

СОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И АТОМАРНЫХ ГАЗОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Д.А. Мустахиева

Научный руководитель: ассистент отделения экспериментальной физики Л.В. Никитина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: mustakhievadi@mail.ru

SORPTION OF MOLECULAR AND ATOMIC GASES BY CARBON NANOTUBES

D.A. Mustakhieva

Scientific Supervisor: Assistant of the Department of Experimental Physics L.V. Nikitina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mustakhievadi@mail.ru

***Abstract.** The work is devoted to the studies of sorption of molecular and atomic gases by materials containing single-walled carbon nanotubes. Studies of various modification methods on sorption capacity.*

Введение. Водород, как универсальный, высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель, открывает большие перспективы для его широкого применения в современной энергетике, особенно в качестве топлива для транспортных средств. Существует много различных дешёвых и экологически чистых способов получения водорода, однако возникают серьезные проблемы, которые препятствуют применению водорода в качестве топлива. Ни один из существующих в настоящее время способов хранения водорода не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к системам хранения, например департаментом энергетики России [1]. Поэтому разработка новых, более эффективных способов хранения водорода и его транспортировкой является важной задачей, успешное решение которой во многом определит дальнейший прогресс в развитии «водородной» энергетики.

В 1991 году японская корпорация NEC с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии обнаружила некие структуры в форме трубок с диаметрами от 3 до 10 нанометров и длиной нескольких микрон или даже миллиметров. В последствии, это необычное открытие стало носить название - «углеродные нанотрубки» [2].

Краткие сведения об одностенных углеродных нанотрубках. Углеродные нанотрубки имеют неоспоримые преимущества перед другими нанотматериалами. Их физические и химические свойства показывают, что они обладают высокой адсорбционной способностью. Объясняется это тем, что нанотрубки имеют особую структуру, где все атомы сосредоточены на поверхности. Это позволяет нам судить о высокой удельной поверхности материала [3]. Одновременно с открытием сферических форм углерода в 1991г. ученые обнаружили цилиндрические протяженные структуры графитового слоя [4]. Такого рода структуры получили название углеродных нанотрубок (УНТ). Конфигурация нанотрубок – не что иное, как полые протяженные наноструктуры цилиндрической формы. Стенки их образованы гексагонами, на вершинах которых расположены атомы углерода. Их типичные размеры в диаметре колеблются от 1 до 10 нм, а по длине – от 50 до 100 нм. Геометрические параметры трубок описывают

при помощи базисных векторов исходного слоя, используя так называемые хиральные вектора $c_h = na_1 + ma_2$.

Методы исследования. Для того чтобы изучить сорбционные свойства углеродных нанотрубок использовался метод термодесорпционной масс-спектрометрии. Исследовательский автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC) является одним из видов экспериментальных установок для исследования водородной проницаемости через материал с использованием метода термодесорпционной масс-спектрометрии.

Изучение сорбционной способности при односторонней проницаемости газов определяется концентрацией поглощенного газа при различных температурах (от комнатной до 900 °С) и давлениях (максимальное давление 50 атм.).

Методы модифицирования. Эксперименты по модифицированию одностенных углеродных нанотрубок с использованием окисляющих веществ проводились только для многослойной структуры. В качестве окисляющих реагентов в следующих работах чаще всего использовали кислородсодержащие кислоты и их смеси на их основе: HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$.

Обработка кислотами обычно представляет собой многочасовой (до 24ч) процесс, осуществляемый при нагревании или кипячении реакционной массы. Формирующиеся кислородсодержащие функциональные группы в первую очередь присоединяются к местам первоначальных дефектов и к концевым участкам УНТ. Также окислительная обработка может привести к отмыванию частиц металлоксидного катализатора, открытию концов, укорочению отдельных трубок и фрагментации боковых стенок на карбоксилированные участки [5].

Существующие методы синтеза не позволяют получить материал, состоящий только из нанотрубок одного типа. Образцы, получаемые разными методами синтеза, обычно содержат связки одностенных нанотрубок, частицы катализатора и аморфный углерод. Для удаления побочных продуктов используется процедура отжига образцов с последующей обработкой в концентрированных кислотах. Однако, результатом очистки материала может являться образование вакансионных и топологических дефектов в стенках трубок.

Отжиг нанотрубок может проводиться не только в кислородной среде, но и на воздухе, в инертной среде или в вакууме. Данный способ обработки также уменьшает количество дефектов на поверхности углеродных нанотрубок и способствует образованию закрытых углеродных нанотрубок. В работе [6] отмечается, что отжиг углеродных нанотрубок с последующей обработкой соляной кислотой, а также функционализация нанотрубок с прививкой на поверхности полярных карбоксильных групп приводит к изменению структуры и топологии поверхности наноуглеродного материала. В случае функционализированных нанотрубок повышается активность поверхности, что приводит к усилению склонности к «слипанию».

Результаты сорбции углеродными нанотрубками. Для проведения экспериментов было подготовлено 9 образцов. Одностенные углеродные нанотрубки в чистом виде представляют собой порошкообразный волокнистый материал, который перед началом эксперимента был спрессован в специально подготовленной форме с помощью обычного гидравлического пресса под давлением около 1,2 МПа. В результате были получены образцы в форме таблеток размером 3 мм в высоту и 6,5 мм в диаметре. Эксперименты по изучению процессов сорбции газов выполняются в следующей

последовательности: образец взвешивается, масса и плотность заносятся в программу комплекса. Затем образец помещается в камеру, которая подсоединяется к вакуумной системе и вакуумируется до 0,12 атм. Далее осуществляется линейный нагрев с непрерывной откачкой. Затем следовало постепенное охлаждение образца с последующим насыщением. С заданной периодичностью значения давления и концентрации записывались в файл. Данный режим обычно используется для подготовки образцов с заранее заданными свойствами и изучения влияния описанных выше процессов на структуру образцов [7].

Данные, полученные с комплекса, представлены на рис 1. Из графика видно, что в процессе насыщения при повышении давления массовый процент содержания в случае а – водородом, б – гелием, в – аргоном, увеличивается.

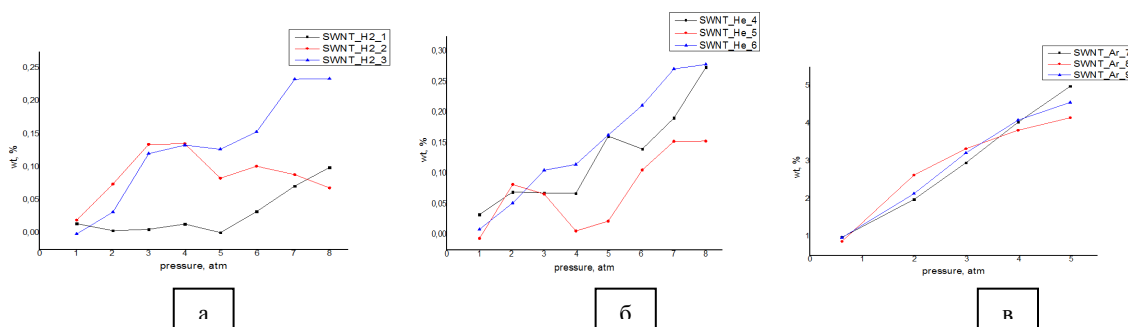


Рис.1. – Зависимость давления в камере от массового процента, а – насыщение водородом, б – насыщение гелием, в – насыщение аргоном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. Издание. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
2. А.В.Елецкий, Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства// Успехи Физических Наук/– 2002.–Т. 172.–№4.–С. 401;
3. Harris P. J. F. Carbon nanotubes and related structures // New materials for the Twenty-first Century, Cambridge University Press, Cambridge /–1999.–P. 277;
4. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова.М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 456 с. ISBN 978-5-9221-1120-1;
5. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes / J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu et al. // Science. – 1998. – V. 282. – P. 95-98.
6. Е.С. Климов, А.В. Исаев, К.Н. Нищев и др. Изменение структуры многостенных углеродных нанотрубок при физико – химической обработке// Известия Самарского научн. Центра РАН. Т. 16. N4(3). 2014.
7. Кудияров В.Н., Лидер А.М. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет.2013. – 6 с.