

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.723

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АМИНОВ В ВОДЕ

**Г.М. Загоровский, В.В. Лобанов, И.Г. Сидоренко,
Ю.Н. Больбух, М.И. Терец, А.А. Чуйко**

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
ул. Ген. Наумова 17, 03680 Киев-164*

Исследована адсорбция моноэтаноламина и анилина из водных растворов многостенными углеродными нанотрубками, полученными при пиролизе бензола на катализаторе из нанокристаллического никеля, электроосажденного на поверхность частиц терморасширенного графита. Изучено влияние окислительной обработки нановолокнистого углеродного материала на адсорбцию аминов. Показана возможность определения концентрации этилендиамина в воде методом циклической вольтамперометрии на пастовых углеродных электродах, изготовленных из нанотрубок.

Adsorption of monoethanolamine and aniline from aqueous solutions on multiwalled carbon nanotubes prepared by pyrolysis of benzene over the catalyst of nanocrystal nickel electrodeposited on surface of thermoexfoliated graphite particles has been investigated. The effect of oxidizing treatment of carbon nanofiber material on adsorption of amines was studied. A possibility for determination of ethylenediamine concentration in water by the cyclic voltammetry method with the carbon paste electrodes prepared from nanotubes have been shown.

Введение

На рубеже XX-XXI столетий особенно интенсивное развитие получили научные направления, связанные с изучением строения и свойств материалов, состоящих из наноразмерных частиц. Для ультрадисперсных сред характерны уникальные свойства, отличающиеся от свойств массивных материалов. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению доли расположенных на поверхности атомов, которые обладают повышенной реакционной способностью, вследствие чего образуются поверхностные соединения. Исследованию свойств таких соединений и разработке методов прививки различных функциональных групп к поверхности нанодисперсного кремнезема посвящено большинство научных работ, выполненных в Институте химии поверхности НАН Украины под руководством академика НАН Украины А.А. Чуйко. Такие материалы имеют большое практическое значение, так как применяются в качестве сорбентов. Среди большого разнообразия материалов, способных к сорбции тех или иных веществ, заметное место занимают углеродные материалы, как природные, так и синтетические, что обусловлено возможностью получения их с достаточно развитой поверхностью и определенными химическими свойствами поверхности. Именно поэтому А.А. Чуйко уделял большое внимание изучению и углеродных материалов.

Научно-технический прогресс дает возможности для более полного удовлетворения потребностей человечества в новейших технических устройствах, способных существенно повышать производительность труда и решать задачи по передаче и хранению информации. Изготовление новых устройств невозможно без использования нетрадиционных материалов, что вызывает необходимость разработки технологий их получения. Это, в свою очередь, требует разработки новых методов контроля параметров технологических процессов и обнаружения специфических реагентов в окружающей среде.

Одним из наиболее перспективных направлений является применение методов, основанных на исследовании электрохимических явлений. Большим преимуществом электрохимического анализа является то, что в нем используют электрические воздействия (ток, потенциал) и отклик системы на возмущения тоже получается в виде электрического сигнала. Это обеспечивает высокую скорость и точность отсчета и открывает широкие возможности для автоматизации обработки полученных результатов и проведения анализа в целом. Электрохимические методы анализа отличаются хорошей чувствительностью, селективностью, быстротой измерения. Во многих случаях для электрохимического анализа достаточно объемов исследуемого раствора менее 1 мл. Чувствительный к изменению концентрации исследуемого вещества элемент (сенсор) может быть изготовлен на основе измерения тока, протекающего при постоянном значении потенциала или при его линейной развертке (вольтамперометрия), а также бестокового равновесного потенциала индикаторного электрода, для которого исследуемое вещество является потенциалопределяющим.

Главным элементом, определяющим чувствительность и точность метода, является рабочий электрод, поскольку используемые в настоящее время электронные приборы обладают достаточной точностью и надежностью.

Особенностью электрохимических реакций является то, что они протекают на границе раздела электрод/электролит. Поэтому к выбору материала и конструкции электрода подходят с учетом решаемых задач. Материал электрода должен иметь электронную проводимость, быть коррозионно-устойчивым в условиях реакции, не терять активность при длительной работе. Достаточно универсальным электродным материалом для многих электрохимических реакций являются платина и металлы платиновой группы. Однако широкое использование их затруднено по экономическим причинам – они дороги и дефицитны. Поэтому в практике электрохимических исследований наибольшее распространение получили электроды из углеродных материалов: стеклоуглерода, пирографита, природного графита, импрегнированного графита, углеродного волокна. Успешное применение углеродных электродов обусловлено их высокой химической и электрохимической устойчивостью, сравнительно высоким перенапряжением выделения на них кислорода и водорода. Рабочая область потенциалов электродов из углеродных материалов $-1,5 - 0,5$ В в щелочных, $-1,2 - 0,8$ В в кислых растворах, $-1,5 - 1,5$ В в органических растворителях. В процессе электролиза углеродные электроды не взаимодействуют с выделяемыми металлами. Поверхность углерода может быть легко окислена с образованием кислородсодержащих функциональных групп, способных к образованию химических связей с катионами или электроноакцепторными группами, входящими в состав молекул органических веществ, например аминными. Кроме того, что при этом выполняется необходимое условие для протекания электрохимической реакции, появляется возможность модифицирования поверхности электрода с целью придания ему каталитической активности для той или иной реакции, а, следовательно, для повышения избирательности.

Большие перспективы для разработки новых высокочувствительных и селективных сенсоров открывает использование нанотубулярных форм углеродных материалов, таких как нанотрубки и нановолокна.

Мощный толчок для использования этих материалов в сенсорах дала разработка метода получения углеродных нановолокнистых материалов путем каталитического пиролиза углеводородов [1]. Эти материалы имеют структуру графита, чем обусловлены их физико-химические свойства. Под руководством А.А. Чуйко разработан метод получения углеродных нановолокнистых материалов с высокой степенью упорядочения структуры [2]. Представляло интерес исследование эффективности применения этих материалов в электрохимических сенсорах.

Поскольку на первой стадии электрохимической реакции происходит адсорбция электроактивной частицы на поверхности электрода, при выборе материала для изготовления рабочего электрода сенсора следует учитывать способность его к адсорбции определяемого вещества. Поэтому в настоящей работе исследована возможность применения таких материалов для селективной адсорбции органических молекул из водных растворов. Среди большого разнообразия органических соединений амины вызывают повышенный интерес [3] вследствие возможности получения растворимых форм нанотрубок [4], изменения их электронных характеристик [5], проведения реакций химического модифицирования поверхности углеродных нанотрубок [6]. Кроме того, исследования по адсорбции аминов необходимы для понимания процессов, протекающих при адсорбции биологически активных веществ, в частности аминокислот.

Экспериментальная часть

Углеродный нановолокнистый материал синтезировался путем пиролиза бензола над катализатором, полученным при электроосаждении никеля на поверхность частиц терморасширенного графита из разбавленных водных растворов по методике, описанной нами ранее [7, 8].

Порошок катализатора (200 мг) в лодочке из нержавеющей стали помещали в трубчатый кварцевый реактор, который нагревали в горизонтальной электропечи до температуры 700°C. Поток аргона со скоростью 100 мл·мин⁻¹ пропусклся через сосуд с бензолом и через реактор в течение 50 ч. При таком режиме синтеза конечный продукт содержал 20% масс. катализатора и 80% масс. углеродного нановолокнистого материала, представляющего собой смесь нанотрубок и нановолокон [2]. Различие между нанотрубками и нановолокнами заключается в том, что НТ имеют тонкие стенки из одного (одностенные) или нескольких графеновых цилиндров (многостенные), а нановолокна имеют больший диаметр внутренней полости и толстые стенки из большого количества концентрических графеновых цилиндров (наружный диаметр может достигать 1 мкм) [9].

Катализатор из конечного продукта удалялся обработкой его 50 %-ной азотной кислотой при комнатной температуре в течение 48 ч [10]. Процесс вели при комнатной температуре в течение 48 ч. После тщательной промывки дистиллированной водой продукт отфильтровывался и сушился при 150°C в течение 5 ч.

Адсорбция моноэтаноламина проводилась из водных растворов, содержащих 0,01-0,14 ммоль·дм⁻³ сорбата, а анилина - из водно-спиртового раствора (30% об. Этанол) из-за низкой растворимости его в чистой воде, в том же интервале концентраций. Сорбент (100 мг) заливали 10 мл раствора и перемешивали на магнитной мешалке. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора и методами фотометрии для растворов с концентрацией до 0,1 ммоль·дм⁻³ или титрования при более высоких концентрациях определяли содержание адсорбата в растворе. Предельные значения величины адсорбции находили по изотерме адсорбции на участке выхода кривой на плато.

Спектры дифракции рентгеновских лучей получали по методу порошкограмм на аппарате ДРОН -3М при использовании $\text{Cu}_{K\alpha}$ монохроматического излучения.

Морфологию образцов углеродных материалов, полученных при каталитическом пиролизе бензола, исследовали на электронном микроскопе Super Prober 733 JEOL при ускоряющем напряжении 40 кВ.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время из углеродных сорбентов наибольшее распространение получили активированные угли. Однако эти материалы не отличаются высокой селективностью, что снижает их эффективность при применении для сорбции органических молекул из водных растворов. Как было показано при исследовании адсорбции фенолов из водных растворов на активированных углях [11], кислородсодержащими поверхностными группами сорбируются молекулы воды, что значительно снижает доступную для молекул фенола поверхность. Эта форма углерода образуется при карбонизации полимерных органических прекурсоров и имеет преимущественно аморфную структуру. В то же время селективность углеродных сорбентов может быть обусловлена не только поверхностными функциональными группами, но и наличием ароматических структур (графеновых плоскостей). Определенный функциональный покров поверхности углеродного материала создается в процессе его получения и последующей химической обработки. Он состоит из различных кислородсодержащих групп, соотношение между которыми зависит от способа и режима окисления и природы исходного углеродного материала [12]. В отличие от активированных углей, графит имеет высокоупорядоченную структуру и обладает делокализованными π -электронами на базальных плоскостях, что придает материалу слабый основной характер. Гидрофобная природа поверхности графита в сочетании с функциональными группами, образованными при химической обработке, делает возможной адсорбцию преимущественно органических молекул из водных растворов. Однако относительно низкая удельная поверхность графита ($\sim 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$) ограничивает его использование в качестве селективного сорбента. Объединить преимущества активированного угля (большая поверхность) и графита (селективность) дают возможность углеродные нановолокнистые материалы (нанотрубки и нановолокна), которые образуются при пиролизе углеводородов в присутствии катализаторов, представляющих собой кластеры металлов подгруппы железа, нанесенные на инертную матрицу [1]. Морфологические особенности углеродных нанотрубок определяют различную реакционную способность их концов и боковых стенок. Если на концах кислородсодержащие функциональные группы образуются при обработке нанотрубок минеральными кислотами, то для функционализации боковых стенок требуется специальная обработка [6].

Такая обработка в парах ацетальдегида или этилендиамина позволяет привить к углеродной поверхности аминокдекстран (м. в. 70000, $23 \text{ NH}_2/\text{мол.}$) для придания биосовместимости углеродным нанотрубкам.

Форма и морфология нановолокон зависит от катализатора и режима проведения процесса пиролиза. Наиболее упорядоченную структуру имеет нановолокнистый углерод, полученный на никелевом катализаторе. Для углерода, образующегося на других катализаторах, характерны повышенные межплоскостные расстояния, что типично для неграфитизирующихся углеродных материалов с малыми размерами кристаллитов. На матрицах из кремнезема и цеолита получают спиральные волокна [13], а при использовании графитовой подложки вследствие слабой связи ее с металлом частицы катализатора включаются в пустоты волокон.

Существенный недостаток процесса каталитического пиролиза углеводородов заключается в образовании значительных количеств аморфного углерода, тогда как сорбционные характеристики полученных материалов определяются степенью графитизации их структуры [14].

Каталитические свойства нанесенных металлических наночастиц значительно отличаются от свойств массивных образцов, поэтому не исключена возможность появления новых маршрутов каталитических процессов. Это ярко демонстрируется на примере каталитического пиролиза углеводородов на металлах подгруппы железа. Если на катализаторах с нанокристаллической структурой образуются углеродные нанотрубки, то на массивных образцах происходит отложение графита и аморфного углерода. Однако потенциальные преимущества наноструктур, полученных стандартными методами, как высокоселективных катализаторов, часто оказываются нереализованными. Это может быть обусловлено укрупнением наночастиц металла в процессе работы катализатора. В нанесенных металлических катализаторах, полученных путем пропитки гранул носителя раствором соединения активного металла с последующим прокаливанием и восстановлением, как правило, нет сильного взаимодействия между частицами металла и носителя, что приводит к спеканию наночастиц металла и статистическому распределению их по размерам.

Существует несколько подходов к решению данной проблемы. Например, модифицирование поверхности носителя с целью создания достаточного количества центров образования зародышей металлических частиц, подбор материалов (носителя и активного компонента) для обеспечения эпитаксиального роста наночастичек катализатора, что возможно только при условии структурного соответствия параметров кристаллических решеток, а также использование новых носителей с надлежащей конфигурацией пор.

Значительные перспективы открывает применение электрохимических методик, которые дают возможность контроля и управления процессами получения наночастиц, благодаря проведению их при фиксированном потенциале, т. е. при постоянном отклонении от состояния равновесия, чего практически невозможно достичь в других технологиях. Применение электрохимических методов возможно при условии достаточной электронной проводимости матрицы, которая, кроме того, должна иметь и развитую поверхность. Этим условиям отвечают углеродные нанотрубки и терморасширенный графит, который образуется при быстром нагревании соединений интеркалирования графита, т. е. при химическом диспергировании графита до частиц нанометровых размеров.

Для протекания электрохимической реакции необходимо наличие адсорбционного взаимодействия между электроактивными частицами и поверхностью электрода. На поверхности твердых тел адсорбция осуществляется только на активных центрах. В углеродных материалах такие центры представляют собой кислородсодержащие поверхностные группы, способные к хемосорбции ионов цветных металлов. Тогда как у природного графита концентрация таких групп небольшая, в терморасширенном графите содержание кислорода может достигать 10 % масс. [7]. Поэтому этот материал не требует предварительной обработки для эффективного осаждения металлов на его поверхность, так как активные центры образуются в процессе его получения.

Было установлено [15, 16], что при проведении электрокристаллизации металлов на поверхности электродов из стеклоуглерода увеличение поляризации электрода, времени электролиза, уменьшение концентрации раствора влекут за собой рост количества зародышей металла при уменьшении их размеров. В процессе получения катализатора путем электроосаждения никеля на поверхность частиц терморасширенного графита вследствие большой истинной поверхности электрода исключается возможность достижения больших значений плотностей катодного тока. Однако проведение процесса в низкоконтентрированном электролите ведет к образованию наночастиц металла. На примере реакции каталитического пиролиза бензола с получением углеродных нанотрубок нами [2] была показана эффективность катализатора, полученного путем электроосаждения из водных растворов на поверхность частиц терморасширенного графита никеля.

При синтезе углеродных нановолокнистых материалов методом каталитического пиролиза углеводородов в зависимости от катализатора, состава реакционной смеси и режима проведения процесса могут быть получены нити, у которых графеновые плоскости расположены под углом, перпендикулярно или параллельно (нанотрубки) к оси волокна. О характере расположения этих плоскостей в нановолокнах можно судить по виду дифрактограмм рентгеновских лучей, которые существенно различаются для углеродных нановолокнистых материалов с разным строением нитей, как по виду, так и по положению дифракционных максимумов [17].

Из сравнения дифрактограмм углеродных нановолокон, графита, высокоориентированного пиролитического графита [18] с дифрактограммами полученного нами углеродного материала (рис. 1) следует, что он представляет собой хорошо структурированный графит с примесями высокоориентированного пиролитического графита.

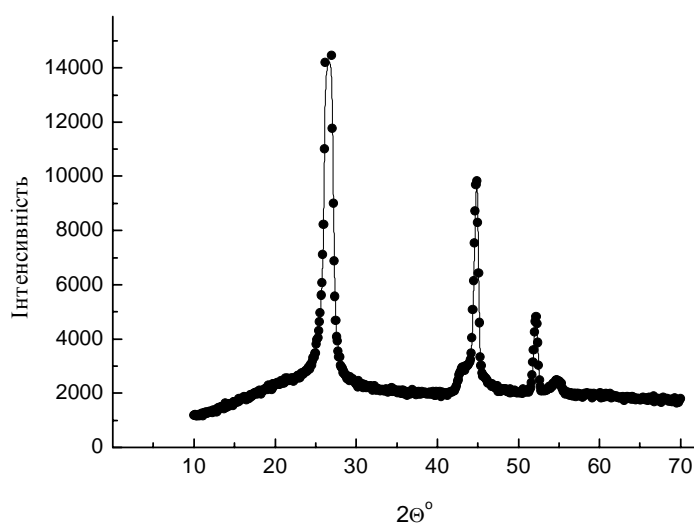


Рис. 1. Дифрактограмма порошка нановолокнистого углеродного материала.

На рис. 2 представлены микрофотографии углеродного материала, полученного пиролизом бензола на никелевом катализаторе при 700°C.

На начальных этапах процесса пиролиза образуются тонкостенные углеродные нанотрубки различного диаметра (от 3 до 20 нм). Скорость роста нанотрубок различна на разных участках катализатора. Во внутренних полостях трубок находятся нанокристаллы никеля.

При увеличении длительности синтеза толщина их стенок возрастает, что приводит к искривлению нанотрубок и превращению их в волокна. Исходя из спектра дифракции рентгеновских лучей и данных электронной микроскопии можно утверждать, что полученный нами углеродный материал состоит из смеси многослойных нанотрубок и нановолокон с расстоянием между графеновыми плоскостями 0,34 нм.

Концы трубок и нитей синтезированного нами материала закрыты частицами катализатора (светлые частицы). Обработка углеродных нанотрубок кислотами приводит не только к открытию их внутренних полостей, о чем свидетельствует увеличение удельной поверхности, которая возрастает с 17 до 40 м²·г⁻¹, что согласуется с результатами других авторов, полученными при исследовании подобных материалов [19], но и к образованию на их концах кислородсодержащих функциональных групп [10], способных к образованию химических связей с аминогруппами. Поскольку открытие внутренних полостей нановолокон и увеличение поверхности в 2 раза не влечет за собой адекватного увеличения величины адсорбции моноэтаноламина (рис. 3), можно сделать заключение,

что его адсорбция имеет химическую природу, а не связана с проникновением молекул адсорбата во внутренние полости.

100 нм

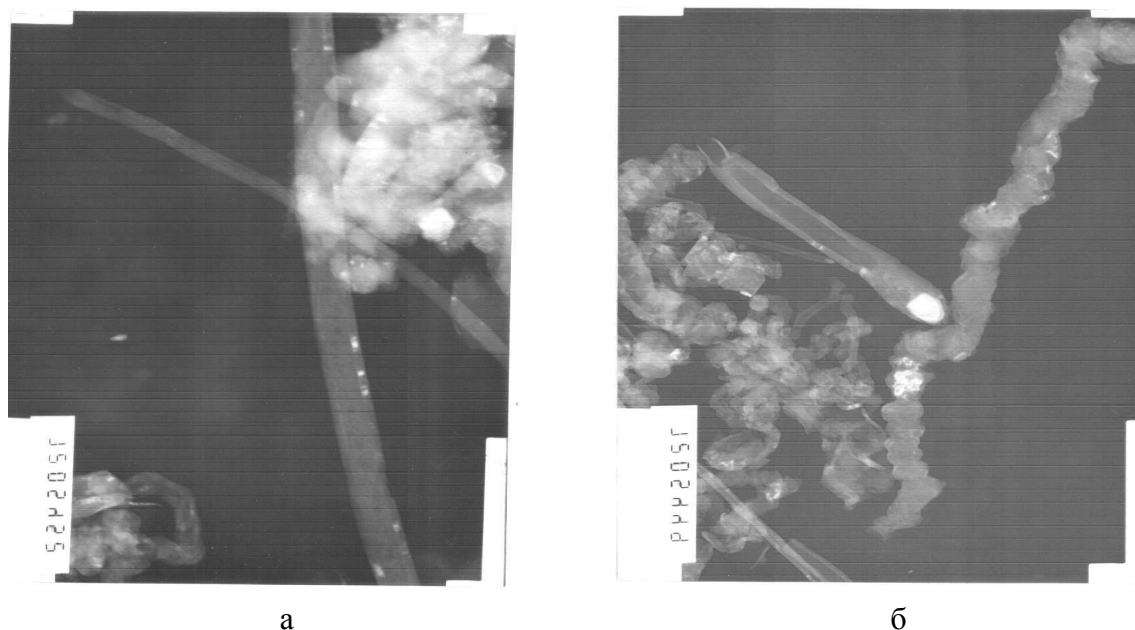


Рис. 2. Электронные микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, продуктов пиролиза бензола на никелевом катализаторе: *а* – в течение 4 ч, *б* – в течение 40 ч.

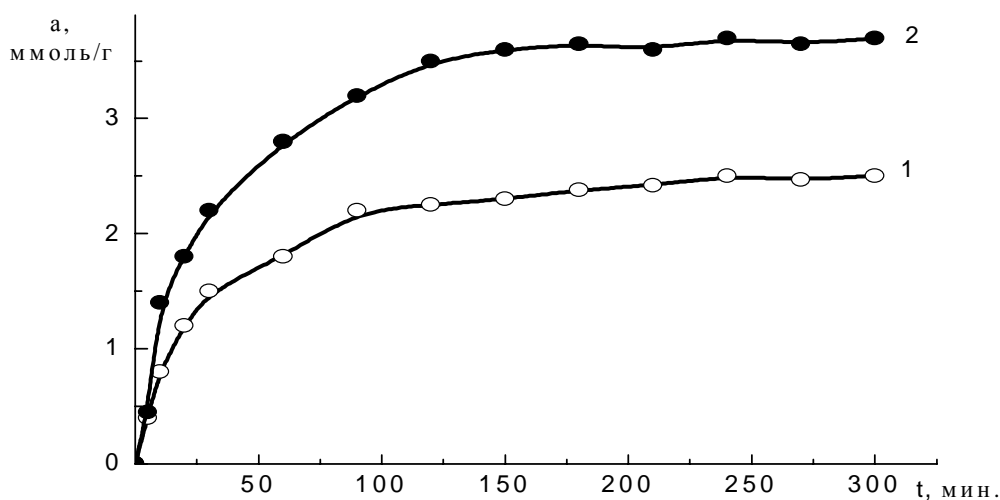


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции моноэтаноламина на углеродном нановолокнистом материале без обработки (1) и после обработки его в азотной кислоте (2).

Изотерма адсорбции (рис. 4) по классификации Гильса относится к L2- типу, что указывает на слабое взаимодействие между адсорбированными молекулами при их параллельном расположении их осей в адсорбционном слое и отсутствие конкуренции со стороны молекул растворителя (воды). Наличие плато на изотерме адсорбции на необработанном кислотой материале свидетельствует об изменении направления ориентирования молекул при увеличении числа адсорбционных слоев.

Значительно лучше из водных растворов на волокнистом углеродном материале адсорбируется анилин (рис. 5).

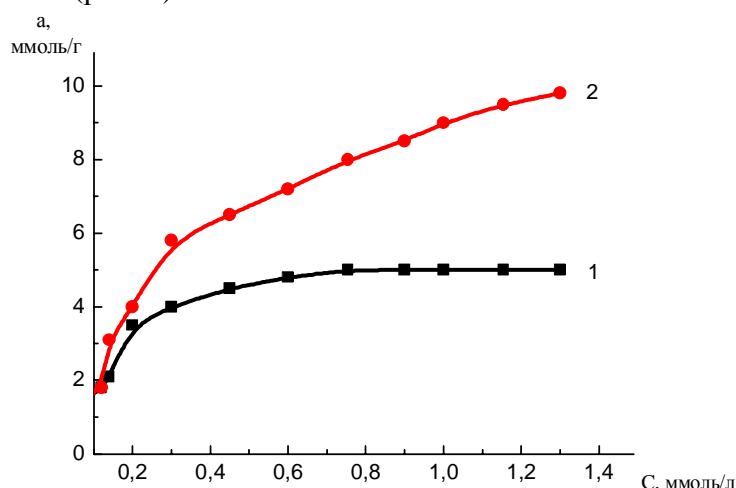


Рис. 4. Изотермы адсорбции моноэтаноламина на нановолокнистом углеродном материале: 1 - без обработки; 2 - после обработки азотной кислотой.

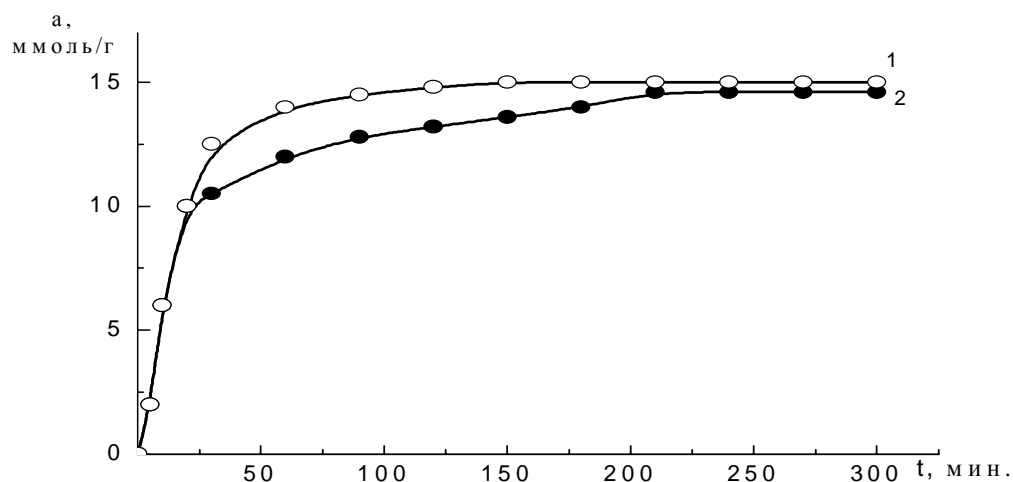


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции анилина на нановолокнистом углеродном материале. 1 - без обработки; 2 - после обработки в азотной кислоте.

Величина адсорбции (рис. 6) анилина из водных растворов на нановолокнистом углеродном материале достигает максимального значения при концентрации $0,035 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и практически не изменяется при дальнейшем увеличении содержания анилина в растворе.

Из сравнения изотерм адсорбции моноэтаноламина и анилина видно, что они существенно отличаются начальными участками, которые характеризуют процесс образования первого слоя молекул сорбата на поверхности сорбента [20]. Из этого, следуя общепринятой точке зрения [21], вытекает, что сорбция моноэтаноламина происходит в основном на внешней поверхности сорбента, в то время как крутой подъем изотермы адсорбции анилина указывает на проникновение его молекул в микропоры. С нашей точки зрения, более правильное объяснение наблюдаемых различий дает учет взаимодействия π -электронов бензольного кольца анилина с π -электронами графеновых плоскостей [19].

На рис. 7 и 8 приведены изотермы адсорбции моноэтаноламина (1, 2) и анилина (3, 4), полученные обработкой экспериментальных данных по линейным формам уравне-

ний Ленгмюра и Фрейндлиха. Изотермы адсорбции моноэтаноламина рис. 7 и 8 не подчиняются этим уравнениям, тогда как изотермы адсорбции анилина могут быть описаны уравнением Фрейндлиха. Это подтверждает высказанное ранее предположение о различных механизмах процесса адсорбции этих аминов на поверхности углеродного нановолокнистого материала.

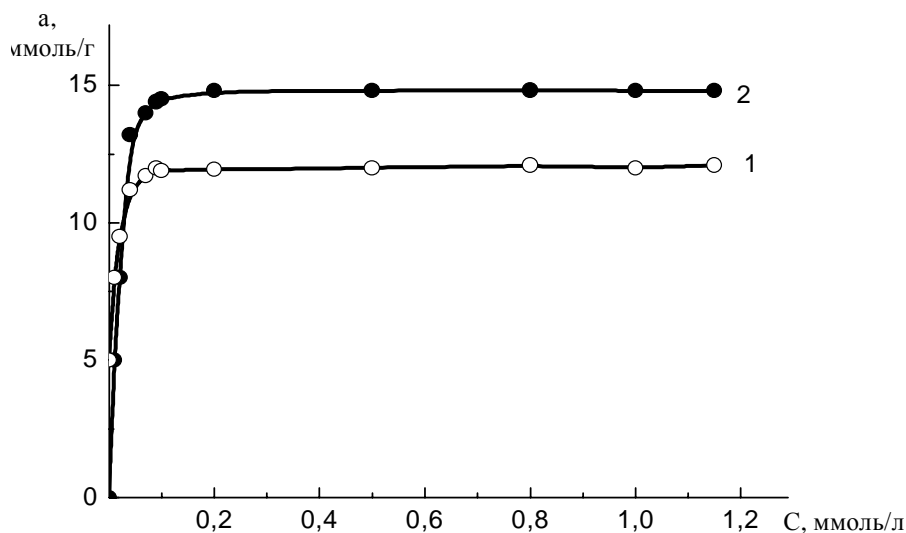


Рис. 6. Изотермы адсорбции анилина на углеродном нановолокнистом материале. 1 – без обработки кислотой; 2 - после обработки в азотной кислоте

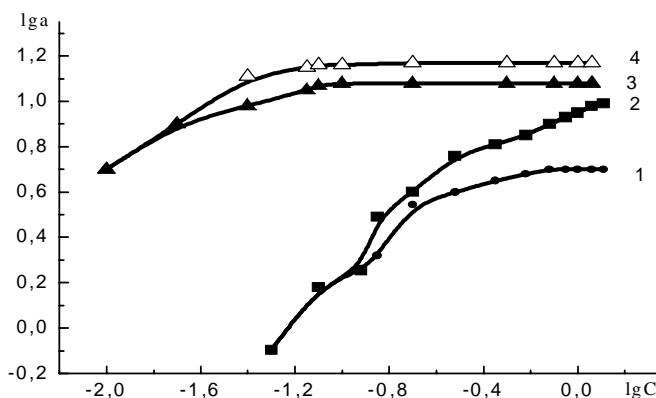


Рис. 7. Изотермы адсорбции моноэтаноламина (1, 2) и анилина (3, 4) в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха.

Способность полученного углеродного материала к адсорбции аминов из водных растворов указывает на перспективность применения его в сенсорах.

В практике аналитических исследований широкое распространение получили угольно-пастовые электроды, которые представляют собой смесь измельченного угля или графита с жидкостью, которая удерживает углеродную матрицу от размывания электролитом. В качестве связующих веществ используют вазелиновое масло, парафин и алканы, силиконовые, полихлорированные и фторированные масла, α -бромнафталин, жидкие органические сульфиды. По сравнению с другими электродами на основе графита угольно-пастовые электроды обладают наиболее развитой рабочей поверхностью при одних и тех же размерах. Поэтому они имеют повышенную адсорбционную способность по отношению к органическим и неорганическим веществам. Для определения органических соединений большие возможности открывает использование угольно-пастового электроактивного электрода. При электровосстановлении ароматических нитросоедине-

ний обнаружена взаимосвязь между катодным потенциалом, устанавливающимся при протекании тока, природой и положением заместителей в ароматическом кольце твердого органического соединения. Это открывает перспективу исследования нерастворимых биополимеров.

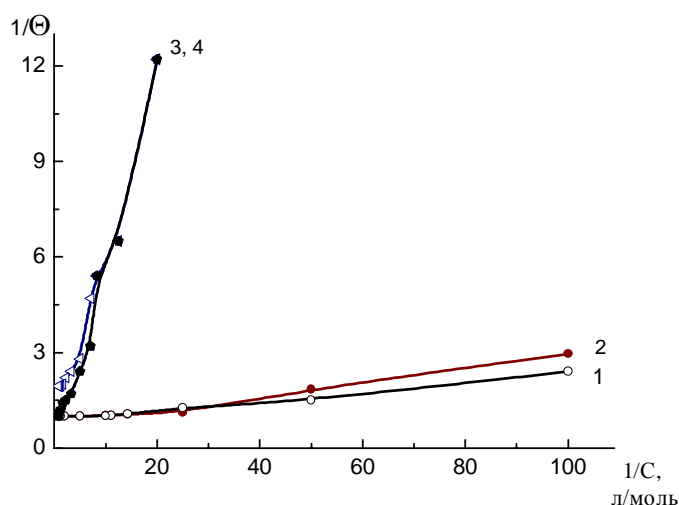


Рис. 8. Изотермы адсорбции моноэтаноламина (1, 2) и анилина (3, 4) в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

Концентрирование деполяризатора на угольно-пастовом электроде достигается за счет адсорбции или химического взаимодействия с модификатором, включенным в пасту. Чаще всего в качестве модификаторов используют вещества с комплексообразующими свойствами (лиганды), хелаты металлов, ионообменники, неорганические и органические сорбенты, ферменты. При наличии в молекуле органического соединения электроактивной группы, например, аминной, его концентрация может быть определена вольтамерометрически.

Исходя из способности полученного нами углеродного материала к адсорбции аминов из водных растворов при быстром достижении равновесия в области их низких концентраций, методом циклической вольтамперометрии была проверена возможность определения концентрации этилендиамина в водных растворах на углеродных пастовых электродах, изготовленных из него. Этилендиамин был выбран, исходя из того, что в случае аминов, использованных при изучении адсорбции, электродные процессы могут быть осложнены окислением ОН-группы в случае моноэтаноламина или полимеризацией анилина при анодной поляризации электрода.

Пастовые электроды изготавливали путем заполнения стеклянной трубки с внутренним диаметром 2 мм и длиной 5 см нановолокнистым углеродным материалом, смоченным вазелиновым маслом. Трубку через резиновую муфту присоединяли к платиновому токоподводу, входящему в комплект электрохимической ячейки к потенциостату.

Циклические вольтамперограммы регистрировались на двухкоординатном самописце ПДА1 при поляризации рабочего электрода в трехэлектродной стеклянной ячейке в потенциодинамическом режиме при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Вспомогательным электродом служил стержень из стеклоуглерода диаметром 2 мм. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлор-серебряный электрод с потенциалом 0,202 В относительно нормального водородного электрода.

Рабочий раствор готовился путем растворения 100 мг этилендиамина в 100 мл 0,1 М водного раствора КСl. Растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением соответствующего объема рабочего раствора 100 мл фонового электролита.

Перед каждым измерением поверхность рабочего электрода обновляли выталкиванием из стеклянной трубки столбика электродной массы высотой ~ 1 мм, который срезали лезвием.

На рис. 9 приведены циклические вольтамперограммы для растворов с различной концентрацией этилендиамина. В отсутствие деполяризатора в растворе на поляризационной кривой не отмечаются какие-либо процессы (рис. 9, а). При введении в раствор фонового электролита этилендиамина на вольтамперограмме отмечается пик тока при потенциале 0,26 В вследствие протекания процесса окисления аминогруппы. Соответствие этого пика указанному процессу подтверждается зависимостью силы тока от концентрации этилендиамина в растворе. Вследствие концентрационной поляризации пик тока сдвигается в сторону более положительных потенциалов при уменьшении концентрации деполяризатора. Как видно из приведенных данных, пики окисления аминогруппы четко фиксируются на вольтамперограммах при содержании этилендиамина в растворе до 0,001 мг/мл.

Вследствие того, что первой стадией электрохимического процесса является адсорбция электроактивной частицы на поверхности электрода, важную, а иногда и решающую роль играют его природа и свойства поверхности. Для углеродных материалов важное значение имеет наличие на поверхности гетероатомов (кислорода, азота и др.), которые создают определенный функциональный покров и способность к адсорбции тех или иных частиц. Чаще всего модифицирование поверхности углеродных материалов осуществляют путем ее окисления. Такая обработка приводит к образованию поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. Окисление поверхности углеродных материалов может быть проведено путем нагревания их в атмосфере кислорода или воздуха до 400-450°C. При более высоких температурах начинается процесс выгорания углерода с образованием газообразных оксидов СО и СО₂.

Окисление поверхности углеродных материалов, проводящих электрический ток, может быть осуществлено путем анодной обработки их в водных электролитах. Этот процесс более эффективно протекает в щелочных растворах. Поэтому в настоящей работе с целью увеличения адсорбционной способности поверхности углерода пастовые электроды из углеродных нанотрубок перед использованием для определения концентрации этилендиамина подвергали предварительной анодной обработке в 1 М растворе КОН при потенциале 1 В в течение 20 мин. Такая обработка дает возможность увеличить чувствительность методики на порядок (рис. 10).

На модифицированной поверхности углерода потенциал окисления аминогруппы более положительный, что может быть вызвано образованием более прочных связей молекул этилендиамина с поверхностными кислородсодержащими группами.

Из данных, приведенных на рис. 11, следует, что прямолинейная зависимость величины тока пика для электродов с модифицированной поверхностью наблюдается в области низких концентраций этилендиамина, а для электродов не подвергавшихся дополнительной обработке – более высоких. Поэтому в зависимости от содержания этилендиамина в исследуемом растворе определение его концентрации следует проводить с учетом этого экспериментального факта.

Данная методика применима для определения содержания этилендиамина в водном растворе в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-2} моль/л.

Выводы

Электроосаждение никеля из разбавленного электролита на поверхности частиц терморасширенного графита формирует покрытие из наноразмерных частичек металла, которые могут быть использованы как катализатор пиролиза бензола при синтезе углеродных нанотрубок. Синтезированный углеродный нановолокнистый материал состоит

из графитовых волокон с ориентированием графеновых плоскостей параллельно оси волокна. Исследована адсорбция моноэтаноламина и анилина на полученном углеродном материале. Величина адсорбции анилина существенно выше вследствие наличия в его молекуле бензольного кольца.

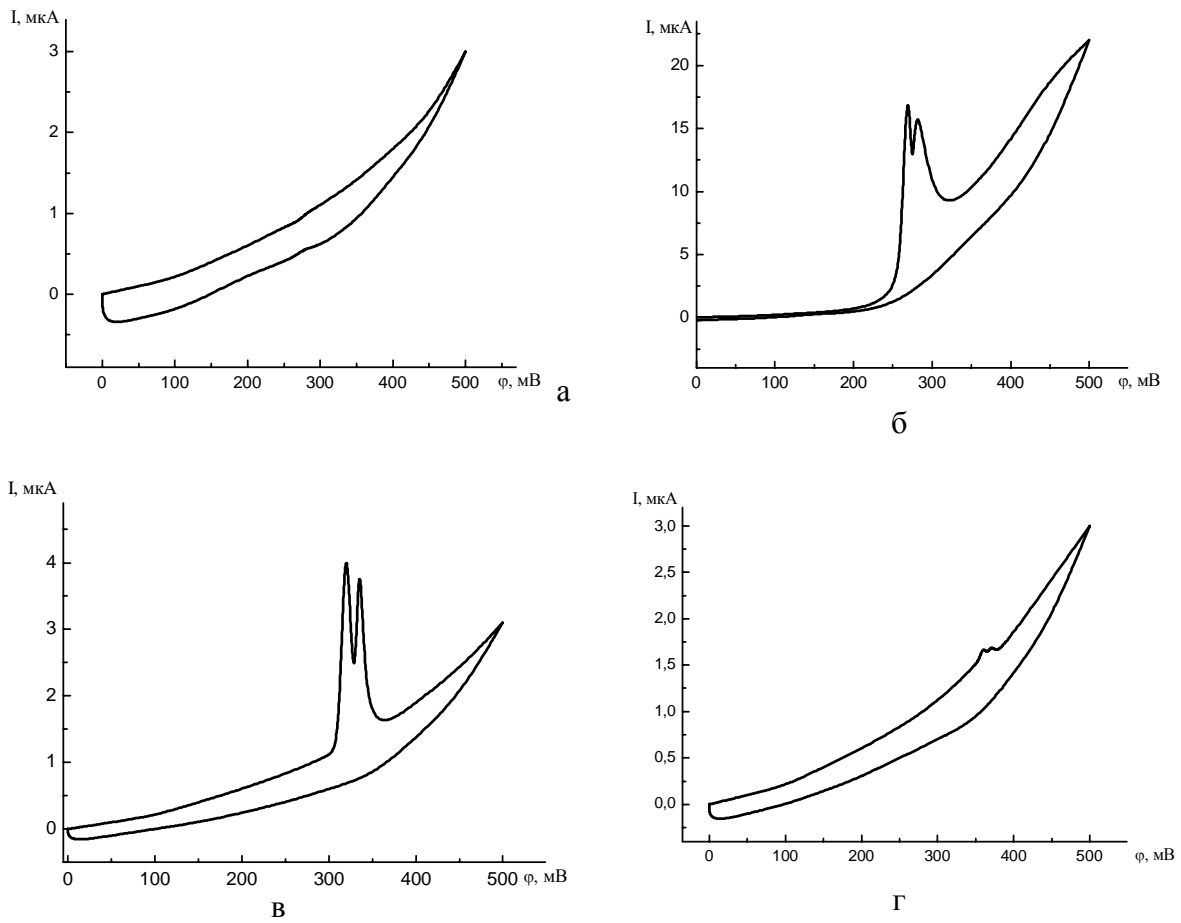


Рис. 9. Вольтамперные характеристики электрода из углеродных нанотрубок в аминсодержащих растворах: а-0, б- 1, в-0,1; г-0,01 мг/мл этилендиамина.

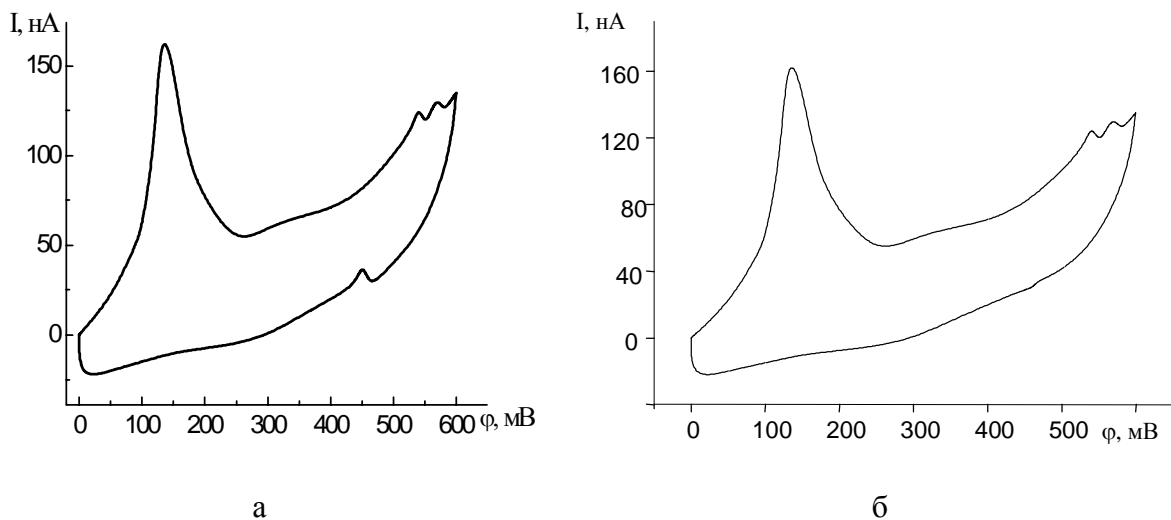


Рис. 10. Вольтамперные характеристики электрода из окисленного углеродного материала в аминсодержащих растворах: а-0,001; б-0,0001 мг/мл этилендиамина.

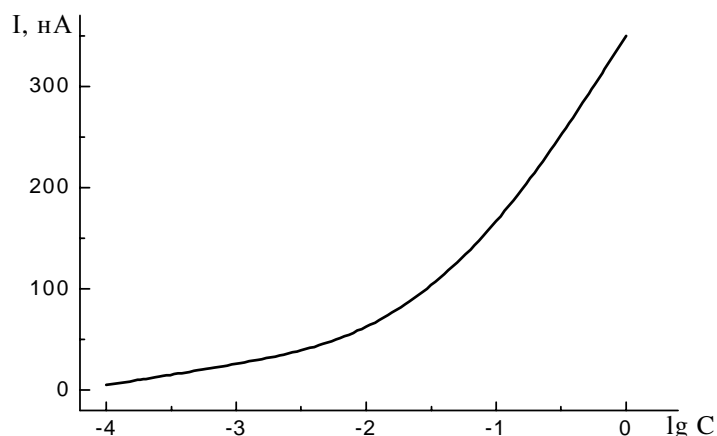


Рис. 11. Зависимость величины тока пика окисления аминогруппы от концентрации этилендиамина в растворе.

Окислительная обработка азотной кислотой приводит к увеличению адсорбции аминов вследствие взаимодействия их с кислородсодержащими поверхностными группами. Методом циклической вольтамперометрии показана перспективность использования полученного пиролизом бензола углеродного нановолокнистого материала для изготовления рабочего электрода сенсора, чувствительного к наличию аминов в водных растворах. Линейность зависимости величины пика тока от содержания этилендиамина в электролите соблюдается в интервале концентраций 10^{-2} - 10^{-6} моль/л.

Литература

1. Downs W.B., Baker R.T.K. Novel carbon fiber - carbon filament structures // Carbon. – 1991. – V. 29, N 8. – P.1173-1179.
2. Загоровский Г.М., Сидоренко И.Г., Чуйко А.А. Получение углеродных наноструктур путем пиролиза бензола на терморасширенном графите с электроосаженным никелем // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: Збірн. наук. праць. - Т. 1, вип. 1. – Київ: Академперіодика, 2004. - С.165 – 171.
3. Basiuk E.V., Basiuk V.A., Banuelos Jose-Guadalupe, Saniger-Blesa Jose-Manuel, Pokrovskiy V.A, Gromovoy T.Yu., Mischanchuk A.V, and Mischanchuk B.G.. Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106. - P.1588-1597.
4. Chen Jian., Hamon Mark A, Hui Hu, Yongsheng Chen, Rao Apparao M., Eklund Peter C., Haddon Robert C. Solution properties of single-walled carbon nanotubes // Science. - 1998. - V. 282, N 5386. - P.95-98.
5. Jing Kong and Hongjie Dai. Full and modulated chemical gating of individual carbon nanotubes by organic amine compounds // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105, N 15. - P.2890-2893.
6. Qidao Chen, Liming Dai, Mei Gao, Shaoming Huang, and Albert Mau. Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105, N 3. - P.618-622.
7. Огенко В.М., Сидоренко И.Г., Приходько Г.П., Загоровский Г.М. Электроосаждение никеля на трехмерном графитовом катоде // Укр. хим. журнал. – 2002. – Т. 68, № 9. – С.36 – 39.
8. Загоровский Г.М., Приходько Г.П., Огенко В.М., Сидоренко И.Г. Выделение меди из разбавленных растворов на дисперсном графитовом катоде // Журн. прикл. химии. - 2001. – Т. 74, № 3. – С.476–478.

9. Ivanov V., Fonseca A., Nagy J.B., Lucas A., Lambin P., Bernaerts D. and X.B.Zhang. Catalytic production and purification of nanotubes having fullerene- scale diameter // Carbon. - 1995. - V. 33, N 12. - P.1727 - 1738.
10. Yang Y., Zou H., Wu B., Li Q., Zhang J., Lin Z., Guo X., Du Z.. Enrichment of large-diameter single-walled carbon nanotubes by oxidative acid treatment // J. Phys. Chem. B. - 2002. - V. 106, N 29. - P.7160-7162.
11. Fernandes Elena, Hugi -Cleary Deirdre, Victoria Lopez-Ramon M., and Stoecli Fritz. Adsorption of phenol from dilute and concentrated aqueous solution by activated carbons // Langmuir. - 2003. - V. 19, N 23. - P.9719-9723.
12. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. - 1994. - V. 32, N 5. - P.759-769.
13. Motojima S., Kawaguchi M., Nozaki K. Preparation of coiled carbon fibers by catalytic pyrolysis of acetylene and its morphology and extension characteristics // Carbon. - 1991. - V. 29, N 3. - P.379-385.
14. Французов В.К., Пешнев Б.В.. Производство сорбентов на основе углеродных нановолокон // Реактив 2002: М-лы 15 Межд. научно-техн. конф. “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии” (7-10 окт. 2002, Уфа, Россия). - Т. 1. - Уфа: Реактив, 2002. - С.150-151.
15. Плясова Л.М., Молина И.Ю., Черепанова С.В., Рудина Н.А., Шерстюк О.В., Савинова Е.Р., Пронькин С.Н., Цирлина Г.А. Дисперсные электролитические осадки платины и палладия субмикронных толщин на поликристаллических подложках: рентгеновская дифрактометрия и микроскопия // Электрохимия. - 2002. - Т. 38, № 10. - С.1236-1252.
16. Аржанова Т.А., Голиков А.П. Распределение по размерам кристаллов серебра и меди в зависимости от условий их электрокристаллизации на стеклоуглероде // Электрохимия. - 2002. - Т. 38, № 10. - С. 1206 - 1211.
17. Park C., Engel E.S., Growe A., Gilbert T.R., and Rodriguez N.M.. Use of carbon nanofibers in the removal of organic solvents from water // Langmuir. - 2000. - V. 16, N 21. - P.8050-8056.
18. Endo M, Takeuchi K., Kobori. K., Takahashi K., Kroto H.W., Sarker A. Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers // Carbon. - 1995. - V. 33, N 7. - P.873-881.
19. Endo M., Kim Y.A., Takeda T., Hong S.H., Matusita T., Hayashi, T., Dresselhaus M.S.. Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis // Carbon. - 2001. - V. 39, N 12. - P.2003-2010.
20. Yuan-Yao Li, Kazuhiro Mochizuki, Akiyoshi Saroda, Yotuki Suzuki. Activation studies of vapor-grown fibers with supercritical fluids // Carbon. - 2001. - V. 39. - P.2143-2150.
21. Еремина А.О., Головина В.В., Щипко М.Л., Бурмакина Е.В.. Адсорбция фенола из водных растворов углеродными адсорбентами // Журн. прикл. химии. - 2000. - Т. 73, Вып. 2. - С.254-257.
22. Мушинов С.З., Гулямова Д.Б., Сеитова Э.А., Рахимов Г.Б.. Термодинамические параметры адсорбции четыреххлористого углерода на натриевой и тетраметиламмониевой формах монтмориллонита // Журн. физ. химии. - 2002. - Т. 76, № 8. - С.1468-1471.
23. Shim Moonsub, Wong Nadine, Kam Shi, Chen Robert J., Li Yiming, and Dai Hongjie. Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition // Nano Lett. - 2002. - V. 2, N 4. - P.285- 288.