

УДК 546.26

С.Я. Бричка, М.И. Терец, А.В. Бричка

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины

03164, Киев, ул. Генерала Наумова, 17

serg\_1971@ukr.net

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОКИСЛИТЕЛЯМИ И ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Синтезированы наногибридные материалы, в состав которых входят углеродные нанотрубки и окислители нитрат аммония, перманганат калия, перйодат калия и бихромат калия. При нагревании образцов происходит окисление нанотрубок кислородом воздуха при более низких температурах со сдвигом на 118-413 °С, чем исходных нанотрубок, что может быть полезным для создания наноструктур.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, окислители, термические свойства.

### Введение

Модифицирование углеродных нанотрубок (УНТ) приводит к изменению их физико-химических свойств. Синтезированные нанотрубки редко обладают необходимыми характеристиками и требуют дальнейшего изменения с целью улучшения эксплуатационных и придания новых свойств. Модифицированию подвергаются внешняя поверхность, полости УНТ, графеновые слои путем изоморфного замещения атомов углерода, пространство между графеновыми слоями и нанотрубками [1, 2]. При адсорбционном модифицировании [3] адсорбат связывается с поверхностью нанотрубок за счет слабых взаимодействий и водородных связей. Ковалентное модифицирование происходит с образованием прочных ковалентно-ионных и донорно-акцепторных химических связей. Для УНТ предпочитают процедуру поэтапного модифицирования, при которой вначале функционализируют поверхность карбоксильными, аминными, тиольными и другими группами с повышенной реакционной способностью, а далее к ним прививают полезные молекулы [4].

Контролируемое модифицирование исключительно поверхности полостей нанотрубок ограничено рядом проблем, которые на сегодняшний день не решены. Также можно предположить, что при

модифицировании внешней поверхности УНТ частично протекают процессы модифицирования в ограниченном пространстве их полостей. В условиях заполнения полостей химическими соединениями в большинстве случаев проходит модифицирование и внешней поверхности УНТ [5, 6]. Изоморфное замещение углерода графеновых слоев азотом и бором резко изменяет электронное строение УНТ [7, 8]. Межслоевое и межтрубное интеркалирование также активно используется для изменения свойств УНТ [1, 9].

УНТ очищают и открывают их концы, используя кроме кислорода воздуха реагенты-окислители. При синтезе системы УНТ/MnO<sub>2</sub> использовали щелочной раствор KMnO<sub>4</sub> для открытия концов нанотрубок [10]. Синтез сорбентов для тяжелых двухвалентных катионов (Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) включал стадию окисления УНТ в водных растворах окислителей NaOCl, HNO<sub>3</sub> и KMnO<sub>4</sub>. В процессе окисления на поверхности УНТ образуются функциональные группы, которые химически взаимодействуют с катионами. Адсорбционная емкость УНТ значительно возрастает после такого рода модифицирования [11]. Фундаментальные знания о химических реакциях между окислителями и углеродными нанотрубками имеют важное практическое значение ввиду отсутствия эффективных методов очистки УНТ от других форм углерода,

синтеза новых типов адсорбентов и активирования углеродной поверхности.

Целью работы являлся синтез новых энергетических материалов углеродные нанотрубки/окислители и установление их термической устойчивости.

### Экспериментальная часть

Синтез УНТ осуществляли по методике, подробно описанной в публикации [12]. Для получения катализатора образец кремнезема МСМ-41 прокаливали на воздухе при 250 °С на протяжении 1 ч. и модифицировали ацетилацетонатом железа. Через кварцевый реактор с катализатором при 700 °С пропускали ацетилен. Синтезированный материал обрабатывали 44 % раствором HF для удаления кремнеземной фазы, в результате получали углеродную фракцию. Для очистки УНТ от других форм углерода и катализатора образцы обрабатывали концентрированной HNO<sub>3</sub> при 80 °С и прокаливали при 580 °С на протяжении 0,5 ч. Модифицирование УНТ окислителями проводили следующим образом: к образцу массой 200 мг добавляли 10 мл 1 М водного раствора соли-окислителя и перемешивали 0,5 ч. Затем воду выпаривали при 40 °С до образования сухого остатка.

Образцы идентифицировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, прибор JEMOOCX-II) [13]. Термические свойства углеродных нанотрубок исследовали на дериватографе Q-1500 D в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С·мин<sup>-1</sup>. Для расчета энергии активации химических реакций по кривой ТГ при программированном нагреве образцов использовали приближенное уравнение Аррениуса  $E/RT \approx 25$ , где E – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура начала термического эффекта на полном участке интегральной ТГ кривой, погрешность определения составляет 10-20 % [14].

### Результаты и их обсуждение

К энергетическим материалам относят в первую очередь взрывчатые вещества

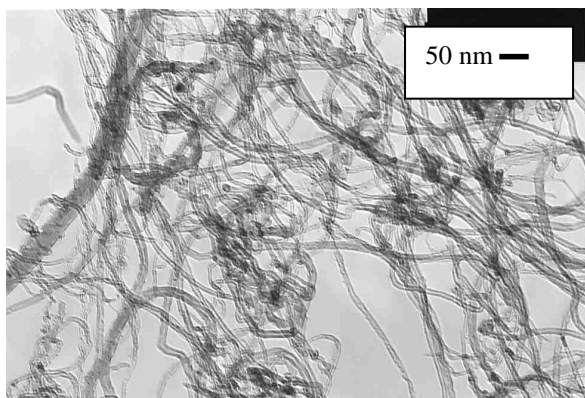
и твердые ракетные топлива – алифатические нитросоединения, вторичные нитраминны, нитроэфиры, перхлораты аммония, фуразаны, фуроксаны, тетраилы и др. [15]. Нашей конечной задачей является синтез наноразмерных энергетических частиц УНТ/окислитель. Углерод взаимодействует с окислителями с выделением значительного количества энергии. Геометрическая форма УНТ позволяет внедрять в их полости окислители, что ведет к созданию энергетических частиц типа хозяин-гость.

Из фотографий электронных изображений на просвет были определены морфологические характеристики синтезированных нанотрубок: средний диаметр 15-35 нм, толщина стенок 3-10 нм и длина больше 1000 нм. Значительное отношение длины к диаметру в совокупности с эластичностью УНТ приводит к их комкованию, что препятствует проникновению реагентов в полости нанотрубок. Наряду с УНТ в массивах образцов идентифицируют частицы катализаторов и неструктурированного углерода (рис. 1, а), что затрудняет морфологическую идентификацию солей-модификаторов УНТ.

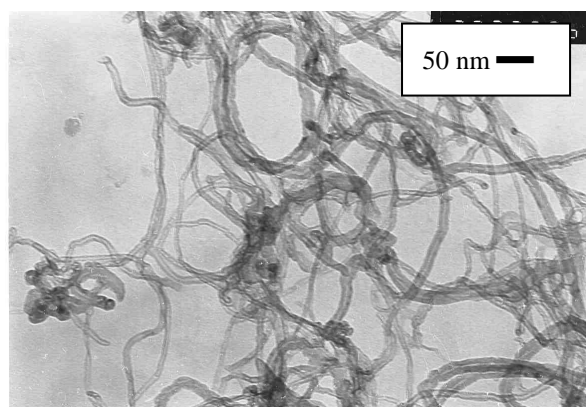
В инертной атмосфере УНТ стабильны до 2500-3000 °С, в присутствии кислорода воздуха при повышенных температурах происходит окисление углерода нанотрубок до их полного сгорания, что подтверждается данными термического анализа (рис. 2, а). На кривой ТГ выше 530 °С наблюдается уменьшение массы образца УНТ до почти полного выгорания (остается только фаза катализатора), энергия активации процесса составляет 169,76 кДж/моль. Данная температура начала окисления нанотрубок (530 °С) характерна для большинства УНТ, синтезированных путем пиролиза [13].

Горение УНТ сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом около 710 °С, который может меняться зависимо от характеристик исследуемого образца.

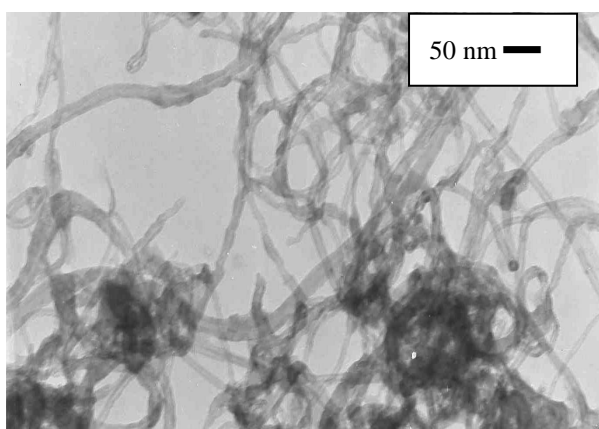
После модифицирования УНТ нитратом аммония образцы изучали электронно-микроскопическим методом (рис. 1, б).



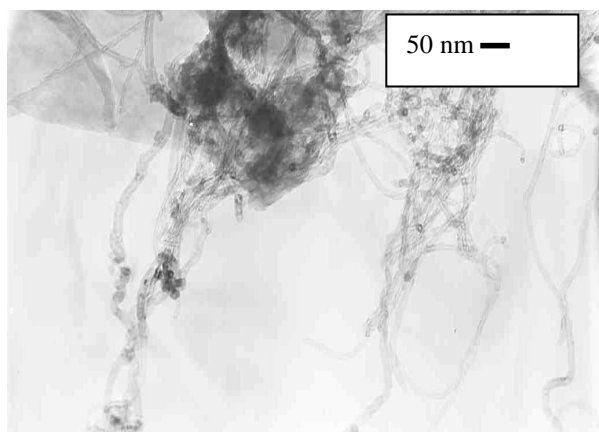
а



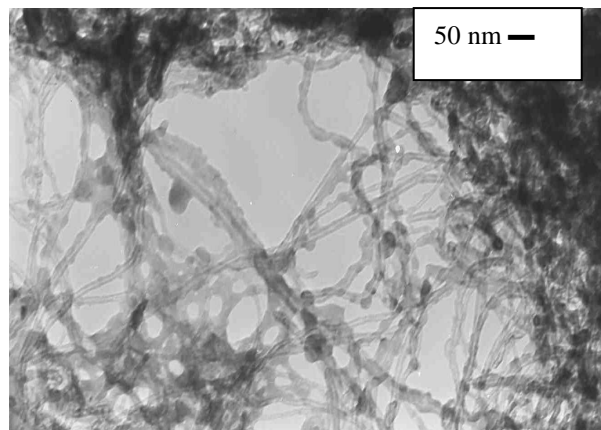
б



в



г



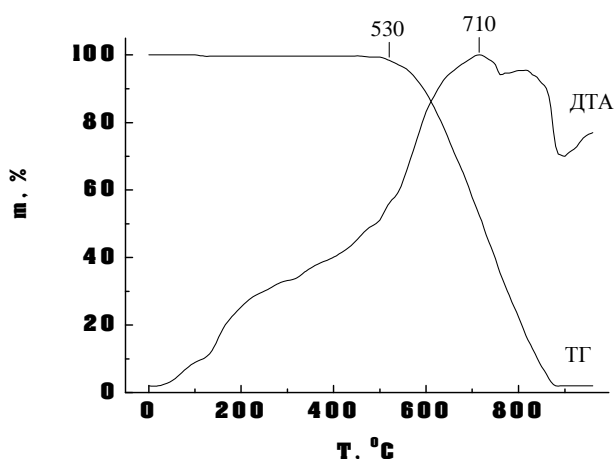
д

Рис. 1. Фотографии электронных изображений углеродных нанотрубок на просвет: исходных (а) и модифицированных  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (б),  $\text{KMnO}_4$  (в),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (г) и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (д).

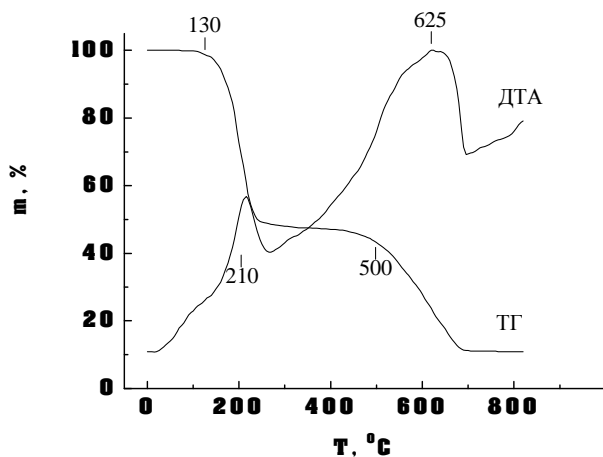
При тщательном анализе полученных изображений в полостях, на внешней поверхности не обнаружены частицы окислителя. Причиной может быть формирование макрочастиц  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или исчезновение окислителя, которое происходит под воздействием электронного пучка микроскопа, вызывающим его разложение. Нитрат аммония разлагается вследствие наличия двух составляющих в молекуле – восстановителя  $\text{NH}_4^+$  и окислителя  $\text{NO}_3^-$  при температуре  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , температура его плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) составляет около  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . На кривых термического анализа (рис. 2, б) наблюдаются две стадии изменения массы модифицированных нанотрубок при  $130$  и  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Мы предполагаем, что столь низкая температура начала потери массы образца по сравнению с температурой разложения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  связана с его взаимодействием с углеродом по реакции:  $2\text{C} + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Энергия активации реакции составляет  $83.95\text{ кДж/моль}$ , что на  $85.81\text{ кДж/моль}$  ниже, чем для исходных углеродных нанотрубок. Возможно, происходит только разложение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в составе гибридного материала, что требует дальнейшего исследования. Вторая стадия соответствует окислению кислородом воздуха УНТ.

Более определенные выводы вытекают при исследовании системы УНТ/ $\text{KMnO}_4$ . Фотографии электронных

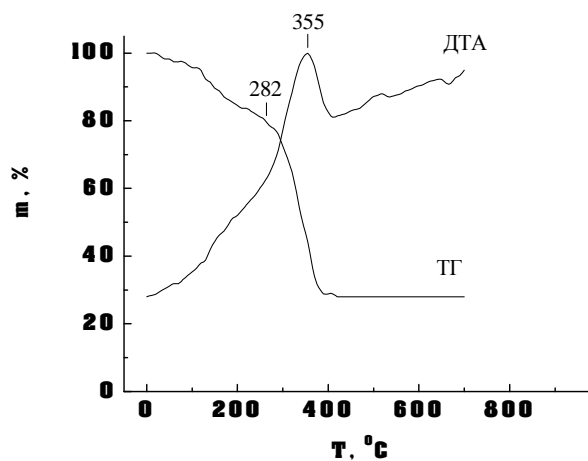
изображений модифицированных УНТ (рис. 1, в) похожи на изображения исходных нанотрубок, на них не обнаружены кристаллы перманганата калия. На кривой ТГ потеря массы модифицированных нанотрубок, которая сопровождается экзотермическим эффектом, наблюдается при 282 °С (рис. 2, в), что близко к началу разложения  $\text{KMnO}_4$  около 240 °С. Энергия активации окисления УНТ, равная 115.32 кДж/моль, свидетельствует об уменьшении стабильности нанотрубок в присутствии сильного окислителя. Окисление углерода может протекать по реакции:  $3\text{C} + 2\text{KMnO}_4 = \text{CO} + \text{CO}_2 + 2\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$ . Остаток больше 20 % принадлежит к твердым продуктам реакции, возможно, к непрореагировавшему  $\text{KMnO}_4$ .



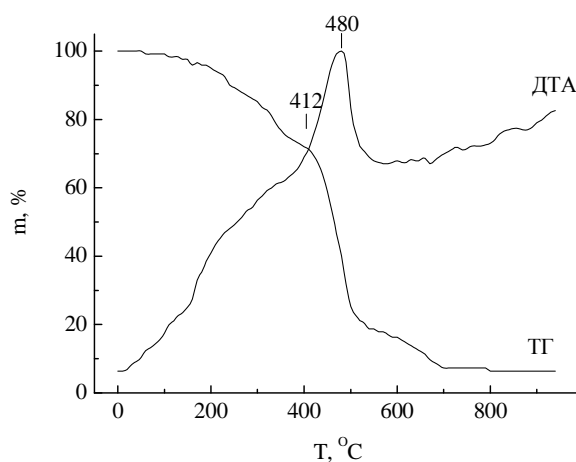
а



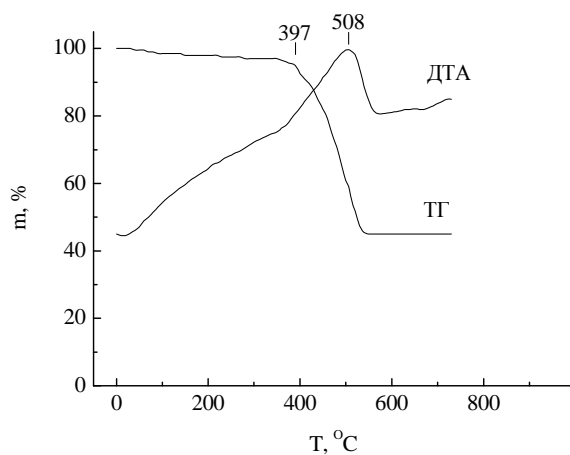
б



в



г



д

Рис. 2. ТГ и ДТА кривые исходных углеродных нанотрубок (а) и модифицированных  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (б),  $\text{KMnO}_4$  (в),  $\text{KJO}_4$  (г) и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (д).

Смещение температуры окисления УНТ на 118 °С (рис. 2, г) также обнаружено для наногибридного материала

УНТ/КЮ<sub>4</sub>, температура плавлення КЮ<sub>4</sub> составляет 582 °С. Низкая активность перйодата калия с энергией активации 145.24 кДж/моль по сравнению с КМnО<sub>4</sub> связана с меньшим окислительным потенциалом, в частности, в реакции  $3C + KJO_4 = 2CO + CO_2 + KJ$ .

При модифицировании УНТ бихроматом калия на фотографиях электронных изображений выявлены различия в морфологических характеристиках по сравнению с исходными нанотрубками. На поверхности модифицированных УНТ обнаружены новообразования, которые мы относим к частицам соли (рис. 1, д). Наногибридный материал УНТ/К<sub>2</sub>Сr<sub>2</sub>О<sub>7</sub> разлагается с температурным началом 397 °С и энергией активации 139.22 кДж/моль (рис. 2, д), что на 17 % ниже, чем у исходных нанотрубок. На дериватограммах образца УНТ/К<sub>2</sub>Сr<sub>2</sub>О<sub>7</sub> начало потери массы происходит при 400 °С, что соответствует температуре плавления К<sub>2</sub>Сr<sub>2</sub>О<sub>7</sub>. Окисление УНТ может протекать по реакции:  $5C + 2K_2Cr_2O_7 = 3CO + CO_2 + 2Cr_2O_3 + K_2Cr_2O_7$ . Следует отметить, что в системах С<sup>УНТ</sup>/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, КМnО<sub>4</sub>, К<sub>2</sub>Сr<sub>2</sub>О<sub>7</sub> окисление в твердой фазе протекает при температурах, близких к температурам плавления окислителей.

При модифицировании УНТ окислителями нам не удалось внедрить окислители в их полости. Однако показана возможность синтеза материалов, для которых значительно смещена температура окисления УНТ. Такие системы – УНТ, наполненные окислителями, могут выступать в качестве “нанобомб”. Использование наночастиц УНТ/окислитель в оптических композиционных материалах создает предпосылки для получения объемных элементов памяти. В трехмерных матрицах при оптическом пробое лазером возможно локальное изменение индекса преломления благодаря химической реакции между оболочкой, углеродом и окислителем.

### Заключение

Таким образом, углеродные нанотрубки с КМnО<sub>4</sub>, К<sub>2</sub>Сr<sub>2</sub>О<sub>7</sub>, и КЮ<sub>4</sub> окисляются при более низких температурах, чем кислородом воздуха, с энергией активации 115.32, 139.22 и 145.24 кДж/моль. Сделано предположение, что УНТ, наполненные окислителями, при внешнем воздействии могут выступать в качестве “нанобомб”.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. – Т. 70. № 10. – С. 934-973.
2. Бричка С.Я. Природные алюмосиликатные нанотрубки: структура и свойства // Наноструктурное материаловедение. 2009. – № 2. – С. – 40-53.
3. Бричка С.Я., Белякова Л.А., Приходько Г.П., Роик Н.В. Строение поверхности и адсорбционные свойства многослойных углеродных нанотрубок // Известия Академии наук. Серия химическая. 2006. – № 10. – С. 1712-1715.
4. Hayden H., Gun'ko Y.K. and Perova T.S. Chemical modification of multi-walled carbon nanotubes using a tetrazine derivative // Chemical Physics Letters. 2007. – V. 435. – № 1-3. – P. 84-89.
5. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Кислый Ю.А. Синтез нанокпозиционного материала – бимодифицированных углеродных нанотрубок // Неорганические материалы. 2004. – Т. 40. – № 12. – С. 1458-1458.
6. Туров В.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Цапко М.Д. Совместная адсорбция бензола и воды наноразмерными углеродными трубками // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 4. – С. 689-694.
7. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Огенько В.М., Чуйко А.А. Матричный синтез N-содержащих углеродных нанотрубок // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – Т. 38. – №2. – С. 107-109.

8. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Терец М.И., Покровский В.А., Довбешко Г.И., Репницкая Е.П. Физико-химические свойства многослойных N-содержащих углеродных нанотрубок // Журнал физической химии. 2004. – Т. 78. № 1. – С. 157-162.
9. Duclaux L. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled) // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 1751-1754.
10. Xie X., Gao L. Characterization of a manganese dioxide/carbon nanotube composite fabricated using an in situ coating method // Carbon. – 2007. – V. 45. P. 2365-2373.
11. Rao G.P., Lu C., Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review // Separation and Purification Technology. - 2007. – V. 58. – P. 224-231.
12. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya. and Prikhod'ko G.P. Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts // Mater. Chem. Phys. – 2006. – V. 96. № 2-3. P. 396-401.
13. Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Sementsov Yu.I., Brichka A.V., Dovbeshko G.I., Paschuk O.P. Synthesis of carbon nanotubes from a chlorine-containing precursor and their properties // Carbon. – 2004. V. 42. № 12-13. – P. 2581-2587.
14. Кислюк М.У., Розанов В.В. Термопрограммированная десорбция и термопрограммированная реакция – методы изучения кинетики и механизма гетерогенных каталитических процессов // Кинетика и катализ. - 1995. Т. 36. № 1. – С. 89-98.
15. Смирнов Л.П. Химическая физика разложения энергетических материалов. Проблемы и перспективы // Успехи химии. – 2004. – Т.73. – № 11. – С. 1210-1232.

Статья поступила в редакцию 24.06.2011

S.Ya. Brichka, M.I. Terets, A.V. Brichka

Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 03164, Kyiv, General Naumov Str., 17

## MODIFYING CARBON NANOTUBES OXIDIZERS AND THEIR THERMAL PROPERTIES

Nanohybrid materials are synthesized which composition includes carbon nanotubes and ammonium nitrate, potassium permanganate, potassium periodate and potassium bichromate oxidizers. At heating of samples there is an oxidation nanotubes air oxygen at lower temperatures to shift on 118-413 °C, than initial nanotubes that can be useful to creation nanodiviseses.

**Key words:** carbon nanotubes, oxidants, thermal properties

С.Я. Бричка, М.І. Терець, А.В. Бричка

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17

## МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ОКИСНИКАМИ ТА ЇХНІ ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Синтезовано наногібридні матеріали, до складу яких входять вуглецеві нанотрубки та окисники нітрат амонію, перманганат калію, періодат калію і біхромат калію. При нагріванні зразків відбувається окиснення нанотрубок киснем повітря при більш низьких температурах зі зсувом на 118-413 °C, ніж вихідних нанотрубок, що може бути корисним для створення нанопристроїв.

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, окисники, термічні властивості.