



УДК 621.762,541.113

© 2009

О. І. Гетьман, Е. В. Прилуцький, І. В. Уварова

## Одержання та дослідження параметрів структури багатостінних вуглецевих нанотрубок

(Представлено академіком НАН України В. В. Скорородом)

Запропоновано використання комп'ютерної програми ("SIAMS") для розрахунку таких параметрів, як об'ємна доля, розмір, форма та орієнтація фазових складових вуглецевих нанотрубок, до яких входить металевий катализатор, на якому зароджується нанотрубка, сама вуглецева нанотрубка та вихідний оксид на основі металів групи заліза. Вперше за цими розрахунками було встановлено долю катализаторів на базі заліза і нікелю всередині нанотрубок та на їх стінках, які наближуються до даних хімічного аналізу. Визначено розмір частинок катализаторів, що знаходиться в межах 0,5–10 нм, сумарну питому поверхню нанотрубки і питому поверхню частинок самого катализатора. При цьому було показано, що сумарна питома поверхня нанотрубки (40–50 м<sup>2</sup>/г на залізному катализаторі) була меншою за питому поверхню частинок самого катализатора (80–110 м<sup>2</sup>/г), що практично наближалась до питомої поверхні порошків, визначеної методом теплової десорбції азоту (80 м<sup>2</sup>/г), тобто дані розрахунків близькі до експериментальних і свідчать про те, що відповідальними за велику поверхню вуглецевих нанотрубок є нанорозмірні частинки катализатора, які утворюються разом з ростом нанотрубок при відновленні металів з оксидів.

Багатостінні вуглецеві нанотрубки, отримані в присутності катализаторів на основі магнітних оксидів заліза і самого металу, викликають великий інтерес для застосування в різних галузях науки й техніки завдяки ряду унікальних властивостей (розвинутої поверхні, високому модулю пружності, сорбційним, магнітним властивостям тощо). В нанотрубки можна впроваджувати як окремі атоми і молекули, так і необхідні речовини. Зважаючи на той факт, що відкриті нанотрубки характеризуються досить значними капілярними властивостями (капілярний тиск досягає за порядком величини  $\sim 0,1\sigma$  ГПа), вони можуть втягувати необхідну речовину і їх можна використовувати як мікроскопічні контейнери для транспорту хімічно або біологічно активних речовин, таких як протеїни, токсичні гази, складові палива і навіть плавлені метали [1].

Експерименти з нанотрубками проводяться в багатьох лабораторіях світу. Протягом останніх 10–20 років на базі цих технологій знайдено багато областей використання, однієї

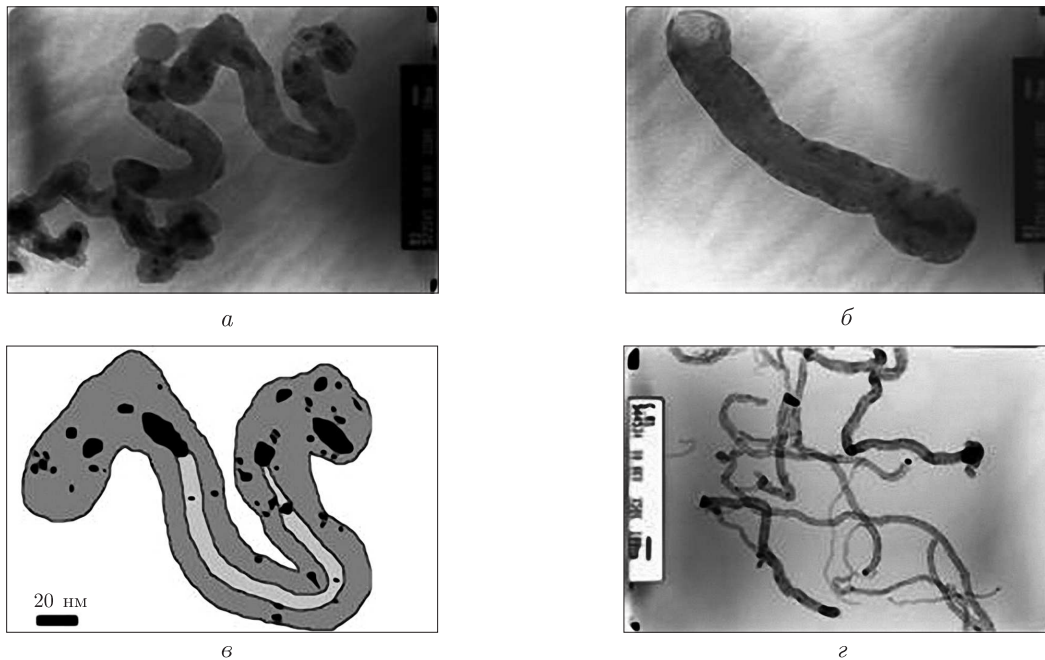


Рис. 1

з яких є медицина. Нанотрубки магнітокерованим способом можуть доставляти лікарські препарати у патологічне місце організму людини, наприклад у пухлини, або як сорбенти токсинів тощо. У зв'язку з цим інтерес становлять дослідження структури і форми нанотрубок, розміщення в них частинок каталізаторів, співвідношення активних поверхонь та об'ємних долей частинок каталізатора і вуглецевої складової.

Досліди проводили методами електронної мікроскопії на просвічуючому (ТЕМ) та атомному силовому (AFM) мікроскопах (рис. 1). Нанотрубки підрозділяються на декілька типів: короткі прямі, У- та Т-подібні і довгі, що утворюють клубки, або одинарні чи подвійні спіралі. Характерний діапазон діаметрів усіх частинок 10–100 нм, а їх довжина знаходиться в межах від 0,5 до десятків мкм.

У даній роботі вуглецеві багатостінні нанотрубки одержано низькотемпературним синтезом з використанням оксидів металу групи заліза, в яких завдяки взаємодії з молекулами СО при температурах 673–973 К утворюються каталітично активні зони металів, з яких й починається ріст вуглецевих нанотрубок. При цьому росте трубка з металічної голівки, що утворилася при відновленні з оксиду. Важливою закономірністю, яку відзначають усі дослідники, є однаковий розмір діаметрів металічної голівки та вуглецевої трубки. З часом нанотрубки збільшуються в об'ємі і починають руйнувати початкову частинку оксиду металу, відкриваючи все нові поверхні для утворення каталітично активних зон. При цьому окремі наночастинки каталізатора блокуються вуглецем, утворюючи оніоноподібні структури, і завершується процес диспергування частини вихідного оксиду з утворенням багатостінних вуглецевих нанотрубок та оніоноподібних структур у вигляді інкапсульованих вуглецем нанокластерів металу — каталізатора, а також залишками вихідної фази оксиду і сконденсованими на стінках реактора нонакластерами магнетиту [2].

Структуру нанотрубок досліджено методами електронної мікроскопії на просвічуючому (ТЕМ) та атомному силовому (AFM) мікроскопах (див. рис. 1).

Кількісний аналіз структури нанотрубок проведено за допомогою системи обробки і аналізу зображень SIAMS600 [3] на комп'ютерному зображенні плоскої проекції трубки (рис. 1, в). Згідно з цією методикою, всі параметри структури пов'язані з плоскою проекцією зображень нанотрубок. Головними параметрами структури нанотрубок є питома поверхні вуглецевої складової трубки, наночастинок каталізатора (заліза або нікелю), а також їх сумарна питома поверхня; частки наночастинок каталізатора як у трубці, так і на її стінках; розподіл за розмірами наночастинок каталізатора та їх середній розмір; адитивна густина нанотрубок. Вказані параметри наведені на прикладі C-Fe такими співвідношеннями.

Сумарну питому поверхню трубки з частинками каталізатора  $S^*$  обчислювали для двох випадків. У першому випадку брали лише зовнішню поверхню трубки, а в другому — враховували також і внутрішню, тобто поверхню каналів. Розрахунки питомої поверхні проводили відносно об'єму і маси трубки, відповідні розмірності становили,  $\text{м}^{-1}$  і  $\text{м}^2/\text{г}$ :

$$S_{\text{об}}^* = \frac{v_{\text{Fe}} S_{\text{Fe}}^* + v_{\text{C}} S_{\text{C}}^*}{100}, \quad (1)$$

$$S_{\text{мас}}^* = \frac{a_{\text{Fe}} S_{\text{Fe}}^* + a_{\text{C}} S_{\text{C}}^*}{100}, \quad (2)$$

$S_{\text{Fe}}^*$ ,  $S_{\text{C}}^*$  — питома поверхня частинок каталізатора і вуглецевої складової трубки для розрахунку за об'ємом (1) і за масою трубки (2) відповідно;  $v_{\text{Fe}}$ ,  $a_{\text{Fe}}$  — доля каталізатора в трубці в % (об.) і % (мас.) відповідно;  $v_{\text{C}}$ ,  $a_{\text{C}}$  — доля вуглецю в трубці в % (об.) і % (мас.) відповідно;  $v_{\text{Fe}} = S_{\text{Fe}} \cdot 100/S_1$ , де  $S_{\text{Fe}}$  — сумарна площа частинок каталізатора;  $S_1$  — сумарна площа вуглецевої трубки  $S_1 = S_2 + S_3$  ( $S_2$  — площа стінок вуглецевої трубки,  $S_3$  — площа каналу в трубці).

Долю частинок каталізатора лише в стінках трубки можна обчислити за співвідношенням  $v_{\text{Fe1}} = (S_{\text{Fe}} - S_{\text{Fe1}}) \cdot 100/S_2$ , де  $S_{\text{Fe1}}$  — площа частинок каталізатора в каналі.

Частку вуглецю в трубці визначали за такими співвідношеннями:

$$v_{\text{C}} = 100 - v_{\text{Fe}} \quad \text{або} \quad a_{\text{C}} = 100 - a_{\text{Fe}}.$$

Питома поверхня вуглецевої складової нанотрубки без урахування каналу в трубці  $S_{\text{C}}^*$ :

$$S_{\text{C}}^* = \frac{P_1}{S_1}, \quad \text{м}^{-1}, \quad (3)$$

$$S_{\text{C}}^* = \frac{P_1}{\gamma_{\text{C}} S_1}, \quad \text{м}^2/\text{г}, \quad (4)$$

де  $P_1$  — зовнішній периметр трубки;  $\gamma_{\text{C}}$  — густина вуглецю.

Питома поверхня вуглецевої складової нанотрубки з урахуванням каналу в трубці:

$$S_{\text{C}}^* = \frac{P_3}{S_2}, \quad \text{м}^{-1}, \quad (5)$$

$$S_{\text{C}}^* = \frac{P_3}{\gamma_{\text{C}} S_2}, \quad \text{м}^2/\text{г}, \quad (6)$$

де  $P_3$  — сумарний периметр трубки  $P_3 = P_1 + P_2$ , а  $P_2$  — периметр каналу.

Питома поверхня частинок каталізатора  $S_{\text{Fe}}^*$ :

$$S_{\text{Fe}}^* = \frac{S_v}{V_v}, \quad \text{м}^{-1}, \quad (7)$$

$$S_{\text{Fe}}^* = \frac{S_v}{\gamma_{\text{Fe}} V_v}, \text{ м}^2/\Gamma, \quad (8)$$

де  $S_v$  — питома поверхня частинок каталізатора в полі зору,  $\text{нм}^{-1}$ ;  $V_v$  — доля частинок в полі зору;  $\gamma_{\text{Fe}}$  — густина заліза.

Адитивну густину нанотрубки  $\gamma_{\text{ад}}$  знаходили за формулою:

$$\gamma_{\text{ад}} = \frac{100}{\left(\frac{a_{\text{Fe}}}{\gamma_{\text{Fe}}} + \frac{a_{\text{C}}}{\gamma_{\text{C}}}\right)}, \quad (9)$$

де значення масових часток заліза обчислювали за формулою:

$$a_{\text{Fe}} = \frac{100}{1 + \frac{\gamma_{\text{C}} \nu_{\text{C}}}{\gamma_{\text{Fe}} \nu_{\text{Fe}}}}. \quad (10)$$

Концентрація наночастинок каталізатора в трубці  $n_1$  і в стінках трубки  $n_2$  становила:

$$n_1 = \frac{N}{S_1}, \quad n_2 = \frac{N - N_1}{S_2},$$

де  $N$  — загальна кількість частинок в трубці;  $N_1$  — кількість частинок в каналі трубки.

Пористість трубки  $\Theta$  складає:

$$\Theta = \frac{S_3}{S_1} \cdot 100, \%$$

За розмір частинок приймали середній діаметр Фере, який розраховують як середнє значення проєкцій частинки на 64 напрямки. Морфологію нанотрубок характеризували чотирма факторами форми: стандартним, видовження, порізаності, компактності. Розподіл того чи іншого розмірного параметра по частинках відображали в гістограмі — для кожного діапазону значень параметра гістограма містить число відповідних частинок.

Стандартний фактор форми визначали як відношення периметра, еквівалентного площі кола, до периметра частинки:

$$Fc = \frac{2\sqrt{\pi S}}{P},$$

де  $S$  — площа;  $P$  — периметр частинки.

Фактор компактності визначали як відношення площі частинки  $S$  до площі кола з діаметром, що дорівнює середньому діаметру Фере

$$Fk = \frac{4S}{\pi D_{\text{cp}}^2},$$

де  $D_{\text{cp}}$  — середній діаметр Фере частинки.

Фактор видовження визначали як відношення ортогонального максимальному діаметру Фере частинки до максимального діаметра Фере

$$Fl = \frac{D_{\text{orto}}}{D_{\text{max}}},$$

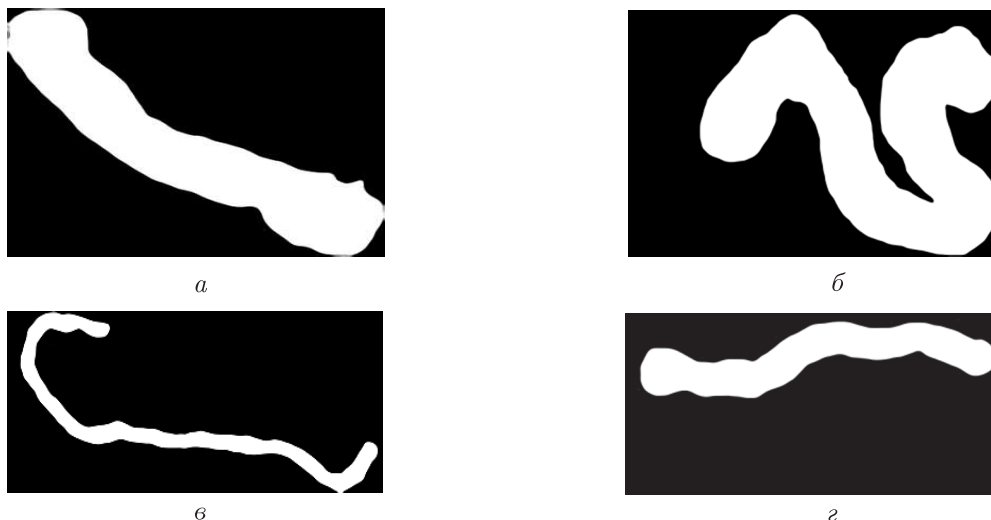


Рис. 2

де  $D_{\text{orto}}$  — діаметр Фере, ортогональний максимальному;  $D_{\text{max}}$  — максимальний діаметр Фере.

Фактор порізаності визначали як відношення периметра кола з діаметром, що дорівнює середньому діаметру Фере  $D_{\text{ср}}$ , до периметра частинки  $P$ :

$$F_g = \frac{\pi D_{\text{ср}}}{P}.$$

Усі фактори форми співвідносяться з формою круга, для якого вони дорівнюють 1.

Відмінності за формою досліджених нанотрубок можна побачити на рис. 2 і в табл. 1.

Нижче наведено дані з розрахунків параметрів структури вуглецевих нанотрубок (табл. 2).

Рис. 3 ілюструє розподіл за розмірами частинок каталізатора у вуглецевих нанотрубках.

Найбільш цікавими в цих розрахунках слід вважати дані щодо площі, довжини та розміру каналів, а також розміру наночастинок каталізатора (див. табл. 2).

Вперше, згідно з цими розрахунками, було встановлено долю каталізаторів на базі заліза і нікелю в самих нанотрубках та на стінках. Ці значення мало відрізняються і знаходяться в межах 7–11 % (об.) або 23–33% (мас.) для заліза і 4–8% (об.) або 18–27% (мас.) для нікелю. Хімічний аналіз показав 12% (мас.) нікелю в вуглецевих нанотрубках, що наближується до даних розрахунків. Розмір частинок каталізаторів знаходиться від 0,5 до 10 нм, основна ж доля частинок лежить в межах 2–6 нм.

Сумарна питома поверхня нанотрубки становить 40–50 і 45–80 м<sup>2</sup>/г з каталізатором на основі заліза і на основі нікелю, відповідно. Питома поверхня частинок каталізаторів на

Таблиця 1. Параметри факторів форми досліджених нанотрубок, наведених на рис. 2

Фактори форми	С–Fe		С–Ni	
	Зображення а	Зображення б	Зображення в	Зображення г
Круглий фактор форми	0,547	0,461	0,263	0,459
Фактор компактності	0,399	0,611	0,127	0,263
Фактор подовження	0,301	0,725	0,299	0,199
Фактор порізаності	0,867	0,590	0,739	0,896

основі заліза знаходиться в межах 80–110 м<sup>2</sup>/г, а на основі нікелю — 140–213 м<sup>2</sup>/г. Сумарна питома поверхня вуглецевих нанотрубок на основі заліза, визначена методом теплової десорбції азоту, становила 80 м<sup>2</sup>/г, тобто дані розрахунків близькі до експериментальних.

Як свідчить порівняння даних розрахунку сумарної питомої поверхні електронних фотографій з даними виміру питомої поверхні нанотрубок, відповідальними за велику поверхню вуглецевих нанотрубок є нанорозмірні частинки каталізатора, що утворюються разом з ростом нанотрубок при відновленні оксидів заліза або нікелю.

Незважаючи на те що значення параметрів структури не є абсолютними і відносяться до можливостей просвічуючої мікроскопії і аналізу плоских зображень за допомогою комп'ютерної системи SIAMS, параметри, наведені в табл. 1, 2, можуть бути використані для си-

Таблиця 2. Параметри структури вуглецевих нанотрубок, зображених на рис. 1, 2

Параметри	C–Fe		C–Ni	
	Зображення а	Зображення б	Зображення в	Зображення г
Адитивна густина, г/см <sup>3</sup>	2,62	2,45	2,50	2,37
Сумарна питома поверхня трубки S* за (1), м <sup>-1</sup>	1,8 · 10 <sup>8</sup>	1,7 · 10 <sup>8</sup>	2,8 · 10 <sup>8</sup>	1,5 · 10 <sup>8</sup>
Сумарна питома поверхня трубки S* за (2), м <sup>2</sup> /г	47,1	41,4	77,1	44,6
Питома поверхня вуглецевої трубки S <sub>C</sub> * за (3), м <sup>-1</sup>	4,7 · 10 <sup>7</sup>	7,1 · 10 <sup>7</sup>	7,4 · 10 <sup>7</sup>	4,6 · 10 <sup>7</sup>
Питома поверхня вуглецевої трубки S <sub>C</sub> * за (4), м <sup>2</sup> /г	17,8	29,2	29,7	19,4
Питома поверхня вуглецевої трубки S <sub>C</sub> * за (5), м <sup>-1</sup>	1,3 · 10 <sup>8</sup>	1,2 · 10 <sup>8</sup>	1,9 · 10 <sup>8</sup>	9,4 · 10 <sup>7</sup>
Питома поверхня вуглецевої трубки S <sub>C</sub> * за (6), м <sup>2</sup> /г	50,4	50,6	75,3	39,6
Питома поверхня частинок каталізатора S <sub>Fe</sub> * або S <sub>Ni</sub> * за (7), м <sup>-1</sup>	8,6 · 10 <sup>8</sup>	6,2 · 10 <sup>8</sup>	1,4 · 10 <sup>9</sup>	1,3 · 10 <sup>9</sup>
Питома поверхня частинок каталізатора S <sub>Fe</sub> * чи S <sub>Ni</sub> * за (8), м <sup>2</sup> /г	110	79,5	213	143,8
Середній діаметр Фере частинок каталізатора, нм	3,6	5,4	2,1	3,1
Об'ємна доля частинок каталізатора в трубі, % (об.)	7,2	9,7	5,6	4,6
Об'ємна доля частинок каталізатора в стінках трубки, % (об.)	11,1	7,5	7,4	5,4
Масова доля частинок каталізатору в трубі, % (мас.)	23,3	29,5	21,0	17,8
Масова доля частинок каталізатора в стінках трубки, % (мас.)	32,8	24,1	26,3	20,4
Концентрація частинок каталізатора в трубі, мкм <sup>-2</sup>	6184	3962	21097	7679
Концентрація частинок каталізатору в стінках трубки, мкм <sup>-2</sup>	9500	4270	327731	8991
Пористість трубки, % (об.)	34,8	13,3	24,0	14,6
Довжина трубки, нм	358	350	1160	548
Зовнішній діаметр трубки, нм	55	30–40	33–37	59
Внутрішній діаметр трубки, нм	20	3–10	5–10	5–15
Товщина трубки, нм	12–39	11–16	6–20	25

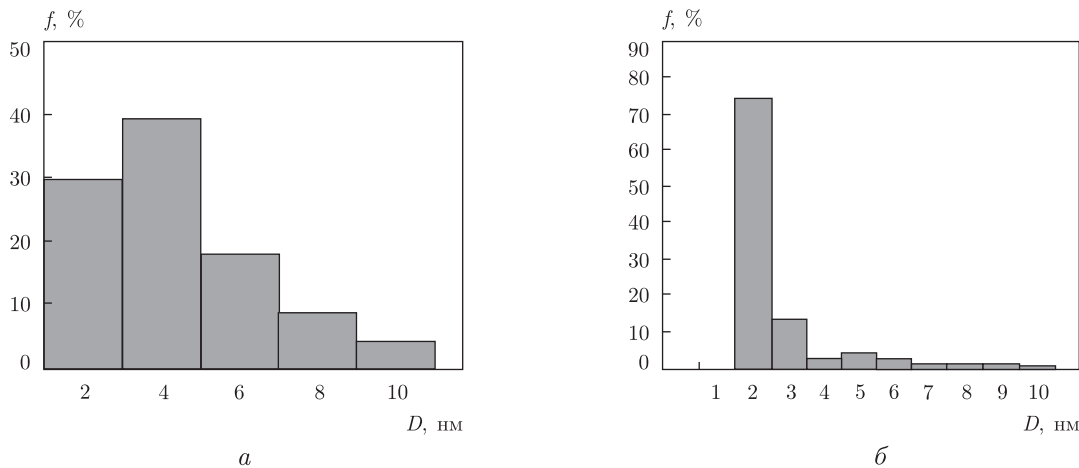


Рис. 3

стематизації і подальшої сертифікації вуглецевих нанотрубок по мірі дослідження їх функціональних властивостей.

*Роботу виконано в рамках проекту УНТЦ 3864.*

1. Sharon M. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. – California: Amer. Scient. Publ., 2004. – 1. – P. 517.
2. Нестеренко А. М., Колесник Н. Ф., Ахматов Ю. С., Прилуцкий Э. В. Особенности фазового состава и структуры продуктов взаимодействия NiO і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с окисью углерода // Изв. АН СССР. – 1982. – № 3. – С. 12–17.
3. SIAMS600 // SIAMS Ltd, г. Екатеринбург (<http://siams.com>).

*Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 08.07.2008*

**O. I. Getman, E. V. Prylutskyi, I. V. Uvarova**

### **The calculation and study of parameters of a structure of multiwalled carbon nanotubes**

*The application of a computer program “SIAMS” to the calculation of such parameters as the volume fraction, size, shape, and orientation of the phase components of carbon nanotubes including a metallic catalyst (on which a nanotube arises), a nanotube itself, and an initial oxide based on the iron group metals has been proposed. For the first time, the fractions of the iron- and nickel-based catalysts inside nanotubes and on their walls have been determined and shown to be close to the data of the chemical analysis. The size of catalyst particles, the total specific surface of nanotubes, and the specific surface of the catalyst were found. The first parameter was in the range 0.5–10 nm. The total specific surface (40–50 m<sup>2</sup>/g on an iron catalyst) was shown to be smaller than that of the catalyst itself (80–110 m<sup>2</sup>/g), which was practically close to the data obtained by the thermal nitrogen desorption method (80 m<sup>2</sup>/g). The calculated data are consistent with the experimental ones and evidence that nanosized catalyst particles formed simultaneously with the nanotube growth under the reduction of metals from oxides are responsible for the great specific surface of nanotubes.*