

УДК 546.26

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2014 Е.С. Климов¹, А.В. Исаев¹, К.Н. Нищев², А.А. Пыненков², Д.А. Горин³,
Д.Н. Браташов³, О.А. Давыдова¹, М.В. Бузаева¹, Е.С. Ваганова¹

¹ Ульяновский государственный технический университет

² Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск

³ Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

Поступила в редакцию 26.11.2014

Исследованы процессы физико-химической обработки многостенных углеродных нанотрубок: воздействие ультразвука, термический отжиг, обработка кислотами. Физико-химическими методами анализа прослежены изменения структуры и топологии поверхности углеродных наноструктур.

Ключевые слова: *многостенные углеродные нанотрубки, физико-химическая обработка, структура, дисперсность*

Углеродные нанотрубки являются в настоящее время основой для получения нового поколения композиционных материалов различного назначения. Их широкий спектр применения основан на уникальных механических, электрических и термических свойствах наноструктур, что проявляется при включении нанотрубок в матрицы различных материалов и приводит к появлению новых структурно-реологических и физико-химических свойств композитов. На основе эпоксидных смол, полиолефинов, полиэфиров и нанотрубок создаются наноструктурированные полимерные материалы для решения различных задач в науке и технике [1]. Проводятся работы по металлизации многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) методом химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений [2]. Высокая склонность нанотрубок к агломерации создает значительные трудности при их диспергировании в матрицу материала.

Климов Евгений Семенович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии. E-mail: eugen1947@mail.ru; Исаев Артем Владимирович, аспирант; Нищев Константин Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей физики. E-mail: nishchev@inbox.ru; Пыненков Александр Алексеевич, аспирант; Горин Дмитрий Александрович, доктор химических наук, профессор кафедры физики полупроводников. E-mail: gorinda@mail.ru; Браташов Даниил Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. E-mail: dn2010@gmail.com; Давыдова Ольга Александровна, доктор химических наук, профессор кафедры химии. E-mail: olga1103@inbox.ru; Бузаева Мария Владимировна, доктор химических наук, профессор кафедры химии. E-mail: m.buzaeva@mail.ru; Ваганова Екатерина Сергеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии. E-mail: katrin_sv@bk.ru

Кроме того, поверхность нанотрубок химически инертна и ее необходимо активировать. Решение этих задач требует комплексного подхода с применением различных способов обработки наноматериала и гомогенизации смесей.

Цель работы: изучение изменений, происходящих в структуре материала при различных способах физико-химического воздействия.

Методика исследования. Синтез многостенных углеродных нанотрубок проводили в токе аргона методом МOCVD с использованием прекурсоров толуола и ферроцена на разработанной нами экспериментальной установке, которая включала 2 горизонтальные трубчатые печи (испаритель ферроцена и печь для осаждения МУНТ [3]). Осаждение проводили в трубчатом кварцевом реакторе с размещенными внутри него цилиндрическими кварцевыми вкладышами. Термический отжиг МУНТ на воздухе, обработку материала соляной кислотой и функционализацию смесью азотной и серной кислот проводили по методикам, изложенным нами в работе [4]. Исходные МУНТ обрабатывали в металлическом гомогенизаторе для получения мелкодисперсного продукта. Для приготовления образцов проводили ультразвуковую обработку (лабораторная установка «ИЛ 100-6/4», частота 22 кГц) в изопропиловом спирте с последующим высушиванием при 100°C в течение 6 ч. Топологию поверхности МУНТ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN модели MIRA 2 LMU. Измерения методом комбинационного рассеяния проводились на системе микроскопии комбинационного рассеяния Renishaw in Via (Великобритания). Возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 785 нм, мощность излучения 30 мВт. Исследования

методом рентгеновского малоуглового рассеяния проводились на приборе Nеsus S3-MICRO. Использовалось Cu K_α излучение (с длиной волны $\lambda=1,542 \text{ \AA}$) с коллиматором Кратки. Термостабильность МУНТ исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА, анализатор TGA/SGTA 851 e). Условия проведения эксперимента: атмосфера – азот 20 мл/мин, скорость нагрева – 8 град/мин, навеска порошка 10 мг. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре IRAffinity-1 (Shimadzu). Образцы готовили в таблетках KBr.

Обсуждение результатов. В ходе синтеза МУНТ в виде массива осаждаются на цилиндрическом кварцевом вкладыше перпендикулярно подложке. В результате получается макроцилиндр, поверхность которого состоит из ориентированных жгутов, которые сформированы из длинных нитей, образованных углеродными нанотрубками (рис. 1).

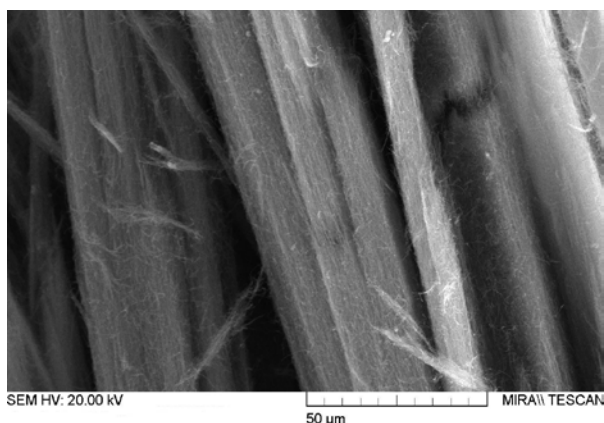


Рис. 1. СЭМ-микрофотография жгутов МУНТ

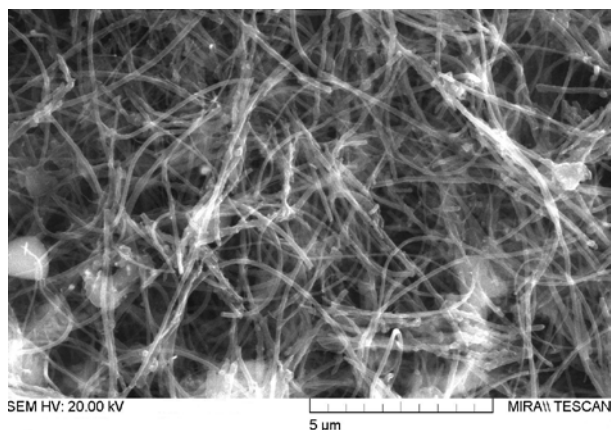


Рис. 2. СЭМ-микрофотография МУНТ после обработки ультразвуком

При ультразвуковой обработке происходит расщепление жгутов и дробление нитей на более короткие фрагменты. Диаметр большей части нанотрубок 40-90 нм, длина составляет десятки нм. Трубки переплетены, изогнуты, встречаются

Т-образные структуры. В материале просматриваются образования, относящиеся, вероятно, к карбиду железа и $\gamma\text{-Fe}$, которые образуются при синтезе МУНТ (рис. 2).

Результаты электронной микроскопии подтверждаются спектрами комбинационного рассеяния (КР), которые для МУНТ имеют характерные особенности [5]. В спектре отчетливо проявляется линия G с частотами 1597 и 1617 cm^{-1} , соответствующая колебаниям sp^2 -гибридизированного углерода в графеновом листе (рис. 3). Расщепление линии на две с почти одинаковой интенсивностью является характерным признаком многостенных трубок. Сильная линия D на 1316 cm^{-1} и ее вторая гармоника 2D на 2623 cm^{-1} указывает на наличие дефектов в нанотрубках. Большая интенсивность D, сравнимая с G, также характерна для МУНТ.

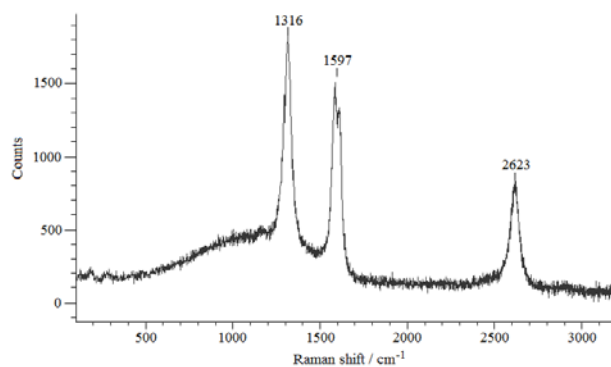


Рис. 3. Спектр КР поверхности макроцилиндра из МУНТ

Введение МУНТ в композиционные материалы встречает значительные трудности вследствие химической инертности трубок и склонностью к образованию агломератов. Основными методами активирования нанотрубок являются отжиг на воздухе и функционализация при обработке сильными окислителями, приводящая к прививке на поверхности материала полярных карбонильных и карбоксильных групп [6]. При отжиге на воздухе при температурах ниже 500°C происходит вскрытие концов МУНТ и расщепление структуры на дефектах решетки. Поскольку в качестве катализатора для синтеза применяется ферроцен, то при отжиге образуется оксид железа, который удаляется обработкой смеси соляной кислотой.

Исходные МУНТ в атмосфере азота распадаются при температурах выше 900°C. Углеродный материал после отжига термически менее устойчив. Распад начинается при 723°C и проходит в одну стадию с максимальной скоростью при 800°C (рис. 4). Некоторая потеря массы до 700°C может быть связана с выделением CO_2 в результате распада карбоксильных групп,

образующихся на поверхности МУНТ при отжиге (0,47%, масс.). Прививка на поверхности МУНТ полярных групп (-ОН, -С=О, -СООН) обработкой кислотами обычно проводится по максимальному накоплению карбоксильных групп на поверхности трубок (рис. 5). Максимальное количество карбоксильных групп составило 4,14% (масс.). Проведение функционализации более 70 мин нецелесообразно, поскольку при этом накапливается значительное количество аморфного углерода.

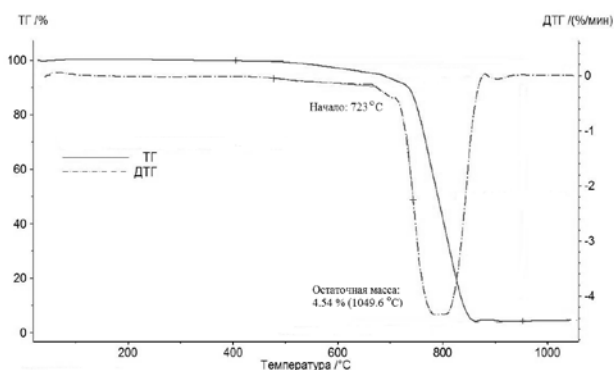


Рис. 4. Термогравиметрическая и дифференциальная (скорость потери массы) кривые МУНТ после отжига и обработки соляной кислотой. Атмосфера – азот

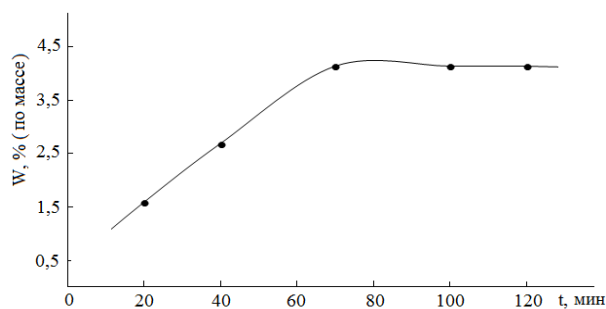


Рис. 5. Содержание карбоксильных групп (W, % масс.) в МУНТ в зависимости от времени функционализации

Для идентификации функциональных групп использовали метод ИК-спектроскопии. В спектрах исходных МУНТ наблюдается широкая полоса поглощения в области $3000-3700\text{ см}^{-1}$ (колебания гидроксильных групп абсорбированной воды). Полосы поглощения $2921, 2851\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям С-Н групп, полоса 1600 см^{-1} характерна для связи С=С углеродного скелета нанотрубок. После функционализации эти полосы сохраняются и появляются новые пики $1653, 1700, 1734\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям связи С=О [7]. Небольшая интенсивность пиков поглощения связана с большой поверхностью МУНТ относительно привитых групп.

После отжига и обработкой кислотами структура МУНТ представляет собой полидисперсные системы, что подтверждается методом рентгеновского малоуглового рассеяния. Максимум объемного распределения структурных образований для исходных образцов, после отжига и обработки соляной кислотой находится в диапазоне около 16 \AA . После функционализации максимум сдвинут в область более 50 \AA . При этом кривые распределения для всех образцов имеют сильно ассиметричный вид, что может быть связано с агломерацией нанотрубок. Существенный сдвиг максимума распределения для функционализированных МУНТ обусловлен, вероятно, высокой активностью поверхности, что приводит к усилению агломерации структурных образований.

Выводы: отжиг многостенных углеродных нанотрубок на воздухе с последующей обработкой соляной кислотой, а также функционализация нанотрубок с прививкой на поверхности полярных карбоксильных групп приводит к изменению структуры и топологии поверхности наноуглеродного материала. В случае функционализированных нанотрубок повышается активность поверхности, что приводит к усилению склонности к агломерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Микитаев, А.К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 2009. 278 с.
2. Егоров, В.А. Новые гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок: дис. ... канд. хим. наук. – Н. Новгород, 2012. 163 с.
3. Климов, Е.С. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // ЖПХ. 2014. Т. 87, № 8. С. 1128.
4. Климов, Е.С. Изменение поверхности и некоторых технологических свойств углеродных нанотрубок при их модифицировании / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // Башкирский химический журнал. 2014. Т. 21, № 3. С. 109.
5. Rahman, M.M. Fabrication of self-assembled monolayer using carbon nanotubes conjugated 1-aminoundecanethiol on gold substrates // Natural Science. 2011. V. 3. P. 208.
6. Кирикова, М.Н. Физико-химические свойства функционализированных углеродных нанотрубок: автореф. ... канд. хим. наук. – М., 2009. 24 с.
7. Захарьчев, Е.А. Разработка полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и функционализированных углеродных нанотрубок: дис. ... канд. хим. наук. – Н. Новгород, 2013. 145 с.

STRUCTURAL CHANGE OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES AT PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSING

© 2014 E.S. Klimov¹, A.V. Isaev¹, K.N. Nishchev², A.A. Pynenkov², D. A. Gorin³,
D.N. Bratashov³, O.A. Davydova¹, M.V. Buzaeva¹, E.S. Vaganova¹

¹ Ulyanovsk State Technical University

² Mordovian State University named after N.P. Ogarev, Saransk

³ Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky, Saratov

Processes of physical and chemical processing of multiwall carbon nanotubes are investigated: influence of ultrasound, thermal annealing, processing by acids. Physical and chemical methods of the analysis traced structural changes and topology of carbon nanostructures surface.

Key words: *multiwall carbon nanotubes, physical and chemical processing, structure, dispersion*

Evgeniy Klimov, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Chemistry Department. E-mail: eugen1947@mail.ru;

Artem Isaev, Post-graduate Student

Konstantin Nishchev, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Head of the Common Physics Department.

E-mail: nishchev@inbox.ru;

Alexander Pynenkov, Post-graduate Student

Dmitriy Gorin, Doctor of Chemistry, Professor at the Semiconductors Physics. E-mail: gorinda@mail.ru;

Daniil Bratashov, Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Fellow. E-mail: dn2010@gmail.com;

Olga Davydova, Doctor of Chemistry, Professor at the Chemistry Department. E-mail: olga1103@inbox.ru;

Maria Buzaeva, Doctor of Chemistry, Professor at the Chemistry Department. E-mail: m.buzaeva@mail.ru;

Ekaterina Vaganova, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Chemistry Department. E-mail: katrin_sv@bk.ru