

УДК 661.183.1:66.081.3:546.831

Ю.А. Полякова, М.А. Мячина*, Н. Н. Гаврилова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: myachinamary@gmail.com

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ZrO_2 – УНТ

Углеродные нанотрубки были функционализированы методом жидкофазного окисления неорганическими кислотами. Для анализа результатов проведенной функционализации использовалась ИК - Фурье спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. Показано, что жесткое окисление привело к появлению гидроксильных, карбоксильных и кетонных групп на поверхности УНТ. Были получены системы состава ZrO_2 -УНТ, содержание УНТ в которых составило 0,001 % масс.

Ключевые слова: композит диоксид циркония – УНТ; функционализация УНТ; водные дисперсии УНТ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают набором уникальных свойств, включая высокую удельную поверхность, химическую и термическую стабильность. Такие свойства делают УНТ перспективным материалом для использования в различных областях науки и техники. Одним из применений УНТ является создание на их основе различных композиционных материалов, в том числе термостойких. Известно, что композиционные материалы на основе диоксида циркония и углеродных трубок обладают значительной термостойкостью [1]. Кроме того, материалы состава ZrO_2 -УНТ обладают высокой сорбционной емкостью по отношению ко многим неорганическим соединениям [2,3].

Однако в большинстве случаев содержание углеродных нанотрубок в таких композитах превышает значения 1 % мас., что в свою очередь сказывается на стоимости конечного продукта. Такое содержание обусловлено тем, что нанотрубки играют роль носителя для диоксида циркония. Если же структура композита будет задаваться структурой ZrO_2 , что возможно при его получении золь-гель методом, то количество УНТ можно значительно снизить. Введение даже малых количеств нанотрубок существенно скажется на свойствах композита, но стоимость такого материала будет не столь высока по сравнению с исходным ZrO_2 .

Целью данной работы являлось создание дисперсной системы состава ZrO_2 -УНТ с малым содержанием УНТ.

Основной проблемой, возникающей при введении УНТ в жидкую среду, является то, что нанотрубки склонны образовывать агрегаты, и их дисперсии не обладают агрегативной устойчивостью. Решением данной проблемы является функционализация, которая включает в себя очистку УНТ от катализатора и привитие на поверхности нанотрубок различных функциональных групп [4].

Для получения устойчивой дисперсии УНТ в водной среде необходимо, чтобы нанотрубки содержали на поверхности кислородсодержащие

функциональные группы, включая карбоксильные, карбонильные и гидроксильные.

Наиболее простым и эффективным методом функционализации УНТ является жидкофазное окисление неорганическими кислотами. В данной работе в качестве окисляющего агента использовалась смесь азотной и серной кислот. Проводилось два типа окисления: мягкое и жесткое, которые отличались концентрациями кислот, температурой и временем окисления.

При мягком окислении температура 60 °С поддерживалась в течение 6 часов, а при жестком - процесс проводился при температуре 90 °С в течение 8 часов. После окисления нанотрубки промывались дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывной воды и помещались в сушильный шкаф на 24 часа.

Для качественного анализа функциональных групп, привитых к поверхности УНТ в результате окисления, была проведена ИК-Фурье спектроскопия в режиме поглощения; полученные спектры приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1 спектры образцов, полученных двумя методами окисления, отличаются. Расшифровка данных спектров с использованием значений характерных полос для различных кислородсодержащих групп показала, что в образце, подвергнутому мягкому окислению, присутствуют гидроксильные группы, а в образце после жесткого окисления помимо гидроксильных присутствуют также карбоксильные и кетонные группы. Таким образом, жесткое окисление приводит к более высокой степени функционализации.

На рис. 2 представлены микрофотографии исходных и окисленных углеродных нанотрубок, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Как видно из представленных микрофотографий, мягкое окисление позволяет очистить нанотрубки от частиц катализатора, который обычно находится во внутренней полости трубки, но не способствует удалению аморфного углерода с поверхности нанотрубок.

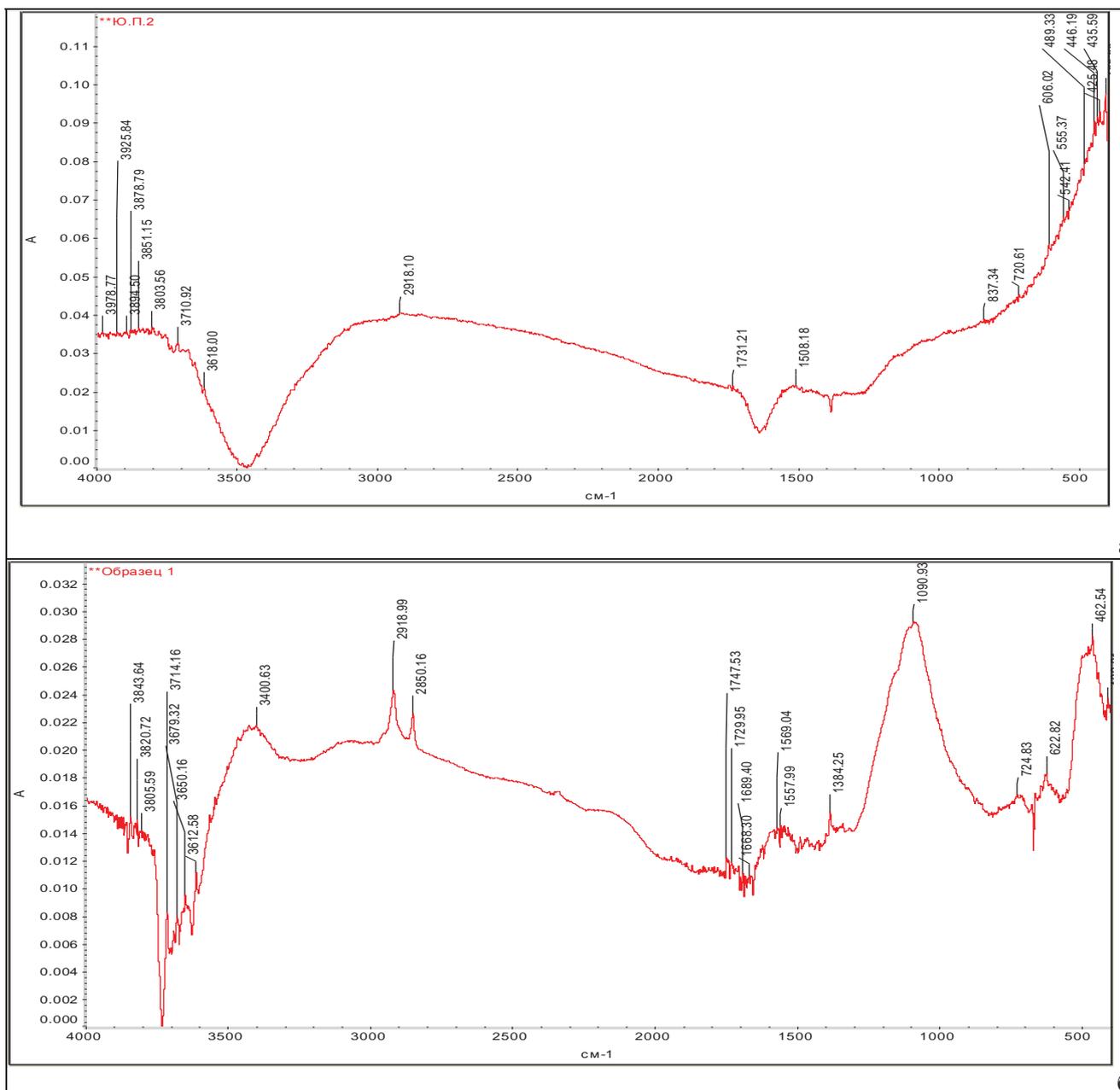


Рис.1. ИК – спектры функционализированных УНТ а) мягкое окисление, б) жесткое окисление

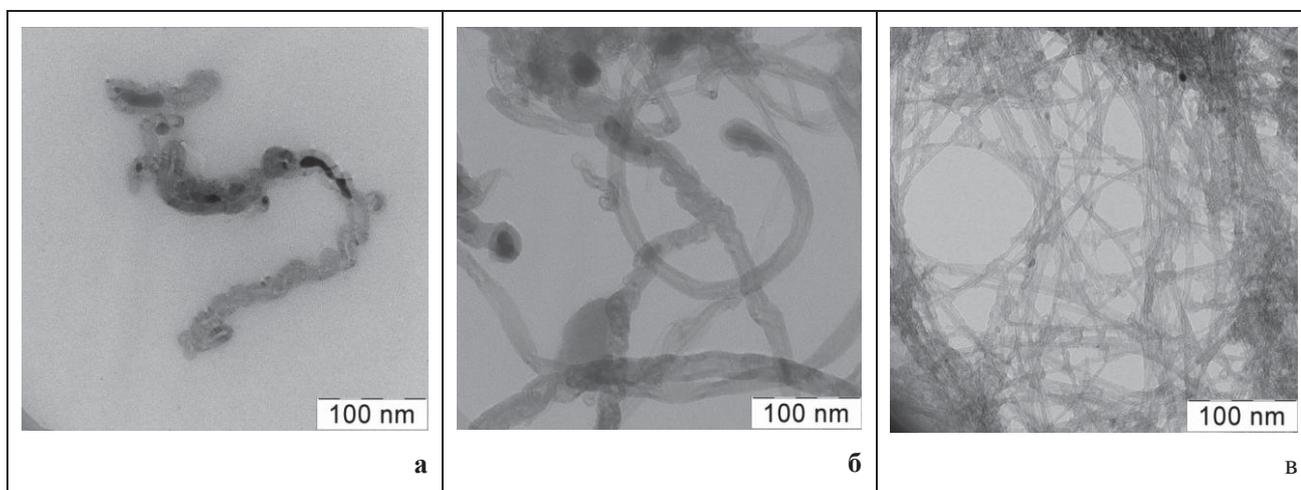


Рис.2. ПЭМ – изображение исходных (а) и окисленных УНТ по методике мягкого окисления (б), жесткого окисления (в)

После жесткого окисления средний диаметр УНТ составил около 4 нм, то есть практически в 4 раза меньше исходного, составляющего 27 нм. Данный факт может быть объяснен тем, что действие концентрированных кислот при высокой температуре в течение длительного времени приводит к удалению с поверхности значительного количества аморфного углерода.

Для создания дисперсии УНТ использовался образец, подвергшийся жесткому окислению. Концентрация в воде нанотрубок составила 1 г/л. Для диспергирования УНТ в систему был введен раствор ПАВ Triton X-100, концентрация которого составила 0,16 М, после чего была проведена

ультразвуковая обработка в течение 5 минут. После этого дисперсия УНТ вводилась в золь ZrO_2 концентрацией 16,3 % мас. (в пересчете на ZrO_2). В полученной системе содержание УНТ составило 0,001 % мас., а соотношение УНТ и диоксида циркония 1: 16 300 (по массе).

Таким образом, в дальнейшем возможно создание композиционных покрытий на основе ZrO_2 -УНТ золь-гель методом, обладающих высокой термостойкостью, а также композиционных сорбентов состава ZrO_2 -УНТ, характеризующихся значительной сорбционной емкостью по отношению к растворимым соединениям фосфора и мышьяка [2,3].

Полякова Юлия Андреевна, студентка IV курса кафедры химической технологии углеродных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Мячина Мария Андреевна, аспирант II года кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Гаврилова Наталья Николаевна, к.х.н. доцент кафедры коллоидной химии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Нгуен Мань Тьонг. Получение пленок и покрытий из углеродных нанотрубок. // Конференция “Нанотехнологии – производству 2007”, Сборник тезисов докладов. Фрязино. – 2007 г., – С. 21.
2. Susana Addo Ntim. Adsorption of arsenic on multiwalled carbon nanotube – zirconia nanohybrid for potential drinking water purification / Susana Addo Ntim, Somenath Mitra // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – p. 154–159.
3. Sai Sathish Ramamurthy. Carbon Nanotube-Zirconium Dioxide Hybrid for Defluoridation of Water / Sai Sathish Ramamurthy, Yuhong Chen, M. Kames Kalyan, G. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2011. – vol. 11. – p. 3552–3559.
4. Глебова, Н.В. Функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок / Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. // Письма в ЖТФ. – Санкт-Петербург. – 2010 – т. 36. – вып.19. – с. 8-15.

*Polyakova Yulia Andreevna, Myachina Maria Andreevna, Gavrilova Natalia Nikolaevna**

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

* e-mail: myachinamary@gmail.com

CARBON NANOTUBE FUNCTIONALIZATION FOR SYNTHESIS OF DISPERSE SYSTEM ZrO_2 – CNT

Abstract

Carbon nanotubes (CNT) were functionalized by acidic oxidation. Fourier infrared spectroscopy and transmission electron microscopy were used for study of functionalized CNT. Hydroxyl-, carboxyl-, carbonyl – groups were grafted on the CNT – surface by hard oxidation. Disperse system ZrO_2 - CNT were obtained with CNT content 0,001 % wt.

Key words: zirconia – CNT composite; CNT oxidation; water dispersion of CNT.