

吸附法表征纳米碳管中空管内径分布

杨全红 李峰 侯鹏翔 刘畅 刘敏 成会明*

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015. * 联系人, E-mail: Cheng@imr.ac.cn)

摘要 讨论了通过解析氮低温吸附等温线获得纳米碳管(CNT)开口中空管内径及其分布的气体吸附法. 通过与电子显微镜分析及Raman振动谱对不同直径CNT表征结果的比较, 证明气体吸附法是表征CNT中空管内径及其分布的有效方法. 其优点表现在: (1) 可以获取较大样品开口中空管内径分布的全面信息; (2) 测试方法基于中空管中发生的物化(吸附)过程, 结果对中空管特殊理化性能的研究有特别意义; (3) 若与其他表征方法结合可得到较为完整的CNT中空管内外径及其分布参数, 为CNT的理论研究和实际应用提供基础参数.

关键词 纳米碳管(CNT) 内径分布 气体吸附法 吸附等温线

碳家族的新成员——纳米碳管(CNT)的出现为在碳结构中形成完全规整孔隙提供了可能. CNT是由单层或多层碳石墨烯片层卷曲而成的无缝中空管, 开口CNT具有规整的一维纳米孔, 科学家们预测开口CNT具有特殊的理化性质, 可以做纳米级试管或反应器、虹吸管、超级吸附剂、催化剂载体、储能材料、电极材料、纳米导线制备模板等^[1~4]. 近年来对CNT及其他一维纳米炭材料高储氢容量的预测和实验验证^[5~9]以及CNT气敏特性^[10, 11]的发现, 证明了这些预言的合理性. 由于中空管内径是决定这些理化性质的重要物理参数, 因此准确表征CNT等一维纳米炭材料中空管的内径及其分布是系统研究其物理化学性质的基础.

目前表征CNT管径及分布的主要方法是电子显微镜直接观察^[12, 13]和根据Raman低频谱的RBM呼吸模式间接计算^[14, 15]. 前者以HRTEM, TEM, STM, AFM等为主, 是对样品进行抽样观察, 样品制备困难, 而且制备和观察过程可能会破坏样品, 在一般的观察条件下很难得到好的观察结果; 通过解析Raman低频谱呼吸振动模式可得到较为准确的单壁纳米碳管(SWNT)直径尺寸, 但由于SWNT中存在较强的共振增强现象, 使准确分辨直径比较困难, 而且不能取得MWNT内外径的信息, 因此也不是一种特别方便的表征手段. 随着CNT大量制备技术的发展和样品宏观物理化学特性研究的开展, 有必要发展方便的大量样品直径分布的表征方法. 在本文中, 我们根据CNT开口中空管孔隙特征^[16]及吸附特性^[17], 利用气体吸附法, 通过解析气体吸附等温线取得其开口中空管内径及其分布, 并讨论了其有效性.

1 样品及表征方法

选取本课题组制备的3种有代表性的纳米碳管

进行内径表征: 氢电弧法制备的SWNT^[7](外径约1.85 nm), 催化热解法制备的MWNT(外径3~20 nm)和CNF(在本文中指具有中空管的纳米碳纤维, 亦可称为大直径纳米碳管, 外径50~100 nm)^[9]. 样品经过提纯开口处理.

氮的低温(77 K)吸附等温线在Micromeritics公司的ASAP2010M微孔分析仪上获得. 具体过程是: 将样品约200 mg放入样品瓶, 在微孔吸附仪脱气站根据一定的脱气程序真空干燥12 h以上, 然后转入分析站进行低温氮吸附(液氮温度77 K), 利用容积法取得吸附等温线. 每个吸附分压下氮吸附质的最低进样量控制在3 mL N₂/g吸附剂STP(换算为标准条件下吸附质氮的体积), 保证了样品的初始吸附相对压力(P/P_0 , P : 吸附压力; P_0 : 氮在77 K下的饱和蒸气压)在 10^{-8} 以下, 确保了低分压下吸附等温线的取得; 利用133.322, 1333.22和13322 Pa(1, 10和1000 mmHg)3个压力传感器分别对不同分压范围的吸附量(压力降)进行表征, 保证了实验精度. 选择适当吸附方程分别解析吸附等温线的低压段或高压段, 取得样品微孔或中孔分布曲线.

利用Phillips EM-420型透射电子显微镜(TEM)对样品的微观结构进行观察.

2 实验结果

吸附是吸附质分子与吸附剂表面作用的过程, 表面性状和孔隙结构决定了吸附等温线的形状. 开口CNT的中空管腔是石墨烯片层卷曲而成的圆柱形孔隙, 吸附质在这种纳米级孔隙内表面的吸附过程决定了某一压力段吸附等温线的形状特征, 因此解析特定压力段的吸附等温线(即气体吸附法)可以得到开口中孔管腔的内径尺寸的信息, 而此信息对其

储气性能和其他物理化学性能至关重要。下面通过气体吸附法对 3 种不同尺度 CNT 中空管内径进行解析,并将其结果与电子显微镜观察、Raman 光谱的表征结果进行比较,以期对这种定量表征内径分布的方法有较为全面的认识。

2.1 MWNT 的内径分布

图 1 是纯度较高的 MWNT 的氮低温吸附等温线,可看到在低分压段氮的吸附具有 I 型等温线特征,说明具有一定的微孔结构;而在高分压段氮发生毛细凝聚,吸附量迅速增加,而且吸、脱附线不重合(有明显的滞后环),具有 IV 型等温线特征,此分压段等温线对应中孔结构. TEM 照片(图 2)显示 MWNT 的中空管内腔直径比较大,一般在几个纳米左右,因此我们应用 B-J-H 方程^[18](孔径模型为两端开口的圆柱形孔)对高分压段吸附等温线进行解析,得到中孔直径分布,如图 3. 由图可知,样品具有较窄的中孔直径分布,主要集中于 2~4 nm, 而且在 3.6 nm 处有很强的分布峰,这个尺寸与图 2 中 TEM 照片中的 MWNT 内径尺寸接近,表明均匀分布的中孔是中空管内腔形成的. 换言之,解析吸附等温线得到的孔径分布曲

线可以表征 MWNT 内径尺寸及其分布. 电子显微镜直接观察只能进行少量中空管的个体观察,而孔径分布曲线得到的内径分布是所有测试样品的统计平均,具有定量特征.

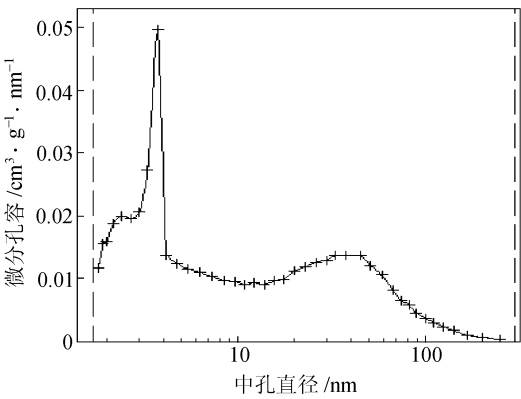


图 3 MWNT 的中孔直径分布

2.2 SWNT 的内径分布

同样道理,可以对 SWNT 的内径分布进行考察,由于 SWNT 的直径比较小(在 2 nm 以下的微孔范畴),因此对图 4 中 SWNT 的低分压段吸附等温线(对应微孔)进行解析,解析方程选择 DA 方程^[19],得到微孔孔径分布(图 5),其平均尺寸为 1.70 nm,孔分布基本集中在 1.2~2.0 nm. 对同样样品进行 HRTEM 观察,平均直径为 (1.85 ± 0.05) nm; 解析 Raman 光谱中 SWNT 的特征振动峰(RBM),可得到 SWNT 的直径主要集中在 1.62 和 1.85 nm^[7]. 由此看到,吸附方法得到的 SWNT 平均直径(对单层的 SWNT 而言,内外直径相近)与 HRTEM, Raman 方法得到的管径相近,证明吸附方法是表征 SWNT 内径(直径)的有效方法. 同时此方法是对较大量样品的表征,更具代表性.

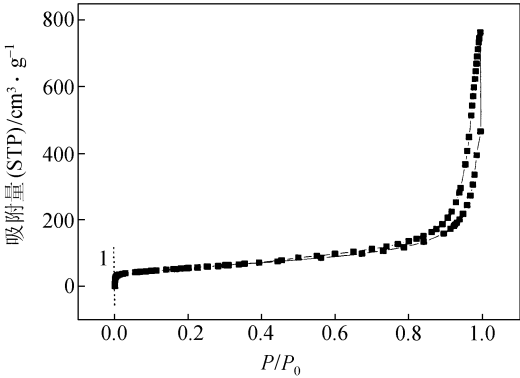


图 1 MWNT 的氮吸附等温线(77 K)

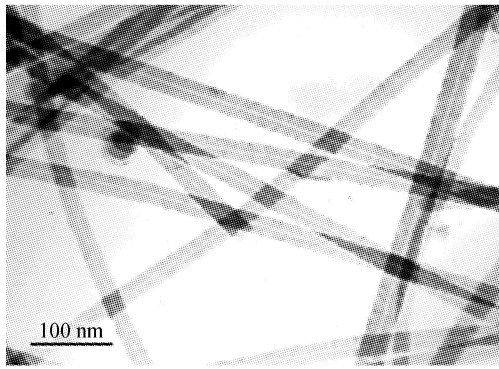


图 2 MWNT 的 TEM 像

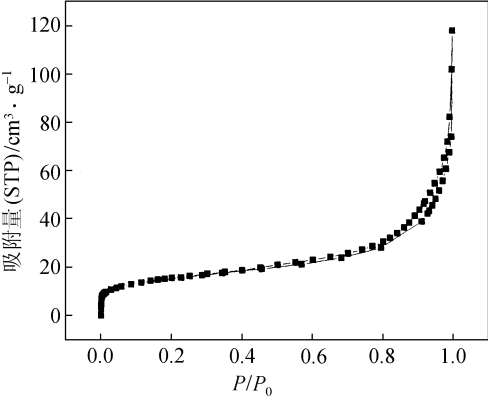


图 4 SWNT 的氮吸附等温线

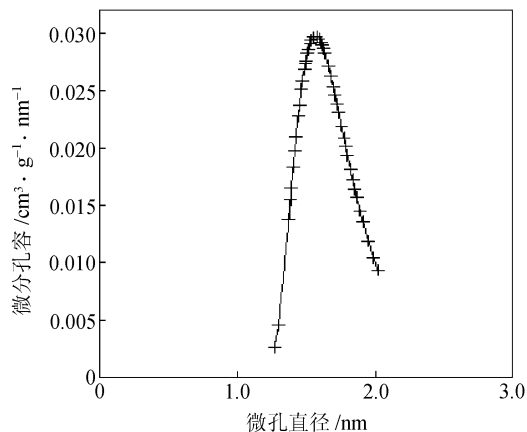


图 5 SWNT 的微孔直径分布

2.3 CNF 的内径分布

通过对大直径的 CNF 吸附等温线进行选段(高压部分)分析, 得到中孔分布曲线(图 6), 可看到在较大中孔处(约 30 nm)有较强的分布, TEM 照片(图 7)也显示其中空管(横截面)内径大于 10 nm. 由此看到, 对于较大直径的 CNF, 吸附方法也可较为准确地表征其中空管内径. 虽然由于吸附法得到的是统计平均结果, 而电子显微镜观察只能是对有限的个体进

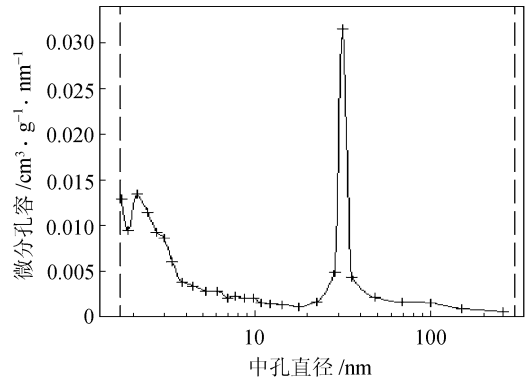


图 6 CNF 的中孔直径分布

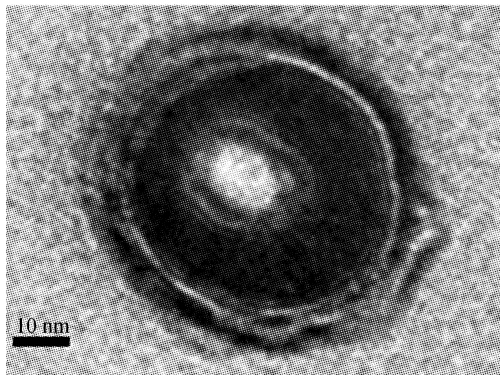


图 7 CNF 中空管横截面的 TEM 像

行观察, 二者得到的结果有时在具体数值上不尽相同(如此例中), 但孔径(内径)的分布趋势基本相同.

3 讨论

以上结果表明, 气体吸附法是一种有效的纳米碳管内径分布表征方法. 通过解析实验得到的吸附等温线, 可以获得准一维纳米炭材料开口中空管的内径分布, 解析结果与电子显微镜直接观察、Raman 解析结果相吻合.

对吸附等温线的获得和解析, 需要强调以下几点:

(i) 由于吸附等温线精度决定孔径分布的解析结果, 尤其对于 SWNT, 低压等温线的精度决定微孔直径的解析结果, 本实验中氮的最低进气量为 3 mL N₂/g 吸附剂 (STP), 使吸附的最低平衡压力低至 0.001 Pa, 确保了解析结果的精确性.

(ii) 对吸附等温线的选择性解析. 对于每种样品, 都具有形状复杂的吸附等温线, 反映不同的孔径信息, 应该针对不同样品的特点选择性解析吸附等温线, 得到目标物理参数: 中空管内径. 比如: 对于 MWNT, 低压段等温线具有 I 型等温线特征, 表明样品中具有一定量微孔, 但由于电子显微镜照片已证明样品以具有中孔尺度内径的 MWNT 为主, 因此利用相应吸附方程选择解析高压段等温线得到中孔分布结果.

(iii) 吸附方程和孔径模型的选择. 解析吸附等温线时, 吸附方程和方程所用孔径模型的选择很重要, 应该根据样品基本信息, 选择孔径模型和吸附方程进行等温线解析.

(iv) 由于吸附法具有的“定量”特点, 结合其他测试结果, 可以对样品的开口率定性考察. 比如: 对于同样方法纯化的不同批次的 SWNT, 根据微孔容积可以定性比较开口率的大小.

总之, 与其他方法比较, 吸附法的优点主要表现在以下方面: (1) 获得较大数量样品的统计平均信息, 可以得到开口内径分布的完全信息; (2) 测试方法为吸附方法, 其结果对于 CNT 储气、储能及其他物理化学性能的研究有特别的意义; (3) 结果重复性比较好, 受操作人为影响较小. 但这种方法也有其缺点: (1) 解析等温线的吸附方程具有一定的人为性, 方程的选择直接影响解析结果; (2) 只能表征内径, 如果与电子显微镜显微分析、Raman 方法结合将可以得到较为完善的 CNT 中空管物理参数.

4 结论

以上讨论表明气体吸附法是表征 CNT 开口中空

管内径及其分布的有效方法,这种方法可以定量地取得内径分布的完全信息,对与中空管内腔相关联的物理化学性质(chemistry in nanotubes)的研究具有特别的意义.如果与其他表征方法(如:电子显微镜观察、Raman 光谱等)相结合则可能得到 CNT 较为完全的内外径分布和开口率等信息,对 CNT 的成长机理、表面改性方法的研究也有一定的指导意义.同时,由于吸附法是一种宏观量样品(几十至几百毫克)的测试方法,可以取得较大量样品的结构和性质及其均匀性的物理参数,可能成为规模制备 CNT 时较为可靠的质量监测方法.

致谢 本工作作为国家重点基础研究发展规划(G2000026403)、国家自然科学基金(批准号:59902009)、国家杰出青年基金(批准号:50025204)、中国博士后科学基金和中国科学院王宽诚博士后奖励基金资助项目.

参 考 文 献

1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56~57

2 Ugarte D, Stockli T, de Heer W A, et al. Capillarity in carbon nanotubes. In: Tanaka K, Yamabe T, Fukui K, eds. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999. 128~142

3 Ajayan P M. Nanotubes from carbon. *Chem Rev*, 1999, 99: 1787~1799

4 Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, et al. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science*, 1994, 265: 1850~1852

5 Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 1997, 386: 377~379

6 Ye Y, Ahn C C, Witham C, et al. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(16): 2307~2309

7 Liu C, Fan Y Y, Cong H T, et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, 1999, 286: 1127~1129

8 Chambers A, Park C, Baker R T K, et al. Hydrogen storage in graphite nanofibers. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 4253~4256

9 Fan Y Y, Liao B, Liu M, et al. Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers. *Carbon*, 1999, 37: 1649~1652

10 Collins P G, Bradley K, Zettl A, et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 2000, 287: 1801~1804

11 Kong J, Franklin N R, Dai H J, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, 287(5453): 622~625

12 Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 1996, 273: 483~487

13 Ugarte D, Chatelain A, de Heer W A. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes. *Science*, 1996, 274(5294): 1897~1899

14 Dresselhaus M S, Eklund P C. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 2000, 49(6): 705~814

15 Saito R, Takeya T, Kimura T, et al. Raman intensity of single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 1998, 57: 4145~4153

16 Eswaramoorthy M, Sen R, Rao C N R. A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by adsorption of gases and vapors. *Chem Phys Lett*, 1999, 304: 207~210

17 Inoue S, Ichikuni N, Kaneko K, et al. Capillary condensation of N₂ on multiwall carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 1998, 102(24): 4689~4692

18 Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substance. I. Computations from nitrogen isotherm. *J Am Chem Soc*, 1951, 73: 373~380

19 Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed. London: Academic Press, 1982. 218~228

(2000-11-16 收稿, 2001-01-19 收修改稿)