



тивным методом решения этой проблемы может быть активирование реакций функционализации ВЧ-излучением.

Авторы выражают признательность А.Н. Щеголихину (ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН) за неоценимую помощь при регистрации и интерпретации спектров.

Библиографические ссылки

1. Wei Xia. A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor. / Wei Xia, Chen Jin, Shankhamala Kundu, Martin Muhler. // Carbon, 2009. V. 47. P. 919–922.
2. Раков Э.Г. Непрерывный процесс получения углеродных нановолокон. / Э.Г. Раков, С.Н. Блинов, И.Г. Иванов, Н.Г. Дигуров, Е.В. Ракова. // Ж. прикл. Химии, 2004. Т. 77. № 2. С. 193–196.

УДК 661.666+542.06

Шон Тынг Лыу, Ху Ван Нгуен, Э.Г. Раков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – НОВЫЙ СОРБЕНТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Проведён обзор публикаций по использованию углеродных нанотрубок в качестве сорбентов ионов металлов из водных растворов. Показано, что наибольшие перспективы имеют химически функционализированные нанотрубки. Выявлены области исследований, не затронутые в ранее опубликованных работах.

A review of publications on use of carbon nanotubes as solid extragents for sorption of metal ions from aqueous solutions. It was shown that the more profound prospect have chemically functionalized nanotubes. The fields of investigation which had not been used in the earlier works was formulated.

Углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нановолокна (УНВ) являются многофункциональными материалами, которые могут находить применение в различных отраслях техники. Среди этих направлений – использование УНТ для концентрирования металлов из разбавленных водных растворов путём сорбции и микросорбции, причём цели этой операции могут быть различными: для повышения точности аналитического определения металлов, для удаления токсичных металлов из питьевой воды, поверхностных и глубинных вод, а также из производственных растворов, для дальнейшего получения чистых соединений металлов, для создания композитов УНТ с металлами и их соединениями.

Анализ опубликованной литературы показывает, что УНТ различной морфологии – однослойные и многослойные – испытаны для сорбции различных металлов в катионной и анионной форме (см., например, обзоры [1, 2]. Среди них металлы I группы (Cu^{2+} , Au^{3+}), II группы (Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}), III группы (Ga^{3+}), IV группы (Pb^{2+}), V группы (V^{4+} , V^{5+} , H_2AsO_4^-), VI группы (Cr^{3+} , Cr^{6+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), VII группы



(Mn^{2+} , MnO_4^-), VIII группы (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Rh^{3+}), лантаноиды (La , Sm , Eu^{3+} , Gd , Ho , Tb , Yb , Ho), актиноиды (Th^{4+} , U^{6+} , Pu^{4+} , Pu^{6+} , Am^{3+}). В качестве фоновых ионов рассматривали NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_3^{2-} , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} и др. Отметим, что в приведённом списке химическая форма некоторых ионов указана условно, поскольку, например, трудно представить, что в водном растворе существуют ионы V^{5+} или U^{6+} . В большинстве опубликованных статей отмечается, что наибольшей сорбционной ёмкостью обладают функционализированные УНТ, в частности окисленные HNO_3 , NaClO или KMnO_4 . Особое место занимает взаимодействие УНТ с соединениями Au , Pt и Pd , которое часто ведёт к восстановлению и декорированию УНТ наночастицами этих металлов. Российские работы по сорбции металлов были сосредоточены на использовании «таунита» - материала, представляющего собой загрязнённые сажей УНВ с примесью многослойных УНТ (см., например, [3]). Функциализации материала не проводилось. Единственное исследование сорбции Zn^{2+} и Cd^{2+} на функционализированных УНТ производства НТЦ ГраНаТ проведено с целью последующего синтеза наночастиц сульфидов и исследования их электролюминесцентных свойств [4].

В то же время многие металлы и ряд принципиальных вопросов оказались вне сферы внимания исследователей. Не исследована, в частности, сорбция Ti , Zr и Hf , хотя эти металлы представляют интерес для создания керамических композитов УНТ-диоксид металла, нет данных по сорбции таких редких металлов, как Nb , Ta , Mo , W , Re . Не изучено влияние степени и характера функционализации УНТ на сорбционную ёмкость, хотя именно поверхностная концентрация и состав функциональных групп вместе с удельной поверхностью носителя (УНТ или УНВ) должны определять ёмкость. Описание в статьях условий функционализации не даёт возможности определить ни характер участвующих в ионном обмене групп, ни их концентрацию.

Целью экспериментальной работы является поиск ответов на принципиальные вопросы, связанные с особенностями сорбции металлов из растворов функционализированными нитевидными углеродными материалами. В качестве модельной системы исследовано взаимодействие функционализированных УНВ с водным раствором ZrOSO_4 . В работе использовали УНВ, полученные каталитическим пиролизом метана на катализаторе Ni/MgO . Функциализацию проводили в смеси концентрированных HNO_3 (67%) и H_2SO_4 (98%), взятых в объёмном отношении 1:5, с последующей многократной отмывкой и затем сушкой при 100 °С.

Основные эксперименты проведены с функционализированными УНВ, которые при «растворении» в воде давали устойчивые коллоидные дисперсии с концентрацией 2.26 г/л. некоторые результаты приведены на рисунке. Методика экспериментов состояла в контактировании точной навески УНВ с раствором ZrOSO_4 определённой концентрации при перемешивании в течение 15 мин и последующем выдерживании системы в течение 6–10 ч. При этом было показано, что полное насыщение УНВ наступает уже через 1 ч. После отфильтровывания насыщенных УНВ оп-



ределяли концентрацию циркония в растворе методом комплексонометрического титрования.

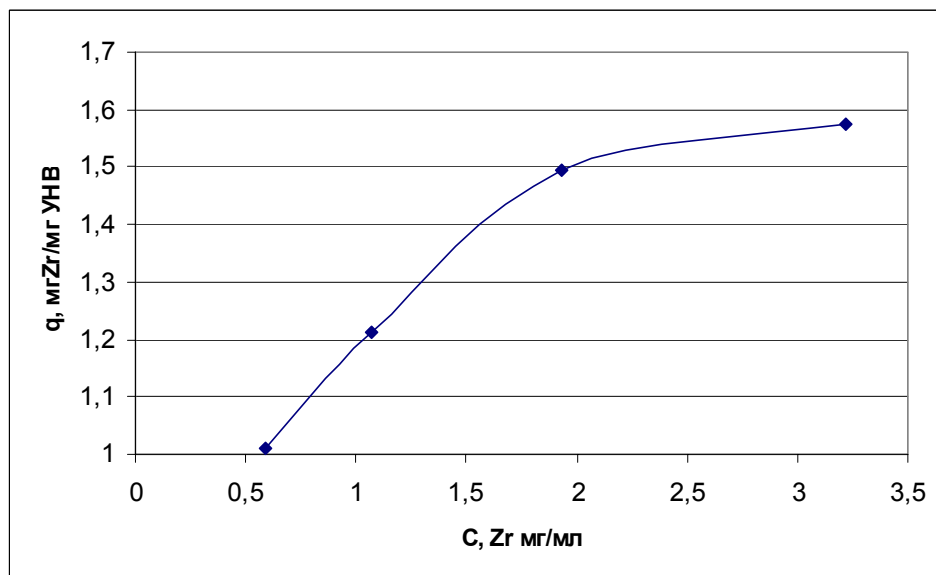


Рис. 1. Изотерма сорбции ZrO_2^{2-} на функционализированных УНВ.

Показано, что при сорбции из раствора ZrOSO_4 с концентрацией 3.22 г Zr/l ёмкость по Zr на использованных в работе УНВ достигает очень высоких значений и составляет 1.57 мг Zr/mg УНВ. Для сравнения можно указать, что по данным [1] максимальная сорбционная ёмкость функционализированных многослойных УНТ по Pb^{2+} составила 97 мг/г, т. е. ниже более чем на порядок.

В дальнейшем предполагается исследовать влияние на сорбционные характеристики степени функционализации УНВ и состава функциональных групп, а также кислотности исходного раствора.

Список литературы

1. Rao G.P. Sorption of divalent metal ions from aqueous solutions by carbon nanotubes: a review / G.P. Rao, C. Lu, F. Su. // *Separat. Purific. Technique*, 2007. V. 58. P. 224–231.
2. Ravelo-Pérez L.M. Carbon nanotubes: solid-phase extraction / L.M. Ravelo-Pérez, A.V. Herrera-Herrera, J. Hernández-Borges, M.A. Rodríguez-Delgado // *J. Chromatogr.*, 2010. V. A 1217. P. 2618–2641.
3. Перевалов С.А. Сорбция и концентрирование плутония в различных состояниях окисления на наноуглеродном материале «Таунит» / С.А. Перевалов, С.Е. Винокуров, Н.П. Молочникова [и др.] // *Радиохимия-2009. Тез. докл. 6 Росс. конф. по радиохимии (12 -16 окт.)*. М., 2009. С. 136.
4. Нгуен Мань Тьонг. Получение углеродных нанотрубок и композиционных плёнок на их основе: Дисс....кандидата технических наук/РХТУ; М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009.