

ОСОБЕННОСТИ ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОТ ПРИМЕСЕЙ ПОСЛЕ ИХ СИНТЕЗА

Л.В. Табулина, Т.Г. Русальская, Б.Г. Шулицкий, Ю.П. Шаман, И.В. Комиссаров, А.Г. Кароза

Людмила Васильевна Табулина *, Тамара Георгиевна Русальская, Борис Георгиевич Шулицкий, Иван Владимирович Комиссаров

НИЛ 4.6 «Интегрированные микро- и наносистемы», учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», ул. П. Бровки, 6, Минск, Республика Беларусь, 220013

E-mail: tabulina_ludmila@rambler.ru *, rusalskaya@bsuir.by, shulitski@bsuir.by, komissarov@bsuir.by

Юрий Петрович Шаман

Технологический центр МИЭТ, проезд 4806, 5, Москва, Зеленоград, Российская Федерация, 124498

E-mail: yu.shaman@tcen.ru

Анатолий Григорьевич Кароза

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости, 68, Минск, Республика Беларусь, 220072

Исследовано влияние многостадийной жидкофазной химической обработки углеродных нанотрубок, полученных парогазовым синтезом (CVD-методом), на количественный и качественный составы их массивов, а также состояние их структуры в целях выбора оптимальных условий очистки этого материала от примесей. Синтез углеродных нанотрубок был осуществлен с использованием катализатора на основе оксидов железа и молибдена, нанесенного на мелкодисперсный оксид алюминия, и метана в качестве углеродного реагента. Воздействия химических реагентов на степень очистки и состояние структуры стенок углеродных нанотрубок было изучено на всех стадиях многостадийной химической обработки полученного материала. Полный цикл очистки синтезированных углеродных нанотрубок от сопутствующих примесей включал методы, применяющие концентрированные водные растворы таких химических веществ, как соляная кислота (концентрация 11,5М), перекись водорода (концентрация 8,8М), азотная кислота (концентрация 15М). Изменения качественных и количественных составов, структурных характеристик материалов, полученных поэтапно при проведении многостадийного использованного способа чистки углеродных нанотрубок от примесей, исследованы при помощи таких физико-химических методов, как рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, просвечивающая электронная микроскопия. Установлено, что для эффективной очистки углеродных нанотрубок, которые являются малостенными нанотрубками, необходимо осуществлять последовательную обработку материала-сырца растворами соляной кислоты и перекиси водорода. Позитивное влияние на качество очистки синтезированных CVD-методом малостенных углеродных нанотрубок оказывает финишная обработка раствором азотной кислоты. При этом необходимо оптимизировать длительность предварительно проводимой стадии, использующей раствор перекиси водорода, для предотвращения деструктивного воздействия азотной кислоты на структуру углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, CVD - метод, селективное жидкофазное окисление

PURIFICATION FEATURES OF CARBON NANOTUBES FROM IMPURITIES AFTER THEIR SYNTHESIS

L.V. Tabulina, T.G. Rusalskaya, B.G. Shulitsky, Y.P. Shaman, I.V. Komissarov, A.G. Carosa

Lyudmila V. Tabulina *, Tamara G. Rusalskaya, Boris G. Shulitsky, Ivan V. Komissarov

Laboratory 4.6 Integrated micro- and nanosystems, Belarusian State University of Informatics and Radio Electronics, P. Brovki st., 6, Minsk, 220013, Belarus

E-mail: tabulina_ludmila@rambler.ru *, rusalskaya@bsuir.by, shulitski@bsuir.by, komissarov@bsuir.by

Yuri P. Shaman

Technological Center, MIET, travel 4806, 5, Moscow, Zelenograd, 124498, Russia

E-mail: yu.shaman@tcen.ru

Anatoliy G. Carosa

B.I. Stepanov Institute of Physics of the NAS, Nezavisimosti ave., 68, Minsk, 220072, Belarus

The influence of multi-stage liquid-phase chemical treatment of carbon nanotubes obtained CVD method on the quantitative and qualitative composition of their array was studied, as well as the state of their structures for the selection of optimal conditions for cleaning this material from impurities. The synthesis of carbon nanotubes was carried out using a catalyst based on iron oxides and molybdenum deposited on finely dispersed alumina and methane as a carbon reagent. The act of chemical reagents on the degree of purification and the state of the structure of the walls of carbon nanotubes was studied at all stages of the multistage chemical treatment of the obtained material. The complete purification cycle of synthesized carbon nanotubes from associated impurities included treatments with concentrated aqueous solutions of such chemicals as hydrochloric acid (concentration 11.5 M), hydrogen peroxide (concentration 8.8 M), nitric acid (concentration 15 M). Changes in the qualitative and quantitative compositions, structural characteristics of materials, obtained in stages in the multi-stage method used to clean carbon nanotubes from impurities, have been studied by means of physicochemical methods such as X-ray energy-dispersive spectroscopy, Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy. It has been established that for efficient cleaning of carbon nanotubes, which are small-walled nanotubes, it is necessary to carry out sequential treatment of raw material with solutions of hydrochloric acid and hydrogen peroxide. A positive effect on the cleaning quality of the small-walled carbon nanotubes synthesized by the CVD method is provided by finishing with a solution of nitric acid. In this case, it is necessary to optimize the duration of the preliminary stage using a hydrogen peroxide solution to prevent the destructive action of nitric acid on the structure of carbon nanotubes.

Key words: carbon nanotubes, CVD - method, selective liquid phase oxidation

Для цитирования:

Табулина Л.В., Русальская Т.Г., Шулицкий Б.Г., Шаман Ю.П., Комиссаров И.В., Кароза А.Г. Особенности очистки углеродных нанотрубок от примесей после их синтеза. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 89–94.

For citation:

Tabulina L.V., Rusalskaya T.G., Shulitsky B.G., Shaman Y.P., Komissarov I.V., Carosa A.G. Purification features of carbon nanotubes from impurities after their synthesis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 89–94.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что углеродные нанотрубки (УНТ) впервые были синтезированы около 20 лет назад, они продолжают оставаться одним из наиболее интенсивно изучаемых объектов современного

материаловедения. Такое внимание к ним обусловлено разнообразием наблюдаемых эффектов, связанных с их размерностью, и вытекающими из этого возможностями создавать новые материалы и приборы на их основе [1]. Одним из перспектив-

ных и интенсивно развиваемых направлений современной электроники является изготовление микровакуумных приборов на основе холодных полевых катодов. В них УНТ находят свое применение в качестве катодов, благодаря высокому коэффициенту усиления поля и низкому значению порогового поля эмиссии. При этом одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) обладают наиболее высокими функциональными возможностями, но они отличаются значительной деградацией тока эмиссии со временем [2]. Многостенные УНТ (МСУНТ) в противоположность к одностенным обладают более высокой стабильностью тока эмиссии, но и меньшим коэффициентом усиления поля. Вследствие этого, малостенные УНТ (МлСУНТ), занимающие промежуточное положение между МСУНТ и ОСУНТ, являются наиболее подходящим материалом для такого рода приложений.

Одной из причин, сдерживающих применение УНТ, как в этой области, так и в других прикладных целях, является отсутствие приемлемых для практического использования способов их очистки от примесей после синтеза. Сложность их удаления состоит в том, что большая часть из них находится в закапсулированном состоянии между молекулами УНТ, а некоторая – внутри их. Особенно это свойственно ОСУНТ и МлСУНТ. По этой причине все известные методы очистки УНТ являются многостадийными. При этом сопоставлять их результаты трудно, так как они неоднозначны, а порой и противоречивы. Это обусловлено разными особенностями освобождения синтезированных УНТ от аморфного углерода, неорганических примесей. Последние, как правило, удаляют минеральными кислотами (в основном, соляной и азотной). Их химические свойства, концентрации растворов, длительности и температурные условия применения влияют на выход очищенного материала, его количественный и качественный составы [3]. В опубликованных сообщениях [4, 5] присутствует также и некоторая несогласованность относительно деструктивного воздействия используемых стадий очистки на состояние стенок УНТ, особенно применяющих вещества, обладающие окислительными свойствами, в частности концентрированных водных растворов перекиси водорода и азотной кислоты. Вследствие этого, в данной работе исследовано влияние этих факторов на выход очищенного материала с УНТ, его состав и поверхностное состояние стенок УНТ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе использован материал с УНТ, синтезированный в лаборатории БГУИР с применением катализатора на основе оксидов железа и молибдена, нанесенного на мелкодисперсный оксид магния. В качестве углеводородного реагента использован метан. Методика синтеза описана в работе [6]. Синтезированный материал был разделен на порции, которые были подвергнуты воздействиям 8,8 М раствора перекиси водорода (H_2O_2) при температуре 100-120 °С. Длительность этой обработки варьировали в интервале 0,5-3,0 ч. После этого материалы обрабатывали соляной кислотой (HCl) с концентрацией 11,5 М, при объемном соотношении 50 мл кислоты на 100 мг используемого вещества, в течение 24 ч. Часть материала, обработанного в H_2O_2 и HCl, дополнительно подвергали воздействию азотной кислоты (HNO_3), имеющей концентрацию 15 М (при 120-140 °С в течение 1 ч), при объемном соотношении 100 мл кислоты на 1 г вещества. В работе оценена и необходимость обработки материала-сырца HCl до жидкофазного окисления в H_2O_2 , используемая в работе [7]. Вещества, обработанные минеральными кислотами, отмывали водой до pH 5, сушили на водяной бане, затем в сушильном шкафу при температуре 120 ± 10 °С до постоянного веса. Все описанные виды обработок проводили 3 раза. Выход обработанных веществ определяли гравиметрическим методом, их качественный и количественные составы – при помощи метода рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (РЭДС), площадь анализа в этом случае составляла 500×500 мкм². Вещества размещали на кремниевой подложке, а их спектры РЭДС снимали в 3 местах. Структурные особенности материалов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при помощи электронного микроскопа JEOL 100CX, а также спектров комбинационного рассеяния (КР) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм. Полученные данные представлены в табл. 1-2 и на рис. 1-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные, иллюстрирующие влияние используемых видов жидкофазной обработки материала-сырца на финишный выход веществ и содержания в них углерода (длительность обработки в растворе H_2O_2 варьировали).

Их анализ указывает на то, что возрастание длительности обработки материала-сырца раствором H_2O_2 в диапазоне 0,5-2,0 ч сопровождается увеличением содержания углерода в материале и

способствует более однородному распределению этого элемента в его массе. Однако, идентичная обработка в течение 3 ч вызывает уменьшение выхода финишного вещества и повышает в его массе неоднородность распределения углерода. Когда многостадийная обработка УНТ включала воздействия на материал-сырец раствора HCl (до и после окислительной жидкофазной стадии воздействия раствора H₂O₂ в течение 1 ч), то содержание углерода в его массе повышается и увеличивается выход финишного вещества (табл. 1, образец № 2). Если при этом используется еще и обработка в растворе HNO₃, то эффективность подобной многостадийной очистки УНТ еще более возрастает (табл. 1, образец №3). Вследствие этого, многостадийный вариант очистки, соответствующий образцу №3 (табл. 1), был рассмотрен более последовательно, относительно качественных и количественных составов материала на разных этапах,

чтобы более четко выявить необходимость комплексного сочетания используемых обработок. Эти данные представлены в табл. 2.

Таблица 1

Выход материала и содержание в нем углерода (по спектрам РЭДС)

Table 1. The yield of material and the content of carbon in it (REDC spectra)

№	Вид обработки	Длительность обработки в H ₂ O ₂ , ч	Выход вещества	Содержание углерода, %
1	H ₂ O ₂ +HCl	0,5	39±6	27,0;36,4;75,8
2		1,0	31±3	59,0;63,5;78,2
3		2,0	30±3	61,9;62,1;76,2
4		3,0	17±3	65,8;67,9;55,0
5	HCl+H ₂ O ₂ +HCl	1	28±2	89,2;79,1;74,7
6	HCl+H ₂ O ₂ +HCl+HNO ₃	1	27±3	94,8;95,8;93,5

Таблица 2

Состав материала (масс. %)

Table 2. The composition of material (wt.%)

№	Вид обработки	Углерод	Кислород	Магний	Железо	Молибден
1	материал-сырец	63,2±10,0	6,4±2,0	16,8±2,2	5,9±1,5	7,7±2,4
2	HCl	73,6±8,0	6,1±2,2	13,5±2,4	5,1±1,0	1,7±1,1
3	HCl+H ₂ O ₂ +HCl	81,0±5,5	5,5±1,0	3,8±1,2	2,8±0,7	1,1±0,5
4	HCl+H ₂ O ₂ +HCl+HNO ₃	94,7±0,8	3,8±0,5	0	0,28±0,05	0,22±0,05

Анализ этих данных свидетельствует о том, что предварительная обработка материала-сырца раствором HCl, до окисляющего воздействия на него H₂O₂, способствует удалению из него основной массы соединений молибдена, но почти не влияет на концентрацию ионов магния и железа. Исходя из температурных особенностей синтеза УНТ, минимальная температура которого равна 750 °C [6], можно предположить, что склонный к возгонке триоксид молибдена, входящий в состав катализатора, используемого для синтеза УНТ, адсорбируясь на поверхности частиц других его компонентов (оксидов железа и магния), снижает их растворимость в HCl. Однако, использование этой кислоты до и после окисления в H₂O₂ способствует очистке материала-сырца от этих примесей (табл. 2, образец №3). Это согласуется и с данными табл. 1, свидетельствующими о более однородном распределении углерода в массе вещества, подвергнутого подобной многостадийной обработке (табл. 1, образец № 2). Введение в многостадийную очистку материала-сырца стадии обработки в растворе HNO₃ способствует наиболее полному удалению из него ионов магния и значительному снижению содержания ионов железа и молибдена. В соответствующем финишном материале остается ~0,5%

ионов металла (табл. 2, образец № 4). Вероятно, они находятся внутри полостей УНТ, вследствие этого освобождать материал от них невозможно без разрушения структуры УНТ [3, 7].

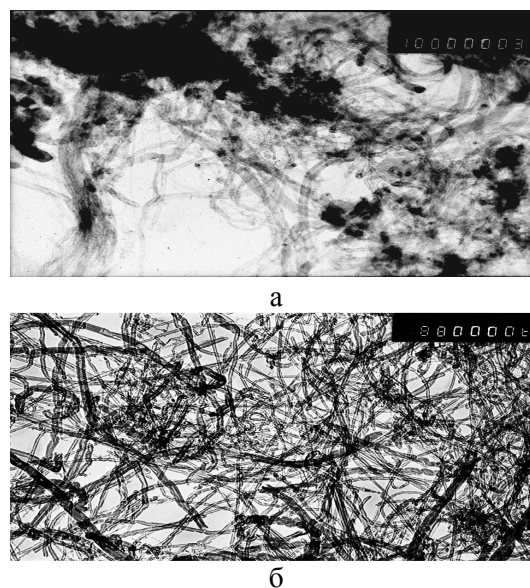


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки материалов: а) исходного; б) после HCl, H₂O₂ (1ч), HCl, HNO₃
 Fig. 1. Electron microscopic images of materials: а) raw material; б) after HCl, H₂O₂ (1h), HCl, HNO₃

Влияние стадий очистки, рассмотренных в табл. 2, на состояние материала-сырца и структуру УНТ иллюстрируют соответствующие электронные снимки, представленные на рис. 1.

Они свидетельствуют о том, что в составе исходного вещества с УНТ содержится большое количество бесформенных включений, от которых его необходимо освобождать (рис. 1 а). Их содержание в финишном продукте обработки материала-сырца в растворах H_2O_2 , HCl и HNO_3 значительно уменьшается. В результате структура УНТ проявляется более четко, диаметр их составляет 3-5 нм, и их можно классифицировать, как МлСУНТ (рис. 1 б).

Степень деструктивного влияния используемых окисляющих реагентов, т.е. H_2O_2 и HNO_3 , на состояние структуры УНТ иллюстрируют данные спектров КР веществ, соответствующие разным стадиям многостадийной жидкофазной очистки (рис. 2). Анализ этих данных свидетельствует о том, что в спектре КР материала, обработанного только в HCl , присутствуют две полосы рамановского сдвига. Одна из них с максимумом 1345 см^{-1} соответствует колебаниям связей С-С в аморфном углероде, или в дефектных участках стенок УНТ (D-полоса), вторая с максимумом 1577 см^{-1} (G-полоса) – графеновой структуре стенок УНТ [8]. После жидкофазного окисления материала в H_2O_2 (1 ч) с использованием предварительной и последующей обработок в HCl в его спектре КР происходит уменьшение относительной интенсивности D-полосы (рис. 2 а, б). Это указывает на значительное снижение в его массиве доли аморфной фазы. Однако, повышение длительности жидкофазного окисления в H_2O_2 (2ч) (рис. 2в) вызывает возрастание интенсивности D-полосы в соответствующем спектре материала, что свидетельствует о некотором развитии дефектности структуры стенок, очищенных от примесей УНТ. Следует отметить, что после многостадийной обработки материала-сырца в растворах H_2O_2 (1 ч), HCl и HNO_3 , D-полоса в спектре КР отсутствует (рис. 2 г). Это наблюдается и для вещества, подвергнутого до воздействия азотной кислоты перекисной обработке в течение 2 ч (рис. 2д).

В целом, это свидетельствует о том, что обработки материала-сырца в растворах H_2O_2 (1 ч), HCl и HNO_3 способствуют полному удалению из его массива аморфной фазы углерода. Однако, более длительная обработка этого материала в растворе H_2O_2 (2 ч) вызывает значительное уменьшение отношения интенсивности G – полосы к фону в соответствующем спектре КР (рис. 2 д).

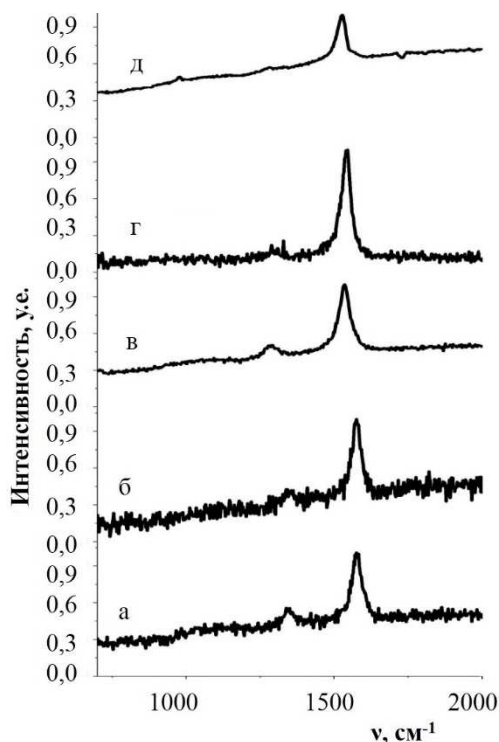


Рис. 2. Спектры лазерного комбинационного рассеяния материалов после обработок: а) HCl до H_2O_2 ; б,в) H_2O_2 1 или 2 ч, HCl до и после; г,д) HNO_3 , H_2O_2 1 или 2 ч

Fig. 2. Raman spectra of materials after treatments: а) HCl before H_2O_2 ; б,в) H_2O_2 1 and 2 h, HCl before and after; г,д) HNO_3 , H_2O_2 1 or 2 h

Это может быть обусловлено, как отмечено в работе [8], образованием групп $-C-O-$ и $-C=O$ из sp^2 -гибридизированных атомов углерода графеновой структуры стенок УНТ, что указывает на деструкционные преобразования структуры этого материала.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования свидетельствуют о необходимости для эффективной очистки углеродных нанотрубок, полученных паро-газовым синтезом (CVD-методом), определенным образом сочетать обработки материала-сырца соляной кислотой с селективным жидкофазным окислением в растворе перекиси водорода. Позитивное влияние на качество очистки углеродных нанотрубок оказывает использование финишной обработки раствором концентрированной азотной кислоты. Длительность жидкофазной обработки в растворе перекиси водорода необходимо оптимизировать. При оптимальных условиях сочетание окисляющих обработок в растворах перекиси водорода и концентрированной азотной кислоте существенного влияния на структуру малостенных углеродных нанотрубок не оказывает.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Yao Z., Kane C.L., Dekker C. High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 2941-2944. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.2941.
2. Pop E., Mann D.A., Goodson K.E., Dai H. Electrical and Thermal Transport in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes on Insulating Substrates. *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 093710-093720. DOI: 10.1063/1.2717855.
3. Uemura S., Yotani J., Nagasako T., Kurachi H., Yamada H., Ezaki T., Maesoba T., Nakao T., Saito Y., Yumura M. Large Size FED with Carbon Nanotube Emitter. *SID Symposium Digest of Technical Papers.* 2002. V. 33. P. 1132-1135. DOI: 10.1889/1.1830144.
4. Hou P.-X., Liu C., Cheng H.-M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon.* 2008. V. 46. P. 2003-2025. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.009.
5. Suzuki T., Suhama K., Zhao X., Inoue S., Nishikawa N., Ando Y. Purification of single-wall carbon nanotubes produced by arc plasma jet method. *Diam. Relat. Mater.* 2007. V. 16. P. 1116-1120. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.11.006.
6. Shelimov K.B., Esenaliev R.O., Rinzler A.G., Huffman C.B., Smalley R.E. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 282. P. 429-434. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01265-7.
7. Zhao X., Ohkohchi M., Inoue S., Suzuki T., Kadoya T., Ando Y. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge. *Diam. Relat. Mater.* 2006. V. 15. P. 1098-1102. DOI: 10.1016/j.diamond.2005.11.002.
8. Li Y., Zhang X., Luo J., Huang W., Cheng J., Luo Z., Li T., Liu F., Xu G., Ke X., Li L., Geise H. Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments. *Nanotechnology.* 2004. V. 15. P. 1645-1649. DOI: 10.1088/0957-4484/15/11/047.
9. Smalley R., Colbert D., Dai H., Dai H., Liu J., Rinzler A., Hafner J., Smith K., Guo T., Nikolaev P., Thess A. Method for purification of as-produced fullerene nanotubes: Pat. US 7354563. 04. 08. 2008.
10. Kondo D., Sato S., Awano J. Low-temperature synthesis of single-walled carbon nanotubes with a narrow diameter distribution using size-classified catalyst nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 422. P. 481-487. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.03.017.
11. Labunov V. A., Shulitski B.G., Shaman Yu.P., Komissarov I., Batura M.P., Basaev A.S., Tay B. K., Shakuzadeh M. Growth of few wall carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe-Mo-MgO catalyst by methane / acetylene catalytic decomposition. *Proceedings of the 4th IEEE International NanoElectronics Conference.* 2011. P. 1-2. DOI: 10.1109/INEC.2011.5991634.
12. Shiraishi M., Takenobu T., Yamada A., Ata M, Kataura H. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotube bundles and peapods. *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 358. P. 213-218. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00525-0.
13. Gajewski S., Maneck H.-E., Knoll U., Neubert D., Dörfel I., Mach V., Strauß B., Friedrich J.F. Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation. *Diam. Relat. Mater.* 2003. V. 12. P. 816-820. DOI: 10.1016/S0925-9635(02)00362-X.
14. Feng Q.-P., Xie X.-M., Liu Y.-T., Gao Y.-F., Wang X.-H., Ye X.-Y. Length sorting of multi-walled carbon nanotubes by high-speed centrifugation. *Carbon.* 2007. V. 45. P. 2311-2313. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.06.018.
15. Lafi L., Cossement D., Chahine R. Raman spectroscopy and nitrogen va-pour adsorption for the study of structural changes during purification of single-wall carbon nanotubes. *Carbon.* 2005. V. 43. P. 1347-1357. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.12.032.

Поступила в редакцию 30.11.2016

Принята к опубликованию 20.04.2017

Received 30.11.2016

Accepted 20.04.2017