

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА

А.В. Бричка, Г.П. Приходько, С.Я. Бричка, А.А. Чуйко

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
ул. Ген. Наумова 17, 03164 Киев-164*

Обобщены результаты экспериментальных исследований условий синтеза и свойств многостенных углеродных нанотрубок. Особое внимание уделено работам авторов, в которых приводятся спектральные, сорбционные и механические свойства углеродных нанотрубок.

Conditions of the synthesis and properties of multi-walled carbon nanotubes are reviewed. Special attention is given to authors' publications including an information concerning spectroscopic, sorption and mechanical properties of carbon nanotubes.

Введение

С момента открытия в 1991 году углеродные нанотрубки вследствие уникальности своих физических и химических свойств стали основой для создания новых материалов с огромным потенциалом практического применения. Технология синтеза углеродных нанотрубок относится к наиболее наукоемким видам современных технологий. Одной из проблем, которые необходимо преодолеть, является техническая трудность, связанная с получением больших массивов одинаково ориентированных нанотрубок с идентичными морфологическими и физико-химическими характеристиками, высокая стоимость нанотрубок. Пиролитический метод получения углеродных нанотрубок дает возможность решить именно эту актуальную задачу.

Под руководством и при непосредственном участии А.А. Чуйко в 2002 году в Институте химии поверхности НАН Украины начало развиваться новое научное направление, относящееся к синтезу и установлению свойств новой квазиодномерной аллотропной модификации углерода – углеродных нанотрубок [1]. Впервые в Украине в специализированном ученом совете Института, возглавляемом А.А. Чуйко, была защищена кандидатская диссертация “Пиролитический синтез и свойства поверхности углеродных наноразмерных трубок”, посвященная основным закономерностям процессов формирования углеродных нанотрубок и их модифицированных форм в минеральной матрице [2]. Впоследствии были опубликованы десятки статей в специализированных изданиях. Внимание, помощь, поддержка и конструктивная критика А.А. Чуйко на всех этапах, начиная с обсуждения рабочих планов и заканчивая принятием отчетов о проделанной работе, позволили Институту химии поверхности НАН Украины занять одно из ведущих мест в Украине в химии углеродных нанотрубок.

Разработан эффективный пиролитический матричный метод синтеза многослойных углеродных нанотрубок, в том числе модифицированных. В частности, установлена зависимость выхода и свойств углеродных нанотрубок от температуры, природы реагентов, размеров частиц катализатора, изучено строение поверхности нанотрубок, проведены систематические исследования их морфологических характеристик. В представленной публикации приводятся основные результаты исследований свойств многослойных углеродных нанотрубок, полученные нами за последние годы.

Синтез углеродных нанотрубок

Пиролитический метод синтеза углеродных нанотрубок большинством исследователей признается наиболее перспективным в развитии промышленных методов их производства. Используют каталитический и матричный, или темплатный, методы, а также их комбинации [3, 4].

Матричный синтез углеродных нанотрубок

Синтез УНТ с воспроизводимыми свойствами все еще остается одной из важнейших задач, стоящих перед химиками. Для решения этой задачи нами были использованы как темплатные полученные электрохимическим способом мембраны оксида алюминия, в которых имеются гексагональные плотноупакованные каналы (поры), равномерно пронизывающие весь их объем. Изменяя условия анодного оксидирования алюминия, можно регулировать морфологические характеристики полученных мембран – размер пор и их плотность, а также толщину мембран, таким образом управляя геометрией образующихся в порах мембран углеродных нанотрубок [5-12]. Источниками углерода служили представители ненасыщенных углеводородов алифатического и ароматического рядов ацетилен (по известной методике, для сравнения с нашими) и толуол, а также ацетонитрил, дихлорметан, для получения как углеродных нанотрубок, так и их модифицированных гетероатомами форм.

Нами был проведен ряд экспериментов относительно пиролитического темплатного получения УНТ с использованием в качестве источников углерода ацетилена и толуола с варьированием основных условий синтеза и установлением его оптимальных режимов. Необходимо отметить низкую температуру синтеза углеродных нанотрубок из дихлорметана, составляющую 400°C, другие методы и методики отличаются более высокими температурами.

В разработанном матричном методе синтеза многостенных азотсодержащих углеродных нанотрубок (N-УНТ) из ацетонитрила получают материалы с содержанием азота до 6% ат. К преимуществам матричной методики можно отнести контролируемость в широком диапазоне структурных параметров нанотрубок – длины (до 500 мкм) и внешнего диаметра (2-500 нм). При синтезе УНТ каталитическим пиролизом с использованием в качестве катализаторов наночастиц металлов подгруппы железа, как правило, получают нанотрубки со значительно большим разбросом значений внешнего диаметра – 10-50 нм.

Многочисленные эксперименты, проведенные нами, свидетельствуют о возможности контроля толщины нанотрубок только при малых временах синтеза. При синтезе нанотрубок пиролизом углеводородов на мембранах Al_2O_3 более 1 часа возникают существенные различия в толщине их стенок, что связано с особенностями матричного синтеза. Следует отметить, что к преимуществам использования композита Al_2O_3 /УНТ для инкапсулирования относится недоступность внешней поверхности УНТ для реагентов (например, растворов солей) вследствие близкого контакта углеродной и оксидной фаз, а также возможность получать их упорядоченные массивы.

По данным электрономикроскопических и электронографических исследований частицы размером 20-60 нм (темные участки), которые находятся в нанотрубках, относятся к металлическому никелю (рис. 1, в-д). На внешней поверхности УНТ отсутствуют какие-либо образования, которые можно было бы отнести к химически нанесенным частицам. Следовательно, синтезированные нанотрубки модифицированы путем их заполнения металлическим никелем.

Каталитический синтез углеродных нанотрубок

Существует множество методик получения катализаторов для газофазного пиролитического синтеза углеродных нанотрубок, в которых используется тот или иной под-

ход. Использование летучих предшественников катализаторов (например, металлоорганических соединений) дает возможность получать путем пиролиза каталитически активные вещества непосредственно в зоне реакции и избежать использования жидкой среды. Их деструкция происходит при высоких температурах (больше 500°C) в инертной атмосфере с образованием наночастиц катализатора на подложке [13-15].

Для растворения традиционно используемых носителей катализаторов обычно используют кислоты. Для примера, в работах матрицу – пористый оксид алюминия растворяли в HF на протяжении суток (по нашим данным для завершения реакции растворения такой подложки необходимо не менее 6 часов). Другой метод очистки базируется на обработке углеродсодержащего образца кислотой-окислителем (30% HNO₃). Под ее воздействием происходит растворение носителя CaCO₃ и катализатора Fe, Co, а также частичное окисление углерода. Обработка углеродного образца HNO₃ исследователями признается наиболее эффективным способом очистки УНТ вследствие высокой реакционной способности пиролитического углерода к окислению по сравнению с УНТ, что позволяет достичь глубокой степени очистки нанотрубок.

Нами были выбраны в качестве модельных водорастворимых носителей катализаторов соли с высокой температурой плавления NaCl (T_{пл}=801°C) и K₂SO₄ (T_{пл}=1076°C). Свойство подложек растворяться в воде наложило ограничения на выбор источника и способа нанесения катализатора. Доступные ацетилацетонаты металлов подгруппы железа с температурами возгонки 97-132°C и температурами разложения 150-400°C, на наш взгляд, являются удобными источниками катализаторов, а также углерода, и нанесение катализаторов можно осуществлять из газовой фазы без использования водной среды. После окончания процесса пиролитического синтеза УНТ подложку растворяли в теплой воде при перемешивании для увеличения скорости ее растворения. Диаграмма распределения УНТ по внешним диаметрам имеет выраженный максимум, отвечающий нанотрубкам с диаметром около 7 нм. Наибольшее количество нанотрубок имеет диаметры 5-28 нм, что составляет 89% от общего массива синтезированных нанотрубок.

Потенциальные преимущества методики синтеза углеродных нанотрубок с использованием водорастворимых подложек заключаются в исключении негативного воздействия кислот, щелочей на стадии отделения носителя на модифицирующий компонент нанотрубок.

Характеризация углеродных нанотрубок

Для характеристики синтезированных нами нанотрубок, установления связи между условиями их синтеза, последующего модифицирования и морфологическими особенностями, строением поверхности был использован ряд взаимодополняющих физических и физико-химических методов исследования [16-18].

Электронномикроскопический и электронографический анализ

Электронные фотографии на просвет УНТ позволяют определять внешние диаметры, толщину стенок, а следовательно внутренний диаметр трубок. Детальную характеристику морфологии УНТ также хорошо интерпретировать, исходя из ТЭМ. Например, нанотрубки, синтезированные матричным способом, образуют пучки, упорядоченный фрагмент пучка свидетельствует об отсутствии между трубками и на их поверхности частичек других форм углерода. Результаты электронографических исследований отдельных нанотрубок (на спектре наблюдается диффузное гало) указывают на их незначительное упорядочение.

Атомно-силовая микроскопия

На профилях многостенных УНТ наблюдаются периодические синусоиды, вызванные колебаниями зонда, а также участки, принадлежащие дефектам нанотрубок.

Высота профиля УНТ составляла 39,2-40,5 нм, профиль нанотрубок должен содержать информацию об их диаметре. Анализ ТЕМ изображений и сопоставление их с АСМ подтверждают, что диаметр синтезированных трубок лежит в узком интервале (38-60 нм).

Таблица 1. Условия синтеза нанотрубок

№ п/п	Тип матрицы или катализатора	Источник углерода	Температура синтеза, °С	Время синтеза, мин	Внешний диаметр, нм
1	Al ₂ O ₃	ацетилен	700-800	20-30	55-65
2	Al ₂ O ₃	толуол	1050-1150	20-30	55-65
3	Al ₂ O ₃	дихлорметан	400-600	5-80	50-62
4	Al ₂ O ₃	дихлорметан + сероуглерод	400-600	20	54-62
5	Al ₂ O ₃	ацетонитрил	600-1000	20-30	50-62
6	MCM-41	дихлорметан	500-650	20-60	39-45
7	MCM-41/Co	ацетилен	700	40	42-84
8	MCM-41/Fe	ацетилен	700	40	14-24
9	Ni/NaCl	ацетилен	600-750	30	5-28
10	Ni/K ₂ SO ₄	ацетилен	600-750	30	5-28
11	Fe/SiO ₂	ацетилен	500-700	30-40	15-31
12	Al ₂ O ₃ +модифицирование Ni	ацетилен	700	20	55-65

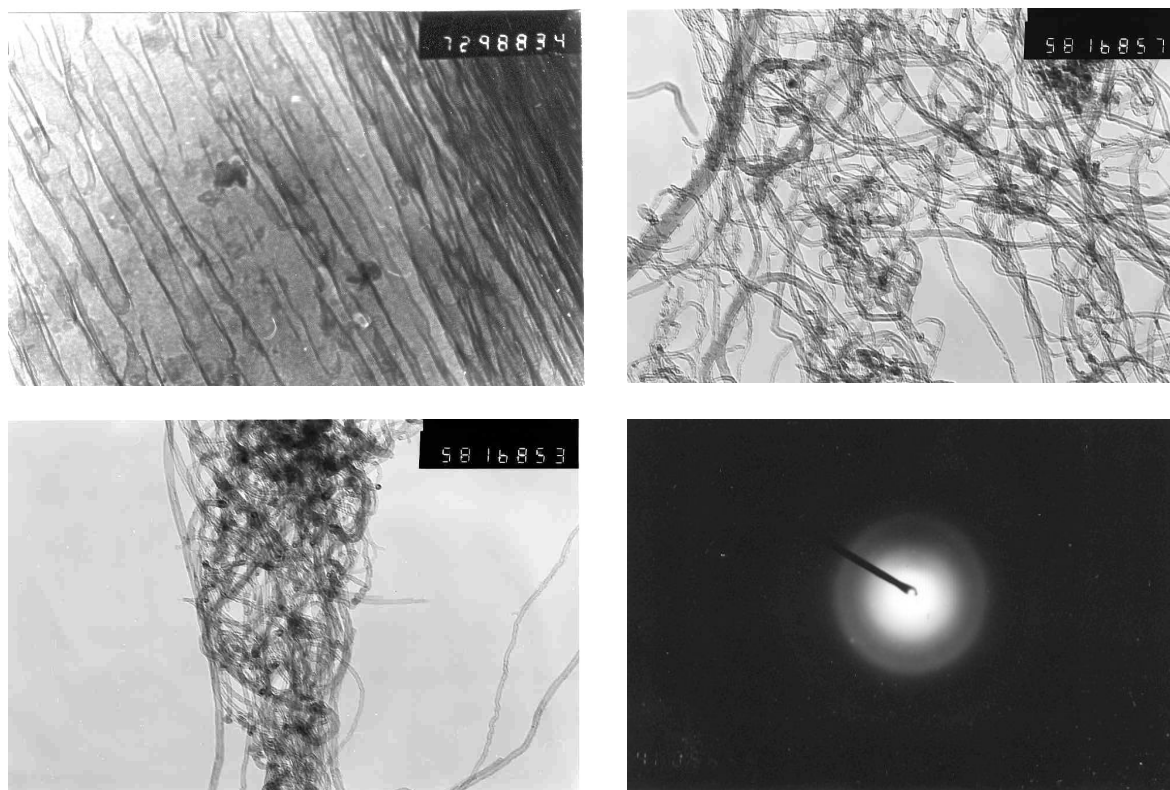


Рис. 1. Изображения углеродных нанотрубок, полученные с помощью ТЭМ, и электронограмма.

В большинстве случаев нелинейность профиля на участках до 10 нм может быть объяснена внутренней структурой синтезированных УНТ, дефектами внешних графено-

вых слоев. Можно высказать предположение о том, что наблюдаемые дефекты размером 31-46 нм с глубиной 1-3 нм являются следствием повреждения целостности внешнего графенового слоя. Отсутствие фрагментов слоя, отдельных атомов ведет к образованию неоднородностей типа “яма” и формированию висячих связей на боковых (внешних и внутренних) поверхностях УНТ. Таким образом, метод атомно-силовой микроскопии оказался информативным для изучения дефектов нанотрубок в наномасштабе, а задача поиска бездефектных нанотрубок является актуальной, например, для создания наноразмерных устройств.

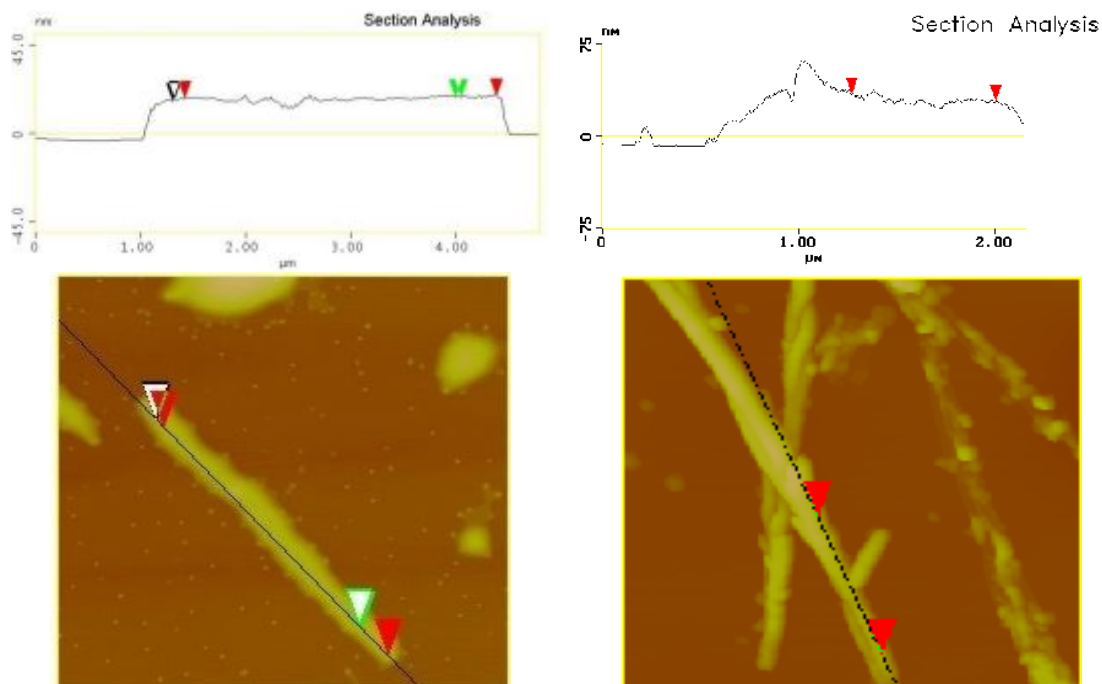


Рис. 2. АСМ-изображения многостенных углеродных нанотрубок.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

В общих фотоэлектронных спектрах углеродных нанотрубок наблюдается асимметричный пик принадлежит $1s$ -электронам углерода ($C1s$), $1s$ -электронам кислорода ($O1s$) и сигналы принадлежащие модифицирующим компонентам.

В спектрах УНТ $C1s$ максимум расположен при 284,85 эВ. Структура многостенных УНТ в основном состоит из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, а наиболее встречающиеся в литературных источниках значение сигнала графита 284,6 эВ (типичного представителя структур углерода с sp^2 -гибридизованными атомами) часто используют для сравнительного анализа. С целью более подробного изучения функциональных групп УНТ был проведен математический анализ по функциям Лоренца-Гаусса (XPS анализ) $C1s$ и $O1s$ спектров. По данным обработки $C1s$ спектра, углерод связан с кислородом – 286,2 эВ, C-O (9%), 288,35 эВ, C=O (4%) и 290,65 эВ, C(O)OH (6%). Меньшая концентрация поверхностных C=O групп согласуется с результатами XPS анализа $O1s$ пика, в котором соотношение C-O/C=O = 2,8.

Особо информативным метод оказался для изучения бимодифицированных азотом и никелем УНТ (N-УНТ). На положение максимума пика $C1s$ УНТ может влиять химическое взаимодействие углерода с отличающимися по электроотрицательности атомами (функциональная группа $-NH_2$ вызывает сдвиг пика $C1s$ на $\Delta E=0,8$ эВ; $-Cl$ – на $\Delta E=1,5$ эВ), наличие углерода в sp^3 -гибридизации (для алмаза максимум имеет значение 285 эВ) и др. факторы. Поэтому сдвиг максимума $C1s$ на 0,25 эВ, как и в случае N-УНТ на 0,65 эВ, может быть объяснен влиянием атомов азота с высокой электроотрица-

тельностью, которые образуют химическую связь с углеродом, оттягивая от него электронную плотность, что повышает энергию удаления электронов от ядра. Свой вклад в этот сдвиг также может давать sp^3 -гибридизованный углерод, который локализуется в структурных дефектах УНТ. Образование химической связи между углеродом и азотом подтверждается обработкой пика N1s.

В структуре N-УНТ выявлено два типа азота – изоморфно замещающего углерод в графеновых слоях (структурного) и пиридинового типа, который локализуется в основном на внешней поверхности. Математическая обработка N1s свидетельствует о том, что количества структурного (максимум при 401 эВ) и пиридинового азота (при 399 эВ) соизмерима. В синтезированном композиционном материале - N-УНТ - атомы азота входят в структуру углеродных нанотрубок. По данным рентгеноэлектронной спектроскопии, соотношение в N-УНТ C:N=70:1.

Ожидалось появление в рентгеноэлектронном спектре N-УНТ сигнала Ni3р металлического никеля при 853,1 эВ, но данный максимум отсутствует в спектре. Анализ взаимосвязи энергий электронов со структурными фрагментами никеля дает основание утверждать, что наблюдаемые сигналы относятся к примесям $NiAl_2O_4$.

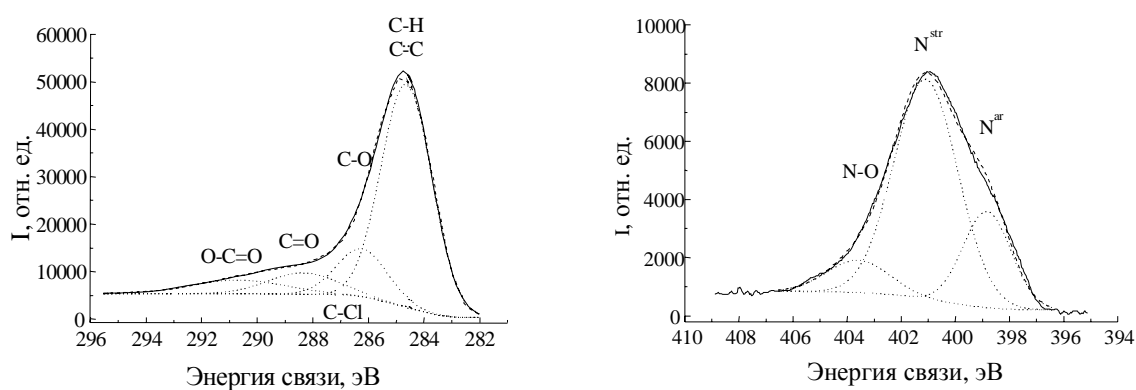


Рис. 3. Типичные рентгеновские фотоэлектронные спектры УНТ.

ИК спектроскопия

В ИК-Фурье-спектрах УНТ широкая полоса поглощения при $\approx 3500 \text{ см}^{-1}$ относится к гидроксильным группам УНТ (-ОН), деформационные колебания свободной воды при 1640 см^{-1} отсутствуют. В спектрах наблюдаются полосы, которые могут принадлежать поглощению молекулярными группами C=O ($1740\text{-}1670 \text{ см}^{-1}$), C=C ($1680\text{-}1480 \text{ см}^{-1}$), C-H ($2920\text{-}2850, 1490\text{-}1420 \text{ см}^{-1}$), а широкие полосы в области $1000\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$ относятся к C-O, C-C. Малоинтенсивные полосы в области поглощения C=O при 1704 и 1740 см^{-1} относятся, соответственно, к карбоксильной (-C(O)OH) и, одновременно, к лактонной и поверхностному ангидриду карбоновой кислоты функциональным группам. Ряд малоинтенсивных полос в области ниже 1000 см^{-1} могут относиться к коллективным модам УНТ с участием C-C, C-O и других связей.

Следует отметить, в случае применения описанной методики в спектрах количество зарегистрированных полос УНТ на подложке из золота больше, чем в случае спектров в KBr. Позиции максимумов полос в двух методиках подобные, однако интенсивности этих полос значительно отличаются. В спектре УНТ, нанесенных на золото из водных и спиртовых растворов, позиции основных максимумов ниже 1000 см^{-1} следующие: 893 (912), 821 (822), 748 (747), 637 (642), 637 (642), 568 (556) см^{-1} . Такие низкочастотные моды встречаются в полимерах фуллеренов и относят к колебаниям больших молекулярных фрагментов коллективного происхождения.

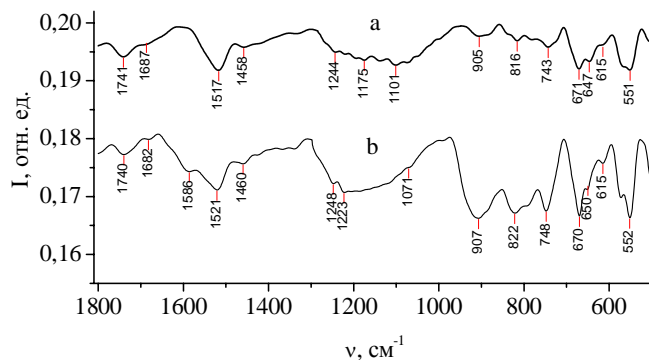


Рис. 4. ИК спектр УНТ.

КР спектроскопия

Спектроскопия КР является информативным методом определения микроструктуры углеродных материалов. Как правило, углерод в sp^2 -гибридации имеет две характеристических полосы в области 1340 (D-полоса) и 1590 (G-полоса) $см^{-1}$. Область 1500-1600 $см^{-1}$ ассоциируют с тангенциальной модой E_{2g} валентных колебаний графита. Сдвиг в высокочастотную область от 1590 $см^{-1}$ есть характерным для углерода в аморфном состоянии. Высококristаллический графит имеет в спектре КР исключительно G-полосу. Полосу с частотой 1355 $см^{-1}$ относят к разным типам нарушения порядка в структуре графита (в графеновом слое). Спектроскопию можно использовать для определения степени упорядоченности углерода. Спектр КР образцов, которые содержат однослойные нанотрубки углерода, содержит линии с энергиями 1590, 1566, 1551 $см^{-1}$ (тангенти-альные моды). Следует отметить наличие в большинстве спектров однослойных нанотрубок также D-полосы.

Синтезированные нами многослойные нанотрубки углерода были также исследованы методом спектроскопии КР. В спектре присутствуют две интенсивных полосы с максимумами при 1590 и 1302 $см^{-1}$, которые свидетельствуют о большом количестве дефектов и нарушений в графеновых слоях УНТ. Соотношение интенсивностей D- и G-полос больше единицы и значительное расширение D-полосы близкие к аналогичным спектральным характеристикам аморфного углерода и УНТ, синтезированных каталитическим пиролизом.

Масс-спектрометрия

Метод термодесорбции с масс-спектрометрическим контролем применяли для характеристики продуктов газовой выделения над образцами. Анализ продуктов десорбции в газовой фазе указывает на выделение из образцов УНТ H_2O , CO , CO_2 . ТПД профиль выделения H_2O ($m/z=18$ а. е. м.) имеет низкотемпературный максимум при 85°C, который относится к физически адсорбированной H_2O . В широком интервале 120-330°C также наблюдается интенсивный сигнал от H_2O , который, очевидно, связан с ее десорбцией из полостей нанотрубок и межтрубного пространства. В ТПД спектре CO_2 ($m/z=44$ а. е. м.) видны две области его десорбции, что связано с протеканием химических реакций деструкции разных кислородсодержащих функциональных групп поверхности УНТ. Область десорбции CO_2 ниже 350°C может быть отнесена к деструкции карбоксильных, а высокотемпературный максимум 610°C – лактонных функциональных групп. Следует отметить, что функциональная группа ангидрида карбоновой кислоты распадается с выделением CO_2 и CO . В ТПД профиле CO ($m/z=28$ а. е. м.) его выделение начинается при температуре выше 450°C и может относиться к деструкции фенольных, карбонильных и простого эфира функциональных групп.

Дериватографический анализ

Для УНТ на кривых ДТА наблюдается один широкий экзотермический пик, который относится к процессу окисления углерода кислородом воздуха. Начало экзотермического эффекта УНТ, синтезированных матричным способом приходится на 475°C, что сравнимо с температурной стабильностью УНТ, синтезированных из ацетилена при 485°C каталитическим способом.

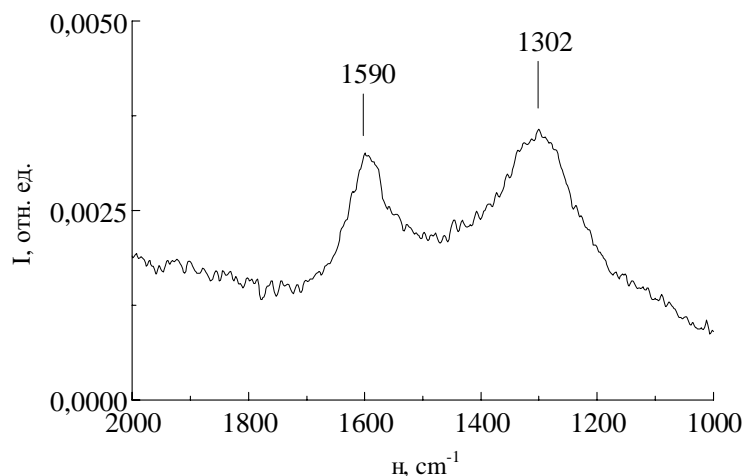


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеивания УНТ

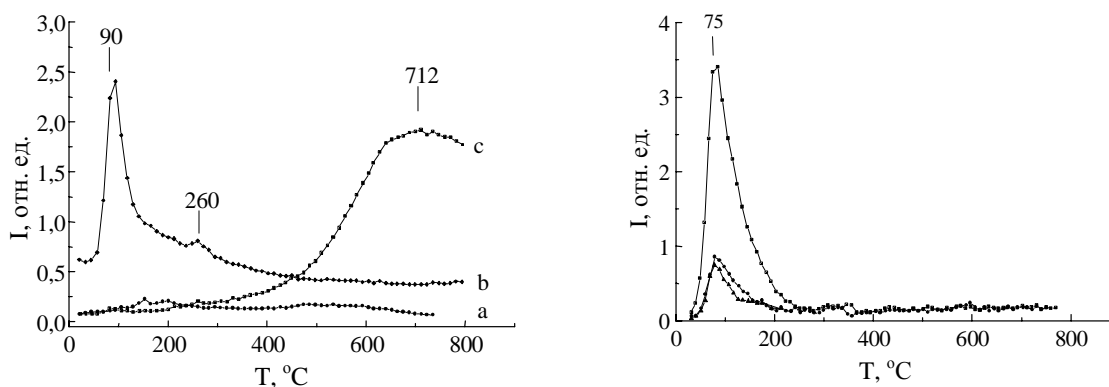


Рис. 6. ТПД масс-спектры для УНТ.

Электронно-позитронная аннигиляция

Исследования нанотрубок методом электронно-позитронной аннигиляции показало, что их спектры удовлетворительно аппроксимируются двумя гауссианами: интенсивной узкой - в центре спектра и широкой, интенсивностью 2% (таблица 2). Последнее позволяет допустить, что в нанотрубках этого типа имеется лишь один центр аннигиляции. Наиболее вероятно, он находится между графитовыми слоями на максимальном удалении от положительных ядер атомов углерода, ковалентно связанных между собой в графитовом слое. Промежутки между графитовыми слоями являются полем действия слабых ван-дер-ваальсовых сил и в них преимущественно происходит аннигиляция позитронов с электронами. Можно предположить, что наблюдаемые большие отличия площади под широкой гауссианой для нанотрубок, полученных разными методами обусловлены разной степенью их совершенства (дефектности). Это означает, что нанотрубки с цилиндрическими квазиодномерными полостями внутри с тонкими (3,5 нм) стенками отличаются более совершенной структурой, по сравнению с непрозрачными сплошными

нанотрубками большого (100-200 нм) диаметра, полученными электродуговым методом. При этом во всех случаях интенсивность узкой гауссианы оказывается больше интенсивности широкой гауссианы.

Таблица 2. Гауссианы спектров электронно-позитронной аннигиляции образцов

Образец	Гауссиана G1		Гауссиана G2	
	Γ_{m1} , нм	Интенсивность, %	Γ_{m2} , нм	Интенсивность, %
Нанотрубки, выделенные из мембран	0,116	98,2	0,048	1,8
Графит	0,112	82,5	0,0352	17,5

Расчёты межслоевых расстояний на основании спектров электронно-позитронной аннигиляции для УНТ, синтезированных методом матричного синтеза, дают усреднённое значение равное $0,355 \pm 0,003$ нм, что на 0,020 нм больше межслоевого расстояния для графита.

Механизмы формирования УНТ

Реакция пиролиза дихлорметана на мембранах оксида алюминия нами изучена с помощью метода температурнопрограммированной масс-спектрометрии. Разнообразие молекул, их фрагментов, обнаруженных в продуктах десорбции, свидетельствует о протекании разных типов реакций конденсации, расщепления углеродного скелета, отщепления функциональных групп, водорода и т. п.

Феноменологическая модель синтеза УНТ с использованием темплатов, на наш взгляд, может включать в себя стадии формирования паров углерода и осаждения их на поверхности (в порах) твердого тела. Во время осаждения углерода образуются ковалентные связи углерод-углерод и графеновые слои нанотрубок [19, 20].

Свойства синтезированных углеродных нанотрубок

В нашей лаборатории проводятся систематические исследования в области адсорбционных процессов на поверхности нанотрубок. Отдельное направление посвящено изучению их механических свойств [21-24].

Адсорбционные свойства

При решении задачи аналитического определения малых количеств загрязнителей в водной среде, а также очистки воды от примесей часто используют углеродные микропористые и мезопористые адсорбенты. Измерение теплот адсорбции воды и углеводородов на поверхности микропористых активированных углей показывает, что теплоты адсорбции углеводородов несколько выше, чем воды и в зависимости от степени заполнения и типа углей составляют 30 – 80 кДж/моль.

Наноразмерные углеродные трубки, синтезированные матричным методом путем карбонизации органических молекул в минеральной матрице, исследованы в процессе совместной адсорбции на их поверхности воды и бензола [8, 9]. На рис. 8 представлена изотерма адсорбции азота на образце УНТ. В соответствии с этими данными, удельная поверхность УНТ по БЭТ составляет 413 м²/г. Суммарный объем пор образца равен 1,45 см³/г, объем микропор – 4,8 мм³/г. Содержание кислорода на поверхности УНТ по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии составляет 14,3%, а углерода –

85,45% ат. По данным математического анализа C1s профиля, на поверхности образца находятся функциональные группы в таком соотношении: C-O (9%), C=O (4%), O-C=O (6% ат.).

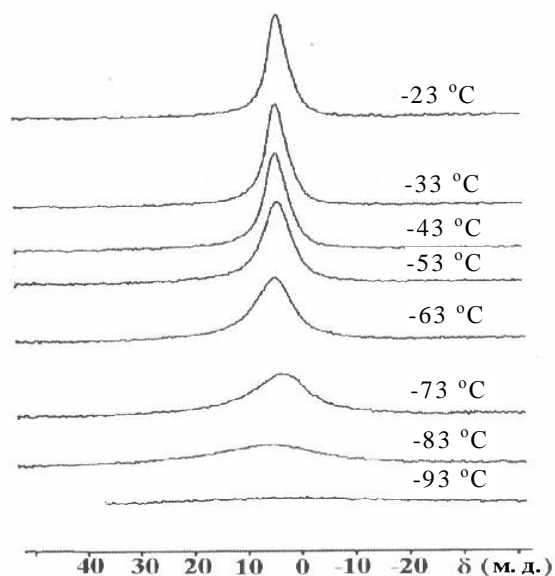


Рис. 7. Температурная зависимость сигнала ^1H ЯМР воды, адсорбированной на УНТ.

Температурная зависимость сигнала ^1H ЯМР воды в порах УНТ показана на рис. 7. Интенсивность сигнала ЯМР с понижением температуры уменьшается ввиду частичного замерзания воды в порах, а ширина сигнала возрастает в соответствии с уменьшением молекулярной подвижности воды, расположенной на межфазной границе УНТ/лед. Аналогичный вид имеют спектры воды в порах УНТ в присутствии дейтеробензола. Сигнал воды в порах УНТ, содержащих дейтеробензол, представляет собой синглет правильной гауссовской формы с шириной около 150 Гц и величиной химического сдвига 5,35 м. д. Поверхностная энергия заполненного водой материала составляет 542 Дж/г. Эта величина много больше, чем для большинства углеродных и кремнеземных адсорбентов. Причина столь высокого значения энергии может состоять в высокой гидрофильности центров первичной адсорбции воды (кислород-содержащих функциональных групп).

Несмотря на то, что энергия связывания воды с поверхностью УНТ значительно выше, чем для других углеродных материалов, а размер пор больше, чем для микропористых углей, адсорбция гидрофобного бензола на углеродной поверхности остается термодинамически более выгодной, чем адсорбция воды [24].

По результатам теоретических расчетов, удельная поверхность многослойных углеродных нанотрубок может достигать значений порядка $2600 \text{ м}^2/\text{г}$. Путем окислительного модифицирования УНТ были синтезированы образцы с удельной поверхностью $1587 \text{ м}^2/\text{г}$. Предполагалось, что такое низкое значение поверхности обусловлено образованием прочных агрегатов из УНТ в виде жгутов, затрудняющим проникновение молекул адсорбатов внутрь материала к поверхности нанотрубок [21]. Особенностью УНТ является наличие внутренних полостей и, как следствие, возможность сорбции молекул как внешней, так и внутренней поверхностью, а также объемного заполнения этих полостей. Увеличение содержания в живом организме холестерина и продуктов его метаболизма, в первую очередь, желчных кислот вызывает ряд серьезных заболеваний печени, почек, сердечно-сосудистой системы. В настоящее время для регулирования содержания желчных кислот в живом организме применяют энтеросорбенты, главным образом, полимерные анионообменные смолы. Однако невысокая селективность этих адсорбентов-

секвестрантов и медленное установление равновесия являются причиной поиска новых сорбционно активных материалов.

На рис. 8 показана изотерма адсорбции азота на образце УНТ, синтезированных каталитическим методом, при температуре жидкого азота. В соответствии с этими данными, удельная поверхность УНТ по методу БЭТ составляет $231 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор равен $417,09 \text{ мм}^3/\text{г}$, объем микропор – $11,22 \text{ мм}^3/\text{г}$. После адсорбции хлорной кислоты наблюдается уменьшение удельной поверхности образца до $132 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарного объема пор - до $282 \text{ мм}^3/\text{г}$ и исчезновение доступных азоту микропор. На кривой распределения пор УНТ модифицированных хлорной кислотой по диаметрам наблюдается периодическая зависимость с максимумами при 2,8; 4,8; 10,1; 10,9 и 11,9 нм.

pH-зависимость адсорбции хлорной кислоты на поверхности синтезированных УНТ следующая: при pH = 2–5 величина адсорбции НСА практически постоянна ($195 \text{ мкмоль}/\text{г}$ УНТ), в нейтральной области немного меньше, а при pH = 9–10 она снижается примерно на 40% (до $120 \text{ мкмоль}/\text{г}$). Таким образом, в слабокислой области на поверхности УНТ происходит адсорбция НСА в молекулярной форме. Снижение адсорбции НСА наблюдается в области перехода НСА из молекулярной формы в ионную: чем выше pH и, следовательно, больше содержание анионов хлорной кислоты в растворе, тем ниже величина ее адсорбции на поверхности УНТ. Можно предположить, что поверхность УНТ содержит слабокислотные функциональные группы, ионизация которых, с одной стороны, и переход НСА в ионную форму, с другой, приводят к отталкиванию анионов хлорной кислоты от поверхности УНТ, результатом чего является уменьшение ее адсорбции. Однако величина адсорбции НСА в щелочной области составляет примерно 60 % от первоначальной. Это может быть доказательством существенного вклада в адсорбцию гидрофобных взаимодействий.

Изотерма адсорбции НСА на поверхности УНТ (рис. 9) имеет форму, характерную для процесса мономолекулярной адсорбции, и может быть описана уравнением Ленгмюра. Рассчитанные из изотермы Ленгмюра константы k_1 и k_2 равны $203,94 \text{ мл}/\text{мкмоль}$ и $274,33 \text{ мкмоль}/\text{г}$ соответственно. Следует отметить, что в условиях эксперимента, несмотря на низкую растворимость хлорной кислоты в воде, максимальная адсорбция НСА ($270 \text{ мкмоль}/\text{г}$) практически достигает емкости УНТ, рассчитанной по уравнению Ленгмюра ($274,33 \text{ мкмоль}/\text{г}$). Полученные количественные характеристики адсорбции свидетельствуют о высоком сродстве поверхности УНТ к хлорной кислоте.

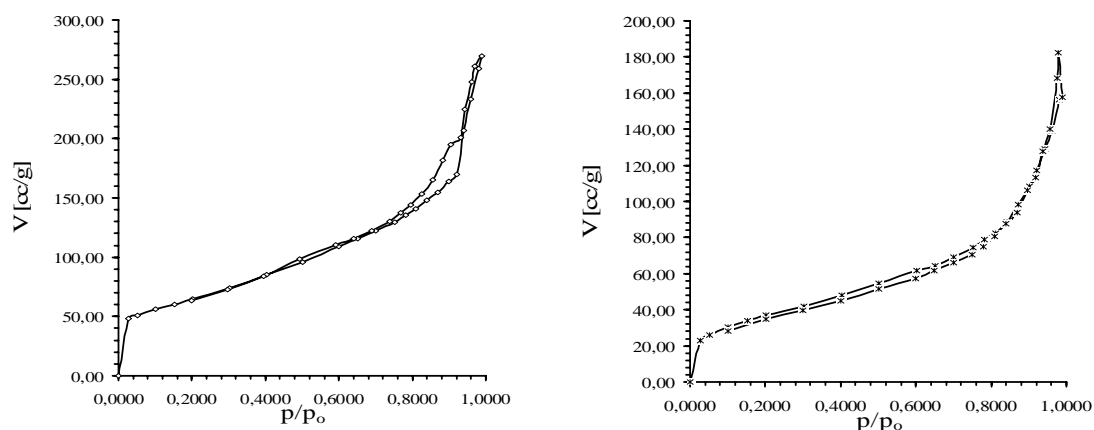


Рис. 8. Изотермы адсорбции УНТ и модифицированных хлорной кислотой УНТ.

Таким образом, в результате адсорбции НСА на поверхности УНТ происходит ее локализация на внешней поверхности трубок, полное блокирование микропор и частичное блокирование входов во внутренние полости. Движущей силой адсорбции НСА

являются гидрофобные взаимодействия с поверхностью УНТ. Установление адсорбционных свойств хеновой кислоты и бензола на УНТ приводит к утверждению, что они являются перспективными адсорбентами для слабополярных молекул в следствии гидрофобной природе поверхности углерода (при незначительном вкладе гидрофильного взаимодействия в процесс адсорбции).

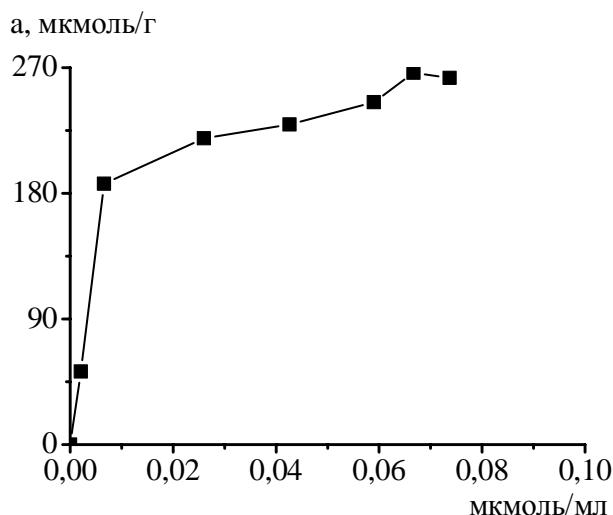


Рис. 9. Изотерма адсорбции хеновой кислоты из водного раствора с концентрацией 0,0001 моль/л на поверхности нанотрубок при $T = 20^{\circ}\text{C}$ (навеска 0,05 г).

Механические свойства

Механические свойства нанотрубок зависят от типа нанотрубок, геометрических параметров и толщины стенок, межслоевых расстояний. Для изучения механических свойств УНТ их исследование проводилось методом АСМ. Зондирование боковой поверхности нанотрубок производилось в режиме периодического контакта с частотой, близкой к резонансной (250 кГц), и с амплитудой в диапазоне 9,5-12 нм.

На рис. 10 приведены кривые зависимости межатомной силы (F) от величины абсолютной деформации (ΔD) для всех исследованных нанотрубок. Наблюдается три типа зависимостей: линейная в соответствии с законом Гука для нанотрубок диаметром 43 и 54 нм; квадратичная ($F \sim \Delta D^2$) для нанотрубок диаметром 22 нм и для самых тонких однослойных диаметром 1,6 нм $F \sim \Delta D^5$ при $\Delta D > 0,4$ нм. Зависимость коэффициента упругости нанотрубок (k) от их внешнего диаметра свидетельствует о его монотонном убывании с ростом диаметра нанотрубки.

По данным экспериментальных измерений построены зависимости силы нажатия от деформации: линейная в соответствии с законом Гука для многослойных нанотрубок диаметрами 43 и 54 нм. Это может быть связано с наличием больших полостей внутри тонкостенных нанотрубок, благодаря которым происходит не только локальная деформация нанотрубки в результате продавливания, но и трансформация изначально цилиндрической нанотрубки в эллиптическую. Упругая деформация всей оболочки тонкостенной нанотрубки в целом зависит от диаметра нанотрубки, а линейная зависимость $F = -k \cdot \Delta D$ может свидетельствовать об “идеальной” демпфирующей способности тонкостенных нанотрубок большого (>30 нм) диаметра. Для нанотрубок с диаметром 22 нм установлена квадратичная ($F \sim \Delta D^2$) зависимость межатомной силы от величины абсолютной деформации.

Совершенно иной тип зависимости ($F \sim h^5$) наблюдается для однослойных углеродных нанотрубок радиусом 0,8 нм, что может быть объяснено доминированием короткодействующих борновских сил отталкивания в однослойных нанотрубках, которые возни-

кают на близких расстояниях при сильных деформациях между атомами. Следовательно, механические свойства УНТ существенно зависят от метода получения и их диаметра.

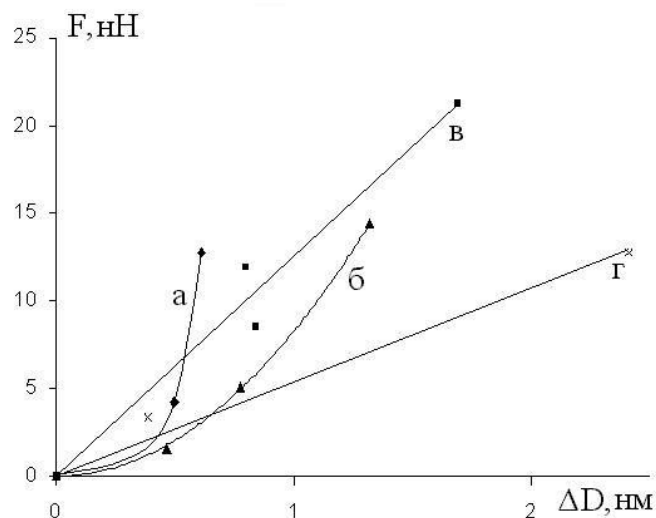


Рис. 10. Зависимость силы воздействия зонда на образец от абсолютной деформации образца для одностенной нанотрубки (а), многостенной с диаметром 43 нм (б), 22 нм (в) и 54 нм (г).

В дальнейшем будет продолжена работа в определении оптимальных условий синтеза модифицированных углеродных нанотрубок, способов получения полимерных композитов, наполненных нанотрубками. Особое внимание будет уделено установлению закономерностей взаимодействия биомолекул с поверхностью синтезированных наноматериалов.

Результаты по адсорбции холевой кислоты УНТ получены совместно с д.х.н., проф. Беляковой Л.А и приводятся с ее разрешения. Авторы благодарят к.х.н. Зуба Ю.Л. за содействие в измерениях изотерм адсорбции азота на УНТ.

Литература

1. Brichka S.Ya., Prihod'ko G.P., Brichka A.V., Ogenko V.M., Chuiko A.A. Matrix synthesis of N-containing carbon nanotubes // Theoretical and Experimental Chemistry. - 2002. - V. 38, N 2. - P.114-117.
2. Бричка А.В. Піролітичний синтез та властивості поверхні вуглецевих нанорозмірних трубок. Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 01.04.18 / Ін-т хімії поверхні НАН України. - К., 2003. - 19 с.
3. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С.401-438.
4. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 10. – С.934-973.
5. Огенко В.М., Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Чуйко А.А. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом толуола // Доповіді НАН України. - 2002. - №7. - С.152-155.
6. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Оранська О.І., Огенко В.М. Термічні властивості мембран оксиду алюмінію // Хімія, фізика та технологія поверхні / Гол. ред. О.О. Чуйко. - К.: Вид. дім "КМ Академія", 2003. - Вип. 9. - С.145-149.
7. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Чуйко О.О. Синтез вуглецевих нанотрубок із S-вмісного прекурсору // Доп. НАН України. - 2003. - № 7. - С.128-132.

8. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Огенко В.М., Сенкевич А.И. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом дихлорметана // Укр. хим. журнал. - 2003. - Т. 69, № 8. - С.67-70.
9. 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, N 12-13. - P.2581-2587.
10. Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Brichka A.V., Kislii Yu.A. Synthesis of bimodified carbon nanotubes - a nanocomposite material // Inorganic Materials. - 2004. - V. 40, N 12. - P.1276-1279.
11. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Огенко В.М., Тертых В.А., Павленко А.Н., Янишпольский В.В. Пиролитическое отложение углерода на однородномезопористом кремнеземе МСМ-41 // Укр. хим. журнал. - 2004. - Т. 70, № 6. - С.76-79.
12. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Чуйко О.О. Темплатний синтез вуглецевих нанотрубок // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2004. - Вип. 10. - С.137-141.
13. Каток К.В., Тьортих В.А., Павленко А.М., Бричка С.Я., Приходько Г.П. Піролітичний синтез вуглецевих наноструктур на Ni,Co/МСМ-41 каталізаторах // Магістеріум Національного університету "Києво-Могилянська академія". - Природничі науки. - 2004. - Вип. 16. - С.75-78.
14. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P. Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts // Mater. Chem. Phys. - 2006. - V. 96. - P.396-401.
15. Бричка С.Я., Котёл Л.Ю., Приходько Г.П., Бричка А.В. Синтез углеродных нанотрубок на водорастворимых носителях // Журнал прикл. химии. - 2005. (направлено в печать).
16. Komarov F.F., Mironov A.M. Carbon nanotubes: present and future // Physics and chemistry of solid state. - 2004. - V. 5, N 3. - P.411-429.
17. Нечаев Ю.С., Алексеева О.К. Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами // Усп. химии. - 2004. - Т. 73, № 12. - С.1308-1337.
18. Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Brichka A.V., Terets M.I., Pokrovskii V.A., Dovbeshenko G.I., Repnitskaya E.P. Physicochemical properties of multilayer N-containing carbon nanotubes // Russian Journal of Physical Chemistry. - 2004. - V. 78, N 1. - P.121-125.
19. Бричка С.Я., Семенцов Ю.І., Приходько Г.П., Покровський В.О., Чуйко О.О. Маспектрометричне дослідження процесу формування вуглецевих нанотрубок у мембранах Al_2O_3 // Доп. НАН України. - 2004. - № 2. - С.147-152.
20. Кода В.Ю., Нищенко М.М., Бричка А.В., Бричка С.Я., Приходько Г.П. Кинетика формирования углеродных нанотрубок в мембранах Al_2O_3 // Зб. наук. праць "Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології". - 2005. - Т. 3, вип. 1. - С.227-233.
21. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Усп. физ. наук. - 2004. - Т. 174, № 11. - С.1191-1231.
22. Dai H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges // Surface Science. - 2002. - V. 500. - P.218-241.
23. Нищенко М.М., Кода В.Ю., Лихторович С.П., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Бричка А.В., Даниленко Н.И. Электронно-позитронная аннигиляция в тонкостенных углеродных нанотрубках // Металлофиз. новейшие технол. - 2004. - Т. 26, № 10. - С.1277-1287.
24. Туров В.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Цапко М.Д. Совместная адсорбция бензола и воды наноразмерными углеродными трубками // Журн. физ. химии. - 2006. - Т. 80, № 4. - С.1-6.