

УДК 539.2-022.532+542.943.5+661.97

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК «ТАУНИТ-МД», ПОДВЕРГНУТЫХ ПРОЦЕССУ
ОЗОНИРОВАНИЯ, С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

**Мансурова И.А., Копалина О.Ю., Бурков А.А., Дурнев Е.А.,
Гаврилов К.Е., Козулин Д.А.**

ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», Киров, e-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru

В работе исследуется структура и химия поверхности многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) серии «Таунит-МД», подвергнутых процессу озонирования. Показано, что достоверное определение поверхностной функционализации МУНТ, окисление которых сопровождается газификацией в виде CO_2 , возможно только при использовании комплекса физико-химических методов анализа. Образующийся в процессе окисления CO_2 физически сорбируется внутри нанотрубок, межтрубном пространстве и влияет на количество определяемого общего кислорода (ат. %), результат кислотно-основного титрования озонированных продуктов по Боэму. Кроме того, использование озонированных МУНТ в качестве модификаторов резиновых смесей требует тщательной очистки поверхности от неорганизованного углерода, дезактивирующего активные центры нанотрубок, закапсулированного углекислого газа, способного приводить к появлению дополнительных дефектов в структуре вулканизатов.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, озонирование, сорбция, диоксид углерода

**DETERMINATION OF SURFACE CHEMISTRY OF CARBON NANOTUBES
«TAUNIT-MD» SUBJECTED TO THE OZONATION PROCESS WITH COMPLEX
OF PHYSICO-CHEMICAL METHODS OF ANALYSIS**

Mansurova I.A., Kopalina O.YU., Burkov A.A., Durnev E.A., Gavrilov K.E., Kozulin D.A.
«Vyatka State University», Kirov, e-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru

This article describes the investigation of the structure and surface chemistry of multiwall carbon nanotubes «Taunit- MD» subjected to the ozonation process. The study shows that the reliable determination of surface functionality of nanotubes is only possible when using the complex of physicochemical methods of analysis because the oxidation of nanotubes is accompanied by the carbon dioxide formation. Formed during the oxidation CO_2 is physically adsorbed inside the nanotubes and interfascicular space. It affects the determined total oxygen amount (at. %) and the result of Boehm acid-base titration of ozonated products. Furthermore, the use of ozonated multiwall carbon nanotubes as modifiers of rubber compounds requires careful cleaning of the surface from unorganized carbon which deactivates active centers of nanotubes. Moreover it requires cleaning from encapsulated carbon dioxide which can lead to the appearance of additional defects in the structure of the vulcanizates.

Keywords: multiwall carbon nanotubes, ozonation, sorption, carbon dioxide

Как известно, функционализация МУНТ – это эффективный способ снизить их склонность к агломерированию, обеспечить направленную дериватизацию поверхности, увеличить средство к связующему и другим компонентам полимерных композиций. Окисление нанотрубок является одним из первых видов химической обработки, примененных с этой целью. Несмотря на интенсивные исследования в этой области, достоверное определение поверхностной функциональности УНТ представляет собой достаточно сложную задачу. Это связано, прежде всего, с наличием в исходном наноматериале примесей в виде аморфного углерода, графитовых частиц и иных углеродных форм. Последние, обладая более высокой реакционной способностью, в первую очередь вступают во взаимодействие с химическими реагентами с образованием кислородсодержащих производных [9, 10]. Кроме того, собственно процесс окисления может сопровождаться разрушением внешней стен-

ки многослойных УНТ, образованием кислородсодержащих фрагментов графеновых плоскостей и неорганизованного углерода, особенно при использовании сильных окислителей, дополнительного ультразвукового воздействия, что также затрудняет определение природы и количества функциональных групп, образовавшихся именно на поверхности нанотрубок.

В настоящей работе исследуется поверхностная функциональность МУНТ серии «Таунит-МД», подвергнутых процессу озонирования (данные по условиям озонирования отсутствуют). Образцы нанотрубок предоставлены для исследований в составе эластомерных композиций производителем – ФГБОУ ВПО «ТГТУ». По данным производителя на поверхности УНТ всех образцов образуются карбоксильные $-\text{COOH}$ группы, при этом количество привитых групп на единицу массы МУНТ составляет 0,56 (образец 1), 0,68 (образец 2) и 0,77 (образец 3) ммоль/г (метод кислотно-основного

титрования по Бозму). Карбоксилированные УНТ представляют интерес в качестве модификаторов резин, способных к дополнительному химическому взаимодействию с реакционноспособными группами макромолекул каучука, другими ингредиентами резиновых смесей и вулканизатов. Однако исследования озонированных образцов «Таунит-МД» в реакциях дальнейшей дериватизации показали, что, несмотря на существенные отличия в содержании карбоксильных групп (ммоль/г) они практически не отличаются от исходных «Таунит-МД» по степени взаимодействия с гидроксилсодержащими полимерами. Модификация резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков озонированными продуктами не способствует росту прочност-

ных свойств вулканизатов, а в некоторых случаях свойства модифицированных образцов уступают контрольным. В связи с этим озонированные «Таунит-МД» дополнительно исследованы с применением комплекса физико-химических методов анализа.

Материалы и методы исследований

Для анализа исходных УНТ и продуктов озонирования применены просвечивающая (JEM 2100, ф. JEOL, ускоряющее напряжение 200 кВ), сканирующая электронная микроскопия с количественным анализом элементов (JSM6510 LV, ф. JEOL, режим SEI), термогравиметрия (DTG-60, ф. Shimadzu, скорость подъема температуры 10 °С/мин, воздух), ИК спектроскопия (FTIR-8400S ф. Shimadzu, приставка диффузионного отражения для снятия спектров порошкообразных веществ DRS-8000).

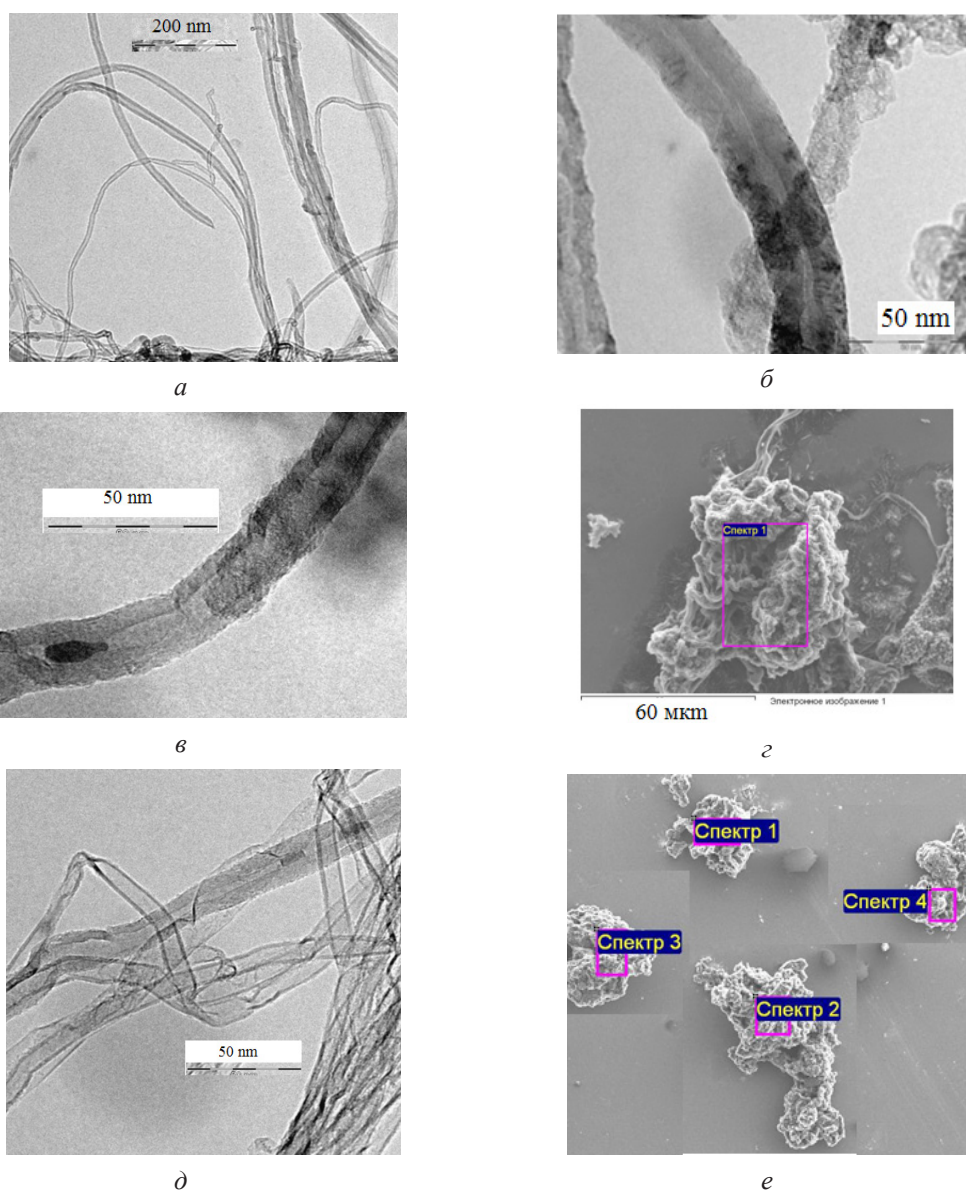


Рис. 1. ПЭМ (а – в) и СЭМ (д, е) изображения исходных (а) и озонированных (б, в, г, д, е) УНТ «Таунит-МД» (образец 3)

Результаты исследования и их обсуждение

В пределах полученных ПЭМ изображений исходные УНТ «Таунит-МД» представляют собой трубки в основном с цилиндрическими стенками (рис. 1, а). Судя по толщине стенок (3–8 нм), количество слоев в трубках различно, внешний диаметр трубок составляет от 7 до 40 нм. Торцевые области МУНТ, в основном открытые, по длине УНТ имеются дефекты в виде сужения нанотрубок, нарушения ориентации и укладки графеновых слоев, многократных изгибов. Кроме того, визуализируются остатки неорганизованного углерода, частицы катализатора, заключенные во внутреннем пространстве трубок.

Озонированные УНТ также имеют дефекты в строении графеновых плоскостей и их ориентации относительно оси УНТ, содержат частицы катализатора во внутренней полости. Поверхность части УНТ

покрыта плотным слоем неорганизованного углерода (рис. 1, б, в). Озонированные малослойные УНТ, также как и исходные, имеют склонность к агломерированию в пучки параллельно своим осям, область ориентации при этом составляет до 100 нм (рис. 1, а, г). По данным СЭМ продукты озоннолиза на микронном уровне представляют собой полидисперсные частицы овальной, неправильной (фрактальной) формы, которые составлены из плотно переплетенных пучков, сростков нанотрубок (рис. 1, д). Количественный элементный анализ (вес. %), проведенный в рамках выделенных площадок на 3–4 частицах микронного масштаба каждого образца УНТ (рис. 1, е) представлен в таблице. Из таблицы видно, что общее содержание кислорода в образцах сильно различается, образец 3 характеризуется высоким содержанием кислорода, ат. %. Кроме того, в образцах обнаруживается натрий, причем, тем в большей степени, чем выше содержание кислорода.

Данные количественного элементного анализа озонированных образцов «Таунит-МД», ат. %*

Образец УНТ	C	O	Na	Si**	Br	Al	Ti	Fe	Co	Cu
Образец 1	92,97	6,15	0,88	-	-	-	-	-	-	-
Образец 2	91,46	6,75	1,23	0,34	-	-	-	-	-	-
Образец 3	74,22	20,83	4,94	-	0,22	-	-	-	-	-
Образец 3 после очистки	94,10	5,57	-	-	-	0,16	0,05	0,09	0,06	0,006

Примечания:

* Перерасчет вес. % в ат. % для каждого элемента проводили по формуле:

$$\text{ат. \% X} = \frac{(\text{вес. \% X}) / (\text{атомный вес X})}{\sum_{i=0}^n \frac{\text{вес. \% N}}{\text{атомный вес N}}} \times 100.$$

** Обнаруженные кремний и медь могут быть связаны с включениями элементов подложки.

О возможной природе образовавшихся кислородсодержащих групп можно судить по данным термических методов анализа. Как известно [1, 2], термостойкость групп, расположенных на углеродной поверхности (активированный уголь, наноалмазы, функционализированные УНТ), существенно различается. Менее термостойкими являются карбоксильные -COOH группы, которые разлагаются с образованием CO₂ в интервале температур 200–400 °С. Затем следуют лактонные и ангидридные (400 – 700 °С), гидроксильные и карбонильные группы, эфирные мостики (600–700 °С). Данные термогравиметрии исходного и озонированного образцов МУНТ (образец 3) показывают, что процесс озоннолиза сопровождается существенным смещением температурного

интервала сгорания УНТ в сторону более низких температур по сравнению с исходными УНТ (рис. 2, кривая 2). Потеря 5, 10 и 90 % массы образца 3 соответствует 266, 350 и 574 °С в отличие от 297, 500 и 631 °С для исходных.

На ИК-спектре озонированного продукта (образец 3, рис. 3) имеются интенсивные полосы поглощения с максимумами 2383 и 2344 см⁻¹, а также полоса средней интенсивности с максимумом 2301 см⁻¹ при одновременном уменьшении интенсивности полосы поглощения 2828 см⁻¹ по сравнению с ИК-спектром исходных «Таунит-МД», которая соответствует валентным колебаниям связей C-H [4]. При этом характеристические полосы поглощения в области 1600–1800 см⁻¹, соответствующие $\nu_{\text{C=O}}$, δ_{OH} в группах, способ-

ных образовываться на поверхности УНТ в процессе озонирования [8, 11], в частности $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ на спектре в явном виде не идентифицированы.

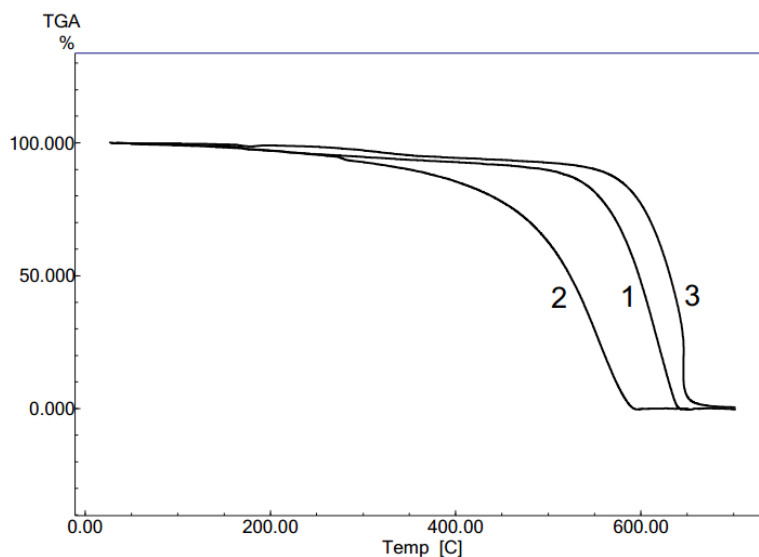


Рис. 2. Термогравиметрические кривые исходных нанотрубок «Таунит-МД» (кривая 1) и озонированных (образец 3) до очистки (кривая 2) и после дополнительной очистки (кривая 3)

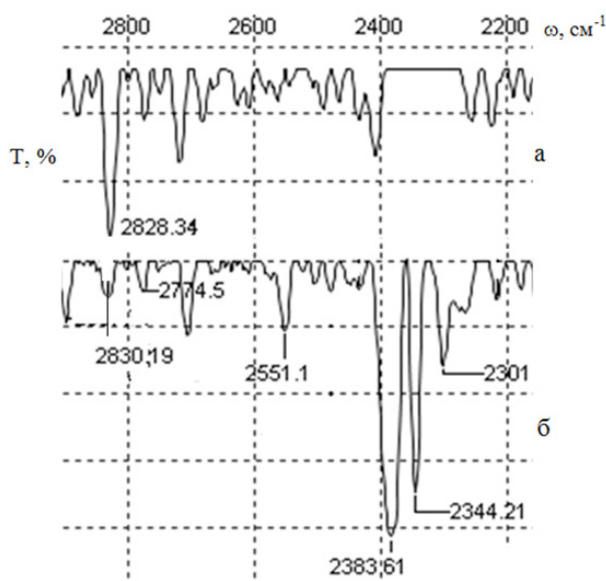


Рис. 3. ИК-спектры исходных (а) и озонированных (образец 3) (б) нанотрубок «Таунит-МД»

С учетом полученных данных можно полагать, что окисление нанотрубок, прежде всего, протекает в области структурных дефектов (резкие перегибы, изломы цилиндрических плоскостей), торцов нанотрубок, где нарушено сопряжение π -электронной плотности и/или имеются связи $\text{C}-\text{H}$. При этом поверхность УНТ частично разрушается с образованием неорганизованного углерода (рис. 1 б, в). Обнаруженное высокое содержание кислорода в образце 3 связано не столько с образованием кислородсодержащих функциональных групп на

поверхности УНТ, сколько с наличием в образце физически сорбированных молекул CO_2 . При этом последние могут находиться как внутри нанотрубок, взаимодействуя с частицами катализатора, так и в межтрубном пространстве, в порах материала. Молекулы CO_2 впоследствии оказываются закапсулированными в плотных агломератах настолько, что стабильны даже в условиях глубокого вакуума в условиях СЭМ эксперимента (рис. 1 д, е). Полосы поглощения 2301, 2344, 2384 cm^{-1} (рис. 3) как раз могут соответствовать колебаниям атомов в мо-

лекулах CO_2 , расположенных в различных участках материала.

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с работами, где исследуется адсорбция CO в связках одностенных УНТ, в наночастицах ZnO . Показано [7], что термоллиз поверхностных кислородсодержащих групп с образованием молекул CO приводит к их адсорбции внутри связок UHT . Причем по мере разложения функциональных групп молекулы CO последовательно сорбируются в межтрубном пространстве и эндоздральной полости нанотрубок. На ИК-спектрах это отражается появлением пиков сначала 2334 см^{-1} , а затем 2348 и 2322 см^{-1} . Сорбированные молекулы CO сохраняются в структуре материала после многократных температурных циклов нагревания-охлаждения, устойчивы в течение двух месяцев в вакуумной камере. На ИК-спектре наночастиц ZnO [5], изготовленных из предшественников ^{13}C на воздухе в сравнении с инертной средой присутствует пик 2342 см^{-1} , соответствующий атмосферному $^{12}\text{CO}_2$, захваченному и удерживаемому, по мнению авторов, во внутренних порах наночастиц.

Озонированные «Таунит-МД» (образец 3) были подвергнуты дополнительной очистке в виде обработки $0,1\text{N HCl}$ (для удаления из образца внесенного при титровании NaOH), промывания в воде, этаноле в условиях кратковременного ультразвукового воздействия (3 минуты) при комнатной температуре, облегчающего разрушение агломератов и удаление закапсулированного CO_2 , иных углерод- и кислородсодержащих примесей. После очистки содержание кислорода в озонированном образце снижается в 3,7 раза (таблица), а термостойкость образца существенно увеличивается (рис. 2, кривая 3). Потеря 5, 10 и 90 % массы образца 3 после очистки соответствует 374 , 553 и $646 \text{ }^\circ\text{C}$, т.е. повышается на 108 , 203 и $72 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Таким образом, наличие в структуре озонированных нанотрубок кислородсодержащих примесей существенно влияет на результат кислотно-основного титрования по Бюэму (ммоль/г). Основным из примесей является CO_2 , образующийся в процессе озонирования и прочно сорбирующийся на различных участках нанотрубок. Действительно, из литературных данных известно [3, 6], что даже атмосферный углекислый газ влияет на результат титрования карбоксилированных УНТ по методу Бюэма. Кроме того, наличие неорганизованного углерода на поверхности нанотрубок снижает возможную степень взаимодействия наноструктур с макромолекулами каучука, другими ингредиентами

резиновых смесей. Появление/увеличение газообразных веществ в структуре вулканизатов способно привести к дополнительным дефектам, снижению их прочностных свойств. В связи с этим для получения карбоксилированных МУНТ, пригодных для использования в составе резиновых смесей, необходима направленная разработка процедуры очистки-окисления МУНТ.

Список литературы

1. Бричка С.Я. Термическая деструкция функциональных групп модифицированных углеродных нанотрубок / С.Я. Бричка [и др.] // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 10. – С. 77–82. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/16619/02-Brichka.pdf?sequence=1>.
2. Кошечев А.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных нанодиазидов // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 88–96. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2008-5/welcome.html>.
3. Петренко Д.Б. Модифицированный метод Бюэма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках // Вестник Моск. гос. обл. ун-та. – 2012. – Вып. 1. – С. 157–160. (Химия). URL: <http://vestnik-mgou.ru/Articles/View/168>.
4. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК-спектроскопии: пособие к спецпрактикуму по физико-химич. методам для студентов-дипломников каф. орган. химии / МГУ им. М.В.Ломоносова, Хим. фак., Каф. орган. химии. М., 2012. – 22 с. URL: http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_FT-IR_basic.pdf
5. Hlaing Oo W.M. Infrared spectroscopy of ZnO nanoparticles containing CO_2 impurities / W.M. Hlaing Oo [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86, I. 7. № 073111. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/86/7/10.1063/1.1866511>.
6. Kim Y.S. Standardization of Boehm titration analysis of surface functionalities of CNTs as reinforcements for composites. / Y.S. Kim [et al.] // 18 TH International conference on composite materials :ICC, Jeju Island [Korea], 21–26 August 2011. URL: <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM18proceedings/data/2.%20Oral%20Presentation/Aug25%28Thursday%29/Th17%20Standardization/Th17-1-1K0965.pdf>.
7. Matranga C. Trapped CO_2 in carbon nanotube bundles / C. Matranga [et al.] // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107, I. 47. P. 12930–12941. URL: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp0364654>.
8. Mawhinney D.V. Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K / D.V. Mawhinney [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122, № 10. P. 2383–2384. URL: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja994094s>.
9. Monthieux M. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation / M. Monthieux [et al.] // Carbon. 2001. V. 39, I. 8. P. 1251–1272. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300002499>.
10. Park Tae-Jin. Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes / Park Tae-Jin [et al.] // J. Mater. Chem. 2006. I. 2, 16. P. 141–154. URL: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2006/jm/b510858f>.
11. Vennerberg D. C. Oxidation Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes Fluidized with Ozone / D. C. Vennerberg [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. № 3. P. 1835–1842. URL: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/am4048305>.

References

1. Brichka S.Ya. Termicheskaya degradatsiya funktsionalnykh grupp modifitsirovannykh uglerodnykh

nanotrubok / S.Ya. Brichka [i dr.] // Ukr. chim. zhurn. 2008. T. 74, no. 10. pp. 77–82. URL: <http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/16619/02-Brichka.pdf?sequence=1>

2. Koscheev A.P. Termodecorbtionnaya mass-spectrometriya b svete resheniya problemy pasportizatsii i ynikatsii poverkhnostnykh svoystv detonatsionnykh nanoalmazov // Ros. chim. zhurn. 2008. T. LII, no. 5. pp. 88–96. URL : <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2008-5/welcome.html>.

3. Petrenko D.B. Modifitsirovanny metod Boema dlya opredeleniya gidroksilnykh grupp v uglerodnykh nanotrubkakh // Vestnik Mosk. Gosudarstv. Oblast. Universitet., 2012, vyp. 1, pp. 157–160/ (Chimiyu) URL: <http://vestnik-mgou.ru/Articles/View/168>.

4. Tarasevich B.N. Osnovy IK spektroskopii s preobrazovaniem Furye. Podgotovka prob v IK spektroskopii: posobie k spetspraktikumumu po fiziko-chimich. metodam dlya studentov-diplomnikov kaf. Organ. Chimii / MGY im. M.V. Lomonosova, Chim. Fak, kaf. Organ. Chimii. Moscow State University, M., 2012. 22 p. URL : http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_FT-IR_basic.pdf

5. Hlaing Oo W.M. Infrared spectroscopy of ZnO nanoparticles containing CO₂ impurities / W.M. Hlaing Oo [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86, I. 7, no. 073111. URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/86/7/10.1063/1.1866511>.

6. Kim Y.S. Standaridization of Boehm titration analysis of surface functionalities of CNTs as reinforcements for composites. / Y.S. Kim [et al.] // 18 TH International conference on composite materials :ICC, Jeju Island [Korea], 21-26 August 2011. URL : <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM18proceedings/data/2.%20Oral%20Presentation/Aug25%28Thursday%29/Th17%20Standardization/Th17-1-1K0965.pdf>.

7. Matranga C. Trapped CO₂ in carbon nanotube bundles / C. Matranga [et al.] // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107, I. 47, pp. 12930–12941. URL : <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp0364654>.

8. Mawhinney D.V. Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K / D.V. Mawhinney [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122, no. 10. pp. 2383–2384. URL: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja994094s>.

9. Monthieux M. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation / M. Monthieux [et al.] // Carbon. 2001. V. 39, I. 8. pp. 1251–1272. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300002499>.

10. Park Tae-Jin. Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes / Park Tae-Jin [et al.] // J. Mater. Chem. 2006. I. 2, 16. pp. 141–154. URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2006/jm/b510858f>.

11. Vennerberg D. C. Oxidation Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes Fluidized with Ozone / D. C. Vennerberg [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6, no. 3. pp. 1835 – 1842. URL : <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/am4048305>.

Рецензенты:

Орлов В.Ю., д.х.н., профессор, зав. кафедрой Органической и биологической химии ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», г. Ярославль;

Панов Ю.Т., д.т.н., профессор, декан факультета Химии и экологии ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир.

Работа поступила в редакцию 07.08.2014.