

Т. П. ДЬЯЧКОВА, А. Г. ТКАЧЕВ

**МЕТОДЫ  
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ  
И МОДИФИЦИРОВАНИЯ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**



Москва, 2013

УДК 620.22-022.532  
ББК Ж60-3  
Д93

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник Филиала Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института энергетических проблем химической физики  
им. В. Л. Тальрозе Российской академии наук  
*А. П. Харитонов*

Доктор технических наук, профессор, заместитель директора  
ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии (Тамбов) по научной работе  
*С. А. Нагорнов*

**Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г.**  
Д93 Методы функционализации и модифицирования углеродных  
нанотрубок. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с. –  
ISBN 978-5-4442-0050-6.

Рассмотрены важнейшие методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок с позиций их возможного внедрения в производство. Исследованы закономерности газофазных и жидкофазных процессов окисления и вторичной функционализации, а также модифицирования полианилином. Изучены свойства полученных материалов.

Книга предназначена для научных работников, аспирантов, специализирующихся в области нанотехнологий, а также преподавателям учебных курсов «Материаловедение наноматериалов и наносистем», «Химия наноматериалов», «Свойства углеродных наноматериалов».

УДК 620.22-022.532  
ББК Ж60-3

## ВВЕДЕНИЕ

---

Углеродные нанотрубки (УНТ) с момента открытия Ииджимой в 1991 году стали объектом многочисленных исследований благодаря своим уникальным свойствам. По своему строению УНТ квазиодномерны, имеют диаметр от 1 до 100 нм и длину до нескольких микрометров. Поверхность УНТ состоит из правильных шестичленных углеродных циклов (гексагонов). В зависимости от способов получения различают однослойные и многослойные углеродные нанотрубки с открытыми или закрытыми концами.

УНТ могут обладать металлическим или полупроводниковым типом проводимости в зависимости от их диаметра и расположения шестиугольных колец вдоль длины трубки. Помимо интересных электронных характеристик они обладают превосходными механическими и тепловыми свойствами. Эти физико-химические свойства делают углеродные нанотрубки перспективными для использования в качестве компонентов микро- и наноустройств, наполнителей композиционных конструкционных материалов, газораспределительных слоев в топливных элементах, компонентов смазочных материалов, фильтров, углеродных элементов литиевых батарей, клеевых композитов, электродов электрохимического катализа и носителей катализаторов, источников холодной эмиссии электронов, антистатических, экранирующих и поглощающих СВЧ- и радиоизлучение оболочек и покрытий, модифицирующих добавок в строительные материалы и т.д.

Однако трудно синтезировать углеродные нанотрубки с поверхностными характеристиками, необходимыми для каждого конкретного применения (например, обладающие высоким сродством к полимерным матрицам в нанокompозитах или хорошей биосовместимостью в сенсорных датчиках). Поэтому модификация боковых и концевых участков УНТ часто является необходимой манипуляцией при создании материалов с улучшенными поверхностными и объемными свойствами.

Существует два основных подхода к изменению поверхности УНТ для придания необходимых свойств: 1) ковалентное присоединение функциональных групп; 2) нековалентное удерживание химических соединений поверхностью УНТ за счет сил Ван-дер-Ваальса, электростатического или  $\pi$ -электронного взаимодействия.

В данной работе термин «функционализация» означает ковалентную химическую прививку к нанотрубкам функциональных групп, обеспечивающих те или иные свойства. Например, прививка аминных, карбоксильных, эпоксидных групп обеспечивает хорошую совместимость нанотрубок с эпоксидными смолами и образование сшивок «матрица–наполнитель» в процессе отверждения. Прививка арильных, алкильных, алкоксильных групп улучшает распределение нанотрубок в неполярных полимерах, в частности, полиэтилене и полипропилене. Прививка фторалкильных групп улучшает совместимость УНТ с фторопластом-4.

Под «модифицированием» понимается покрытие углеродных нанотрубок слоями органических и неорганических веществ или же декорирование поверхности УНТ наноразмерными частицами различной природы. Это позволяет решить ряд актуальных задач в отраслях материаловедения, электрохимии и катализа путем создания многофункциональных наноструктур, состоящих из углеродных нанотрубок и наноразмерных компонентов с заданными электронными и каталитическими свойствами. Например, поверхность нанотрубок может быть покрыта полианилином или другим электропроводящим органическим полимером, что позволяет создать электродные материалы для суперконденсаторов и химических источников тока с высокой энергоемкостью. Поверхность нанотрубок может быть также декорирована наночастицами электрокатализатора, например, диоксида марганца, что позволяет создать электроды топливных элементов, не уступающие по эффективности благородным металлам. На поверхности нанотрубок могут быть также осаждены слои или наночастицы полупроводниковых и в частности фотоактивных оксидов металлов (например, оксидов цинка и титана), что открывает новые подходы для создания электрохимических преобразователей солнечной энергии. Наконец, могут быть созданы гибридные покрытия на поверхности углеродных нанотрубок, содержащие неорганические и органические, а также кремнийорганические компоненты.

В данной работе приведен обзор современного состояния науки в области функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок, способов качественной и количественной идентификации поверхностных функциональных групп и диагностики свойств полученных материалов. Представлены результаты проведенных авторами экспериментальных исследований процессов жидкофазной и газофазной функционализации и модифицирования углеродных наноматериалов. Разделы этих работ поддержаны грантами Российского Фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 12-03-97555-р\_центр\_a, 13-03-00922\_a, 13-03-12039 офи\_m.

Авторы рассчитывают, что данная монография будет полезна для научных сотрудников, аспирантов и студентов, ведущих исследования в области нанотехнологий. Материалы данной работы также могут быть использованы преподавателями для разработки лекционных и учебных курсов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГБОУ ВПО «ТГТУ» А. В. Мележику, А. В. Рухову, З. Г. Леус, Е. П. Редкозубовой, С. В. Блинову, В. В. Гридневу, С. Ю. Горскому, И. В. Аносовой, В. Н. Дружининой, Ю. В. Богвиной, сотрудникам УИЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г. Р. Державина» А. В. Шуклинову и Р. В. Столярову, сотрудникам ФГУП ВИАМ С. В. Кондрашову и Г. Ю. Юркову за помощь при проведении экспериментальных исследований и при интерпретации результатов.

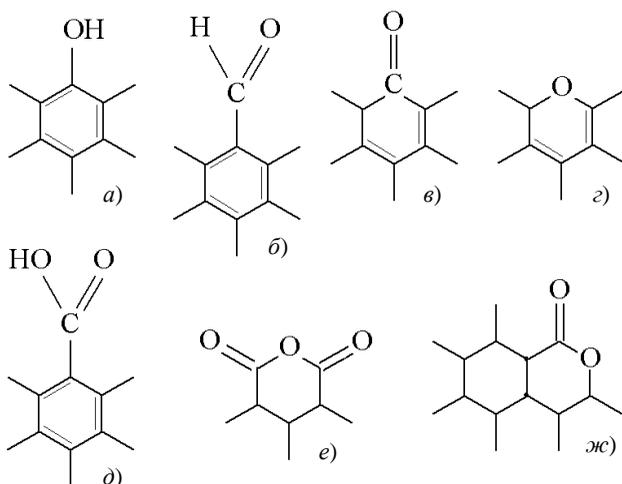
Особая благодарность выражается проректору ФГБОУ ВПО «ТГТУ» по научно-инновационной деятельности М. Н. Краснянскому, оказавшему содействие в издании монографии.

# 1. СВЕДЕНИЯ О ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

## 1.1. СПОСОБЫ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Окисление является самым распространенным способом химической модификации углеродных нанотрубок, используемой для их очистки и функционализации. В результате такой обработки на поверхности углеродных нанотрубок формируются различные кислородсодержащие группы (рис. 1.1) – гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, карбоксильные, ангидридные, лактонные.

Наиболее часто на поверхности окисленных УНТ фиксируют карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и лактонные группы. Эффективность окисления часто связывают с количественным содержанием функциональных групп, которое оценивают либо в процентах от общей массы, либо посредством величины степени функционализации (число или количество в молях функциональных групп, приходящихся на единицу массы УНТ).



**Рис. 1.1. Типы функциональных групп, формирующихся при окислении углеродных нанотрубок:**

*a* – гидроксильная (фенольная); *б* – альдегидная; *в* – кетонная; *г* – эфирная; *д* – карбоксильная; *е* – ангидридная; *ж* – лактонная

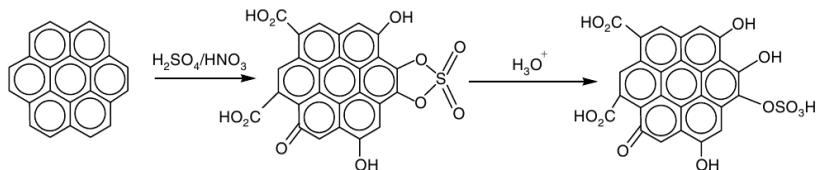
В качестве окисляющих реагентов чаще всего используют кислородсодержащие кислоты и их смеси на их основе:  $\text{HNO}_3$  [1 – 8],  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  [4 – 9],  $\text{HClO}_4$  [10],  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [11],  $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [12],  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$  [13],  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  [6, 7].

Обработка кислотами обычно представляет собой многочасовой (до 24 ч) процесс, осуществляемый при кипячении реакционной массы. После такой функционализации на поверхности идентифицируются в основном гидроксильные, лактонные и карбоксильные группы. Согласно [14, 15] при окислении в часто применяемой смеси концентрированной азотной и серной кислот (в соотношении 3:1 по массе) часто формируются серосодержащие функциональные группы (рис. 1.2).

Авторы [16] полагают, что при окислении многослойных УНТ концентрированной  $\text{HNO}_3$  помимо открытия концов нанотрубок и появления кислородсодержащих групп, на поверхности формируются ароматические полициклические соединения – фульвокислоты, которые могут как удаляться при помывке щелочью, так и обратно адсорбироваться на нанотрубках, выступая в качестве стабилизатора водных дисперсий.

Эффективными могут быть и окислительные системы, содержащие в качестве главного компонента соляную кислоту [6, 17], перекись водорода [6, 10], перманганат калия [8, 10, 18], оксид рутения (VIII) [8], персульфаты [19, 20], гипохлориты [21]. Длительная обработка УНТ реактивом Фентона (смесь перекиси водорода и сульфата железа (II)) способствует формированию на их поверхности гидроксильных групп [22].

Для интенсификации жидкофазной функционализации применяют различные физико-химические методы. В частности, в [23] показана возможность эффективного карбоксилирования УНТ в смеси азотной и серной (3:1) кислот при комнатной температуре под действием кавитации, вызванной ультразвуковым воздействием на реакционную массу. Активность перекиси водорода в отношении УНТ увеличивается при УФ-облучении [24].



**Рис. 1.2.** Схема формирования на поверхности УНТ серосодержащих функциональных групп при окислении смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [14]

Возможны иные варианты проведения процесса. Так, в [25] предлагают осуществлять окисление УНТ плазмой при атмосферном давлении. Длительность процесса составляет несколько миллисекунд. Суммарное содержание кислорода в составе гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности составляет 6,6 масс. %. Авторы [26] показывают преимущества обработки многослойных УНТ плазмой барьерного разряда в воздухе перед обычной кислотной обработкой: процесс протекает при комнатной температуре в течение нескольких минут, морфология углеродных нанотрубок сохраняется максимально. Однако степень функционализации почти в 2 раза ниже, чем при окислении в кипящей  $\text{HNO}_3$ . Также с целью сохранения морфологии материала предлагают окислять массивы из вертикально-ориентированных УНТ микроволновой плазмой [27]. В [28] показано, что при обработке многослойных углеродных нанотрубок индуктивной двойной плазмой (13,56 МГц) происходит формирование карбонильных и эфирных групп. Возможна также предварительная обработка УНТ в плазме коронного разряда в инертных газах с целью индуцирования на поверхности свободных радикалов, после чего углеродные нанотрубки достаточно эффективно окисляют кислородом воздуха [29, 30]. Плазменная функционализация УНТ имеет ряд преимуществ перед обычной жидкофазной – быстрота и возможность проведения процесса при комнатной температуре, отсутствие ядовитых продуктов реакции, требующих утилизации, максимальное сохранение первоначальной структуры поверхности и объемной морфологии углеродного наноматериала. Однако достичь высоких степеней функционализации при этом не удается. Кроме того, конструирование плазменных установок в промышленных масштабах весьма затратно, а сами процессы плазменной обработки достаточно энергоемки.

В ряде случаев предлагают осуществлять газофазную функционализацию УНТ. Здесь в качестве окислителей применяют углекислый газ [31, 32], водяной пар [33], кислород воздуха [5, 34 – 36], озон [37 – 41], пары азотной кислоты [42 – 44].

$\text{CO}_2$  способствует избирательному окислению УНТ. В частности, посредством данного процесса можно отделять массивы из параллельно ориентированных нанотрубок от подложки. Окисление кислородом в этом случае не подходит, поскольку возникает большое количество окисных групп, нарушающих целостность поверхности [32].

Водяной пар эффективен в качестве окисляющего реагента только при введении его в реакционную массу при CVD-синтезе УНТ. Показано [33], что при этом формируются коаксиальные нанотрубки с достаточно большим количеством дефектов и с содержанием кислорода до 42 масс. % в виде различных функциональных групп.

Воздухом иногда доокисляют УНТ, предварительно обработанные кислотами [45]. В большинстве работ указывается, что при данном методе функционализации на поверхности УНТ формируется небольшое количество гидроксильных и карбонильных групп, практически всегда отмечается эффективное удаление остаточной аморфной фазы и открытие концов. О предпочтительности окисления кислородом воздуха в качестве процедуры, обеспечивающей очистку УНТ, сообщается в [46].

Степень функционализации УНТ, озонированных при комнатной температуре, как правило, невысока [40]. Повысить окислительную активность озона позволяет введение паров воды в озонирующую смесь [39] или организация процесса в проточном реакторе [37]. В одной из работ [47] предложен стадийный механизм окисления однослойных УНТ озоном: на поверхности сначала появляются гидроксильные группы, которые затем доокисляются параллельно до карбонильных и карбоксильных. В основном, согласно данной работе, образуются карбонильные группы. Образование же гидроксигрупп является лимитирующей стадией процесса. Согласно [48] при обработке УНТ озоном, на их поверхности формируются сначала озониды, которые затем превращаются в другие функциональные группы.

Наиболее эффективно окисление многослойных УНТ протекает в парах азотной кислоты. При этом, несмотря на значительную степень функционализации, морфология исходных УНТ сохраняется [42].

В отдельную группу выделяются методы механохимического окисления углеродных нанотрубок. В [49] сообщается, что такая обработка способствует формированию на поверхности УНТ минимального количества кислородсодержащих групп при заметном укорочении и дезагломерации. При механохимической обработке УНТ в водно-спиртовых растворах КОН при том же влиянии на морфологию происходит и пришивка значительного количества ОН-групп к поверхности [50].

Возможно также электрохимическое окисление УНТ, в ходе которого формируются как поверхностные функциональные группы, так и объемные включения [51].

Окислительная функционализация любым из перечисленных способов может привести к открытию концов, укорочению отдельных трубок [52] и фрагментации боковых на карбоксилированные фрагменты [3, 53].

Характер и количество формирующихся на поверхности нанотрубок функциональных групп зависят от природы окислителя и условий процесса. Для однослойных УНТ показано [54], при кипячении в азотной кислоте и при обработке щелочными растворами перманганата

калия карбоксильные, гидроксильные и карбонильные группы присоединяются только на местах первоначальных дефектов поверхности, формирующихся еще на стадии формирования графенового слоя боковых стенок при синтезе нанотрубок. Новые дефекты возникают при использовании в качестве окислителя смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и активации процесса ультразвуком. В этом случае, по мнению авторов работы, может происходить электрофильное присоединение гидроксильных групп к ароматическим кольцам, образующим поверхность нанотрубок. При длительном окислении вокруг сформировавшихся активных центров начинается разрушение графенового слоя, что приводит к укорочению УНТ.

Закономерности протекания процессов окисления сильно зависят от морфологических особенностей УНТ (кривизна графеновых слоев и диаметр [55]). Однако сведения о систематических исследованиях в этом направлении практически отсутствуют.

Наиболее реакционноспособными на поверхности углеродных нанотрубок являются концевые участки и дефекты боковых поверхностей [56]. Для двухслойных УНТ посредством спектроскопических исследований показано [57], что прививка функциональных групп происходит исключительно по местам дефектов наружной стенки (особенно на приконцевых участках). Внутренний слой функционализацией не затрагивается. Можно полагать, что это справедливо и для многослойных УНТ.

При окислительной функционализации УНТ повышается средство их поверхности к различным растворителям и полимерным матрицам [58], а также морфологические и физические (механические и электрические) свойства. Так, в [59] показана строгая корреляция между протеканием окисления УНТ в концентрированной азотной кислоте и деградацией межатомных сопряженных связей. Поверхностные дефекты группируются вокруг первичных активных центров окисления, а не распределяются случайно вдоль нанотрубки. Разрушение целостности внешнего слоя УНТ может происходить уже на ранних стадиях процесса. В результате механические свойства отдельно взятых нанотрубок могут ухудшаться. Положительное влияние УНТ с высокой степенью функционализации на прочностные свойства полимерных композитов обусловлены преимущественно взаимодействием функциональных групп поверхности с молекулами матрицы, а часто и образованием химических связей между ними.

Сведения о влиянии окисления на электропроводящие свойства многослойных УНТ немногочисленны и противоречивы. С одной стороны, нарушение целостности графеновых слоев при формировании

функциональных групп должно приводить к снижению электропроводности, что показано в [60, 61]. Однако часто сообщают о противоположных эффектах. Например, в [62] повышение проводящих свойств объясняется сшивкой функционализированных участков УНТ при плазменном окислении, в результате чего формируется целостная система вместо изначально разделенных УНТ. В [63] повышение электропроводности в ходе окисления различными реагентами связывают с появлением дополнительных проводящих зон вблизи уровня Ферми в присутствии кислородсодержащих групп [64]. Наилучшим образом сказывается на проводящих свойствах УНТ обработка озоном. Для объяснения этого эффекта авторы [63] ссылаются на [65], где сообщается, что озон вызывает разрыв связей в отдельных слоях многослойных УНТ и образование межслоевых связей между атомами углерода, находящимися в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Полагают, что это облегчает перескок электронов на внутренние слои. Однако в [66] показано выраженное снижение электропроводности и незначительное уменьшение теплопроводности эпоксидных композитов с ростом степени функционализации наполняющих УНТ. Возможно, такая неоднозначность результатов связана с различиями в механизмах электропроводности и способах ее измерения для отдельных УНТ и их полимерных композитов.

Кроме того, окислительная обработка может по-разному влиять на свойства УНТ, отличающихся формой и числом графеновых слоев и геометрическими параметрами. Это подтверждается в [61], где показано, что соотношение количеств кислородсодержащих функциональных групп и изменение свойств при функционализации в большей мере обусловлено не природой окислителя, а морфологией углеродных нанотрубок.

В целом, окисление может являться как отдельным способом функционализации, так и разновидностью пре-функционализации перед вторичными превращениями или модифицированием поверхности УНТ.

## 1.2. ВТОРИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Кислородсодержащие группы на поверхности УНТ могут проявлять обычные для них свойства, вступая в различные реакции.

*Тиолирование.* Карбоксильные группы могут быть преобразованы в тиольные путем их восстановления боргидридом натрия до гидроксильных с последующим замещением гидроксила на хлор при реакции с хлористым тиоилом и обработкой мочевиной в щелочной среде (рис. 1.3) [67].

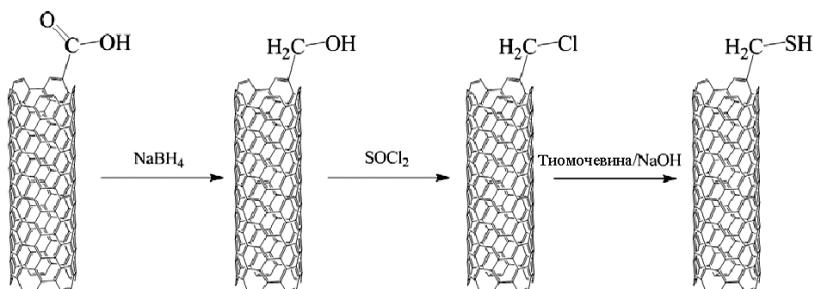


Рис. 1.3. Схема тиолирования окисленных УНТ [67]

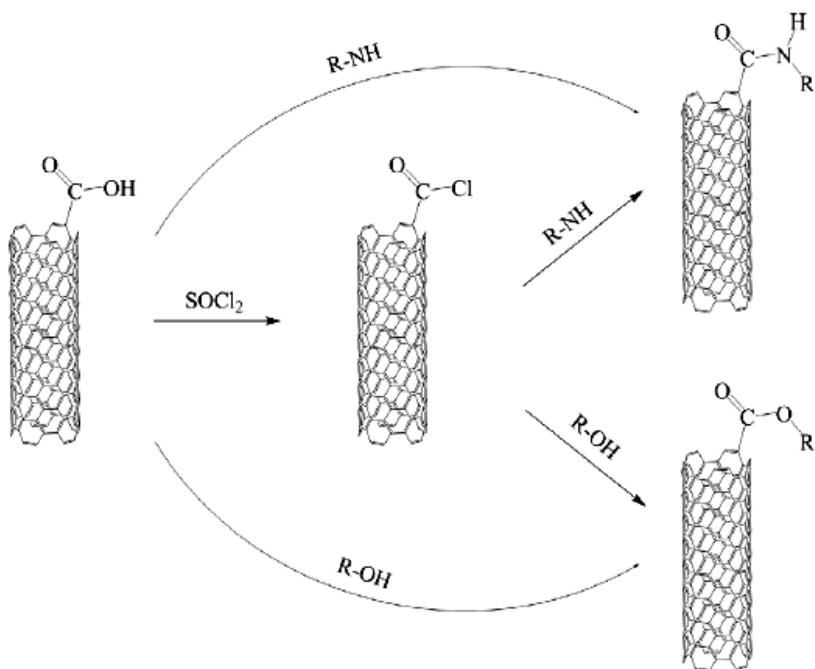


Рис. 1.4. Схема этерификации и амидирования окисленных УНТ [70]

*Амидирование и этерификация.* Эти процессы могут осуществляться как напрямую, так и через промежуточную стадию преобразования в более реакционноспособный хлорангидрид. В последнем случае сначала осуществляют реакцию между карбоксилированными УНТ и хлористым тионилем [68], а затем с алкил- и ариламинами,

производными аминокислот, спиртами. Вместо  $\text{SOCl}_2$  в качестве дегидратирующего агента также может быть использован дициклогексилкарбодиимид [69].

Рисунок 1.5 иллюстрирует схему процессов амидирования и этерификации УНТ [70].

Прямое взаимодействие между окисленными УНТ и алкиламинами также возможно при перемешивании и нагревании. При этом происходит образование цвиттер-ионов [71] (рис. 1.4). Также возможно газофазное прямое амидирование, например, в парах алкиламинов при пониженном давлении [72].

Амидирование и этерификация очень часто применяются для получения растворимых в различных средах форм УНТ. В зависимости от природы радикала, входящего в состав прививаемого амина или спирта, может повышаться сродство УНТ как к полярным, так и к неполярным жидкостям и матрицам.

*Силанизация.* Данный вид вторичных превращений представляет собой взаимодействие окисленных УНТ с органосиланами, формулу которых в общем виде можно представить как  $\text{R} - \text{Si} - \text{R}'_3$ .

Здесь  $\text{R}$  является орнано-функциональной группой, присоединенной к кремнию. Она выбирается таким образом, чтобы быть реактивной по отношению к используемой органической матрице [73].  $\text{R}'$ -группы, как правило, содержат атомы кислорода и легко гидролизуются с образованием силанолов. Последовательность протекающих при этом превращений представлена на рис. 1.5. В качестве  $\text{R}'$  здесь выбраны метокси-группы, которые в водной среде подвергаются гидролизу (рис. 1.5, *a*) и посредством водородных и ковалентных связей соединяются с поверхностью окисленных УНТ (рис. 1.5, *b*).

По аналогичной схеме протекает взаимодействие с 3-аминопропилтриэтоксисиланом в водной [74] и этанольной среде [75]. В [76] в качестве силанизирующего реагента использовали 3(2-аминоэтиламино)пропилтриэтоксисилан в виде раствора в толуоле. Происходила реакция с карбоксильными группами. Предполагаемая авторами схема продукта реакции представлена на рис. 1.6.

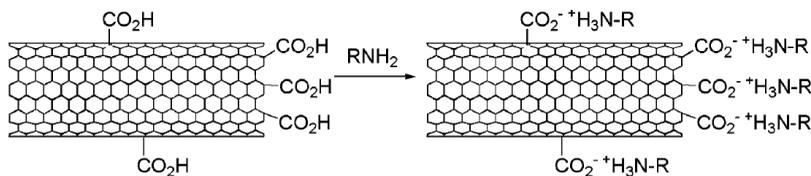


Рис. 1.4. Схема образования цвиттер-ионов

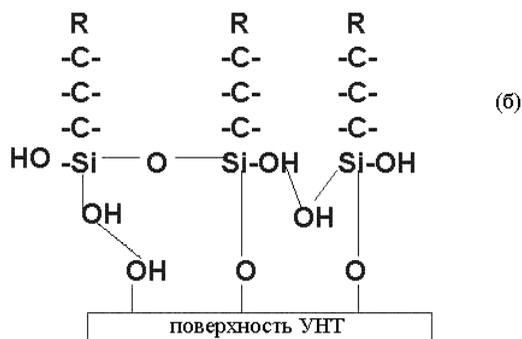
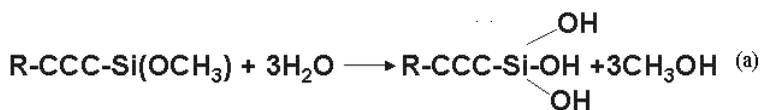


Рис. 1.5. Последовательность реакций силанизации на поверхности предварительно окисленных УНТ [73]

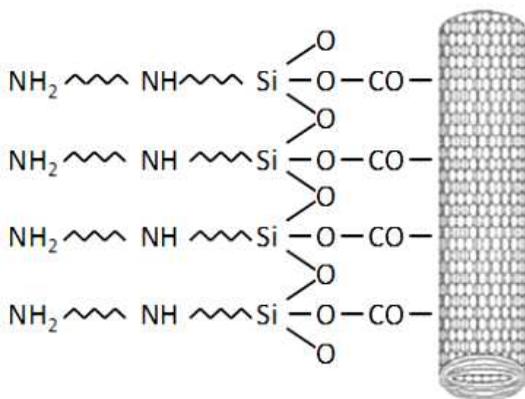


Рис. 1.6. Продукт взаимодействия карбоксилированных УНТ с 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриэтоксисиланом [76]

Благодаря наличию открытых  $NH_2$ -групп функционализированные таким образом УНТ встраиваются в полимерные матрицы, оказывая существенное положительное влияние на их механические свойства.

### 1.3. ПРОБЛЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ СПОСОБОВ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

В литературе описаны многочисленные способы окислительной и вторичной функционализации УНТ. Авторы большинства публикаций по данному направлению приводят сведения о влиянии тех или иных функциональных групп на свойства как самих углеродных нанотрубок, так и композитов на их основе. Методики функционализации поверхности УНТ, описанные в литературе, как правило, характеризуются многостадийностью и сложной последовательностью действий, использованием дорогостоящих, часто высокотоксичных реагентов и предполагают реализацию только в лабораторных условиях.

В то же время, согласно многочисленным обзорам [77 – 81], в составе полимерных композиционных материалов целесообразнее использовать функционализированные, а не исходные (нативные) углеродные нанотрубки, поскольку наличие поверхностных групп способствует получению более равномерных дисперсий в матрицах. Благодаря этому понижаются расходные нормы УНТ, необходимых для достижения требуемых эффектов, что делает их применение экономически оправданным. В связи с этим расширяются области коммерческого использования УНТ, важнейшие из которых приведены в табл. 1.1.

В условиях растущего спроса на функционализированные и модифицированные формы УНТ требуется получать их в больших количествах. В связи с этим актуальной является задача разработки технологий функционализации и модифицирования УНТ, реализация которых возможна в промышленном масштабе.

#### 1.1. Коммерческое применение полимерных композитов на основе УНТ

Рынок	Применение	Свойства составов на основе углеродных нанотрубок
Автомобили	Детали топливной системы и топливопроводы (соединители, детали насоса, уплотнительные кольца, трубки), внешние кузовные детали для электроокраски (бамперы, корпуса зеркал, крышки топливных баков)	Улучшенный баланс свойств по сравнению с техническим углеродом, способность к переработке для крупных частей, устойчивость к деформации

Продолжение табл. 1.1

Рынок	Применение	Свойства составов на основе углеродных нанотрубок
Электроника	Технологические инструменты и оборудование, кассеты для полупроводниковых пластин, конвейерные ленты, объединительные блоки, оборудование для чистых комнат	Повышенная чистота смесей по сравнению с углеродными волокнами, контроль удельного сопротивления поверхности, способность к обработке для отливки тонких частей, устойчивость к деформации, сбалансированность свойств, альтернативные возможности пластмассовых смесей по сравнению с углеродными волокнами
Коммуникация и связь	Защита электронной аппаратуры от электромагнитных помех, неотражающие покрытия и материалы	Более эффективное экранирование электромагнитных излучений, уменьшение их отражения при сохранении хороших механических характеристик
Строительство	Защита людей от электромагнитного смога. Экранирующие пленки, покрытия, краски, обои, жидкие обои	Повышенные экранирующие свойства
Медицина	Имплантанты, фильтрующие и адсорбирующие материалы	Улучшенная биосовместимость имплантантов, способность сорбентов задерживать бактерии и вирусы, способность пористых материалов адсорбировать вредные вещества – продукты метаболизма
	Биосенсоры	Повышенная чувствительность к определяемым веществам и ферментам

Для этого необходимы:

- 1) выбор экономически оправданных способов проведения процессов и доступных систем реагентов и отличающихся малоотходностью и, по возможности, низкой токсичностью, а также возможностью подбора стандартных конструкционных материалов для оборудования;
- 2) детальное исследование закономерностей протекания процессов функционализации при различных условиях;
- 3) исследование влияния морфологии углеродных наноматериалов на закономерности взаимодействия с различными реагентами;
- 4) изучение влияния не только способа, но степени функционализации на конечные свойства материалов.

При условии выполнения этих задач возможно создание технологий получения функционализированных УНТ с контролируемыми параметрами и являющихся эффективными наномодификаторами различных сред и матриц.

#### **1.4. МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРОВОДЯЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ**

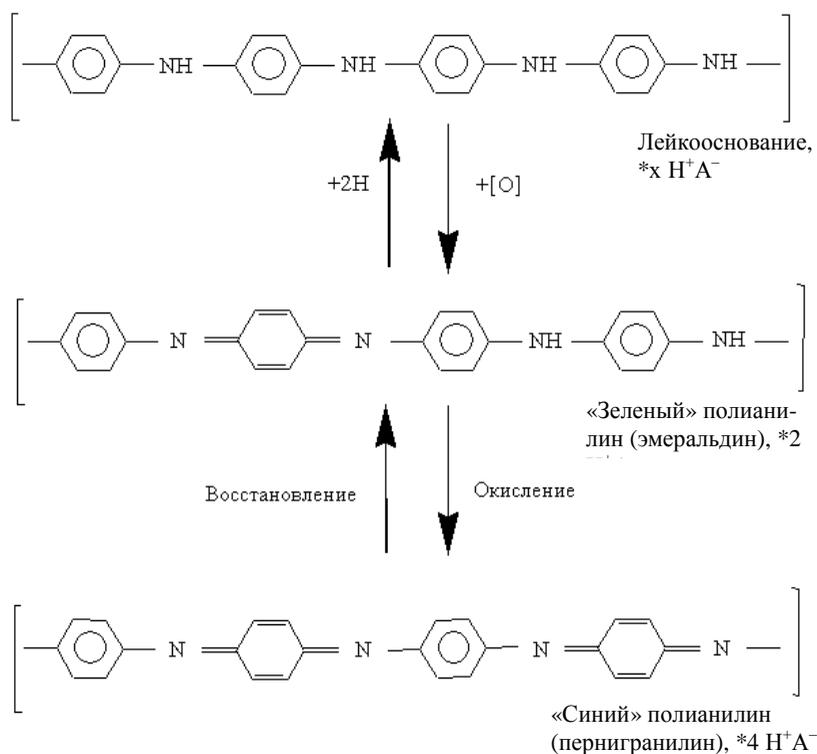
Электропроводящие полимеры – полианилин, полипирролл, политиофен, полиацетилен и их аналоги известны достаточно давно [82, 83], однако в последние годы интерес к ним возрос в связи с развитием исследований в области нанотехнологии, электроники, химических источников тока (топливных элементов, суперконденсаторов), различных фотоэлектрохимических устройств (в том числе преобразователей солнечной энергии), катализа и электрокатализа, биотехнологии и других передовых направлений науки и техники. Среди известных электропроводящих полимеров полианилин (ПАНИ) отличается относительной дешевизной, поскольку синтезируется из доступного прекурсора – анилина. Кроме того, структура, физико-химические и электронные свойства полианилина могут меняться в широких пределах путем подбора соответствующих условий синтеза, что открывает возможность создания материалов с заданными свойствами для различных применений. В связи с этим понятен интерес к полианилину и материалам на его основе, который отражается в большом числе публикаций на эту тему. Перспективным направлением современной науки и технологии является также создание гибридных наноструктурных материалов на основе ПАНИ и различных дисперсных носителей, в частности, наноразмерных частиц различных веществ и соединений.

Так, композиты на основе модифицированных полианилином углеродных нанотрубок могут найти широкое применение в электрохи-

мических сенсорах, химических источниках тока, преобразователях солнечной энергии, высокоэффективных сорбентах тяжелых металлов, бактерий и вирусов. Однако их реальное масштабное применение возможно при условии нахождения оптимальных параметров процессов, приводящих к созданию определенных типов структур из функциональных и вспомогательных компонентов.

Полианилин получается путем окислительной полимеризации анилина в кислой среде. В качестве окислителей наиболее часто применяли персульфат аммония, хотя есть работы и с другими окислителями – хлорное железо, перекись водорода, диоксид марганца. Превращение анилина в полианилин проходит в несколько стадий, причем вначале образуются водорастворимые олигомеры, которые затем полимеризуются.

Макромолекулы полианилина существуют по крайней мере в трех редокс-формах:



(Обычно HA – соляная или серная кислота).

Редокс-форма, структура, физико-химические свойства, в частности электропроводность полианилина сильно зависят от следующих факторов: кислотность среды; природа кислоты; природа окислителя; порядок и скорость прибавления окислителя; температура; наличие в системе поверхностно-активных веществ; наличие в системе твердых дисперсных носителей.

Эти вопросы подробно рассмотрены в [84, 85]. Так, показано, что полимеризация олигомеров анилина в электропроводящий полианилин происходит только в кислой среде (от  $\text{pH} = 3$  и ниже). В нейтральной и щелочной среде образуются олигомеры неопределенной структуры, которые не являются проводником электричества, и с этой точки зрения непригодны для многочисленных применений, где важна электропроводность ПАНИ.

В большинстве работ по осаждению ПАНИ окислитель (раствор персульфата аммония) прибавляли постепенно, в течение нескольких часов, к раствору солянокислого анилина в соляной кислоте, как правило, при температуре около  $0 \dots +5$  °С. Полианилин удовлетворительного качества получают также при комнатной температуре и добавлении необходимого количества окислителя в начале реакции, поскольку несмотря на высокий окислительный потенциал персульфат аммония реагирует достаточно медленно.

Кроме химического окисления, возможно также осаждение пленок ПАНИ на электропроводящие подложки путем электрохимической полимеризации [86 – 88]. В принципе, такой метод является более гибким и позволяет лучше подобрать условия осаждения, поскольку потенциал и силу тока можно легко контролировать и регулировать. Однако он применим только для получения тонкопленочных покрытий. Для массового синтеза дисперсных материалов, содержащих поверхностный слой ПАНИ, химическое окисление анилина представляется оптимальным.

Одной из перспективных областей применения ПАНИ и материалов на его основе являются химические источники тока, в частности суперконденсаторы [89 – 94], благодаря достаточно высокой окислительно-восстановительной емкости в расчете на массу органического материала и обратимости переходов между структурами ПАНИ с различной степенью окисления.

Важной характеристикой для применения в химических источниках тока, кроме электропроводности, является также морфология частиц ПАНИ, поскольку она определяет поверхность вещества, доступную для ионного обмена, адсорбции различных веществ, катализа. Получение ПАНИ и нанокмползитов на его основе с оптимальной морфологией для применения в суперконденсаторах и других химиче-

ских источниках тока также необходимо, потому что поверхность, размер и форма пор напрямую определяют доступность фрагментов макромолекул полимера для ионов электролита и полимерных компонентов электролита. Электронные и редокс-свойства ПАНИ определяют предельно возможную мощность и энергоемкость устройства [89, 93, 94]. В большой мере морфология частиц ПАНИ определяется кислотностью среды и природой присутствующей кислоты. Так, в слабокислой среде (в присутствии некоторых органических кислот) получен полианилин в виде частиц нанотубулярной формы, которые при термическом разложении превращаются в азотсодержащие углеродные нанотрубки [95]. Разумеется, эти образования не обладают упорядоченной структурой поверхности, которая характерна для углеродных нанотрубок (УНТ), полученных методами CVD или плазменными методами. Но для многих применений в области адсорбции и катализа такие азотсодержащие нанотрубки с малоупорядоченной структурой представляют интерес, поскольку дефекты структуры являются центрами с повышенной реакционной способностью, адсорбционными и каталитическими свойствами.

Полианилин обладает меньшей электропроводностью, чем такие материалы, как графен или углеродные нанотрубки (УНТ). Для тех применений, в частности в химических источниках тока, где важно достигнуть максимальной мощности, электропроводность чистого ПАНИ недостаточна и является ограничивающим фактором. Кроме того, структура ПАНИ не является достаточно жесткой и может перестраиваться в ходе окислительно-восстановительных превращений. Это может приводить к изменению пористой структуры, а также к деградации полимерной цепи ПАНИ, и как следствие, к снижению характеристик суперконденсатора или другого химического источника тока, где используется электрод на основе ПАНИ, при многократном повторении циклов заряда-разряда. Одним из решений этой проблемы является создание нанокомпозитов типа ПАНИ/проводящий наноматериал (графен, УНТ). С одной стороны, наноуглеродный компонент создает электропроводящий каркас с развитой поверхностью, что позволяет повысить снимаемую с электрода электрическую мощность за счет увеличения как электронной, так и ионной проводимости (благодаря созданию пористой структуры, легко доступной для ионов). С другой стороны, этот каркас является более жестким, чем сам ПАНИ, что позволяет стабилизировать пористую, а возможно, и молекулярную структуру ПАНИ при многократном повторении заряда-разряда. В связи с этими факторами опубликовано множество работ, посвященных синтезу и исследованию нанокомпозитов типа ПАНИ/(графен, УНТ) [96 – 105]. В большинстве случаев данные нанокомпозиты разрабаты-

вались с целью применения в качестве электродных материалов химических источников тока (суперконденсаторов, литиевых и топливных элементов).

Одним из интересных направлений в области исследования наноматериалов на основе ПАНИ является синтез накомпозитов типа ПАНИ/оксиды переходных металлов (марганца, ванадия, и др.). В таких материалах непроводящий компонент, например диоксид марганца, распределяется в матрице ПАНИ, что приводит к синергетическому эффекту по энергоемкости и мощности. Опубликованы работы, посвященные синтезу и исследованию двойных и тройных наноструктурированных систем типа ПАНИ/оксид переходного металла, ПАНИ/УНТ/оксид переходного металла [106 – 108]. Емкость суперконденсаторов на основе таких нанокompозитных материалов выше, чем у компонентов по отдельности. Кроме применения в химических источниках тока, такие нанокompозиты могут быть применены в различных сенсорах, поскольку соединения или наночастицы металлов являются чувствительными к различным веществам, а электронное состояние полианилина чувствительно к химическому состоянию связанных с ним соединений или наночастиц металлов.

В отличие от углеродных нанотрубок, полианилин содержит азотсодержащие группы, которые способны координировать ионы металлов, и далее при химическом восстановлении можно синтезировать нанокompозиты типа ПАНИ/наночастицы металла. Есть ряд работ по синтезу и исследованию подобных систем [109 – 113]. По-видимому, важнейшим применением таких нанокompозитов может быть катализ и электрокатализ, а также чувствительные электрохимические сенсоры. Так, в настоящее время в топливных элементах применяются электродные материалы, содержащие в качестве катализаторов восстановления кислорода и окисления водорода благородные металлы платиновой группы. В принципе, возможна их замена на соединения менее дорогостоящих переходных металлов. Таким образом, возможно получение электродных материалов, совмещающих редокс-свойства и каталитические свойства, что позволит создавать новые химические источники тока. Важной в этой связи является возможность изготовления ПАНИ и нанокompозитов на его основе в виде тонких слоев, что позволит создавать и встраивать тонкопленочные сенсоры в различные устройства микроэлектроники.

Наконец, полианилин и нанокompозиты на его основе обладают способностью адсорбировать бактерии и вирусы [114 – 116], что открывает возможность применения материалов на основе ПАНИ в медицине и биотехнологии. И в данном случае для развития поверхности и создания оптимальной пористой структуры наиболее целесообразно

введение наноразмерного компонента, создающего жесткую пространственную (пористую) структуру, например, УНТ, графена, слоистых силикатов, целлюлозных волокон.

На основе приведенного краткого анализа публикаций можно сделать вывод, что полианилин является одним из наиболее перспективных для практического применения проводящих полимеров. При этом для большинства применений наибольшая эффективность достигается при создании нанокомпозитных материалов, содержащих полианилин и наночастицы тех или иных функциональных компонентов – структурообразующих, обладающих окислительно-восстановительными, каталитическими, электрокаталитическими, фотоэлектрохимическими, полупроводниковыми свойствами.

Перспективными являются исследования, направленные на решение фундаментальной задачи – выяснение закономерностей формирования морфологических структур на основе полианилина, нанесенного на дисперсные углеродные носители, взаимосвязей типов этих структур со свойствами полученных материалов, создание композитов.

Для решения поставленных задач возможно применение различных методов и подходов, среди которых наиболее доступны:

- окислительная полимеризация анилина на поверхности углеродных наноматериалов (УНТ, графен) различных морфологий, видов и степеней функционализации;
- химическая функционализация поверхности углеродных нанотрубок с целью усиления взаимодействия с модифицирующими полианилиновыми слоями;
- проведение процессов окислительной полимеризации анилина в присутствии поверхностно-активных веществ.

Особенно важным является рассмотрение вопроса о влиянии морфологии и способа предварительной функционализации УНТ на характер полианилинового покрытия и свойства полученных материалов.

### Список литературы к главе 1

1. Chemical Modification of the Inner Walls of Carbon Nanotubes by  $\text{HNO}_3$  Oxidation / T. Kyotani, S. Nakazaki, W.-H. Xu, A. Tomita // Carbon. 2001. V. 39. P. 782 – 785.
2. Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Nitric Acid / I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka // Carbon. 2005. V. 43. P. 3124 – 3131.
3. The Surface Acidity of Acid Oxidised Multi-walled Carbon Nanotubes and the Influence of In-situ Generated Fulvic Acids on their Stability in Aqueous Dispersions / Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle et al. // Carbon. 2009. V. 47. P. 73 – 79.

4. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity / G. Ovejero, J. L. Sotelo, M. D. Romero et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 2206 – 2212.
5. Glebova N. V., Nechitailov A. A. Functionalization of the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes // *Technical Physics Letters*. 2010. V. 36, N 10. P. 878 – 881.
6. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis et al. // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 833 – 840.
7. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology / I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova et al. // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 6272 – 6280.
8. The Efficiency of the Oxidation of Carbon Nanofibers with Various Oxidizing Agents / A. Rasheed, J. Y. Howe, M. D. Dadmun, P. F. Britt // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 1072 – 1080.
9. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl-Functionalization and its Effect on Dispersion of Carbon Nanotubes in Aqueous Media / A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, C. P. Bergmann // *Applied Surface Science*. 2008. V. 255. P. 2485 – 2489.
10. Reactivity of Different Kinds of Carbon During Oxidative Purification of Catalytically Prepared Carbon Nanotubes / K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga et al. // *Solid State Ionics*. 2001. V. 141–142. P. 203 – 209.
11. Kim Y. T., Mitani T. Oxidation Treatment of Carbon Nanotubes: an Essential Process in Nanocomposite with RuO<sub>2</sub> for Supercapacitor Electrode Materials // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 033107.
12. Study on the Chemical Modification of the Walls of Carbon Nanotubes by K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and HNO<sub>3</sub> / H. Zhou, T. Gu, D. Yang et al. // *Advanced Material Research*. 2011. V. 197–198. P. 571 – 574.
13. Nondestructive and High-recovery-yield Purification of Single-walled Carbon Nanotubes by Chemical Functionalization / Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 8848 – 8854.
14. Chemistry of Carbon Nanotubes / T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai // *Aust. J. Chem.* 2003. V. 56. P. 635 – 651.
15. Кирикова М. Н. Физико-химические свойства функционализированных многостенных углеродных нанотрубок: автореф. дис... канд. хим. наук. М., 2009. 24 с.
16. The Surface Acidity of Acid Oxidised Multi-Walled Carbon Nanotubes and the Influence of In-situ Generated Fulvic Acids on their Stability in Aqueous Dispersions / Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle et al. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 73 – 79.
17. Lu C., Chiu H. Chemical Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes for Sorption of Zn<sup>2+</sup> from Aqueous Solution // *Chem. Eng. J.* 2008. V. 139. P. 462 – 468.

18. Zhang N., Xie J., Varadan V. K. Functionalization of Carbon Nanotubes by Potassium Permanganate Assisted with Phase Transfer Catalyst // *Smart Mater. Struct.* 2002. V. 11. P. 962 – 965.
19. The Effect of Functionalized Group Concentration on the Stability and Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Fluid as Heat Transfer Media / Z. Talaei, A. R. Mahjoub, A. M. Rashidi, A. Amrollahi et al. // *International Communications in Heat and Mass Transfer.* 2011. V. 38. P. 513 – 517.
20. Carbon Nanotubes/magnetite Hybrids Prepared by a Facile Synthesis Process and Their Magnetic Properties / L. Zhang, Q.-Q. Ni, T. Natsumi, Y. Fu // *Applied Surface Science.* 2009. V. 255. P. 8676 – 8681.
21. Lu C., Liu C., Rao G. P. Comparisons of Sorbent Cost for the Removal of Ni<sup>2+</sup> from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes and Granular Activated Carbon // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 151. P. 239 – 246.
22. Surface Studies of Hydroxylated Multi-Wall Carbon Nanotubes / R. H. Bradley, K. Cassity, R. Andrews et al. // *Applied Surface Science.* 2012. V. 258. P. 4835 – 4843.
23. Ng C. M., Manickam S. Improved Functionalization and Recovery of Carboxylated Carbon Nanotubes Using the Acoustic Cavitation Approach // *Chemical Physics Letters.* 2013. V. 557. P. 97 – 101.
24. An Efficient Method for the Carboxylation of Few-wall Carbon Nanotubes with Little Damage to their Sidewalls / O. Martín, H. R. Gutierrez, A. Maroto-Valiente et al. // *Materials Chemistry and Physics.* 2013. V. 140. P. 499 – 507.
25. Fast Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes by an Atmospheric Pressure Plasma Jet / D. Kolacyak, J. Ihde, C. Merten et al. // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2011. V. 359. P. 311 – 317.
26. Fast and Clean Functionalization of Carbon Nanotubes by Dielectric Barrier Discharge Plasma in air Compared to Acid Treatment / M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi et al. // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 1369 – 1379.
27. Vertically Aligned Carbon Nanotubes: Synthesis and Atomic Oxygen Functionalization / J.-F. Colomer, B. Ruelle, N. Moreau et al. // *Surface & Coatings Technology.* 2005. V. 205. P. 592 – 596.
28. Oxygen Functionalisation of MWNT and their use as Gas Sensitive Thick-Film Layers / R. Ionescu, E. H. Espinosa, E. Sotter et al. // *Sensors and Actuators B.* 2006. V. 113. P. 36 – 46.
29. Systematic Studies of Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes Via Argon Plasma-assisted UV Grafting / Y. H. Yan, J. Cui, M. B. Chan-Park et al. // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 115712.

30. Preparation of Watersoluble Carbon Nanotubes Using a Pulsed Streamer Discharge in Water / K. Imasaka, J. Suehiro, Y. Kanatake et al. // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 3421 – 3427.
31. Selective Oxidation of Single-walled Carbon Nanotubes Using Carbon Dioxide / Jr. M. R. Smith, S. W. Hedges, R. LaCount et al. // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 1221 – 1230.
32. The Release of Free Standing Vertically-aligned Carbon Nanotube Arrays from a Substrate Using CO<sub>2</sub> Oxidation / J.-Q. Huang, Q. Zhang, M.-Q. Zhao, F. Wei // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 1441 – 1450.
33. Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes Using Water-assisted Chemical Vapor Deposition / M. Ran, W. Sun, Y. Liu et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. V. 197. P. 517 – 522.
34. Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling / P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi et al. // *Nature*. 1993. V. 362. P. 522 – 525.
35. Structure and Oxidation Patterns of Carbon Nanotubes / V. Yao, S. X. C. Lordi, E. Ma et al. // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. P. 2432 – 2437.
36. MWCNT Activation and its Influence on the Catalytic Performance of Pt/MWCNT Catalysts for Selective Hydrogenation / A. Solhy, B. F. Machado, J. Beausoleil et al. // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 1194 – 1207.
37. Cataldo F. A Study on the Action of Ozone on Multiwall Carbon Nanotubes // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. 2008. V. 16. P. 1 – 17.
38. Effect of Ozone Oxidation on Single-Walled Carbon Nanotubes / J. M. Simmons, B. M. Nichols, S. E. Baker et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 7113 – 7118.
39. Room Temperature Functionalization of Carbon Nanotubes Using an Ozone/water Vapor Mixture / K. Peng, L.-Q. Liu, H. Li et al. // *Carbon*. 2011. P. 70 – 76.
40. Fracture Mechanisms of Epoxy Filled with Ozone Functionalized Multi-wall Carbon Nanotubes / L.-C. Tang, H. Zhang, J.-H. Han et al. // *Composites Science and Technology*. 2011. V. 72. P. 7 – 13.
41. The Effect of Functionalization on Structure and Electrical Conductivity of Multi-walled Carbon Nanotubes / C. H. Lau, R. Cervini, S. R. Clarke et al. // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 77 – 88.
42. A Highly Efficient Gas-Phase Route for the Oxygen Functionalization of Carbon Nanotubes Based on Nitric Acid Vapor / W. Xia, C. Jin, S. Kundu, M. Muhler // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 919 – 922.
43. Tailoring of CNTc Surface Oxygen Groups by Gas-phase Oxidation and its Implications for Lithium Ion Batteries / S. Klink, E. Ventoza, W. Xia et al. // *Electrochemistry Communications*. 2012. V. 15, N 1. P. 10 – 13.

44. Gas Phase Oxidation as a Tool to Introduce Oxygen Containing Groups on Metal-loaded Carbon Nanofibers / R. W. Gosselink, R. Berg, W. Xia et al. // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 4424 – 4431.
45. Preparation of Spongy Microspheres Consisting of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes / D. Dutta, R. Dubey, J. Yadav et al. // *New Carbon Materials*. 2011. V. 26(2). P. 98 – 102.
46. Suri A., Coleman K. S. The Superiority of air Oxidation Over Liquid-phase Oxidative Treatment in the Purification of Carbon Nanotubes // *Carbon*. 2011. V. 49. P. 3031 – 3038.
47. Oxidation of Single-Walled Carbon Nanotubes in Dilute Aqueous Solutions by Ozone as Affected by Ultrasound / M. Li, M. Boggs, T. P. Beebe, C. P. Huang // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 466 – 475.
48. Capacity Mercury Adsorption on Freshly Ozone-treated Carbon Surfaces / S. Manchester, X. Wang, I. Kulaots et al. // *Carbon*. 2008. V. 46, N 3. P. 518 – 524.
49. MWCNT Activation and its Influence on the Catalytic Performance of Pt/MWCNT Catalysts for Selective Hydrogenation / A. Solhy, B. F. Machado, J. Beausoleil et al. // *Carbon*. 2008. V. 46. P.1194 – 1207.
50. Nanofluids Containing Carbon Nanotubes Treated by Mechanochemical Reaction / L. Chen, H. Xie, Y. Li, W. Yu // *Thermochimica Acta*. 2008. V. 477. P. 21 – 24.
51. Electrochemical Oxidation of Multi-wall carbon Nanotubes / G. Moratis, Z. Spitalsky, F. Ravani et al. // *Carbon*. 2011. V. 49. P. 2702 – 2708.
52. Controlled Oxidative Cutting of Single-walled Carbon Nanotubes / K. J. Ziegler, Z. Gu, H. Peng et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127, N 5. P. 1541 – 1547.
53. Functionalization and Dissolution of Nitric Acid Treated Single-walled Carbon Nanotubes / K. A. Worsley, I. Kalinina, E. Bekyarova, R. C. Haddon // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131(50). P. 18153 – 18158.
54. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes / J. Zhang, H. Zou, Q. Qing et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 3712 – 3718.
55. Structural Characterization and Diameter-dependent Oxidative Stability of Single Wall Carbon Nanotubes Synthesized by the Catalytic Decomposition of CO / W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 350. P. 6 – 14.
56. Hirsch A., Vostrowsky O. Functionalization of Carbon Nanotubes // *Top Curr Chem*. 2005. V. 245. P. 193 – 237.
57. Spectroscopic Study of Double-walled Carbon Nanotube Functionalization for Preparation of Carbon Nanotube / Epoxy Composites / V. Leon, R. Parret, R. Almairac et al. // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 4987 – 4994.

58. Chen J., Chen Q., Ma Q. Influence of Surface Functionalization Via Chemical Oxidation on the Properties of Carbon Nanotubes // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. V. 370. P. 32 – 38.
59. Electronic and Mechanical Degradation of Oxidized CNTs / N. Lachman, X. Sui, T. Bendikov et al. // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 1734 – 1739.
60. Singjai P., Changsarn S., Thongtem S. Electrical Resistivity of Bulk Multi-walled Carbon Nanotubes Synthesized by an Infusion Chemical Vapor Deposition Method // *Materials Science and Engineering: A*. 2007. V. 443. P. 42 – 46.
61. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology / I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova et al. // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 6272 – 6280.
62. Mechanical and Electrical Properties of Cross-linked Carbon Nanotubes / S. I. Cha, T. K. Kim, K. H. Lee et al. // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 482 – 488.
63. The Effect of Functionalization on Structure and Electrical Conductivity of Multi-walled Carbon Nanotubes / C. H. Lau, R. Cervini, S. R. Clarke et al. // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 77 – 88.
64. Ozone Adsorption on Carbon Nanotubes: ab Initio Calculations / S. Piccozi, S. Santucci, L. Lozzi et al. // *J. Vac. Sci. Technol.* 2004. V. 22. P. 1466 – 1470.
65. Defectinduced Electrical Conductivity Increase in Individual Multiwalled Carbon Nanotubes / S. Agrawal, M. Raghuvver, H. Li, G. Ramamath // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 19 3104 – 19 3103.
66. Thermal Conductivity of MWCNT/epoxy Composites: The Effects of Length, Alignment and Functionalization / J. G. Park, Q. Cheng, J. Lu et al. // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 2083 – 2090.
67. Selective Thiolation of Single-walled Carbon Nanotubes / J. K. Lim, W. S. Yun, M. Yoon et al. // *Synth. Met.* 2003. V. 139. P. 521 – 527.
68. Functionalization and Solubilization of Thin Multiwalled Carbon Nanotubes / N. T. Hung, I. V. Anoshkin, A. P. Dementjev et al. // *Inorganic Materials*. 2008. V. 44, N 3. P. 219 – 223.
69. Soluble Dendron-functionalized Carbon Nanotubes: Preparation, Characterization and Properties / Y.-P. Sun, W. Huang, Y. Lin et al. // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 2864 – 2869.
70. Surface Modifications for the Effective Dispersion of Carbon Nanotubes in Solvents and Polymers / S. W. Kim, T. Kim, Y. S. Kim et al. // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 3 – 33.
71. Dissolution of Single-walled Carbon Nanotubes / M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu et al. // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. P. 834 – 840.

72. Interaction of Oxidized Single-walled Carbon Nanotubes with Vaporous Aliphatic Amines / E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, J.-G. Banuelos et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 10. P. 1588 – 1597.
73. Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes Through an Organosilane / C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez1, M. Lozada-Cassou et al. // *Nanotechnology*. 2002. V. 13. P. 495 – 498.
74. Physical and Chemical Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Aminosilane and its Influence on the Properties of Natural Rubber Composites / A. M. Shanmugharaj, J. H. Bae, K. Y. Lee et al. // *Composites Science and Technology*. 2007. V. 67. P. 1813 – 1822.
75. Kathi J., Rhee K.-Y., Hee Lee J. Effect of Chemical Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on Mechanical and Morphological Properties of Epoxy Nanocomposites // *Composites: Part A*. 2009. V. 40. P. 800 – 809.
76. Effect of Silane Functionalization on the Mechanical Properties of MWNT/epoxy Composites / K. Nakamoto, T. Ogasawara, S-Y. Moon, T. Ogawa // 18<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials.
77. Polymer Nanocomposites Based on Functionalized Carbon Nanotubes / N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho et al. // *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. P. 837 – 867.
78. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based Nanocomposites: A Review / P.-C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marrom, J.-K. Kim // *Composites: Part A*. 2010. V. 41. P. 1345 – 1367.
79. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 5194 – 5205.
80. Small But Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-polymer Composites / J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 1624 – 1652.
81. Processing, Characterization, and Modeling of Carbon Nanotube-reinforced Multiscale Composites / M. Kim, Y.-B. Park, O. I. Okoli, C. Zhang // *Composites Science and Technology*. 2009. V. 69. P. 335 – 342.
82. One-Dimensional Conducting Polymer Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications / X. Lu, W. Zhang, C. Wang et al. // *Progress in Polymer Science*. 2010. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.010.
83. Snook G. A., Kao P., Best A. S. Conducting-polymer-based Supercapacitor Devices and Electrodes // *Journal of Power Sources*. 2011. V. 196. P. 1 – 12.
84. Stejskal J., Sapurina I., Trchová M. Polyaniline Nanostructures and the Role of Aniline Oligomers in their Formation // *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. P. 1420 – 1481.

85. Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline / S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee // *Progress in Polymer Science*. 2009. V. 34. P. 783 – 810.

86. Hydrophilic Polyaniline Nanofibrous Architecture Using Electro-synthesis Method for Supercapacitor Application / D. S. Dhawale, R. R. Salunkhe, V. S. Jamadade et al. // *Current Applied Physics*. 2010. V. 10. P. 904 – 909.

87. Electrodeposition of Polyaniline Nanostructures: A lamellar Structure / H. Zhang, J. Wang, Z. Wang et al. // *Synthetic Metals*. 2009. V. 159. P. 277 – 281.

88. Qin Q., Tao J., Yang Y. Preparation and Characterization of Polyaniline Film on Stainless Steel by Electrochemical Polymerization as a Counter Electrode of DSSC // *Synthetic Metals*. 2010. V. 160. P. 1167 – 1172.

89. Fuzzy Nanofibrous Network of Polyaniline Electrode for Supercapacitor Application / D. S. Dhawale, D. P. Dubal, V. S. Jamadade et al. // *Synthetic Metals*. 2010. V. 160. P. 519 – 522.

90. Snook G. A., Kao P., Best A. S. Conducting-polymer-based Supercapacitor Devices and Electrodes // *Journal of Power Sources*. 2011. V. 196. P. 1 – 12.

91. Sharma P., Bhatti T. S. A Review on Electrochemical Double-layer Capacitors // *Energy Conversion and Management*. 2010. V. 51. P. 2901 – 2912.

92. Progress of Electrochemical Capacitor Electrode Materials: A Review / Y. Zhang, H. Feng, X. Wu et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. P. 4889 – 4899.

93. Mandic Z., Rokovic M. K., Pokupcic T. Polyaniline as Cathodic Material for Electrochemical Energy Sources. The Role of Morphology // *Electrochimica Acta*. 2009. V. 54. P. 2941 – 2950.

94. Porous Polyaniline Exhibits Highly Enhanced Electrochemical Capacitance Performance / J. Liu, M. Zhou, L.-Z. Fan et al. // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 5819 – 5822.

95. The Conversion of Polyaniline Nanotubes to Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes and their Comparison with Multi-walled Carbon Nanotubes / M. Trchova, E. N. Konyushenko, J. Stejskal et al. // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. V. 94. P. 929 – 938.

96. Wu T.-M., Lin Y.-W., Liao Ch.-S. Preparation and Characterization of Polyaniline/multi-walled Carbon Nanotube Composites // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 734 – 740.

97. Performance of Polyaniline/multi-walled Carbon Nanotubes Composites as Cathode for Rechargeable Lithium Batteries / B.-L. He,

B. Dong, W. Wang, H.-L. Li // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V. 114. P. 371 – 375.

98. Meng C., Liu C., Fan S. Flexible Carbon Nanotube/polyaniline Paper-like Films and their Enhanced Electrochemical Properties // *Electrochemistry Communications*. 2009. V. 11. P. 186 – 189.

99. The Effect of Electro-degradation Processing on Microstructure of Polyaniline/single-wall Carbon Nanotube Composite Films / X. Xie, L. Gao, J. Sun et al. // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 1145 – 1151.

100. In-situ Electrochemical Polymerization of Multi-walled Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Films for Electrochemical Supercapacitors / J. Zhang, L.-B. Kong, B. Wang et al. // *Synthetic Metals*. 2009. V. 159. P. 260 – 266.

101. Polyaniline/multi-walled Carbon Nanotube Composites with Core-shell Structures as Supercapacitor Electrode Materials / Y. Zhou, Z.-Y. Qin, L. Li et al. // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 3904 – 3908.

102. Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of Polypyrrole/carbon Nanotube Composites Using Organometallic-functionalized Carbon Nanotubes / H. Mi, X. Zhang, Y. Xu, F. Xiao // *Applied Surface Science*. 2010. V. 256. P. 2284 – 2288.

103. Liu Q., Nayfeh M. H., Yau S.-T. Brushed-on Flexible Supercapacitor Sheets Using a Nanocomposite of Polyaniline and Carbon Nanotubes // *Journal of Power Sources*. 2010. V. 195. P. 7480 – 7483.

104. Spectroscopic and Electrochemical Study of Hybrids Containing Conductive Polymers and Carbon Nanotubes / S. Ben-Valid, B. Botka, K. Kamara et al. // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 2773 – 2781.

105. Influence of Microstructure on the Capacitive Performance of Polyaniline/carbon Nanotube Array Composite Electrodes / H. Zhang, G. Cao, W. Wang et al. // *Electrochimica Acta*. 2009. V. 54. P. 1153 – 1159.

106. Shao L., Jeon J.-W., Lutkenhaus J. L. Polyaniline/Vanadium Pentoxide Layer-by-Layer Electrodes for Energy Storage // *Chemistry of Materials*. 2012. V. 24. P. 181 – 189.

107. Fabrication of Nanocomposite Electrode with MnO<sub>2</sub> Nanoparticles Distributed in Polyaniline for Electrochemical Capacitors / W. Ni, D. Wang, Z. Huang et al. // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.08.050.

108. Synthesis and Electrochemical Performance of Multi-walled Carbon Nanotube/polyaniline/MnO<sub>2</sub> Ternary Coaxial Nanostructures for Supercapacitors / Q. Li, J. Liu, J. Zou et al. // *Journal of Power Sources*. 2011. V. 196. P. 565 – 572.

109. Electrochemical Analysis of Ascorbic Acid Using Copper Nanoparticles/polyaniline Modified Glassy Carbon Electrode / L. Xi, D. Ren,

J. Luo, Y. Zhu // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2010. V. 650. P. 127 – 134.

110. A Highly Sensitive Non-Enzymatic Ascorbate Sensor Based on Copper Nanoparticles Bound to Multi Walled Carbon Nanotubes and Polyaniline Composite / N. Chauhan, J. Narang, R. Rawal, C. S. Pundir // Synthetic Metals. 2011. V. 161. P. 2427 – 2433.

111. Chawla S., Rawal R., Pundir C. S. Fabrication of Polyphenol Biosensor Based on Laccase Immobilized On Copper Nanoparticles/chitosan/multiwalled Carbon Nanotubes/polyaniline-modified Gold Electrode // Journal of Biotechnology. 2011. V. 156. P. 39 – 45.

112. Girija T. C., Sangaranarayanan M. V. Analysis of Polyaniline-Based Nickel Electrodes for Electrochemical Supercapacitors // Journal of Power Sources. 2006. V. 156. P. 705 – 711.

113. . Сорбция биологических объектов на нанокomпозиты полианилина и углеродных нанотрубок: Международный форум по нанотехнологиям / В. Т. Иванова, И. Ю. Сапурина, В. Ф. Иванов и др. Москва, 6 – 8 октября 2009 г. С. 274–275.

114. Взаимодействие вирусов гриппа А и В с наноразмерными комплексами полианилина / В. Т. Иванова, В. Ф. Иванов, Я. Е. Курочкина и др. // Вопросы вирусологии. 2009. № 3. С. 21 – 26.

115. Пат. 2372951 (2009) Российская Федерация. Полианилин в качестве сорбентов для удаления вирусов, белков невирусной природы и в качестве основы иммуносорбентов, способ удаления или фиксации вирусов с помощью этих сорбентов, способ иммуносорбции с помощью этих сорбентов, способ сорбции с помощью этих сорбентов / В. Т. Иванова, В. Ф. Иванов, О. Л. Грибкова, Я. Е. Курочкина, Р. О. Матюшина, А. В. Ванников.

## 2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Для качественной и количественной идентификацию функциональных групп на поверхности углеродных материалов широко используют методы ИК-Фурье-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), термодесорбируемой десорбции, титриметрии [1].

### 2.1. ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОПИЯ

Метод инфракрасной спектроскопии широко используется для характеристики поверхностных групп различных материалов. На ИК-спектрах фиксируются пики, по положению и глубине (площади) которых можно идентифицировать тип химических связей и функциональные группы, в которых имеются такие связи.

Метод ИК-Фурье-спектроскопии используется как методика качественной оценки структуры углеродных материалов. Получить качественные ИК-спектры для них является непростой задачей, поскольку они имеют черный цвет, т.е. поглощают излучение во всей видимой области длин волн [2]. Пики, которые имеются на спектрах, как правило, обусловлены взаимодействием различных типов функциональных групп.

В таблице 2.1 представлены характеристические частоты поглощения функциональных групп, которые могут присутствовать на поверхности углеродных материалов, по данным [3 – 8].

#### 2.1. Характеристические частоты поглощения различных связей в функциональных группах на ИК-спектрах углеродных материалов по данным [3 – 8]

Группа или связь	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Группа или связь	Волновое число, см <sup>-1</sup>
C–O в эфирах	1000...1300	Лактоны	1160...1370, 1675...1790
Спирты	1049...1276, 3200...3640	C–H	2600...3000
–C–OH	1000...1220	N–H, C=N	1560...1570
O–H	1160...1200, 2500...3620	C–N	1190

Группа или связь	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Группа или связь	Волновое число, см <sup>-1</sup>
Карбонаты, карбоксил-карбонаты	1100...1500, 1590...1600	Карбоновые ангидриды	980...1300, 1740...1880
–C–C– (в ароматическом кольце)	1585...1600	C–N (ароматическое кольцо)	100, 120, 1355
Хиноны	1550...1680	C=C=N	2040...2070
Карбоновые кислоты	1120...1200, 1665...1760, 2500...3300	N–O–	1000...1300

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии можно идентифицировать содержащиеся на поверхности углеродных материалов органические функциональные группы. Однако данный метод не позволяет провести количественную оценку этих групп. Пики на ИК-спектрах зачастую очень трудно различить от фона. Иногда данному методу не хватает чувствительности для определения некоторых функциональных групп, присутствие которых, однако, четко определяется другими способами. В любом случае, данные ИК-спектроскопии требуют дополнительного подтверждения иными аналитическими методами.

## 2.2. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS) используется для исследования химического состава всяких твердых поверхностей. Исследуемый материал подвергается монохроматическому рентгеновскому излучению, при этом происходит эмиссия вторичных электронов за счет возбуждения внутренних электронных оболочек атомов. Электроны с различными энергиями связи обуславливают появление отдельных пиков фотоэлектронного спектра. Одним из преимуществ данного метода является возможность исследования не только поверхности материала, но и приповерхностного слоя в случае углеродных материалов глубиной до 10...15 нм [9]. По данным РФЭ спектроскопии получают и информацию о химической связи. Энергетические уровни электронов внутренних оболочек зависят от валентного состояния и типа химической связи. Типичное энергетическое разрешение пиков спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии составляет ~0,5 эВ. Поскольку различные типы

## 2.2. Значения энергий связи в разных функциональных группах для линий $C_{1s}$ , $O_{1s}$ и $N_{1s}$ РФЭ спектров [1]

$C_{1s}$		$O_{1s}$		$N_{1s}$	
Энергия связи, эВ	Состояние	Энергия связи, эВ	Состояние	Энергия связи, эВ	Состояние
$284,5 \pm 0,1$	$-C=C-$ , нефункционали- зированный $sp^2C$	$530,6 \pm 0,2$	$C=O$ (в карбоксиле)	$398,6 \pm 0,3$	Азот в пиридине, $Ag-N-Ag$
$286,1 \pm 0,1$	$-C-OH$ , $-C-O-C\equiv$ , $C-O-R$	$532,3 \pm 0,3$	$C=O$ (сложные эфиры, амиды)	$399,4 \pm 0,3$	$-N-H$ , азот в пиридине, азот в пирроле
$287,4 \pm 0,2$	$-C=N$ , $C=O$	$533,5 \pm 0,2$	$-C-O-C\equiv$ (простой эфир)	$400,2 \pm 0,1$	$-O-C=N$ пиридин, пиррол
$288,7 \pm 0,2$	$-C=N$ , $-N=C-O-$ , $COOC-$	$534,3 \pm 0,2$	$COH$ , $COOH$ , $N-O-C$	$401,3 \pm 0,2$	N квартернарный
$289,3 \pm 0,1$	$-COOH$	$536,3 \pm 0,4$	$H_2O_{ads}$ $O_{2ads}$	$402,5 \dots 403,8$	Пиридин – N-оксид
$290,4 \pm 0,4$	$\pi \rightarrow \pi^*$			$404,5 \pm 0,4$	$NO_x$ , $N-O-C$
$292,0 \pm 0,4$	плазмон				

химической связи часто обуславливают сдвиги энергии связи на большие величины, то эти сдвиги можно детектировать в целях идентификации характера связи.

РФЭ спектроскопия и ранее была одним из методов исследования химического состава и состояния атомов на поверхности углеродных материалов [10, 11]. В [12] показано, что области РФЭ спектров  $C_{1s}$  и  $O_{1s}$  отвечают за карбонильные группы, появляющиеся на поверхности при низких потенциалах окисления, а концентрация эфирных и спиртовых групп увеличивается при более высоких потенциалах окисления. Однако, атомы кислорода в  $OH-$  и  $C=O$ -группах карбоксила не могут быть легко идентифицированы при проведении РФЭ спектроскопических измерений при комнатной температуре [13]. Кроме того, необходимо добавление пика дефекта к исходному профилю  $C_{1s}$ , если при обработке нарушается кристаллическая структура углеродного материала [14]. Следовательно, данный метод применим к углеродным наноматериалам и позволяет сравнивать состояние и химический состав атомов до и после функционализации.

В таблице 2.2 приведены значения энергий связи в разных функциональных группах для линий  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  и  $N_{1s}$  РФЭ спектров по данным [1].

К недостаткам данного метода следует отнести относительно большое количество материала, требующегося для проведения одного анализа (не менее 5 мг), поскольку линейный размер анализируемой поверхности должен быть не менее 10 мкм. На значения энергии связей, полученных по РФЭ-спектрам, могут влиять не только соседние присоединенные атомы, но и молекулярный состав внешней среды, что может вносить определенные искажения в конечный результат. Деконволюция пиков на РФЭ-спектрах также не всегда однозначна.

### **2.3. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) проявляется в резонансном поглощении электромагнитной энергии ядрами атомов, обладающих магнетизмом. Эта энергия тратится на переориентацию магнитных моментов ядер в магнитном поле. Ядра одних и тех же атомов в зависимости от соседних атомов и характера связей с ними вызывают различные сигналы ЯМР. Не все атомные ядра обладают магнитным моментом. Ядра с четным числом нейтронов и протонов ( $^{12}C$ ,  $^{16}O$ ,  $^{32}S$  и др.) не магнитны и не дают сигнала ЯМР. К ядрам с магнитным моментом, которые могут изучаться методом ЯМР, относятся ядра  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{14}N$ ,  $^{15}N$ ,  $^{17}O$ ,  $^{19}F$  и т.п.

В УНТ, как и в других углеродных структурах, естественное содержание магнитного изотопа  $^{13}C$  достаточно мало и составляет около 1,1%. Такое малое содержание магниточувствительного изотопа угле-

рода снижает чувствительность метода ЯМР [15]. В связи с этим были разработаны методы обогащения многослойных УНТ атомами изотопа  $^{13}\text{C}$  [16]. Существенной помехой при исследовании ЯМР спектров УНТ являются также примеси металлических катализаторов CVD-синтеза. Однако по интенсивности сигнала от таких примесей можно судить о содержании их в УНТ [17]. Установлено также [18] различие в величинах химических сдвигов, обусловленных атомами  $^{13}\text{C}$ , находящимися в стенках нанотрубок, на концах или в местах дефектов. Это дает возможность получать информацию о том, какие УНТ находятся в исследованном массиве – с закрытыми или открытыми концами и о степени их дефектности.

При идентификации функциональных групп на поверхности углеродных наноматериалов учитывают, что пики вблизи 30, 80 и 127 ppm обусловлены атомами углерода в состоянии  $\text{sp}^3$ - [19],  $\text{sp}$ - и  $\text{sp}^2$ -гибридизации [20 – 23] соответственно. Пики около 175 ppm объясняются алкокси- или гидроксил-замещением атома углерода, около 40 ppm – присутствием  $-\text{CH}$  и  $-\text{CH}_2$ -групп, а сигнал при 39 ppm – наличием присоединенных метиленовых групп [24]. Олефиновые атомы углерода дают широкий сигнал в области от 120 до 140 ppm [25].

#### 2.4. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Термические методы анализа включают термогравиметрический анализ (ТГА) и термопрограммируемую десорбцию (ТПД).

При выполнении термогравиметрического анализа получают кривые зависимости массы образца материала от температуры нагрева. Нагрев может осуществляться в окислительной (воздух или смесь инертного газа с кислородом) или инертной (аргон, гелий) среде.

Поскольку сами углеродные нанотрубки более термостабильны, чем адсорбированные на них молекулы, аморфный углерод или присоединенные функциональные группы, то по температурным интервалам и наблюдаемым в них потерям массы можно оценить степень чистоты и дефектности УНТ, наличие в них примесей аморфного углерода и металлоксидных катализаторов, а также природу и количество функциональных групп [26].

При термопрограммируемой десорбции образец нагревают под вакуумом. Летучие продукты распада отщепившихся функциональных групп анализируются масс-спектрометрически.

Таким образом, ТГА основан на анализе изменения массы, а ТПД – на анализе интенсивности выделения летучих продуктов разложения. Точность и воспроизводимость этих методов зависят от массы анализируемого образца. И она должна быть достаточно большой ( $> 10$  мг). Часто данные ТГА и ТПД бывает трудно интерпретировать из-за непосредственной близости пиков, ответственных за выделение тех или

иных продуктов термического разложения функционализированных или модифицированных УНТ. Поэтому наилучший результат термические методы дают в комбинации с другими методами анализа УНТ [27].

## 2.5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Метод кислотно-основного титрования для количественного определения кислородсодержащих функциональных групп был предложен Бозмом [28, 29]. Он основан на различной кислотности карбоксильных, лактонных и фенольных групп, в связи с чем они могут быть нейтрализованы основаниями разной силы. С помощью величин соответствующих констант равновесий показано, что количество карбоксильных, лактонных и фенольных групп можно определить адсорбционной нейтрализацией растворами  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  соответственно [30, 31]. Существуют варианты метода Бозма, различающиеся длительностью выдержки проб до титрования, способами исключения влияния  $\text{CO}_2$  и индикации точки эквивалентности [32, 33]. В [34] предложено применение вакуума в сочетании с ультразвуковой обработкой для удаления атмосферного углекислого газа и кондуктометрическая индикация точки эквивалентности для получения точных воспроизводимых результатов при кислотно-основном анализе углеродных нанотрубок.

В [35] для определения карбоксильных групп навеску функционализированных УНТ добавляли к 50 мл насыщенного раствора  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$  с 10% масс.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и обрабатывали ультразвуком, после чего смесь выдерживали в течение 72 ч. Отбирали 40 мл раствора, оттитровывали 0,01 Н раствором  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 10,0$  (по  $\text{pH}$ -метру).

Содержание функциональных групп основного характера определяют титрованием 0,05 М соляной кислотой [36].

Традиционный метод титрования не лишен недостатков, так как время установления кислотно-основного равновесия для углеродных наноматериалов может быть достаточно долгим. Могут быть проблемы с воспроизводимостью результатов из-за чувствительности  $\text{pH}$  к углекислому газу. Функциональные группы в объеме УНТ титриметрически не определяют.

## 2.6. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) или Рамановская спектроскопия основывается на исследовании эффекта Рамана, суть которого заключается в том, что при облучении объекта монохроматическим оптическим излучением происходит как упругое, так и неупругое рассеяние падающих лучей. Упругорассеянное излучение имеет ту же длину волны, что и падающее на объект излучение. Неупругорассеянное излучение имеет незначительные частотные (крас-

ный или голубой) сдвиги относительно частоты падающего излучения. Направление и величина этих сдвигов, которые записываются на спектре, характеризуют процессы, происходящие в облучаемом образце на атомном уровне. Рамановский спектр УНТ имеет ряд характерных областей. Положение полос на шкале частот рамановских сдвигов, их ширина и относительная интенсивность несут информацию как о чистоте, так и о различных свойствах исследуемых нанотрубок [15].

Как правило, для многослойных УНТ в спектрах КР наблюдается две характерные моды: G ( $1500 \dots 1600 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, и D ( $1250 \dots 1450 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленная наличием нарушения симметрии идеального графитового слоя [37]. Однако иногда на боковых поверхностях углеродных нанотрубок может содержаться слой аморфного углерода, который также вносит вклад в высоту D-пика на спектрах КР [26]. В отсутствие же аморфного углерода, однако, отношения D:G могут быть очень полезными для оценки степени дефектности поверхностных графеновых слоев многослойных УНТ и для определения изменений в структуре, которые происходят в результате функционализации. В случае однослойных УНТ на рамановских спектрах присутствует еще радиальная мода (RBM), по положению пика которой можно определять диаметр таких нанотрубок [38].

По спектрам КР возможно определение чистоты углеродных нанотрубок, количества слоев (один или много), диаметра, хиральности, типа проводимости, дефектности стенок, наличия чужеродных атомов в стенках, заполнения внутренних полостей и т.д. [39, 40].

## **2.7. ТРАНСМИССИОННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**

Трансмиссионная электронная микроскопия осуществляется в микроскопах, в которых тонкопленочный объект исследования просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией до 300 кЭв. При малом разрешении посредством ТЕМ оценивается длина, диаметр, дисперсное состояние УНТ. ТЕМ высокого разрешения позволяет определять количество слоев углеродной нанотрубки, внутренний и внешний диаметр, структурные изменения и дефекты, вызванные в том числе и функционализацией.

Хотя трансмиссионная электронная микроскопия используется для визуализации структуры углеродных нанотрубок, в том числе идентификации дефектов боковых поверхностей, в ходе исследования данным методом, электроны просвечивающего пучка сами могут вызывать повреждение и структурные изменения УНТ. Чтобы избежать этой проблемы, можно подвергать исследуемый материал только краткосрочному (до 15 с) действию электронного луча, а энергия пучков должна быть не более 100 кЭв [41].

Существенный недостаток данного метода состоит в том, исследованию подвергается очень малое количество вещества, массой  $\sim 10^{-12}$  г [42]. Поэтому корректные выводы о свойствах всего образца массой несколько граммов сделать нельзя. С целью получения точных характеристик УНТ ТЭМ должна применяться в комплексе с другими методами исследования.

## Список литературы к главе 2

1. Shen W., Li Z., Liu Y. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon // *Recent Patents on Chemical Engineering*. 2008. V. 1. P. 27 – 40.
2. Mattson J. S., Mark H. B., Weber W. J. Identification of Surface Functional Groups on Active Carbon by Infrared Internal Reflection Spectrophotometric // *Analytical Chemistry*. 1969. V. 41. P. 355 – 358.
3. Blanco Lopez M. C., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. Microporous Texture of Activated Carbon Fibres Prepared from Nomex Aramid Fibres // *Micropor Mesopor Mater*. 2000. V. 34. P. 171 – 179.
4. Regeneration of Acid Orange 7-exhausted Granular Activated Carbons with Microwave Irradiation / X. Quan, X. T. Liu, L. L. Bo et al. // *Water Res*. 2004. V. 38. P. 4484 – 4490.
5. Fanning P. E., Vannice M. A. A DRIFTS Study of the Formation of Surface Groups on Carbon by Oxidation // *Carbon*. 1993. V. 31. P. 721 – 730.
6. Structural Characteristics of Modified Activated Carbons and Adsorption of Explosives / W. Tomaszewski, V. M. Gunko, J. Skubiszewska-Zieba, R. Lebeda // *J. Colloid. Interf. Sci*. 2003. V. 266. P. 388 – 402.
7. El-Hendawy A. N. A. Influence of  $\text{HNO}_3$  Oxidation on the Structure and Adsorptive Properties of Corncob-based Activated Carbon // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 713 – 722.
8. Przepiorski J., Skrodzewicz M., Morawski A. W. High Temperature Ammonia Treatment of Activated Carbon for Enhancement of  $\text{CO}_2$  Adsorption // *Appl. Surf. Sci*. 2004. V. 225. P. 235 – 242.
9. Bascom W. D. NASA Contractor Report 178306, Contract NAS1-17918, August 1987.
10. Qu D. Y., Shi H. Studies of Activated Carbons Used in Double-layer Capacitors // *J. Power Sources*. 1998. V. 74. P. 99 – 107.
11. Andrew P., Sherwood M. A. P. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fibre Surfaces-II: The Effect of Electrochemical Treatment // *Carbon*. 1983. V. 21. P. 53 – 59.
12. The Surface Chemistry and Acid-base Properties of a Pan-based Carbon Fiber / P. E. Vickers, J. F. Watts, P. Christian, M. C. Mohamed // *Carbon*. 2000. V. 38. P. 675 – 689.
13. Zielke U., Hutterling K. J., Hoffman W. P. Surface-oxidized Carbon Fibers: Surface Structure and Chemistry // *Carbon*. 1996. V. 34. P. 983 – 998.

14. Estrade-Szwarczopf H. XPS Photoemission in Carbonaceous Materials: A «Defect» Peak Beside the Graphitic Asymmetric Peak // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 1713 – 1721.
15. Удовицкий В. Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // *Физическая инженерия поверхности*. 2009. Т. 3, № 1. С. 351 – 373.
16. Isotope Engineering of Carbon Nanotube Systems / F. Simon, Ch. Kramberger, R. Pfeiffer et al. // *Physical Review Letters*. 2005. V. 95, N 1. P. 017401 – 017404.
17. Физико-химические основы методов очистки углеродных нанотрубок (обзор) / Е. А. Ковальская, Н. Т. Каргель, Г. П. Приходько, Ю. И. Семенцов // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2012. Т. 3, № 1. С. 20 – 44.
18.  $^{13}\text{C}$  NMR Study of  $^{13}\text{C}$ -enriched Single-wall Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Decomposition of Methane / S. Hayashi, F. Hoshi, T. Ishikura et al. // *Carbon*. 2001. V. 41, N 15. P. 3047 – 3056.
19. Templated Synthesis of Carbon Materials from Zeolites ( $\gamma$ , beta, and ZSM-5) and a Montmorillonite Clay (K10): Physical and Electrochemical Characterization / C. J. Meyers, S. D. Shah, S. C. Patel et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. P. 2143 – 2152.
20.  $^{13}\text{C}$  NMR Investigation of Carbon Nanotubes and Derivatives / C. G. Vac, P. Bernier, S. Latil et al. // *Curr. Appl. Phys*. 2001. V. 1. P. 149 – 155.
21. Very High Surface Area Microporous Carbon with a Three-dimensional Nano-array Structure: Synthesis and its Molecular Structure / Ma Z., Kyotani T., Liu Z. // *Chem. Mater*. 2001. V. 13. P. 4413 – 4415.
22. Solid state  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy and XRD Studies of Commercial and Pyrolytic Carbon Blacks / H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaquine et al. // *Carbon*. 2000. V. 38. P. 1279 – 1287.
23. NMR Evidence for Strained Carbon Bonding in Tetrahedral Amorphous Carbon / M. M. Golzan, P. B. Lukins, D. R. Mackenzie et al. // *Chem. Phys*. 1995. V. 193. P. 167 – 172.
24. Zarbin A. J. G., Bertholdo R., Oliveira M. A. F. C. Preparation, Characterization and Pyrolysis of Poly (Furfuryl Alcohol) / Porous Silica Glass Nanocomposites: Novel Route to Carbon Template // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 2413 – 2422.
25. A Concept for the Fabrication of Penetrating Carbon/silica Hybrid Materials / H. Muller, P. Rehak, C. Jager et al. // *Adv. Mater*. 2000. V. 12. P. 1671 – 1675.
26. Chemical and Structural Characterization of Carbon Nanotube Surfaces / K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter, D. H. Fairbrother // *Anal. Bioanal. Chem*. 2010. V. 396. P. 1003 – 1014.

27. Combined XPS and TPD Study of Oxygen-functionalized Carbon Nanofibers Grown on Sintered Metal Fibers / D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlo, L. Kiwi-Minsker // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 1835 – 1843.
28. Boehm H. P. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: a Critical Assessment // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 145 – 149.
29. Boehm H. P. Chemical Identification of Surface Groups // *Advances in Catalysis and Related Subjects*. 1996. N 16. P. 179 – 274.
30. Boehm H. P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons // *Carbon*. 1994. V. 32. P. 759 – 769.
31. Tamon H., Okazaki M. Influence of Acidic Surface Oxides of Activated Carbon on Gas Adsorption Characteristics // *Carbon*. 1996. V. 34. P. 741 – 746.
32. Standartization of the Boehm Titration. Part I. CO<sub>2</sub> Expulsion and Endpoint Determination / S. L. Goertzen, K. D. Theriault, A. M. Oickle et al. // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 1252 – 1261.
33. Oickle A. M., Goertzen S. L., Hopper K. R. Standartization of the Boehm Titration. Part II. Method of Agitation, Effect of Filtering and Dilute Titrant // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 3313 – 3322.
34. Петренко Д. Б. Модифицированный метод Бозма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках // *Эл. журн. Вестник Московского государственного областного университета*. 2012. № 1. С. 157 – 160.
35. Кирикова М. Н. Физико-химические свойства функционализированных многостенных углеродных нанотрубок: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2009. 24 с.
36. Papier E., Li S., Donnet J. Contribution to the Study of Basic Surface Groups on Carbons // *Carbon*. 1987. V. 25. P. 243 – 247.
37. Characterisation of Carbon Nanotube Materials by Raman Spectroscopy and Microscopy – A Case Study of Multiwalled and Singlewalled Samples / A. M. Keszler, L. Nemes, S. R. Ahmad, X. Fang // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2004. V. 6, N 4. P. 1269 – 1274.
38. Effect of Van der Waals Interactions on the Raman Modes in Single Walled Carbon Nanotubes / A. M. Rao, J. Chen, E. Richter et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. P. 3895 – 3898.
39. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito et al. // *Physics Reports*. 2005. V. 409, N 2. P. 47 – 99.
40. Raman Scattering Studies of the Influence of Thermal Treatment of Multi-walled Carbon Nanotubes on their Structural Characteristics / I. B. Yanchuk, E. O. Koval'ska, A. V. Brichka, S. Ya. Brichka // *Ukrainian J. Phys.* 2009. V. 54, N 4. P. 407 – 412.
41. Smith B. W., Luzzi D. E. Electron Irradiation Effects in Single Wall Carbon Nanotubes // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 3509 – 3515.
42. Itkis M. E., Perea D. E., Jung R. Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-walled Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127, N 10. P. 3439 – 3448.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### 3.1. ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ СЕРИИ «ТАУНИТ» КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Исследовались закономерности жидкофазного окисления концентрированной азотной кислотой углеродных нанотрубок (производства – ООО «Нанотехцентр», Тамбов), характеризующихся различными геометрическими параметрами и формой графеновых слоев [1].

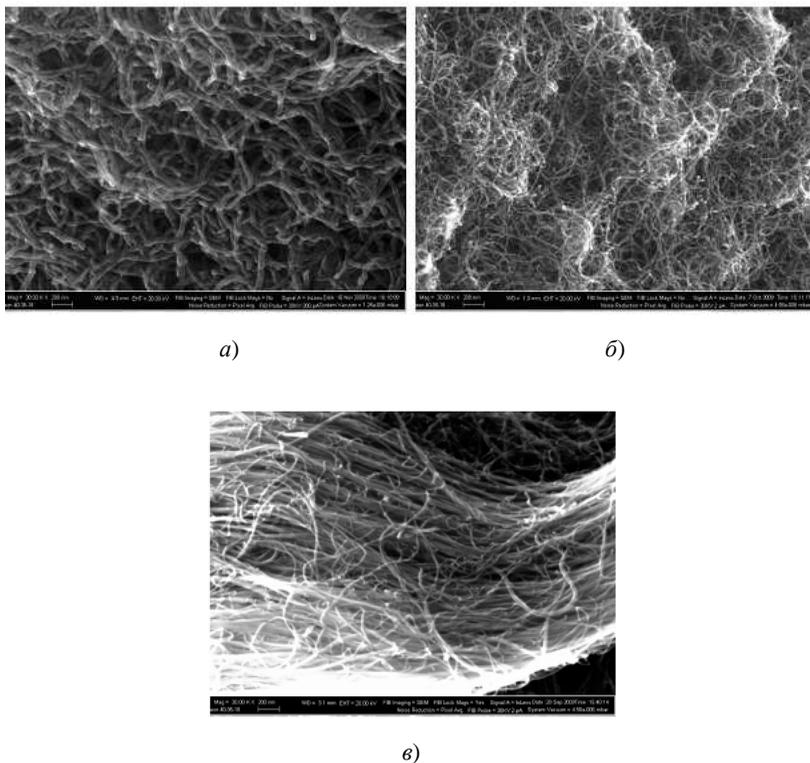


Рис. 3.1. SEM-изображения углеродных нанотрубок «Таунит» (а), «Таунит-М» (б) и «Таунит-МД» (в)

«Таунит» – углеродные нанотрубки диаметром 20...70 нм с преимущественно конической формой графеновых слоев, переплетенные между собой и образующие клубки, в которых длина нанотрубок может достигать нескольких микрон (рис. 3.1, *а*). «Таунит-М» (рис. 3.1, *б*) состоит преимущественно из цилиндрических нанотрубок средним диаметром 8...15 нм длиной около 2 мкм, состоящих из 6 – 10 слоев углеродных атомов. «Таунит-МД» (рис. 3.1, *в*) характеризуется тем, что 40...60% от общего объема материала занимают прямые или волнистые цилиндрические нанотрубки диаметром 30...80 нм, расположенные параллельно друг другу и образующие пучки.

Основные физические свойства этих материалов приведены в табл. 3.1.

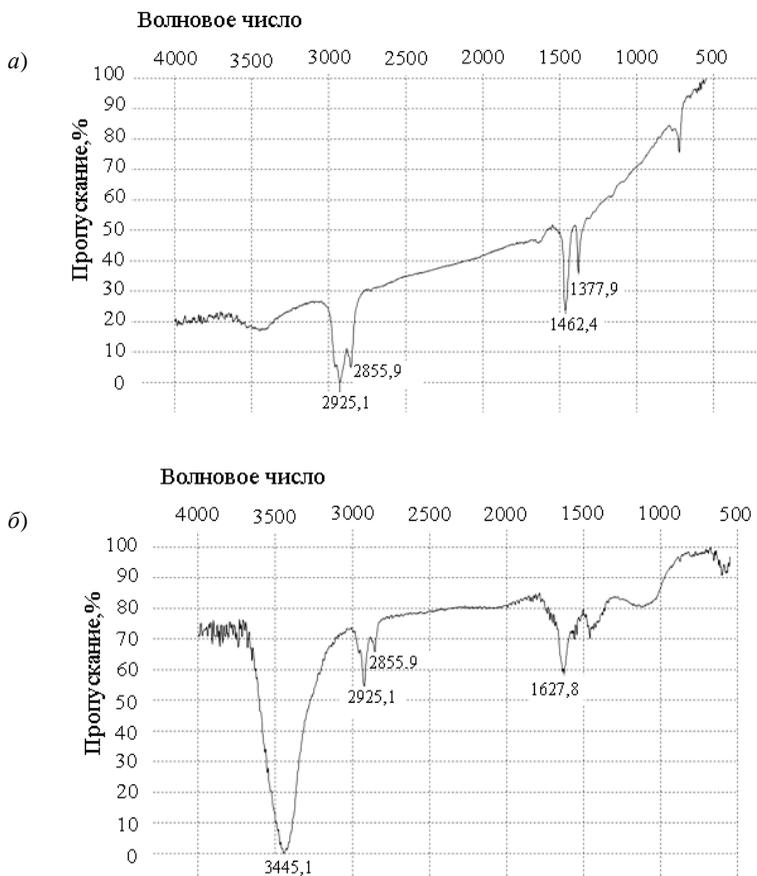
Для окисления использована азотная кислота квалификации «хч». Температура процесса составляла 120 °С.

Для качественной идентификации поверхностных функциональных групп исследовали ИК-спектры исходных и окисленных УНТ. Для этого образцы перетерли со спектрально чистым КВг в массовом соотношении 1:1000 и спрессовывали в таблетку. Фиксировали фоновый спектр атмосферы и таблетки чистого КВг, а затем спектр вещества в интервале 400...4000 см<sup>-1</sup>.

Для образцов неокисленного материала «Таунит-М» (рис. 3.2, *а*) наблюдались полосы поглощения, соответствующие асимметричным (2925 см<sup>-1</sup>) и симметричным (2856 см<sup>-1</sup>) валентным и деформационным (1462 и 1378 см<sup>-1</sup>) колебаниям связей С–Н в алкильных группах [2], являющихся остатками молекул углеводородов, из которых получают углеродные нанотрубки при CVD-процессе [3 – 6].

### 3.1. Общая характеристика УНТ серии «Таунит»

Параметры	«Таунит»	«Таунит-МД»	«Таунит-М»
Наружный диаметр, нм	20...70	30...80	8...15
Внутренний диаметр, нм	5...10	10...20	4...8
Длина, μм	2 и более	20 и более	2 и более
Общий объем примесей, % (после очистки)	до 5 (до 1)	до 5 (до 1)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,4...0,6	0,03...0,05	0,03...0,05
Удельная геометрическая поверхность, м <sup>2</sup> /г	120...130 и более	180...200	300...320 и более



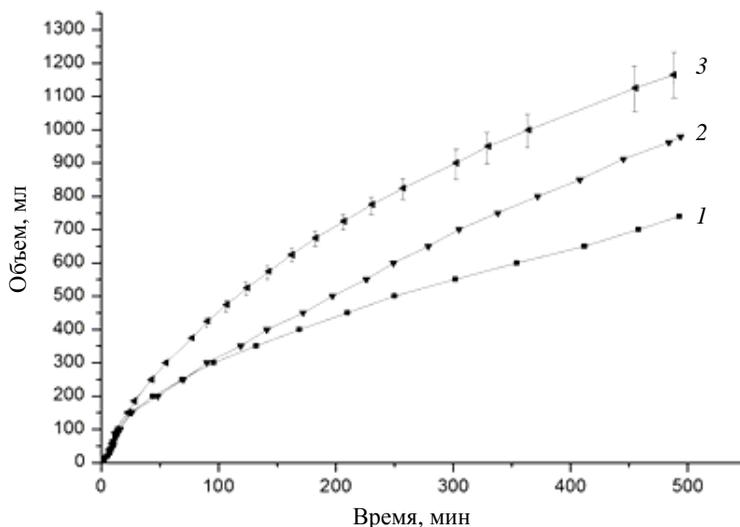
**Рис. 3.2.** ИК-спектры исходных (а) и окисленных концентрированной азотной кислотой (120 °С, 10 ч) УНТ «Таунит-М»

Также присутствовала малоинтенсивная полоса поглощения, характерная для адсорбированной воды ( $3400\text{ см}^{-1}$ ), но при этом нельзя исключить наличия гидроксильных групп.

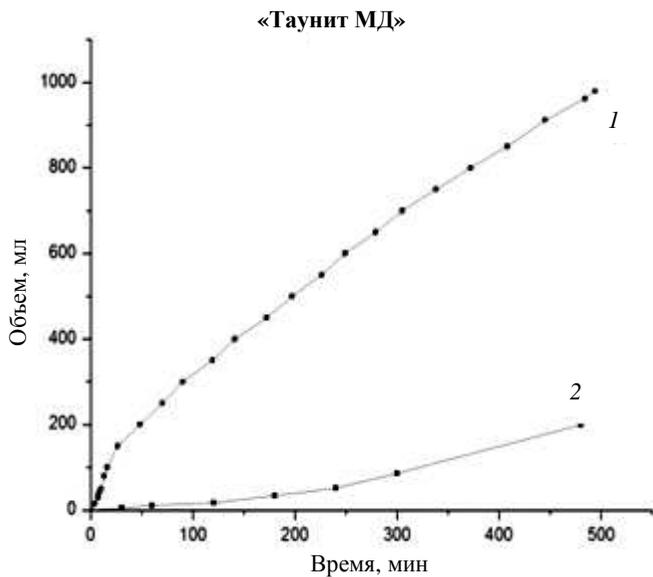
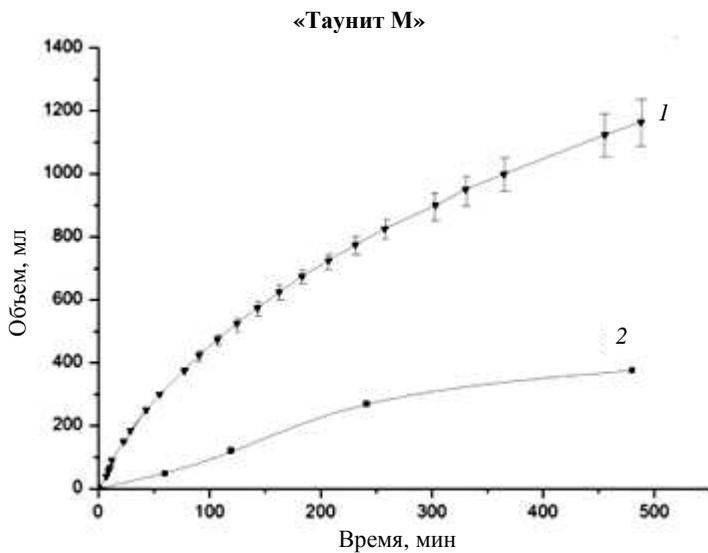
В результате окисления интенсивность полос, характерных для С–Н-связей, существенно снижается, при этом значительно увеличивается площадь пика при  $3445\text{ см}^{-1}$ , соответствующего колебаниям связи О–Н в гидроксиде (или адсорбированной воде), и появляется максимум поглощения при  $1628\text{ см}^{-1}$ , присутствие которого обычно связывают с наличием связи углерода с кислородом в группе  $>\text{C}=\text{O}$  [7, 8].

ИК-спектры материалов «Таунит-МД» и «Таунит» в результате кипячения в азотной кислоте практически не изменились, так как при извлечении их реактора CVD-процесса был возможен контакт горячего материала с кислородом воздуха. Кроме того, стандартная обработка «Таунита» включала промывку разбавленной азотной кислотой для удаления примесей металлоксидных катализаторов. В результате этого на поверхности этих материалов изначально имеется минимальное количество кислородсодержащих групп, идентифицируемых на ИК-спектрах. Концентрация их после окисления азотной кислотой, безусловно, изменяется, на что указывает изменение свойств материала. Но ИК-спектры в данном случае могут послужить лишь для качественной, но не для количественной оценки поверхностных функциональных групп, как было показано в разделе 2.1.

Окисление углеродных нанотрубок азотной кислотой сопровождается выделением газообразных продуктов реакции, объем которых во времени растет неравномерно (рис. 3.3). Снижение скорости газовой выделению в ходе процесса связано с постепенным снижением концентрации азотной кислоты. Необходимо отметить также взаимосвязь между объемом выделяющихся при реакции газов с величиной удельной поверхности реагирующих углеродных нанотрубок.



**Рис. 3.3. Изменение объема выделившихся газов (в пересчете на 1 г УНТ) во время реакции окисления концентрированной азотной кислотой углеродных нанотрубок: 1 – «Таунит»; 2 – «Таунит-МД»; 3 – «Таунит-М»**



**Рис. 3.4. Изменение общего объема выделившихся газов (1) и диоксида азота (2) в ходе окисления УНТ концентрированной азотной кислотой (120 °С)**

### «Таунит»

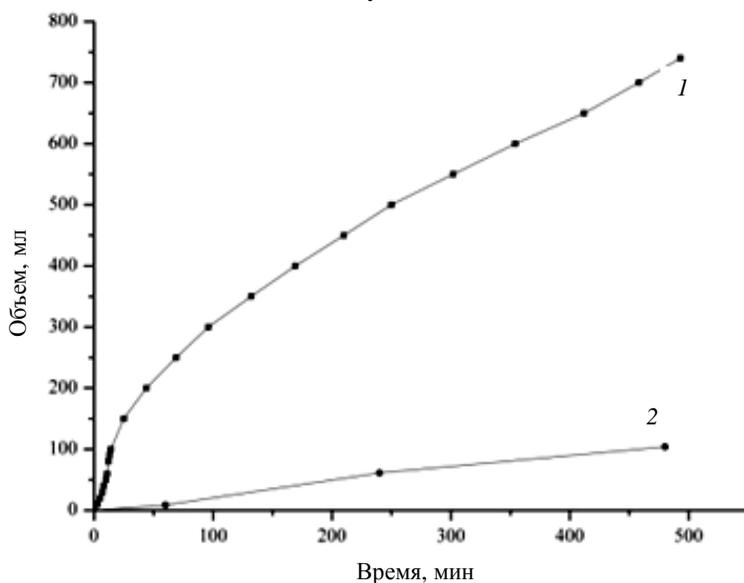


Рис. 3.4. Окончание

В состав газообразных продуктов окисления углеродных нанотрубок азотной кислотой могут входить оксиды азота переменной валентности, диоксид углерода, азот, пары воды [9]. Наиболее токсичным компонентом данной смеси является диоксид азота ( $\text{NO}_2$ ). Его доля в выделяющихся газах, однако, невысока (рис. 3.4). Полученные сведения позволят провести необходимые расчеты при проектировании оборудования для утилизации  $\text{NO}_2$  [10].

По данным энергодисперсионного химического анализа (табл. 3.2) массовое содержание кислорода в образцах УНТ увеличивается во время окисления. Исходные УНТ «Таунит-М» изначально содержат около 5 масс. % кислорода вследствие особенностей технологии получения. При обработке азотной кислотой содержание кислорода увеличивается незначительно и в интервале продолжительности процесса 2...8 ч практически не растет. Для «Таунита-М» происходит плавное увеличение содержания кислорода в образце на протяжении всего исследованного промежутка времени. Для «Таунита-МД» содержание O возрастает в первые 2 ч обработки, а затем его можно считать неизменным с учетом погрешности измерений.

### 3.2. Массовое содержание кислорода (%) в исходных и окисленных азотной кислотой УНТ

Вид УНТ	Массовая доля кислорода (%) при времени окисления в $\text{HNO}_3$			
	0	2 ч	8 ч	10 ч
«Таунит»	5,34	8,17	8,54	–
«Таунит-М»	0	4,20	11,84	14,36
«Таунит-МД»	0	6,58	6,10	–

Данные этой таблицы коррелируют с представленными на рис. 3.5 зависимостями степени функционализации  $\text{COOH}$ -группами УНТ разных типов от времени окисления концентрированной азотной кислотой. Для имеющих больший диаметр УНТ – «Таунит» и «Таунит-МД» степень функционализации карбоксильными группами при кипячении в азотной кислоте во времени стремится к некоторому предельному значению.

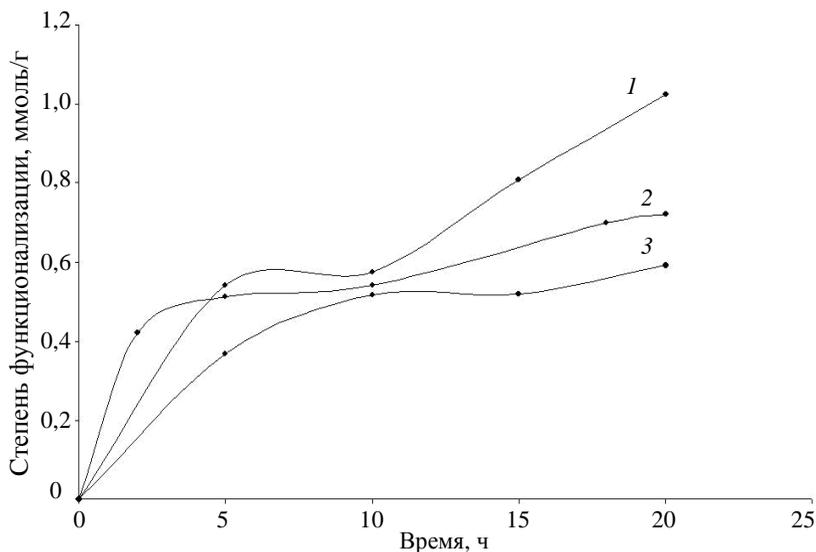


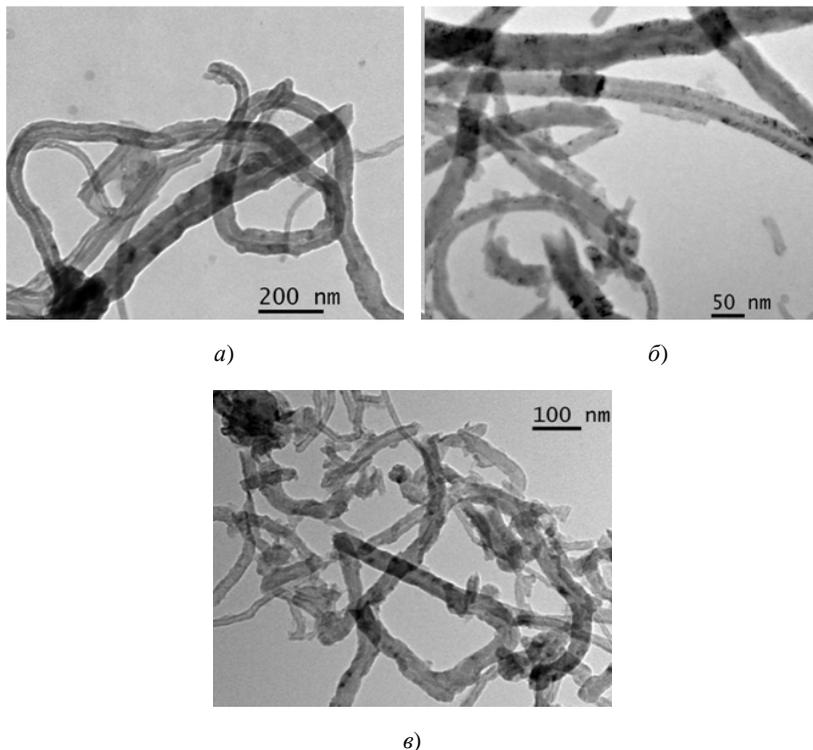
Рис. 3.5. Зависимость степени карбоксилирования углеродных нанотрубок «Таунит-М» (1), «Таунит» (2) и «Таунит-МД» (3) от продолжительности обработки в концентрированной азотной кислоте при  $t = 120^\circ\text{C}$

Средний диаметр УНТ «Таунит-МД» и «Таунит» примерно одинаков, но у этих наноматериалов различная форма графеновых слоев. «Таунит-МД» состоит из цилиндрических углеродных нанотрубок, поверхность которых малодефектна. А именно дефекты поверхности, состоящие из выступающих атомов углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, являются наиболее реакционно способными центрами при функционализации. Поэтому из рассматриваемых материалов «Таунит-МД» имеет наименьшие значения степеней карбоксилирования. Концентрация  $COOH$ -групп на поверхности «Таунита» несколько выше, так как его графеновые слои имеют коническую форму. Находящиеся на выступающих концах графитовых слоев конических нанотрубок множественные  $sp^3$ -гибридизованные атомы углерода, а также атомы углерода с нескомпенсированными валентностями, более подвержены окислению  $HNO_3$ , чем  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода, составляющие графеновую поверхность цилиндрических нанотрубок.

Это подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) (рис. 3.6). У исходных нанотрубок (рис. 3.6, а) форма графеновых слоев на ТЕМ-изображении видна нечетко. Однако уже после 2-часового окисления в  $HNO_3$  (рис. 3.6, б) начинается деструкция боковых стенок нанотрубок, причем дефекты, очевидно, распространяются вдоль конических графеновых слоев, вследствие чего их форма начинает четко просматриваться. После 8-часовой обработки (рис. 3.6, в) очевидны изменения морфологии материала: отдельные нанотрубки становятся тоньше, распадаются на более короткие фрагменты, увеличивается содержание аморфной фазы.

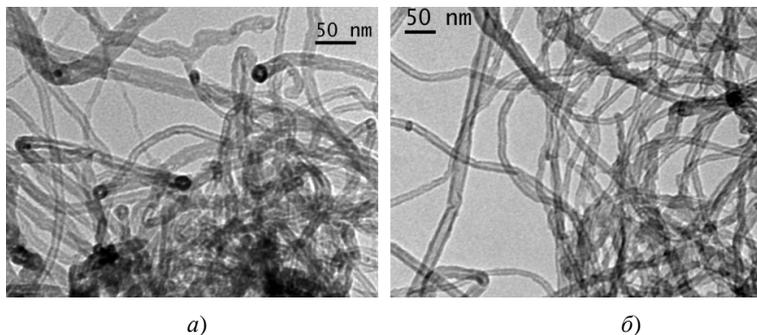
Степень функционализации «Таунита-М» при одинаковой продолжительности обработки несколько выше, чем «Таунита» и «Таунита-МД». «Таунит-М» – цилиндрические трубки, но их диаметр в несколько раз меньше, чем у отдельных УНТ «Таунит-МД», а удельная поверхность – выше. При одинаковом соотношении числа карбоксильных групп к общему числу атомов углерода наружного слоя нанотрубки, степень функционализации «Таунита-М», выраженная в моль на 1 г материала, окажется выше, чем у «Таунита-МД», потому что у последнего большее число слоев углеродных атомов. При этом окислению подвергается преимущественно поверхностный слой, а остальные остаются нетронутыми. Более высокая степень карбоксилирования «Таунита-М» по сравнению с «Таунитом» объясняется как меньшим числом слоев углеродных атомов, так и более высокой удельной поверхностью.

Для «Таунита-М» свойственен и иной характер изменения степени функционализации с увеличением времени кипячения в азотной кислоте. В течение первых 5 ч происходит резкий рост концентрации

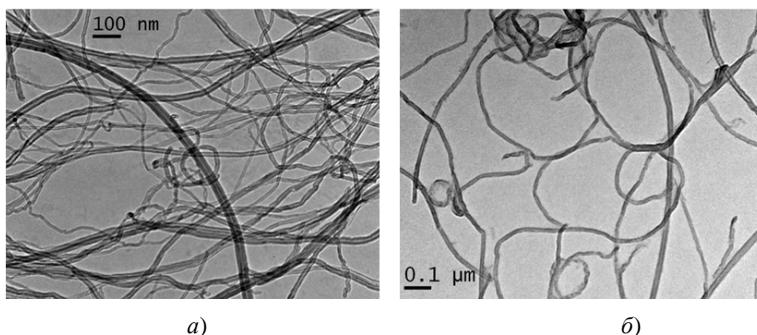


**Рис. 3.6.** ТЕМ-изображения исходных (а) и окисленных концентрированной азотной кислотой в течение 2 (б) и 8 (в) часов УНТ «Таунит»

карбоксильных групп. В следующие 5 ч степень карбоксилирования увеличивается весьма незначительно, но, достигнув некоторого значения, начинает резко возрастать в последующие 10 ч, не проявляя тенденции к выходу на предельный показатель. Изначально предполагалось, что после насыщения карбоксильными группами наружного слоя нанотрубки начинается его разрушение, после чего происходит окисление и деструкция следующих – подповерхностных слоев. По данным ТЕМ (рис. 3.7), действительно, изломов и дефектов на отдельных нанотрубках становится больше, при этом их диаметр и длина практически не изменяются. Следовательно, нельзя утверждать, что окисление каждого последующего графенового слоя начинается после полного окисления предыдущего. Скорее всего, происходит увеличение числа активных центров окисления вблизи первоначальных дефектов поверхности.



**Рис. 3.7.** ТЕМ-изображения исходных (а) и окисленных азотной кислотой в течение 8 часов (б) УНТ «Таунит-М»



**Рис. 3.8.** ТЕМ-изображения исходных (а) и окисленных азотной кислотой в течение 8 часов (б) УНТ «Таунит-МД»

При длительном окислении УНТ «Таунит-МД» наблюдается дезагломерация, очевидно, сопровождающаяся разупорядочиванием отдельных пучков, и появление укороченных фрагментов нанотрубок (рис. 3.8).

С целью сохранения механических и электропроводящих свойств углеродных нанотрубок необходимо подбирать условия функционализации таким образом, чтобы структура поверхностных слоев не нарушалась или нарушалась весьма незначительно. Оценить степень дефектности поверхностных слоев углеродных нанотрубок позволяют спектры комбинационного рассеяния (КР). Как правило, в спектрах КР для углеродных наноматериалов наблюдается две основные полосы:  $G$  ( $1300\text{ см}^{-1}$ ), которая характеризует упорядоченную составляющую углеродной фазы, и  $D$  ( $1600\text{ см}^{-1}$ ), обусловленную двойным резонансным рамановским эффектом, характеризующую дефекты в графеновых слоях (рис. 3.9).

Соотношения интенсивностей линий  $D/G$ , позволяющее оценить количество дефектов для неокисленных образцов «Таунита», «Таунита-М» и «Таунита-МД» составляют 0,93; 0,85 и 0,53 соответственно. После 10-часового окисления в азотной кислоте эти показатели становятся равны 0,84; 0,76 и 0,69.

Следовательно, при 10-часовом окислении в  $\text{HNO}_3$  дефектность поверхности углеродных нанотрубок увеличивается незначительно, а в ряде случаев их структура становится даже более упорядоченной, что может быть связано с тем, что помимо функционализации поверхности на первом этапе взаимодействия, идут процессы удаления остаточных примесей аморфного углерода.

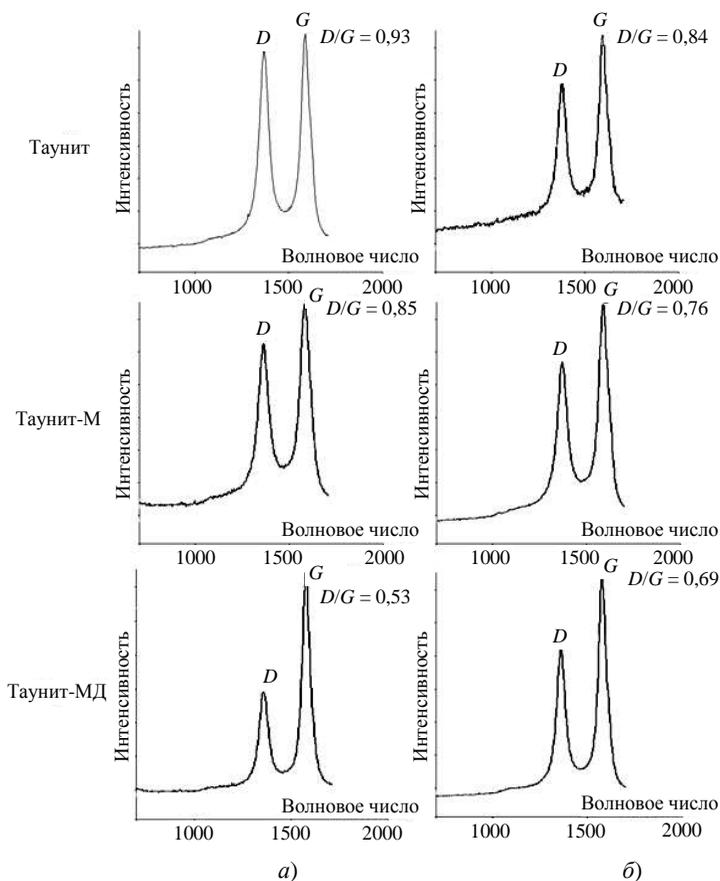


Рис. 3.9. Спектры КР исходных (а) и функционализированных (б) УНТ

Таким образом, применение в качестве окислителя концентрированной азотной кислоты позволяет достичь ряда эффектов: 1) очистить полученные посредством CVD-синтеза МУНТ от примесей металлоксидных катализаторов; 2) удалить из материала остаточную аморфную фазу; 3) укоротить длинные нанотрубки; 4) получить на поверхности достаточное количество полярных функциональных групп.

Однако оптимальное время обработки зависит от морфологии УНТ. При длительном окислении коаксиальных УНТ «Таунит» в данной системе происходит выраженная деструкция и образование неструктурированной фазы. Пучки «Таунита-МД» при кипячении в азотной кислоте разупорядочиваются, следовательно, если необходимо сохранить первоначальную морфологию материала, то данный метод окисления неприемлем.

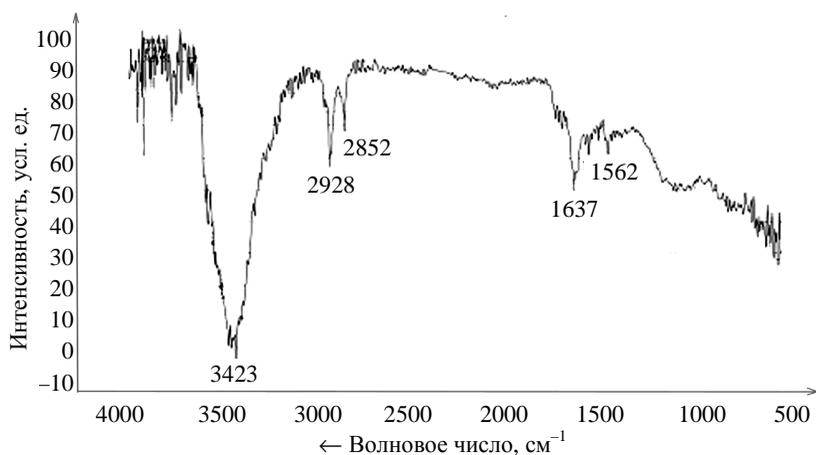
### **3.2. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Обработка углеродных нанотрубок перманганатом калия, согласно литературным данным, приводит к появлению кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных) на поверхности [11 – 13]. Преимуществом данного процесса перед рассмотренным ранее окислением в концентрированной азотной кислоте является его быстрота.

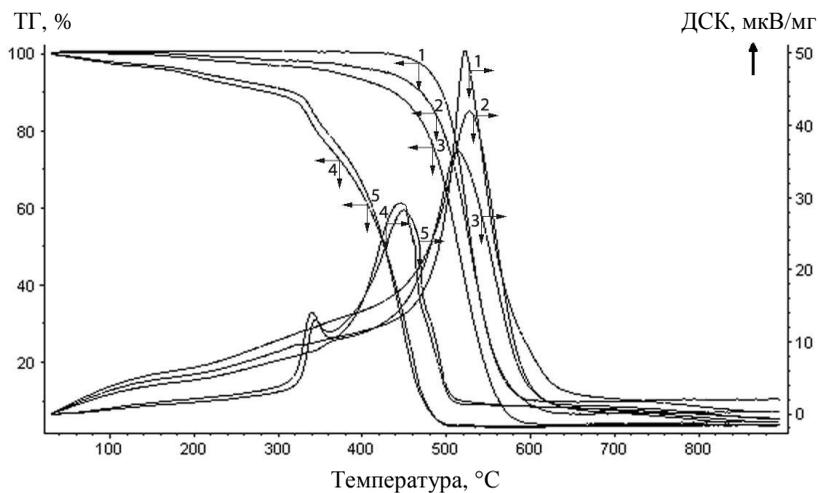
Типичный ИК-спектр окисленных перманганатом калия УНТ «Таунит-М» представлен на рис. 3.10. Он характеризуется присутствием ряда полос поглощения. Пики при 2928 и 2852 см<sup>-1</sup> обусловлены асимметрическими и симметрическими колебаниями С–Н (2928 и 2852 см<sup>-1</sup>) в алкильных группах [2]. Наличие полосы при 3423 см<sup>-1</sup> может быть отнесено к колебаниям О–Н связей в гидроксильных и карбоксильных группах, образующихся при окислении нанотрубок. Пики поглощения при 1562 и 1637 см<sup>-1</sup> обусловлены наличием связи >C=O [3]. Таким образом, ИК-спектры доказывают присутствие на поверхности обработанных перманганатом калия в кислой среде углеродных нанотрубок «Таунит-М» кислородсодержащих функциональных групп.

Для оценки термической стабильности и степени функционализации был осуществлен термогравиметрический анализ исходных и окисленных УНТ. Использован прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch. Во время измерения камера образца продувалась воздухом с расходом 30 мл/мин, камера термовесов – инертным газом (аргон) с расходом 10 мл/мин. Температурная

программа включала в себя выдержку при температуре 30 °С в течение 10 мин, нагрев от 30 до 900 °С со скоростью 10 °С/мин и охлаждение образцов до комнатной температуры со скоростью 15 °С/мин.



**Рис. 3.10.** ИК-спектр УНТ «Таунит-М», окисленных перманганатом калия в кислой среде.  $m(\text{KMnO}_4) : m(\text{УНТ}) = 1:1$

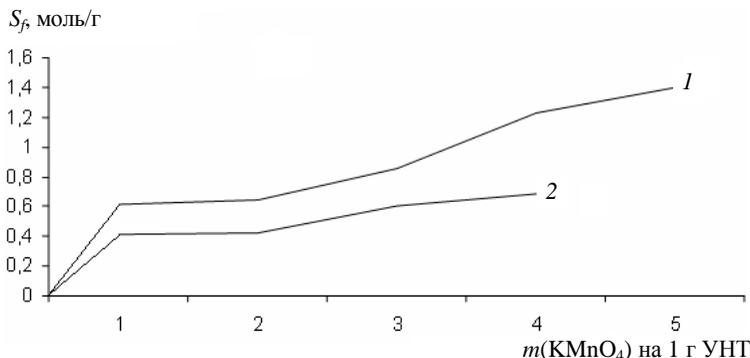


**Рис. 3.11.** ТГ- и ДСК-кривые (атмосфера–воздух) исходных (1) и окисленных перманганатом калия УНТ «Таунит-М» при соотношениях  $m(\text{KMnO}_4) : m(\text{УНТ})$ , равных 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4) и 4,0 (5)

По данным термогравиметрии исходный «Таунит-М» устойчив к термическому разложению на воздухе до температуры порядка 440 °С. При 495 °С наблюдается 10%-ные потери массы образца, а наиболее интенсивная термоокислительная деструкция материала происходит при температуре выше 515 °С (кривые 1 рис. 3.11). Характер ТГ- и ДСК-кривых для образцов, окисленных перманганатом калия при расходе  $\text{KMnO}_4$  0,2 и 1,0 г на 1 г УНТ, не отличается от аналогичных зависимостей для нефункционализированного материала. Однако по мере увеличения значения соотношения  $m(\text{KMnO}_4) : m(\text{УНТ})$  наблюдается снижение термостабильности материалов и теплового эффекта окисления с ростом степени функционализации (кривые 2 и 3 рис. 3.11). Снижение массы образцов начинается при температуре 150 °С. Согласно [14], при аналогичном режиме термогравиметрии при температурах до 400 °С происходит дефункционализация поверхности, а при более высоких температурах – окисление непосредственно самих УНТ. Таким образом, температуры начала потери масс образцов углеродных нанотрубок, обработанных перманганатом калия, свидетельствуют о наличии на их поверхности функциональных групп и об увеличении степени функционализации по мере изменения соотношения  $m(\text{KMnO}_4) : m(\text{УНТ})$ .

ТГ- и ДСК-кривые материалов, полученных при расходе  $\text{KMnO}_4$ , равном 3 и 4 г на 1 г УНТ, имеют иной характер (кривые 4 и 5 рис. 3.11). На ТГ-кривой наблюдается по меньшей мере 3 участка выраженного снижения массы образцов. Первый – в интервале температур 150 °С – связан с удалением адсорбированной воды. Очевидно, эти материалы обладают повышенной гидрофильностью, и требуется их более длительное высушивание. Второй участок – со 150 до 320° – согласно литературным данным [15], соответствует декарбоксилированию функционализированных УНТ. Потери массы материалов в интервале температур от 320 до 400 °С могут быть объяснены отщеплением гидроксильных групп [16]. На ДСК-кривых этих материалов имеется два четких максимума, соответствующих отщеплению карбоксильных функциональных групп и термоокислительной деструкции углерода.

По данным титриметрии (рис. 3.12), с увеличением количества окислителя, взятого на единицу массы УНТ, происходит плавный рост степени функционализации карбоксильными группами ( $S_f$ ) «Таунита-М» до 1,4 ммоль/г, «Таунита-МД» – до 0,7 ммоль/г. Характер полученных кривых показывает, что существует некоторое предельное значение степени функционализации, определяемое величиной удельной поверхности углеродного наноматериала. При равных условиях проведения процессов окисления количество карбоксильных групп, входя-

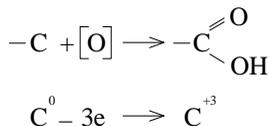


**Рис. 3.12.** Влияние расхода окислителя (на единицу массы УНТ) на степень функционализации карбоксильными группами «Таунита-М» (1) и «Таунита-МД» (2)

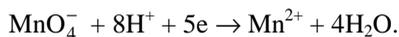
щихся на единицу массы «Таунита-МД», ниже, чем для «Таунита-М», поскольку удельная поверхность первого составляет 180...200, а второго – более 300 м<sup>2</sup>/г. При некоторой концентрации окислителя происходит насыщение боковых поверхностей углеродных нанотрубок карбоксильными группами. Дальнейшее увеличение расхода окисляющего реагента на единицу массы УНТ не приводит к росту степени функционализации, а, по-видимому, способствует протеканию побочных процессов окисления.

В связи с этим была также произведена оценка эффективности окисления перманганатом калия, представленной как доля (в мольных %) перманганата калия, полезно израсходованного на функционализацию УНТ.

Процесс окисления атомов углерода, находящихся на поверхности УНТ, можно отразить следующей схемой:



При этом перманганат-ионы в кислой среде восстанавливаются по схеме



Согласно стехиометрии приведенных реакций, при восстановлении трех  $\text{MnO}_4^-$ -ионов образуется 5 карбоксильных групп на поверх-

ности УНТ. Исходя из этого, можно определить теоретическую степень функционализации УНТ при окислении перманганатом калия в кислой среде:

$$n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{KMnO}_4) = m(\text{KMnO}_4) / M(\text{KMnO}_4);$$

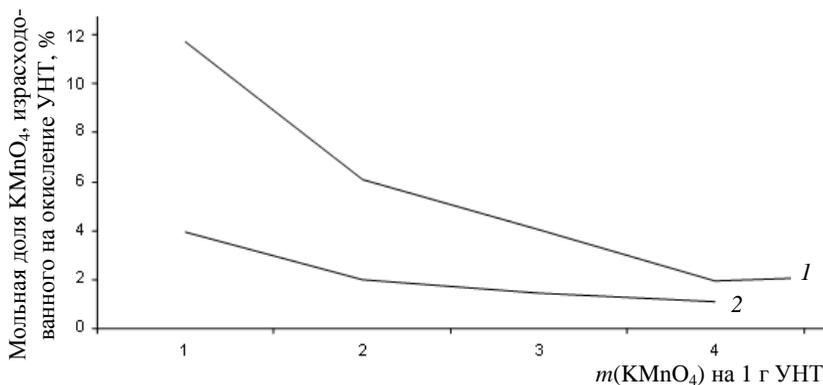
если  $m(\text{KMnO}_4) = 1 \text{ г}$ , то  $n(\text{KMnO}_4) = 0,00633 \text{ моль}$ .

$n(-\text{COOH}) = 5 / 3n(\text{KMnO}_4) = 0,0063 \times 5/3 = 0,01055 \text{ моль} = 10,55 \text{ ммоль}$ .

Соотношение количества карбоксильных групп (в ммоль/г) на поверхности УНТ по данным титриметрического анализа ( $n_{\text{практ}}(-\text{COOH})$  на 1 г УНТ) к количеству этих групп, рассчитанному на основании схем протекания процессов окисления–восстановления ( $n_{\text{теор}}(-\text{COOH})$  на 1 г УНТ) характеризует эффективность использования  $\text{KMnO}_4$  на процессы карбоксилирования:

$$\begin{aligned} & \text{Эффективность} = \\ & = [n_{\text{практ}}(-\text{COOH}) \text{ на } 1 \text{ г УНТ}] / [n_{\text{теор}}(-\text{COOH}) \text{ на } 1 \text{ г УНТ}] \times 100\%. \end{aligned}$$

Для применения его в промышленных и опытно-промышленных масштабах требуется оптимизация технологических параметров, направленная на увеличение доли полезного использования  $\text{KMnO}_4$  на протекание целевого процесса и снижение доли протекания побочных процессов.



**Рис. 3.13.** Эффективность окисления УНМ «Таунит-М» и «Таунит-МД» перманганатом калия:  
1 – «Таунит-М»; 2 – «Таунит-МД»

Благодаря полученным зависимостям можно, варьируя расход окислителя в исследованном интервале, получать карбоксилированные углеродные нанотрубки с заданной степенью функционализации. Реакция окисления УНТ перманганатом калия протекает за 20...30 мин при нагревании реакционной массы до 50...60 °С [17], в то время как при кипячении в концентрированной азотной кислоте для достижения, например, степени функционализации карбоксильными группами порядка 0,6 ммоль/г требуется около 10 ч [18]. При небольшом расходе перманганата калия на единицу массы УНТ (до 1...2 г/г) примерно 10% его расходуется на полезное окисление поверхности углеродных нанотрубок. При высоком же расходе перманганата (более 2 г на 1 г УНТ) более 95%  $\text{KMnO}_4$  тратится на протекание побочных процессов (окисление УНТ до  $\text{CO}_2$ , разложение  $\text{KMnO}_4$ ), поэтому использование  $\text{KMnO}_4$  для окисления УНТ оправдано лишь при получении материалов с невысокой степенью функционализации СООН-группами.

Для структурной характеристики исходных и функционализированных углеродных нанотрубок использовались спектры комбинационного рассеяния. Показано, что при окислительной обработке УНТ на значение показателя соотношения  $D/G$  действуют два противоположных фактора. С одной стороны, происходит удаление остаточной аморфной фазы, что должно способствовать снижению степени дефектности поверхности, определяемой по спектрам КР [19]. С другой стороны, интенсивное окисление боковых поверхностей углеродных нанотрубок способствует появлению новых дефектов, в качестве которых выступают функциональные группы, и при этом соотношение  $D/G$  растет [20]. Согласно полученным данным (рис. 3.14), окисление перманганатом калия сначала способствует снижению, а затем увеличению показателя  $D/G$ . Это свидетельствует о преобладающем влиянии первого фактора при небольшом расходе окислителя на единицу массы (до 1 г/г) УНТ. Количество дефектов, которое возникает за счет появления на поверхности кислородсодержащих групп, компенсируется удалением остаточной аморфной фазы. При высоком расходе перманганата калия и достижении высоких степеней функционализации СООН-группами начинает преобладать второй из названных факторов.

Кислородсодержащие функциональные группы обуславливают электростатическое и химическое взаимодействие УНТ с полярными полимерными матрицами, благодаря чему может наблюдаться их равномерное распределение в объеме. Однако слишком высокая степень функционализации вызывает появление большого количества дефектов поверхностных графеновых слоев. В связи с этим для модифицирования полимеров необходимо выбирать окисленные углеродные нанотрубки с оптимальной степенью функционализации.

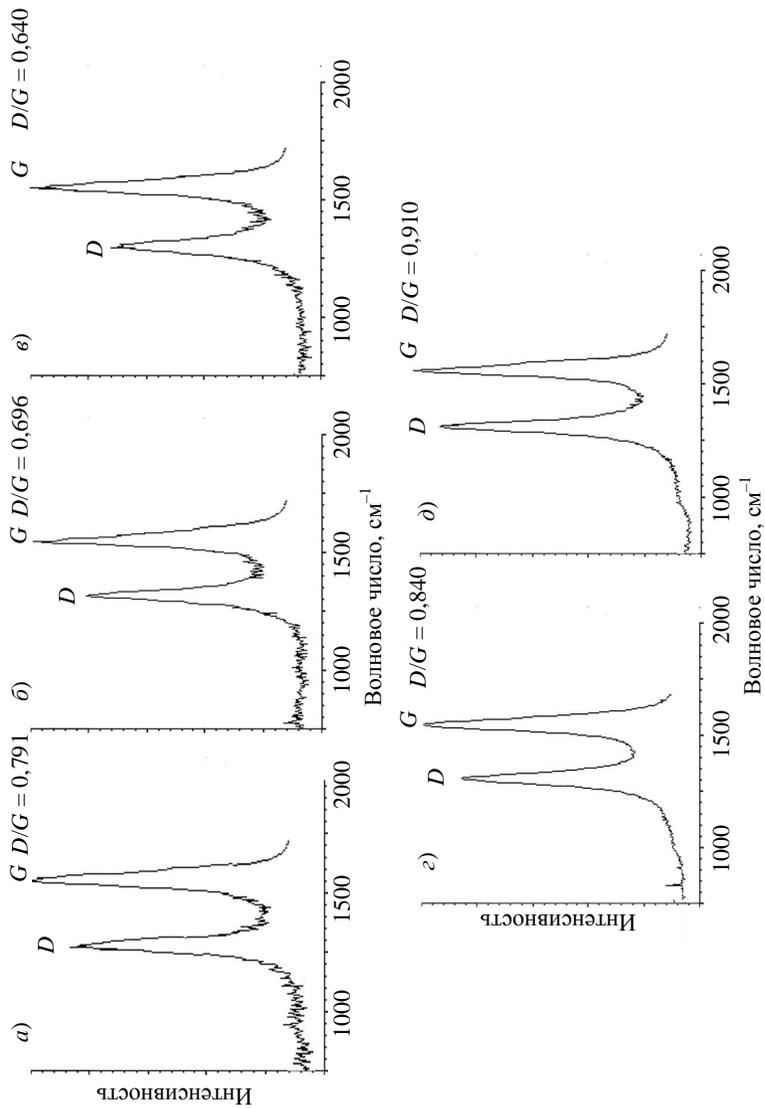
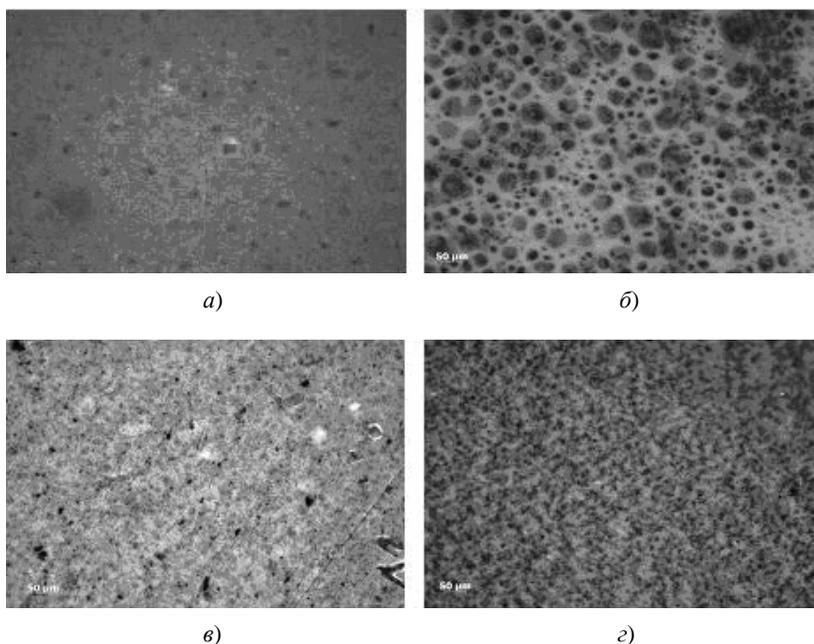


Рис. 3.14. Спектры КР исходных (а) и окисленных перманганатом калия УНТ «Тауниг-М» при соотношениях  $m(\text{KMnO}_4) : m(\text{УНТ})$ : 0,2 (б); 1,0 (в); 3,0 (г) и 4,0 (д)

Была проведена оценка влияния окисленных перманганатом калия УНТ на свойства полимерной матрицы, в качестве которой при изучении электропроводности использовали полисульфон Ultrason 6020 фирмы «BASF» в виде пленок толщиной 20 и 150 мкм. Удельное объемное сопротивление этого диэлектрика составляет  $> 1,0 \cdot 10^{16}$  Ом·см [21]. Композитные пленки получали из обработанной на ультразвуковой установке ИЛ-100 (мощность 2 кВт, частота 22 кГц, 20 мин) дисперсии углеродных нанотрубок в 20%-ном растворе полисульфона в диметилацетамиде (ДМАА). Толщину пленок определяли на приборе измерения геометрических параметров «Константа К5», а электрическое сопротивление – при помощи тераомметра «Е6-13А». Концентрация УНТ в полимере составляла 2 масс. %.

Изображения композитных пленок получали с помощью металлографического инвертированного микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) в отраженном свете, используя метод контрастирования по светлостимулю.



**Рис. 3.15. Микрофотографии полисульфоновых пленок (Ultrason 6020 «BASF»): немодифицированных (а) и модифицированных исходными (б) и окисленными (в и з) УНТ «Таунит-М». ( $S_f = 0,33$  (в) и  $0,90$  (з) ммоль/г)**

По данным оптической микроскопии в объеме немодифицированного полисульфона присутствуют немногочисленные поры различных размеров (рис. 3.15, *а*). При введении нефункционализированных УНТ «Таунит-М» пористость полимера значительно увеличивается (рис. 3.15, *б*). Причем размеры пор существенно различны в объеме. Визуально наблюдаются крупные агломераты из УНТ. При модифицировании полисульфона предварительно окисленными УНТ с невысокой степенью функционализации СООН-группами ( $S_f = 0,33$  ммоль/г, рис. 3.15, *в*) поры в объеме композиционной пленки становятся значительно меньше и однородней по размеру. В виде черных пятен различной формы визуализируются также агломераты УНТ, но их размеры значительно меньше, чем в объеме полимера, модифицированного нефункционализированными углеродными нанотрубками.

Углеродные нанотрубки «Таунит-М» с более высокой степенью функционализации карбоксильными группами ( $S_f = 0,9$  ммоль/г) распределяются в матрице равномернее, чем слабофункционализированные УНТ. Цвет пленок становится более темным. Поры в них практически не визуализируются (рис. 3.15, *з*). Агломераты УНТ становятся более однородны по размеру, и они равномерно распределены в объеме полимера. Это объясняется повышением лиофильности нанотрубок с ростом концентрации на их поверхности карбоксильных групп и с усилением их взаимодействия с полярным растворителем, а возможно и с растворенным полисульфоном. При формовании пленок из раствора полученная структура передается в объем пленки.

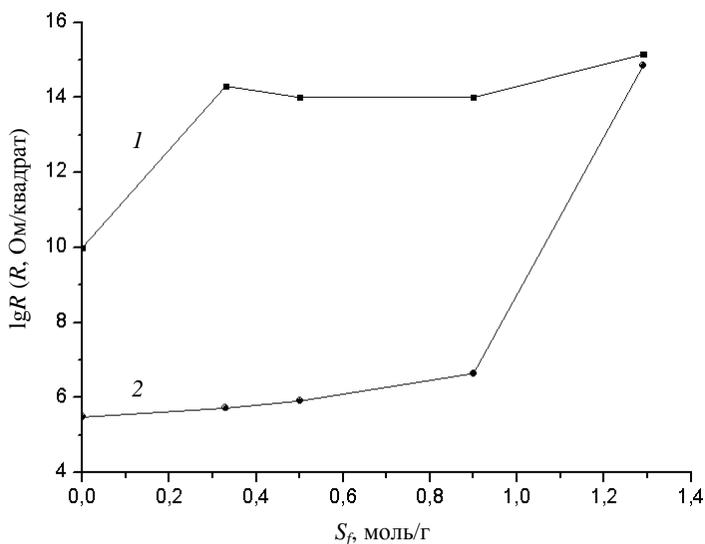
На рисунке 3.16 представлены данные о поверхностной электропроводности модифицированных исходными и окисленными УНТ полисульфоновых пленок.

Сопротивление пленок как меньшей, так и большей толщины, модифицированных окисленными нанотрубками, выше, чем сопротивление пленок, модифицированных исходными нанотрубками. Как показывают кривые 1 и 2 с ростом степени функционализации углеродных нанотрубок электрическое сопротивление композиционных пленок растет. Однако в обоих случаях изменение  $R$  в интервале  $S_f$  от 0,3 до 0,9 ммоль/г незначительно. Увеличение доли карбоксильных групп более 0,9 ммоль/г приводит к более резкому росту сопротивления, несмотря на более высокую степень диспергирования и более ровное распределение нанотрубок.

Действительно, наблюдаемая на рис. 3.15 перестройка структуры матрицы в сторону большей однородности и более высокой степени диспергирования трубок должна была бы привести к снижению порога перколяции и, как следствие, к снижению сопротивления. Поскольку этого не происходит, можно придти к выводу, что на электропроводность пленок влияет природа самих УНТ. Однако в ряде работ [22, 23]

указывается на рост электропроводности углеродных нанотрубок при их окислительной обработке. Хотя в работе [24] показано, что при увеличении степени дефектности поверхностных слоев, определяемой по спектрам КР через соотношение  $D/G$ , проводящие свойства УНТ снижаются. В последнем случае, однако, речь идет о дефектах поверхности, не связанных с наличием кислородсодержащих функциональных групп. Следовательно, снижение электропроводности композиционных полисульфоновых пленок с ростом степени функционализации УНТ  $\text{COOH}$ -группами происходит, несмотря на предполагаемое увеличение проводящих свойств самих углеродных нанотрубок.

Можно утверждать, что при возрастании степени функционализации УНТ происходит усиление их взаимодействия с полисульфоном, но при этом снижается взаимодействие УНТ друг с другом, поэтому части перколяционного контура оказываются изолированы друг от друга прослойками из непроводящего полимера. Следовательно, для придания композиционным материалам проводящих свойств необходимо выбирать исходные углеродные нанотрубки или окисленные с заданной невысокой степенью функционализации карбоксильными группами [25].



**Рис. 3.16.** Зависимость поверхностного сопротивления пленок полисульфона (Ultrason 6020 «BASF») от степени функционализации УНТ «Таунит-М» карбоксильными группами ( $S_f$ ) (толщина пленок 1 – 20 мкм; 2 – 150 мкм). Массовая доля УНТ в композите – 2%

В ходе проведенных по данному разделу исследований определены условия процессов окисления углеродных нанотрубок «Таунит-М» перманганатом калия в кислой среде, позволяющие получать материалы с заданными значениями степени функционализации СООН-группами и незначительной дефектностью поверхностных графеновых слоев.

Исследована морфология полисульфоновых пленок, модифицированных углеродными нанотрубками «Таунит-М» различной степени функционализации СООН-группами. Показано изменение структуры композита при использовании окисленных УНТ. Наличие карбоксильных групп на поверхности УНТ способствует значительно лучшему диспергированию их в растворе полисульфона в апротонном полярном растворителе (ДМАА) по сравнению с неокисленными трубками. При получении пленок из растворов степень дисперсности и распределения УНТ в пленках сохраняется. Наблюдается равномерное повышение степени дисперсности УНТ и снижение пористости полисульфона при увеличении массовой доли карбоксильных групп на поверхности трубок в исследуемом интервале.

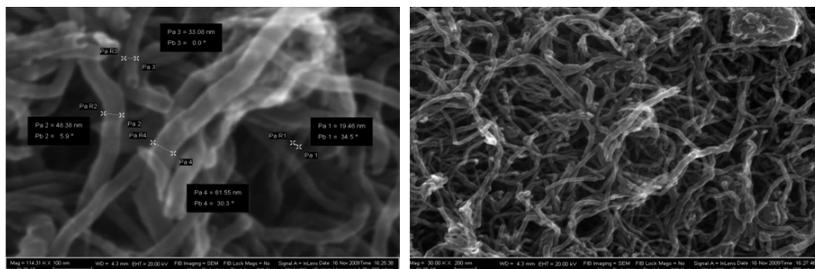
Для повышения электропроводящих свойств полисульфона можно использовать неокисленные и окисленные углеродные нанотрубки марки «Таунит-М». При этом параметры электропроводности можно варьировать в широких пределах. Изменяя концентрацию УНТ в полимере, а также степень их функционализации, можно получать материалы со свойствами от антистатиков до проводников [26].

### **3.3. ОКИСЛЕНИЕ В ПЕРЕКИСНО-АММИАЧНОЙ СИСТЕМЕ**

Перекисно-аммиачная система, представляющая собой смесь равных объемов 30%-ного водного раствора перекиси водорода и 25%-ного водного аммиака, относится к числу мягких окислителей, разрушающее действие которых на поверхность УНТ является минимальным [13, 27].

Обработке в такой системе подвергались «Таунит», «Таунит-М» и «Таунит-МД». УНТ распределялись ультразвуком в водном растворе аммиака в течение 2 мин. Затем к полученной суспензии добавлялся раствор перекиси водорода. На 100 мл перекисно-аммиачной смеси (50 мл водного аммиака и 50 мл раствора перекиси водорода) брали 1 г УНТ. Реакция осуществлялась и при комнатной температуре в течение 2, 4, 5 и 6 часов.

Электронные микрофотографии с разным разрешением УНТ «Таунит», окисленного в перекисно-аммиачной системе при комнатной температуре в течение 6 часов, представлены на рис. 3.17. Материал представляет собой переплетенные нанотрубки толщиной 20...65 нм.



**Рис. 3.17. SEM-изображения УНТ «Таунит» после 6-часового окисления в перекисно-аммиачной системе**

Заметных изменений морфологии УНТ не наблюдается. Следовательно, в отличие от окисления концентрированной азотной кислотой, в данном случае выраженной деструкции материала нет.

В то же время влияние данного способа обработки на гидрофильность и устойчивость водных дисперсий УНТ «Таунит» очевидно. Исследования дисперсного состава 0,1%-ных суспензий УНТ «Таунит-М» на «MicroSizer 201» показало (табл. 3.3), что дисперсная фаза суспензии на основе окисленного в перекисно-аммиачной системе «Таунита» характеризуется меньшими размерами частиц, чем суспензии на основе исходного материала.

Также выражено влияние обработки УНТ «Таунит» на соотношение площадей пиков на ИК-спектрах, характеризующих наличие на поверхности материала кислородсодержащих функциональных групп (рис. 3.18), в то время как при окислении в  $\text{HNO}_3$  подобных изменений не происходило. По мере увеличения продолжительности обработки в системе « $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ » наблюдается заметное увеличение интенсивности полос, соответствующих наличию групп  $>\text{C}=\text{O}$  и  $\text{OH}$ , на поверхности УНТ «Таунит».

### **3.3. Весовая доля частиц ( $P$ , %), соответствующая заданным значениям размеров (по данным «MicroSizer 201»)**

Неокисленный «Таунит»	35,4	43,6	51,2	57	78,5	81,1	88	97,3	99,3	100
«Таунит», окисленный в системе « $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ »	61,3	65,5	68,4	69,7	78	79,3	84,9	96,2	99	100
$D$ , мкм	5	10	20	30	63	71	100	200	300	500

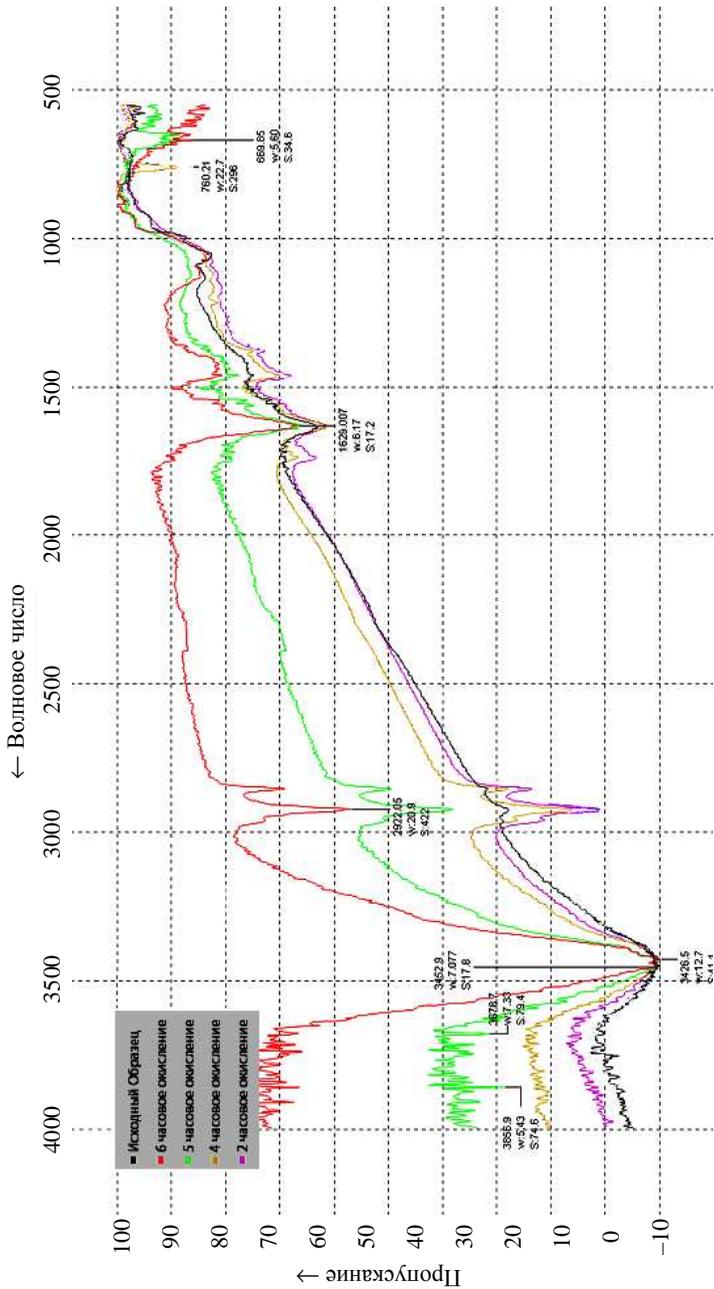
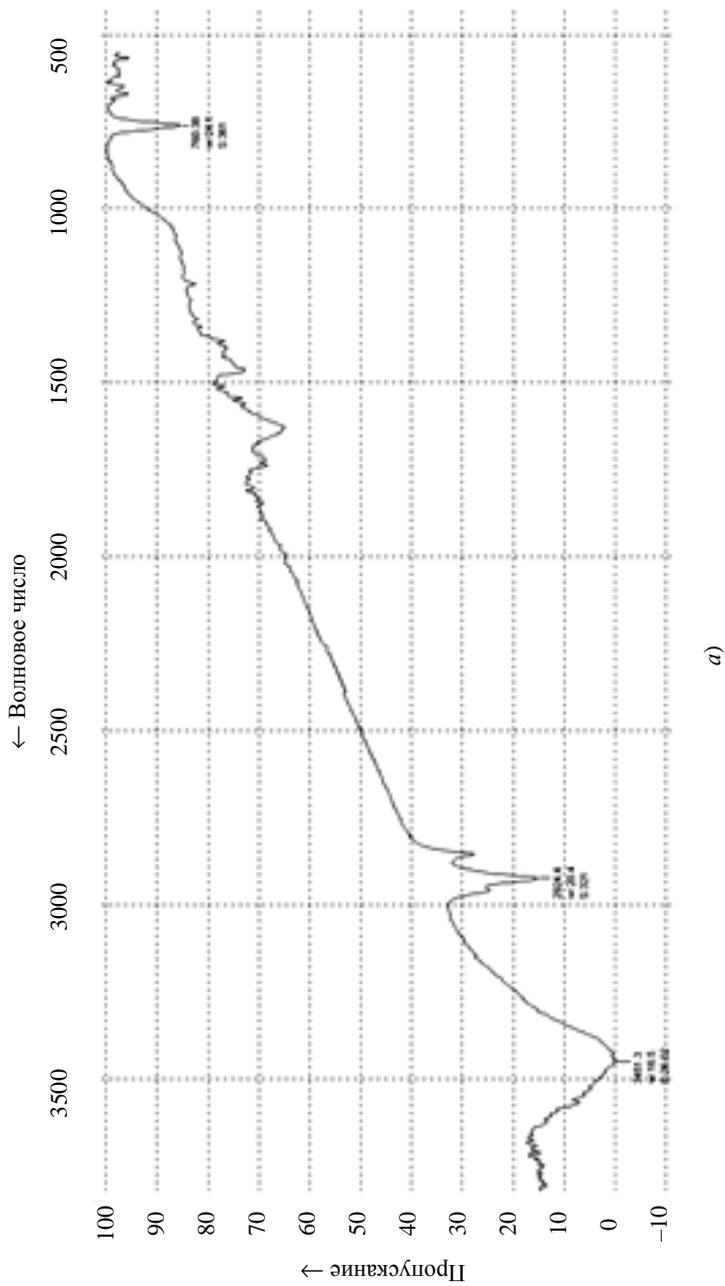


Рис. 3.18. ИК-спектры УНТ «Таунит» и их изменение при окислении в системе «H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>OH»



a)

Рис. 3.19. ИК-спектры нативных (а) и окисленных от примесей металлоксидного катализатора (б) УНТ «Гаунит-М» после 6-часового окисления в перекисно-аммиачной системе

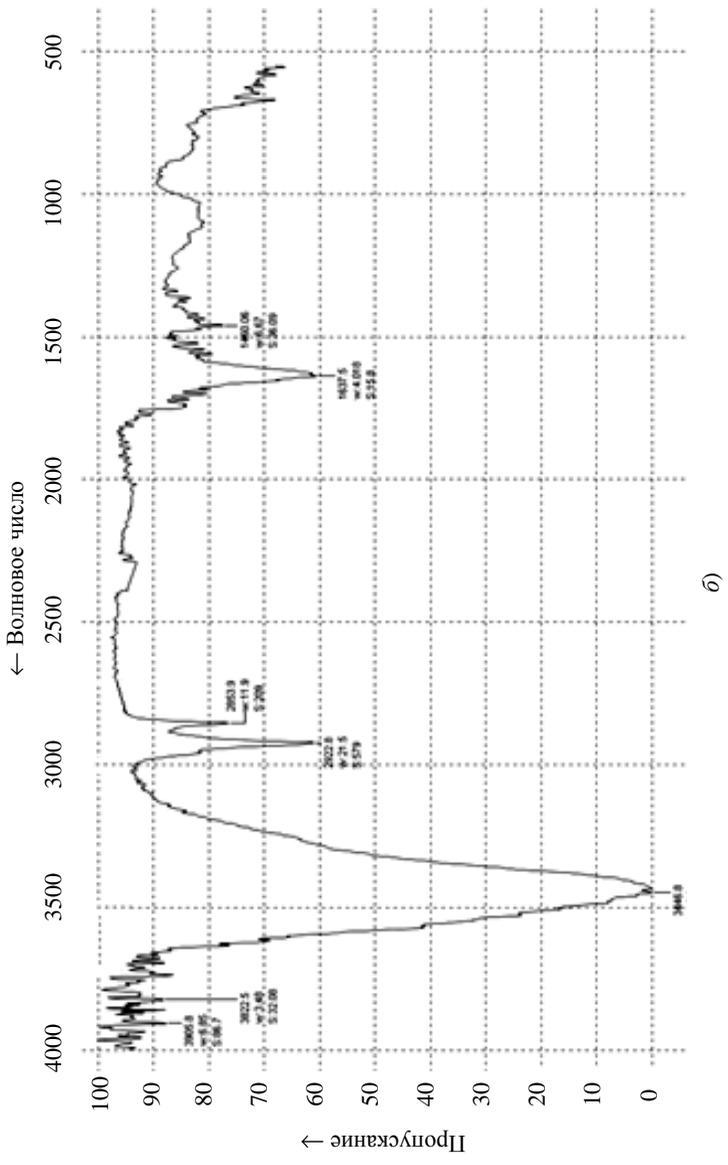
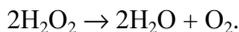


Рис. 3.19. Окончание

б)

На ИК-спектре УНТ «Таунит-М» после обработки в перекисно-аммиачной системе появляются малоинтенсивные пики при  $3451\text{ см}^{-1}$  и  $1620\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.19, а). При увеличении времени реакции никаких изменений на ИК-спектрах не наблюдалось. Было сделано предположение, что имеющиеся в нативных УНТ «Таунит-М» остатки металлоксидных катализаторов (частиц переходных металлов) дезактивируют перекись водорода за счет ее каталитического разложения:



При протекании данной реакции основная масса пероксида разлагается, не участвуя в окислении поверхности УНТ. Возможно окисление лишь концевых участков УНТ вблизи остатков частиц металлического катализатора.

После обработки в системе « $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ » предварительно очищенных от катализатора УНТ «Таунит-М» площадь пиков, соответствующих кислородсодержащим группам, на ИК-спектрах заметно увеличивается (рис. 3.19, б). Аналогичная ситуация складывается и при действии данной окисляющей смеси на УНТ «Таунит-МД».

Следовательно, очистка УНТ от примесей металлоксидных катализаторов перед окислением в перекисно-аммиачной системе является целесообразной.

### 3.4. МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

В смесь водного аммиака и персульфата аммония вносили предварительно очищенные от остатков катализатора УНТ «Таунит-М» и помещали полученную суспензию в бисерную мельницу. Размол проводили в течение рабочей смены (8 ч). Суспензия извлекалась, УНТ отфильтровывались, промывались водой. Водная паста высушивалась в сушильном шкафу при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Окисление УНТ происходило за счет активного кислорода, выделяемого в процессе:



Степень функционализации УНТ карбоксильными группами, определенная методом потенциометрического обратного кислотно-основного титрования, составила  $0,24\text{ ммоль COOH-групп на } 1\text{ г УНТ}$ .

По данным РФЭ-спектров (J. Zemek, Братислава, табл. 3.4), однако, образцы механоокисленного материала содержат почти такое же количество гидроксильных и даже большее количество карбонильных групп, чем окисленные в  $\text{HNO}_3$ . Обратная корреляция между данными

### 3.4. Анализ РФЭ-спектров исходных и окисленных в жидкой фазе УНТ «Таунит-М»

Образец	Csp <sup>2</sup>	Csp <sup>3</sup>	C–OH	C=O	C–NH
Исходный	86,0	11,7	2,3	–	–
10-часовое окисление в HNO <sub>3</sub>	77,0	14,7	6,9	1,4	–
Механохимическое окисление персульфатом аммония	66,5	13,5	6,0	4,3	9,7

титриметрии и РФЭС можно объяснить различным характером процессов. Титриметрический анализ обнаруживает только функциональные группы на поверхностном слое УНТ. РФЭС анализирует объемное содержание атомов в различных состояниях.

Следовательно, механохимическое окисление способствует формированию кислородсодержащих групп не только на поверхности УНТ, но и в их объеме. По РФЭ-спектрам фиксируется также наличие аминных групп, благодаря которому возможно эффективное применение таких материалов в нанокompозитах на основе, например, эпоксидных полимеров.

Механохимическая обработка УНТ «Таунит-М» в бисерной мельнице в присутствии окислителя (персульфата аммония) способствует дезагломерации нанотрубок и их укорочению. SEM-диагностика (рис. 3.20) показывает, что клубки нанотрубок распадаются на фрагменты.

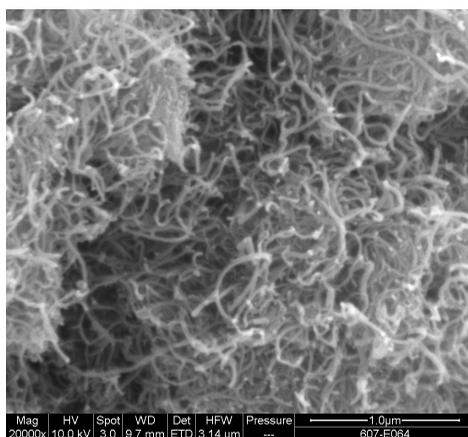
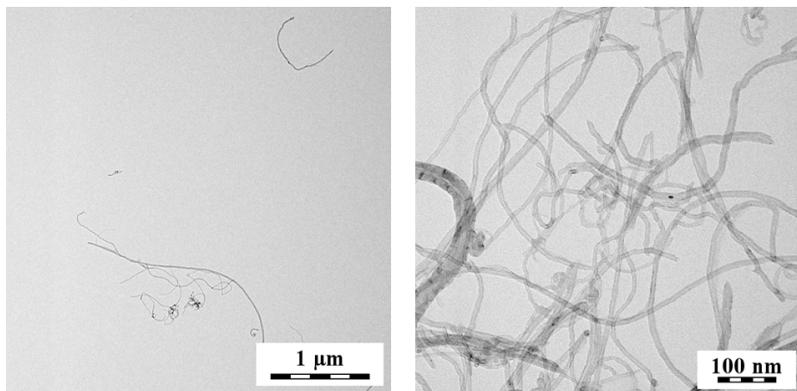


Рис. 3.20. SEM-изображение «Таунита-М», обработанного раствором персульфата аммония в бисерной мельнице



**Рис. 3.21. ТЕМ-изображения «Таунита-М», обработанного раствором персульфата аммония в бисерной мельнице**

На ТЕМ-микрофотографиях (рис. 3.21) видны многочисленные открытые концы УНТ, которые свидетельствуют о дроблении первоначально длинных УНТ на более короткие фрагменты.

В поле зрения обнаруживаются и отдельные нанотрубки длиной от 200 нм до 3 мкм. Таким образом, после механохимической обработки морфология материала изменяется. Дробление УНТ на отдельные короткие фрагменты должно способствовать повышению устойчивости коллоидных растворов и дисперсий в полимерах.

### **3.5. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОРГАНОТИТАНАТАМИ**

Обеспечение совместимости УНТ с неполярными органическими растворителями и неполярными полимерами требует более сложных методов функционализации или применения специальных вспомогательных веществ. Так, в работах [28, 29] стабильные дисперсии многослойных УНТ в органических растворителях были получены путем обработки УНТ ультразвуком в присутствии блок- и ди-блоксополимеров, которые адсорбировались на поверхности УНТ и обеспечивали хорошее смачивание органическим растворителем. В [30] для получения стабильных дисперсий УНТ в различных органических растворителях, в том числе малополярных (толуол, хлорбензол), УНТ вначале функционализировали карбоксильными группами, затем обрабатывали алифатическими или ароматическими аминами в органических растворителях (толуол, хлорбензол, дихлорбензол, диметилформамид, диметилсульфоксид, гексаметилфосфамид или их смеси) при температуре 50...200 °С, в результате чего получали стабильные дисперсии УНТ в

этих растворителей. В этих условиях на поверхности УНТ образуются амидные группы с присоединенными к ним органическими радикалами, которые обеспечивают совмещение УНТ с органическими растворителями. Рассмотренные методы достаточно сложные или требуют применения специальных вспомогательных веществ, которые в настоящее время не производятся промышленностью.

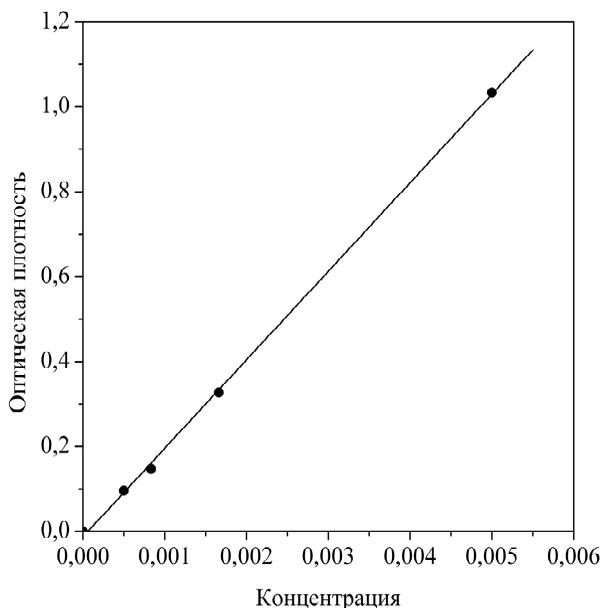
В [31] показано, что продукты реакции тетраалкилтитанатов с жирными кислотами являются хорошими диспергаторами для технического углерода (сажи) в керосине. Данные о диспергирующем эффекте различных олигомерных алкилтитанатов, содержащих остатки жирных кислот, для различных видов углеродных материалов (сажа, графит), имеются также в работе [32]. Данных о применении таких веществ для обработки углеродных нанотрубок в литературе нет.

Одним из возможных типов вторичной функционализации предварительно окисленных УНТ является прививка к карбоксильным группам олигомерных алкилтитанатов [33].

Функционализацию УНТ карбоксильными группами осуществляли путем окисления персульфатом аммония в водном аммиачном растворе, после чего отфильтровывали окисленные нанотрубки, промывали водой и высушивали при 80 °С. Тетрабутилтитанат (ТБТ) получали по известной методике из тетрахлорида титана и аммиака в *n*-бутаноле [32]. Для получения бутилтитаната, замещенного остатками стеариновой кислоты, к раствору ТБТ в толуоле прибавляли стеариновую кислоту из расчета (1 моль/моль титана) и смесь выдерживали сутки при комнатной температуре. Получался стеарин-бутилтитанат (СБТ), который использовали для функционализации окисленных УНТ без дополнительной очистки. В этом растворе содержалось 0,294 мг-атома титана в 1 мл.

Обработку углеродных нанотрубок раствором СБТ проводили в толуоле одновременно с обработкой ультразвуком, при этом обеспечивали изоляцию реакционной смеси от доступа влаги воздуха. Под действием ультразвука происходило нагревание реакционной смеси до 60...80 °С, что способствовало пришивке молекул СБТ к карбоксильным группам на поверхности нанотрубок. Общий объем обрабатываемого раствора во всех экспериментах составлял 50 мл, в нем содержалось 0,250 г нанотрубок.

Для контроля диспергируемости исходных и обработанных УНТ в толуоле применяли фотометрический метод. Навеску концентрированной толуольной дисперсии УНТ разбавляли толуолом (ЧДА) и измеряли оптическую плотность на длине волны 500 нм с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-3. Исходя из оптической плотности растворов нанотрубок и зная их концентрацию в г/л, рассчитывали коэффициенты светопоглощения в л/г·см. Дополнительными экспери-

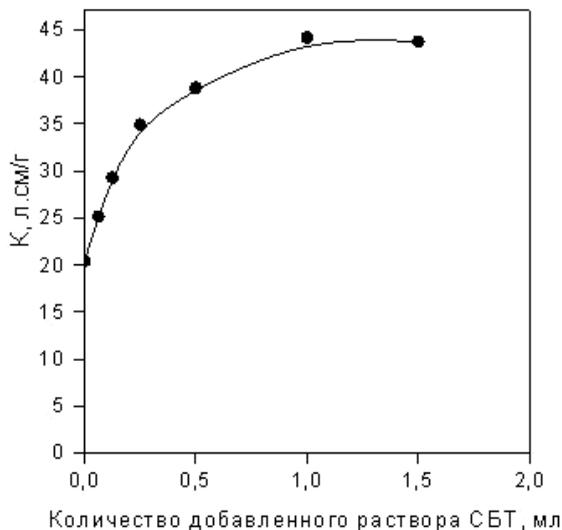


**Рис. 3.22. Зависимость оптической плотности дисперсии УНТ «Таунит-М» от концентрации УНТ**

ментами было установлено, что во всех случаях оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации нанотрубок, т.е. в исследуемых системах соблюдается закон Ламберта–Бэра (рис. 3.22). Следовательно, коэффициент светопоглощения не зависит от концентрации (разбавления).

Проведенные эксперименты показали, что в отсутствие диспергирующих добавок углеродные нанотрубки плохо диспергируются в толуоле. После обработки ультразвуком получаются хлопья нанотрубок в толуоле. В то же время при добавке органических титанатов образуются прозрачные, стабильные растворы нанотрубок.

На рисунке 3.23 показана зависимость коэффициента светопоглощения углеродных нанотрубок Таунит-М в толуольной дисперсии от объема добавленного раствора стеарин-бутилтитаната. Из рисунка видно, что заметное повышение коэффициента светопоглощения начинается с добавки 0,065...0,125 мл раствора СБТ на 0,250 г нанотрубок. Можно приблизительно оценить, соответствует ли это количество требуемому для химической прививки СБТ к поверхности нанотрубок. По данным титриметрического анализа, для применяемых нанотрубок содер-

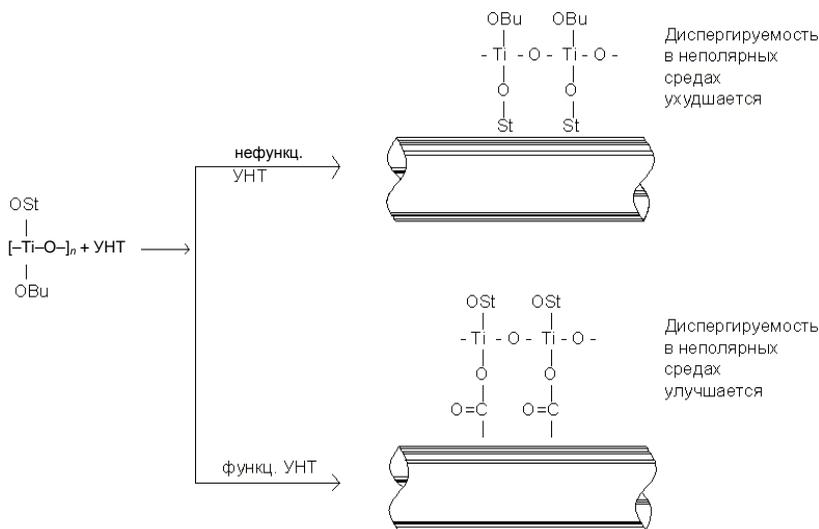


**Рис. 3.23. Зависимость коэффициента светопоглощения УНТ «Таунит-М» в толуольной дисперсии от количества добавленного раствора стеарин-бутилтитаната**

жание карбоксильных групп составляет 0,2 мг-экв/г, или 0,05 мг-экв в исследуемой пробе (0,250 г). С другой стороны, в 0,125 мл раствора СБТ содержится 0,0368 ммоль титаната в пересчете на титан. Кроме карбоксильных, окисленные углеродные нанотрубки содержат также гидроксильные группы, присоединенные к углеродному скелету нанотрубок. Их содержание титриметрическим методом не определяется. Сопоставляя эти приблизительные оценки, можно сделать вывод, что количество титаната и количество реакционноспособных групп на поверхности нанотрубок являются величинами одного порядка. Таким образом, можно предположить, что при взаимодействии функционализированных углеродных нанотрубок с продуктом реакции тетрабутилтитаната и стеариновой кислоты происходит прививка стеаратобутилтитанатных молекул за счет обменных реакций с карбоксильными и гидроксильными группами на поверхности функционализированных нанотрубок.

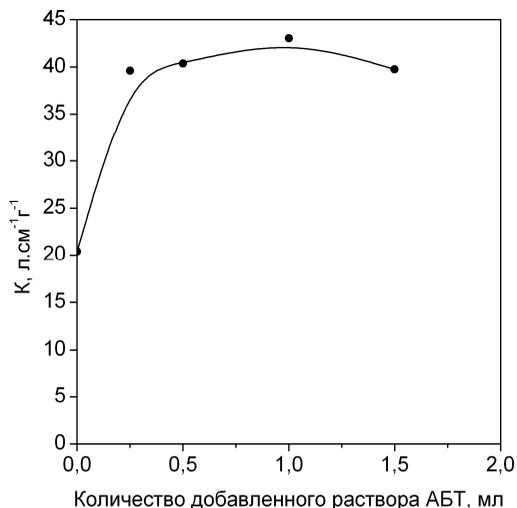
Как показали проведенные эксперименты, при применении нефункционализированных углеродных нанотрубок «Таунит-М» их диспергирование в толуоле в присутствии СБТ не только не достигается, но визуально получают даже более грубые агрегаты нанотрубок.

Это подтверждает, что для получения устойчивых дисперсий УНТ в неполярном растворителе необходима химическая прививка стеаратотитанатных групп за счет реакции бутилтитанатных групп с карбоксильными и/или гидроксильными группами на поверхности нанотрубок. Происходящие в данной системе процессы можно отобразить следующей схемой:



Для сравнения было исследовано также диспергирование УНТ функционализированных УНТ «Таунит-М» в толуоле в присутствии органического титаната, для синтеза которого применяли смоляные кислоты канифоли вместо стеариновой кислоты, при тех же мольных концентрациях и соотношениях. Условно полученный титанорганический модификатор обозначен как АБТ, поскольку абиетиновая кислота содержится в канифоли в наибольшем количестве. Результаты показаны на рис. 3.24.

Наблюдается зависимость, подобная представленной на рис. 2. Таким образом, продукты реакции бутилтитаната с жирными или смоляными кислотами могут быть использованы для диспергирования углеродных нанотрубок в неполярных органических средах. При этом существенно, чтобы исходные УНТ были функционализированы кислородсодержащими группами, которые реагируют с буюксильными группами органического титаната.



**Рис. 3.24. Зависимость коэффициента светопоглощения УНТ «Таунит-М» в толуольной дисперсии от количества добавленного раствора абиетин-бутилтитаната**

Таким образом, органические титанаты, содержащие остатки жирной или смоляной кислоты, могут быть применены как диспергаторы для углеродных нанотрубок в неполярных органических средах. Для проявления диспергирующего эффекта органических титанатов исходные углеродные нанотрубки должны быть функционализированы карбоксильными группами, по которым, как можно предположить, протекает пришивка органических титанатов к поверхности углеродных нанотрубок.

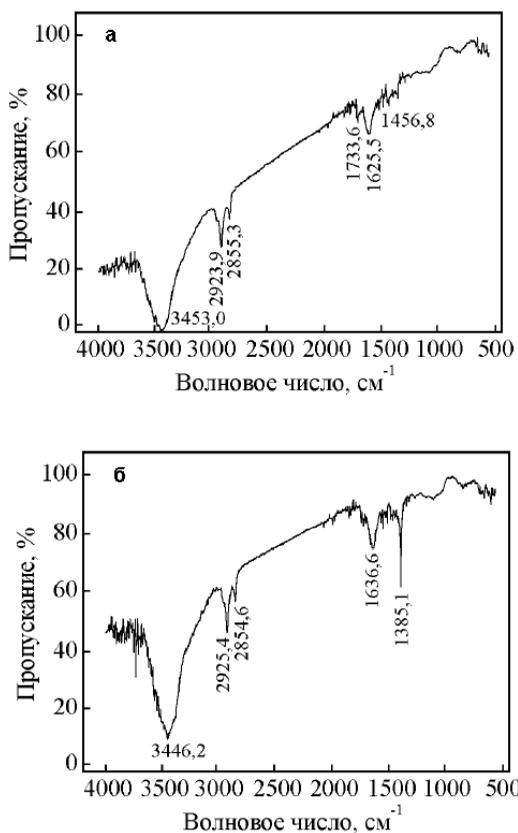
### **3.6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФОНОМ**

Возможность прямой реакции карбоксилированных УНТ с соединениями, содержащими  $\text{NH}_2$ -группы, исследована на примере взаимодействия диаминодифенилсульфоном [34, 35].

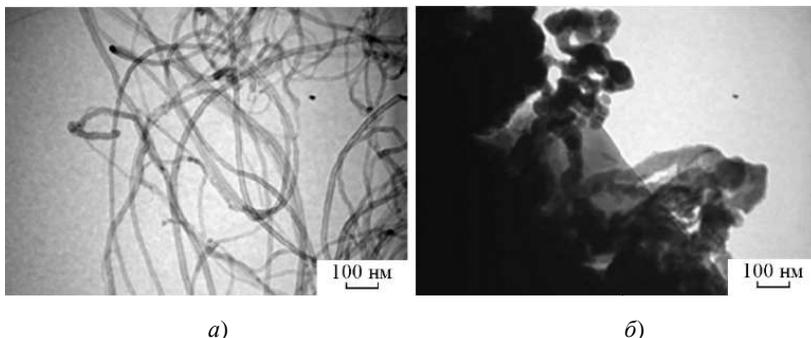
Для этого карбоксилированные УНТ «Таунит-М» (0,6 ммоль  $\text{COOH}$ -групп на 1 г УНТ) и 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДАДФС) диспергировали в ацетоне с помощью ультразвука. Полученную смесь пропускали через фильтр. Отфильтрованный материал высушивали на воздухе при 50...56 °С, а затем нагревали и выдерживали при 120, 140 и 180 °С в течение 1 ч.



может быть в некоторой степени затруднено. Образование амида маловероятно из-за слабых нуклеофильных свойств ДАДФС. Продукты кислотно-основного взаимодействия и реакции амидирования могут быть идентифицированы по наличию характерных пиков на ИК-спектрах (рис. 3.25). Все проанализированные материалы в своем составе имеют алкильные группы, являющиеся остатками молекул углеводородов, используемых при CVD-синтезе углеродных нанотрубок (2850...2860 и 2920...2930  $\text{см}^{-1}$ ). Также все материалы содержат карбонильные и гидроксильные группы, что в совокупности указывает на наличие поверхностных карбоксильных групп.



**Рис. 3.25.** ИК-спектры предварительно окисленных и прореагировавших с ДАДФС УНТ«Таунит-М», термообработанных при температурах 120 (а) и 180 °C (б)



**Рис. 3.26. ТЕМ-изображения УНТ «Таунит-М» после окисления концентрированной азотной кислотой (а) и вторичного взаимодействия с ДАДФС (б)**

Взаимодействие карбоксилированных УНТ с ДАДФС не сопровождается кардинальными изменениями ИК-спектра. На нем появляются очень малоинтенсивные пики, соответствующие С–N-валентным колебаниям ( $1638\text{ см}^{-1}$ ) и колебаниям пара-дизамещенных ароматических циклов ( $646\dots 648\text{ см}^{-1}$ ), к которым относится ДАДФС, т.е. возможно образование небольшого количества химических связей. Скорее всего, в данном случае реализуются все возможные варианты кислотно-основного взаимодействия. При нагревании карбоксилированных УНТ с ДАДФС происходит увеличение интенсивности указанных пиков, а также появляются дополнительные линии, подтверждающие наличие связей С–N ( $1385\text{ см}^{-1}$ ) и арил–SO<sub>2</sub>–арил ( $1339\text{ см}^{-1}$ ). Реакция амидирования карбоксилированных УНТ с ДАДФС при температуре порядка  $180^\circ$  возможна. Но степень превращения карбоксильных групп в амидные при этом очень невелика. Преимущественно реализуется кислотно-основное взаимодействие между карбоксильными группами УНТ и аминогруппами ДАДФС с образованием солеобразных продуктов.

Наличие взаимодействия между карбоксилированными УНТ и ДАДФС подтверждается данными ТЕМ (рис. 3.26). Диаметр углеродных нанотрубок в результате покрытия слоем ДАДФС увеличится с 20 до 40 нм.

### Список литературы к главе 3

1. Углеродные наноматериалы серии «Таунит»: производство и применение / А. Г. Ткачев, А. В. Мележик, Т. П. Дьячкова и др. // Известия вузов: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, № 4. С. 55 – 59.

2. Daifullah A. A. M., Girgis B. S. Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. V. 214. P. 181 – 193.
3. Синтез пучков многостенных углеродных нанотрубок на катализаторе FeCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А. Г. Ткачев, А. В. Мележик, М. А. Смыков и др. // *Химическая технология*. 2010. Т. 11, № 12. С. 725 – 732.
4. Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotube Bundles on the Fe-Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst / A. G. Tkachev, A. V. Melezhik, M. A. Smykov et al. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2011. V. 45, N 5. P. 749 – 755.
5. Effect of the Matrix Composition on Activity of Metal Oxide Catalysts in CVD Synthesis of Carbon Nanotubes / A. V. Melezhik, I. V. Romantsova, T. P. Dyachkova et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. V. 85, N 5. P. 782 – 787.
6. Rukhov A. V., Dyachkova T. P., Alladinsky A. A. Macrokinetics of Production Process of Carbon Fibrous Nanomaterials // *Book of Abstracts of International Conference Advanced Carbon Nanostructures*. St. Petersburg, 2013. P. 27.
7. Davis W. M., Erickson C. L., Johnston C. T. Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of Humic Substance Functional Group Composition // *Chemosphere*. 1999. V. 38. P. 2913 – 2928.
8. Модифицирование УНМ «Таунит» различными функциональными группами / Т. П. Дьячкова, А. В. Мележик, С. Ю. Горский и др. // *Нанотехнологии – производству – 2009: тез. докл. VI Междунар. науч.-практ. конф. Фрязино, 2009*. С. 148–149.
9. Кузин И. А., Мироненко В. М. Исследование продуктов окисления активного угля азотной кислотой // *Журнал прикладной химии*. 1969. Т. 42, № 47. С. 833 – 838.
10. Ботвина Ю. В., Дьячкова Т. П. Исследование процесса жидкофазного окисления углеродных нанотрубок азотной кислотой // *Современные твердофазные технологии: теория. Практика, инновационный менеджмент: материалы V Междунар. науч.-инновац. молодежной конф. Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова, 2013*. С. 177 – 180.
11. One-step Preparation of Water-soluble Single-walled Carbon Nanotubes / L. Zhang, Q. Ni, Y. Fu, T. Natsuki // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P. 7095 – 7099.
12. Reactivity of Different Kinds of Carbon During Oxidative Purification of Catalytically Prepared Carbon Nanotubes / K. Hernadi, A. Siska, L. Then-Nga et al. // *Solid State Ionics*. 2001. P. 203 – 209.
13. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis et al. // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 833 – 840.

14. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications / Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 1096 – 1104.
15. Tang M., Dou H., Sun K. One-step Synthesis of Dextran Based Stable Nanoparticles Assisted by Self-assembly // *Polymer.* 2006. V. 47. P. 728 – 734.
16. Synthesis and Characterisation of SiO<sub>2</sub>-PEG Hybrid Materials / S. Grandi, A. Magistis, P. Mustarelli et al. // *J. Noncryst. Sol.* 2006. V. 352. P. 273 – 80.
17. Толстошеина М. А., Дьячкова Т. П. Разработка экспресс-методов окисления и амидирования УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» // *Аспекты ноосферной безопасности в приоритетных направлениях деятельности человека: материалы II Междунар. кластерной науч.-практ. конф. Тамбов, 2011. С. 67–68.*
18. Исследование закономерностей процессов функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев и др. // *Известия вузов: Химия и химическая технология.* 2013. Т. 56, № 5. С. 82 – 87.
19. Osswald S., Navel M., Gogotsi Y. Monitoring Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy.* 2007. V. 38. P. 728 – 736.
20. Irle S., Mews A., Morokuma K. Theoretical Study of Structure and Raman Spectra for Models of Carbon Nanotubes in Their Pristine and Oxidized Forms // *J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 106. P. 11973 – 11980.
21. Альперн В. Д., Каграманов З. Г. Сульфоновые полимеры. Свойства и применение // *Пластические массы.* 2006. № 11. С. 3 – 6.
22. The Effect of Functionalization on Structure and Electrical Conductivity of Multi-walled Carbon Nanotubes / C. H. Lau, R. Cervini, S. R. Clarke et al. // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 77 – 88.
23. Defectinduced Electrical Conductivity Increase in Individual Multiwalled Carbon Nanotubes / S. Agrawal, M. Raghuvver, H. Li, G. Ramanaath // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 193 104 – 193 103.
24. Singjai P., Changsarn S., Thongtem S. Electrical Resistivity of Bulk Multi-walled Carbon Nanotubes Synthesized by an Infusion Chemical Vapor Deposition Method // *Materials Science and Engineering: A.* 2007. V. 443. P. 42 – 46.
25. Влияние модификации функционализированными углеродными нанотрубками на свойства полисульфона / Т. П. Дьячкова, Е. П. Редкозубова, З. Г. Леус и др. // *Фундаментальные исследования.* 2013. № 8 (ч. 5). С. 1081 – 1086.
26. Some Aspects of Functionalization and Modification of Carbon Nanomaterials / T. P. Dyachkova, A. V. Melezhyk, S. Yu. Gorsky et al. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2013. V. 4, N 5. P. 605 – 621.

27. Effect of Oxidation Treatment of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Mechanical and Electrical Properties of their Epoxy Composites / Z. Špitalsky, C. A. Krontiras, S. N. Georga, C. Galiotis // *Composites: Part A*. 2009. V. 40. P. 778 – 783.

28. United States Patent Application 20090118420, C08L 25/08 20060101 C08L025/08; B29D 7/01 20060101 B29D007/01. Dispersions of Carbon Nanotubes in Copolymer Solutions and Functional Composite Materials and Coatings There from / Zou J., Zhai L., Huo Q.; Assignee University of Central Florida Research Foundation, Inc. № 249859/12; filed October 10, 2008; published May 7, 2009.

29. Diblock Copolymer Stabilization of Multi-wall Carbon Nanotubes in Organic Solvents and Their use in Composites / N. Sluzarenko, B. Heurtefeu, M. Maugey et al. // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 3207 – 3212.

30. United States Patent 6187823, C01B 31/00 (20060101); C01B 31/02; C09C 1/56; C09C 1/44; B01F 003/12; B01F 003/20; C09C 001/56. Solubilizing Single-walled Carbon Nanotubes by Direct Reaction with Amines and Alkylaryl Amines / Haddon R. C., Chen J.; assignee University of Kentucky Research Foundation (Lexington, KY) – № 09/409,296; filed September 29, 1999; published February 13, 2001.

31. United States Patent 2621193, Cl. 260-414. Polymeric Titanium Compounds / Langkammerer C. M.; assignor E. I. du Pont de Nemours and Company – № 170,703; filed June 27, 1950; published December 9, 1952.

32. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (4th Edition); V. 24. 538 p.

33. Мележик А. В., Хохлов П. А., Ткачев А. Г. Функционализация углеродных нанотрубок органотитанатами // *Вестник ВГУ*. 2013. № 1. С. 31 – 35.

34. Исследование процессов вторичной функционализации карбоксилированных углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, В. Н. Дружинина, К. Д. Богаева, М. О. Телегин // *Современные твердофазные технологии: теория. Практика, инновационный менеджмент: материалы IV Междунар. науч.-инноват. молодежной конф. Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова, 2012. С. 191 – 193.*

35. Использование углеродных нанотрубок для увеличения теплоустойчивости эпоксидных связующих / С. В. Кондрашов, Т. П. Дьячкова, В. А. Богатов и др. // *Перспективные материалы*. 2013. № 2. С. 17 – 23.

## 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗОФАЗНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

### 4.1. ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПАРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

При жидкофазной обработке УНТ кислотами возникает проблема утилизации отработанных кислот и поглощения из газообразных продуктов реакции кислотных оксидов. Длительный контакт с концентрированной азотной кислотой может способствовать повышению степени дефектности поверхностных слоев УНТ, что вызывает ухудшение их электропроводящих и механических свойств. Более перспективными с позиций опытно-промышленной реализации являются методы газофазного окисления углеродных нанотрубок. Однако закономерности таких процессов остаются малоизученными.

Один из возможных вариантов масштабирования процесса – окисление УНТ в парах азотной кислоты.  $\text{HNO}_3$  в газовой фазе является весьма активным окислителем. Благодаря этому время окисления может быть сокращено. Также при проведении газофазного процесса значительно сократится расход окисляющего реагента и объемы требующих утилизации продуктов реакции. Функционализированным углеродным нанотрубкам, полученным таким способом, не потребуются дополнительная очистка, нейтрализация и отмывка. Следовательно, количество стадий процесса тоже будет сокращено. В связи с возможными преимуществами процесса были исследованы закономерности окисления углеродных нанотрубок серии «Таунит» в парах азотной кислоты [1].

Опыты проводились в лабораторной установке (рис. 4.1), состоящей из вертикальной электрической печи 1, внутри которой располагался кварцевый трубчатый двухкамерный реактор. Верхняя камера с пористой керамической насадкой 2, снабженная патрубками для подачи жидкого окислителя 3 и инертного газа 4 предназначена для испарения окисляющего реагента. В нижнюю каме-

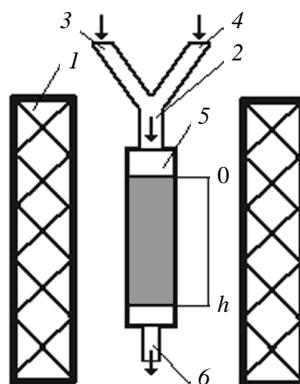
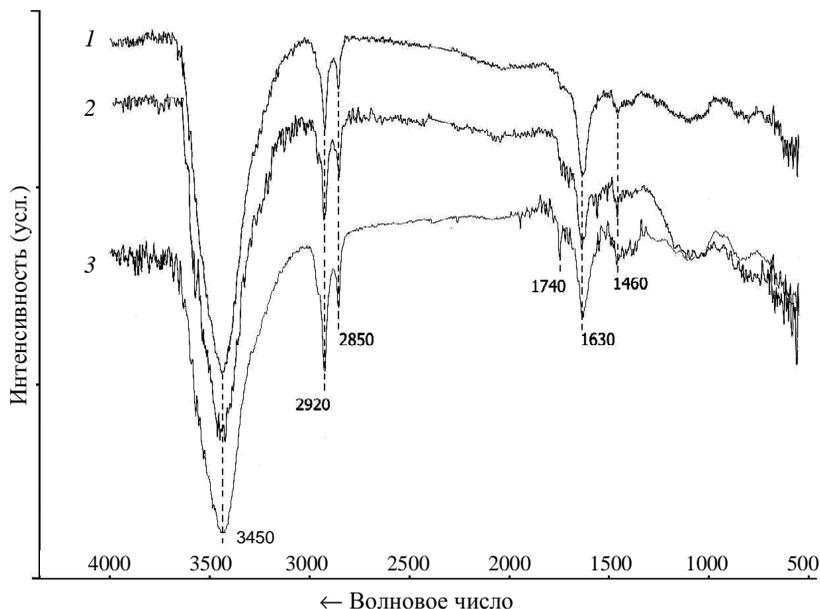


Рис. 4.1. Схема лабораторной установки для исследования процессов газофазной функционализации углеродных нанотрубок

ру 5 помещались УНТ, в ней протекал основной процесс. При этом высота слоя УНТ обозначена величиной  $h$ . Поскольку реагент подавался сверху, первыми в контакт с ним вступали УНТ, расположенные в верхней части слоя, поэтому он обозначен как «0». Нижняя камера заканчивается патрубком  $b$  для выхода газообразных продуктов реакции (оксиды азота, углекислый газ) и паров непрореагировавшей азотной кислоты.

Температура процесса поддерживалась постоянной и составляла в различных опытах от 120 до 200 °С. Время процесса варьировало от 1 до 20 ч. Перед подачей окислителя реактор продували аргоном в течение 30 мин при температуре процесса. Для удаления остаточных паров окислителя по окончании окисления через реактор снова продували аргон со скоростью 1 м<sup>3</sup>/ч. Скорость подачи азотной кислоты составляла 2 мл на 1 г УНТ в час.

Для выявления отличий в изменении характера поверхности углеродных нанотрубок при окислении азотной кислотой в жидкой и газовой фазе сравнивали ИК-спектры материалов при разных способах процессов [2]. Так, ИК-спектры исходных и окисленных УНТ «Таунит-МД» (рис. 4.2) характеризуются присутствием полос поглощения, обусловленных наличием связей C–H (2920; 2850 и 1460 см<sup>-1</sup>), >C=O



**Рис. 4.2.** ИК-спектры исходных (1), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (2) и в ее парах при 140 °С (3) углеродных нанотрубок «Таунит-МД». Время процессов окисления – 10 ч

( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) и O–H ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ). Последний пик может быть также объяснен присутствием как гидроксильных групп, образующихся при окислении нанотрубок, так и адсорбированной на поверхности материала воды. Дополнительная полоса поглощения, соответствующая колебанию связей C=O в карбоксиле ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) на ИК-спектре УНТ, окисленных кипячением в азотной кислоте, очень мало интенсивна. Для материала, окисленного в парах азотной кислоты, этот пик становится выраженным. Таким образом, данные ИК-спектроскопии косвенно свидетельствуют о том, что обработка углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты способствует их более глубокому окислению и появлению большего количества карбоксильных групп, чем при кипячении в концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

Была произведена оценка термической стабильности окисленных в парах азотной кислоты при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  в течение разного времени образцов УНТ «Гаунит-МД» (рис. 4.3). Термогравиметрическая (ТГ) кривая исходного материала показывает его устойчивость к термическому разложению на воздухе до температуры порядка  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . При  $580\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается 10%-ные потери массы образца, а наиболее интенсивная термоокислительная деструкция материала происходит при температуре выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Функционализированные УНТ заметно менее термостабильны. В таблице 4.1 приведены данные о температурах, при которых происходит 10%-ное снижение массы образцов с разной степенью функционализации карбоксильными группами.

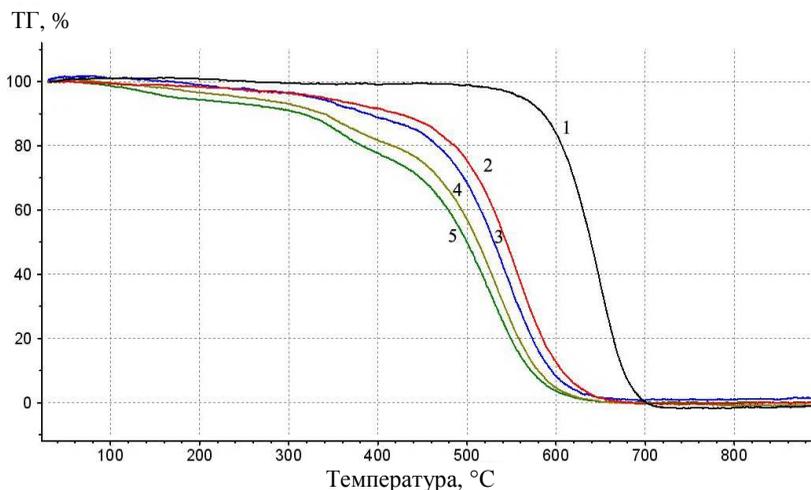


Рис. 4.3. ТГ-кривые исходных (1) и окисленных в парах азотной кислоты при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 (2); 10 (3); 15 (4) и 20 (5) ч УНТ «Гаунит-МД»

#### 4.1. Анализ ТГ-кривых рисунка 4.3

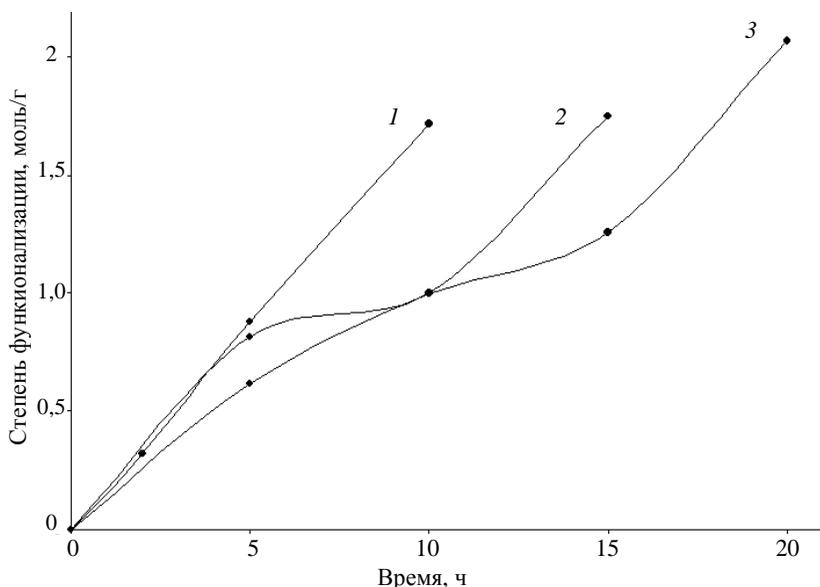
Время обработки УНТ в парах азотной кислоты	0	5	10	15	20
Температура, при которой происходит 10%-ное снижение массы образца на ТГ-кривой, °С	580	410	370	320	300

Уже после 5-часового окисления в парах азотной кислоты происходит значительное снижение устойчивости материала к термическому окислению. Чем дольше время выдержки материала в парах азотной кислоты, тем меньше его термическая стабильность.

Вид ТГ-кривых функционализированных материалов также заметно отличается от ТГ-кривой неокисленного образца. Участок потери массы окисленных материалов в температурном интервале до 150 °С связан с испарением адсорбированной воды. Второй – со 150 до 350 °С – согласно литературным данным [3], соответствует декарбоксилированию функционализированных УНТ. Потери массы материала при температурах от 350 до 500 °С могут быть объяснены отщеплением гидроксильных групп [4]. И, наконец, при температурах выше 500 °С происходит окисление самого углерода [5].

По данным титриметрии (рис. 4.4) при газофазном окислении при равном времени обработки наибольшую степень функционализации также показывают УНТ «Таунит-М». Причем во времени концентрация поверхностных групп для этого материала постоянно растет, не показывая каких-либо предельных значений. Видимо, происходит быстрое окисление поверхностного слоя, который затем начинает разрушаться, и окислению подвергаются нижележащие слои. На разрушение УНТ «Таунит-М» при окислении в парах азотной кислоты косвенно указывает уменьшение массы материала при длительном процессе. Следовательно, для «Таунита-М» подходит лишь кратковременный процесс обработки парами азотной кислоты, позволяющий достичь высокой степени функционализации.

Степень карбоксилирования «Таунита-МД» при обработке парами  $\text{HNO}_3$  растет медленнее. На соответствующей кривой можно выделить три участка: быстрое увеличение концентрации поверхностных групп (до 10 ч обработки), замедление процесса (10...15 ч обработки) и возобновление роста (после 15 ч). Аналогичные участки прослеживаются и на кривой изменения степени карбоксилирования при газофазном окислении парами азотной кислоты для «Таунита»: быстрый рост наблюдается до 5 часов, с 5 до 10 ч – замедление процесса, после



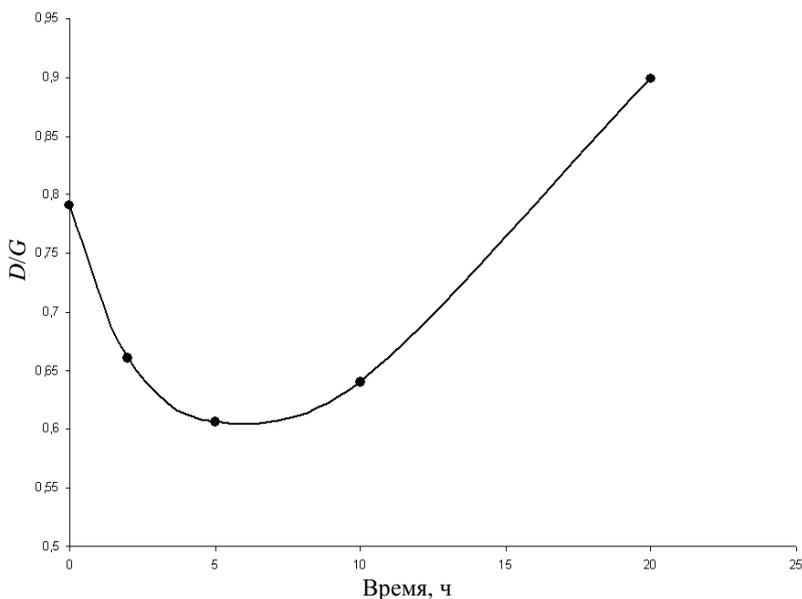
**Рис. 4.4. Зависимость степени карбоксилирования углеродных нанотрубок «Таунит-М» (1), «Таунит» (2) и «Таунит-МД» (3) от продолжительности обработки парами азотной кислоты при ( $t = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

10 ч – снова резкий рост. Такой вид кривых для «Таунита» и «Таунита-МД», видимо, обусловлен большей устойчивостью поверхностных слоев к разрушению. Задержка роста степени функционализации наблюдается при насыщении поверхностного слоя, а последующий рост связан с его разрушением. По полученным данным, поверхность материала «Таунит-МД» наиболее устойчива к разрушению под действием газообразного окислителя.

Во всем временном интервале и для всех исследованных УНТ степени функционализации при газофазном окислении выше, чем при жидкофазном при одинаковом времени обработки (см. рис. 3.5).

Можно предложить несколько причин более эффективного протекания газофазного окисления УНТ по сравнению с жидкофазным. С одной стороны, при жидкофазном процессе пришивка карбоксильных групп происходит только по местам первоначальных дефектов углеродных нанотрубок. Кроме того, при контакте с жидкостью «Таунит-М» и «Таунит-МД» образуют агломераты, из-за чего с окислителем контактирует только поверхность гранулы, а внутренняя ее часть функционализации не подвергается. При газофазном процессе трубки не агломерируют. Вся их поверхность доступна для функционализа-

ции, поэтому и степень ее выше. Свое влияние может оказать и температурный фактор. Поскольку жидкофазный процесс протекает примерно при 90...110 °С, а газофазный – при 140 °С. Более высокая глубина превращения может достигаться за счет более высокой температуры. И, наконец, из УНТ, полученных CVD-методом, невозможно полностью удалить остатки катализаторов, в частности, переходных металлов. При распределении трубок в жидкой кислоте переходные металлы переходят в растворимые нитраты, которые будут находиться в ходе процесса в растворенном состоянии в низкой концентрации. В газофазном процессе частицы переходных металлов остаются на поверхности или в объеме нанотрубок. В парах азотной кислоты также могут образовываться нитраты, но они при температуре процесса тут же разлагаются и образуют нелетучие оксиды. Возможно даже установление равновесия «нитрат переходного металла  $\rightleftharpoons$  оксид переходного металла». Благодаря этому частицы переходных металлов могут даже мигрировать по поверхности нанотрубок. В то же время известно, что они являются катализаторами процессов окисления. Следовательно, за счет их присутствия и миграции по поверхности возможна пришивка карбоксильных групп не только на местах первоначальных дефектов.



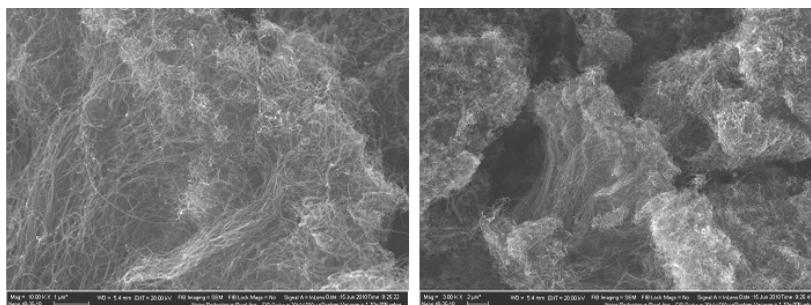
**Рис. 4.5.** Изменение соотношения мод  $D/G$  спектров комбинационного рассеяния материала «Таунит-М» при окислении в парах азотной кислоты при 140 °С

Пользуясь известными подходами [6], на основании оценки спектров КР исходных и окисленных материалов, показано, что кратковременная обработка УНТ в парах азотной кислоты способствует удалению остаточной аморфной фазы и «залечиванию» дефектов поверхности, однако при длительном окислении степень дефектности возрастает (рис. 4.5). Для УНТ «Таунит-М» оптимальное время окисления с позиций сохранения целостности внешнего графенового слоя составляет не более 5 ч.

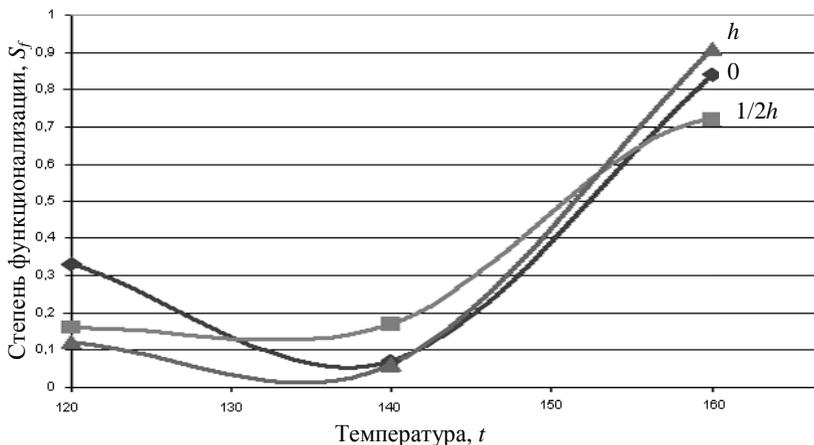
Как и предполагалось, морфология материала «Таунит-МД» при газофазном окислении сохраняется. Даже после 20-часового окисления в парах азотной кислоты, несмотря на увеличение степени дефектности боковых стенок, в объеме материала просматриваются пучки из параллельно расположенных относительно друг друга УНТ (рис. 4.6).

Таким образом, для материалов «Таунит-М» и «Таунит-МД» окисление в парах азотной более эффективно с позиций степени функционализации. При оптимальной продолжительности процесса структура поверхностных графеновых слоев нанотрубок также значительно лучше сохраняется при обработке в парах  $\text{HNO}_3$ . При этом расход окисляющего реагента на единицу массы продукта сокращается на порядок, что делает проблемы утилизации кислот и газообразных продуктов реакции решаемыми. На основе проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности масштабирования газофазного окисления УНТ до опытного и опытно-промышленного производства.

Однако при масштабировании этого процесса необходимо выяснить, при каких условиях окисление УНТ в стационарном слое является наиболее равномерным, и оценить влияние предварительной очистки УНТ от примесей металлоксидных катализаторов на эффективность функционализации. В ходе экспериментов оценивалась степень функ-



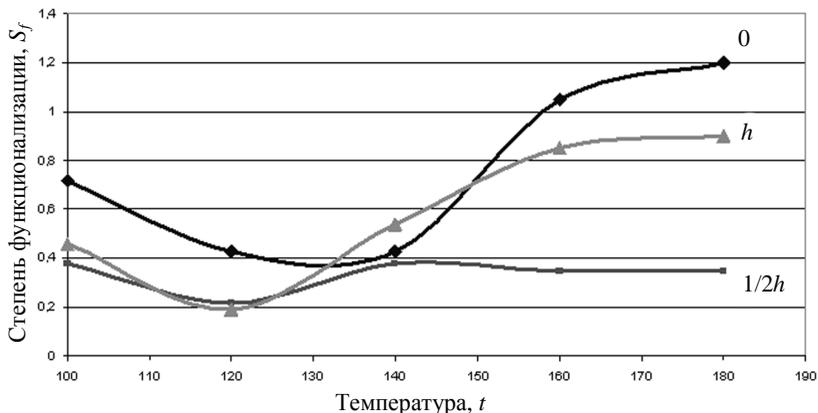
**Рис. 4.6. SEM-изображения УНТ «Таунит-МД» после 20-часового окисления в парах азотной кислоты при 140 °С**



**Рис. 4.7. Зависимости степени функционализации карбоксильными группами ( $S_f$ , ммоль/г) очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» на различных по высоте уровнях стационарного слоя от температуры при окислении в парах азотной кислоты**

ционализации УНТ, пробы которых брались из разных по высоте точек стационарного слоя. Показано, что  $S_f$  очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ с температурой несколько возрастает (рис. 4.7). При 160 °С она варьирует в пределах от 0,7 до 0,9 ммоль/г. Причем окисление в слое УНТ протекает равномерно.

При окислении в парах азотной кислоты предварительно не очищенных УНТ, максимальная степень функционализации достигает 1,2 ммоль/г в верхней части слоя УНТ (рис. 4.8). Однако процесс протекает крайне неравномерно по высоте лабораторного реактора. Это можно объяснить тем, что остатки катализатора, в частности, переходных металлов в парах азотной кислоты могут образовывать нитраты, которые при температуре процесса тут же разлагаются и образуют нелетучие оксиды. Возможно, из-за установления равновесия «нитрат переходного металла  $\rightleftharpoons$  оксид переходного металла» частицы переходных металлов могут мигрировать по поверхности нанотрубок. В то же время известно, что они являются катализаторами процессов окисления. Следовательно, за счет их присутствия и миграции по поверхности возможна пришивка карбоксильных групп не только на местах первоначальных дефектов. Протекание дополнительных, возможно, экзотермических процессов вызывает появление точек локального перегрева в слое УНТ, из-за чего окисление становится неравномерным.



**Рис. 4.8. Зависимости степени функционализации карбоксильными группами ( $S_f$ ) не очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» на различных по высоте уровнях стационарного слоя от температуры при окислении в парах азотной кислоты**

Следовательно, газофазное окисление очищенных от катализатора УНТ возможно в стационарном насыпном слое. Однако степень функционализации продукта при этом будет не столь высока. При окислении в парах азотной кислоты неочищенных УНТ позволяет достичь более высоких значений  $S_f$ , но реализовывать данный процесс необходимо при иных условиях. Предположительно, это должен быть аппарат с псевдо- или виброоживленным слоем УНТ.

## 4.2. ОКИСЛЕНИЕ В ПАРАХ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Окисление проводилось в лабораторной установке (рис. 4.1) в парах 37%-ной перекиси водорода при 140 °C в течение 5; 10; 15; 20 ч. При попадании в камеру раствор перекиси водорода испарялся. УНТ обрабатывались образовавшейся смесью водяных паров с газообразной перекисью водорода, в которой мольное соотношение  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}_2)$  составляло 3,6:1. В результате протекания процесса перекись водорода разлагается, на выходе из реактора присутствуют лишь водяные пары. Поэтому данный способ газофазной функционализации является экологически безопасным.

На рисунке 4.9 показаны ИК-спектры исходных и функционализированных в парах  $\text{H}_2\text{O}_2$  образцов «Таунита-М». Они подтверждают эффективность данного способа окисления с позиций изменения качественного состава функциональных групп на поверхности УНТ.

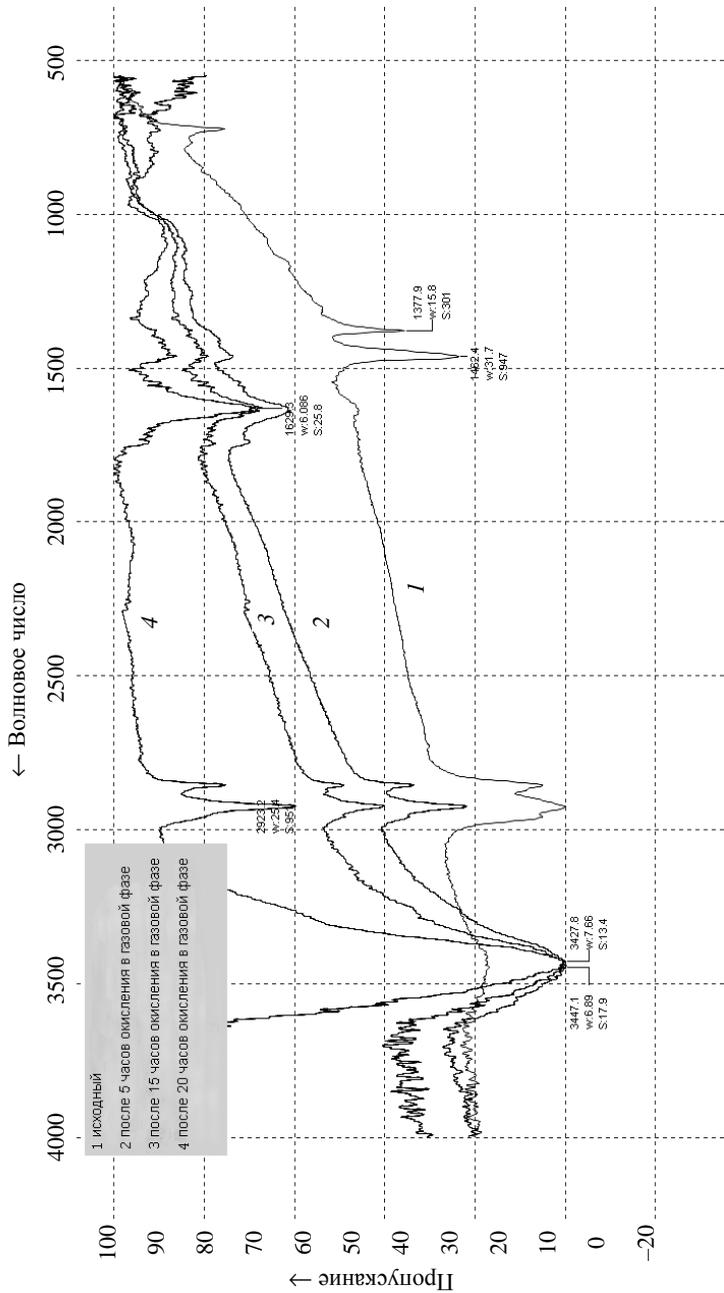
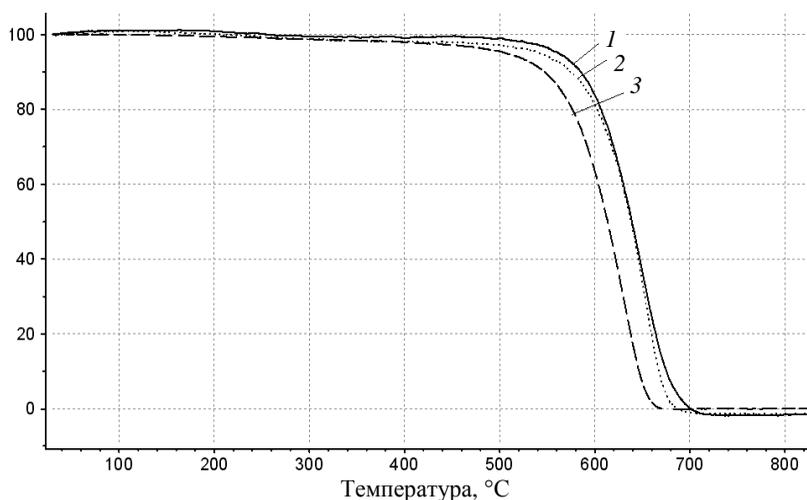


Рис. 4.9. ИК-спектры «Таунит-М» и их изменение при окислении в парах  $H_2O_2$  при  $140\text{ }^\circ\text{C}$

В результате на поверхности углеродных нанотрубок появляются карбоксильные группы. С увеличением продолжительности эксперимента площадь соответствующих им пиков увеличивается. Также по спектральным линиям можно сделать вывод, что при 20-часовой обработке УНМ в парах пероксида водорода получают мелкие частицы, хорошо распределяющиеся в полярной матрице (KBr). Это подтверждается отсутствием рассеивания ИК-лучей и параллельностью базовой спектральной и нулевой линий.

Однако, несмотря на изменение ИК-спектра материала при окислении в парах перекиси водорода, количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности оказалось ниже порога чувствительности титриметрического анализа. Можно было бы предположить, что функциональных групп на поверхности все же достаточно много, но они не имеют кислотно-основного характера, поэтому не определяются титриметрически. Однако, по данным термогравиметрического анализа поверхностных групп действительно минимальное количество, поскольку ТГ-кривая окисленного в парах перекиси водорода материала (например, «Таунита-МД») очень мало отличается от таковой для исходных УНТ (рис. 4.10). Для сравнения на рис. 4.10 показана ТГ-кривая для материала, окисленного в течение 10 ч в концентрированной азотной кислоте. По ее характеру видно, что степень функционализации этого образца заметно выше.



**Рис. 4.10.** ТГ-кривые исходных (1) и в течение 10 ч окисленных в парах перекиси водорода при 140 °С (2) и при кипячении в концентрированной азотной кислоте (3) УНТ «Таунит-МД»

**4.2. Анализ РФЭ-спектров исходных и окисленных  
в течение 10 ч при 140 °С в парах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub> УНТ «Таунит-М»**

Образец	Csp <sup>2</sup>	Csp <sup>3</sup>	C–ОН	C=O
Исходный	86,0	11,7	2,3	–
Окисленный в парах H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	74,2	14,7	9,0	2,1
Окисленный в парах HNO <sub>3</sub>	69,6	16,8	7,9	5,7

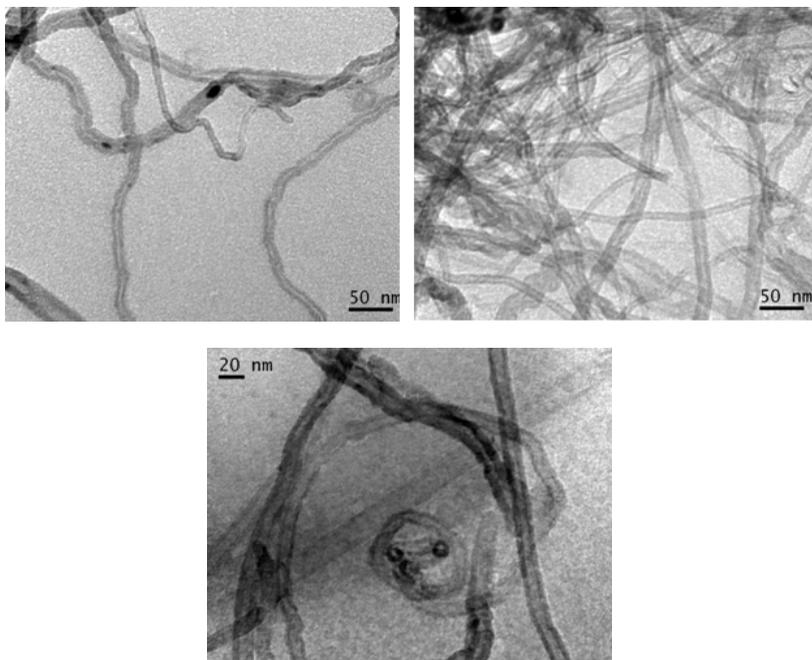
По данным РФЭ-спектроскопии (табл. 4.2) при окислении в парах перекиси водорода в объеме материала формируется очень незначительное количество карбонильных групп и достаточное количество гидроксильных групп. Эти группы должны иметь кислотный характер [7], но поскольку титриметрический анализ показывает отсутствие на поверхности групп, значит, они сосредоточены в объеме материала.

Энергодисперсионный химический анализ также показывает незначительное повышение содержания суммарного количества кислорода в образцах УНТ «Таунит-М» с 4,14 масс. % у исходного материала до 6,37 масс. % у окисленного в парах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение 30 ч.

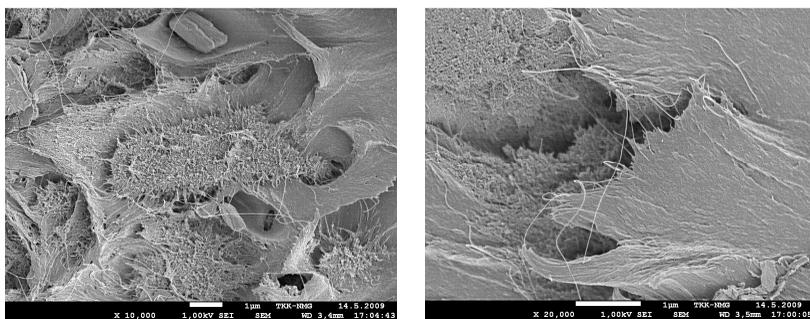
Морфология материала при таком способе окисления сохраняется. Окисленные УНТ имеют свойственный диаметр, открытые концы и включения металлоксидного катализатора (рис. 4.11).

Если предполагать наличие открытых гидроксильных групп на поверхности окисленного материала, то очевидно, они способны к донорно-акцепторному взаимодействию с нитрильными группами каучука. Однако в [8] показано, что их применение практически не дает преимуществ перед нефункционализированными материалами с позиций улучшения комплекса физико-механических свойств вулканизатов.

УНТ «Таунит-М», окисленные в парах перекиси водорода, существенно отличаются от исходных по действию на структуру полимерных матриц и по распределению в них [9]. Нефункционализированные УНТ «Таунит-М» образуют в полисульфоне (ПСК-1) отдельные, не связанные между собой агрегаты из почти параллельно ориентированных углеродных нанотрубок размером 5...10 мкм (рис. 4.12, *а* и *б*). Функционализированные в парах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> УНТ сетью покрывают ячейки из полисульфона диаметром 0,5...1 мкм (рис. 4.12, *в* и *г*). Образцы модифицированного окисленным данным способом УНТ полиуретана имеют выраженную слоистую структуру (рис. 4.12, *д*). На рисунке 4.12, *е* представлено ТЕМ-изображение пленки, полученной из разбавленного раствора нанокомпозита УНТ/полиуретан в этилацетате.



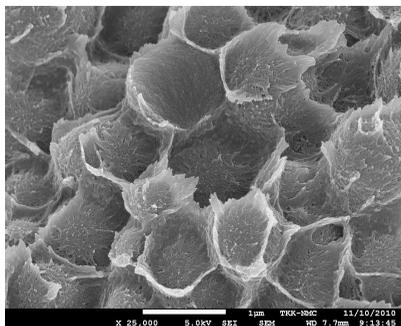
**Рис. 4.11. ТЕМ-изображения УНТ «Таунит-М» после 30-часового окисления в паре перекиси водорода при 140 °С**



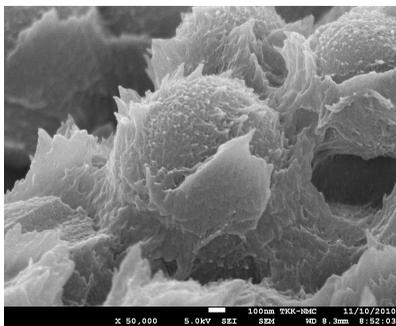
*a)*

*б)*

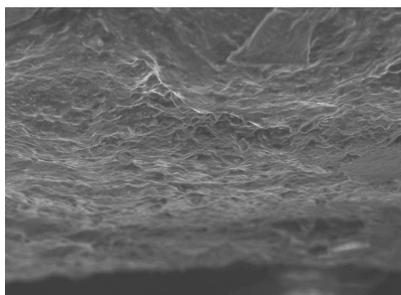
**Рис. 4.12. SEM- (*a – д*) и ТЕМ-изображения (*е*) (увеличение: *a – в* 10 000; *б – в* 20 000; *г – в* 50 000; *е – в* 25 000; *д, е – в* 1500 раз) нанокomпозитов полисульфона ПСК-1 (*a, б*), смеси эпоксидной смолы и полисульфона (*в* и *г*) и полиуретана SKU-8A (*д* и *е*) с исходными (*a, б*) и окисленными в парах перекиси водорода УНТ «Таунит-М»**



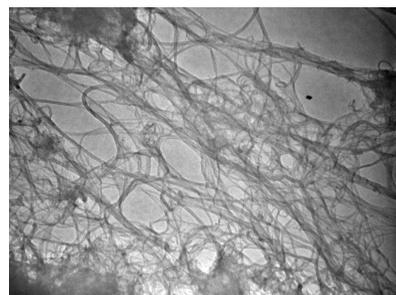
б)



г)



д)



е)

**Рис. 4.12. Окончание**

Приведенные данные свидетельствуют о выраженном влиянии паров перекиси водорода при повышенных температурах на УНТ. Предположительно, происходит разложение перекиси водорода на концах углеродных нанотрубок, содержащих остатки частиц, используемых в качестве катализаторов CVD-процесса переходных металлов, до свободных радикалов, обладающих высокой реакционной способностью. Эти свободные радикалы не успевают переместиться далеко от места своего образования, так как сразу вступают в реакцию, в которой они являются окислителями. Таким образом, происходит локальная концевая и подповерхностная функционализация кислородсодержащими группами, благодаря чему столь выражено структурирующее действие УНТ на полимерные матрицы.

### 4.3. ОЗОНИРОВАНИЕ

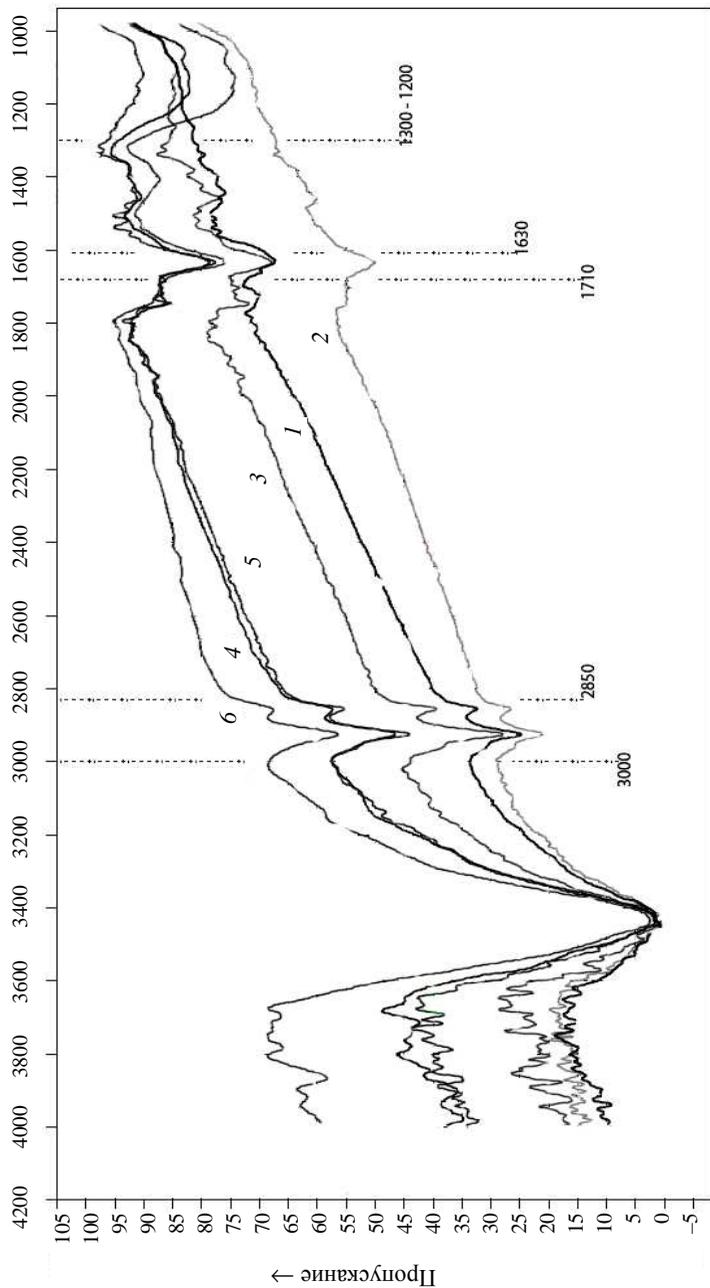
Процесс обработки УНТ озоном также перспективен для масштабирования. Его преимуществами являются: протекание при комнатной температуре, легкость в подборе конструкционных материалов оборудования, отсутствие токсичных продуктов реакции и необходимости дополнительной очистки функционализированных УНТ от реагентов. Однако установлено, что степень функционализации поверхности УНТ при обычной обработке озоном невысока.

В настоящем разделе исследован процесс озонирования исходных и предварительно очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-МД» (производства «Нанотехцентр», Тамбов). Проведено две серии опытов. В первой из них осуществлялась обработка УНТ смесью озона с неосушенным воздухом в лабораторной установке, состоящей из компрессора воздуха, озонатора, реакционной колбы с УНТ и блока утилизации непрореагировавшего озона. Во второй серии подаваемый в озонатор воздух предварительно осушивался для увеличения концентрации озона в окисляющей смеси. Затем в озоново-воздушную смесь подавался активирующий реагент (безводная азотная кислота или триоксид серы, образующийся при испарении олеума). Окисление этой смесью протекало в реакционном сосуде, после которого газовая смесь очищалась от паров активирующего реагента и непрореагировавшего озона [10].

ИК-спектры УНТ «Таунит-МД», окисленных озоном при различных способах процесса, представлены на рис. 4.13. Типичные пики поглощения сведены в табл. 4.3.

Для всех образцов характерно наличие на поверхности алкильных групп, являющихся остатками углеводородного сырья при CVD-синтезе УНТ. Эти же пики имеются на поверхности неокисленного «Таунита-МД» (см. рис. 4.2). Полосы поглощения, характерные для колебаний связей в ароматических системах, проявленные в ряде случаев, могут быть связаны с разрушением поверхностных слоев УНТ и с образованием фрагментов, содержащих индивидуальные ароматические кольца. Причем наиболее интенсивно такое разрушение, видимо, происходит при использовании в качестве активатора процесса триоксида серы, образующегося при испарении олеума.

По мере окисления на поверхности УНТ появляются гидроксильные, карбонильные, карбоксильные группы. Интенсивность полос поглощения, присущих для гидроксильных групп, увеличивается. Также при использовании  $\text{SO}_3$  в качестве активатора стимулируется пришивка к поверхности УНТ гидроксильных групп в большей мере. Активирование же озона азотной кислотой приводит к образованию на поверхности УНТ карбоксильных групп (пики при  $1710 \dots 1780 \text{ см}^{-1}$  более выражены), в то время как ОН-групп на поверхности УНТ, по данным ИК-спектроскопии становится меньше.



**Рис. 4.13.** ИК-спектры УНТ «Гаунит-МД», окисленных озоном в течение 2 (1, 4); 4 (2, 5) и 8 (3, 6) ч. Активатор озонирования – пары азотной кислоты (1, 2, 3), триоксид серы (4, 5, 6)

**4.3. Пики поглощения, идентифицируемые на ИК-спектрах, озонированных при различных условиях УНТ «Гаунит-МД»**

№ п/п	Условия озонирования	Волновые числа, см <sup>-1</sup>												
		680...700	750...800	1100...1200	1350...1470	1620...1680	1710...1780	1840...2000	2850...3000	3440...3600				
1	Время – 2 ч; активатор – HNO <sub>3</sub>	Слабый	Очень слабый	Нет	Слабый	Выражен	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Выражен
2	Время – 4 ч; активатор – HNO <sub>3</sub>	Очень слабый	Нет	Нет	Слабый	Выражен	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Выражен
3	Время – 6 ч; активатор – HNO <sub>3</sub>	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Выражен	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Выражен
4	Время – 2 ч; активатор – SO <sub>3</sub>	Слабый	Слабый	Выражен	Слабый	Выражен	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Выражен

№ п/п	Условия озонирования	Волновые числа, см <sup>-1</sup>										
		680...700	750...800	1100...1200	1330...1470	1620...1680	1710...1780	1840...2000	2850...3000	3440...3600		
5	Время – 4 ч; активатор – SO <sub>3</sub>	Слабый	Слабый	Выражен	Слабый	Выражен	Выражен	Слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Выражен
6	Время – 6 ч; активатор – SO <sub>3</sub>	Выражен	Слабый	Выражен	Слабый	Выражен	Очень слабый	Слабый	Слабый	Слабый	Выражен	
Интерпретация по [11]		Колбания связи С–Н в ароматических циклах	Колбания связи С–Н в ароматических циклах	Деформационные, а также валентные колбания связи С–О в R–O–C–O–R'	Деформационные колбания связи С–Н при sp <sup>3</sup> -гибризации	Колбание связи >C=O в карбониле	Валентные колбания карбогильной группы карбоновых кислот	В СН <sub>3</sub> деформационные колбания	Симметричные колбания связи СН <sub>2</sub>	Валентные колбания связи О–Н в гидроксиле, адсорбированная вода		

На ИК-спектрах образцов, окисленных озоном в присутствии  $\text{SO}_3$ , также достаточно четко идентифицируется группа полос поглощения при  $1100 \dots 1200 \text{ см}^{-1}$ , которые характерны для функциональных групп состава  $\text{R-O-C-O-R}'$ , образование которых вероятно при озонировании.

Таким образом, при активированном озонировании УНТ образуются кислородсодержащие группы различного состава. Гидроксильные и карбоксильные группы встречаются на поверхности УНТ, окисленных при различных условиях процесса.

Однако, очевидно, что количественные соотношения этих групп в зависимости от длительности процесса и выбранного способа активирования могут варьировать. Только при озонировании в присутствии  $\text{SO}_3$  методами ИК-спектроскопии на поверхности УНТ обнаруживаются функциональные группы состава  $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ .

Исходные и предварительно очищенные от примесей металлоксидных катализаторов УНТ «Таунит-МД» окислялись смесью озона и неосушенного воздуха в течение 4 ч. Степень функционализации ( $S_f$ )  $\text{COOH}$ -группами по данным титриметрии соответственно составила 0,115 и 0,230 ммоль/г.

Показатель  $S_f$  предварительно очищенных УНТ в 2 раза выше, чем содержащих примеси металлоксидного катализатора. Действительно, озон способен вступать в реакцию с используемыми в качестве катализаторов CVD-процесса металлами и их оксидами. При синтезе «Таунита-МД» используется катализатор, содержащий Fe, Co, Mo и Al. В составе неочищенных УНТ эти элементы могут быть как в состоянии восстановленных металлов, так и в виде оксидов различной валентности. Озон реагирует с металлами и оксидами промежуточной валентности, переводя их в оксиды металлов с высшей степенью окисления [12]. Таким образом, УНТ целесообразно очищать от примесей металлоксидных катализаторов, так как, видимо, озон, в первую очередь реагирует именно с ними, а уж потом с атомами поверхности углеродных нанотрубок.

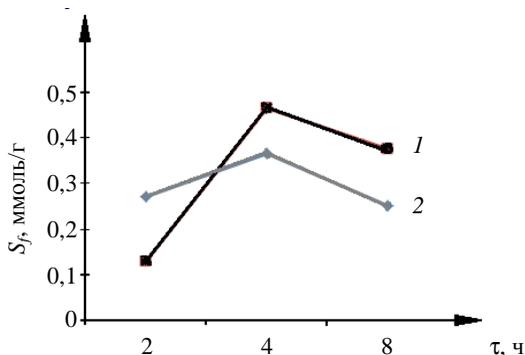
Изменение степени функционализации УНТ «Таунит-МД» карбоксильными группами во времени в ходе окисления озоном при использовании различных активаторов процесса (рис. 4.14) проходит через максимум, соответствующий 4 ч.

Для объяснения наблюдаемого эффекта необходимо проводить расширенный эксперимент, поскольку при построении данной зависимости использовались неочищенные УНТ. Однако на основании полученной зависимости можно сделать вывод об оптимальном времени процесса.

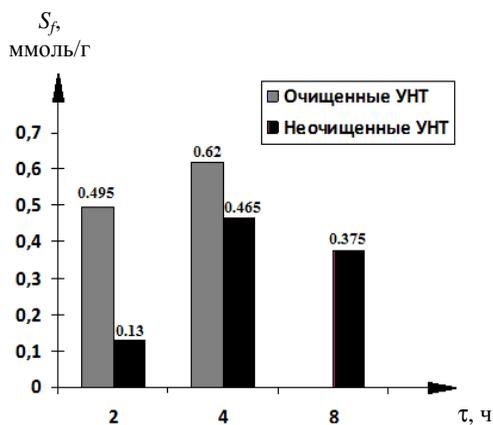
При малом времени процесса (2 ч) степень функционализации поверхности УНТ  $\text{COOH}$ -группами выше при активировании озона триоксидом серы (см. рис. 4.14). Использование паров азотной кислоты в качестве активатора процесса окисления при более длительном времени процесса (4 и 8 ч) способствует появлению на поверхности

УНТ большего количества карбоксильных групп, чем при использовании триоксида серы. Это подтверждает вывод, сделанный ранее на основании ИК-спектров.

По данным диаграммы, приведенной рис. 4.15, выводы о целесообразности предварительной очистки УНТ от примесей катализатора справедливы и при активированном озонировании.



**Рис. 4.14.** Изменение степени функционализации неочищенных УНТ «Таунит-МД» карбоксильными группами ( $S_f$ ) во времени при окислении озонем, активированном: 1 – парами азотной кислоты; 2 – триоксидом серы



**Рис. 4.15.** Степень функционализации карбоксильными группами УНТ «Таунит-МД» ( $S_f$ , ммоль/г) окисленных смесью озона с осушенным воздухом. Активация парами азотной кислоты

На основании проведенных исследований показано, что использование добавок паров азотной кислоты и триоксида серы к смеси озона с воздухом активирует процесс окисления, что выражается в увеличении степени функционализации поверхности УНТ карбоксильными группами и возможности эффективного протекания процесса при комнатной температуре. Определено оптимальное время озонирования.

#### 4.4. АМИДИРОВАНИЕ

Амидированные углеродные нанотрубки гораздо лучше, чем карбоксилированные, совместимы, в частности, с эпоксидными матрицами и наилучшим образом сказываются на механофизических свойствах композитов. Однако, как правило, привитие амидных групп к поверхности УНТ осуществляется по схеме, предполагающей обработку УНТ хлористым тиоилом, а затем различными аминами [13]. Этот способ применим в лабораторных условиях. Однако его реализация в более крупных масштабах весьма затруднительна ввиду многоступенчатости и использования высокотоксичных реагентов.

Газофазное амидирование карбоксилированных УНТ в атмосфере аммиака при повышенных температурах допускает реализацию в опытно-промышленном масштабе. В связи с этим в данном разделе представлены результаты исследования закономерностей данного процесса [14]. В качестве исходных использованы окисленные кипячением в концентрированной азотной кислоте углеродные нанотрубки «Таунит-М». По данным титриметрии, степень их функционализации СООН-группами составляла 0,6 ммоль/г. Карбоксилированные УНТ помещались в камеру лабораторного трубчатого реактора из кварцевого стекла. Реактор (рис. 4.1) находился внутри вертикальной электропечи. Температура процесса в разных опытах составляла 160...300 °С и контролировалась с помощью прикрепленной к стенке реактора термомпары. Перед началом процесса через реакционную камеру продувался аргон, при этом происходил прогрев печи. При достижении необходимой температуры начиналась подача аммиака. Время подачи NH<sub>3</sub> составляло 2...10 ч. По окончании процесса температуру в реакционной камере понижали, для удаления остаточного аммиака через нее продували аргон.

Происходящие при этом процессы упрощенно можно отразить следующей схемой:



В результате обработки окисленных УНТ в парах аммиака при 200 °С получены амидированные нанотрубки. Качественный состав

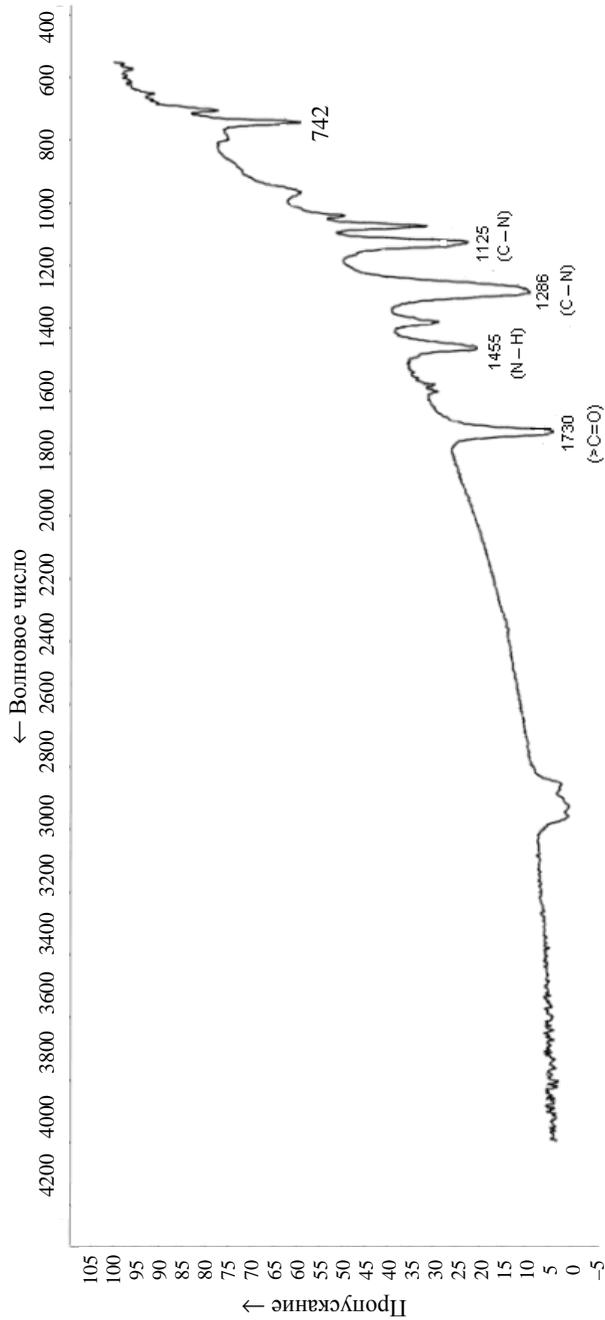
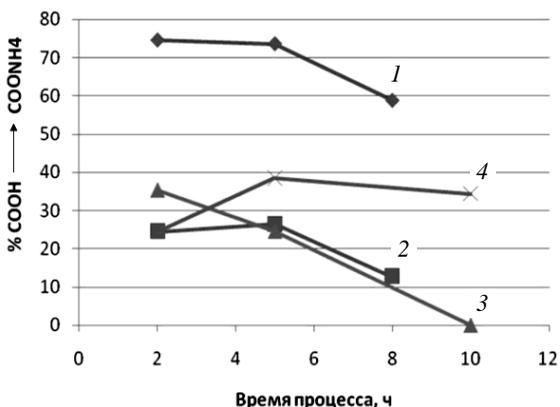


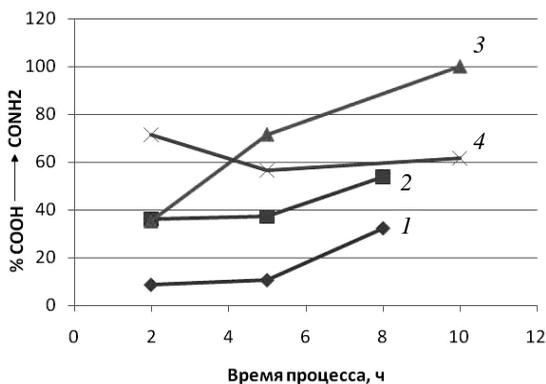
Рис. 4.16. ИК-спектр амидированных УНГ «Таунит-М»

поверхностных функциональных групп доказан с помощью ИК-спектров, на которых (рис. 4.16) отсутствует полоса поглощения, соответствующая наличию гидроксильной группы, но появляются пики, характерные для связей С–N (1286 и 1125  $\text{см}^{-1}$ ) и N–H (1464 и 742  $\text{см}^{-1}$ ) [15].

Была оценена степень превращения карбоксильных групп в солевые (аммонийные) (рис. 4.17) и амидные (рис. 4.18) в ходе процессов при температурах от 160 до 300 °С.



**Рис. 4.17.** Доля COOH-групп (%), превратившихся в COONH<sub>4</sub> при обработке карбоксилированных УНТ аммиаком при температуре (°С): 1 – 160; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300



**Рис. 4.18.** Доля COOH-групп (%), превратившихся в CONH<sub>2</sub> при обработке карбоксилированных УНТ аммиаком при температуре (°С): 1 – 160; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300

Показано, что в ходе процесса степень превращения COOH-групп в COONH<sub>4</sub> в ходе процесса постепенно убывает ввиду их дальнейшего превращения в CONH<sub>2</sub>. Однако такая типичная картина наблюдается лишь в температурном интервале от 160 до 250 °С. Наиболее эффективно амидирование протекает при 250 °С. При этой температуре в течение 10 ч до 100% карбоксильных групп превращается в амидные. При более высокой температуре (300 °С), очевидно, наблюдается смещение химического равновесия в сторону исходных продуктов, что может быть обусловлено экзотермичностью протекающих реакций.

Таким образом, в ходе проведенных исследований найден оптимальный режим газофазного амидирования, позволяющий добиться наиболее полного превращения карбоксильных групп в амидные. В этих условиях предполагается проводить данный процесс и в промышленном масштабе. Однако для окончательных расчетов необходимо проведение уточняющих исследований для подтверждения механизмов протекающих реакций, определения величин их тепловых эффектов и влияния морфологии и степени предварительной функционализации углеродных нанотрубок на закономерности амидирования.

#### Список литературы к главе 4

1. Исследование газофазного окисления углеродных нанотрубок / С. Ю. Горский, Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев, А. В. Шуклинов // Научное обозрение. 2012. № 6. С. 173 – 176.
2. Исследование закономерностей процессов функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев и др. // Известия вузов: Химия и химическая технология. 2013. Т. 65, № 5. С. 82 – 87.
3. Tang M., Dou H., Sun K. One-step Synthesis of Dextran Based Stable Nanoparticles Assisted by Self-assembly // Polymer. 2006. V. 47. P. 728 – 734.
4. Synthesis and Characterisation of SiO<sub>2</sub>–PEG Hybrid Materials / S. Grandi, A. Magistis, P. Mustarelli et al. // J. Noncryst. Sol. 2006. V. 352. P. 273 – 80.
5. Purification of Single-walled Carbon Nanotubes Synthesized by the Hydrogen Arc-discharge Method / P. Hou, C. Liu, Y. Tong et al. // J. Mater. Res. 2001. V. 16. P. 2526 – 2529.
6. Characterisation of Carbon Nanotube Materials by Raman Spectroscopy and Microscopy – A Case Study of Multiwalled and Singlewalled Samples / A. M. Keszler, L. Nemes, S. R. Ahmad, X. Fang // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2004. V. 6, N 4. P. 1269 – 1274.

7. Boehm H. P. Chemical Identification of Surface Groups // *Advances in Catalysis and Related Subjects*. 1996. N 16. P. 179 – 274.

8. Влияние строения и химии поверхности углеродных наноструктур на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / И. А. Мансурова, О. Ю. Копалина, С. В. Фомин и др. // *Известия вузов: Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56, № 5. С. 77 – 81.

9. Влияние структурной организации углеродных нанотрубок на радиоэкранирующие и электропроводящие свойства нанокомпозитов / Р. В. Акатенков, И. В. Аношкин, А. А. Беляев и др. // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 1. С. 35 – 42.

10. Богаева К. Д., Сухоруков А. К., Дьячкова Т. П. Разработка эффективного способа озонирования углеродных нанотрубок // *Современные твердофазные технологии: теория. Практика, инновационный менеджмент: материалы V Междунар. науч.-инновац. молодежной конф.* Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова, 2013. С. 180 – 183.

11. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. 541 с.

12. Манулов В. А., Родионов В. И. *Основы химии*. Интернет-учебник. <http://www.hemi.nsu.ru/ucheb166.htm>

13. Surface Modifications for the Effective Dispersion of Carbon Nanotubes in Solvents and Polymers / S. W. Kim, T. Kim, Y. S. Kim et al. // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 3 – 33.

14. Дружинина В. Н., Дьячкова Т. П. Исследование процессов газофазного амидирования углеродных нанотрубок // *Современные твердофазные технологии: теория. Практика, инновационный менеджмент: материалы V Междунар. науч.-инновац. молодежной конф.* Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова, 2013. С. 172 – 175.

15. Толстошеина М. А., Дьячкова Т. П. Разработка экспресс-методов окисления и амидирования УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» // *Аспекты ноосферной безопасности в приоритетных направлениях деятельности человека: сб. материалов II междунар. науч.-практ. конф. ТГТУ*. Тамбов, 2011. С. 67–68.

## 5. МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПОЛИАНИЛИНОМ

---

### 5.1. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОКИСЛИТЕЛЯ И УСЛОВИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Степень полимеризации, морфологические параметры модифицирующего слоя, редокс-формы полианилина и степень протонирования, а следовательно, и его электрофизические и электрохимические свойства зависят от природы окислителя, соотношения окислителя к исходному анилину, последовательности и скорости прибавления реагентов, кислотности среды, температуры. Для получения материала с заданными свойствами, прежде всего, необходимо определить оптимальные условия его синтеза.

В данной части работы было исследовано влияние природы окислителя и условий синтеза полианилина, в том числе в присутствии углеродных нанотрубок, на выход целевого продукта, электропроводящие свойства нанокompозитов ПАНИ/УНТ и их морфологические особенности [1].

Для получения нанокompозитов были использованы углеродные нанотрубки марки «Таунит-М». Нанокompозиты ПАНИ/УНТ были получены методом окисления анилина персульфатом аммония или перманганатом калия в кислой среде в присутствии углеродных нанотрубок «Таунит-М», предварительно очищенных от минеральных примесей (остатков катализатора) путем обработки соляной кислотой.

Окислительную полимеризацию анилина под действием персульфата аммония проводили при охлаждении реакционной смеси до 0 °С. При использовании перманганата калия в качестве окисляющего реагента реакцию проводили при 20 °С. Углеродные нанотрубки диспергировали в воде с помощью ультразвука с применением установки «IL-10». Полученную суспензию помещали в круглодонную колбу, снабженную фторопластовой механической мешалкой. Растворы реагентов подавались в реакционную массу с помощью шприцевого дозатора марки «ДШВ-01». Термостатирование смеси осуществлялось с помощью криотермостата или водяной бани. По окончании подачи окислителя реакционную смесь перемешивали в течение 0,5...1 ч и выдерживали 8 часов. Затем отделяли нерастворимый продукт и промывали его водой до исчезновения окраски фильтрата, а затем ацето-

ном. Промывка ацетоном была необходима для удаления из реакционной массы растворимых в нем олигомерных продуктов. Полученный материал высушивали при температуре 80 °С до постоянной массы. В экспериментах варьировали концентрацию кислоты в реакционной смеси, соотношение окислителя и исходного анилина, скорость прибавления окислителя, количество добавляемых в систему углеродных нанотрубок. В некоторых экспериментах углеродные нанотрубки предварительно окисляли перманганатом калия в кислой среде для прививки поверхностных карбоксильных групп.

Массовое содержание ПАНИ в полученных образцах нанокомпозигов ПАНИ/УНТ рассчитывали как разность масс сухого композита и исходных углеродных нанотрубок.

Для определения массового содержания диоксида марганца в композитах с ПАНИ навески образцов сжигали в муфельной печи при 700 °С на воздухе. В данных условиях марганец переходит в оксид состава  $Mn_3O_4$ . Из полученных данных рассчитывали содержание в исходных образцах  $MnO_2$ .

Для определения удельного электрического сопротивления образцы полученных материалов помещали в стеклянную трубку сечением 0,060 см<sup>2</sup> и сжимали с помощью двух металлических поршней диаметром 2,7 мм под давлением 10 МПа. Электрическое сопротивление образца измеряли мультиметром M838 и затем пересчитывали на удельное сопротивление в (ρ, Ом·см) по формуле

$$\rho = \frac{R_{\text{изм}} S}{h},$$

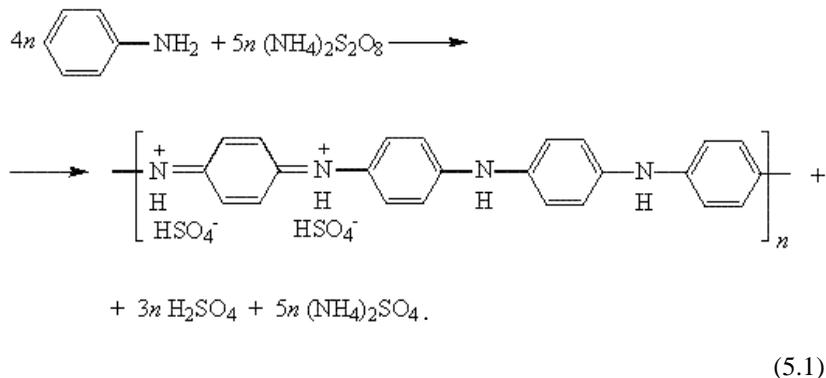
где  $R_{\text{изм}}$  – измеренная величина электрического сопротивления материала, Ом;  $S$  – сечение стеклянной трубки (0,060 см<sup>2</sup>);  $h$  – высота столбика материала под давлением, см.

Как правило, высота столбика измеряемого образца составляла 0,3...0,4 см.

Морфология полученных композитов на основе углеродных нанотрубок, модифицированных полианилином, исследовалась методом электронной микроскопии на двухлучевом сканирующем электронном микроскопическом комплексе Neon 40, Carl Zeiss.

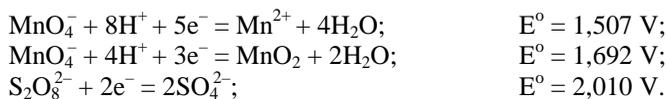
Как отмечалось в обзоре литературы, метод с применением в качестве окислителя персульфата аммония является наиболее распространенным для синтеза полианилина и композиционных материалов на его основе. Обычно процесс проводят при температуре 0...+5 °С при постепенном прибавлении раствора персульфата аммония к ки-

слому раствору, содержащему анилин и вспомогательные вещества (ПАВ, УНТ, темплаты и т.п.). Для окислительной полимеризации анилина характерно непрерывное понижение рН среды, так как в ходе реакции освобождаются протоны. Суммарный процесс окисления персульфатом аммония до эмеральдиновой соли может быть описан с помощью следующего уравнения:



Особенностью персульфата аммония является высокий окислительно-восстановительный потенциал, благодаря чему он эффективно окисляет анилин. Однако скорость реакций окисления-восстановления с участием персульфата аммония в отсутствие катализаторов (соединений переходных металлов) относительно невелика. Персульфат аммония также постепенно гидролизуется в водном растворе, причем скорость гидролиза зависит от температуры и рН раствора. Снизить степень гидролиза персульфата аммония позволяет охлаждение реакционной массы. Окисление анилина персульфатом аммония в кислых средах протекает относительно медленно. Реакция имеет индукционный период.

Перманганат, так же как и персульфат, обладает высоким редокс-потенциалом:



Однако в окислительно-восстановительные реакции перманганат вступает быстрее, чем персульфат аммония. В связи с этим возникает проблема, связанная с возможностью переокисления органических веществ вследствие местного избытка перманганата при его прибавлении к реакционной смеси. Например, анилин в присутствии избытка

окислителя (диоксида марганца) в сернокислой среде окисляется до *n*-бензохинона [2]. Чтобы свести к минимуму эффекты местного переокисления, раствор перманганата калия прибавляли в реакционную смесь через тонкую (1 мм) трубку из фторопласта-4 при интенсивном перемешивании (400 об/мин).

Редокс-потенциал и направление окислительно-восстановительных реакций с участием перманганата зависит также от кислотности среды. В нейтральных, слабощелочных и слабокислых растворах восстановление перманганата идет преимущественно с образованием диоксида марганца:



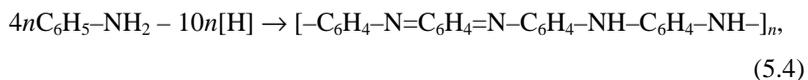
Как показали эксперименты, при осаждении диоксида марганца из водного раствора в слабокислой среде образуется гидратированный диоксид марганца с составом, близким к моногидрату,  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В сильнокислой же среде восстановление перманганата идет до двухвалентного марганца:

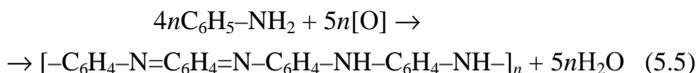


Таким образом, при проведении реакции окисления анилина перманганатом в среде с достаточной концентрацией кислоты осаждения диоксида марганца можно избежать или свести его к минимуму. Согласно уравнению (5.3), в процессе восстановления перманганата калия в кислой среде концентрация кислоты уменьшается. С целью поддержания постоянной кислотности во время синтеза полианилина в реакционную смесь из отдельного дозатора прибавляли раствор кислоты. Концентрацию и скорость подачи кислоты рассчитывали таким образом, чтобы концентрация кислоты в реакционной смеси оставалась постоянной. При проведении реакции в слабокислой среде брали большее соотношение перманганата к анилину, учитывая то, что реакция могла протекать по схеме (2), где окислительный эквивалент перманганата больше.

Обычно в результате окислительной полимеризации анилина в кислой среде с количеством окислителя, близким к теоретическому или взятому в небольшом избытке, образуется зеленая форма полианилина – протонированный эмеральдин [3]. Теоретически, для образования идеальной цепочки «зеленой» формы полианилина от каждой молекулы исходного анилина необходимо отобрать 2,5 атома водорода:



или



(молекулы серной кислоты, протонирующие полианилин, опущены для удобства расчета).

Согласно приведенным уравнениям окислительно-восстановительных реакций, для превращения анилина в «зеленую» форму полианилина на 1 г-моль исходного анилина необходимо количество окислителя, эквивалентное 1,25 г-атома кислорода, что составляет 1,25 моль персульфата аммония или 0,5 г-моль перманганата, если считать по реакции его восстановления до сульфата двухвалентного марганца в кислой среде.

В работе [4] также было найдено, что оптимальный выход и оптимальные электрофизические параметры полианилина, получаемого окислением анилина персульфатом аммония в солянокислой среде, достигается при мольном соотношении 1,25 моль персульфата аммония на 1 моль анилина, что совпадает с приведенным выше теоретическим расчетом.

Таким образом, можно предположить, что в случае использования перманганата калия в качестве окислителя анилина его оптимальное количество также должно быть близким к теоретическому (0,5 моль на 1 моль исходного анилина).

В таблице 5.1 приведены условия синтеза и параметры образцов полианилина и его композитов с диоксидом марганца и УНТ, полученных при окислении анилина перманганатом калия и персульфатом аммония в кислых водных растворах в различных условиях.

Как видно из табл. 5.1 (образцы № 1 – 3), при проведении реакции окисления анилина перманганатом калия в слабокислой среде образцы содержат значительное количество  $\text{MnO}_2$  (как показали проведенные опыты и анализ образцов, при осаждении из водного раствора образуется гидратированный диоксид марганца с составом, близким к  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Нанокompозиты ПАНИ/диоксид марганца, ПАНИ/диоксид марганца/УНТ были синтезированы в работах [5 – 9]. В этих работах были предложены различные методы получения этих нанокompозитов, а именно: осаждение диоксида марганца на заранее синтезированный полианилин и осаждение полианилина на заранее синтезированные наночастицы диоксида марганца. Было выявлено, что ПАНИ и диоксид марганца в нанокompозите обладают гораздо большей емкостью как электродный материал в конденсаторе двойного электрического слоя (510 Ф/г), чем эти же компоненты по-отдельности [9]. Образцы,

### 5.1. Зависимость выхода и свойств полианилина и композитов ПАНИ/УНТ от условий синтеза

Образец	[A], М	Мольное соотношение окислителя к исходному анилину	t, ч	% MnO <sub>2</sub>	% ПАНИ	Выход ПАНИ, %	ρ, Ом·см
1) MnO <sub>2</sub> / ПАНИ	0,1 М (уксусная)	1 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,62	31,4	68,6	78,4	> 10 <sup>9</sup>
2) MnO <sub>2</sub> / ПАНИ	0,005	0,813 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,49	53,4	46,6	48,3	> 10 <sup>9</sup>
3) ПАНИ	0,1	0,5 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,75	< 0,1	100	38,4	220
4) ПАНИ	0,25	0,5 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,75	< 0,1	100	25,4	480
5) ПАНИ	0,5	0,5 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,75	< 0,1	100	24	42
6) ПАНИ	2	0,5 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,75	< 0,1	100	4,1	570
7) ПАНИ	0,5	1,25 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2	–	100	34	250
8) ПАНИ	1	1,25 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2	–	100	37	35
9) ПАНИ	2	1,25 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2	–	100	75	27
10) ПАНИ/УНТ*	0,1	0,5 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,75	< 0,1	67,7	50,4	5,4
11) ПАНИ/УНТ*	0,1	0,5 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,49	< 0,1	73,7	67,7	8,4
12) ПАНИ/УНТ	0,1	0,5 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,49	< 0,1	65,6	45,9	1,9
13) ПАНИ/УНТ	0,1	0,7 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,49	< 0,1	72,6	63,9	3,0
14) ПАНИ/УНТ	0,1	0,5 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,49	< 0,1	35,3	78,6	0,5
15) ПАНИ/УНТ	1	1,25 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2	–	80,7	84	9,4
16) ПАНИ/УНТ	2	2 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2	–	49	89	0,6
17) ПАНИ/УНТ	2	2,5 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2	–	40	71	0,4
18) ПАНИ/УНТ*	1	1,25 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2	–	53	92	2,3

Примечания:

[A] – концентрация кислоты (серная кислота с перманганатом калия или соляная кислота с персульфатом аммония; для образца 1 – уксусная) в реакционной смеси, моль/л;

t – продолжительность прибавления окислителя;

% MnO<sub>2</sub> – массовое содержание моногидрата диоксида марганца в образце (остальное полианилин);

% ПАНИ – массовое содержание ПАНИ в образце (остальное моногидрат диоксида марганца или УНТ);

Выход ПАНИ – оценивается в % от массы исходного анилина;

ρ – удельное электрическое сопротивление образца.

\* Исходные УНТ были дополнительно окислены перманганатом калия.

полученные нами в слабокислой среде, представляют собой наноконкомпозиты ПАНИ/диоксид марганца, которые в данном случае образуются в одну стадию. Полученные в условиях экспериментов образцы наноконкомпозита ПАНИ/диоксид марганца обладают плохой электропроводностью. В литературе нет данных по электропроводности таких материалов. Можно предположить, что в системе полианилин–диоксид марганца происходит донорно-акцепторное взаимодействие атомов азота (донор электронной пары) с ионами четырехвалентного марганца (акцептор), в результате которого нарушается система сопряжения вдоль макромолекулы полианилина и, таким образом, появляется препятствие для переноса электронов.

При проведении процесса в кислой среде с концентрацией серной кислоты 0,1...2 М (образцы № 4 – 7) диоксид марганца в полученном полианилине практически отсутствует. Удельное электрическое сопротивление полученных в этих условиях образцов ПАНИ меняется от 42 до 570 Ом·см, причем наблюдается минимум электросопротивления при концентрации серной кислоты 0,5 М (образец № 6). Из соображений оптимального сочетания электропроводности, массового выхода и расхода кислоты концентрация серной кислоты 0,1 М была выбрана для дальнейших экспериментов как оптимальная в данной системе.

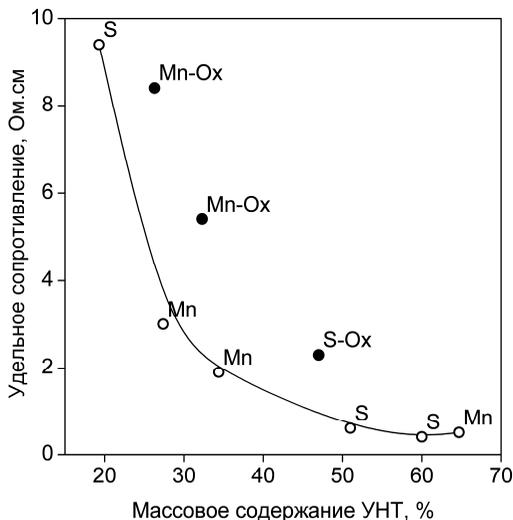
При использовании в качестве окислителя персульфата аммония наблюдалось увеличение выхода полианилина и его электропроводности симбатно концентрации кислоты (образцы № 8 – 10). Интересно, что когда окисление анилина персульфатом аммония проводится при примерно такой же концентрации ионов водорода (образец № 9, 1 М HCl), что и для «перманганатного» образца № 6 (0,5 МН<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), удельное электрическое сопротивление полученной полианилиновой соли составляет 35 Ом·см, что близко к 42 Ом·см для образца № 6. Та же аналогия прослеживается и при сопоставлении образца № 5, полученного при окислении анилина перманганатом калия в 0,25 М растворе серной кислоты, с образцом № 8, полученным при окислении анилина персульфатом аммония в 0,5 М растворе соляной кислоты, когда удельное сопротивление образцов составляет соответственно 480 и 250 Ом·см – это величины одного порядка. Таким образом, степень протонирования анилина, оказывающая первостепенное влияние на его электропроводящие свойства, мало зависит от природы окислителя, а определяется, прежде всего, концентрацией кислоты в реакционной массе. Увеличение удельного электрического сопротивления материала, полученного окислительной полимеризацией анилина под действием KMnO<sub>4</sub> в 2 М серной кислоте (образец № 7), возможно, связано с частичным переходом эмеральдиновой формы полианилина в менее проводящую пернигранилиновую форму.

Согласно данным работ Стейскала [3, 10], при окислении анилина персульфатом аммония с ростом кислотности среды наблюдается увеличение продолжительности индукционного периода реакции окислительной полимеризации, во время которого образуются нуклеаты – центры роста полианилиновых цепей с высокой молекулярной массой. В результате этого доля олигомеров в продукте снижается.

Введение углеродных нанотрубок позволяет увеличить электропроводность полианилина и композитов на его основе. Такие нанокompозиты были синтезированы путем добавления углеродных нанотрубок в исходную реакционную смесь. Осаждение полианилина проводили в условиях, соответствующих синтезу образца полианилина № 4 по табл. 1, т.е. среда 0,1 М серной кислоты, количество перманганата 0,5 моль/моль исходного анилина. В опыте № 14 количество перманганата было увеличено до 0,7 моль/моль исходного анилина. В опытах № 11, 12 исходные нанотрубки перед введением в реакционную смесь дополнительно окисляли подкисленным раствором перманганата калия из расчета 0,830 г/1 г УНТ.

Как видно из табл. 5.1, введение углеродных нанотрубок приводит к значительному уменьшению удельного электрического сопротивления образцов, от 220 Ом·см для полианилина, синтезированного без УНТ в сопоставимых условиях, до 0,5...5,4 Ом·см для нанокompозитов полианилин/УНТ, что объясняется лучшей электропроводностью УНТ по сравнению с полианилином. Увеличение времени прибавления перманганата (ср. образцы № 11 и 12) при прочих равных условиях приводит к увеличению массового содержания ПАНИ в образце и выхода ПАНИ из анилина. Можно предположить, что полимеризация первоначально образующихся олигомеров анилина протекает медленно, а их переокисление при слишком быстром прибавлении окислителя в данной системе приводит к снижению выхода ПАНИ.

Дополнительное окисление УНТ перед введением в реакционную смесь, вероятно, способствует лучшей адгезии полианилина к нанотрубкам, что приводит к увеличению выхода ПАНИ от 45,9 до 67,7%, (ср. образцы № 12 и 13). Можно предположить, что окисленная поверхность УНТ, содержащая карбоксильные группы, является темплатом, на котором происходит сначала адсорбция молекул анилина, а затем их окислительная полимеризация. По-видимому, наличие темплата приводит к увеличению выхода полианилина из анилина и его олигомеров. В опыте № 14 было увеличено количество перманганата по отношению к исходному анилину. В результате был получен нанокompозит, который, так же как и образцы с предварительно окисленными УНТ, характеризуется повышенным содержанием ПАНИ.



**Рис. 5.1. Зависимость удельного электрического сопротивления нанокompозитов полианилин/УНТ от массового содержания УНТ:**

Mn – образцы, полученные с применением перманганата калия;

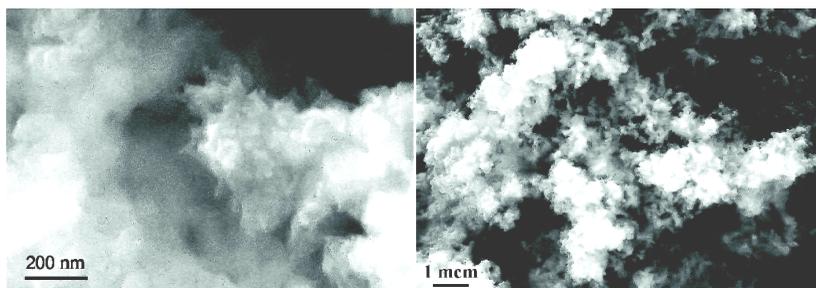
S – образцы, полученные с применением персульфата аммония;

Ox – исходные УНТ были предварительно окислены

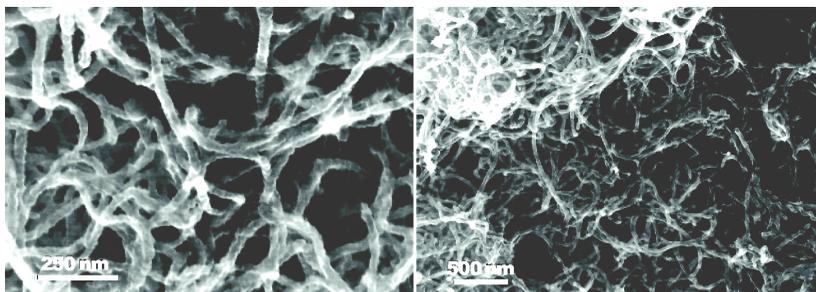
На рисунке 5.1 показана зависимость удельного электрического сопротивления в нанокompозитах ПАНИ/УНТ от массового содержания УНТ в композите. Независимо от применяемого окислителя данные укладываются на одну кривую, если для получения образцов применяли нефункционализированные УНТ. Однако предварительное окисление УНТ перманганатом приводит к увеличению электрического сопротивления образцов ПАНИ/УНТ. Следует отметить, что аналогичный эффект возникает при введении УНТ в различные неэлектропроводящие полярные полимеры. Окисление поверхности УНТ, способствующее лучшей совместимости УНТ с полимером, приводит к увеличению электрического сопротивления при том же массовом содержании УНТ в образце. Можно предположить, что окисленная поверхность УНТ ведет себя как темплат по отношению к анилину и его олигомерам, что способствует получению более плотного и равномерного полимерного покрытия поверхности УНТ. Вследствие этого ухудшаются электрические контакты между индивидуальными нанотрубками, что приводит к увеличению электрического сопротивления. Возможно также, что окисленные нанотрубки менее агрегированы в

матрице полярного полимера или в реакционной среде при осаждении ПАНИ, что приводит к уменьшению контактов между нанотрубками и увеличивает электрическое сопротивление нанокompозита.

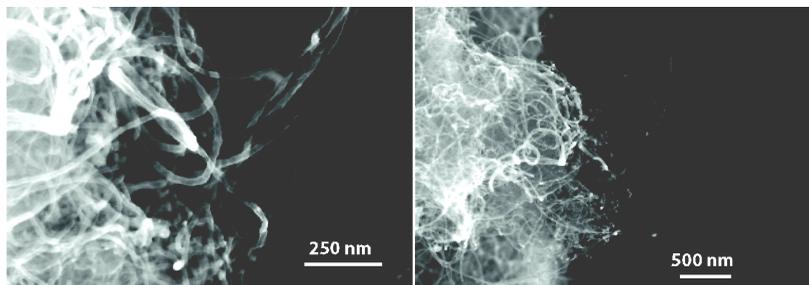
Типичные электронные изображения (сканирующий электронный микроскоп) исходных полианилина и нанокompозитов ПАНИ/УНТ показаны на рис. 5.2, 5.3. и 5.4. Осаждение ПАНИ приводит к значительному увеличению наблюдаемого диаметра нанотрубок по сравнению с исходными УНТ «Таунит-М». Практически весь ПАНИ находится в виде покрытия на поверхности нанотрубок, поскольку инородных включений на снимках не наблюдается. В образце № 15, в котором массовое содержание ПАНИ меньше по сравнению с образцом № 13, диаметр покрытых трубок заметно меньше.



**Рис. 5.2. Полианилин, синтезированный методом окислительной полимеризации анилина под действием перманганата калия (СЭМ)**



**Рис. 5.3. Нанокompозит на основе УНТ «Таунит-М», модифицированных полианилином (СЭМ, образец № 13 по табл. 5.1)**



**Рис. 5.4. Нанокompозит на основе УНТ «Таунит-М», модифицированных полианилином (СЭМ, образец № 15 по табл. 5.1)**

Эксперименты, проведенные в данном разделе, позволяют сделать следующие выводы:

- окисление анилина перманганатом калия в слабокислой среде приводит к образованию нанокompозитов диоксид марганца–полианилин, характеризующихся плохой электропроводностью;
- окисление анилина перманганатом калия в среде с концентрацией серной кислоты 0,1 М и более дает электропроводящий полианилин, практически не содержащий примеси диоксида марганца. Электропроводность получаемого полианилина зависит в большей мере от концентрации кислоты в реакционной среде, чем от природы окислителя;
- электропроводность нанокompозитов полианилин/УНТ растет с увеличением массового содержания УНТ и уменьшается при предварительном окислении поверхности УНТ.

## **5.2. СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И НАНОКОМПОЗИТОВ ПАНИ/УНТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ И НИКЕЛЯ**

Как уже отмечалось, ПАНИ и нанокompозиты на его основе, модифицированные соединениями металлов, являются перспективными материалами для катализа, электрокатализа, фотокатализа, сенсоров, фотовольтаических устройств. В данном разделе работы [11] были исследованы нанокompозиты ПАНИ/УНТ, синтезированные путем окислительной полимеризации анилина в присутствии углеродных нанотрубок «Таунит-М» в среде 0,1 М серной кислоты с использованием перманганата калия в качестве окислителя согласно методике, описанной в [1]. В этих нанокompозитах полианилин находился в виде слоя на поверхности углеродных нанотрубок. Массовое содержа-

ние УНТ в готовом нанокompозите составляло 65%, остальное – ПАНИ в форме «зеленого» протонированного серной кислотой эмеральдина.

Для сравнения исследовали также образцы чистого полианилина без УНТ, синтезированные согласно классической методике окисления анилина персульфатом аммония в солянокислой и уксуснокислой среде. Конкретно, образцы, обозначенные далее как ПАНИ-S, были получены окислительной полимеризацией анилина в 0,1 М соляной кислоте с использованием персульфата аммония в качестве окислителя при комнатной температуре. Образцы, обозначенные как ПАНИ-Ас, были получены окислительной полимеризацией анилина персульфатом аммония в 0,4 М уксусной кислоте при температуре 0 °С в течение 5 ч.

В качестве исходных соединений металлов применяли водные растворы ацетатов меди и никеля. Предварительную подготовку образцов ПАНИ и ПАНИ/УНТ проводили следующим образом.

Депротонирование: в стакан поместили 1 г ПАНИ или нанокompозита ПАНИ/УНТ, добавили 30 мл воды и перемешали. В полученную суспензию добавили 50 мл 25%-ного аммиака, перемешали и оставили стоять в закрытом стакане при комнатной температуре в течение суток. Затем отфильтровали материал и промыли водой. Для адсорбции ионов металлов полученный депротонированный материал использовали без высушивания.

Депротонирование и восстановление: в стакан поместили 1 г нанокompозита ПАНИ или нанокompозита ПАНИ/УНТ, добавили 50 мл воды, тщательно перемешали и добавили при перемешивании 5 мл гидразин-гидрата. Полученную смесь выдержали в закрытом стакане в кипящей водяной бане в течение 2 ч. После остывания добавили 50 мл аммиака и оставили стоять в закрытом стакане в течение суток при комнатной температуре. Полученный продукт отфильтровали, промыли водой. Для адсорбции ионов металлов полученный депротонированный и восстановленный материал использовали без высушивания.

Для адсорбции ионов меди или никеля к влажным образцам ПАНИ или ПАНИ/УНТ, предварительно обработанным как описано выше или без предварительной обработки, добавили по 20 мл 0,25 М раствора ацетата меди или никеля, перемешали и выдержали в течение 2 суток при комнатной температуре в закрытом стакане. Затем продукт отфильтровали, промыли водой и высушили при 80 °С.

Для определения содержания металлов навески исследуемых веществ сжигали в муфельной печи при 800 °С, минеральный остаток растворяли в концентрированной соляной кислоте, и после разбавления водой определяли медь фотометрически согласно стандартным аналитическим методикам (медь в виде аммиачного комплекса, никель

с диметилглиоксимом в присутствии персульфата аммония как окислителя).

Как уже отмечалось, макромолекулы полианилина могут быть в различных окислительно-восстановительных состояниях (непроводящее лейкооснование, электропроводящие «зеленый» эмеральдин и «синий» пернигранилин) и с различной степенью протонирования атомов азота, в зависимости от кислотности среды. Очевидно, эти факторы могут влиять на комплексообразующую способность атомов азота в молекуле ПАНИ по отношению к ионам металлов, в частности меди и никеля. Так, в более восстановленных формах ПАНИ электронная плотность на атомах азота должна быть выше, и, следовательно, можно предполагать, что и прочность комплексов с ионами металлов должна быть больше.

Для выяснения влияния окислительно-восстановительного состояния ПАНИ на его способность связывать ионы металлов мы исследовали количество меди и никеля, поглощенных исходным ПАНИ и его наноккомпозитом с УНТ (ПАНИ в форме зеленого протонированного эмеральдина) при различных условиях предварительной подготовки (без обработки, с депротонированием аммиаком, с восстановлением гидразином и депротонированием аммиаком).

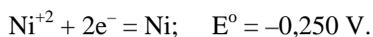
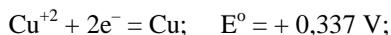
Результаты приведены в табл. 5.2. Депротонирование исходного ПАНИ/УНТ или ПАНИ аммиаком увеличивает адсорбцию меди на ПАНИ/УНТ и практически не влияет на нее в случае ПАНИ-S и ПАНИ-Ас. На адсорбцию ионов никеля на ПАНИ/УНТ, ПАНИ-S и ПАНИ-Ас предварительное депротонирование влияет мало или не влияет. Можно предположить, что, поскольку адсорбция ионов металлов проводится из растворов ацетатов металлов, сам ацетат-ион, будучи слабым основанием, работает как депротонирующий реагент и потому предварительное депротонирование не дает выраженного эффекта.

Предварительное восстановление исходного ПАНИ/УНТ или ПАНИ гидразином для всех образцов приводит к значительному увеличению адсорбции ионов меди. Возможны два механизма, объясняющие это явление:

1) увеличение основности атомов азота при превращении сопряженных форм ПАНИ с двойными связями у атомов азота в лейкооснование, что сопровождается увеличением их сродства к ионам меди;

2) протекание окислительно-восстановительной реакции лейкооснования ПАНИ с ионами двухвалентной меди.

В случае ионов никеля предварительное восстановление исходных образцов ПАНИ/УНТ или ПАНИ гидразином мало влияет или приводит к уменьшению адсорбции никеля. Такое различие при адсорбции ионов меди и никеля может быть связано с различием их редокс-потенциалов, а именно:



По-видимому, ионы никеля, в отличие от ионов меди, не способны к восстановлению лейкооснованием ПАНИ.

### 5.2. Массовое содержание меди и никеля в образцах ПАНИ и ПАНИ/УНТ после обработки раствором ацетата металла при различных условиях предварительной подготовки

Исходный образец	Предварительная подготовка исходного образца (ПАНИ или ПАНИ/УНТ)	Массовое содержание металла в материале после обработки раствором ацетата металла
1) ПАНИ/УНТ	Нет	0,41% меди
2) ПАНИ/УНТ	Депротонирование	1,43% меди
3) ПАНИ/УНТ	Восстановление и депротонирование	3,50% меди
4) ПАНИ/УНТ	Нет	0,19% никеля
5) ПАНИ/УНТ	Депротонирование	0,31% никеля
6) ПАНИ/УНТ	Восстановление и депротонирование	0,23% никеля
7) ПАНИ-S	Нет	1,8% меди
8) ПАНИ-S	Депротонирование	1,8% меди
9) ПАНИ-S	Восстановление и депротонирование	4,1% меди
10) ПАНИ-Ас	Нет	5,4% меди
11) ПАНИ-Ас	Депротонирование	5,3% меди
12) ПАНИ-Ас	Восстановление и депротонирование	8,0% меди
13) ПАНИ-Ас	Нет	0,26% никеля
14) ПАНИ-Ас	Депротонирование	0,24% никеля
15) ПАНИ-Ас	Восстановление и депротонирование	0,06% никеля

Таким образом, проведенные в данном разделе эксперименты позволяют сделать вывод, что полианилин и его наноккомпозит с углеродными нанотрубками поглощают медь и никель из водных растворов ацетатов этих металлов. Восстановление исходного ПАНИ гидразином приводит к значительному увеличению поглощения меди, вероятно, за счет редокс-реакции ионов меди с лейкооснованием ПАНИ.

### 5.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В данном разделе исследовались закономерности реакций окислительной полимеризации анилина на поверхности УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» [12, 13]. Характерной морфологией УНТ «Таунит-МД» является их укладка параллельно друг другу в протяженные пучки длиной более 10 мкм (рис. 3.1).

Анализ температурных профилей окислительной полимеризации анилина, протекающей как без темплата (рис. 5.5, *а*), так и на поверхности углеродных нанотрубок (рис. 5.5, *б* и 5.5, *в*) свидетельствует

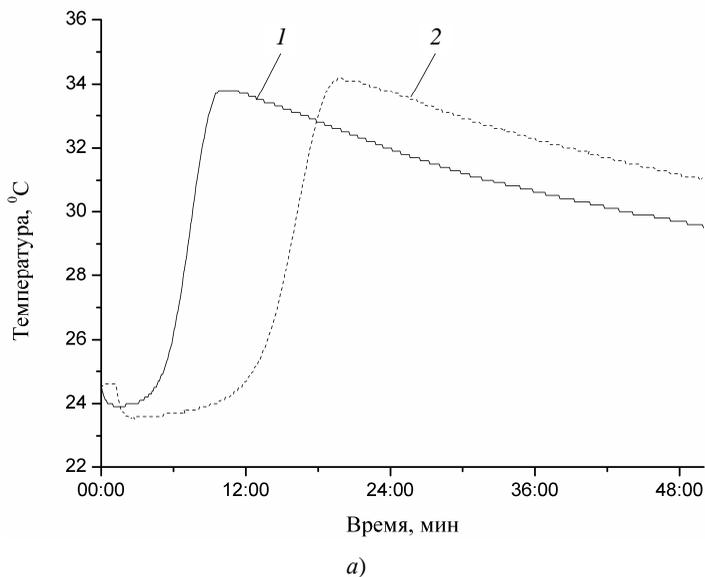
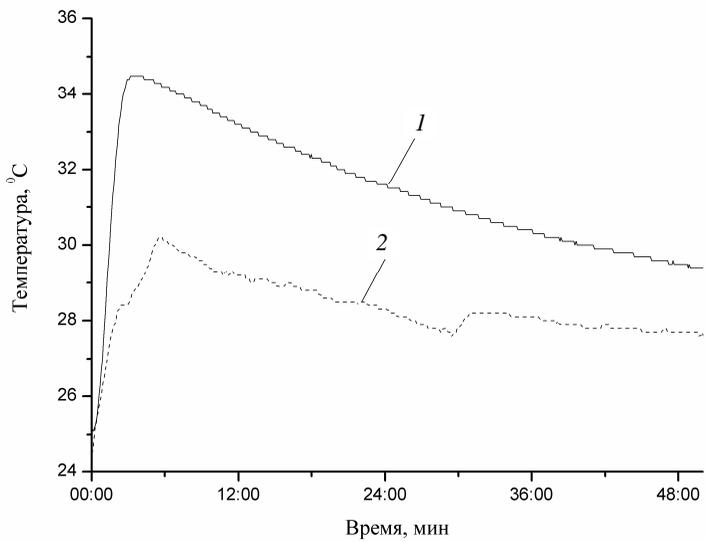
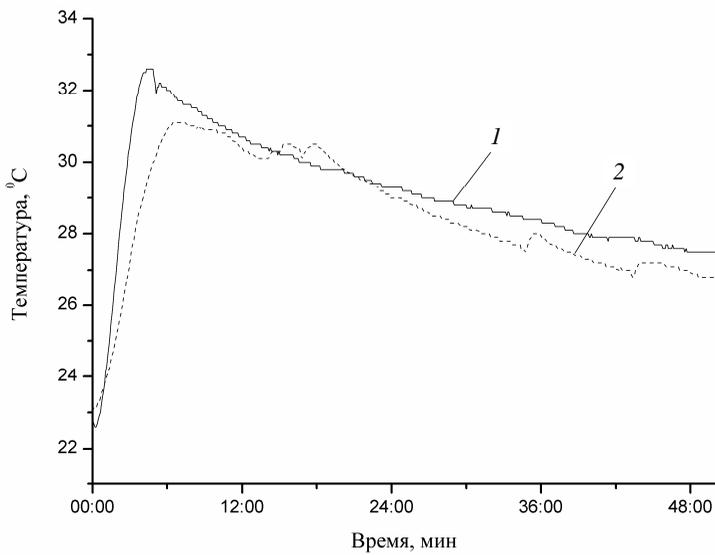


Рис. 5.5. Изменение температуры во время окислительной полимеризации анилина в отсутствие темплата (*а*) и в присутствии УНТ «Таунит-М» (*б*) и «Таунит-МД» (*в*) при начальном значении рН, равном 1 (1) и 2 (2)



б)



в)

Рис. 5.5. Окончание

об экзотермическом характере процесса. Некоторое снижение температуры на начальных участках температурных кривых связано с эндотермическим эффектом растворения персульфата аммония в воде. В случае синтеза полианилина без углеродных нанотрубок (рис. 5.5, *a*) в начале реакций имеется индукционный период, в течение которого температура практически не изменяется. За ним следует участок резкого подъема температуры. Введение углеродных нанотрубок в реакционную смесь способствует значительному сокращению продолжительности индукционного периода, который составляет в присутствии «Таунита-МД» 1...2 мин, а в присутствии «Таунита-М» – менее 1 мин. Таким образом, чем выше удельная поверхность УНТ, тем сильнее сокращается продолжительность индукционного периода реакции окислительной полимеризации анилина. Изменение начального уровня кислотности среды в присутствии УНТ на продолжительность индукционного периода не влияет.

Как указывается в [14], существует два объяснения ускорения реакции окислительной полимеризации в присутствии УНТ. Во-первых, на поверхности углеродных нанотрубок, обладающих высокой удельной поверхностью, возможна адсорбция олигомерных фрагментов, которые образуются в ходе реакции. Вторая возможная причина увеличения скорости реакции связана с проводящими свойствами УНТ. Предполагается, что углеродные нанотрубки могут быть переносчиками электронов от молекул восстановителя (анилина) к частицам окислителя (пероксисульфат-ионам).

С понижением начального значения водородного показателя наблюдается заметное ускорение окислительной полимеризации анилина в отсутствие УНТ. Индукционный период реакции в этом случае сокращается с 5 до 10 мин. Максимум температуры также достигается быстрее в более кислой среде. Однако значение температуры в точке экстремума практически не изменяется и составляет около 34 °С.

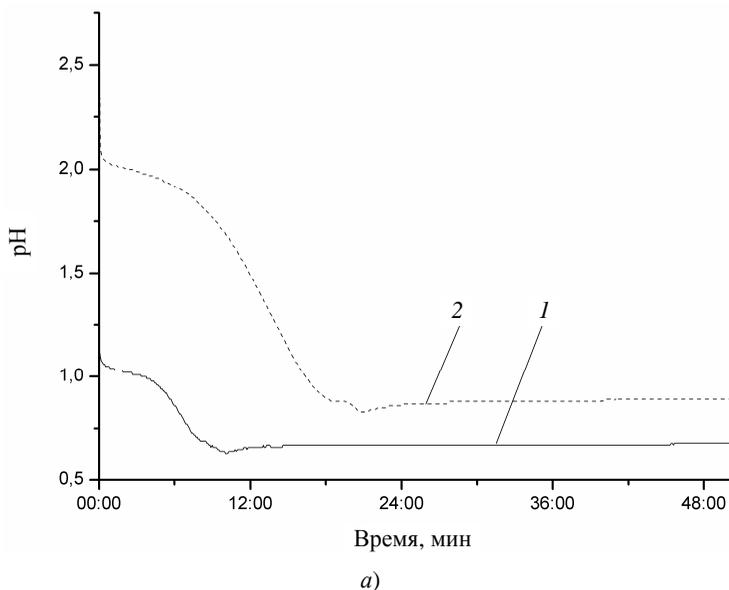
Кислотность среды способствует более быстрому достижению максимума температур лишь в незначительной степени при протекании окислительной полимеризации анилина в присутствии УНТ. Температурные профили реакций, протекающих на поверхности «Таунита-МД» при  $\text{pH} = 1$  и  $\text{pH} = 2$  практически совпадают. При модифицировании поверхности УНТ «Таунит-М» различия при разных концентрациях ионов  $\text{H}^+$  более очевидны. В менее кислых средах реакция сопровождается меньшим тепловым эффектом, однако скорость достижения максимума температуры практически не изменяется.

Различное влияние УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» на протекание окислительной полимеризации обусловлено тем, что на поверхности «Таунита-М», обладающего более высокой удельной поверхностью, количество активных центров реакции больше.

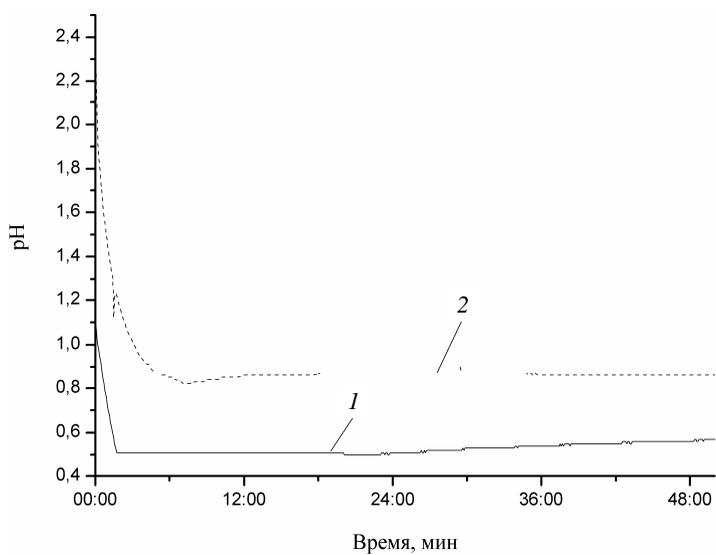
На рисунке 5.6 приведены результаты измерения pH среды в ходе окислительной полимеризации анилина без УНТ и в их присутствии. Протекающие реакции сопровождаются повышением кислотности среды, так как их продуктом являются сильные кислоты. Существует корреляция между положением экстремальных точек на температурных профилях и на зависимостях pH от времени. Минимальное значение pH достигается за тот же промежуток времени, что и максимум температуры. Во время индукционного периода реакции pH так же, как и температура, изменяется незначительно (рис. 5.6, а).

При начальном pH = 2 кривые изменения кислотности среды во времени при реакциях окислительной полимеризации анилина в присутствии углеродных нанотрубок разных типов практически совпадают (рис. 5.6, б и 5.6, в).

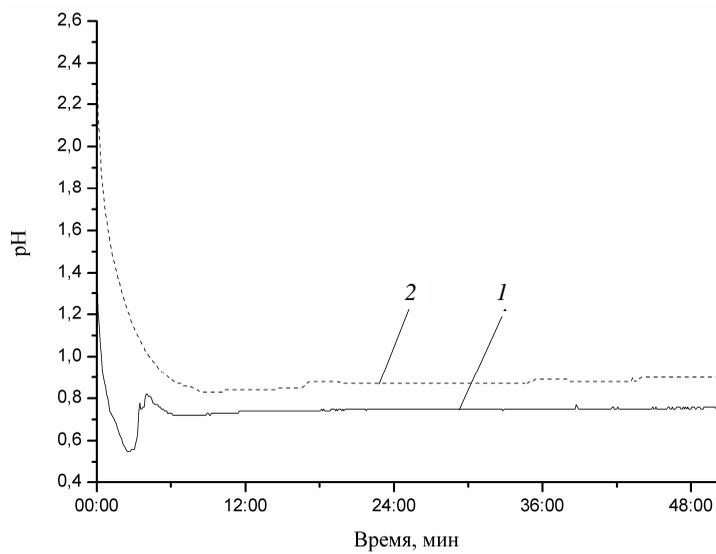
При начальном pH = 1 протекание реакции на поверхности «Таунита-М» сопровождается падением pH до 0,5, после чего кислотность среды не изменяется. В присутствии «Таунита-МД» pH сначала падает до такого же значения (0,5), затем растет и стабилизируется на уровне pH = 0,7. Очевидно, в данном случае УНТ оказывают некоторое буферное действие на систему.



**Рис. 5.6.** Изменение pH среды во время окислительной полимеризации анилина в отсутствии темплата (а) и в присутствии УНТ «Таунит-М» (б) и «Таунит-МД» (в) при начальном значении pH, равном 1 (1) и 2 (2)

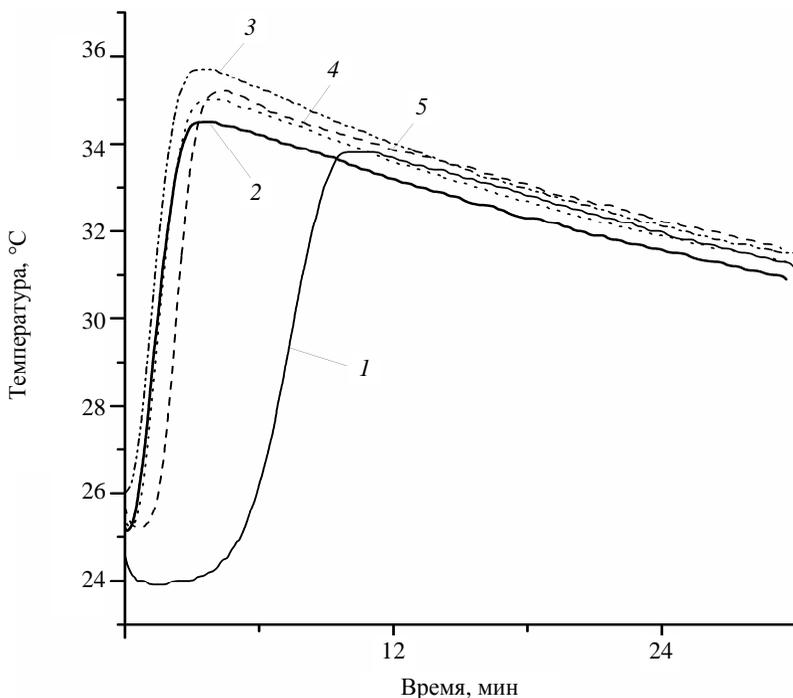


б)



в)

Рис. 5.6. Окончание



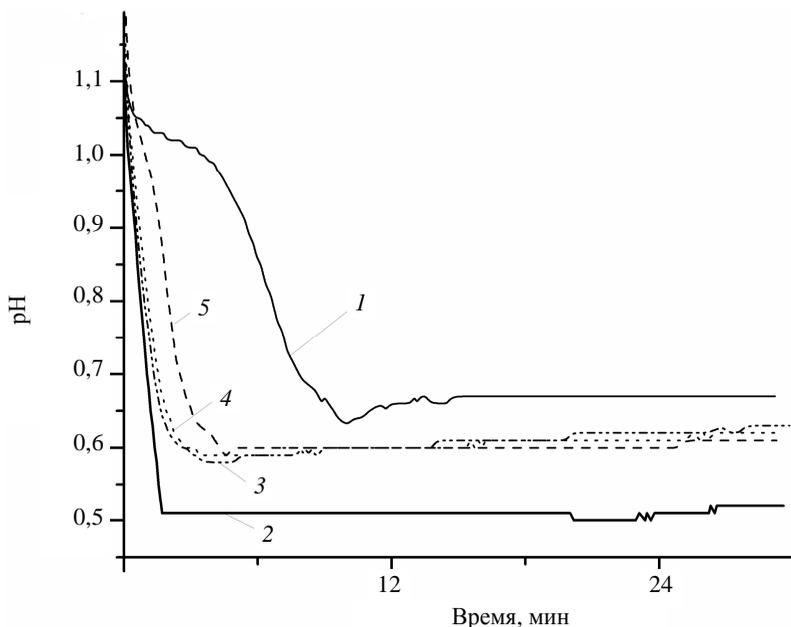
**Рис. 5.7. Температурные профили реакции окислительной полимеризации анилина без УНТ (1); в присутствии нефункционализированных (2) и предварительно окисленных УНТ «Таунит-М» со степенью функционализации карбоксильными группами, равной 0,18 (3); 0,65 (4) и 1,25 ммоль/г (5)**

Скорости протекания окислительной полимеризации анилина на поверхности функционализированных и исходных УНТ примерно одинаковы (рис. 5.7). Однако наличие на поверхности УНТ  $\text{COOH}$ -групп способствует дополнительному протеканию процессов, сопровождающихся незначительным выделением теплоты, о чем свидетельствуют более высокие значения температур в точках экстремумов на кривых рис. 5.7.

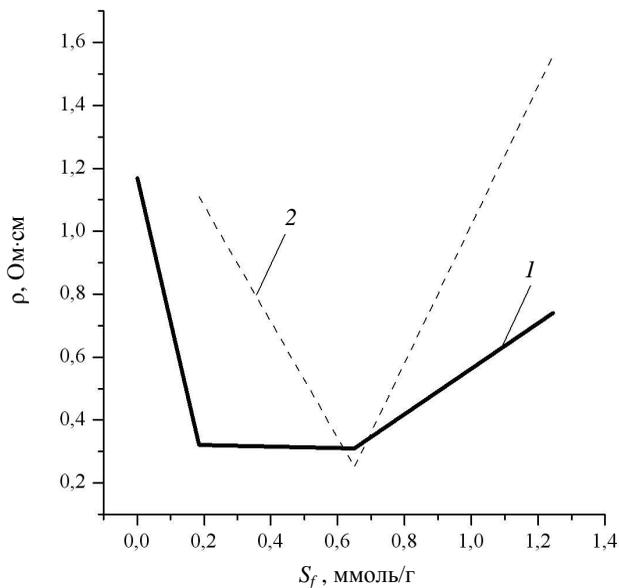
По мере увеличения степени предварительной функционализации  $\text{COOH}$ -группами скорость достижения минимумов pH несколько снижается, при этом сами значения pH в присутствии функционализированных УНТ становятся несколько выше, чем в присутствии исходных углеродных нанотрубок.

Как указывалось ранее, предварительная функционализация УНТ карбоксильными группами способствует повышению выхода полианилина в случае осуществления процесса при температуре  $0...2\text{ }^{\circ}\text{C}$  и постепенной подаче окислителя. Однако при реализации окислительной полимеризации при начальной температуре  $20...25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и добавлении необходимого количества окислителя в начале реакции, степень карбоксилирования УНТ практически не влияет на выход целевого продукта реакции.

Полученный данным способом полианилин представляет собой проводящую протонированную эмеральдиновую соль. Величина ее удельного электрического сопротивления является нестабильной величиной и может изменяться в зависимости от состава электролита, кислотности среды и других внешних условий на порядки. В то же время углеродные нанотрубки обладают высокой стабильной электропроводностью.



**Рис. 5.8.** Изменение pH в ходе окислительной полимеризации анилина без УНТ (1); в присутствии нефункционализированных (2) и предварительно окисленных УНТ «Таунит-М» со степенью функционализации карбоксильными группами, равной 0,18 (3); 0,65 (4) и 1,25 ммоль/г (5)



**Рис. 5.9.** Зависимость удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) композитов УНТ «Таунит-М»/ПАНИ от степени предварительной функционализации углеродных нанотрубок СООН-группами ( $S_f$ ) при начальном значении pH среды, равном 1 (1) и 2 (2)

Предварительная функционализация углеродных нанотрубок карбоксильными группами влияет на электрофизические свойства композитов неоднозначно. Зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  образцов от степени предварительной функционализации УНТ СООН-группами проходит через минимум (рис. 5.9). Значения  $\rho$  в точке экстремума практически не зависят от начального значения pH среды. При остальных  $S_f$  в более кислых средах получают материалы, характеризующиеся более высокой электропроводностью.

Снижение электропроводности при значительных величинах степени функционализации поверхности углеродных нанотрубок карбоксильными группами можно объяснить усилением взаимодействия УНТ с полианилином и сопровождающим его ослаблением взаимодействия отдельных УНТ друг с другом. При этом фрагменты перколяционной сетки оказываются изолированными друг от друга прослойками из менее электропроводного полианилина.

Неглубокая предварительная функционализация УНТ СООН-группами способствует и улучшению емкостных свойств композитов (табл. 5.3).

### 5.3. Зависимость удельной электроемкости ( $C$ ) композитов УНТ «Таунит-М» (12 мас. %)/ПАНИ от степени предварительной функционализации углеродных нанотрубок СООН-группами ( $S_f$ )

$S_f$ , ммоль/г	0	0,33	0,55	1,30
$C$ , Ф/г	150...160	180...200	160...170	160...170

Материалы на основе модифицированных полианилином УНТ с низкой степенью функционализации СООН-группами (0,33 ммоль/г) показывают наилучшие емкостные свойства. Однако и остальные композиты ПАНИ/УНТ характеризуются стабильно высокими значениями электроемкости, сохраняющимися в течение не менее 100 циклов заряда-разряда.

Характер термоокислительной деструкции модифицированных полианилином УНТ также в большей мере обусловлен степенью предварительной функционализации УНТ СООН-группами, на что указывает характер ТГ- и ДСК-кривых (рис. 5.10). Термическая стабильность композиционных материалов ПАНИ/УНТ по мере увеличения степени предварительной функционализации сначала увеличивается, а затем падает.

Таким образом, необходимо выбирать оптимальные значения степени функционализации УНТ СООН-группами, поскольку слишком высокая концентрация функциональных групп, видимо, вызывает деструктивные изменения поверхностных слоев углеродных атомов, в результате чего наблюдается снижение электропроводящих свойств и термостабильности композитов УНТ/ПАНИ.

В целом, представленные результаты свидетельствуют о перспективности разработки материалов на основе модифицированных полианилином УНТ. Уточнение механизма процессов модифицирования и выявление влияющих на них факторов позволяет, варьируя условия процесса, получать материалы с заданными стабильными свойствами.

Таким образом, на основании проведенных исследований закономерности окислительной полимеризации анилина на поверхности исходных и предварительно функционализированных углеродных нанотрубок «Таунит-М» и «Таунит-МД» установлен экзотермический характер реакции. Показано ускорение протекания окислительной полимеризации в присутствии УНТ. Каталитический эффект действия углеродных нанотрубок зависит от их удельной поверхности. Выявлено, что степень функционализации УНТ влияет на скорость окислительной полимеризации неоднозначно. Показано влияние предварительной функционализации УНТ на выход целевого продукта реакции – полианилина с высокой молекулярной массой.

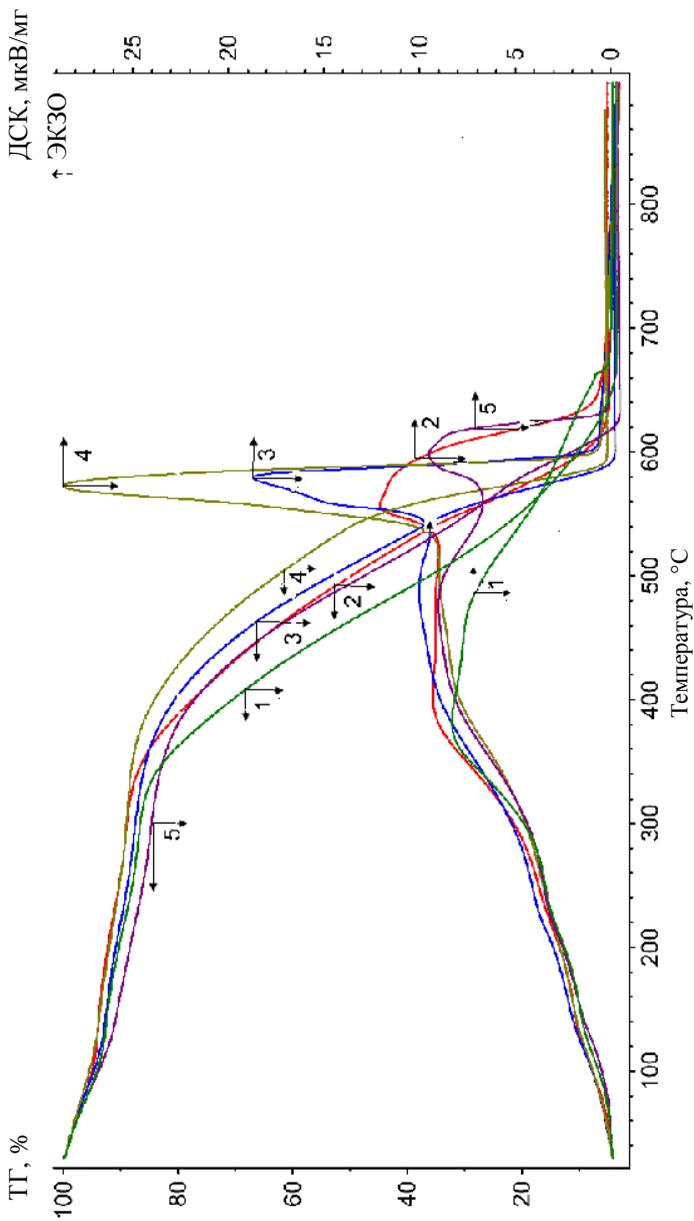


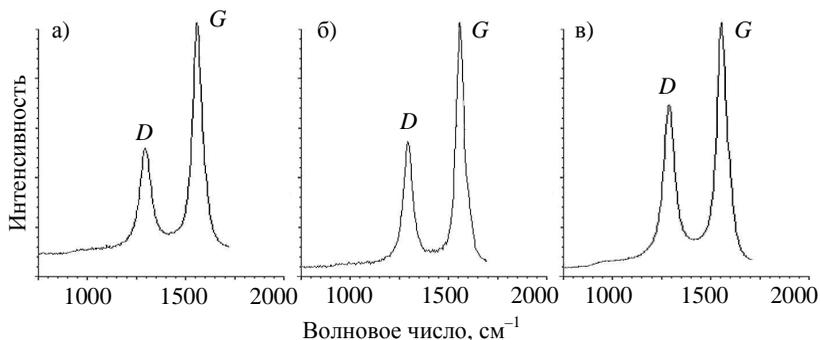
Рис. 5.10. ТГ- и ДСК-кривые образцов полиакрилонитрила (1) и его композитов с нефункционализированными (2) и окисленными УНГ «Гаунит-М» со степенью функционализации SOOH-группами, равной 0,33 (3), 0,55 (4) и 1,29 ммоль/г (5)

Исследованы термостабильность и электропроводящие свойства композитов «полианилин–углеродные нанотрубки». Показана стабилизация электропроводности полианилина в присутствии УНТ. Наилучшие показатели электропроводности и термической стабильности композитов наблюдаются при модифицировании предварительно окисленных углеродных нанотрубок с невысокой степенью функционализации СООН-группами.

#### 5.4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УНТ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОИАНИЛИНОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В данном разделе модифицированию полианилином подвергались УНТ «Таунит-МД» (см. рис. 3.1), морфология которых должна способствовать более легкой диффузии ионов вдоль пучка, что делает данный материал перспективным для ряда электрохимических применений, в том числе, в модифицированном проводящими полимерами виде [15]. Также электрическая проводимость композиционных материалов на основе УНТ может быть связана с дефектностью нанотрубок.

Согласно спектрам КР, окисление углеродных нанотрубок способствует появлению незначительного количества дефектов на поверхности УНТ «Таунит-МД». Причем окисление в парах азотной кислоты является более щадящим по отношению к структуре поверх-



**Рис. 5.11.** Спектры комбинационного рассеяния  
УНТ «Таунит-МД»:

- а) – без предварительной обработки;
- б) – окисленных в парах азотной кислоты;
- в) – окисленных кипячением в азотной кислоте

ности нанотрубки, чем более распространенный способ функционализации посредством кипячения в концентрированной азотной кислоте (рис. 5.11).

Анализ ИК-спектров углеродных нанотрубок (раздел 4.1) показал наличие кислородсодержащих групп на поверхности окисленных образцов и подтвердил наличие большего количества COOH-групп на поверхности УНТ, обработанных в парах азотной кислоты.

Титриметрические данные для УНТ, использованных в данном разделе УНТ (табл. 5.4), показывают, что количество COOH-групп на поверхности материала, окисленного в газовой фазе, почти на порядок выше, чем при жидкофазном окислении азотной кислотой. При этом, несмотря на более высокую степень функционализации углеродных нанотрубок при их окислении в парах, степень дефектности их поверхности ниже, чем после кипячения в концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

Как указывалось ранее, полианилин был синтезирован методом окислительной полимеризации при разных мольных соотношениях реагентов – персульфата аммония и анилина ( $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}}$ ), как отдельно, так в присутствии нефункционализированных и окисленных различными способами углеродных нанотрубок «Таунит-МД».

Выход полианилина в этой реакции является оптимальным при соответствующем стехиометрии протекающей реакции мольном соотношении персульфата аммония и анилина (табл. 5.5). При недостатке окислителя выход полимера не превышает 38% от теоретического. Снижение выхода полианилина при избыточном количестве окислителя (персульфата аммония) по отношению к анилину, что, как указывается в [4], может быть связано с протеканием окисления аминных звеньев полимерной цепи, приводящим к снижению выхода полианилина с высокой молярной массой и вторичному образованию окисленных олигомеров. Известно также, что при действии избытка окислителя (диок-

#### **5.4. Количественная оценка наличия карбоксильных групп на поверхности углеродных нанотрубок по данным кислотно-основного титрования**

Способ предварительного окисления УНТ	Количество COOH-групп	
	ммоль/г	масс. %
Неокисленные	0	0
Кипячение в концентрированной $\text{HNO}_3$	0,3	1,35
В парах $\text{HNO}_3$	2,0	9,00

### 5.5. Выход полианилина (в % от теоретического) в реакциях окислительной полимеризации

Темплат	Мольное соотношение $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}}$		
	0,625:1	1,25:1	2,5:1
–	38,2	77,4	58,1
«Таунит-МД»	49,6	83,5	62,3
«Таунит-МД», окисленный концентрированной азотной кислотой	–	87,3	68,7
«Таунит-МД», окисленный в парах азотной кислоты	–	92,6	70,9

сида марганца в кислой среде) возможно окисление amino-групп до хиноидных [2], что может приводить к образованию укороченных полимерных молекул ПАНИ с концевыми хиноидными группами.

В присутствии углеродных нанотрубок эффективность протекающей окислительной полимеризации анилина значительно увеличивается. Литературные данные о том, что карбоксильные группы на поверхности УНТ способствуют протеканию реакции, также подтвердились. Причем на УНТ, окисленных в парах азотной кислоты и имеющих ббольшую степень функционализации, чем обработанные в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , выход полианилина выше. По визуальным наблюдениям (по интенсивности окраски ацетонового фильтрата при промывке композитов на основе модифицированных полианилином трубок) доля растворимых в ацетоне олигомеров также снижается при оптимальном соотношении реагентов на стадии окислительной полимеризации. При промывке ацетоном композита полианилина с окисленными в парах азотной кислоты УНТ окрашивания фильтрата практически не наблюдалось.

На ТГ-кривых (рис. 5.12) образцов полианилина, синтезированных при различных соотношениях реагентов на стадии окислительной полимеризации, наблюдается три выраженных участка. Можно предположить, что при температуре до 200 °С происходит потеря остаточной влаги [16]. Выше 200 °С происходит депротонирование материала, и соль полианилина переходит в непроводящее основание. При температуре выше 350 °С происходит необратимая термическая и термоокислительная деструкция полимера, которая заканчивается при 650...670 °С.

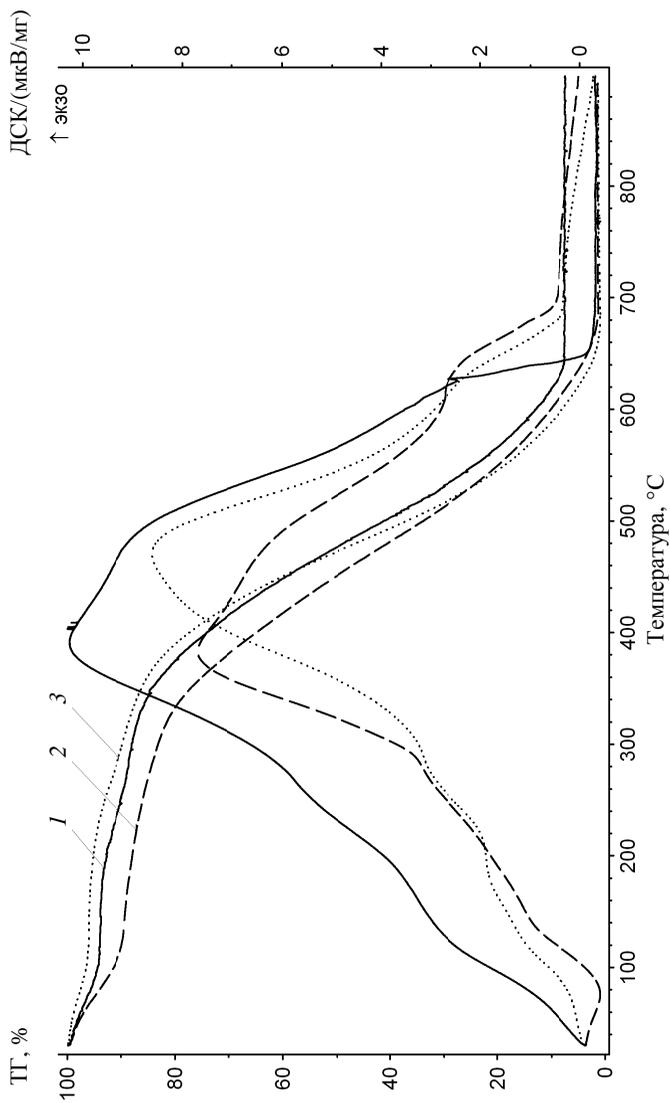


Рис. 5.12. ТГ- и ДСК-кривые образцов полиакриламида, синтезированных при мольном соотношении  $n_{\text{PPSA}} : n_{\text{AAm}}$  равном 0,625: 1 (1); 1,25:1 (2); 2,5:1 (3)

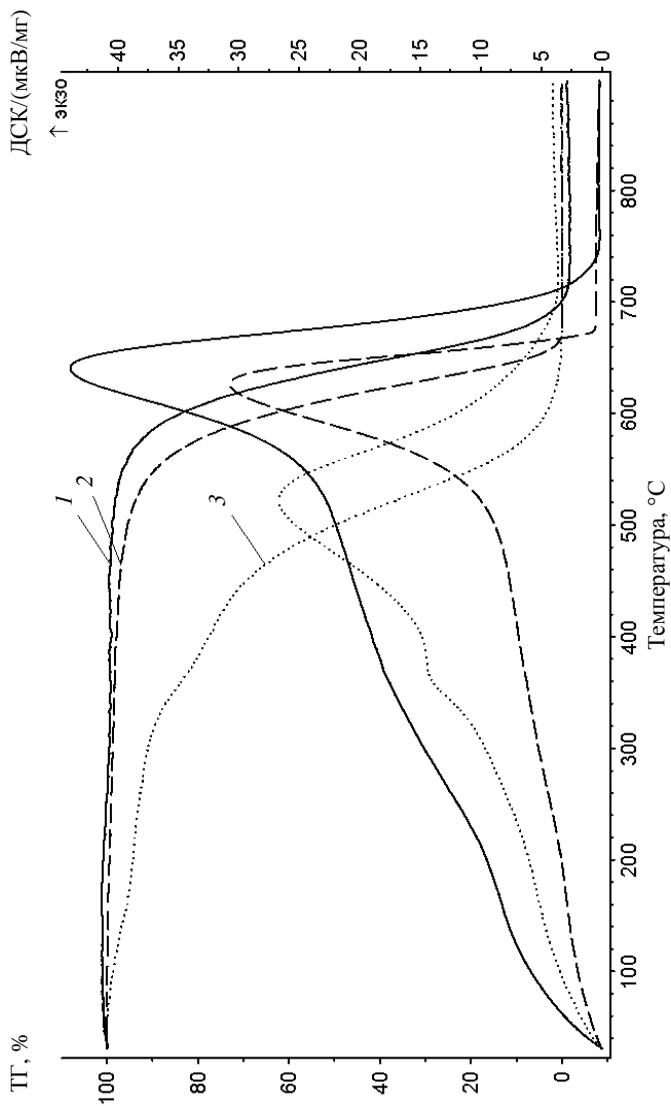


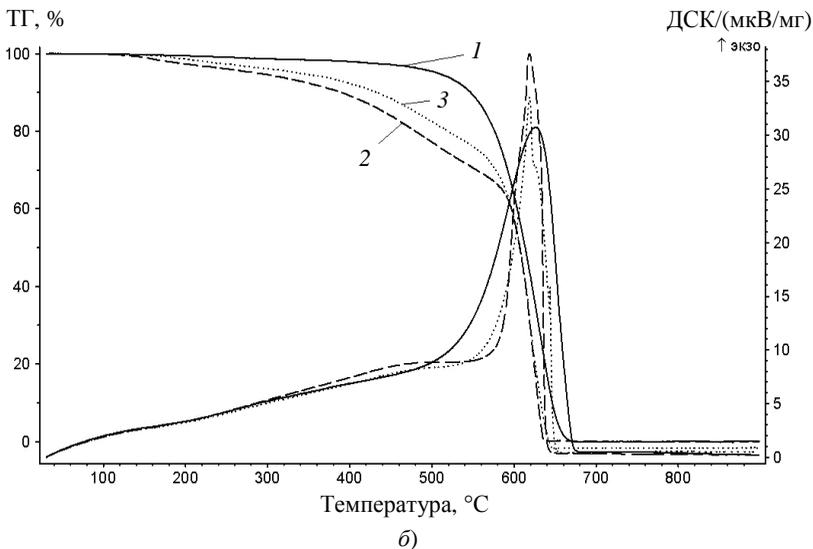
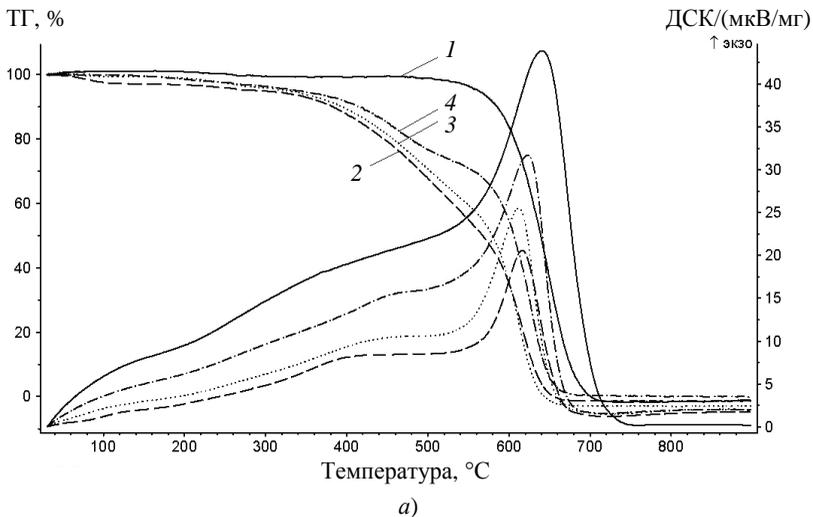
Рис. 5.13. ТГ- и ДСК-кривые исходных УНТ «Гаунит-МД» (1), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (2) и в парах  $\text{HNO}_3$  (3)

Положение наиболее выраженных максимумов на ДСК-кривых для материалов, синтезированных при  $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}} = 0,625:1$  и  $1,25:1$  примерно одинаково и соответствует температуре  $380...400$  °С (рис. 5.12). Для образца, полученного при двукратном избытке окислителя, экстремум на ДСК кривой наблюдается при более высокой температуре порядка  $480...490$  °С. Можно предполагать, что при значительном избытке окислителя в результате вторичных химических превращений морфология полимерной цепочки и ее характеристики изменяются.

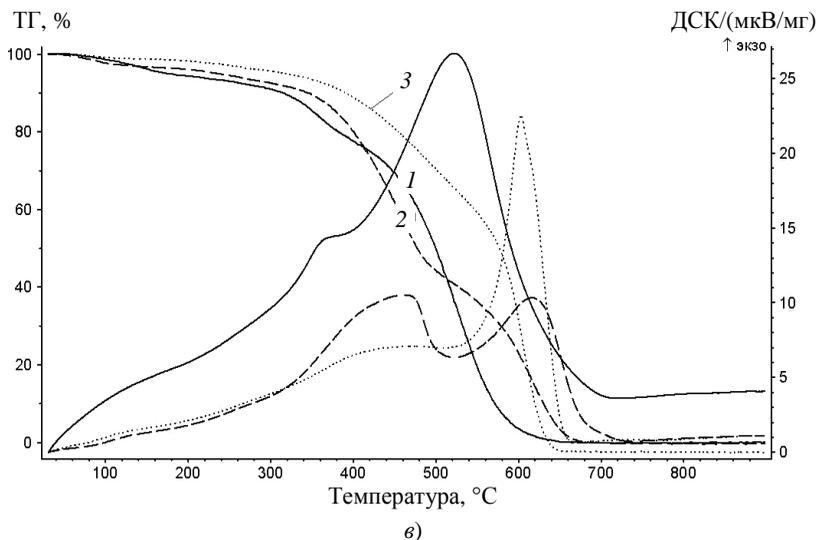
Исходные углеродные нанотрубки, которые применялись для модифицирования полианилином в рамках данного исследования, также имели различную термостабильность (рис. 5.13). Наиболее устойчивы к действию высоких температур в окислительной атмосфере исходные УНТ, наименее – функционализированные в парах азотной кислоты. Характер ТГ-кривых функционализированных материалов заметно отличается от ТГ-кривой неокисленного образца. Участок потери массы материалов в температурном интервале до  $150$  °С связан с испарением адсорбированной воды. Второй – со  $150$  до  $350$  °С – согласно литературным данным [17], соответствует декарбокислированию функционализированных УНТ. Потери массы материала при температурах от  $350$  до  $500$  °С могут быть объяснены отщеплением гидроксильных групп [18]. И, наконец, при температурах выше  $500$  °С происходит окисление самого углерода [19].

Пики на ДСК-кривых для исходного и окисленного в концентрированной азотной кислоте «Таунита-МД» наблюдаются при температуре  $615...620$  °С. На аналогичной кривой для «Таунита-МД», обработанного в парах  $\text{HNO}_3$ , наблюдается слабояраженный экстремум при  $350$  °С и более выраженный – при  $520$  °С. Каждый из них соответствует характерным участкам на ТГ-кривой. Способ предварительного окисления углеродных нанотрубок оказывает значительное влияние на характер термического разложения их композитов с полианилином, полученных при различном мольном соотношении реагентов на стадии окислительной полимеризации (рис. 5.14).

*Исходные УНТ.* Материалы, синтезированные при недостатке окислителя и при оптимальном мольном соотношении персульфата аммония и анилина, имеют сходный характер термического разложения. Снижение термостабильности по сравнению с немодифицированными УНТ связано с более низкой температурой разложения полианилина. Значительный избыток окислителя на стадии окислительной полимеризации анилина, как указывалось выше, способствует снижению выхода продукта реакции, содержание УНТ в композите оказывается более высоким, поэтому термостабильность материала несколько увеличивается.



**Рис. 5.14.** ТГ- и ДСК-кривые исходных (а), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (б) и парах  $\text{HNO}_3$  (в) УНТ «Таунит-МД» (1), модифицированных полианилином при мольном соотношении  $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}}$  на стадии окислительной полимеризации, равном 0,625:1 (2); 1,25:1 (3); 2,5:1 (4)



**Рис. 5.14.** ТГ- и ДСК-кривые исходных (а), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (б) и парах  $\text{HNO}_3$  (в) УНТ «Таунит-МД» (1), модифицированных полианилином при мольном соотношении  $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}}$  на стадии окислительной полимеризации, равном 0,625:1 (2); 1,25:1 (3); 2,5:1 (4)

Положение максимума на ДСК-кривой как для исходных, так и для модифицированных полианилином нанотрубок при температуре 605...620 °С соответствует наиболее быстрой окислительной деструкции УНТ.

*Предварительно окисленные концентрированной азотной кислотой УНТ.* Наблюдается такая же зависимость термостабильности модифицированных полианилином УНТ от мольного соотношения реагентов, что и в предыдущем случае. Положение экстремумов на ДСК-кривых для материалов, синтезированных при различных мольных соотношениях  $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}}$ , совпадает.

*УНТ, окисленные в парах азотной кислоты.* Взаимное расположение ТГ-кривых и характер ДСК-кривых заметно отличается от двух предыдущих случаев. Наиболее устойчивым к температурному воздействию оказывается композит, полученный при двукратном избытке окислителя. Углеродные нанотрубки, исходные и покрытые полианилином при оптимальном значении  $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}}$ , примерно одинаково термостабильны. Однако участки характеризующих их поведение при высоких температурах ТГ-кривых не синхронны. Композиты полиани-

лина начинают терять массу практически с самого начала ТГ-кривой. Это связано, видимо, с испарением адсорбированной воды. Помимо участка удаления остаточной влаги на ТГА-кривых имеется еще две выраженные ступени с наиболее интенсивными потерями массы при 400...450 и 600...620 °С. ДСК-кривая материала, полученного при оптимальном соотношении реагентов при окислительной полимеризации, характеризуется наличием двух равновыраженных экстремумов, соответствующих температурам протекания быстрой окислительной термодеструкции материала. Положение экстремумов на ДСК-кривых для композитов и исходных УНТ не совпадают. Очевидно, в данном случае, благодаря наличию на поверхности УНТ достаточно большого количества карбоксильных групп, происходит существенное взаимодействие между ними и аминогруппами анилина, олигомеров и высокомолекулярного полианилина, в результате чего заметно изменяется поведение композита при высоких температурах.

Электропроводящие свойства композитов на основе углеродных нанотрубок, покрытых полианилином, также зависят как от способа предварительной функционализации УНТ, так и от мольного соотношения реагентов на стадии окислительной полимеризации (табл. 5.6). Наиболее электропроводен полианилин, синтезированный при оптимальном мольном соотношении реагентов. Композиты с УНТ облада-

**5.6. Зависимость удельного электрического сопротивления композитов на основе модифицированного полианилином (50 мас. %) «Таунита-МД» от способа предварительной функционализации УНТ и мольного соотношения реагентов при окислительной полимеризации анилина**

Материал	Удельное электросопротивление (Ом·см) композита, полученного при $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}}$		
	0,625:1	1,25:1	2,5:1
Полианилин	4,4	3,2	212,0
Исходный «Таунит-МД»/полианилин	1,4	0,4	1,0
«Таунит-МД», окисленный концентрированной азотной кислотой/полианилин	–	0,8	1,5
«Таунит-МД», окисленный в парах азотной кислоты/полианилин	–	1,6	5,3

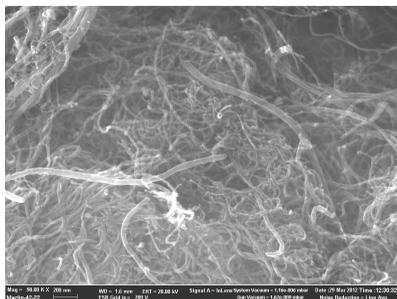
ют лучшими проводящими свойствами, чем исходный полианилин. Предварительная функционализация УНТ приводит к снижению электропроводности. Причем, поскольку степень функционализации окисленных в парах азотной кислоты УНТ выше, то можно делать вывод, что электропроводящие свойства композитов ухудшаются по мере роста степени функционализации поверхности углеродных нанотрубок карбоксильными группами. Причем эффект этот не связан с разрушением поверхностных слоев углеродных атомов нанотрубок, поскольку окисление в парах, как показано выше на основании исследования спектров КР, не вызывает значительных деструктивных изменений. Очевидно, по мере увеличения степени функционализации происходит усиление взаимодействия УНТ с полианилином, но при этом снижается взаимодействие УНТ друг с другом, поэтому фрагменты перколяционной сетки оказываются изолированы друг от друга прослойками из менее электропроводного полианилина.

Предположения о зависимости морфологии полианилинового покрытия от степени функционализации УНТ и условий синтеза также получили свое подтверждение при анализе SEM-изображений модифицированных УНТ (рис. 5.15). На поверхности нефункционализированных УНТ формируется неравномерный тонкий слой полианилина (рис. 5.15, *a*). Часть углеродных нанотрубок остается непокрытой. Большой избыток окислителя способствует разрушению полианилина и удалению части его с поверхности УНТ (рис. 5.15, *b*).

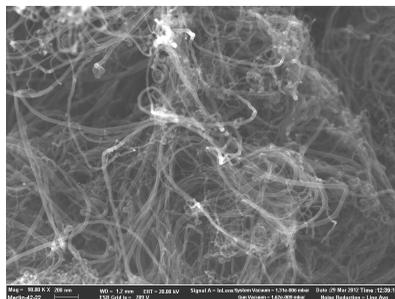
Предварительная функционализация УНТ способствует формированию более равномерного и массивного слоя полианилина. Однако наблюдаются отличия в формировании композитных слоев полианилина от способа предварительной функционализации при различных мольных соотношениях реагентов. Так, избыток окислителя способствует удалению части полианилина с поверхности УНТ, предварительно функционализированных кипячением в концентрированной азотной кислоте (рис. 5.15, *в* и *г*). Если же углеродные нанотрубки были предварительно окислены в парах  $\text{HNO}_3$ , то по мере добавления окислителя полианилиновое покрытие становится все более массивным (рис. 5.15, *д* и *е*).

Таким образом, предварительная обработка УНТ в парах азотной кислоты способствует получению материала с более высокой степенью функционализации, но с меньшей дефектностью поверхностных слоев, чем обработка в жидкой концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

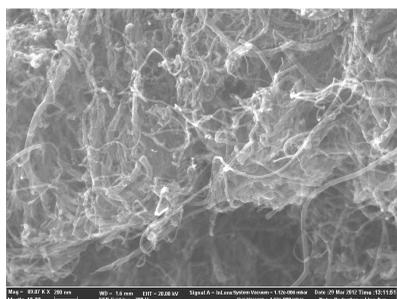
Также предварительная функционализация УНТ повышает выход полианилина при использованном способе реализации окислительной полимеризации ( $t = 0 \dots 2^\circ\text{C}$ ; постепенная подача раствора окислителя).



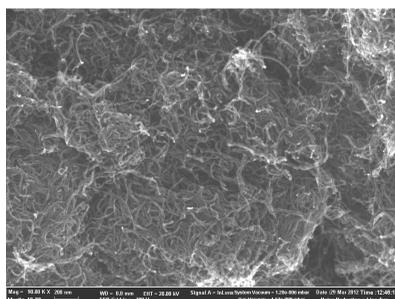
*a)*



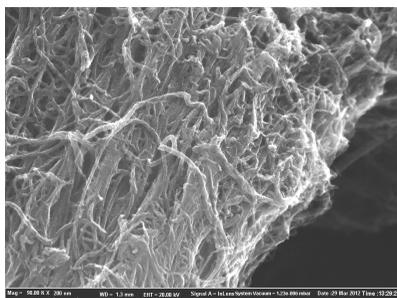
*б)*



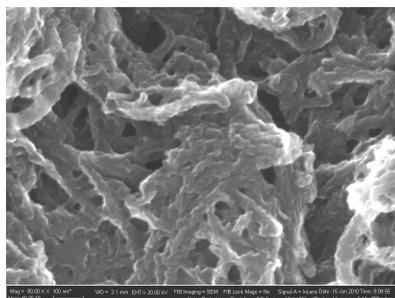
*в)*



*з)*



*д)*



*е)*

**Рис. 5.15. SEM-изображения исходных (*a* и *б*), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (*в* и *з*) и парах  $\text{HNO}_3$  (*д* и *е*) УНТ «Таунит-МД», модифицированных полианилином при мольном соотношении  $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}}$  на стадии окислительной полимеризации, равном 1,25:1 (*a*, *в* и *д*) и 2,5:1 (*б*, *з* и *е*)**

Характер термоокислительной деструкции модифицированных полианилином УНТ в большой мере обусловлен способом предварительной функционализации УНТ.

С ростом степени предварительной функционализации поверхности УНТ электропроводность их композитов с полианилином снижается. Наилучшими проводящими свойствами обладают материалы, синтезированные при оптимальном по стехиометрии соотношении реагентов  $n_{\text{PSA}} : n_{\text{An}} = 1,25:1$ .

Наиболее массивный и равномерный слой полианилина формируется на поверхности углеродных нанотрубок с высокой степенью функционализации при оптимальном мольном соотношении реагентов.

### **5.5. ВЛИЯНИЕ СВЧ-АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ВЫХОД ПОЛИАНИЛИНА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПАНИ/УНТ**

Для получения композиционных материалов 0,5 г УНТ «Таунит-М» ультразвуком диспергировали в 200 мл воды. В полученную водную суспензию добавляли концентрированную соляную кислоту (х.ч.) в количестве, необходимом для начального уровня рН = 1, анилин (0,01...0,025 моль) и персульфат аммония (0,0125...0,03125 моль).

Для выявления влияния СВЧ-активации на свойства получаемых материалов реакционную массу после добавления персульфата аммония помещали в СВЧ-установку, где подвергали ее облучению в течение 3 мин микроволнами мощностью 300 Вт. Затем смесь перемешивали в течение 30...40 мин. Образцы полианилина и композитов ПАНИ/УНТ получали по описанной в разделе 5.1 методике.

Согласно данным, приведенным в табл. 5.7, выход полианилина фактически перестает зависеть от наличия темплата. А электропроводящие свойства композитов несколько ухудшаются по сравнению с образцами, полученными в неактивированной СВЧ-волнами реакционной массе.

Также электропроводящие свойства композитов практически не зависят от морфологии модифицируемых углеродных нанотрубок.

Полученные данные позволяют предполагать, что в этом случае имеет место активирующее действие СВЧ-волн на реакционную массу, и модифицирующий слой полианилина состоит из полимера с недостаточно высокой молекулярной массой для того, чтобы обеспечить хорошую электропроводность материалов, но в то же время, не растворимого в ацетоне.

### 5.7. Выход полианилина (в % от теоретического) и удельное электрическое сопротивление материалов, полученных при СВЧ-активации реакционной массы

Темплат	Выход ПАНИ, %	Удельное электрическое сопротивление образцов, Ом·см
–	84,6	15,975
УНТ «Таунит-М»	81,62	6,96
УНТ «Таунит-МД»	84,9	6,15

Полученные результаты требуют продолжения исследований в данном направлении, включающие изучение морфологии и других свойств полученных материалов.

### 5.6. МОДИФИЦИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА ПОЛИАНИЛИНОМ

В [20 – 27] сообщается о перспективности создания композиционных материалов на основе графена, модифицированного полианилином. Показано, что эти материалы имеют еще более высокие значения удельной электрической емкости, чем композиты ПАНИ/УНТ и характеризуются хорошими проводящими свойствами

В данном разделе представлены результаты исследования закономерностей процесса окислительной полимеризации анилина на поверхности многослойного окисленного графена (МГО) [28].

Использованный в работе многослойный окисленный графен имеет чешуйчатую морфологию, средняя толщина отдельных структурных единиц составляет около 5 нм (рис. 5.16, *a*).

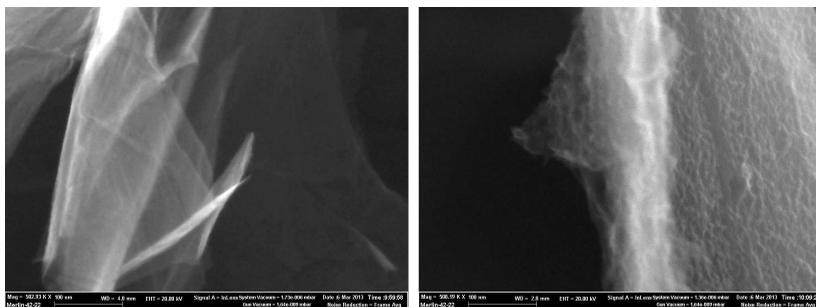
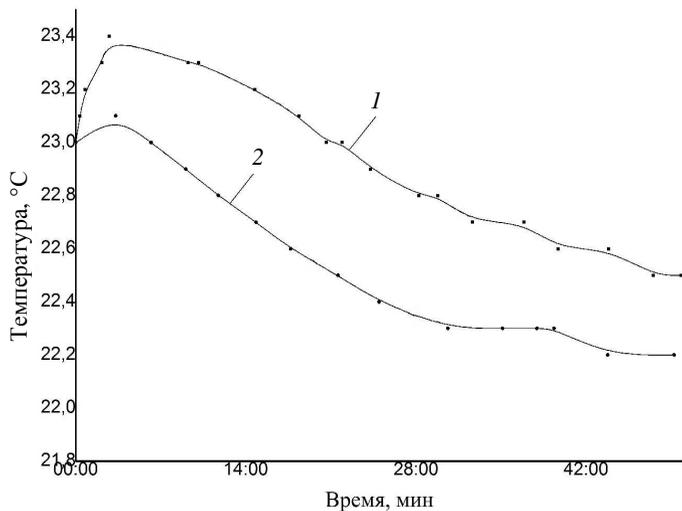
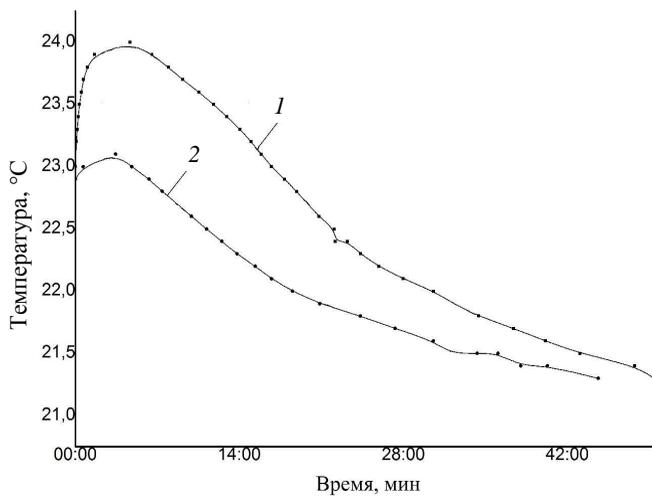


Рис. 5.16. SEM-изображения окисленного многослойного графена (*a*) и его композита с полианилином (*b*)



a)



b)

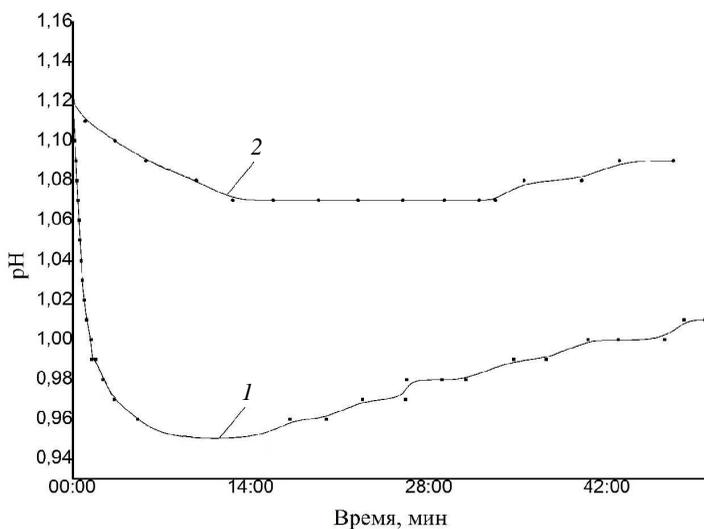
**Рис. 5.17. Температурные профили окислительной полимеризации анилина на поверхности многослойного окисленного графена в исходной (1) и стабилизированной диспергатором НФ (2) водной суспензии. Содержание МГО, г/л:**

a – 1; б – 2,5

Чешуйки содержат на периферии графеновых слоев кислородсодержащие группы, что улучшает совместимость этого материала со многими полимерами, в том числе с макромолекулами полианилина, которые формируют на поверхности МГО относительно однородный слой гранулярной структуры (рис. 5.16, б).

Температурные профили окислительной полимеризации анилина на поверхности многослойного графена (рис. 5.17, а, б) указывают на экзотермический характер процесса. Индукционный период реакции отсутствует. При использовании предварительно стабилизированной суспензии значение температуры в точке экстремума снижается.

Процесс окислительной полимеризации сопровождается снижением рН среды (рис. 5.18), что находится в соответствии со схемой протекания реакции (5.1). Кривые зависимости рН от времени процесса также свидетельствуют о некотором ускорении окислительной полимеризации в присутствии ПАВ.

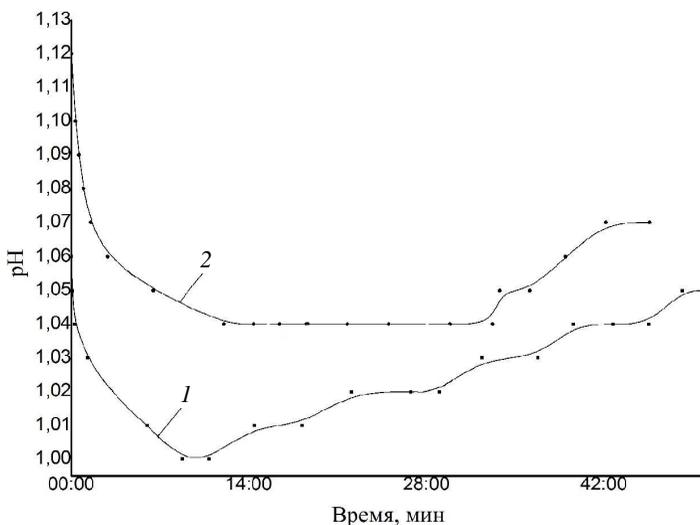


а)

**Рис. 5.18. Изменение рН среды в ходе окислительной полимеризации анилина на МГО в исходной (1) и стабилизированной диспергатором НФ (2) водной суспензии.**

**Содержание МГО, г/л:**

а – 1 ; б – МГО 2,5



б)

**Рис. 5.18. Окончание**

Согласно данным, представленным в табл. 5.8, наличие МГО в реакционной массе способствует снижению доли процессов образования побочных олигомерных продуктов окислительной полимеризации и увеличению выхода полианилина. Введение ПАВ сказывается на эффективности протекания данного процесса лишь при невысоком содержании темплата (МГО) в реакционной массе.

**5.8. Выход полианилина в реакциях окислительной полимеризации (от теоретически возможного) и удельное электрическое сопротивление полученных композиционных материалов**

Содержание МГО, г/л	Диспергатор	Выход ПАНИ от теоретически возможного, %	Удельное электрическое сопротивление, Ом·см
1,0	-	12,96	3,6
2,5		40,48	0,45
1,0	НФ	20,72	1,2
2,5		41,37	0,45

Как и следовало ожидать, композиты ПАНИ/МГО с более высоким содержанием нанотрубочного компонента характеризуются хорошей электропроводностью, наличие ПАВ в реакционной смеси при их синтезе практически не сказывается на величине удельного электрического сопротивления. Однако при получении материалов с меньшим содержанием МГО, введение диспергатора НФ способствует улучшению проводящих свойств.

Выявленные при проведении данного исследования закономерности будут использованы при масштабировании процессов до опытно-промышленного производства, позволят правильно подбирать конструкционные материалы для изготовления оборудования и проводить более точные технологические расчеты, а также получать при реализации композиционные материалы с необходимыми заданными свойствами.

### Список литературы к главе 5

1. Effect of the Nature of Oxidant and Synthesis Conditions on Properties of Nanocomposites Polyaniline / Т. Р. Dyachkova, А. V. Melezhyk, Zh. G. Morozova et al. // Carbon Nanotubes // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2012. Т. 18, № 3. С. 718 – 730.
2. Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology. Ed. by Watcher, 4th edition. V. 20. P. 418.
3. Stejskal J., Sapurina I., Trchová M. Polyaniline Nanostructures and the Role of Aniline Oligomers in their Formation // Progress in Polymer Science. 2010. V. 35. P. 1420 – 1481.
4. Е Тунг Наинг. Синтез полимеров с системой сопряженных двойных связей окислительной полимеризацией аминов ароматического ряда: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2007.
5. Synthesis and Pseudocapacitive Studies of Composite Films of Polyaniline and Manganese Oxide Nanoparticles / L. Chen, L.-J. Sun, F. Luan et al. // Journal of Power Sources. 2010. V. 195. P. 3742 – 3747.
6. Preparation and Characterization of Polyaniline/manganese Dioxide Composites Via Oxidative Polymerization: Effect of Acids / A. H. Gemeay, I. A. Mansour, R. G. El-Sharkawy, A. B. Zaki // European Polymer Journal. 2005. V. 41. P. 2575 – 2583.
7. Preparation and Characterization of Polyaniline/manganese Dioxide Composites and their Catalytic Activity / A. H. Gemeay, R. G. El-Sharkawy, I. A. Mansour, A. B. Zaki // Journal of Colloid and Interface Science. 2007. V. 308. P. 385 – 394.
8. Synthesis and Electrochemical Performance of Multi-walled Carbon Nanotube/polyaniline / MnO<sub>2</sub> Ternary Coaxial Nanostructures for

Supercapacitors / Q. Li, J. Liu, J. Zou et al. // *Journal of Power Sources*. 2011. P. 565 – 572.

9. Fabrication of Nanocomposite Electrode with MnO<sub>2</sub> Nanoparticles Distributed in Polyaniline for Electrochemical Capacitors / W. Ni, D. Wang, Z. Huang et al. // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. V. 124. P. 1151 – 1154.

10. Сапурина Е. Ю., Стейскал Я. Влияние pH на окислительную полимеризацию анилина, морфологию и свойства продуктов // *Успехи химии*. 2010. Т. 79, № 12. С. 1218 – 1239.

11. The Study of Absorption of Copper and Nickel Ions by Polyaniline and its Nanocomposite with Carbon Nanotubes / Т. Р. Dyachkova, А. V. Melezhyk, Zh. G. Morozova et al. // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2012. Т. 18, № 4. С. 1067 – 1073.

12. Исследование процессов модифицирования углеродных нанотрубок полианилином / Т. П. Дьячкова, И. В. Аносова, В. Н. Дружинина и др. // *Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур: материалы VI Международ. науч. конф. Украина, Харьков, 2012*. С. 47 – 50.

13. Синтез и свойства композитов на основе углеродных нанотрубок, модифицированных полианилином / Т. П. Дьячкова, И. В. Аносова, К. Д. Богаева и др. // *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: сб. материалов IV Междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи. Москва: ИМЕТ РАН, 2012*. С. 220–221.

14. Multi-wall Carbon Nanotubes Coated with Polyaniline / E. N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchova et al. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 5715 – 5723.

15. Модифицирование многослойных углеродных нанотрубок полианилином и исследование свойств полученных материалов / Т. П. Дьячкова, Е. Ю. Филатова, С. Ю. Горский и др. // *Композиты и наноструктуры*. 2013. № 1. С. 5 – 18.

16. Self-assembled Polyaniline 12-tungstophosphate Micro/nanostructures / G. Ćirić-Marjanović, I. Holclajtner-Antunović, S. Mentus et al. // *Synthetic Metals*. 2010. V. 160. P. 1463 – 1473.

17. Tang M., Dou H., Sun K. One-step Synthesis of Dextran Based Stable Nanoparticles Assisted by Self-assembly // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 728 – 734.

18. Synthesis and Characterization of SiO<sub>2</sub>-PEG Hybrid Materials / S. Grandi, A. Magistis, P. Mustarelli et al. // *J. Noncryst. Sol.* 2006. V. 352. P. 273 – 80.

19. Purification of Single-walled Carbon Nanotubes Synthesized by the Hydrogen Arc-discharge Method / P. Hou, C. Liu, Y. Tong et al. // *J. Mater. Res.* 2001. V. 16. P. 2526 – 2529.

20. Xiang J., Drzal L. T. Templated Growth of Polyaniline on Exfoliated Graphene Nanoplatelets (GNP) and its Thermoelectric Properties // *Polymer*. 2012. V. 53. P. 4202 – 4210.
21. A New Route Toward Graphene Nanosheet/polyaniline Composites Using a Reactive Surfactant as Polyaniline Precursor / A. Vega-Rios, F. Y. Rentería-Baltierrez, C. A. Hernández-Escobar, E. A. Zaragoza-Contreras // *Synthetic Metals*. 2013. V. 184. P. 52 – 60.
22. Microspherical Polyaniline/graphene Nanocomposites for High Performance Supercapacitors / H. Cao, X. Zhou, Y. Zhang et al. // *Journal of Power Sources*. 2013. V. 243. P. 715 – 720.
23. Synthesis and Electrochemical Performances of Dispersible Polyaniline/sulfonated Graphene Composite Nanosheets / G. Li, Y. Li, H. Peng, Y. Qin // *Synthetic Metals*. 2013. V. 184. P. 10 – 15.
24. Synthesis and Characterization of Covalently-grafted Graphene-polyaniline Nanocomposites and its use in a Supercapacitor / M. Kumar, K. Singh, S. K. Dhawan et al. // *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 231. P. 397 – 405.
25. Sarker A. K., Hong J.-D. Electrochemical Reduction of Ultrathin Graphene Oxide/polyaniline Films for Supercapacitor Electrodes with a High Specific Capacitance // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. V. 436. P. 967 – 974.
26. Synthesis and Electrochemical Performance of Sandwich-like Polyaniline/graphene Composite Nanosheets / Y. Li, H. Peng, G. Li, K. Che // *European Polymer Journal*. 2012. V. 48. P. 1406 – 1412.
27. The Structure Characteristic and Electrochemical Performance of Graphene/polyaniline Composites / L. Liu, J. Yang, Y. Jiang et al. // *Synthetic Metals*. 2013. V. 170. P. 57 – 62.
28. Аносова И. В., Дьячкова Т. П. Исследование процесса модифицирования многослойного графена полианилином // *Современные твердофазные технологии: теория. Практика, инновационный менеджмент: материалы V Междунар. науч.-инновац. молодежной конф. Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова, 2013. С. 212 – 215.*

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

В монографии описаны важнейшие с позиции практического применения способы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. Дан критический анализ возможности масштабирования предлагаемых методов до опытно-промышленного производства.

Приведены результаты исследования основных закономерностей и механизмов процессов жидкофазной (окисление азотной кислотой, перманганатом калия, смесями на основе пероксида водорода) и газофазной (окисление озоном, парами азотной кислоты, перекиси водорода, высокотемпературное амидирование предварительно карбоксилированных УНТ в аммиаке) функционализации углеродных нанотрубок кислород- и азотсодержащими группами. Показано влияние способа окисления и морфологии углеродных нанотрубок на состав формирующихся функциональных групп, целостность поверхностных графеновых слоев, степень функционализации, термическую стабильность и другие свойства. Показаны преимущества газофазных методов функционализации с позиций эффективности и сохранения первоначальной морфологии углеродных материалов. Определены оптимальные параметры важнейших жидкофазных и газофазных процессов окисления и вторичной функционализации углеродных нанотрубок.

Исследованы кинетические закономерности процессов окислительной полимеризации при модифицировании углеродных наноматериалов полианилином. Показано влияние способа и степени предварительной функционализации, морфологии углеродных наноматериалов на протекание процессов модифицирования и важнейшие электрофизические свойства продуктов. Выбраны оптимальные системы реагентов, условия процессов, способы и степень префункционализации углеродных нанотрубок.

На основе изученных закономерностей предполагается разработка промышленных технологий и аппаратурного оформления процессов функционализации и модифицирования углеродных наноматериалов.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. СВЕДЕНИЯ О ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	5
1.1. Способы окисления углеродных нанотрубок .....	5
1.2. Вторичные превращения окисленных углеродных нанотрубок	10
1.3. Проблемы реализации способов функционализации .....	14
1.4. Модифицирование углеродных нанотрубок проводящими полимерами .....	16
Список литературы к главе 1 .....	21
2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ .....	31
2.1. ИК-Фурье-спектроскопия .....	31
2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	32
2.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса .....	34
2.4. Термические методы анализа .....	35
2.5. Титриметрический анализ .....	36
2.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	36
2.7. Трансмиссионная электронная микроскопия .....	37
Список литературы к главе 2 .....	38
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	41
3.1. Окисление углеродных наноматериалов серии «Таунит» концентрированной азотной кислотой .....	41
3.2. Изучение закономерностей окисления углеродных нанотрубок перманганатом калия в кислой среде .....	52
3.3. Окисление в перекисно-аммиачной системе .....	62
3.4. Механохимическое окисление персульфатом аммония .....	67
3.5. Функционализация органотитанатами .....	69
3.6. Взаимодействие окисленных углеродных нанотрубок с диаминодифенилсульфоном .....	74
Список литературы к главе 3 .....	77

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗОФАЗНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК .....	81
4.1. Окисление углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты .....	81
4.2. Окисление в парах перекиси водорода .....	89
4.3. Озонирование .....	95
4.4. Амидирование .....	101
Список литературы к главе 4 .....	104
5. МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПОЛИАНИЛИНОМ .....	106
5.1. Влияние природы окислителя и условий окислительной полимеризации на свойства модифицированных полианилином углеродных нанотрубок .....	106
5.2. Синтез материалов на основе полианилина и нанокompозитов ПАНИ/УНТ, модифицированных соединениями меди и никеля .....	116
5.3. Исследование закономерностей реакций окислительной полимеризации анилина на поверхности углеродных нанотрубок .....	120
5.4. Изучение влияния способа предварительной функционализации углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства и термическую стабильность модифицированных полианилином углеродных нанотрубок .....	130
5.5. Влияние СВЧ-активации процесса окислительной полимеризации на выход полианилина и электропроводность композитов ПАНИ/УНТ .....	141
5.6. Модифицирование многослойного графена полианилином ...	142
Список литературы к главе 5 .....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	149

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Дьячкова Татьяна Петровна,  
Ткачев Алексей Григорьевич**

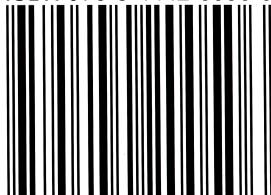
# **МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Редактор *И. В. Калистратова*  
Инженер по компьютерному макетированию *О. М. Гурьянова*

Сдано в набор 18.11.2013.

Подписано в печать 17.12.2013. Формат 60 × 84/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 8,83. Уч.-изд. л. 9,42. Тираж 400 экз. Заказ № 553

ISBN 978-5-4442-0050-6



9 785444 200506

ООО «Издательский дом «Спектр»,  
119048, Москва, ул. Усачева, д. 35, стр. 1  
[Http://www.idspektr.ru](http://www.idspektr.ru). E-mail: [idspektr@rambler.ru](mailto:idspektr@rambler.ru)

Подготовлено к печати и отпечатано в Издательско-  
полиграфическом центре ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14

По вопросам приобретения книги обращаться  
по телефону 8(4752)63 81 08  
E-mail: [izdatelstvo@admin.tstu.ru](mailto:izdatelstvo@admin.tstu.ru)