

Изменение характеристик углеродных нанотрубок в результате их очистки различными физико-химическими методами

Е.А. Агеева^{1,2}, Е.А. Жукова², А.Р. Караева², В.З. Мордкович^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

Получение прочных и легких материалов в различных областях науки и промышленности является весьма актуальной задачей. Таковым кандидатом являются углеродные нанотрубки (УНТ). Однако широкому практическому применению УНТ препятствует присутствие примесей в углеродном материале. При любом известном сейчас методе синтеза УНТ в общей массе полученного углеродного материала присутствуют вместе с массивом УНТ также большое количество различных примесей - аморфный углерод, наночастицы графита, частицы металлов-катализаторов и пр.

Известно [1-13] большое количество различных способов очистки УНТ от примесей. В данной работе были выбраны и проведены такие методы очистки УНТ, как термическая обработка на воздухе при температурах 380-440°C и в вакууме при 1600°C, СВЧ-облучение при постоянной частоте 2,45 ГГц и химическая обработка различными кислотами – азотной, соляной, «царской водкой» при разных условиях.

Объектом исследования являлись мало- и многослойные углеродные нанотрубки (рис. 1а) с диаметром в пределах от 2 до 30 нм, синтезированные из смеси углеродсодержащего сырья – этанола и тиофена в присутствии железоорганического катализатора при температуре 1150°C методом химического осаждения из газовой фазы, с содержанием железа $\omega(\text{Fe}) = 37,8$ % вес.

Результаты исследований показали следующее. СВЧ-облучение приводит к образованию агломератов железосодержащих частиц, которые сложно удалить (рис. 1б). Термическая обработка в вакууме приводит к разрушению структуры УНТ. Химическая же обработка в кислотах приводит к существенному снижению содержания железа в 2-5 раз (до 17-8%вес) и очищению поверхности УНТ (рис. 1в). Отмечена важность проведения предварительной термической обработки на воздухе, поскольку окисление на воздухе приводит к преимущественному окислению углеродных оболочек закапсулированной металлической частицы и выгоранию аморфного углерода.

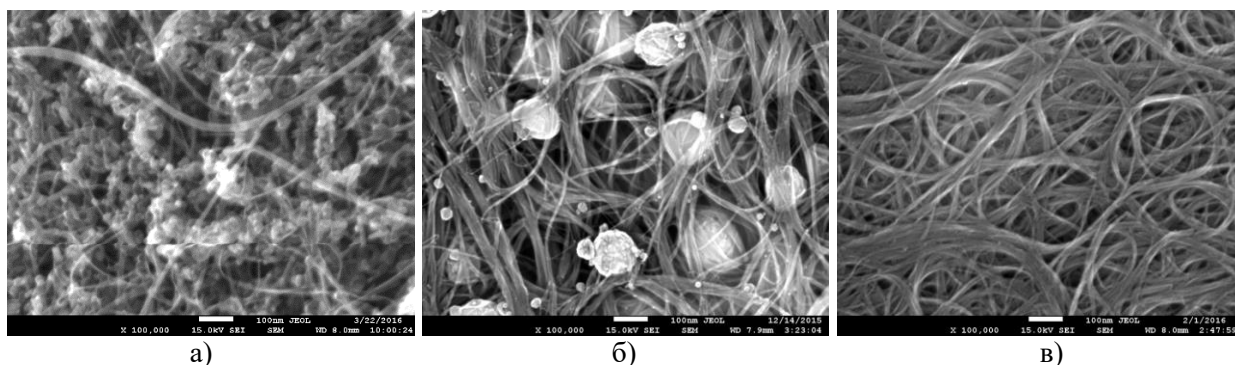


Рис. 1. Фотографии растровой электронной микроскопии УНТ: а) исходные; б) после СВЧ-облучения; в) после химической обработки кислотами.

Наиболее эффективными способами очистки оказались химическая обработка в 37% соляной кислоте без кипячения в течение трех суток ($\omega(\text{Fe}) = 4,4\%$ вес.) и химическая обработка с кипячением в течение трех часов сначала в 65% азотной кислоте, а затем 37% соляной кислоте ($\omega(\text{Fe}) = 4,2\%$ вес.). Также обнаружено повышение электропроводности УНТ после очистки в 7-12 раз в сравнении с исходным - $1,7 \cdot 10^{-3}$ См.

Снизить количество железа проведенными методами очистки ниже 2 % не удалось. Для получения наиболее лучших результатов по снижению количества железа до 0,5% вес. и ниже,

согласно литературным данным [14-15], можно провести очистку УНТ газофазным методом. В связи с чем в настоящее время ведутся работы по газофазному хлорированию УНТ.

Литература

1. *Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T. W.* Young's modulus of single-walled nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58, P. 14013.
2. *Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И.* Основы технологий и применение наноматериалов. М.: Физматлит, 2012. 208с.
3. *Раков Э.* Углеродные нанотрубки создают новую отрасль промышленности и материаловедения // *Коммерсантъ Наука.* 2011. №4, С. 52.
4. *Золотухин И.В.* «Углеродные нанотрубки», СОЖ, (1999).
5. *Трофимов Н.А.* Технологии на основе нанотрубок: промышленное применение и рынок продукции // *Наука за рубежом.* 2012. №11.
6. *Fine E., Zhang L.* Enhanced endothelial cell functions on rosette nanotube-coated titanium vascular stents // *Int J Nanomedicine.* 2009. V. 4. P. 91–97.
7. *Das R., Ali Md. Eaqub* Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination // *Desalination.* 2014. V. 336. P. 97–109.
8. *Sekitani T., Noguchi Y., Someya T.* A Rubberlike Stretchable Active Matrix Using Elastic Conductors // *Science.* 2008. V. 321. N. 5895. P. 1468-72
9. *Kreupl F.* Carbon Nanotubes in Microelectronic Applications // *Advanced Micro & Nanosystem.* 2008. V. 8. Carbon Nanotube Devices.
10. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature.* 1991. V. 354. P. 56-58.
11. *Раков Э.Г.* Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии.* 2000. № 69. Т.1. С. 35-52.
12. *Meyer-Plath A., Orts-Gil G.* Plasma-thermal purification and annealing of carbon nanotubes // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 3934 –3942.
13. *Ikasaki, Oshima* Chemical purification of carbon nanotubes by use of graphite intercalation compounds // *Carbon.* 1994. V. 32. P. 1539.
14. *Harutyunyan A. R., Pradhan B. K.* Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 8671-8675.
15. *Gomez V., Irusta S.* Enhanced purification of carbon nanotubes by microwave and chlorine cleaning procedures // *RSC Advances.* 2016. V. 6. P. 11895-11902.