

УДК 661.61

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК****Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Балыбина Н.Н., Буракова Е.А., Баранов А.А.,
Орлова Н.В., Рухов А.В.***ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,
Тамбов, e-mail: mashtatpetr@mail.ru*

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является одним из инструментов исследования структуры графеновых слоев углеродных нанотрубок (УНТ). В данной работе изучены спектры КР синтезированных методом газофазного химического осаждения УНТ двух морфологических типов, отличающихся диаметром, числом графеновых слоев и взаимным расположением в объеме материала. Исследованы изменения интенсивностей характерных пиков и рассчитанных по ним показателей дефектности УНТ в ходе жидкофазного окисления концентрированной азотной кислотой. На начальном этапе взаимодействия УНТ с 65%-ной кипящей азотной кислотой происходит удаление остаточной аморфной фазы. Поверхность УНТ большего диаметра в данном случае является менее дефектной и более устойчивой к длительному окислению. УНТ меньшего диаметра нецелесообразно обрабатывать азотной кислотой в течение длительного времени, поскольку это приводит к значительным деструктивным изменениям поверхности.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, спектры комбинационного рассеяния, окислительная функционализация, графеновые слои, показатель дефектности, деструктивные изменения

A STUDY OF RAMAN SPECTRA OF FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES**Dyachkova T.P., Khan Y.A., Balybina N.N., Burakova E.A., Baranov A.A.,
Orlova N.V., Rukhov A.V.***Tambov State Technical University, Tambov, e-mail: mashtatpetr@mail.ru*

Raman spectroscopy is one of the tools for studying of carbon nanotubes (CNTs) graphene layers structure. In this paper the Raman spectra of two morphological types of CNTs synthesized via chemical vapor deposition were studied. These materials presented different diameters, graphene layers numbers and mutual arrangement in the bulk. The changes in the characteristic peaks intensities and parameters calculated there of (CNTs defect rate) during the liquid phase oxidation by concentrated nitric acid were studied. At the initial stage of the interaction between the CNTs and 65% boiling nitric acid the amorphous phase residual removed. In this case, the surface of the larger-diameter CNTs is less defective and more resistant to prolonged oxidation. The long time treatment of the smaller-diameter CNTs by nitric acid is impractical, since it leads to substantial destructive changes of the surface.

Keywords: carbon nanotubes, Raman spectra, oxidative functionalization, graphene layers, defect rate, destructive changes

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными свойствами и находят применение в самых разных областях науки и техники. Как правило, они представляют собой свернутые в цилиндры плоскости графена, образующие одно- или многослойные структуры с диаметром 1–100 нм и длиной до нескольких мкм и имеющие открытые или закрытые концы [9]. Электропроводящие и физико-химические свойства УНТ в большой степени зависят от их морфологических и геометрических характеристик, которые в свою очередь обусловлены методом получения материала и способом его дальнейшей обработки. Вариабельность показателей УНТ предопределяет перспективы их использования в составе полимерных композитов [8], сорбентов [6], электродных и сенсорных материалов [5, 7].

Для адаптации УНТ к полимерным матрицам и растворителям часто осуществляется функционализация их поверхностных графеновых слоев посредством обработки различными химическими реагента-

ми. Наиболее часто в качестве первой или единственной ступени функционализации УНТ выступает жидкофазное или газофазное окисление. При этом происходит формирование различных кислородсодержащих групп (гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, ангидридных, лактонных, эфирных и т.д.), качественный и количественный состав которых влияет на совместимость УНТ с модифицируемыми средами. Также при окислении наблюдается изменение морфологии нанотрубок, чаще всего их укорочение и увеличение дефектности графеновых слоев [4]. Глубокие деструктивные изменения могут приводить к снижению прочностных, тепло- и электропроводящих характеристик композитов на основе УНТ.

Наиболее информативным из современных методов исследования дефектности структуры графеновых слоев различных углеродных материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), основанная на использовании эффекта

Рамана, заключающегося в возникновении упругого и неупругого рассеяния падающих лучей при облучении объекта монохроматическим оптическим излучением. В спектрах КР многослойных УНТ наблюдаются две характерные моды: G ($1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, и D ($1250\text{--}1450\text{ см}^{-1}$), связанная с наличием атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации [3]. Значение соотношения D/G используют для оценки степени дефектности поверхности УНТ. Дополнительные сведения о структуре графеновых слоев УНТ позволяют получить также идентифицируемые на спектрах КР пики D' ($1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$), G^2 ($\sim 2700\text{ см}^{-1}$), $D + D'$ ($\sim 2950\text{ см}^{-1}$) [1].

С целью определения условий функционализации, при которых наблюдаются несущественные деструктивные изменения поверхности, в настоящей работе исследовалось влияние окисления в концентрированной азотной кислоте на спектры КР УНТ разных морфологических типов.

Материалы и методы исследования

В работе использованы многослойные УНТ производства ООО «Нанотехцентр (Тамбов): «Таунит-М» с наружным диаметром от 8 до 15 нм, внутренним – от 4 до 8 нм и длиной от 2 мкм; «Таунит-МД» с наружным диаметром от 30 до 80 нм, внутренним – от 10 до 20 нм и длиной от 20 мкм (рис. 1). Оба типа УНТ имеют графеновые слои цилиндрической формы. Характерной особенностью второго материала является то, что он состоит из пучков расположенных параллельно друг другу нанотрубок.

Обработку УНТ концентрированной HNO_3 (65%, квалификации «х.ч.») осуществляли кипячением в колбе с обратным холодильником. На 1 г исходных УНТ брали 50 мл азотной кислоты. Время процесса варьировало от 30 до 400 минут. По окончании обработки УНТ отделяли от избытка азотной кислоты, промывали на фильтре дистиллированной водой до

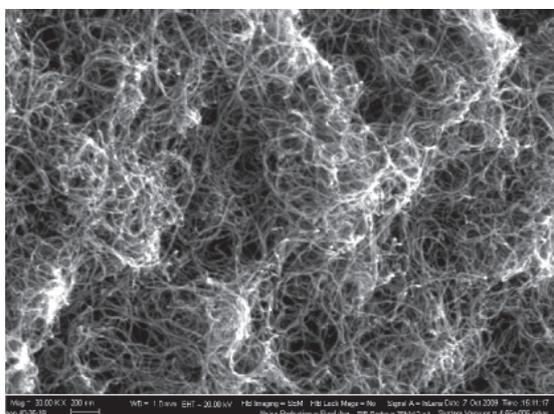
нейтрального pH фильтрата. Полученную пасту высушивали в токе аргона при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$.

Спектры КР образцов исходных и окисленных УНТ, возбужденные монохроматическим излучением с длиной волны 532 нм, снимали с помощью спектрометра комбинационного рассеяния с конфокальным микроскопом DXR Raman Microscope (Termo Scientific) на раман-аморфной подложке из оксида алюминия. Время экспозиции составляло – 2 секунды; число экспозиций – 5; число экспозиций для фона – 512. Использована решетка – 900 лин/мм; апертура спектрографа – 50 мкм, тип «щель». Для анализа спектров использовалось ПО «Omnis 9», поставляемое вместе со спектрометром.

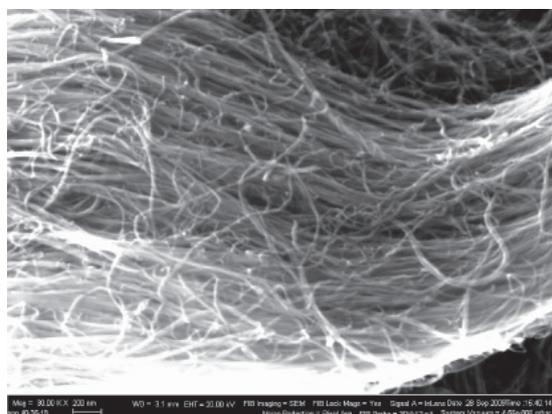
Результаты исследования и их обсуждение

Спектры КР исходных и окисленных УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» имеют ряд характерных особенностей. В спектрах рассеяния первого порядка ($1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) в первом приближении фиксируются 2 пика с положением около 1340 и 1600 см^{-1} (рис. 2). Первый из них – D – указывает на образование алмазоподобных sp^3 -связей при возникновении топологических дефектов в графеновых слоях и наличие частиц аморфного углерода.

Второй пик по мере увеличения продолжительности окисления все отчетливее делится на два более мелких – G ($\sim 1560\text{--}1590\text{ см}^{-1}$) и D' ($\sim 1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$). Также его высота относительно первого (D) становится все меньше. Наличие пика G свидетельствует о присутствии правильных графеновых слоев, состоящих из атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Полоса D' указывает на наличие в материалах структурных дефектов, она появляется из-за нарушений правил отбора по волновому вектору, которые приводят к активации в спектрах КР фононов из внутренних точек зоны Бриллюэна [2].



а



б

Рис. 1. Электронные изображения УНТ «Таунит-М» (а) и «Таунит-МД» (б)

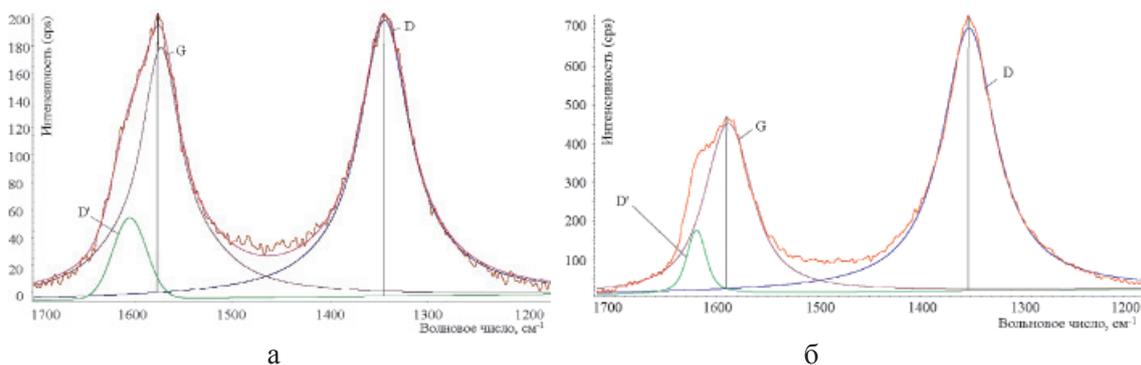


Рис. 2. Спектры КР первого порядка для исходных УНТ (а) и обработанных в кипящей азотной кислоте (б) УНТ «Таунит-М»

Необходимо отметить, что исходные УНТ «Таунит-МД» являются менее дефектными, чем УНТ «Таунит-М». Однако для обоих материалов характерно то, что при продолжительном окислении полосы D и D' становятся более выраженными. Это подтверждает разрушающее действие окислителя на поверхность УНТ.

Спектр рассеяния второго порядка (2400–3200 cm^{-1}) представлен широкими малоинтенсивными полосами при ~ 2700 (G') и 2950 ($D + D'$) cm^{-1} (рис. 3). Причем вторая полоса становится более выраженной по мере увеличения времени окисления УНТ в азотной кислоте.

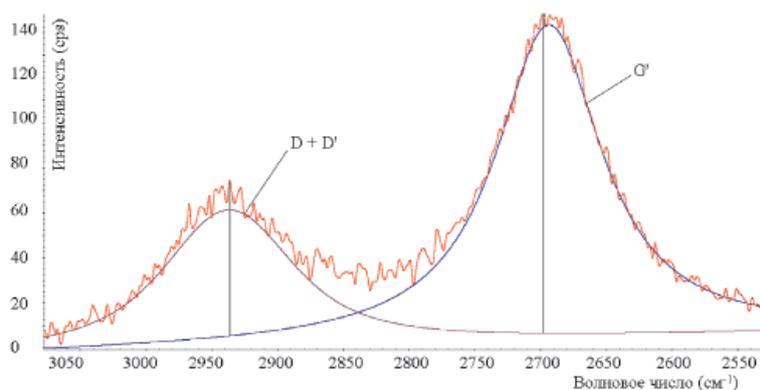


Рис. 3. Спектр КР второго порядка для УНТ «Таунит-М», обработанных в кипящей азотной кислоте в течение 400 минут

Данные спектроскопии КР исходных и окисленных углеродных нанотрубок

Показатель	УНТ «Таунит-М»					УНТ «Таунит-МД»				
	исходные	окисленные в кипящей 65%-ной HNO_3 в течение				исходные	окисленные в кипящей 65%-ной HNO_3 в течение			
		30 мин	150 мин	270 мин	400 мин		30 мин	150 мин	210 мин	400 мин
Интенсивность D , cps	198,7	165,3	368,0	556,5	570,8	281,8	223,0	309,1	361,2	423,0
Интенсивность G , cps	190,4	176,0	284,3	399,0	381,7	335,3	285,3	302,9	317,0	304,7
Интенсивность D' , cps	122,2	125,9	224,7	353,7	320,5	191,0	189,6	226,8	200,1	234,6
Интенсивность $D + D'$, cps	12,7	12,3	28,0	47,6	53,1	29,4	19,7	20,7	32,1	38,8
Интенсивность G' , cps	77,3	74,8	91,35	99,9	115,7	178,2	131,1	127,5	137,3	123,4
Соотношение D/G	1,04	0,94	1,30	1,39	1,50	0,84	0,78	1,02	1,14	1,39

Интенсивности характерных пиков на спектрах КР и их рассчитанные соотношения для УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» представлены в таблице. Согласно приведенным данным, УНТ «Таунит-МД» характеризуются более интенсивными спектральными линиями и меньшим значением соотношения D/G , чем УНТ «Таунит-М». Оба фактора в совокупности могут быть обусловлены следующими особенностями УНТ «Таунит-МД»:

- 1) меньшим количеством дефектов на поверхности;
- 2) меньшим содержанием включений аморфной фазы;
- 3) большим диаметром.

Вследствие этого количество вакансий на поверхности УНТ «Таунит-МД», участвующих в химических реакциях, и реакционная способность в целом ниже, чем аналогичные характеристики УНТ «Таунит-М».

В ходе окисления возможно удаление из объема материалов аморфной фазы. Например, аморфный углерод может взаимодействовать с концентрированной азотной кислотой по реакции



и удаляться в виде CO_2 . В этом случае степень дефектности материала, оцениваемая, например, посредством величины соотношения D/G , должна снижаться. С другой стороны, при окислении возможно возникновение новых дефектных участков на поверхности графеновых слоев за счет формирования функциональных групп [4]. При этом показатель D/G должен увеличиваться.

Согласно полученным данным, при окислении УНТ обоих исследованных типов, снижение показателя D/G наблюдается лишь на начальном этапе реакции с концентрированной азотной кислотой (в течение первых 30 минут процесса). Затем начинается рост показателя дефектности (рис. 4).

Однако даже для функционализированных УНТ «Таунит-МД» при одинаковом времени окисления показатель дефектности ниже, чем для УНТ «Таунит-М». Этот факт находится в соответствии с высказанным ранее предположением о большей реакционной способности УНТ «Таунит-М».

Изменение интенсивностей других пиков на спектрах КР при окислении УНТ концентрированной азотной кислотой показано на рис. 5. По этим зависимостям имеются различия в поведении УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД». Так, для УНТ «Таунит-М» интенсивность полосы G' в ходе взаимодействия с HNO_3 увеличивается, а для УНТ «Таунит-МД» она, напротив, снижается. Выраженность полосы D' практически не меняется при окислительной функционализации УНТ «Таунит-МД» представленным в работе способом. Для УНТ «Таунит-М» по мере увеличения продолжительности процесса пик D' становится более высоким. Зависимость интенсивности $D + D'$ от t для УНТ «Таунит-МД» проходит через минимум при 30–150 мин обработки в HNO_3 . Для УНТ «Таунит-М» высота данного пика начинает расти после 30 минут кипячения в азотной кислоте.

Все эти данные подтверждают большую устойчивость поверхностных слоев УНТ «Таунит-МД» к разрушающему действию окислителя. Следовательно, данный вид нанотрубок может подвергаться более длительному действию азотной кислоты.

Согласно полученным данным, для удаления включений аморфной фазы окисление УНТ обоих типов азотной кислотой целесообразно проводить в течение не более 30 минут. После такого по продолжительности процесса наблюдаются минимальные показатели дефектности поверхности нанотрубок по данным спектроскопии КР. Однако степень функционализации нанотрубок при таком коротком окислении может быть невелика и недостаточна, например, для эффективного диспергирования УНТ в полярных матрицах и средах.

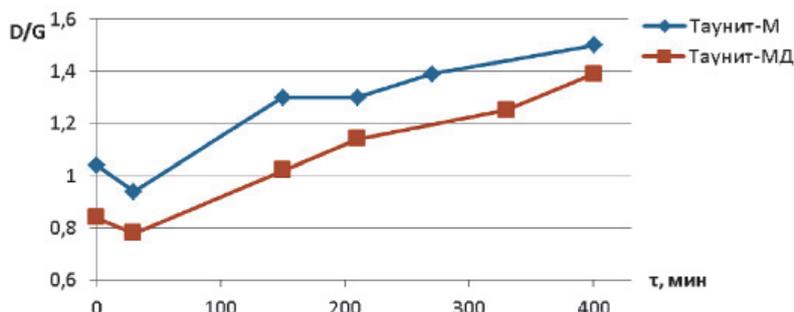


Рис. 4. Зависимость рассчитанного по спектрам КР показателя D/G от времени обработки УНТ кипящей концентрированной азотной кислотой (t)

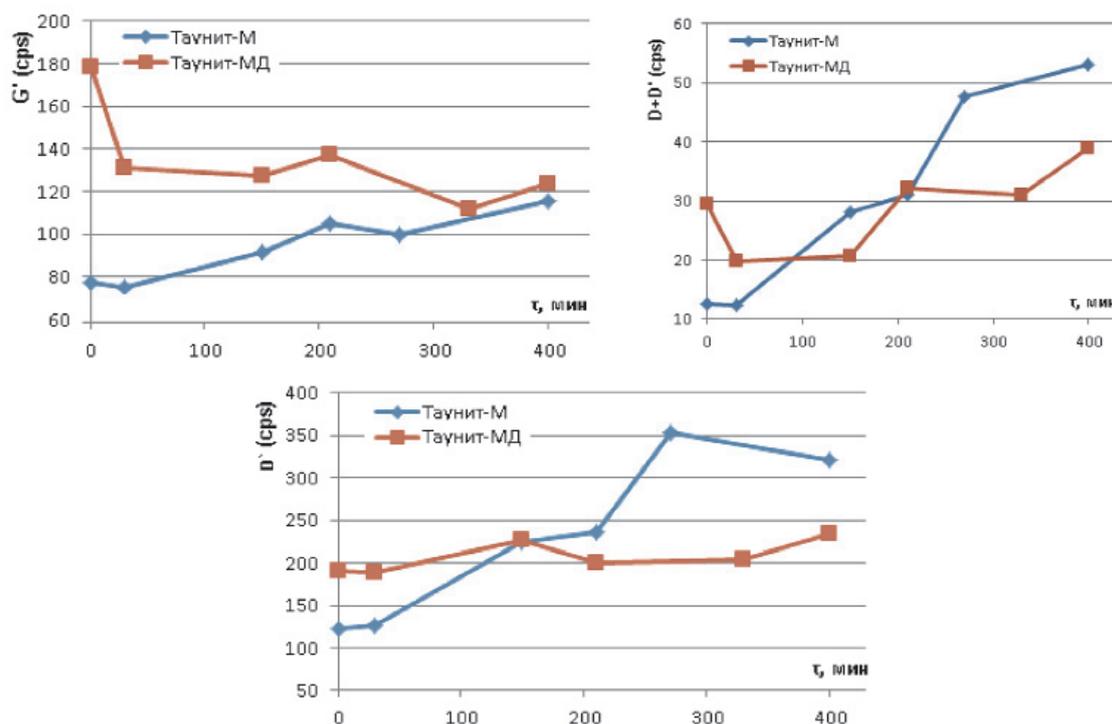


Рис. 5. Изменение интенсивностей полос G' ($\sim 2700 \text{ см}^{-1}$), D' ($\sim 1600\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$) и $D + D'$ ($\sim 2950 \text{ см}^{-1}$) на спектрах КР УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» в ходе их окисления кипящей концентрированной азотной кислотой

Дальнейшее окисление УНТ «Таунит-М» целесообразно проводить не более 200 минут, по истечении которых наблюдается более резкий рост показателей интенсивностей полос D' и $D + D'$. Обработку УНТ «Таунит-МД» можно осуществлять в течение 400 минут и, возможно, более, т.к. в исследованном временном интервале резкого роста показателей дефектности данного вида нанотрубок не наблюдается. Однако необходим учет влияния окисления на объемную морфологию материала, поскольку возможно расщепление пучков (рис. 1, а). В случае, когда это допустимо, можно применить длительное окисление.

Выводы

1. УНТ «Таунит-МД» обладают более совершенной поверхностью, что выражено в меньшем показателе их дефектности (D/G) и большей устойчивости к длительному окислению.

2. На начальном этапе жидкофазного окисления концентрированной азотной кислотой преобладают процессы удаления остаточной аморфной фазы. При этом показатель D/G для обоих исследованных типов УНТ – «Таунит-М» и «Таунит-МД» – снижается.

3. УНТ «Таунит-М» не устойчив к разрушающему действию азотной кислоты, поэтому время его обработки не может превышать более 200 минут.

Работа выполнена в рамках государственной поддержки развития кооперации российских вузов, государственных научных учреждений и организаций, осуществляемой в соответствии с постановлением Правительства РФ от 9.04.2010 г. № 218 (договор № 02.G25.31.0123 от 14.08.2014 г.).

Список литературы

1. Маслова О.А. Спектры комбинационного рассеяния углеродного наноматериала «Таунит» / О.А. Маслова, А.С. Михейкин, И.Н. Леонтьев, Ю.И. Юзюк, А.Г. Ткачев // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5. – № 9–10. – С. 89–93.
2. Ferrari A. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. Ferrari, J. Robertson // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61(20). – P. 14095–14107.
3. Keszler A.M. Characterisation of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy – A case study of multiwalled and singlewalled samples / A.M. Keszler, L. Nemes, S.R. Ahmad., X. Fang // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2004. – Vol. 6. – № 4. – P. 1269–1274.
4. Khani H. Influence of surface oxidation on the morphological and crystallographic structure of multi-walled carbon nanotubes via different oxidants / H. Khani, O. Moradi // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2013. – Vol. 3. – P. 73–80.

5. Liu X.-M. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review / X.-M. Liu, Z.D. Huang, S.W. Oh, B. Zhang, P.-C. Ma, M.M.F. Yuen, J.-K. Kim // *Composite Science and Technology*. – 2012. – Vol. 72. – I. 2. – P. 121–144.

6. Ren X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review / X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, X. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 170. – I. 2–3. – P. 395–410.

7. Sinha N. Carbon Nanotube-Based Sensors / N. Sinha, J. Ma, J. Yeow // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 6. – P. 573–590.

8. Spitalsky Z. Carbon nanotube – polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties / Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Paragelis, C. Galiotis // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35. – I. 3. – P. 357–401.

9. Zhang M. Carbon nanotube in different shapes / M. Zhang, J. Li // *Materials today*. – 2009. – Vol. 12. – № 6. – P. 12–18.

4. Khani H. Influence of surface oxidation on the morphological and crystallographic structure of multi-walled carbon nanotubes via different oxidants / H. Khani, O. Moradi // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2013. Vol. 3. pp. 73–80.

5. Liu X.-M. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review / X.-M. Liu, Z.D. Huang, S.W. Oh, B. Zhang, P.-C. Ma, M.M.F. Yuen, J.-K. Kim // *Composite Science and Technology*. 2012. Vol. 72. I. 2. pp. 121–144.

6. Ren X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review / X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, X. Wang // *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 170. I. 2–3. pp. 395–410.

7. Sinha N. Carbon Nanotube-Based Sensors / N. Sinha, J. Ma, J. Yeow // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2006. Vol. 6. pp. 573–590.

8. Spitalsky Z. Carbon nanotube polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties / Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Paragelis, C. Galiotis // *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35. I. 3. pp. 357–401.

9. Zhang M. Carbon nanotube in different shapes / M. Zhang, J. Li // *Materials today*. 2009. Vol. 12. no. 6. pp. 12–18.

References

1. Maslova O.A. Spektryi kombinatsionnogo rasseyaniya uglerodnogo nanomateriala «Taunit» / O.A. Maslova, A.S. Miheykin, I.N. Leontev, Yu.I. Yuzyuk, A.G. Tkachev // *Rossiyskie nanotehnologii*. 2010. T.5. no. 9–10. pp. 89–93.

2. Ferrari A. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. Ferrari, J. Robertson // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61(20). pp. 14095–14107.

3. Keszler A.M. Characterisation of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy A case study of multiwalled and singlewalled samples / A.M. Keszler, L. Nemes, S.R. Ahmad., X. Fang // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2004. Vol. 6. no. 4. pp. 1269–1274.

Рецензенты:

Нагорнов С.А., д.т.н., профессор, зам. директора по научной работе ГНУ ВИИТИН, г. Тамбов;

Арзамасцев А.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой математического моделирования и информационных технологий, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов.