

12

Функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок

© Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 18 мая 2010 г.

Методом дифференциально-термического анализа изучены особенности функционирования поверхности многостенных углеродных нанотрубок отечественного производства при использовании термического поверхностного окисления на воздухе и обработки в растворах азотной и смеси азотной и серной кислот.

Благодаря высокоразвитой поверхности углеродных нанотрубок (УНТ), составляющей зачастую $300 \text{ m}^2/\text{g}$, появляется возможность создания материала с относительно большим количеством поверхностных функциональных групп. Такой подход известен в литературе и используется для модификации различных свойств углей и родственных материалов [1,2]. При использовании УНТ в качестве компонента каталитического слоя топливного элемента (ТЭ) функциональные группы можно использовать при „посадке“ металлического катализатора на поверхность, для модификации смачиваемости и в других целях. В последнее время УНТ пытаются использовать в качестве компонента каталитических слоев ТЭ. Такое техническое решение способствует увеличению эффективности электрокатализа. Модифицирование поверхности УНТ функциональными группами позволит придать им дополнительные полезные эксплуатационные свойства.

Для технической реализации идеи использования функционализированных УНТ в каталитических слоях ТЭ необходимо изучение процесса модифицирования поверхности УНТ и их свойств. Целью данного исследования явились отработка и изучение технологии функционализации многостенных УНТ отечественного производства и изучение их термических свойств.

В качестве углеродных нанотрубок использовали УНТ типа Таунит, произведенных в Тамбове путем газофазного химического осаждения

на катализаторах (Ni/Mg) при атмосферном давлении и температуре $580 \div 650^\circ\text{C}$. Использование отечественного материала привлекательно с коммерческой точки зрения.

Исходный материал по данным производителя имеет следующие характеристики: средний наружный диаметр 15–40 nm, внутренний диаметр 5–8 nm, средняя длина $\geq 2 \mu\text{m}$, удельная геометрическая поверхность $\geq 120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; насыпная плотность $0.4\text{--}0.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Функционализацию поверхности УНТ проводили по трем технологиям.

1. Термическое окисление на воздухе при постоянной температуре (230°C) в течение часа в камере дериватографа. Таким образом осуществляли контроль массы образца в процессе окисления. В качестве материала использовали предварительно дефункционализированный при 1000°C в атмосфере аргона УНТ Таунит.

2. Обработка в смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ по объему. Навеску 20–100 mg УНТ помещали в стеклянный стакан вместимостью 400 ml, добавляли 10 ml смеси кислот и нагревали на электроплитке до паров H_2SO_4 с последующим выдерживанием около 10 min. После этого смесь охлаждали до комнатной температуры, пять раз промывали УНТ дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре 12 h.

3. Обработка в азотной кислоте. Навеску 20 mg УНТ помещали в стеклянный стакан вместимостью 400 ml, добавляли 10 ml кислоты и нагревали на электроплитке до кипения с последующим выдерживанием около 10 min. После этого смесь охлаждали до комнатной температуры, пять раз промывали УНТ дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре 12 h.

Материалы исследовали методом дифференциально-термического анализа в дериватографе фирмы METTLER TOLEDO типа TGA/DSC 1 STARe System. Навеску образца 5–15 mg помещали в алундовый тигель, и снимали дериватограммы в различных температурных режимах на воздухе или в атмосфере аргона.

На дериватограммах, снятых на воздухе, исходного и функционализированного в смеси серной и азотной кислот материала (рис. 1) видны три характерных участка: для необработанного материала 35–110, 110–420, $420\text{--}950^\circ\text{C}$, для функционализированного материала 35–110, 110–520, $520\text{--}950^\circ\text{C}$.

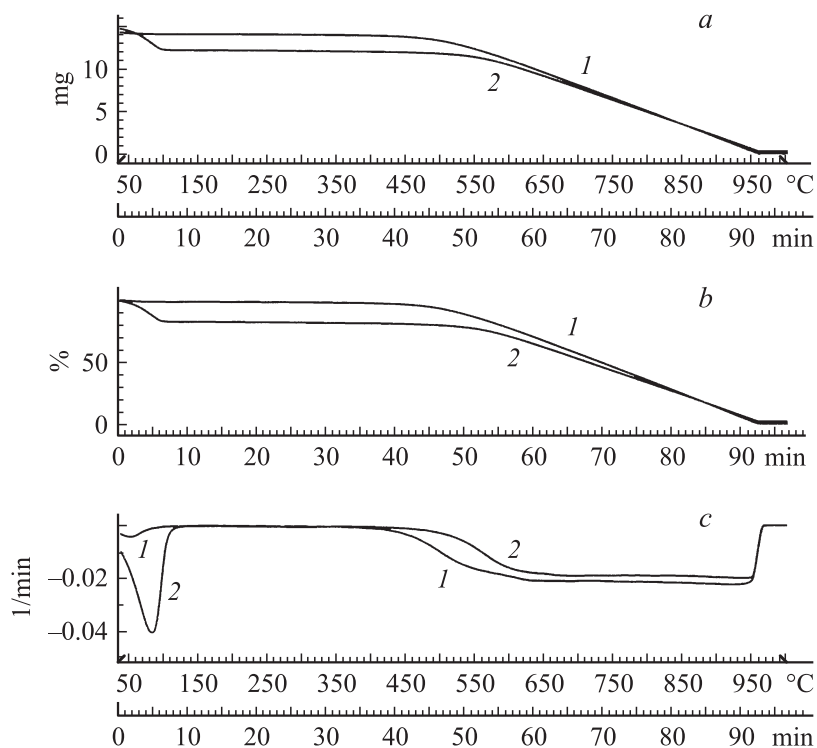


Рис. 1. Дериватограммы УНТ (воздух) до (кривая 1) и после (кривая 2) модификации в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$: *a* — TG-кривая; *b* — нормализованная TG-кривая; *c* — нормализованная DTG-кривая.

На первом участке, очевидно, происходит испарение адсорбированной воды из материала. Вторым участком не имеет изменения массы и характеризуется стабильностью материала в этой области температур. На третьем участке происходит интенсивное окисление материала, которое характеризуется падением массы и экзотермическим тепловым эффектом (DT-кривая на рисунке не приводится). При сравнении кривых для исходного и обработанного материала видно, что начало окисления обработанного материала происходит при температуре на 100°C выше (520°C против 420°C). Этот факт можно объяснить стабилизацией за счет окисления активной части УНТ при обработке

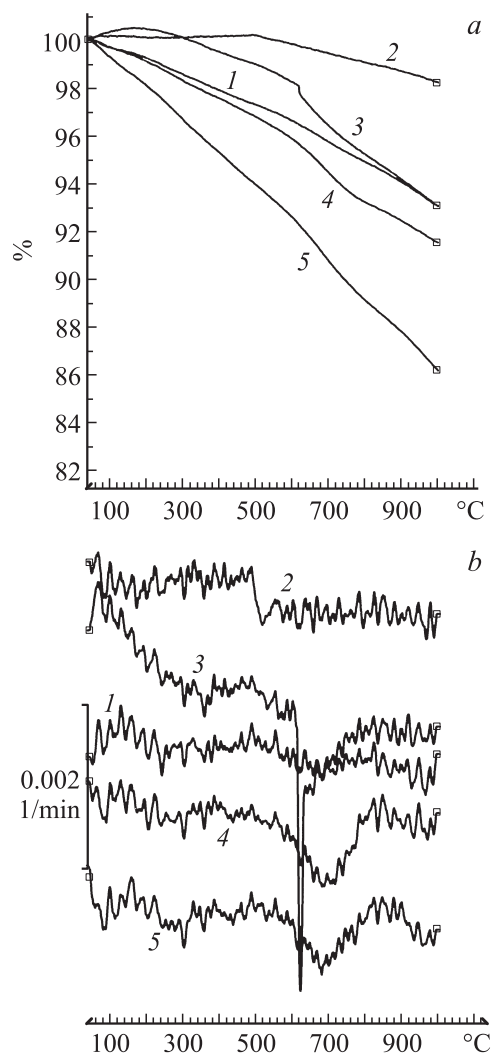


Рис. 2. Дериватограммы исходного и функционализированных образцов: *a* — УНТ (TG-кривые), *b* — УНТ (DTG-кривые крупно).

в кислотах. Это важно с точки зрения использования УНТ в каталитических слоях, так как более стабильный материал меньше отравляет платину и способствует более длительной работе ТЭ.

На дериватограммах, снятых на воздухе, не удалось зафиксировать характерных участков разложения поверхностных соединений, поэтому были сняты дериватограммы в защитной атмосфере — атмосфере аргона (рис. 2).

На дифференциально-термических кривых исходного материала и обработанных (кривые 1 и 2–4 соответственно) заметны два пика, характеризующие максимальную скорость разложения при температурах 300 и 678°C. Таким образом, исходный материал уже содержит некоторое количество функциональных групп на поверхности. При сравнении процента убыли массы для разных материалов видим, что в случае УНТ, обработанных в азотной кислоте, он максимальный. Исходный материал содержит меньше функциональных групп. Кривая 5 соответствует дефункционализованному материалу (холостой опыт); как видно из дериватограммы, она практически не содержит функциональных групп. Таким образом, прослеживается явная закономерность появления функциональных групп на поверхности при обработке материала в кислотах.

На рис. 3 приведена дериватограмма, полученная при термической функционализации УНТ после обработки в аргоне при 1000°C. Как видно из рисунка, TG-кривая идет вверх, прирост массы составил 5%. После этого была снята дериватограмма в аргоне (кривая 3, рис. 2). Как видно, дефункционализация термически-функционализованных нанотрубок идет иначе, чем кислотно-функционализованных. Дериватограммы имеют один характерный пик разложения при температуре 620°C (кривая 3, рис. 2, *b*). Таким образом, функционализация углеродных нанотрубок в различных условиях приводит к обогащению поверхности материала различными функциональными группами. В случае термического сухого окисления на воздухе вероятно предположить присоединение к поверхности нанотрубки атомов кислорода с образованием химических связей C=O, а в случае окисления в растворе кислот (в присутствии воды) можно ожидать появления на поверхности углеродных нанотрубок функциональных групп, содержащих водород (например, карбоксильные — COOH группы). Кроме того, при проведении функционализации в присутствии серной кислоты следует ожидать появления групп — SO₃H. Количественные данные сведены в таблицу.

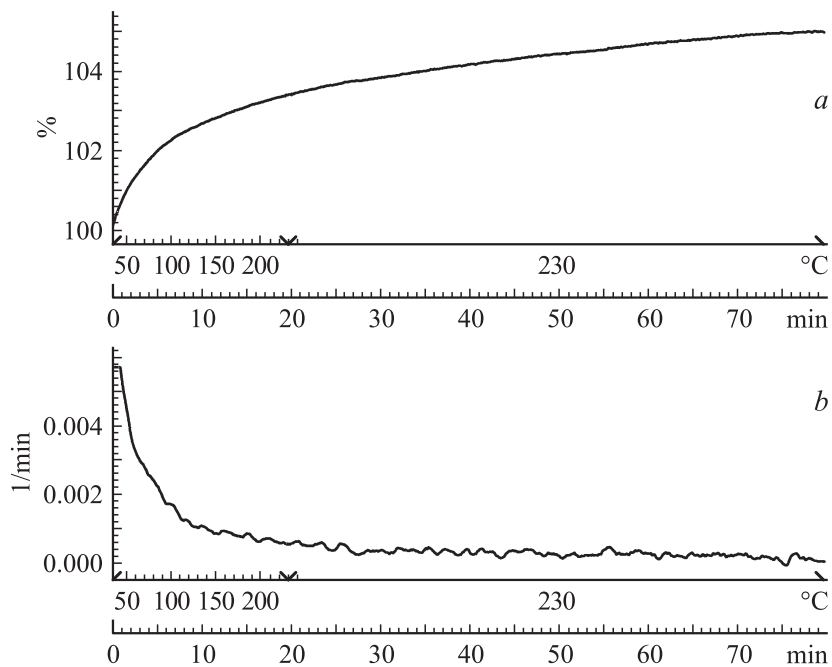


Рис. 3. Дериватограмма дефункционализованных УНТ при термической функционализации на воздухе: *a* — нормализованная TG-кривая; *b* — нормализованная DTG-кривая.

Таким образом, методом дифференциально-термического анализа проведено исследование процесса функционализации отечественных многостенных углеродных нанотрубок. Исследовано два способа функционализации — термическое окисление при 230 °C и окисление в растворах кислот. Показано, что исходные нанотрубки уже имеют функциональные группы на своей поверхности, в нашем случае их количество составило около 7%. Во всех вариантах проведения функционализации поверхность нанотрубок обогащалась химическими группами, однако в случае термического окисления и окисления растворами кислот на поверхность „прививаются“ различные группы. В случае кислотной обработки азотная кислота в используемом режиме дала наибольшее количество функциональных групп (убыль массы на дериватограмме составила около 14%).

Данные по изменению массы при термической обработке УНТ в различных условиях

Образец, процесс	Рисунок (кривая)	Температурный участок, °С	Изменение массы	
			вид	%
Исходный, дифференциально-термический анализ (ДТА) в Ar	2 (1)	35–110	Ступенчатое	–0.39
		110–490	Ступенчатое	–2.3
		490–820	Ступенчатое	–2.6
		820–1000	Ступенчатое	–1.6
		35–1000	Суммарное	–6.9
После дефункционализации в Ar при 1000°С, ДТА в Ar	2 (2)	35–1000	Плавное	–1.8
После дефункционализации в Ar при 1000°С, ДТА на воздухе (функционализация при 230°С)	3	35–230	Плавное	+5
После обработки на воздухе при 230°С, ДТА в Ar	2 (3)	35–580	Плавное	–1.6
		580–640	Ступенчатое	–1.1
		640–1000	Плавное	–4.3
		35–1000	Суммарное	–7.0
После обработки в смеси HNO ₃ + H ₂ SO ₄ , ДТА в Ar	2 (4)	35–110	Ступенчатое	–0.42
		110–430	Ступенчатое	–2.3
		430–860	Ступенчатое	–4.6
		860–1000	Ступенчатое	–1.2
		35–1000	Суммарное	–8.5
После обработки в HNO ₃ , ДТА в Ar	2 (5)	35–110	Ступенчатое	–0.86
		110–480	Ступенчатое	–5.1
		480–830	Ступенчатое	–5.5
		830–100	Ступенчатое	–2.2
		35–1000	Суммарное	–13.7

Установлена возможность повышения термической стабильности углеродных нанотрубок путем предварительной окислительной обработки. Данный прием позволил увеличить термическую устойчивость исследованных нанотрубок на 100°С.

Работа выполнена при поддержке ФАНИ ГК № 02. 740.11.0051, НШ-3306.2010.2.

Список литературы

- [1] *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев, 1981. 200 с.
- [2] *Тарковская И.А., Ставицкая С.С.* // Российский химический журнал. 1995. Т. 39. № 6. С. 44.