

13.3

## Влияние облучения ионами аргона на фильтрационные свойства многостенных углеродных нанотрубок

© Е.М. Elsehly<sup>1</sup>, А.П. Евсеев<sup>2</sup>, Е.А. Воробьева<sup>2,3</sup>, Ю.В. Балакшин<sup>2</sup>, Н.Г. Чеченин<sup>2</sup>, А.А. Шемухин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science, Damanhour University, Damanhour, El Beheira, Egypt

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия  
E-mail: elsehlyfigo@yahoo.com

Поступило в Редакцию 11 мая 2021 г.

В окончательной редакции 4 июня 2021 г.

Принято к публикации 7 июня 2021 г.

Исследованы смачиваемость и эффективность фильтрации многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT) при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 100 keV. Методы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии использовались для исследования содержания остаточного марганца в фильтре, а также для изучения структуры облученных MWCNT. Фильтры из MWCNT, облученные высоким флюенсом (HR-MWCNT), показали улучшение удаления Mn до 99.6% при концентрации Mn 10 ppm. Фильтры на основе HR-MWCNT чрезвычайно гидрофильны, имеют угол смачивания  $66^\circ$  и обладают высокой абсорбционной способностью. Эффективность удаления марганца из водной среды изучена в зависимости от pH, начальной концентрации и массы MWCNT.

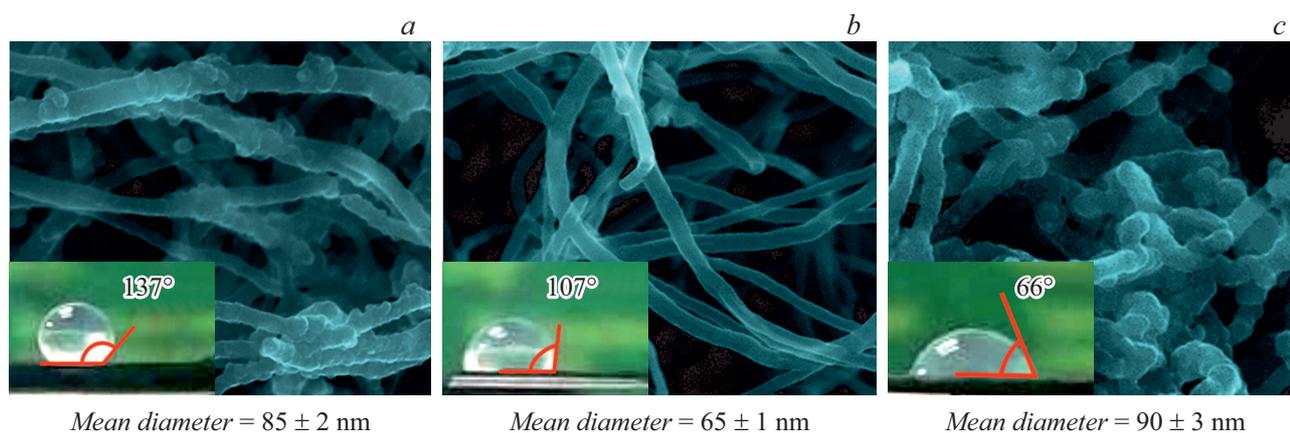
**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, гидрофильность, ионное облучение, удаление тяжелых металлов.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.18.51467.18863

Отходы тяжелых металлов даже в относительно ограниченных дозах опасны для человека и атмосферы из-за их токсичности. Марганец — один из самых распространенных металлов на планете, он влияет на цвет и вкус воды и может являться негативным фактором в дренажных каналах из-за роста микроорганизмов [1]. Удаление таких металлических частиц из промышленных стоков имеет важное значение [2]. Успешное применение мембран из углеродных нанотрубок в качестве фильтров основано на их уникальных свойствах [2–4]. При этом особый интерес представляет производство углеродных наноматериалов, которые могут изменять свои свойства под воздействием внешних факторов. Чтобы разработать новый функциональный наноматериал для конкретного применения, необходимо сначала исследовать, как жидкости будут взаимодействовать с его поверхностью, а затем найти способ управлять смачиваемостью поверхности [5,6]. В ряде работ показано, что углеродные нанотрубки обладают гидрофобным или гидрофильным характером в зависимости от их среднего диаметра [7,8]. Ионное облучение — один из методов направленного модифицирования структуры углеродных нанотрубок. Авторы работы [7] показали, что облучение углеродных нанотрубок ионами  $\text{Na}^+$  позволяет изменить их исходный гидрофобный характер на гидрофильный. Модифицированная поверхность изменяет механизм взаимодействия нанобъекта с окружающей средой (гидрофильность, растворимость) [9]. В отличие от механической [10] и химической обработки [4] ионное облучение

позволяет контролируемо вводить в образец примесные атомы, создавать локальные аморфные области, дефекты или способствовать рекристаллизации решетки [11,12]. Преимуществом при облучении ионами инертных газов является возможность создания дефектов без внесения дополнительных примесей. Наше исследование показало, что ионы  $\text{Ar}^+$  могут вызывать явные изменения в морфологии углеродных нанотрубок, изменять дефектность, регулировать смачиваемость поверхности и повышать эффективность фильтрации.

Многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) были получены методом пиролитического газофазного осаждения. Установка синтеза состоит из трубчатой печи (температура в зоне роста  $850^\circ\text{C}$ ) и систем подачи газосносителей и катализатора — ферроцена, растворенного в циклогексане [13]. Для проведения очистки 100 mg MWCNT смешивались непосредственно с раствором соляной кислоты и  $\text{H}_2\text{O}_2$  [4]. Облучение ионами  $\text{Ar}^+$  проводилось при комнатной температуре с энергией 100 keV и двумя флюенсами ( $5 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) под углом облучения  $7^\circ$  на ускорителе HVEE-500 в НИИЯФ МГУ. Во время облучения плотность потока ионного пучка поддерживалась постоянной и не превышала  $300 \text{ nA/cm}^2$ , а давление поддерживалось ниже  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ . Структура MWCNT исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Carl Zeiss Ultra 55, оснащенном катодом Шоттки ( $E_0 = 10 \text{ keV}$ ). Спектроскопия комбинационного рассеяния света проводилась с использованием системы ИНТЕГРА СПЕКТРА



**Рис. 1.** SEM-изображения поверхности P-MWCNT (a), LR-MWCNT (b) и HR-MWCNT (c). На вставках — соответствующие формы капель воды на этих поверхностях.

Элементный состав (в at.%) поверхностного слоя по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии: до (B) и после (A) фильтрации

Элемент	P-MWCNT		LR-MWCNT		HR-MWCNT	
	B	A	B	A	B	A
C	93.88	92.2	92.6	88.8	90.05	84.3
O	6.22	6.45	7.4	7.85	9.95	10.35
Mn	—	1.35	—	3.35	—	5.35

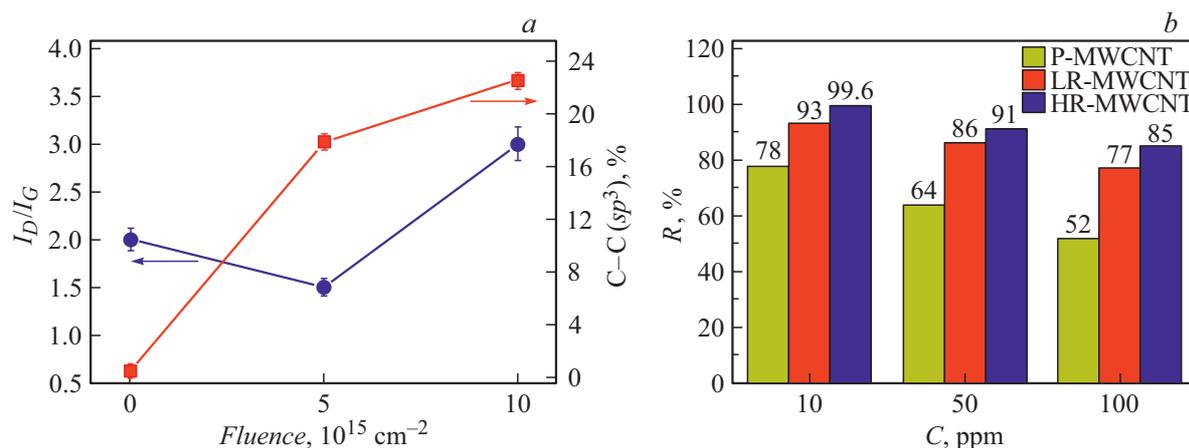
в режиме обратного рассеяния с длиной волны возбуждающего лазера 632.8 nm (1.96 eV). Тип углеродной связи изучался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на установке Kratos Axis Ultra DLD с диапазоном энергий пропускания от 160 до 40 eV. Угол смачивания измерялся методом сидячей капли при  $P = 1$  atm и комнатной температуре. Угол смачивания дистиллированной водой на поверхности образца определялся путем анализа профиля каплей по макрофотографии. Конструкция фильтра и приготовление раствора марганца для процесса фильтрации, а также измерения расхода были подробно рассмотрены в нашем предыдущем исследовании [14]. В каждом проведенном эксперименте в шприц помещался набор фильтрующих таблеток массой от 0.1 до 0.3 g и добавлялось 50 ml раствора Mn с концентрациями 10, 50 и 100 ppm. Исследования были проведены при различных значениях pH (от 4 до 10). Во время каждого эксперимента концентрация ионов марганца измерялась спектрофотометром UV/Vis, а эффективность удаления ( $R$ ) определялась как  $R = ((C_i - C)/C_i) \cdot 100\%$ , где  $C_i$  и  $C$  — начальная и конечная концентрации.

На рис. 1 показаны SEM-изображения исходных MWCNT (P-MWCNT) и образцов, облученных ионами  $Ar^+$  с низким флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (LR-MWCNT) и высоким флюенсом  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (HR-MWCNT). Для LR-MWCNT мы наблюдаем более четкие границы, а диаметр LR-MWCNT составляет 65 nm, что меньше, чем

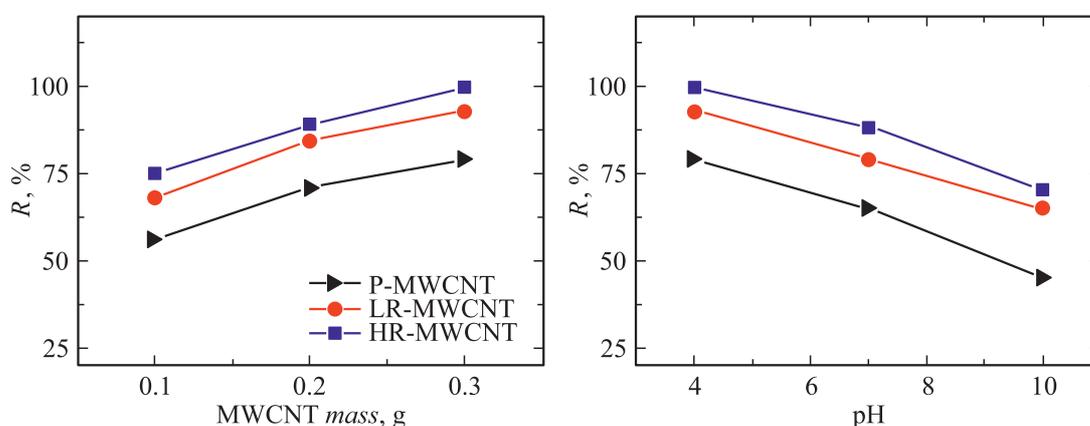
у P-MWCNT (рис. 1, a, b). Это можно объяснить наличием у исходных образцов „аморфной“ шубы, которая расплылась под действием ионного пучка [15]. При увеличении дозы облучения происходит „разбухание“ трубок и их диаметр увеличивается до 90 nm (рис. 1, c).

С помощью макрофотографии были измерены углы смачивания каплей воды на поверхности исходного и облученных образцов. Угол смачивания для P-MWCNT составляет  $137^\circ$ , при этом подвижность капли высока (рис. 1, a). После облучения небольшими дозами угол смачивания уменьшается до  $107^\circ$  (рис. 1, b). При облучении большими дозами образцы становятся гидрофильными (угол смачивания около  $66^\circ$ , рис. 1, c). В таблице приведено содержание элементов на поверхности фильтров из MWCNT. Очевидно, что осаждение фракции Mn в HR-MWCNT выше, чем в P-MWCNT и LR-MWCNT.

Для оценки дефектов в углеродных нанотрубках используется отношение интенсивностей двух полос  $I_D/I_G$ , наблюдаемых в их спектрах комбинационного рассеяния [16]. Низкое соотношение  $I_D/I_G$  указывает на высокую кристалличность структуры. P-MWCNT сильно дефектны с соотношением  $I_D/I_G = 2$ . Для образца LR-MWCNT соотношение уменьшилось до 1.5. Это согласуется с результатами работ [17,18], где показано, что структура углеродных нанотрубок улучшается из-за расплывания дефектных внешних слоев. С увеличением флюенса кристаллическая структура MWCNT разру-



**Рис. 2.** *a* — влияние ионного облучения на отношение  $I_D/I_G$  и количество  $sp^3$ -связей C–C; *b* — эффективность удаления марганца как функция начальной концентрации Mn.



**Рис. 3.** Изменение эффективности удаления в зависимости от массы фильтра и pH для фильтров на основе P-MWCNT, LR-MWCNT и HR-MWCNT.

шается, что объясняет резкое увеличение соотношения  $I_D/I_G$  (рис. 2, *a*).

Доли связей  $sp^2$  и  $sp^3$  были оценены по спектрам XPS для всех типов образцов. Во время ионного облучения в нанотрубках постоянно образуются радиационно-индуцированные дефекты, что объясняет рост доли  $sp^3$  в спектрах XPS. Видно, что после облучения большими дозами почти четверть структуры образца в модифицированном облучением слое становится дефектной. При этом после облучения увеличилось содержание кислорода, который появился в результате взаимодействия атмосферного кислорода с оборванными при ионном облучении связями внешних слоев углеродных нанотрубок. В работе [19] также сообщается, что присоединение кислорода повышает гидрофобность поверхности углеродных нанотрубок. При высоких флюенсах появляются протяженные дефекты, которые способствуют адсорбции воды, увеличивая смачиваемость (рис. 1, 2*a*). Это явление лежит в основе ранее показанного сильного повышения фильтрационных свойств облученных углеродных нанотрубок [15]. Из рис. 2, *b* видно, что увеличение

концентрации Mn ограничивает эффективность удаления  $R$ . При концентрации 100 ppm  $R$  составляет всего 52% для 0.3 g P-MWCNT, а эффективность фильтра достигает 85%. При 10 ppm  $R$  HR-MWCNT достигает 99.6%, что доказывает, что фильтры на основе HR-MWCNT более эффективны, чем фильтры на основе P-MWCNT.

Влияние pH на удаление марганца исследовано путем тестирования при трех значениях pH (4, 7 и 10) и концентрации марганца 10 ppm с массой фильтра 0.3 g. На рис. 3 показано, что максимальное удаление марганца происходит при pH = 4, при этом эффективность удаления  $R$  может достигать 99.6% для фильтров на основе HR-MWCNT, тогда как при pH = 10 величина  $R$  составляет около 70%. Из рис. 3 видно, что удаление марганца из водного раствора с помощью фильтров на основе HR-MWCNT более эффективно, чем с помощью LR-MWCNT. На рис. 3 показано, что  $R$  увеличивается с увеличением массы фильтра. Это явление демонстрирует, что фильтрация зависит от наличия центров пиннинга (присоединения) [4]. Поток  $F$  раствора 100 ppm Mn в фильтрах из MWCNT был

рассчитан по формуле  $F = \gamma_T m / (tA)$ , где  $m$  — масса прошедшей через фильтр жидкости, собранной за  $t = 15$  min. Активная площадь фильтра  $A$  оценивается как  $3.14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ , а  $\gamma_T$  является поправочным множителем, зависящим от температуры [4]. Поток раствора через фильтры на основе P-MWCNT, LR-MWCNT и HR-MWCNT составляет 10.5, 17, 23 kg/(m<sup>2</sup> · s) соответственно. Полученные результаты указывают на то, что адсорбция коррелирует с концентрацией дефектов, увеличивающейся при ионном облучении, как видно из рис. 2, а и 3: для каждой из исследованных масс фильтра ионное облучение увеличивает эффективность удаления марганца, причем чем выше доза облучения, тем выше эффективность. Например, из рис. 3 видно, что фильтр с массой 0.1 g после облучения с высоким флюенсом демонстрирует практически такую же эффективность, как необлученный фильтр с массой в 3 раза больше. Несмотря на малое отношение глубины модифицирования (не превышающей нескольких микрометров) к толщине таблетки, прирост эффективности удаления составляет более 20% при использованной в настоящей работе энергии ионного облучения (100 keV). Отметим, что существуют такие способы направленной инженерии дефектов, которые позволяют модифицировать существенно больший объем образца, например, при помощи электронного облучения или облучения ионами более высоких энергий, что должно позволить дополнительно повысить эффективность фильтрации.

Таким образом, было показано, что облучение ионами Ag<sup>+</sup> приводит к появлению дефектов на стенках MWCNT, что расширяет возможности их применения в фильтрации. При увеличении флюенса до  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  количество неоднородностей на поверхности MWCNT увеличивается и достигаются более высокие концентрации дефектов, которые действуют как центры пиннинга для адсорбции металлов. Очевидно, что фильтры на основе HR-MWCNT обладают более высокими адсорбционными характеристиками и гидрофильным характером. Было показано, что адсорбция марганца коррелирует с содержанием кислорода на стенках нанотрубок, что подтверждается при проведении анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии до и после фильтрации, и дефектами, образованными ионным облучением, исследованными с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

## Благодарности

А.П. Евсеев является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики „БАЗИС“.

## Финансирование работы

Исследование фильтрационных свойств выполнено при финансовой поддержке Академии научных исследований и технологий (ASRT), Египет, грант N 6735 (ASRT является вторым местом работы первого автора

этого исследования). Синтез MWCNT, ионное облучение и анализ структуры выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-72-10118).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] K.G. Akpomie, F.A. Dawodu, J. Mater. Res. Technol., **3**, 129 (2014). DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.03.002
- [2] J. Xu, Z. Cao, Y. Zhang, Z. Yuan, Z. Lou, X. Xu, X. Wang, Chemosphere, **195**, 351 (2018). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.061
- [3] K. Domagala, C. Jacquin, M. Borlaf, B. Sinnet, T. Julian, D. Kata, T. Graule, Water Res., **179**, 115879 (2020). DOI: 10.1016/j.watres.2020.115879
- [4] E.M. Elsehly, N.G. Chechenin, A.V. Makunin, D.A. Pankratov, H.A. Motaweh, J. Water Process Eng., **25**, 81 (2018). DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.06.005
- [5] M.N. MacGregor-Ramiasa, K. Vasilev, Adv. Mater. Interfaces., **4**, 1700381 (2017). DOI: 10.1002/admi.201700381
- [6] A.P. Evseev, E.A. Vorobyeva, Yu.V. Balakshin, K.D. Kushkina, A.V. Stepanov, V.S. Chernysh, N.G. Chechenin, A.A. Shemukhin, Surf. Interfaces, **23**, 100955 (2021). DOI: 10.1016/j.surfin.2021.100955
- [7] P. Das, S. Dhal, S. Ghosh, S. Chatterjee, C.S. Rout, N. Ramgir, S. Chatterjee, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **413**, 31 (2017). DOI: 10.1016/j.nimb.2017.10.004
- [8] H. Kyakuno, M. Fukasawa, R. Ichimura, K. Matsuda, Y. Nakai, Y. Miyata, T. Saito, Y. Maniwa, J. Chem. Phys., **145**, 064514 (2016). DOI: 10.1063/1.4960609
- [9] G.M. Bhalerao, A.K. Sinha, A.K. Srivastava, V. Sathe, G. Amarendra, Nanotechnology, **27**, 355706 (2016). DOI: 10.1088/0957-4484/27/35/355706
- [10] X. Fan, D.W. Chang, X. Chen, J.-B. Baek, L. Dai, Curr. Opin. Chem. Eng., **11**, 52 (2016). DOI: 10.1016/J.COCHE.2016.01.003
- [11] G.M. de Azevedo, J.S. Williams, I.M. Young, M.J. Conway, A. Kinomura, Nucl. Instr. Meth. B, **190**, 772 (2002). DOI: 10.1016/S0168-583X(01)01177-6
- [12] A.S. El-Said, S. Rao, S. Akhmadaliev, S. Facsko, Phys. Rev. Appl., **13**, 044073 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.044073
- [13] N.G. Chechenin, P.N. Chernykh, E.A. Vorobyeva, O.S. Timofeev, Appl. Surf. Sci., **275**, 217 (2013). DOI: 10.1016/J.APSUSC.2012.12.162
- [14] E.M. Elsehly, N.G. Chechenin, A.V. Makunin, A.A. Shemukhin, H.A. Motaweh, Rad. Phys. Chem., **146**, 19 (2018). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.01.007
- [15] E.M. Elsehly, N.G. Chechenin, A.V. Makunin, A.A. Shemukhin, H.A. Motaweh, Eur. Phys. J. D, **71**, 79 (2017). DOI: 10.1140/epjd/e2017-70658-0
- [16] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Verissimo, Carbon, **44**, 2201 (2006). DOI: 10.1016/j.carbon.2006.03.003

- [17] K. Jeet, V.K. Jindal, L.M. Bharadwaj, D.K. Avasthi, K. Dharamvir, *J. Appl. Phys.*, **108**, 034302 (2010). DOI: 0.1063/1.3466774
- [18] K.D. Kushkina, A.A. Shemukhin, E.A. Vorobyeva, K.A. Bukunov, A.P. Evseev, A.A. Tatarintsev, K.I. Maslakov, N.G. Chechenin, V.S. Chernysh, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **430**, 11 (2018). DOI: 10.1016/j.nimb.2018.05.038
- [19] J. Li, J. Ling, L. Yan, Q. Wang, F. Zha, Z. Lei, *Surf. Coat. Technol.*, **258**, 142 (2014). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.09.040