

ADSORPTION PROPERTIES OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES PREPARED BY ELECTRIC-ARC DISCHARGE

Davydov V.Ya. *, Kalashnikova E.V. , Karnatsevich V.L., Kirillov A.I ⁽¹⁾

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University, 119992 Moscow, Russia

⁽¹⁾ G.A.Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of RAS, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

INTRODUCTION

On a last years there is a grate interest in carbon nanotubes having unique physical-chemical properties. The structure of carbon nanotubes supposes the uniform energy of surface of nanoparticles. So the study of adsorption properties of carbon nanotubes is important both fundamental and practical point of view.

Although there are a lot of publications on hydrogen adsorption on carbon nanotubes (1, 2) which is connected with trying of using of these carbon nanostructures as hydrogen storage systems. There is a little works on adsorption of organic compounds by carbon nanotubes. That is probable owing to small specific surface area of sample and demand for the adsorption investigation the relatively large quantity of sample but at present the carbon nanotubes are prepared in relatively small quantity.

So gas chromatography was used as one of more sensitive methods of study of adsorption properties of small quantity solids sample.

RESULTS AND DISCUSSION

The method of preparation of multi-wall carbon nanotubes by electric-arc discharge in He (450 Torr) , voltage 24 –26 V and electric current 87 – 93 A was worked out and optimized for preparation relatively large quantity of sample containing uniform carbon nanotubes

Electron microscopy shows that eyes visible needles consist of straight cross linked carbon nanotubes.

Ideal multi-wall carbon nanotubes have to have uniform surface which can be used in gas adsorption chromatography for separation of isomers and gas chromatography itself can be used as method of

investigation of surface uniformity and evaluation of purity of nanotubes samples.

For the investigation of adsorption properties by gas chromatography the sample of multi-wall carbon nanotubes with specific surface area about 12 m²/g determined by BET method from isotherm of nitrogen adsorption at 77 K was prepared.

The adsorption equilibrium constants and heats of adsorption of 20 different classes organic compounds on deposit containing multi-wall carbon nanotubes were determined by gas chromatography.

These values were compared with values for the adsorption on graphitized carbon black and crystals C₆₀ (3).

The retention volumes of different organic compounds were determined at temperature range 373 – 483 K by using of 420×3 mm glass column, packed by multi-wall carbon nanotubes (1.57 g).

The contributions of different fragments of adsorbed molecules to the adsorption equilibrium constant and heats of adsorption were calculated also.

These data can be used for the evaluation of the thermodynamic characteristics of adsorption for a great number of compounds and for the understanding of the mechanism of adsorption on carbon modifications.

The comparison of thermodynamic characteristics of different compounds adsorption on multi-wall carbon nanotubes and graphitized carbon black being ideal adsorbent for the separation of isomer molecules shows that adsorption properties of these adsorbents are similar. Some distinction of retention volumes of polar compounds on these adsorbents probably is connected with existence of amorphous carbon in deposit.

* Fax:095-932-88-46 E-mail: VYaDavydov@phys.chem.msu.ru

The using of graphitized carbon black for separation of isomers in gas chromatography is detained owing to bad mechanical properties. It was found that multi-wall carbon nanotubes have similar with graphitized carbon black adsorption properties but is relatively mechanical strong and so useful for application in gas chromatography.

The removing of amorphous carbon have to improve chromatographic properties of multi-wall carbon nanotube samples.

CONCLUSION

Thus chromatographic data show that as expected adsorption properties of uniform multi-wall carbon nanotubes are similar to adsorption properties of graphitized carbon black and that adsorption potential of C₆₀ molecular crystals is much smaller than of multi-wall carbon nanotubes and graphitized carbon black. It is owing to smaller concentration of adsorption species and almost sphere curvature of fullerene molecules.

At the same time the surface of C₆₀ molecular crystals manifests more strong adsorption

interaction with electron donor and electron acceptor organic compounds in comparison with multi-wall carbon nanotubes and graphitized carbon black owing to aromatic properties of fullerene molecules.

REFERENCES

1. Ding R.G., Lu G.Q., Yan Z.F., Wilson M.A., Resent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, 2001; 1 (1): 7 – 29.
2. Trefilov V.I., Schur D.V., Tarasov B.P., Shulga Yu.M., Chernogorenko A.V., Pishuk V.K., Zaginaichenko S.Yu., Fullerenes is the Base of Materials in a Future, ADEF-Ukraine, Kiev, 2001, c. 77-110.
3. Davydov V.Ya., Kalashnikova E.V., Karnatsevich V.L., Lopatin M.A., Thermodynamic Characteristics of Adsorption of Organic Compounds on Molecular Crystals of C₆₀ Fullerene, *Russian J. Phys. Chem.*, 2000, 74 (4): 619 – 631.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Давыдов В.Я.*, Калашникова Е.В., Карнацевич В.Л., Кириллов А.И. ⁽¹⁾

Химический факультет, Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова, 119992 Москва, Россия

⁽¹⁾ Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы особый интерес вызывают углеродные нанотрубки, обладающие уникальными физико – химическими свойствами. Строение углеродных нанотрубок предполагает энергетическую однородность поверхности наночастиц. Поэтому изучение адсорбционных свойств углеродных нанотрубок интересно как с фундаментальной, так и практической точки зрения.

Хотя адсорбцию водорода на углеродных нанотрубках изучали во многих работах (1,2), что связано с попыткой использования этих углеродных наноструктур в качестве водородных аккумуляторов, очень небольшое число работ, посвящено изучению адсорбции органических веществ на углеродных нанотрубках. Это, вероятно, связано с тем, что обычно образцы имели небольшую удельную поверхность и поэтому для измерения адсорбции требовалось довольно большое количество образца, а пока углеродные нанотрубки получают в сравнительно небольших количествах.

Поэтому использовали газовую хроматографию как один из наиболее чувствительных методов изучения адсорбционных свойств твердых тел при небольшом количестве образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Разработан и оптимизирован способ получения многостенных углеродных нанотрубок методом дугового разряда в атмосфере гелия (450 Торр), напряжении 24 – 26В, и силе тока 87 – 93А, позволяющий

получить значительное количество материала, содержащего однородные углеродные нанотрубки.

Электронно – микроскопические снимки показывают, что видимые глазом иголки состоят из прямых переплетенных углеродных нанотрубок.

Совершенные многостенные нанотрубки должны обладать однородной поверхностью, что может быть использовано в газовой адсорбционной хроматографии для разделения изомеров, а газовая хроматография сама может быть использована как метод изучения однородности поверхности и определения чистоты образцов нанотрубок.

Для изучения адсорбционных свойств с помощью газовой хроматографии были приготовлены образцы многостенных нанотрубок, удельная поверхность которых составляла около $12 \text{ м}^2 / \text{г}$, определенная методом БЭТ из изотермы адсорбции азота при 77 К.

С помощью газовой хроматографии определены константы адсорбционного равновесия и оценены теплоты адсорбции 20 органических соединений разных классов на углеродном депозите, содержащем многостенные трубки, которые были сопоставлены с величинами для адсорбции на графитированной саже и кристаллах C_{60} (3).

Удерживаемые объемы различных органических соединений в интервале температур 373 – 483К определялись на стеклянной колонке 420 x 3 мм, наполненной многостенными углеродными нанотрубками. (1,57 г).

* Факс: 095-932-88-46 E-mail: VYaDavydov@phys.chem.msu.ru

Были рассчитаны также вклады различных молекулярных фрагментов адсорбированных молекул в константу адсорбционного равновесия и теплоту адсорбции на них. Эти данные можно использовать для оценки термодинамических характеристик адсорбции большого числа соединений и для понимания механизма адсорбции на углеродных модификациях.

Сравнение термодинамических характеристик адсорбции различных соединений на углеродных нанотрубках и на графитированной термической саже, являющейся идеальным адсорбентом для разделения изомерных молекул, показало, что по адсорбционным свойствам эти адсорбенты близки. Некоторое отличие удерживаемых объемов полярных веществ на этих адсорбентах, вероятно, связано с присутствием в депозите аморфного углерода. Применение графитированной сажи в газовой хроматографии для разделения изомеров сдерживается из-за очень плохих ее механических свойств. Оказалось, что многостенные углеродные нанотрубки имеют схожие с графитированной сажой адсорбционные свойства, но механически достаточно прочны и удобны для их использования в газовой хроматографии. Удаление аморфного углерода должно улучшить хроматографические свойства образцов многостенных углеродных нанотрубок.

ВЫВОДЫ

Таким образом, хроматографические данные показывают, что, как и ожидалось, адсорбционные свойства однородных многостенных нанотрубок близки свойствам

графитированной сажи и что адсорбционный потенциал молекулярных кристаллов C_{60} существенно слабее, чем адсорбционный потенциал многостенных углеродных нанотрубок и графитированной сажи. Это связано с тем, что концентрация адсорбционных центров меньше на поверхности фуллерита и молекулы фуллерена имеют почти сферическую форму.

Однако вследствие ароматических свойств молекул фуллерена адсорбция как электронодонорных, так и электроноакцепторных органических соединений на поверхности молекулярных кристаллов фуллерена сильнее, чем на поверхности многостенных углеродных нанотрубок и графитированной сажи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ding R.G., Lu G.Q., Yan Z.F., Wilson M.A., Resent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage, J. of Nanoscience and Nanotechnology, 2001; 1 (1): 7 – 29.
2. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Фуллерены – основа материалов будущего, Изд. АДЕФ-Украина, Киев, 2001, с. 77-110.
3. Давыдов В.Я., Калашникова Е.В., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А., Термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на молекулярных кристаллах C_{60} , Журн.Физ.Химии, 2000, 74 (4): 712 – 717.