

06;12

Эффективная плотность и транспортные свойства компактированных углеродных нанотрубок и нановолокон

© И.В. Золотухин, И.М. Голев, А.Е. Маркова, С.Н. Блинов,
Д.А. Гришин, Э.Г. Раков

Воронежский государственный технический университет
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Воронеж
E-mail: paul@zolot.vrn.ru

Поступило в Редакцию 20 сентября 2004 г.

Представлены результаты исследований эффективной плотности, электропроводности и термо-эд.с. компактированных углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ). Эффективная плотность УНТ и УНВ равна 1.6 и 2.8 g/cm³ соответственно. Значения термо-эд.с. скомпактированных УНТ (33 μV/K) и УНВ (7–8 μV/K) указывают на возможность использования их для датчиков газообразных веществ и биологических объектов. УНВ и УНТ предлагается использовать в качестве наполнителей в клеи для увеличения прочности и электропроводности, необходимых при склеивании металлических материалов.

Углеродные нанотрубки и нановолокна — материалы, обладающие рядом интересных свойств и представляющие практический интерес для применения во многих отраслях [1–3]. К настоящему времени разработаны методы получения УНТ и УНВ в массовом количестве (см., например, [4,5]). Появилась возможность изучения их макроскопических количеств. Предпринимаются попытки создания упорядоченных слоистых структур с использованием поверхностного натяжения жидкости [6], которая образует коллоидный раствор с УНТ. В этой связи стал актуальным вопрос о плотности УНТ и УНВ, поскольку плотность последних должна быть несколько больше, чем плотность жидкости.

Для измерений использованы УНВ, получение которых описано [5], а также УНТ, синтезированные методом [7]. УНТ имеют от одного до четырех слоев и организованы в сростки диаметром 8–30 nm и длиной в несколько микрон. УНВ представляли собой одномерные образования

толщиной от 20 до 40 nm и длиной около $1 \mu\text{m}$. Слои атомов углерода в УНВ расположены под углом к оси волокна. Оба продукта содержали небольшое количество окклюдированных металлов: УНТ — включения Co ($\sim 3\text{--}4 \text{ wt.}\%$), УНВ — Ni (до $2 \text{ wt.}\%$).

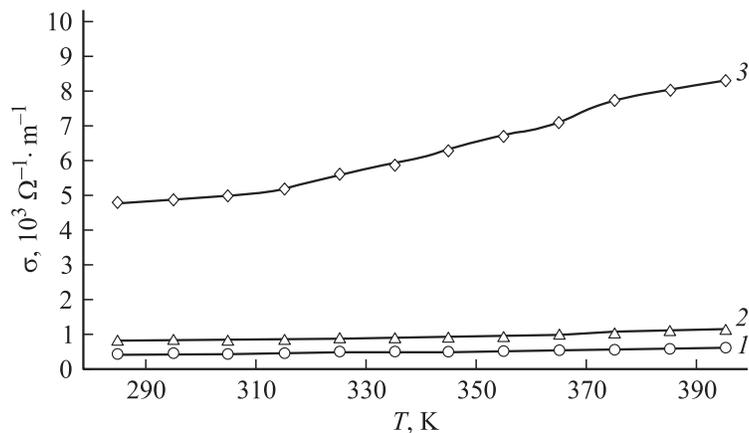
Для определения эффективной плотности УНТ и УНВ был использован пикнометрический метод. Вспомогательной жидкостью служил толуол с плотностью 0.867 g/cm^3 , который хорошо смачивает графитоподобные и фуллереновые материалы. Определение эффективной плотности осуществлялось при комнатной температуре путем засыпки взвешенного порошка УНТ и УНВ весом P в жидкий толуол, в результате которой объем увеличивался на некоторую величину V . Относительная погрешность измерений составляла 13%. Эффективная плотность $d = P/V$ нановолокон и нанотрубок оказалась равной соответственно 2.8 и 1.6 g/cm^3 .

Из порошков УНТ и УНВ с помощью пресс-формы изготавливались образцы в виде тонких пластин размером $9.2 \times 3.0 \text{ mm}$ и толщиной $0.2\text{--}0.6 \text{ mm}$. В пресс-форме устанавливались четыре серебряных электрода, что позволяло проводить измерения удельной электрической проводимости. Давление при компактировании составляло $0.3\text{--}0.4 \text{ MPa}$. Плотность полученных образцов была 0.58 и 0.52 g/cm^3 для УНТ и УНВ соответственно.

Обнаружено, что полученные из УНВ образцы обладают упругими свойствами. При повышении давления до 7 MPa проводимость увеличивалась на $15\text{--}20\%$, причем после снятия нагрузки начальная проводимость восстанавливалась. Свободные от пресс-формы образцы УНВ были рыхлыми и разрушались при небольшом изгибе. Спрессованные образцы УНТ разрушались при угле изгиба, равном $30\text{--}40^\circ$.

Величина удельной электрической проводимости σ спрессованных образцов УНТ и УНВ при 300 K оказалась равной $0.9 \cdot 10^3$ и $0.45 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ соответственно. На рисунке приведены зависимости σ от T в области температур $290\text{--}400 \text{ K}$ для УНВ (кривая 1) и УНТ (кривая 2). Слабое возрастание σ в указанном интервале температур свидетельствует о металлическом характере проводимости в компактированных УНТ и УНВ.

Измерения коэффициента Зеебека проведены методом горячего зонда. Термо-э.д.с. отрицательно и равно $-33 \mu\text{V/K}$ для УНТ и $-7 \mu\text{V/K}$ для УНВ. Значения термо-э.д.с. для УНТ близки к значениям, полученным для нанотрубного депозита ($S = 25 \mu\text{V/K}$) [8]. Значения термо-



Зависимость удельной проводимости от температуры для: 1 — углеродных нановолокон; 2 — углеродных нанотрубок; 3 — нанотрубного депозита [8].

э.д.с. для УНВ сравнимы со значениями термо-э.д.с. мелкозернистого поликристаллического графита [9].

Из приведенных выше данных следует, что плотность УНВ превышает плотность графита ($d = 2.2 \text{ g/cm}^3$). Этот экспериментальный факт не должен вызывать сомнений хотя бы потому, что структура нановолокон не является графитной. Полученные нами электронограммы свидетельствуют об отсутствии индексов плоскостей графита. С другой стороны, компактированные из нановолокон образцы обладают достаточно высокими значениями упругости. При сжатии УНВ ведут себя как упругие пружины. Эти факты заставляют считать, что структура УНВ плотнее упакована по сравнению с графитом и, следовательно, должна иметь более высокую плотность.

Исходя из данных плотности и размеров УНТ и УНВ, можно считать, что при среднем значении диаметра наносвязок 20 нм и нановолокон 30 нм и длин 3 и 1 μm соответственно, удельная поверхность нанотрубок составляет 370 m^2/g , а нановолокон 100 m^2/g .

Упругие свойства и относительно высокая электропроводность позволяют рекомендовать УНВ и как упрочняющий, и как проводящий компонент в клеи для склеивания металлических материалов.

Как известно, в скомпактированных однослойных УНТ значения σ и термо-эд.с. очень сильно изменяются при адсорбции молекул H_2 , O_2 , N_2 и других молекулярных газов [10]. Полученные нами значения термо-эд.с. ($33 \mu V/K$) скомпактированных УНТ позволяют рекомендовать их для использования в качестве материала для датчиков молекулярных газообразных веществ и биологических объектов.

Список литературы

- [1] *Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A.* // Science. 2001. V. 297. P. 787–792.
- [2] *Avouris Ph.* // Chem. Phys. 2002. V. 281. N 2–3. P. 429–445.
- [3] *Odon T.M., Huang J.-L., Lieber C.M.* // Ann. N.Y. Sci. 2002. V. 960. N 1. P. 203–215.
- [4] *Раков Э.Г.* // Химическая технология. 2003. В. 10. С. 2–7.
- [5] *Раков Э.Г., Блинов С.Н., Иванов И.Г., Ракова Е.В., Дигуров Н.Г.* // Ж. прикл. химии. 2004. Т. 77. В. 2. С. 193–196.
- [6] *Shimoda H., Sue J. Oh, Jeng H.J.* // Adv. Mater. 2002. V. 14. N 12. P. 899–901.
- [7] *Tang S., Zhong Z., Xijing Z.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. P. 19.
- [8] *Золотухин И.В., Голев И.М., Попов А.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 16. С. 32–36.
- [9] *Майцуй Л.Ю., Овсиенко И.В., Вовченко Л.Л.* // ФНТ. 2001. Т. 27. № 1. С. 68–72.
- [10] *Sumanasekera J.* et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 65. P. 035408/1–035408/4/.