с графитом, поэтому УНТ могут быть использованы для создания новых материалов и приборов для хранения газов. Водород, представляющий собой высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель, имеет большие перспективы для широкого применения в энергетике, как топливо для транспортных средств и др. [1]. Сорбция водорода многослойными УНТ с диаметрами 13 – 53 нм была изучена в работе [3]; при этом обнаружена их высокая адсорбционная ёмкость. Окисленные углеродные нанотрубки извлекают до 20 – 30 мг никотина и смолы из табачного дыма, поэтому их планируют использовать для изготовления фильтров [4]. Уникальные сорбционные свойства углеродных нанотрубок дают возможность применять их для изготовления сверхтонких зондов, полевых эмиттеров, для разделения смесей и создания приборов молекулярного размера [5 – 7].

Модифицирование нанотрубок позволяет изменять их сорбционные свойства. Первый этап модифицирования с образованием химических связей состоит в формировании кислородсодержащих функциональных групп при окислении углерода поверхности нанотрубок. Последующая функционализация поверхности возможна за счет

реакций этих групп с различными реагентами. Модифицирование УНТ окислением в растворах азотной и серной кислот было использовано в работе [8], что привело к увеличению удельной поверхности нанотрубок и созданию реакционных центров новых типов за счёт функциональных групп. В работе [9] изучены адсорбционные свойства многослойных углеродных нанотрубок, синтезированных пиролизом ацетилена с использованием железосодержащего катализатора и обработанных концентрированной азотной кислотой, по изотермам адсорбции азота. Авторы сделали вывод о прохождении 4 адсорбционных процессов – субмолекулярной адсорбции, полимолекулярной в цилиндрических порах на внутренней и внешней поверхностях нанотрубок, капиллярной в цилиндрических порах и капиллярной конденсации внутри пор образца. Удельная поверхность исходных образцов составляла 293 м²/г, модифицированных – 516 м²/г. Было отмечено преимущество использования модифицированных УНТ для хранения газов по сравнению с немодифицированными.

Изучение адсорбционных свойств углеродных нанотрубок в зависимости от методов получения, структуры поверхности, методов очистки, диспергирования может способствовать расширению областей их применения. Цель работы состояла в изучении влияния модифицирования окислением углеродных нанотрубок в азотнокислой среде на структурно-адсорбционные свойства.

Экспериментальная часть

Синтез УНТ осуществляли по методике, подробно описанной в [10, 11]. В качестве катализатора синтеза использовали кремнезем типа МСМ-41 с нанесённым газофазным осаждением на его поверхность железом. Через кварцевый реактор, в который предварительно помещали катализатор, пропускали ацетилен в течение 40 мин при 990 К. Для очистки УНТ от пиролитического углерода и катализатора образцы обрабатывали концентрированной HNO₃ при 350 К и прокаливали при 850 К в течении 0,5 ч. При этом потеря массы углеродного образца составляла более 60 %, а количество аморфного углерода по данным электронно-микроскопических исследований уменьшилось до 5 – 10 %. Нанотрубки модифицировали ультразвуковой обработкой в среде концентрированной азотной кислоты в течении 12 ч (УНТ^{исх}). С целью получения УНТ с разной концентрацией кислорода на поверхности образцы прокаливали в инертной атмосфере аргона при температурах 770 (УНТ⁷⁷⁰), 1070 (УНТ¹⁰⁷⁰) и 1470 (УНТ¹⁴⁷⁰) К в течении 1 ч.

УНТ идентифицировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, прибор JEMOOCX-II). Их адсорбционные характеристики рассчитывали из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, полученных на установке Kelvin 1042 (Costech Microanalytical). Образцы УНТ предварительно прокаливали 7 ч при 380 К в токе гелия. Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) и из уравнения Ленгмюра [12, 13].

Результаты и их обсуждение

Зависимость сорбционных свойств углеродных нанотрубок от ряда факторов является предметом изучения многих исследователей. Так, в работе [14] изучена зависимость адсорбционных свойств нанотрубок от степени их очистки. Аморфный углерод с образцов удаляли высокотемпературным окислением на воздухе при 570, 670 и 720 К. Кислотно-микроволновой обработкой одновременно очищали от катализатора и открывали концы нанотрубок. Результаты исследований свидетельствуют о том, что такая очистка позволяет не только эффективно удалить примеси, но и увеличить удельную поверхность нанотрубок на 30 %.

Изменения структуры и сорбционных свойств однослойных УНТ после очистки и функционализации кислородом были исследованы в работе [15]. Зависимость адсорбционного поведения УНТ от присутствия функциональных групп рассмотрена с помощью изотерм ад(де)сорбции азота при 77 К. Установлено, что после обработки кислотой в образцах нанотрубок образуются карбонильные, карбоксильные и гидроксильные функциональные группы. Удельная поверхность и объём пор уменьшались по сравнению с исходным образцом, происходило также расслоение и образование меньших пучков и формирование дефектов в структуре УНТ. Авторы пришли к выводу, что уменьшение удельной поверхности связано с существованием в образцах функциональных групп, препятствующих адсорбции газов.

В работе [5] также изучена адсорбция азота на пучках однослойных УНТ с закрытыми и открытыми концами, которые были синтезированы лазерным методом. Теплота адсорбции азота на нанотрубках с открытыми концами оказалась в два раза выше по сравнению с теплотой адсорбции на нанотрубках с закрытыми концами, величины энергии связывания азота с поверхностью составляют соответственно 161,4 и 78,5 мэВ.

Модель адсорбции азота на однослойных углеродных нанотрубках была описана авторами в работе [7] на основании реальных изотерм адсорбции, которые отметили, что результаты расчётов можно использовать для разработки методик синтеза УНТ с заданным строением и свойствами.

Адсорбционные и структурные свойства многослойных углеродных нанотрубок с одним открытым концом были изучены в работе [6]. Нанотрубки использовали без стадии очистки. Обнаружено, что УНТ представляют высокоупорядоченные структуры и не имеют функциональных групп. Адсорбционные процессы происходили в большей степени на внешней поверхности нанотрубок, чем на внутренней. Изотермы ад(де)сорбции азота на многослойных углеродных нанотрубках показали отсутствие петель гистерезиса. При дальнейшем анализе изотерм сделан вывод о прохождении капиллярной конденсации (без адсорбционного гистерезиса) внутри цилиндрических мезопор нанотрубок. Из изотерм рассчитаны общая удельная поверхность – 268 м²/г и удельная поверхность внутри мезопор – 90 м²/г.

Таким образом, адсорбционные свойства углеродных нанотрубок зависят от методов их получения, способов очистки, от степени диспергирования и содержания функциональных групп на поверхности нанотрубок [2, 3, 8, 9, 11 – 13]. Следует отметить, что адсорбционные свойства однослойных УНТ после кислотной обработки существенно отличаются от аналогичных свойств многослойных нанотрубок.

На рис. 1, *а* представлены фотографии электронных изображений на просвет нанотрубок, обработанных ультразвуком в среде азотной кислоты и впоследствии прокаленных при 770, 1070 и 1470 К (рис. 1, *б – г*). Анализ морфологии не показал существенных изменений в структуре образцов УНТ. По данным температурно-программированной десорбции СО и СО₂ количество хемосорбированного кислорода на образцах существенно уменьшается в ряду УНТ^{исх} > УНТ⁷⁷⁰ > УНТ¹⁰⁷⁰ > УНТ¹⁴⁷⁰.

Синтезированные нанотрубки подвергали обработке концентрированной азотной кислотой для их очистки и увеличения концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности образцов. Во время очистки происходит окисление углерода с образованием химических связей углерод-кислород на поверхности УНТ. Обработка ультразвуком приводит к измельчению и разрыхлению образцов. Это дало возможность увеличить удельную поверхность УНТ, активную для сорбции, и, кроме того, получить их укороченную фракцию с возросшим количеством функциональных групп на поверхности, в том числе за счёт образования новых торцевых групп.

Полученные изотермы ад(де)сорбции азота на образцах УНТ можно отнести к типу, характерному для мезопористых материалов (рис. 2). Уравнение Ленгмюра (1) для монослойной адсорбции:

$$n/n_m = Bp/(1 + Bp), \quad (1)$$

где n – количество вещества (моль), адсорбированного на 1 г адсорбента; n_m – ёмкость монослоя; n/n_m – доля занятых мест; B – константа; p – давление [13].

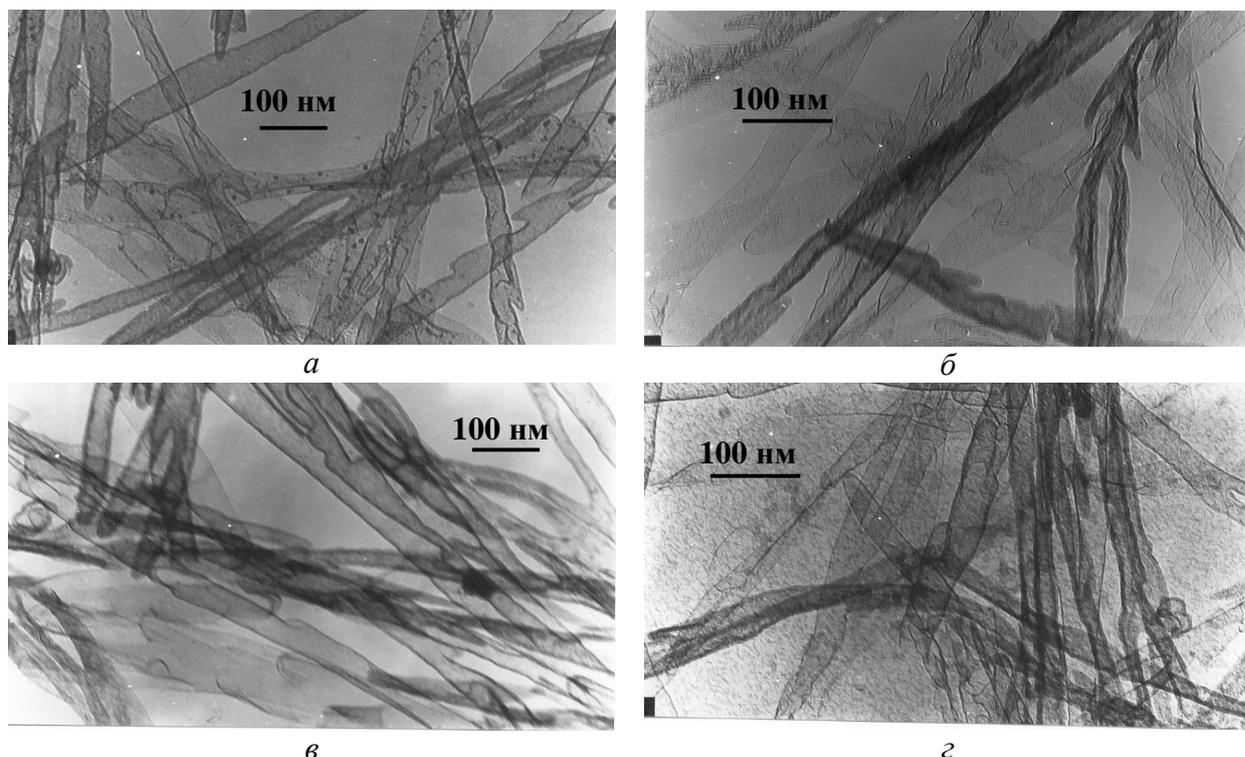


Рис. 1. Фотографии электронных изображений на просвет углеродных нанотрубок: исходных (а), прокаленных в инертной атмосфере аргона 1 ч при 770 (б), 1070 (в) и 1470 К (г).

Теория БЭТ основана на кинетической модели адсорбционного процесса. В этой модели поверхность твёрдого тела рассматривается как совокупность адсорбционных центров. Брунауэр, Эммет и Теллер ввели ряд упрощающих допущений на основе модели Ленгмюра и вывели широко используемое уравнение для полимолекулярной адсорбции:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C(p/p_0)}{(1 - p/p_0)[1 + (C - 1)p/p_0]}, \quad (2)$$

где $C \cong e^{q_1 - q_L/R}$, $q_1 - q_L$ – чистая теплота адсорбции, p_0 – давление насыщения.

Принято считать, что более достоверные значения удельной поверхности, рассчитанные по методу БЭТ, который используется для адсорбции, не ограниченной монослоем, а не по уравнению Ленгмюра. Однако спорны и принятые в модели БЭТ упрощения, что все адсорбционные центры на поверхности энергетически идентичны. В модели учитываются только силы взаимодействия между молекулами адсорбента и адсорбата, пренебрегается латеральными взаимодействиями, а молекулы во всех слоях,

следующих за первым, рассматриваются как совершенно идентичные. Результаты экспериментальных проверок модели дают отклонение от реальных значений $\pm 10\%$, поэтому на сегодняшний день она наиболее часто используется для определения удельной поверхности и пористости веществ [13].

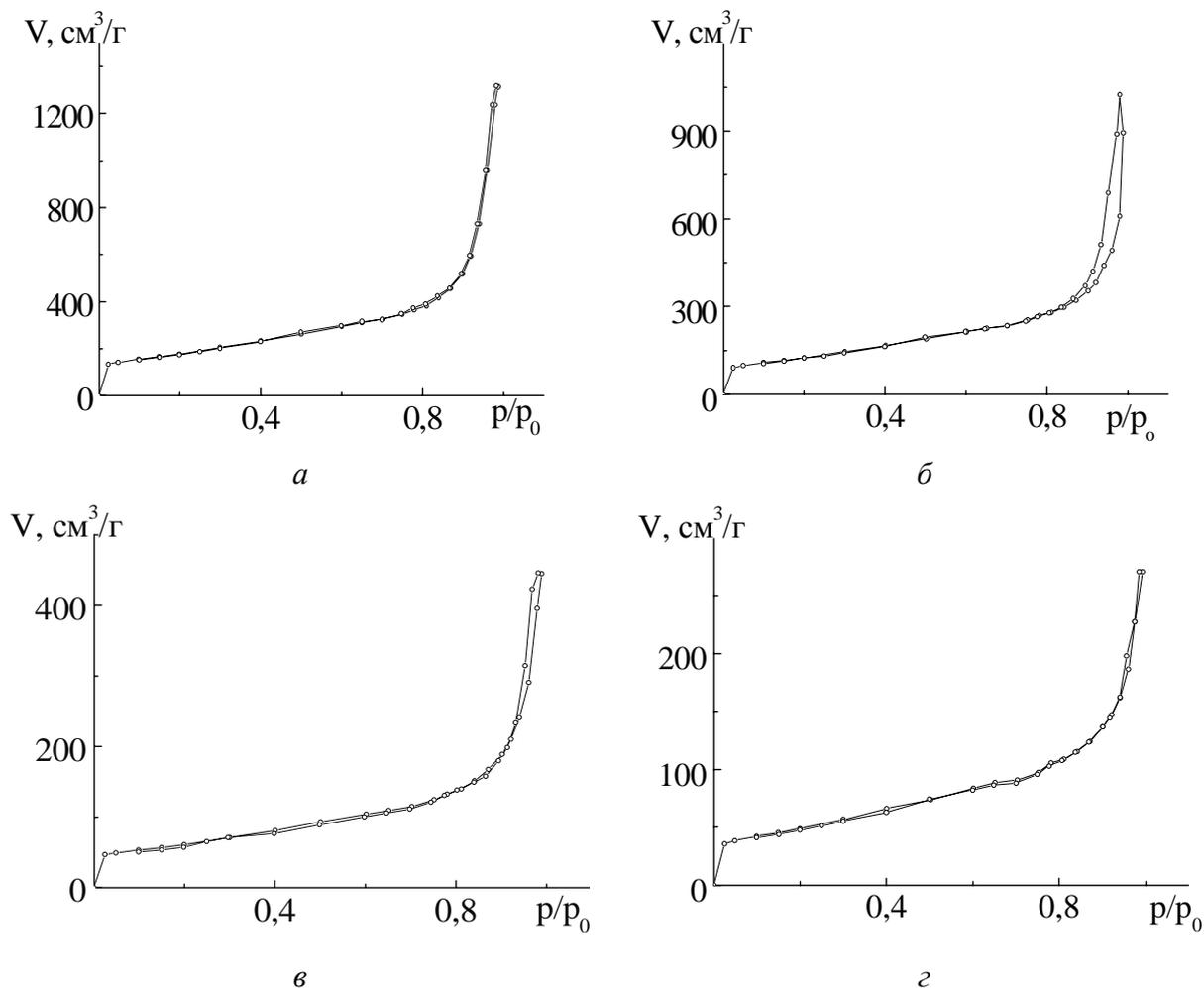


Рис. 2. Изотермы ад(де)сорбции азота при 77 К на УНТ^{исх} (а), УНТ⁷⁷⁰ (б), УНТ¹⁰⁷⁰ (в) и УНТ¹⁴⁷⁰ (г). p/p_0 – относительное давление; V – объем адсорбированного газа.

Для УНТ^{исх} рассчитаны значения удельной поверхности ($637 \text{ м}^2/\text{г}$), суммарного объема пор ($2038 \text{ мм}^3/\text{г}$) и объема микропор ($41 \text{ мм}^3/\text{г}$). Объем микропор незначительный и составляет 2 % от общего объема. Наличие микропор в структуре УНТ можно объяснить дефектами в виде sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Большинство пор исходных образцов характеризуются диаметрами от 2 до 6,5 нм, что свидетельствует о мезопористой природе образца. Для УНТ⁷⁷⁰ значения удельной поверхности, суммарного объема пор и объема микропор меньше по сравнению с УНТ^{исх} на 27, 22 и 66 %, соответственно. Уменьшение объема микропор до значений 0,8 % может свидетельствовать об уменьшении количества дефектов внешней графеновой плоскости (sp^3 -гибридизованных атомов углерода). Как и для УНТ^{исх}, наибольшее количество пор наблюдалось для образцов УНТ⁷⁷⁰ с диаметрами от 2 до 6,5 нм. Значения удельной поверхности для УНТ¹⁰⁷⁰ и УНТ¹⁴⁷⁰ меньше в 3–4 раза, а суммарный объем пор – в 3–5 раз по сравнению с УНТ^{исх}. Даже при прокаливании при температурах 1070 и 1470 К образцы нанотрубок имеют ярко выраженную мезопористую структуру с преимущественными диаметрами пор 2–6,5 нм.

Следовательно, величины удельной поверхности, суммарный объём пор и объём микропор углеродных нанотрубок уменьшаются в ряду $\text{УНТ}^{\text{исх}} > \text{УНТ}^{770} > \text{УНТ}^{1070} > \text{УНТ}^{1470}$ (таблица). Причина наблюдаемой последовательности состоит в физико-химических процессах, происходящих в образцах нанотрубок под воздействием высоких температур, в частности спекания образцов.

Таблица. Структурно-адсорбционные характеристики углеродных нанотрубок.

| | Удельная поверхность по уравнению Ленгмюра, м ² /г | Удельная поверхность по уравнению БЭТ, м ² /г | Суммарный объём пор, м ³ /г | Объём микропор, м ³ /г |
|---------------------|---|--|--|-----------------------------------|
| УНТ ^{исх} | 814 | 637 | 2038,25 | 41,06 |
| УНТ ⁷⁷⁰ | 578 | 453 | 1584,98 | 13,96 |
| УНТ ¹⁰⁷⁰ | 278 | 219 | 689,55 | 12,79 |
| УНТ ¹⁴⁷⁰ | 225 | 176 | 418,26 | 3,98 |

Выводы

Модифицирование углеродных нанотрубок ультразвуковой обработкой в среде концентрированной азотной кислоты приводит к увеличению содержания хемосорбированного кислорода на поверхности. Для получения образцов с разной концентрацией кислорода на поверхности их прокаливали в инертной атмосфере аргона при 770, 1070 и 1470 К. Обнаружено, что с повышением температуры прокаливания уменьшается содержание кислорода. Из изотерм ад(де)сорбции азота рассчитаны величины удельной поверхности образцов УНТ^{исх} (637), УНТ⁷⁷⁰ (453), УНТ¹⁰⁷⁰ (219), УНТ¹⁴⁷⁰ (176 м²/г) и суммарный объём пор УНТ^{исх} (2038), УНТ⁷⁷⁰ (1585), УНТ¹⁰⁷⁰ (690), УНТ¹⁴⁷⁰ (418 мм³/г), которые уменьшаются с повышением температуры прокаливания нанотрубок. Вероятно, происходит спекание и агрегация нанотрубок, а также частиц образцов и протекают реакции между различными боковыми и торцевыми функциональными группами поверхности УНТ.

Авторы благодарят к.х.н. Ю.Л. Зуба за содействие в измерении изотерм ад(де)сорбции азота на углеродных материалах.

Литература

1. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф. Сорбция водорода углеродными наноструктурами // Intern. Scien. J. Altern. Energy & Ecology. – 2002. – № 3. – С. 20 – 38.
2. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физ. наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191 – 1231.
3. Hydrogen adsorption/desorption behavior of multi-walled carbon nanotubes with different diameters / P.-X. Hou, S.-T. Xu, Z. Ying, Q.-H. Yang, C. Liu, H.-M.J. Cheng // Carbon – 2003. – V. 41. – P. 2471 – 2476.
4. Adsorption of nicotine and tar from the mainstream smoke of cigarettes by oxidized carbon nanotubes / Z. Chen, L. Zhang, Y. Tang, Z. Jia // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252. – P. 2933 – 2937.
5. Study of nitrogen adsorbed on single-walled carbon nanotube bundles / D.-H. Yoo, G.-H. Rue, Y.-H. Hwang, H.-K. Kim // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106, № 13. – P. 3371 – 3374.

6. Capillary condensation of N₂ on multiwall carbon nanotubes / S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki, T. Uematsu, K. Kaneko // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, № 24. – P. 4689 – 4692.
7. Ohba T., Kaneko K. Internal surface area evaluation of carbon nanotubes with GCMC simulation – assisted N₂ adsorption // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106, № 29. – P. 7171 – 7176.
8. Preparation and modification of carbon nanotubes / D. Zhang, L. Shi, J. Fang, X. Li, K. Dai // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59. – P. 4044 – 4047.
9. Li Z., Pan Z., Dai S. Nitrogen adsorption characterization of aligned multiwalled carbon nanotubes and their acid modification // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 277. – P. 35 – 42.
10. Catalytic synthesis of carbon nanotubes over ordered mesoporous matrices/ K.V. Katok, V.A. Tertykh, S.Ya. Brichka, G.P. Prikhod'ko // *J. Therm. Anal. Calor.* – 2006. – V. 86, № 1. – P. 109 – 114.
11. Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts / K.V. Katok, V.A. Tertykh, S.Ya. Brichka, G.P. Prikhod'ko // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – V. 96, № 2 – 3. – P. 396 – 401.
12. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – P. 373 – 380.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. – 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
14. Effect of purification treatment on adsorption characteristics of carbon nanotubes / M. Chen, H.-W. Yu, J.-H. Chen, H.-S. Koo // *Diam. Rel. Mater.* – 2007. – V. 16. – P. 110 – 115.
15. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation / M.T. Martínez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J.L.G. Fierro, W.K. Maser // *Carbon.* – 2003. – V. 41. – P. 2247 – 2256.