

УДК 541.6+541.64+539.25

ОЧИСТКА И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ МНОГОСТОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Т.В. Варламова, Д.В. Юдинцев

Приведены данные о результатах очистки и функционализации высокодефектных углеродных нанотрубок (УНТ), полученных пиролизом ацетилена на железном катализаторе, прекурсором которого являлся хлорид железа. Установлено, что жесткие условия процедур очистки и функционализации УНТ не оказывают существенного влияния на их структуру.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, очистка, функционализация.

При синтезе УНТ вместе с ними обычно содержатся различные примеси: аморфный углерод, фуллерены, остатки катализатора, наночастицы графита. Для многих прикладных задач важно удалять эти примеси [1–3]. Нередко также возникает необходимость раскрывать нанотрубки, закрытые с концов «шапочками» [1].

Ни УНТ, ни их сростки не растворяются ни в одном растворителе. Большинство способов очистки основано на том, что основные примеси, содержащиеся в УНТ более реакционноспособны [1, 2]. Участки УНТ с повышенной плотностью дефектов также проявляют более высокую реакционную способность по сравнению с бездефектными УНТ. Это относится: к «шапочкам» на концах УНТ, которые содержат кроме шестичленных еще и пятичленные циклы; к участкам перегибов на боковых поверхностях изогнутых УНТ, поскольку перегибы невозможны без внедрения пятичленных (положительная кривизна) или семичленных (отрицательная кривизна) циклов в сетку, состоящую из обычных шестичленных циклов; к атомам краевых дислокаций УНТ, где сосредоточены висячие связи и дефекты, возникающие при замещении атомов углерода атомами других элементов [1].

Выделяют три группы способов очистки УНТ: разрушающие, неразрушающие и комбинированные способы [3] (сочетание различных методов обработки УНТ позволяет достигать высокой их чистоты).

Наиболее простой способ раскрытия «шапочек» и удаления аморфного углерода – селективное окисление. Его можно проводить газами, в растворах [3, 4] или расплавах. Для удаления дефектов в газовой фазе используют кислород воздуха или смеси с меньшими концентрациями кислорода при нагревании до температур 450...550 °С [1–5]. В жидкой фазе исполь-

зуют концентрированную азотную кислоту HNO_3 или растворы других сильных окислителей (KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), также используются смеси – например, HNO_3 и H_2SO_4 или H_2O_2 и H_2SO_4 . Возможно восстановление аморфного углерода в среде водорода.

При обработке УНТ в кислотах одновременно удаляются неизбежные примеси остатков катализатора. Если перед этим велась термообработка углеродного материала, то удаляется большее количество катализатора, вследствие удаления с его поверхности слоя аморфного углерода [1, 3].

Неразрушающие способы включают экстрагирование, флокуляцию и селективное осаждение, микрофльтрацию перекрестным током вытеснительную хроматографию, электрофорез, селективное взаимодействие с органическими полимерами. Такие методы обычно малопродуктивны и неэффективны. Экстрагированием удаляют фуллерены и некоторые другие углеводороды, образующиеся при синтезе. Оно эффективно при большом количестве примесей, которые извлекаются органическими растворителями, например, толуолом.

Функционализация углеродных нанотрубок необходима для создания материала с заданными свойствами и предполагает изменение поверхности УНТ за счет ковалентного присоединения функциональных групп (основной метод), а также нековалентное удержание химических соединений поверхностью углеродных нанотрубок за счет ван-дер-ваальсовых сил, электростатического или π -электронного взаимодействия. Функционализация разделяет спутанные УНТ, из-за чего они более равномерно распределяются в водных и органических растворах. Присоединяют аминные, карбоксильные, эпоксидные (обеспечение совместимости УНТ с эпоксидными смолами, облегчает образование сшивок «матрица–наполнитель» в процессе отверждения), арильные, алкильные, алкоксильные (улучшение распределения нанотрубок в неполярных полимерах) фторалкильные (улучшает совместимость УНТ с политетрафторэтиленом) группы [6, 7].

Химическая активность дефектных и концевых фрагментов выше, чем графеновой поверхности, поэтому функционализация в основном происходит по местам этих дефектов. Если УНТ является многослойной, то предположительно функционализируется только внешний слой (это утверждение доказано для двуслойных УНТ).

Функционализация повышает сродство УНТ к различным растворителям и полимерными матрицам. Например, прочностные свойства композиций улучшаются в основном за счет взаимодействия функциональных групп поверхности УНТ и молекул матрицы, а также за счет образования химических связей между ними [6].

Окисление является наиболее распространенным видом присоединения функциональных групп [6, 7]. Эффективность окисления обычно определяют по количественному содержанию функциональных групп в образце:

в массовых процентах или в количестве моль на единицу массы нанотрубок [6]. Для этого чаще всего используются кислородсодержащие кислоты и смеси на их основе. Обработку ведут в течении нескольких часов (до суток), обычно при кипячении, и в результате получают на поверхности нанотрубок карбоксильные, гидроксильные и лактонные [6, 7], карбонильные группы [6]. Также возможно присоединение других функциональных групп, например, группы с серой при обработке смесью концентрированных азотной и серной кислот [6, 7]. Электрохимическое окисление позволяет формировать в том числе объемные включения, а механохимическая обработка позволяет минимально окислить поверхность и при этом заметно укоротить и дезагломерировать УНТ [7]. Кроме кислот в качестве окислителей используют перманганат калия, персульфаты, гипохлориты, перекись водорода, диоксид азота, кислород чистый или в составе воздуха, озон, водяной пар и другие [5, 6]. Главным преимуществом окисления перманганатом калия перед обработкой кислотами является его быстрота: для достижения концентрации карбоксильных групп 0,6 ммоль/г достаточно всего 20...30 минут при 50...60 °С, в то время как для получения того же результата в концентрированной азотной кислоте при кипячении необходимо примерно 10 часов. При этом степень функционализации достаточно легко изменять отношением масс перманганата и обрабатываемого образца.

Также возможна плазменная функционализация. Она позволяет сохранить морфологию структуры, протекает за несколько минут, не дает токсичных продуктов, требующих утилизации, но при этом максимально достигнутое суммарное содержание гидроксильных и карбоксильных групп составляет 6,6 %, что примерно в два раза меньше данного показателя для УНТ, обработанных кислотами. Также к минусам способа можно отнести дороговизну установок промышленного масштаба и энергоемкость процессов.

Кислородсодержащие группы обуславливают электростатическое и химическое взаимодействие нанотрубок с полярными полимерными матрицам, что способствует более равномерному их распределению в объеме. Слишком высокая степень функционализации сопровождается большим количеством дефектов поверхностных графеновых слоев.

Окисленные УНТ могут вступать в реакции, характерные для «пришитых» к ним функциональных групп: реакции этерификации, амидирования, тиолирования, силанизации [6]. Тиольная группа легко окисляется, образуя в полимерных системах межмолекулярные связи S–S, что приводит к гелеобразованию и приданию нерастворимости. Введенная в УНТ тиольная группа может дать подобный эффект. Поэтому введение тиольных групп очень распространено [8]. Амидирование и этерификация очень часто применяются для получения растворимых в различных средах форм УНТ.

В зависимости от природы радикала, входящего в состав прививаемого амина или спирта, может повышаться сродство УНТ как к полярным, так и к неполярным жидкостям и матрицам [6].

В представляемой работе процессы очистки и функционализации проводились на высокодефектных сростках УНТ малой длины, закрытых на концах «шапочками» (РЭМ-изображения нативных УНТ представлены на рис. 1). Данный углеродный материал был получен пиролизом ацетилена на железном катализаторе при 700 °С. Прекурсором катализатора являлось покрытие на поверхности фаянсовых лодочек, полученное термолизом послойно наносимых слоёв водного раствора хлорида железа (III) при температуре 80–100 °С (всего 15–20 слоев) с окончательной термообработкой при 450 °С в течение 30 минут. Металлизация полученного железоксидного материала (покрытия на поверхности фаянсовых лодочек) происходила одновременно с процессом пиролиза ацетилена и синтеза УНТ.

Для очистки УНТ использовалась термообработка при 400, 500 и 550 °С в течение 5 минут по достижении заданной температуры, обработка концентрированными соляной и азотной кислотами по отдельности (кипячение с обратным холодильником в течение двух часов) и комбинированный метод, заключающийся в предварительной термообработке и последующей обработке теми же кислотами как указано выше. Результат очистки контролировался гравиметрическим методом (табл. 1) и с помощью растровой электронной микроскопии (использовался растровый сканирующий электронный микроскоп «JEOL» JSM – 7001F). Часть РЭМ-изображений, полученных в ходе исследования результатов очистки УНТ, представлена на рис. 2.

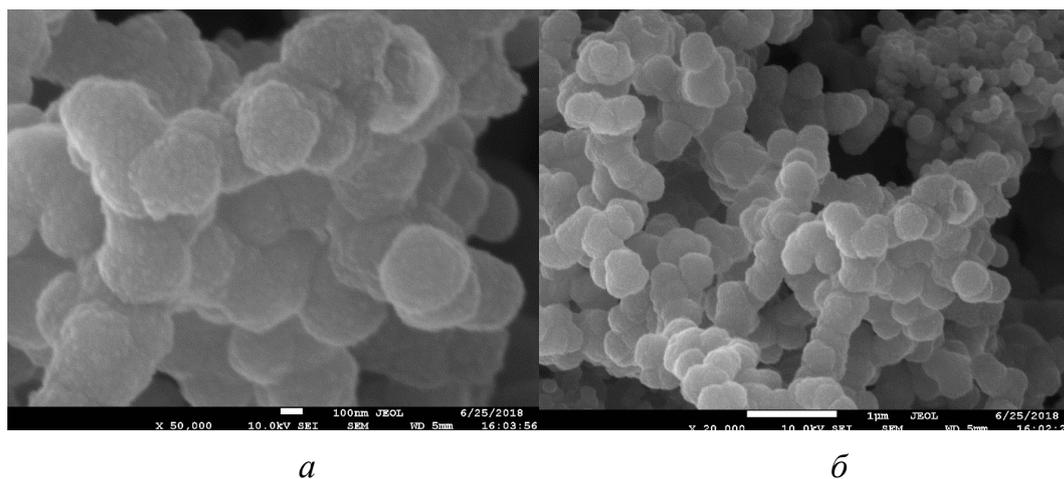


Рис. 1. РЭМ-фотографии нативного углеродного депозита при различных увеличениях: *а* – $\times 50000$; *б* – $\times 20000$

Таблица 1

Результаты измерений массы обрабатываемых образцов

Обработка	Масса взятой навески, г	Масса после обработки, г
Термообработка при 400 °С	0,415	0,415
Термообработка при 500 °С	0,415	0,406
Термообработка при 550 °С	0,273	0,238
Очистка концентрированной соляной кислотой с обратным холодильником	0,085	0,083
Очистка концентрированной азотной кислотой с обратным холодильником	0,067	0,057
Очистка концентрированной соляной кислотой с обратным холодильником образцов, термообработанных при 500 °С	0,070	0,067
Очистка концентрированной азотной кислотой с обратным холодильником образцов, термообработанных при 500 °С	0,060	0,051
Очистка концентрированной соляной кислотой с обратным холодильником образцов, термообработанных при 550 °С	0,098	0,093
Очистка концентрированной азотной кислотой с обратным холодильником образцов, термообработанных при 550 °С	0,063	0,056
Функционализация концентрированной азотной кислотой на встряхивателе**	1,683	1,629
Функционализация смесью концентрированных серной и азотной кислот в объемном соотношении 1:3 на встряхивателе	1,308	1,264
Функционализация перманганатом калия в 0,5 н растворе серной кислоты на встряхивателе	1,022	0,999

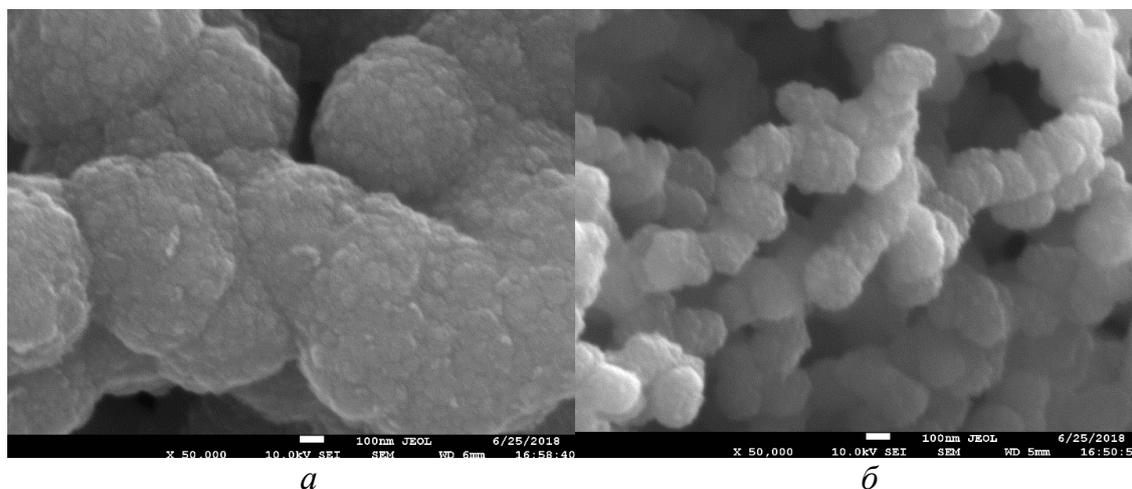


Рис. 2. РЭМ-фотографии х50000 углеродного депозита, после термообработки при 550 °С, очищенного: *a* – конц. HCl ; *б* – конц. HNO₃

Функционализация очищенных УНТ выполнялась тремя методами: нагреванием в концентрированной азотной кислоте, а также в смеси концентрированных азотной и серной кислот (3:1) при 90 °С на встряхивателе (100 об./мин.) в течение 2,5 часов и обработкой перманганатом калия в 250 мл 0,5 н раствора серной кислоты при 90 °С на встряхивателе (100 об./мин.) в течение 25 минут. Соотношение «объем кислоты/навеска УНТ» составило 150 мл/1 г. Сухой перманганат калия и навеска УНТ брались в равных количествах. Степень функционализации определялась обратным кислотно-основным титрованием. Результаты титрования приведены в табл. 2.

Меньшая потеря массы при кислотной очистке термообработанных образцов обусловлена тем, что часть примесей удалялась непосредственно при термообработке образцов углеродного материала. Сравнительная эффективность очистки УНТ показана в табл. 3.

Таблица 2

Результаты кислотно-основного титрования

Проба	Масса пробы, г	Количество израсходованной 0,01 н HCl, мл	Количество функциональных групп, ммоль	Степень функционализации, ммоль / 1г УНТ
Обработанная в HNO ₃	1,587	18,99	0,0601	0,0379
Обработанная в смеси 1:3 (об.) H ₂ SO ₄ + HNO ₃	1,144	19,91	0,0509	0,0445
Обработанная KMnO ₄ в 0,5 н H ₂ SO ₄	0,987	11,08	0,1392	0,1410

Таблица 3

Относительная потеря массы образцов при различных методах очистки

Обработка	Относительная потеря массы, %
Термообработка при 500 °С	2,2
Термообработка при 550 °С	12,8
Очистка концентрированной соляной кислотой с обратным холодильником	2,4
Очистка концентрированной азотной кислотой с обратным холодильником	14,9
Очистка концентрированной соляной кислотой с обратным холодильником образцов, термообработанных при 500 °С	6,4
Очистка концентрированной азотной кислотой с обратным холодильником образцов, термообработанных при 500 °С	17,2
Очистка концентрированной соляной кислотой с обратным холодильником образцов, термообработанных при 550 °С	18,4
Очистка концентрированной азотной кислотой с обратным холодильником образцов, термообработанных при 550 °С	23,8

Согласно данным табл. 3, наиболее эффективным методом очистки для полученных указанным способом высокодефектных УНТ оказался комбинированный метод, сочетающий термообработку при 550 °С и последующее кипячение в концентрированной азотной кислоте в течение двух часов с обратным холодильником.

Электронномикроскопические исследования не выявили существенных различий в морфологии нативных УНТ и УНТ, очищенных различными способами. Достаточно жесткие условия функционализации также не повлияли на структуру исследуемых углеродных материалов (рис. 3).

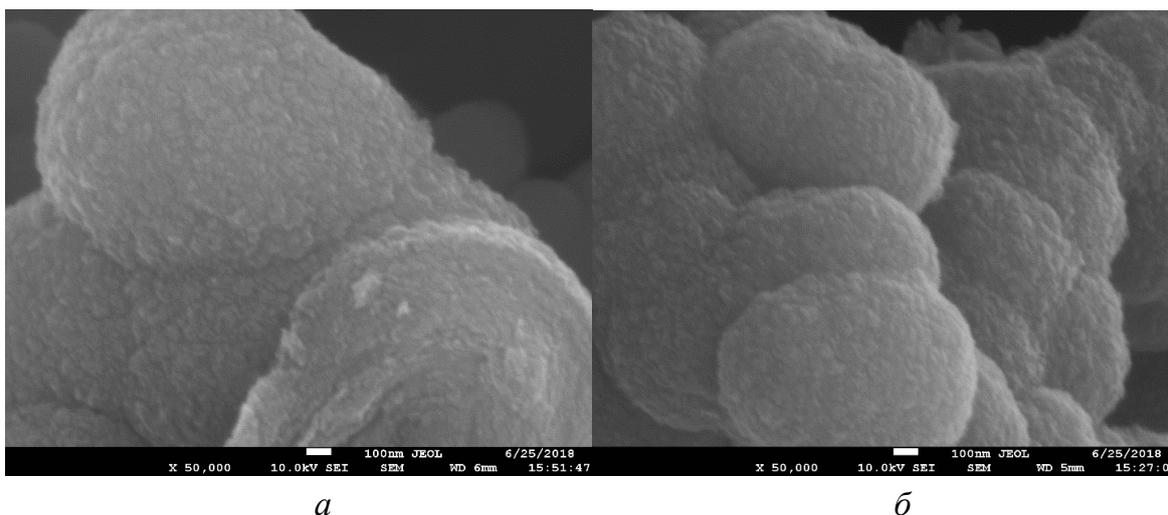


Рис. 3. РЭМ-фотографии $\times 50000$ очищенного углеродного депозита после функционализации: *а* – конц. HNO_3 ; *б* – KMnO_4 в 0,5н растворе H_2SO_4

При обработке сильными окислителями на РЭМ-фотографиях заметно, что часть «шапочек» была удалена и УНТ стали открытыми.

Согласно данным табл. 2, наиболее эффективным для функционализации оказался раствор перманганата калия в 0,5 н. серной кислоте (0,1410 ммоль/г), затем следует смесь концентрированных серной и азотной кислот в объемном соотношении 1:3 и концентрированная азотная кислота с близкими результатами – 0,0445 и 0,0379 ммоль/г, соответственно.

Библиографический список

1. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – Вып. 1. – С. 41–59.
2. Очистка, модифицирование и применение углеродных нанотрубок в процессе низкотемпературного окисления кумола / А.С. Орлов, Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова и др. // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 36. № 11. – С. 44–49.

3. Жуков, М.О. Проблематика очистки углеродных наноматериалов от вредных примесей / М.С. Жуков // Молодой ученый. – 2012. – № 4 (39). – С. 21–22.
4. Раков, Э.Г. Материалы из углеродных нанотрубок. «Лес» / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2013. – Т. 6. – № 82. – С. 538–566.
5. Изменение поверхности и некоторых технологических свойств углеродных нанотрубок при их модифицировании / Е.С. Климов, О.А. Давыдова, М.В. Бузаева и др. // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. № 3. – С. 109–113.
6. Дьчкова, Т.П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т.П. Дьчкова, А.Г. Ткачев. – М.: Спектр, 2013. – 152 с.
7. Функционализация углеродных нанотрубок кислородсодержащими группами / Т.В. Пасько, И.В. Бесперстов, В.С. Дубовицкий, А.А. Пасько // Научный форум: технические и физико-математические науки. – М., 2017. – № 4 (5) – С. 35–40.
8. Исэ, Н. Полимеры специального назначения / Н. Исэ, Т. Акитомо, И. Табуси и др.; Пер. с япон. Н. Исэ, И. Табуси. – М.: Мир, 1983. – 208 с.

[К содержанию](#)