

8. Исследование влияния химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др. // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. тр. Под ред. П.А. Витязя. – Минск: ГНУ «Институт теплообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси. – 2011. – С. 141–146.
9. Пат. на винахід № 98146, МПК С01В 31/06. Спосіб очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу / Г. П. Богатирьова, М. А. Мариніч, Г. А. Базалій та ін. Опубл. 25.04.2012; Бюл. № 8.
10. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ / Под ред. Г. П. Богатыревой. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 1992. – 38 с.
11. ТИ 25000.00763. Изготовление нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) из продукта пиролиза / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – 8 с.
12. ТУ У 24.1-05417377-231:2011. Нанопорошки многостенных углеродных нанотрубок марок МУНТ-А (MWCNT-A), МУНТ-В (MWCNT-B), МУНТ-С (MWCNT-C) / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – 8 с.
13. Электропроводящие нанокompозиты на основе полиэтилена / Д. С. Новак, Н. М. Березенко, Т. С. Шостак и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 394–398.
14. Особенности магниторезистивных свойств композитов из углеродных нанотрубок в интервале температур 4,2–252 К в магнитных полях до 140000 эрстед / И. В. Золочевский, А. В. Терехов, С. А. Глаголев и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 390–393.

Поступила 05.06.12.

УДК 621.921.343-492.2:541.128.13

Г. П. Богатырёва¹, А. Д. Шевченко², доктора технических наук;
В.Е. Днюк³; Г.Г. Цапюк³, канд. техн. наук; **О.В. Лещенко¹**

¹ИСМ – Институт сверхтвёрдых материалов им.В.Н.Бакуля НАН Украины, г. Киев

²ИМФ – Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины, г. Киев

³КНУ – Киевский Национальный Университет им.Т.Шевченко, Украина

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Приведены результаты исследования влияния окислительной обработки на физико-химические свойства многослойных углеродных нанотрубок (УНТ). Установлено, что в результате дополнительной химической обработки на поверхности УНТ формируются карбоксильные, ангидридные и лактонные группы, которые могут быть центрами дальнейшего модифицирования.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, окислительная обработка, поверхностные функциональные группы, физико-химические свойства.

Диапазон применения углеродных нанотрубок (УНТ) в современном производстве довольно широкий: структуризаторы различных композиционных материалов, носители для

адресной доставки действующих веществ (лекарств) в биологических объектах, адсорбенты, катализаторы, магниторезисторы и многое другое. Естественно, для каждого назначения требуется материал с определённым набором физико-химических и физико-механических характеристик. Известно, что свойства УНТ в значительной степени определяются также качеством их химической очистки в процессе извлечения УНТ из продукта синтеза [1, 2]. В этой связи актуальны исследования по определению влияния качества химической очистки на такие свойства УНТ, как термическая стойкость, состав и концентрация кислородсодержащих групп, а также магнитные свойства.

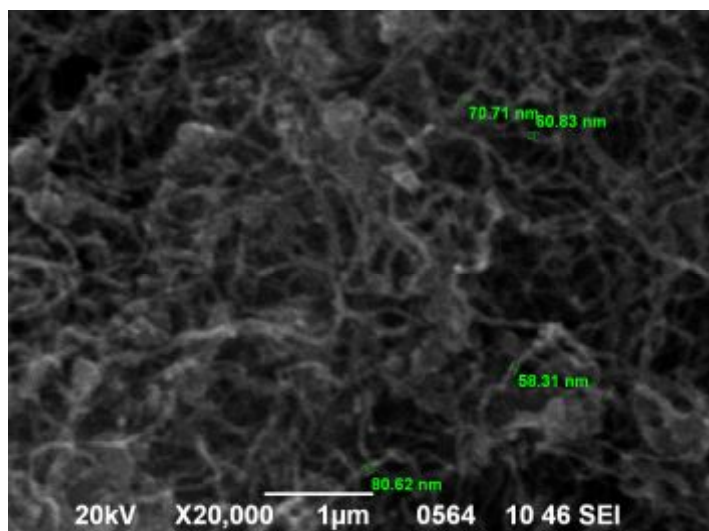


Рис. 1. Микрофотография УНТ, полученных CVD-методом

В этой работе представлены результаты исследований свойств многослойных углеродных нанотрубок (далее – УНТ), полученных методом CVD-синтеза из продукта пиролиза метана с применением Ni–Mg катализатора (производитель – фирма «Алит», Украина).

Исходные УНТ, полученные методом CVD-синтеза, были подвергнуты специальной химической обработке (очистке) для удаления примесей. Очищенные УНТ представляют собой пучки спутанных изогнутых нанотрубок (отдельных волокон) с вкраплениями остатков катализатора (~ 0.4 %) и аморфного

углерода (до 0.5 %) (рис. 1).

Методы исследования*

Для определения зависимости изменения массы образца УНТ от времени и температуры нагрева применяли термогравиметрический анализ (ТГ) на воздухе и в среде инертного газа (Ar).

Термогравиметрический анализ на воздухе выполняли в дериватографе в температурном интервале 25–950°C со скоростью нагревания 10°C/мин. Начальная масса навески УНТ – 100 мг.

Для определения концентрации поверхностных функциональных групп S_{fg} и температурных интервалов их разложения (термической устойчивости) применяли метод термопрограммированной десорбции (ТПД). Этот метод заключается в проведении ТГ в среде Ar с параллельным ИК-спектрометрическим анализом газообразных продуктов десорбции. Так были исследованы термодесорбционные процессы, происходящие в поверхностном слое нанотрубок. Образцы УНТ нагревали от 20 до 900°C со скоростью нагревания 10°C/мин. Скорость течения потока газа (Ar) – 50 см³/мин. Точность определения концентрации CO и CO₂ – 6–2 10⁻⁶ моль/л.

Концентрацию кислородсодержащих функциональных групп на поверхности УНТ определяли методом Бёма. Этим методом, в отличие от метода ТПД, можно определить доступные в растворе поверхностные группы.

Навески УНТ ($m = 0.5$ г, точность измерения – 0.0001 г) заливали растворами 0.05 М NaOH, 0.05 М NaHCO₃ или 0.05 М Na₂CO₃ (10 см³). Смесь взбалтывали в течение 24 ч., затем отбирали аликвоту раствора и определяли концентрацию основания потенциометрическим титрованием. Концентрацию функциональных групп (С) определяли по формуле

* Все исследования выполняли на воздушно сухих образцах УНТ.

$$C = \frac{V_{осн.} (V_{HCl}^0 - V_{HCl}) C_{HCl}}{1000m V_A},$$

где $V_{осн.}$ – объем раствора основания, которым заливали навеску УНТ, см³; V_{HCl} , V_{HCl}^0 – объем кислоты, для титрования аликвот исследуемого раствора и раствора сравнения, соответственно, см³; C_{HCl} – концентрация HCl (0.1 М); m – масса навески УНТ, г; V_A – объем аликвоты исследуемого раствора основания ($V_A = 2$ мл). Погрешность определения C – 2%.

Магнитные характеристики УНТ исследовали методом магнитометрии на вибрационном магнитометре Vibrating Magnetometer 7404 VSM (фирма “Lake Shore Cryotronics, Inc.”, США) в магнитных полях с напряженностью до 13000 эрстед. Чувствительность магнитометра составляет $\approx 10^{-7}$ еме, что позволяет измерять магнитный момент образцов массой в единицы милли-граммов. Массу исследуемых образцов измеряли электронными микровесами AB135-S/FACT с автокомпенсацией (фирма «Mettler Toledo», Швейцария). Чувствительность весов составляет – 10^{-5} г [3].

Дериватографические исследования образцов нанотрубок: исходных (УНТ1) и после дополнительной специальной химической очистки (УНТ2) проводили на дериватографе QU1500 в интервале температур 20 - 1000°С в воздушной среде. Масса образца – 100 мг. Элементный состав указанных образцов УНТ и их основные характеристики качества приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики качества УНТ1 и УНТ2

№ п/п	Показатель	УНТ1	УНТ2
1	Массовая доля примесей в виде несгораемого остатка (зольность), %	1,60	0,40
2	Удельная магнитная восприимчивость, χ , 10^{-8} м ³ /кг	101,3	3,6
3	Содержание растворимых примесей, %	10,4	0,2
4	Содержание аморфного углерода, %	7,2	0,5
5	Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$, м ² /г	113,6	138,4
6	Объём микропор (удельный), мл/г	0,037	0,046
7	Энергия адсорбции, кДж/моль	15,76	9,59
8	Средний диаметр агломератов, мкм	37,0	39,0
9	Элементный состав, % :		
	С	95,38	95,77
	О	2,88	3,81
	Ni	1,49	0,17
	Cr	0,25	0,24

Результаты исследований

Дериватограммы образцов УНТ показаны на рис. 2.

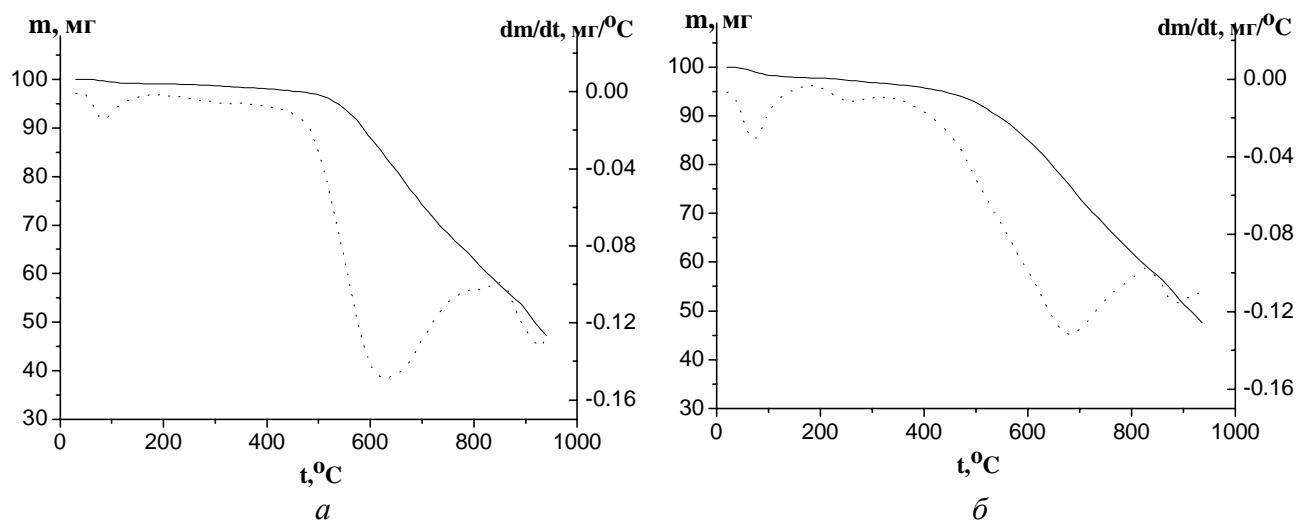


Рис. 2. Дериватограммы образцов: УНТ1 (а) и УНТ2 (б). Сплошные линии – температурные зависимости потери массы, пунктирные линии – дифференциальные кривые.

Из данных рис. 2 следует, что общая потеря массы (Δm) УНТ1 и УНТ2 при нагревании образцов на воздухе до 900°C составляет 52.8 и 51.1 %, соответственно.

Дифференциальная кривая имеет несколько экстремумов, отвечающих различным процессам [4, 5]. Первый минимум при температуре $\approx 100^\circ\text{C}$ соответствует десорбции физсорбированной воды с поверхности нанотрубок. Этот эффект незначителен и составляет $\approx 1\%$ для УНТ1 и $\approx 2\%$ для УНТ2. Для УНТ2, в отличие от УНТ1, при температуре 265°C наблюдается небольшой (1.2 %) эффект потери массы, связанный с разложением поверхностных групп, образующихся, по-видимому, в результате кислотной обработки. Температура разложения этих групп позволяет отнести их к карбоксильным группам. Процесс окисления нанотрубок активно начинается при температурах свыше 400°C. Температура начала окисления ($T_{\text{н.о.}}$) УНТ2 на 60 - 70°C ниже, чем $T_{\text{н.о.}}$ УНТ1, однако максимальная скорость окисления УНТ2 наблюдается при $\approx 680^\circ\text{C}$, что на 45°C выше, чем $T_{\text{н.о.}}$ УНТ1. Эти особенности, по-видимому, связаны с разложением поверхностных кислородсодержащих групп (ангидридных, лактонных, фенольных и др.), сформированных на поверхности УНТ2 в результате кислотной обработки. Эти поверхностные группы разлагаются в температурном интервале 400 - 900°C параллельно с окислением основной структуры УНТ. Потеря массы, отвечающая данным процессам, составляет $\approx 38\%$ (УНТ1) и $\approx 40\%$ (УНТ2).

Еще один эффект потери массы наблюдается в интервале температур 830 - 940°C, причем для УНТ1 и УНТ2 температура отличается несущественно.

Эти два эффекта, наблюдаемых при высоких температурах, вероятно, связаны с наличием двух форм углерода, формирующихся на стадии синтеза УНТ. Как видно из полученных данных, эти формы почти не изменяются в результате кислотной обработки. Несущественное различие значений Δm и схожесть зависимостей dm/dt свидетельствуют о достаточной воспроизводимости свойств получаемого материала на стадии синтеза.

Температурные зависимости изменения массы УНТ1 и УНТ2 в интегральной и дифференциальной формах, а также температурные зависимости выделения CO и CO_2 (основных продуктов десорбции) показаны на рис. 3.

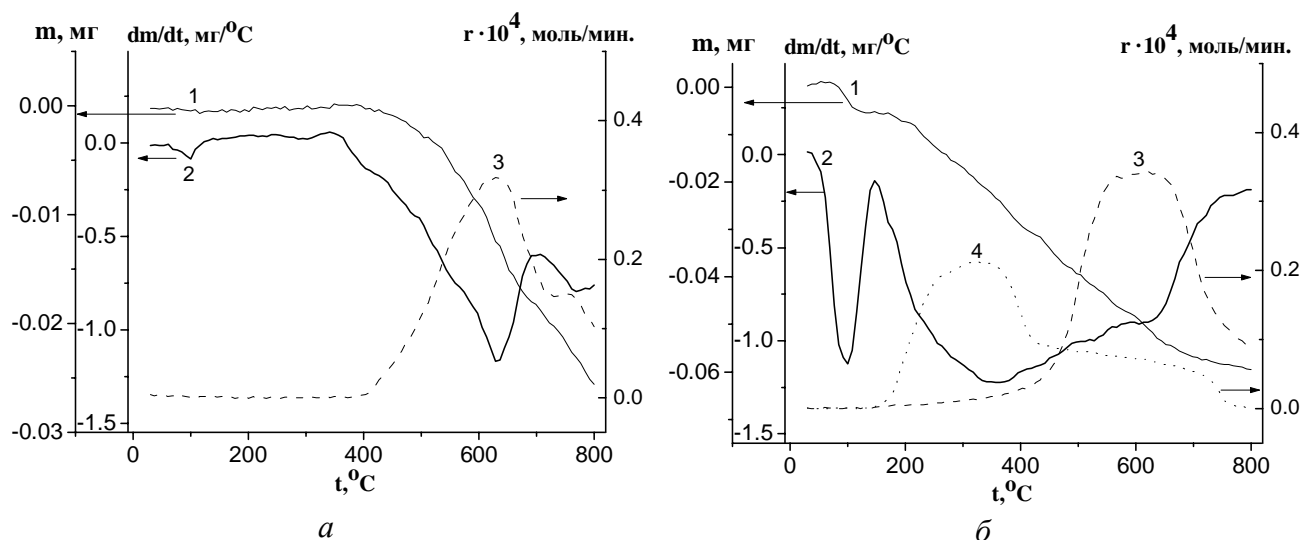


Рис. 3. Температурная зависимость: изменения массы УНТ1 (а) и УНТ2 (б) в интегральной (1) и дифференциальной (2) форме; скорости выделения CO (3) и CO₂ (4).

Соответствующие показатели термодесорбционных свойств УНТ1 и УНТ2 приведены в табл. 2.

Таблица 2. Термодесорбционные свойства УНТ1 и УНТ2

Образец	$\Delta m, \%$	m (H ₂ O), %	C (CO), ммоль/г	C (CO ₂), ммоль/г	$C_{\text{ФГ}}, \text{ммоль/г}$		
					Карбоксильные	Ангидридные, лактонные	Фенольные
УНТ1	2,56	0,05	0,69	~0	~0	~0	0,69
УНТ2	5,95	0,52	0,85	0,64	0,41	0,23	0,82

Как следует из полученных зависимостей изменения массы и дифференциальных кривых, нанотрубки УНТ1 не содержат поверхностных групп с температурой разложения до 400°C, что связано с температурным режимом получения нанотрубок. Так, этот образец не содержит поверхностных CO₂-центров (карбоксильных, ангидридных и лактонных групп) и содержит лишь незначительное количество СО-центров. Исходя из температуры разложения, СО-центрами на поверхности УНТ1 являются фенольные группы. Между дифференциальной зависимостью изменения массы и кривой выделения СО наблюдается удовлетворительное качественное (совпадают экстремумы) и количественное (изменение массы Δm согласуется с $C(\text{CO})$) соответствие. Таким образом, нагревание УНТ1 в инертной атмосфере приводит к тому, что разлагаются фенольные группы, присутствующие в незначительном количестве ($6.9 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

Нанотрубки, прошедшие кислотную окислительную обработку, (УНТ2) содержат большее, чем исходный образец, количество поверхностных групп. Об этом свидетельствуют больший (более чем в 2 раза) эффект потери массы (Δm), а также большее количество газообразных продуктов десорбции ($C(\text{CO})$ и $C(\text{CO}_2)$). Кислотная окислительная обработка приводит к формированию различных поверхностных групп, о чем свидетельствует широкий (150 - 800°C) минимум на дифференциальной кривой. В результате обработки на поверхности УНТ2 образуется до $4.1 \cdot 10^{-4}$ моль/г карбоксильных групп, на что указывает широкий максимум выделения CO₂ в температурном интервале 180 - 430°C. Выделение CO₂ и СО при температурах выше 400°C свидетельствует об образовании $1.5 - 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/г

ангидридных, лактонных и фенольных групп (см. табл. 2). Максимумы выделения CO и CO₂ для УНТ2 коррелируют с дифференциальной зависимостью потери массы.

Результаты исследований УНТ методом титрования по Бёму приведены в табл. 3.

Таблица 3. Концентрация функциональных групп в поверхностном слое УНТ, определенная методом Бёма

Образец	C _{ФГ} , ммоль/г		
	карбоксильные	ангидридные, лактонные	фенольные
УНТ1	~ 0	~ 0	0,65
УНТ2	0,39	0,20	0,79

Эти данные хорошо согласуются с данными, полученными методом ТПД. Таким образом, практически все поверхностные группы нанотрубок доступны в растворе и могут быть центрами дальнейшего модифицирования.

Результаты магнитных исследований показали, что углеродные нанотрубки являются магнитотвёрдыми ферромагнетиками. Коэрцитивная сила $H_C = 121,73$ эрстед для образца УНТ1 и $H_C = 127,66$ эрстед для образца УНТ2. Магнитный момент насыщения (m_s) образца УНТ1 составляет 0,279 эме/г, а образца УНТ2 – 0,078 эме/г и зависит от содержания Ni в УНТ, т.е. m_s можно изменить путем специальной химической обработки. H_S – напряжённость магнитного поля, при которой наблюдается насыщение магнитного момента m_s , соответственно равна: $H_S = 2080$ эрстед (УНТ1) и $H_S = 1760$ эрстед (УНТ2).

Значения удельного магнитного момента для УНТ1 и УНТ2 в зависимости от напряжённости магнитного поля (петли гистерезиса) показаны на рис.4.

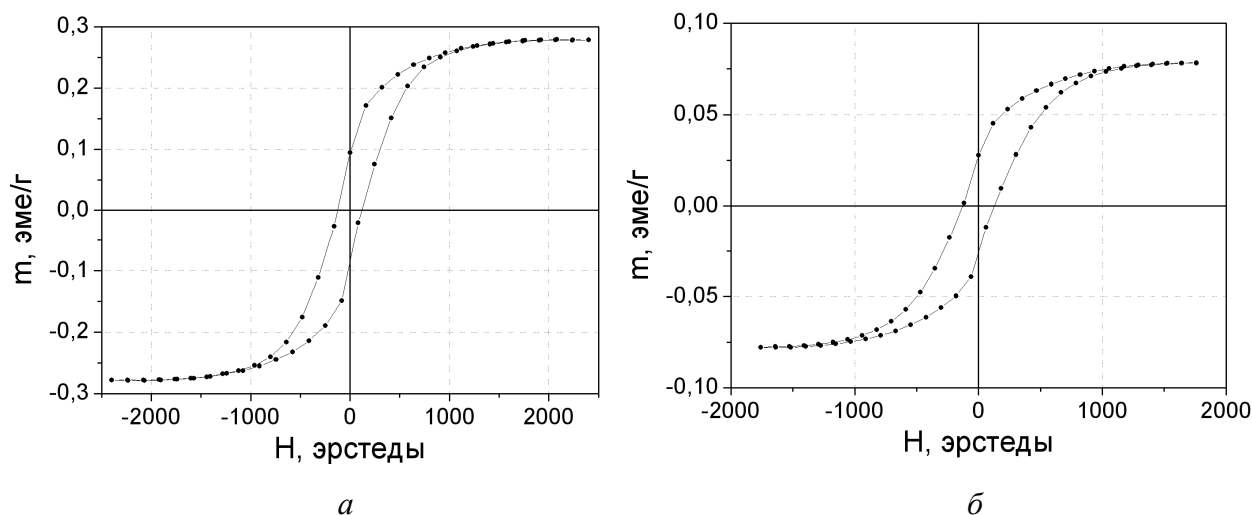


Рис. 4. Зависимость удельного магнитного момента (петля гистерезиса) от напряжённости магнитного поля: а – УНТ1; б – УНТ2

Таким образом, результаты исследования показали, что УНТ можно использовать в нанoeлектронике для изготовления сенсоров магнитного поля, а также в медицине – в качестве платформ для доставки лекарственных средств, в магниторезонансной томографии и при локальной магнитоуправляемой гипертермии.

Выводы

1. Результаты дериватографических исследований показали, что углеродные нанотрубки (УНТ) устойчивы к окислению на воздухе до 400°C. УНТ – как первого (УНТ1), так и второго вида (УНТ2) – состоят из двух форм углерода (C₁ и C₂), формирующихся на стадии синтеза. Эти формы окисляются в температурном интервале 400–830 °C и 830–940 °C, соответственно. Содержание C₁ составляет 40%, C₂ – 60% и не зависит от окислительной (кислотной) обработки нанотрубок.

2. Методом ТПД и методом Бёма показано, что поверхность УНТ содержит фенольные группы (УНТ1). А в результате дополнительной химической обработки на поверхности УНТ (УНТ2) формируются также и карбоксильные, ангидридные и лактонные группы, которые могут быть центрами дальнейшего модифицирования.

3. Углеродные нанотрубки являются магнитотвердыми ферромагнетиками, магнитный момент насыщения которых может регулироваться специальной химической обработкой.

Наведено результати дослідження впливу окислювальної обробки на фізико-хімічні властивості вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Встановлено, що в результаті додаткової хімічної обробки на поверхні ВНТ формуються карбоксильні, ангідридні та лактонні групи, які можуть бути центрами подальшого модифікування.

Ключові слова: *вуглецеві нанотрубки, окислювальна обробка, поверхневі функціональні групи, фізико-хімічні властивості.*

The results of studies of effect of oxidation treatment on physical-chemical properties of multilayer carbon nanotubes (CNT) are presented. It is ascertained that as a result of chemical extra treatment the carboxyl, anhydride and lacton groups are generated on the CNT surface. These groups can be centers for follow-up modification.

Key words: *carbon nanotubes, oxidation treatment, surface functional groups, physical-chemical properties.*

Литература

1. Ткачев А. Г. Производство и использование углеродного наноструктурного материала «Таунит». / Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2007. – № 9 (63). – С. 60–64.
2. Исследование влияния химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок / Г. П. Богатырёва, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др. // Сб. науч. тр. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». Под ред. П. А. Витязя – Минск: ГНУ «Институт тепло- и массо-обмена им. А. В. Лыкова» НАН Беларуси. – 2011. – С. 141–146.
3. Магнитные характеристики и противоопухолевая активность наноконплекса, состоящего из детонационного наноалмаза и доксорубина. / В. Э. Орел, А. Д. Шевченко, Г. П. Богатырёва // Сверхтвёрдые материалы. – 2012. – №3. – С. 42–51.
4. Удовицкий В. П. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок. / ФП ФИП PSE. – 2009. – 7. – № 4. – С. 351–373.
5. Глебова М. В., Нечитайлов А. А. Функционализация поверхности многослойных углеродных нанотрубок. / Письма в ЖТЭ. – 2010. – 36. – Вып. 19. – С. 8–15.

Поступила 19.06.12