

УДК 544.723.54

І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, А.С. Кондратюк, О.М. Бакалінська

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

The aim of this paper is to develop methods of oxidation of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and determine their functional dependence on oxidation conditions. Based on initial MWCNTs we synthesize three series of samples oxidized under different conditions: by concentrated hydrogen peroxide mixed with sulfuric acid under standard conditions, by concentrated hydrogen peroxide mixed with sulfuric acid during boiling, by concentrated nitrate acid at temperatures of 50, 75 and 100 °C. Functional groups on the MWCNTs surface are qualitatively and quantitatively characterized by Boehm titration method. We discover that treatment of multiwalled carbon nanotubes with concentrated hydrogen peroxide in the sulfuric acid presence under standard conditions for 2–27 hours leads to formation of mainly phenolic groups and a small number of lactones on their surface. However, it does not lead to formation of carboxylic acid groups. Moreover, smaller levels of oxidation can be reached at MWCNTs oxidation by hydrogen peroxide in a mixture of sulfuric acid under reflux for 1–60 minutes than at the same mixture treatment at room temperature. The increase in temperature oxidation contributes to formation of carboxyl groups and does not contribute to formation of lactone groups. The content of phenolic groups prevails in both series of samples.

Вступ

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) завдяки своїм унікальним механічним, фізичним, хімічним властивостям та розвиненій площі поверхні широко застосовуються як матриця для стабілізації нанорозмірних металів [1–3], оксидів металів [4–7] та синтезу нанокомпозитів з різноманітними органічними [8–11] і неорганічними речовинами [12, 13]. Композиційні матеріали на основі ВНТ не тільки інтегрують унікальні характеристики і функції двох різних компонентів, але й проявляють нові властивості, обумовлені кооперативним ефектом між двома видами матеріалів.

Вихідні необроблені нанотрубки не придатні для синтезу нанокомпозитів на їх основі, оскільки є хімічно інертними і мають гідрофобну поверхню, тому ВНТ необхідно попередньо обробляти для подальшого застосування як матриці. Для цього використовують кілька методів [14–19], серед яких найбільш поширеною є так звана “ковалентна функціоналізація бокових стінок ВНТ” [20] – прищеплювання на зовнішню поверхню карбоксильних, карбонільних і фенольних функціональних груп. Досягається це обробкою нанотрубок окисниками або їх сумішами за різних температур у рідкій або газовій фазі.

Кількісний та якісний склад функціональних груп на поверхні ВНТ впливає на гідрофобність поверхні ВНТ, режими окиснення – на ступінь дисперсності кожної окремої нанотрубки, визначаючи тим самим склад майбутнього нанокомпозита. Тому для прогнозування та

спрямованого синтезу нанокомпозитів із наперед заданими властивостями важливо знати, до якого функціонального складу поверхні ВНТ приводить та чи інша окиснювальна обробка. У зв'язку з цим дослідження впливу умов окиснення (температура, тривалість, тип окисника) на хімію поверхні вуглецевих нанотрубок є актуальним науковим і практичним завданням.

Постановка задачі

Метою роботи є відпрацювання методики окиснення багатошарових вуглецевих нанотрубок (БШВНТ) та встановлення залежності їх функціонального складу від умов окиснення.

Матеріали і методи дослідження

Вихідні БШВНТ були отримані осадженням з газової фази суміші пропілену та гідрогену з використанням як каталізатора змішаного оксиду $\text{Mo/Fe/Al}_2\text{O}_3$. Як видно з зображення, що отримане методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (рис. 1), БШВНТ складаються з 10–30 шарів, мають внутрішній діаметр близько 5–15 нм і зовнішній приблизно 10–60 нм. Розмір частинок БШВНТ становить 20–500 мкм, питома площа поверхні – $\sim 120 \text{ м}^2/\text{г}$, насипна густина порошку – $5\text{--}50 \text{ г}/\text{дм}^3$.

На основі одержаних БШВНТ було синтезовано три серії зразків, окиснених за різних умов. Першу серію отримували обробкою нанотрубок концентрованим пероксидом водню в суміші з сірчаною кислотою за стандартних

умов протягом 2, 4, 8, 14, 17, 23 і 27 год; другу – концентрованим пероксидом водню в суміші з сірчаною кислотою за кипіння протягом 15, 30, 45, 60, 80 і 100 хв; третю – концентрованою нітратною кислотою за температур 50, 75 і 100 °C протягом 1, 2, 3 і 6 год.

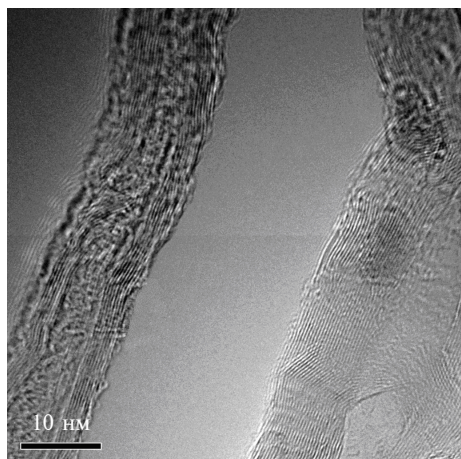


Рис. 1. ПЕМ-зображення вихідних нанотрубок

Якісну та кількісну характеристику функціональних груп БШВНТ проводили їх титруванням за методом Бьоме [21]. До 0,050 г зразка БШВНТ додавали 50 см³ розчину 0,05 моль/дм³ HCl, NaHCO₃, Na₂CO₃ і NaOH, 15 хв диспергували в ультразвуковій бані з частотою 50 Гц, а потім струшували протягом 24 год. Сумарну кількість кисневмісних, а також кількість лактонних і карбоксильних груп визначали методом прямого рН-потенціометричного титрування розчинів HCl, NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, що прореагували із поверхневими групами зразка. Розрахунок проводили за формулою

$$C_{\text{пр}} = \left([B_0(A_0)]V_{0B(A)} - [A(B)]V_{A(B)} \frac{V_{0B(A)}}{A_a} \right) / m,$$

де $[B_0(A_0)]$ – початкова концентрація розчину луку (солі) B або кислоти A , моль/дм³; $V_{0B(A)}$ – об'єм розчину луку (солі) B або кислоти A , що додавали до зразка, дм³ ($V_{0B(A)} = 0,05$ дм³); $[A(B)]$ – концентрація титранту, моль/дм³; $V_{A(B)}$ – об'єм титранту, дм³; A_a – об'єм аліквоти, дм³ ($V_a = 0,01$ дм³); m – наважка зразка, г.

Вміст фенольних груп визначали за різницею між сумарною кількістю кисневмісних груп та карбоксильних і лактонних груп.

Результати і їх обговорення

Для першої серії зразків вуглецевих нанотрубок експериментально було встановлено залежність загальної кількості кисневмісних функціональних груп, що утворилися на їх поверхні (статичної обмінної ємності (СОЄ, мг-екв/г)) від тривалості окиснення (рис. 2). Аналіз графіка свідчить про відсутність прямої залежності між тривалістю окиснення пероксидом водню за стандартних умов та СОЄ.

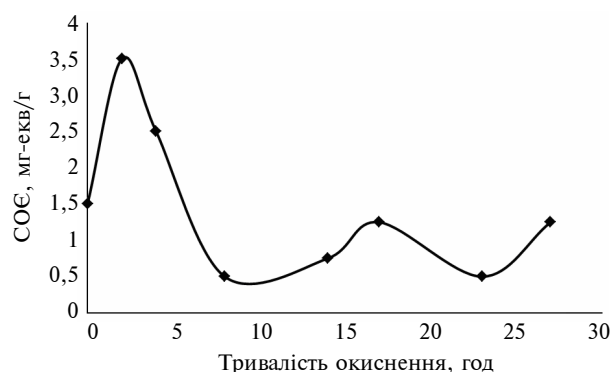


Рис. 2. Залежність СОЄ БШВНТ від тривалості окиснення H₂O₂ за стандартних умов

Найбільше значення СОЄ (3,5 мг-екв/г) відповідає зразку, що найменше контактував із пероксидом водню. Найнижчу статичну обмінну ємність мають БШВНТ, що піддавались окисненню 8 і 23 год. Ступінь окиснення зразка, що найбільш тривало піддавався дії окисника (27 год), становить 1,25 мг-екв/г.

Аналіз розподілу функціонального складу поверхні цієї серії зразків, поданий на рис. 3 і 4, показав, що при окисненні вихідних нанотрубок розчином H₂O₂ за стандартних температур утворюються переважно фенольні групи та невелика кількість лактонних структур. Причому залежності СОЄ окиснених БШВНТ та вмісту в них фенольних груп від тривалості окиснення пероксидом водню мають подібний характер (див. рис. 2 і 4).

Залежність вмісту лактонних груп від тривалості окиснення має протилежний характер. Зразок БШВНТ із найбільшим значенням СОЄ, який окиснювався H₂O₂ за стандартних умов 17 год, взагалі не містить лактонів. І навпаки, зразки найменшого ступеня окиснення, які окиснювались 8 і 14 год, містять максимально зафіксовану кількість лактонів 0,75 мг-екв/г.

Виявлено також, що обробка БШВНТ пероксидом водню за стандартних умов не приводить до утворення карбоксильних груп.

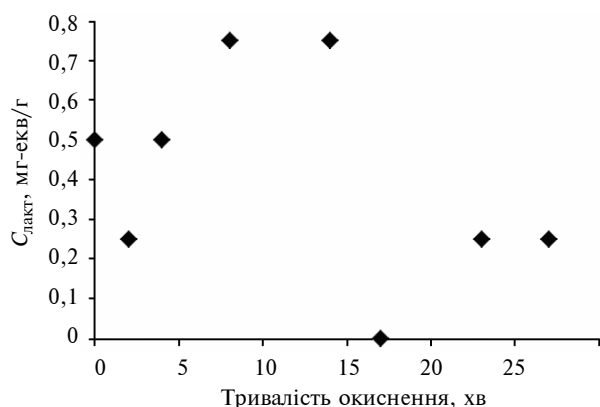


Рис. 3. Залежність вмісту лактонних груп від тривалості окиснення БШВНТ H_2O_2 за стандартних умов

При дослідженні хімії поверхні зразків БШВНТ, окиснених пероксидом водню при кипінні також не спостерігається прямої залежності між ступенем і тривалістю окиснення (рис. 5). Найбільше значення СОЄ відповідає зразку, що контактував із пероксидом водню при кипінні протягом 30 хв. Найнижчу статичну обмінну ємність мають БШВНТ, що піддавалися окисненню 60 хв. Ступінь окиснення зразка, що найбільш тривало піддавався дії окисника (100 хв), становить 0,74 мг-екв/г.



Рис. 5. Залежність СОЄ БШВНТ від тривалості окиснення H_2O_2 при кипінні

Результати дослідження хімії поверхні БШВНТ, окиснених пероксидом водню при кипінні, частково подані в таблиці. Вони показують, що лактонні групи в невеликих кількостях 0,074; 0,038; 0,138 мг-екв/г наявні лише в зразках, які окиснювались протягом 30, 60 і 100 хв відповідно. В усіх інших зразках цієї серії лактони відсутні.

Найбільш поширеними на поверхні нанотрубок цієї серії (аналогічно попередній) є фенольні групи, а характер залежності їх вмісту від тривалості окиснення (рис. 6) є схожим на

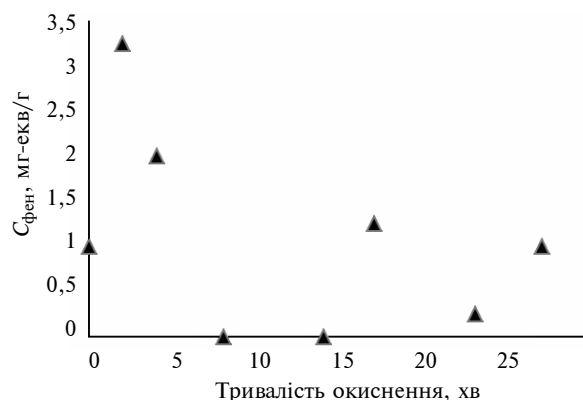


Рис. 4. Залежність вмісту фенольних груп від тривалості окиснення БШВНТ H_2O_2 за стандартних умов

залежність, зображену на рис. 5. Тобто чим вищий ступінь окиснення має зразок БШВНТ, тим більший вміст фенолів на його поверхні.

Таблиця. Вміст лактонних груп на поверхні БШВНТ, окиснених H_2O_2 при кипінні

Тривалість окиснення БШВНТ, хв	Вміст лактонних груп, мг-екв/г
0	0,000
15	0,000
30	0,074
45	0,000
60	0,038
80	0,000
100	0,138

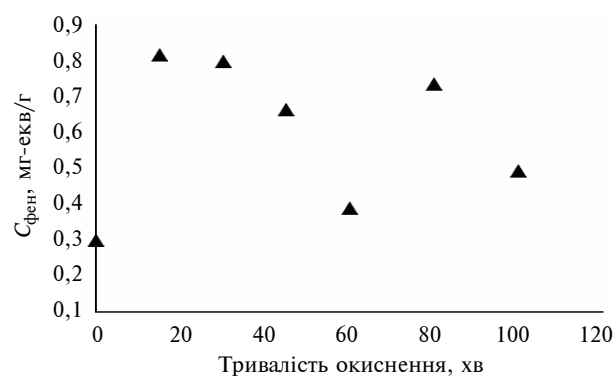


Рис. 6. Залежність вмісту фенольних груп від тривалості окиснення БШВНТ H_2O_2 при кипінні

Дещо схожою є залежність вмісту карбоксильних груп від тривалості окиснення (рис. 7), однак їх кількість значно менша. Зразку з найвищим значенням СОЄ = 1,015 мг-екв/г відповідає найбільший вміст карбоксилів (0,143 мг-екв/г). Цікаво, що стільки ж карбоксильних груп міститься в найменш окисненому зразку із СОЄ = 0,561 мг-екв/г.

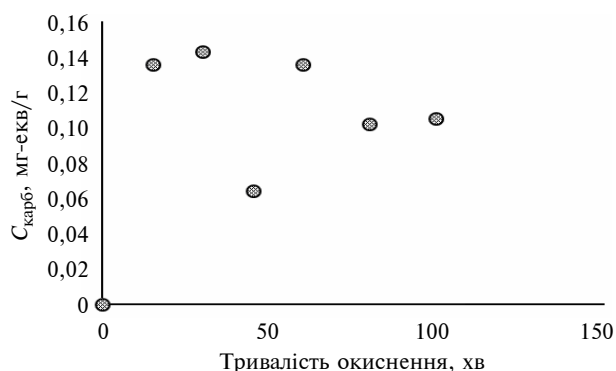


Рис. 7. Залежність вмісту карбоксильних груп від тривалості окиснення БШВНТ H_2O_2 при кипінні

Важливо відмітити, що обробка вуглецевих нанотрубок пероксидом водню за кімнатної температури приводить до більш високого ступеня окиснення поверхні БШВНТ, ніж при кипінні.

Наступною була досліджена серія вуглецевих нанотрубок, окиснених нітратною кислотою за температур 50, 75 і 100 °С. Показано, що залежність СОЕ від тривалості окиснення для зразків, синтезованих за різних температур, має подібний характер (рис. 8).

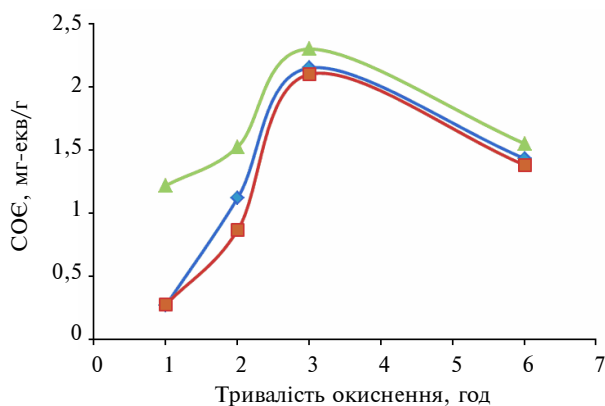


Рис. 8. Залежність СОЕ БШВНТ від тривалості окиснення HNO_3 за різних температур: — 50 °С; — 75 °С; — 100 °С

Температура взаємодії з окисником найпомітніше впливає на ступінь окиснення БШВНТ лише при нетривалій взаємодії з окисником (1-2 год). Іншими словами: чим менш тривало контактують БШВНТ з HNO_3 , тим більш високу температуру окиснення необхідно забезпечувати для досягнення більшого ступеня окиснення поверхні нанотрубок.

Значення СОЕ БШВНТ майже не різняться при окисненні HNO_3 протягом 3 год за температур 50 і 75 °С, і різняться неістотно (на

0,2 мг-екв/г) для зразків, окиснених при кипінні, СОЕ яких, між іншим, є найбільшою в межах цієї серії. Тобто за тригодинного окиснення вплив температури стає несуттєвим (див. рис. 8).

Більш тривале окиснення нітратною кислотою (до 6 год) не сприяє підвищенню ступеня окиснення нанотрубок і більше не приводить до зростання СОЕ зразків. З цього можна зробити висновок про недоцільність окиснення БШВНТ нітратною кислотою більше трьох годин незалежно від температури.

Титрування за методом Бьома виявило, що окиснення концентрованою нітратною кислотою приводить до утворення на поверхні БШВНТ фенольних (переважно) та карбоксильних груп.

Важливо відмітити, що для всіх трьох синтезованих і досліджених серій залежності вмісту фенольних груп на поверхні БШВНТ (рис. 9) і СОЕ цих зразків (див. рис. 8) від тривалості окиснення нітратною кислотою за різних температур мають подібний характер. Найбільший вміст фенолів спостерігався в зразках, що окиснювались нітратною кислотою протягом 3 год за всіх досліджуваних температур, і їм же відповідають найвищі значення СОЕ.

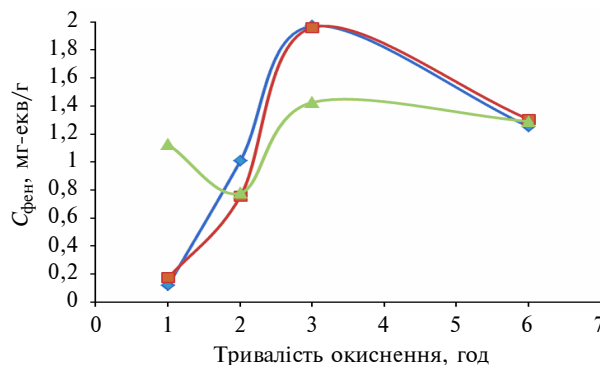


Рис. 9. Залежність вмісту фенольних груп від тривалості окиснення БШВНТ HNO_3 за різних температур: — 50 °С; — 75 °С; — 100 °С

У серії зразків, окиснених за температури 50 °С, найбільший вміст карбоксилів спостерігається в зразку, який контактував з окисником протягом 3 год, а за температури 75 °С — у зразку, який контактував протягом 2 год (рис. 10). Отже, зі збільшенням температури окиснення в певних межах можна досягти більшого вмісту карбоксильних груп за меншої тривалості окиснення (див. рис. 10).

Вміст карбоксильних груп у нанотрубках, що були окиснені нітратною кислотою за тем-

пературі 50 °С, виявився більшим, ніж у тих, що окиснювались при кипінні. Тобто при підвищенні температури взаємодії з окисником карбоксильні групи руйнуються.

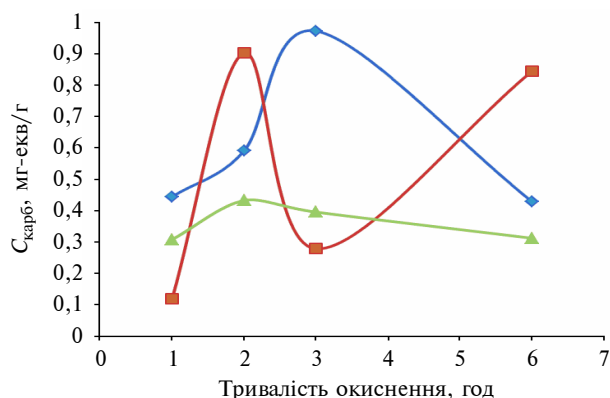


Рис. 10. Залежність вмісту карбоксильних груп від тривалості окиснення БШВНТ HNO₃ за різних температур: — 50 °С; — 75 °С; — 100 °С

Лактонні групи були знайдені лише в двох із дванадцяти зразків, окиснених азотною кислотою — в тих, що піддавались окисненню за температури 100 °С протягом 2 і 3 год. Саме наявністю лактонних груп пояснюється низька кількість карбоксильних груп у зазначених зразках.

Висновки

Обробка багаточарових вуглецевих нанотрубок концентрованим розчином пероксиду водню за наявності сірчаної кислоти за стандартних умов протягом 2–27 год зумовлює утворення на їх поверхні переважно фенольних груп і невеликої кількості лактонних груп і не приводить до формування карбоксильних груп.

При окисненні БШВНТ пероксидом водню в суміші з сірчаною кислотою при кипінні протягом 1–60 хв досягаються приблизно у 2,5 рази менші ступені окиснення, ніж при обробці такою ж самою сумішшю за кімнатної температури. Причому підвищення температури окиснення сприяє утворенню карбоксильних груп і не сприяє формуванню лактонних груп. Вміст фенольних груп в обох серіях зразків є перевалючим.

При кип'ятінні БШВНТ із сумішшю H₂O₂ і H₂SO₄ протягом 15–100 хв карбоксильних груп утворюється приблизно у 5 разів менше, ніж фенольних. Це, на нашу думку, пояснюється тим, що під дією такої окиснюючої суміші вуглецеві нанотрубки руйнуються раніше, ніж феноли перетворюються на карбоксилі.

Окиснення БШВНТ концентрованою нітратною кислотою більше 3 год незалежно від температури не сприяє підвищенню ступеня окиснення нанотрубок, а тому не є доцільним.

У результаті обробки нітратною кислотою за температур 50, 75 і 100 °С на поверхні БШВНТ утворюється фенольних груп у 2–3 рази більше, ніж карбоксильних, незалежно від тривалості окиснення.

Підвищення температури взаємодії БШВНТ з нітратною кислотою викликає деструкцію карбоксильних груп. До формування лактонних груп приводить лише кип'ятіння з нітратною кислотою протягом 2 і 3 год.

Перспективами подальших досліджень стане синтез наногетероструктур типу “БШВНТ–оксиди металів” та визначення вмісту в них неорганічної складової залежно від ступеня окиснення нанотрубок.

1. J. Sun and M. Isawa, “Single-walled carbon nanotubes coated with titania nanoparticles”, Carbon, no. 42, pp. 885–901, 2004.
2. D.J. Guo, “Electrochemical synthesis of Pd nanoparticles on functional MWNT surface”, Electrochem. Com., no. 6, pp. 999–1003, 2004.
3. X.B. Huang, “Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes”, Mater. Res. Bull., no. 37, pp. 313–318, 2002.
4. X. Xie, “Characterization of a manganese dioxide/carbon nanotube composite fabricated using an in situ coating method”, Carbon, no. 45, pp. 2365–2373, 2007.
5. X. Huang and C. Pan, “Preparation and characterization of γ -MnO₂/CNTs nanocomposite”, Mater. Let., no. 42, pp. 885–901, 2004.
6. X. Huang, “Low temperature SCR of NO with NH₃ over carbon nanotubes supported vanadium oxides”, Catal. Today, no. 126, pp. 279–283, 2007.
7. I. Moriguchi, “A Mesoporous Nanocomposite of TiO₂ and Carbon Nanotubes as a High-Rate Li-Intercalation Electrode Material”, Adv. Mater., no. 18, pp. 69–73, 2006.
8. R.J. Chen, “Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization”, J. Am. Chem. Soc., no. 128, pp. 1288–1292, 2006.

- zation", J. Americ. Chem. Soc., no. 123, pp. 3838–3839, 2001.
9. *A. Satake*, "Porphyrin–Carbon Nanotube Composites Formed by Noncovalent Polymer Wrapping", Chem. Mater., no. 17, pp. 716–724, 2005.
 10. *M. Zheng and A. Jagota*, "DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes", Nat. Mater., no. 10, P. 338–343, 2003.
 11. *J. Am*, "Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization", J. Amer. Chem. Soc., no. 123, pp. 3838–3839, 2001.
 12. *F. D'Souza*, "Self-Assembled Single-Walled Carbon Nanotube: Zinc-Porphyrin Hybrids through Ammonium Ion-Crown Interaction: Construction and electron Transfer", J. Amer. Chem. Soc., no. 13, pp. 8277–8284, 2007.
 13. *S.R. Sivakkumar and J.M. Ko*, "Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO₂ composite electrodes for electrochemical capacitors", Electrochim. Acta, no. 52, pp. 7377–7385, 2007.
 14. *M. Strano*, "Electronic Structure Control of Single-Walled carbon Nanotube Functionalization", Amer. Assoc. Adv. Sci., no. 301, pp. 1519–1524, 2003.
 15. *H.T. Fang and C.G. Liu*, "Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation", Chem. Mater., no. 16, pp. 5744–5750, 2004.
 16. *V. Datsyuk and M. Kalyva*, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes", Carbon, vol. 46, pp. 833–840, 2008.
 17. *K.J. Ziegler and Z. Gu*, "Controlled oxidative cutting of single-walled carbon nanotubes", J. of the American chemical society, vol. 127, pp. 1541–1547, 2005.
 18. *Z. Wang and M.D. Shirley*, "The surface acidity of acid oxidized multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersion", Carbon, vol. 47, pp. 73–79, 2009.
 19. *I.D. Rosea and F. Watari*, "Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid", Ibid, vol. 43, pp. 3124–3131, 2005.
 20. *T. Sainsbury and D. Fitzmaurice*, "Templated Assembly of Semicolor and Insulator Nanoparticles at the Surface of Covalently Modified Multiwalled Carbon Nanotubes", Chem. Mater., no. 16, pp. 3780–3790, 2004.
 21. *H.P. Boehm*, "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment", Carbon, vol. 40, pp. 145–149, 2002.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
28 серпня 2012 року