

# Сравнительное изучение различных способов очистки одностенных углеродных нанотрубок

© А.С. Лобач, Н.Г. Спицына, С.В. Терехов\*, Е.Д. Образцова\*

Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\*Центр естественно-научных исследований Института общей физики Российской академии наук,  
117942 Москва, Россия

E-mail: lobach@cat.icp.ac.ru, elorb@kapella.gpi.ru

Проведено сравнительное исследование методов очистки одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), полученных электродуговым синтезом. Методы очистки включали: окисление исходного материала на воздухе при различных температурах, обработку и/или окисление растворами неорганических кислот, микрофильтрацию суспензии исходного и/или окисленного материала, а также различные комбинации этих методов. Чистота полученных ОУНТ характеризовалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что наилучшие результаты дает метод очистки, включающий следующие последовательные стадии: обработка и окисление исходного материала в азотной кислоте, микрофильтрация суспензии окисленного материала в водном растворе поверхностно-активных веществ через трековые мембраны, сушка, окисление на воздухе и отжиг в вакууме при различных температурах. Чистота полученных ОУНТ достигала 70–80 wt.%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты N 00-03-32086, 01-02-17358), МНТЦ-1400, ГНТП "Фуллерены и атомные кластеры" и ИНТАС.

В настоящее время разработаны различные способы производства одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), основанные на испарении графита термическим распылением в электрической дуге или лазерным испарением и др. [1–3]. Исходный материал (ИМ), полученный в результате этих процессов, содержит помимо ОУНТ примеси аморфного углерода, наночастицы графита и металла катализатора. Поэтому очень важной стадией в производстве ОУНТ является разработка способов их очистки от примесей для получения нанотрубок максимальной степени чистоты. Наряду с этим в ходе процесса очистки необходим простой и надежный

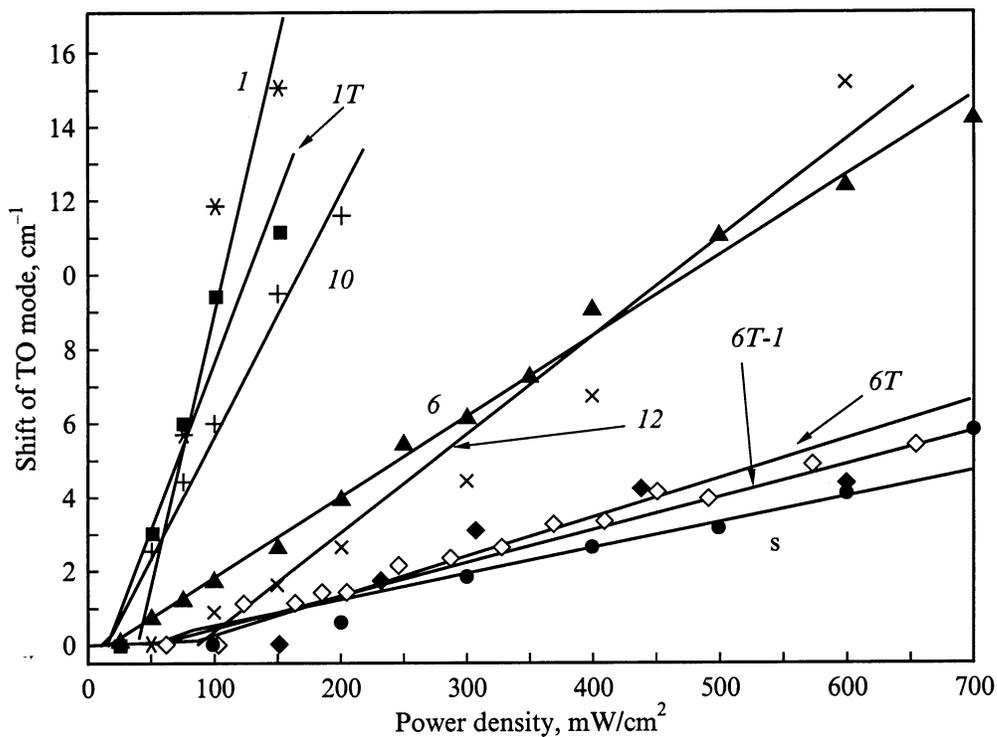
экспресс-метод контроля чистоты получаемых ОУНТ. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является основным методом характеристики нанотрубок, на основании которого разработан количественный экспресс-анализ ОУНТ [4,5].

В данной статье представлены результаты сравнительного изучения различных методов очистки ОУНТ, полученных электродуговым синтезом. Идентификация ОУНТ и количественный контроль за их чистотой осуществлялся методом спектроскопии КР света.

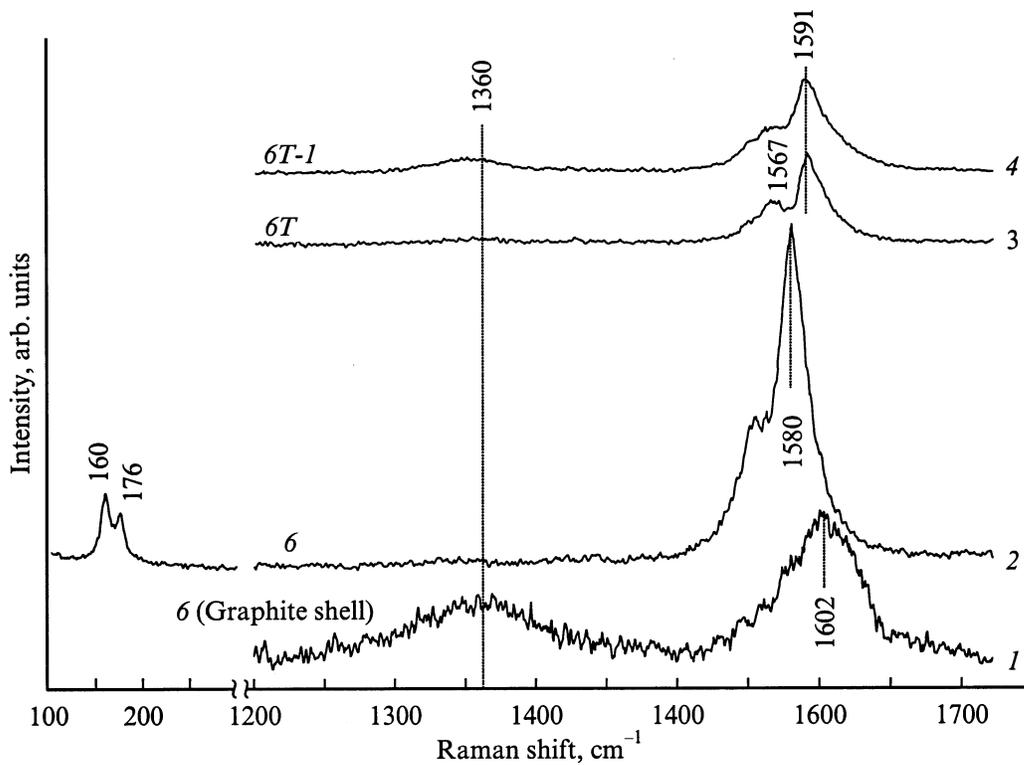
ИМ (образец 1), содержащий ОУНТ, был получен термическим испарением металл-графитовых электродов

Характеристика методов очистки ОУНТ

Образец	Методы очистки
1	Исходный материал не подвергался обработке, хранился на воздухе.
1T	Окисление ИМ на воздухе при $T = 350^\circ\text{C}$ в течение 1 часа
6	Окисление ИМ в растворе $\text{HNO}_3$ (2.5M) при $T = 103^\circ\text{C}$ 35 часов. Фильтрация суспензии окисленного материала в водном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) Тритона X-100 через трековую мембрану (ТМ) (диаметр пор $-d = 0.4 \mu\text{m}$ ), промывка водой, метанолом и сушка в вакууме 5.5 часа при $T = 110-120^\circ\text{C}$ .
6T	Окисление образца 6 на воздухе при $T = 550^\circ\text{C}$ 30 min.
6T-1	Отжиг образца 6T при $T = 1200^\circ\text{C}$ в вакууме в кварцевой ампуле 1 час.
10	Окисление ИМ на воздухе при $T = 350^\circ\text{C}$ 15 min. Обработка этого материала в 36% $\text{HCl}$ при кипении ( $T = 102-109^\circ\text{C}$ ) 35 min. Фильтрация полученного материала, суспендированного в водном растворе ПАВ додецил сульфата натрия (концентрация ПАВ равнялась 1.2 критической концентрации мицеллообразования) через ТМ ( $d = 1 \mu\text{m}$ ), промывка водой, метанолом и сушка в вакууме 3 часа при $T = 160^\circ\text{C}$ .
12	Окисление ИМ на воздухе при $T = 350^\circ\text{C}$ 2 часа. Обработка окисленного материала раствором 36 wt.% $\text{HCl}$ при кипении ( $T = 110^\circ$ ) 3 часа. Фильтрация полученного материала, суспендированного в водном растворе Тритона X-100 через ТМ ( $d = 1 \mu\text{m}$ ), промывка водой, метанолом и сушка в вакууме 4 часа при $T = 140^\circ\text{C}$ .
S	Образец ОУНТ, полученный в [1].



**Рис. 1.** Зависимость смещения положения пика тангенциальной моды в спектре КР ОУНТ от плотности энергии лазерного луча для образцов с различным содержанием ОУНТ.



**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния ОУНТ. Образцы: 6 (поверхностный графит), 6, 6T и 6T-1.

(C:Ni:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2:1:1 wt.rel.) в электрической дуге по ранее описанной методике [6]. Содержание ОУНТ в ИМ по данным просвечивающей электронной микроскопии равно 15–20 wt.%. В таблице приведена характеристика методов очистки изученных в статье образцов ОУНТ.

Спектры КР света регистрировали на приборе Jobin-Yvon S-3000 с возбуждением спектров Ar<sup>+</sup>-лазером (длина волны возбуждающего света 514.5 nm). В спектрах КР ОУНТ наблюдаются характерные пики в низкочастотной области спектра 150–200 см<sup>-1</sup> (дыхательная мода) и высокочастотной области спектра 1567 и 1592 см<sup>-1</sup> (тангенциальная мода). Абсолютная интенсивность пиков спектра КР не является мерой чистоты ОУНТ из-за трудности создания одинаковых экспериментальных условий при регистрации спектров. Поэтому разработана методика количественного определения ОУНТ, основанная на зависимости сдвига пика при 1592 см<sup>-1</sup> от плотности энергии лазерного луча, которая описана ранее [4]. Эта зависимость является линейной, и угол наклона характеризует содержание ОУНТ в образце [5]. На рис. 1 приведены зависимости величин смещения положения пика тангенциальной моды в спектрах КР ОУНТ от плотности энергии лазерного луча для различных образцов. Прямая 1 соответствует ИМ и отвечает 15 wt.% содержанию нанотрубок в образце, а прямая 5 — максимальной степени чистоты ОУНТ, равной 95 wt.%.

Все методы очистки ОУНТ направлены на удаление наночастиц углерода, аморфного углерода и металлических частиц катализатора. Метод очистки основанный на простом нагревании ИМ на воздухе при  $T = 350^\circ\text{C}$  в течение 1 часа (образец 1Т), приводит к частичной потере веса исходного образца (15–20%) за счет сгорания графита и к увеличению содержания ОУНТ от 15% wt. для ИМ до 25% для образца 1Т (прямые 1 и 1Т на рис. 1). Обработка окисленных образцов соляной кислотой приводит к дальнейшей очистке ОУНТ, причем увеличение времени обработки повышает степень очистки (прямые 10 и 12). Чистота ОУНТ равна 30% для образца 10 и 35% для образца 12.

На рис. 2 приведены КР-спектры для образцов ОУНТ, полученных обработкой азотной кислотой ИМ с последующим окислением на воздухе и отжигом в вакууме при высокой температуре (образцы 6–6Т-1). КР-спектр образца 6, снятый при малой мощности лазерного облучения, представляет собой спектр графита (кривая 1), имеющего две полосы D (1360 см<sup>-1</sup>) и G (1602 см<sup>-1</sup>), что указывает на наличие на поверхности ОУНТ графитового слоя. Увеличение мощности лазерного облучения в 2 раза дает спектр (кривая 2), который характерен для ОУНТ. Это объясняется выгоранием поверхностного графита, температура горения которого ниже температуры горения нанотрубок. Поэтому для удаления поверхностного графита образец подвергнулся окислению на воздухе. Спектр полученного образца (образец 6Т) имеет характерный для ОУНТ вид (кривая 3) с четко разрешенными пиками при 1567 и 1591 см<sup>-1</sup>. Отжиг

ОУНТ в вакууме (образец 6Т-1) приводит к незначительному увеличению чистоты нанотрубок, а также к частичному их разрушению, что видно по появлению полосы при 1360 см<sup>-1</sup>, характеризующей появление графита, и уменьшению разрешения пиков при 1567 и 1591 см<sup>-1</sup> (кривая 4). Из рис. 1 (прямые 6, 6Т и 6Т-1) видно, что чистота ОУНТ увеличивается по мере обработки ИМ по этому методу и составляет по стадиям очистки: 40 (образец 6), 75 (образец 6Т) и 80% (образец 6Т-1).

## Список литературы

- [1] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley. *Science* **273**, 483 (1996).
- [2] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodriguez-Macias, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley. *Appl. Phys.* **A67**, 29 (1998).
- [3] A.C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J.L. Alleman, P.A. Parilla, M.J. Heben. *Adv. Mater.* **11**, 16 1354 (1999).
- [4] S.V. Terekhov, E.D. Obraztsova. *EUROCARBON 2000. 1<sup>st</sup> World Conf. on Carbon. Berlin. 9–13 July 2000. Abstracts. Vol. 1* (2000). P. 465.
- [5] S.V. Terekhov, E.D. Obraztsova, A.S. Pozharov, A.S. Lobach, V.I. Konov. *11<sup>th</sup> Int. Symp. on Intercalation Compounds. Moscow. 27–31 May 2001. Abstracts* (2001). P. 220.
- [6] E.D. Obraztsova, J.-M. Bonard, V.L. Kuznetsov. *NanoStruct. Mat.* **12**, 567 (1999).