

УДК 666.1.056

А.Н. Морозов, А.Ю. Крюков\*, А.В. Колесников, А.В. Десятов

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

125480, Москва, Миусская пл., д.9

\* e-mail: home2015@list.ru

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

В настоящей работе был исследован процесс функционализации углеродных нанотрубок методом жидкофазного окисления минеральными кислотами. Установлено, что при использовании в качестве окисляющего агента смеси азотной и серной кислот происходит более глубокая функционализация. Показано, что в процессе окисления происходит разделение агломератов исходных углеродных нанотрубок.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, дисперсии углеродных нанотрубок, окисление углеродных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств, что делает их перспективными для использования в качестве компонентов при создании различных композитных материалов для электрохимических устройств, конструкционных и строительных материалов, катализаторов и т.д. Согласно многочисленным обзорам [1-3], в составе композиционных материалов целесообразнее использовать функционализированные, а не исходные углеродные нанотрубки, поскольку наличие поверхностных групп способствует более равномерному распределению отдельных нанотрубок в объеме дисперсионной среды. Вследствие этого появляется возможность снизить количество добавляемых углеродных нанотрубок при сохранении требуемого эффекта, что делает их применение экономически оправданным. Получение функционализированных углеродных нанотрубок напрямую в процессе синтеза является крайне затруднительным, поэтому при создании материалов с улучшенными поверхностными и объемными свойствами наиболее предпочтительным и удобным методом является постобработка углеродных нанотрубок с целью модификации боковых и концевых участков УНТ. Наиболее эффективной в этом случае является химическая функционализация, которая подразумевает ковалентное химическое присоединение к нанотрубкам функциональных групп, обеспечивающих необходимые свойства.

Окисление УНТ с помощью различных окислителей является как отдельным способом функционализации, так и разновидностью префункционализации перед вторичными превращениями или модифицированием поверхности УНТ [4]. Однако, ковалентное присоединение тех или иных групп к поверхности УНТ может привести как к улучшению, так и к ухудшению полезных свойств исходного материала. В связи с этим, работы, направленные на изучение свойств функционализированных УНТ являются весьма актуальными.

Целью настоящей работы являлось разработка технологии окислительной функционализации УНТ и исследование их физико-химических свойств.

В представленной работе в качестве исходного материала были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Процесс функционализации осуществляли путем жидкофазного окисления двумя способами: в азотной кислоте (67 мас.%) и смеси азотной и серной кислот (96 мас.%) с объемным соотношением 1:2. Образцам были присвоены шифры МУНТ-I и МУНТ-II, соответственно. Процесс окисления проводили при 120 °С в течение 1 часа.

В таблице 1 приведены результаты измерения удельного электрического сопротивления исходного образца МУНТ до и после жидкофазного окисления.

**Таблица 1. Значения удельного электрического сопротивления УНТ до и после окисления**

№	Образец	Удельное электрическое сопротивление при различной нагрузке, Ом·см	
		10 кг	200 кг
1	УНТ	0,15	0,07
2	МУНТ-I	0,29	0,11
3	МУНТ-II	0,30	0,10

Как видно, окисление поверхности УНТ приводит к увеличению их удельного сопротивления в два раза с 0,15 до 0,30 Ом·см. Вероятно, что в процессе окисления происходит нарушение целостности внешнего графенового слоев в структуре нанотрубок с привитием кислородсодержащих функциональных групп, что приводит к снижению электропроводности. Однако, измерения удельного сопротивления проводили на сухих образцах, состоящих из агломератов УНТ размером около 20 мкм. В случае с композитными образцами за счет сшивки функционализированных участков УНТ и формирования целостной системы данное явление должно отсутствовать.

Морфологию образцов МУНТ исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM 6510LV («JEOL», Япония) в ЦКП имени Д.И. Менделеева. На рис. 1 представлены результаты исследования.

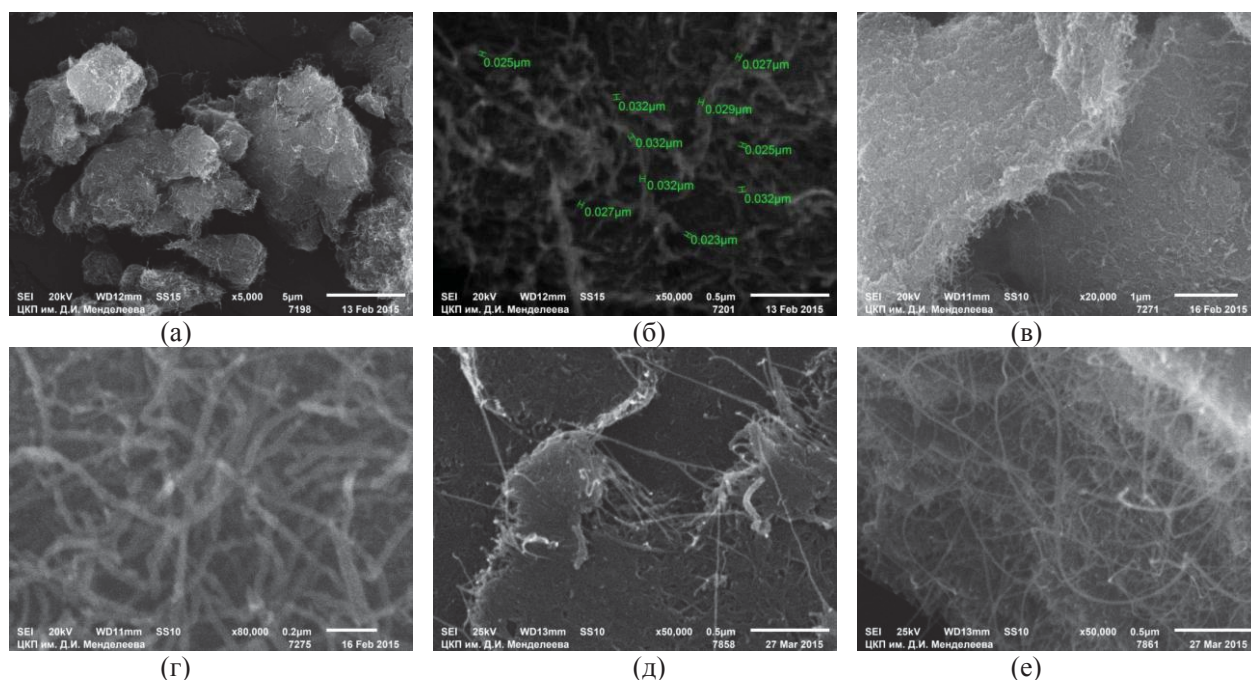


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ образцов МУНТ: (а-б) – исходные МУНТ; (в-г) – образец МУНТ-I и (д-е) – МУНТ-II

Согласно данным РЭМ, процесс окисления приводит к разделению агломератов УНТ на отдельные нанотрубки. Из рис. 1 видно, что образцы МУНТ-I и МУНТ-II состоят из отдельных трубок, спутанных в «клубки», в отличие от исходных УНТ, на микрофотографиях которых тяжело выделить отдельные нанотрубки.

Степень функционализации УНТ оценивали качественно с помощью ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры полученных образцов.

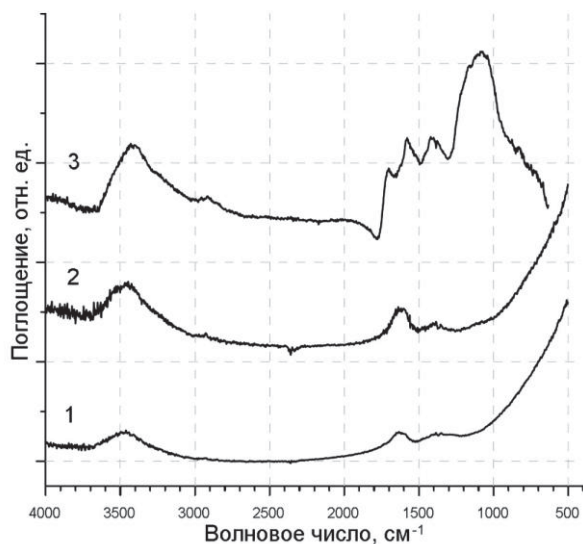


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – исходные МУНТ, 2 – МУНТ-I, 3 – МУНТ-II.

Из ИК-спектров образцов МУНТ (рис. 2) видно, что использование азотной кислоты для окисления УНТ не сильно меняет внешний вид ИК – спектра по сравнению с исходными УНТ. Основным отличием является интенсивность линий в области  $3500\text{ см}^{-1}$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ , что соответствует увеличению количества ОН-групп на поверхности УНТ после обработки

азотной кислотой. В отличие от этого, спектр образца МУНТ-II кроме интенсивного пика при  $3500\text{ см}^{-1}$ , соответствующего наличию большого количества ОН-групп на поверхности УНТ, имеет серию интенсивных пиков в области  $500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующих об образовании большого разнообразия кислородных групп на поверхности МУНТ. Существенно отличие внешнего вида ИК – спектра образца МУНТ-II от спектра образца МУНТ-I свидетельствует, что обработка УНТ смесью азотной и серной кислоты способствует более высокой степени функционализации поверхности УНТ, чем обработка только азотной кислотой.

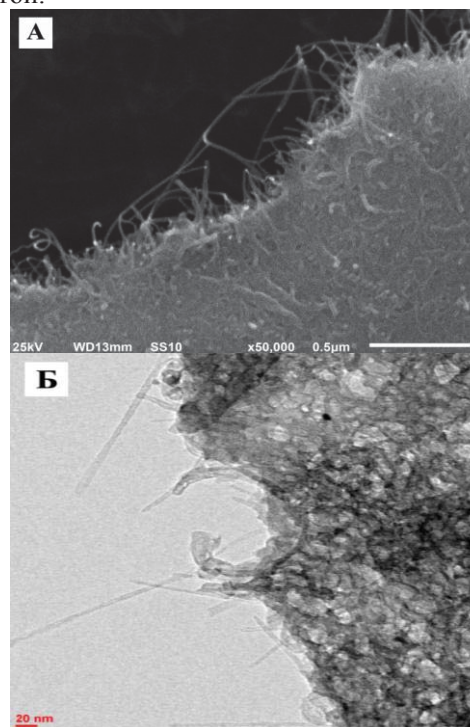


Рис. 3. Микрофотографии высушенной дисперсии из МУНТ-II: (а) РЭМ и (б) ПЭМ

Из результатов ПЭМ и РЭМ высушенной дисперсии из МУНТ-II (рис. 3) видно, что при сушке окисленных УНТ происходит сшивание их в плотный агломерат. При этом на внешней поверхности агломерата трудно выделить УНТ, но при подробном изучении его скола видно, что он состоит из хорошо различимых отдельных УНТ. На обеих микрофотографиях рис. 3 видно, что при сушке образца МУНТ-II формируются пленки, которые не могут быть агломератами из раствора. Это наблюдение, косвенно доказывает, что

дисперсии из ОУНТ сформированы из отдельных углеродных нанотрубок.

Результат получен при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по Соглашению № 14.574.21.00096 от 20 августа 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0096.

*Морозов Александр Николаевич, к.х.н., главный специалист центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Десятов Андрей Викторович, д.т.н., профессор кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45.P. 2206 – 2212.
2. X. Peng, S.S. Wong, Functional covalent chemistry of carbon nanotube surfaces // *Adv. Mater.* 2009. V.21. P.625–642.
3. T. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.D. Zhang, Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced Nylon-6 composites // *Macromolecules.* 2004. V.37. P.7214–7222.
4. Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology // *Applied Surface Science.* 2012. V. 258. P. 6272 – 6280.

*Morozov Alexander Nikolaevich, Krjukov Alexander Yurievich\*, Kolesnikov Artem Vladimirovich, Desyatov Andrey Viktorovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: [home2015@list.ru](mailto:home2015@list.ru)

## FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES

### Abstract

In present work process of multiwall carbon nanotubes functionalization via acid oxidation was investigated. Deeper functionalization was observed in case of use of sulfuric and nitric acids mixture as oxidation agent compared to single nitric acid. It was shown that during oxidative functionalization separation of carbon nanotubes agglomerates occurs.

**Key words:** carbon nanotubes, carbon nanotubes dispersion, carbon nanotubes oxidation