

**РОЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК****В.А. Наумова, В.З. Мордкович, М.А. Хасков, В.В. Де, Б.А. Кульницкий, А.Р. Караева**

Вероника Алексеевна Наумова (ORCID 0000-0001-6773-2132), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657), Максим Александрович Хасков (ORCID 0000-0003-1254-6054)\*, Виктор Владимирович Дё (ORCID 0000-0002-3780-6855), Борис Арнольдович Кульницкий (ORCID 0000-0001-5482-3123), Аида Разимовна Караева (ORCID 0000-0002-9728-354X)

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 142190

E-mail: naumova.v.a96@mail.ru, mordkovich@tisnum.ru, khaskov@tisnum.ru\*, dyo\_viktor88@mail.ru, boris@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru

*Ультрадлинные углеродные нанотрубки (УНТ) обладают чрезвычайно высоким аспектным соотношением и благодаря своим уникальным физико-механическим и электрофизическим свойствам вызывают повышенный интерес для использования в сенсорах, химических источниках тока, в качестве наполнителей нанокомпозитов и т. д. Одним из методов синтеза ультрадлинных УНТ является каталитическое химическое осаждение из парогазовой фазы (CVD), в процессе которого, помимо УНТ, образуются такие примеси, как частицы углерода, не являющиеся углеродными нанотрубками (non-CNT, аморфный углерод) и металлические частицы катализатора. Образующиеся примеси ухудшают свойства УНТ, поэтому разработка методов их очистки без существенного разрушения структуры УНТ является важной и актуальной задачей. В данной работе исследуется роль паров воды в процессе мягкой очистки синтезированных УНТ от частиц остаточного катализатора на основе железа, которые могут оказывать влияние на последующее окисление углерода (как ненанотрубочного углерода, так и УНТ) и приводит к понижению выхода полезного продукта. Показано, что обработка УНТ в мягких условиях увлажненным воздухом позволяет без значительных потерь углерода существенно снизить в них содержание остаточного железа по сравнению с результатами, полученными в условиях с сухим воздухом. Увеличение отношения D/G пиков на спектрах комбинационного рассеяния УНТ после их обработки влажным воздухом позволяет предположить, что частицы железосодержащего катализатора окисляются в оксиды и оксидгидроксиды железа, вызывая внутренние напряжения в УНТ, что способствует разрушению углеродных оболочек в этой области, тем самым «открывая» доступ к инкапсулированным частицам катализатора для последующей кислотной обработки. Таким образом, предварительная термоокислительная обработка в атмосфере увлажненного воздуха может быть использована для разработки экономичных и экологически чистых методов очистки УНТ.*

**Ключевые слова:** ультрадлинные углеродные нанотрубки, каталитическое химическое осаждение из парогазовой фазы, очистка, удаление катализатора, обработка влажным воздухом, нанокомпозиты, термогравиметрический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, электронная микроскопия

**Для цитирования:**

Наумова В.А., Мордкович В.З., Хасков М.А., Де В.В., Кульницкий Б.А., Караева А.Р. Роль воды в процессе деметаллизации продуктов каталитического синтеза длинных углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 66–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.5y.

**For citation:**

Naumova V.A., Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R. The role of water in the process of demetallization of products of the catalytic synthesis of long carbon nanotubes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 66–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.5y.

## THE ROLE OF WATER IN THE PROCESS OF DEMETALLIZATION OF PRODUCTS OF THE CATALYTIC SYNTHESIS OF LONG CARBON NANOTUBES

V.A. Naumova, V.Z. Mordkovich, M.A. Khaskov, V.V. De, B.A. Kulnitskiy, A.R. Karaeva

Veronika A. Naumova (ORCID 0000-0001-6773-2132), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657), Maxim A. Khaskov (ORCID 0000-0003-1254-6054)\*, Victor V. De (ORCID 0000-0002-3780-6855), Boris A. Kulnitskiy (ORCID 0000-0001-5482-3123), Aida R. Karaeva (ORCID 0000-0002-9728-354X)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: naumova.v.a96@mail.ru, mordkovich@tisnum.ru, khaskov@tisnum.ru\*, dyo\_viktor88@mail.ru, boris@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru

*Unique physical-mechanical and electrophysical properties of ultralong carbon nanotubes (CNTs) with their extremely high aspect ratio are of increasing interest for use in sensors, chemical current sources, as fillers of nanocomposites, etc. CNTs are synthesized by the catalytic chemical vapor deposition (CVD) method. During this process, in addition to CNT, carbon particles, which are not carbon nanotubes (non-CNT), and metal catalyst particles are formed. The resulting impurities worsen the properties of CNTs. Hence the development of methods for purification of the synthesis products without significant destruction of the CNT structure is an important task. This study investigates the role of water vapor for purification of CNTs from iron catalyst particles and the importance of water assistance in this process is confirmed. It was shown that humidified air treatment of CNTs under mild conditions can be used to sufficiently decrease residual iron catalyst content without significant carbon losses in comparison to the results obtained with dry air, while the residual iron content was shown to significantly influence the subsequent oxidation of different forms of carbons, including CNTs. The increasing in D/G ratio of Raman spectra after humidified air treatment of CNTs makes it possible to conclude that particles residual iron catalyst transform into iron oxides and oxyhydroxides that caused inner structural strains and destruction of carbon shells thus improving removal of the residual catalyst particles by subsequent acid washing. We expect that the effect of humidified air atmosphere influences oxidation processes in a way that affords prospective improvements in purification of CNT synthesis products.*

**Key words:** ultralong carbon nanotubes, catalytic chemical vapor deposition, purification, catalyst removal, water vapor treatment, nanocomposites, thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy, electron microscopy

### ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) открывают перспективы их использования в биосенсорах, химических источниках тока, солнечных элементах, в материалах для экранирования электромагнитного поля [1], в качестве наполнителей нанокомпозитов и т. д. [2]. Некоторые свойства материалов на основе УНТ, например, физико-механические, электрофизические и теплофизические сильно зависят от аспектного соотношения УНТ, и чем длиннее используемые нанотрубки, тем лучше свойства материалов на их

основе [3, 4]. Экстремально высоким аспектным соотношением обладают ультрадлинные углеродные нанотрубки. Существует два основных каталитических метода их синтеза. Один проводится на твердой подложке с нанесенным катализатором [5, 6], а другой осуществляется в реакторе с «летучим» катализатором в парогазовой фазе и азрогелем [7, 8]. Поскольку оба метода основаны на каталитическом химическом осаждении из парогазовой фазы (CVD), то в синтезированных УНТ в качестве примесей, помимо нанотрубчатого углерода, присутствуют металлические частицы остаточного катализатора [9]. Следует отметить, что

чистота УНТ или низкое содержание частиц катализатора и поп-CNT часто представляют собой решающее требование для улучшения свойств материалов на основе УНТ. Например, механические свойства, такие как модуль Юнга и ударная вязкость, увеличиваются в полимерных нанокompозитах при использовании очищенных УНТ по сравнению с неочищенными УНТ [10]. Чистота углеродных нанотрубок также оказывает существенное влияние на транспортные свойства нанокompозитов на основе УНТ. Например, очистка УНТ может значительно улучшить теплопроводность полимерных нанокompозитов на основе эпоксидных смол, армированных УНТ [11].

Существует множество методов очистки УНТ, включая химические и физические методы, а также их комбинацию [12]. Среди них газофазная окислительная очистка в среде воздуха является наиболее распространенным методом удаления поп-CNT, в связи с его простотой, а также по экономическим и экологическим причинам. Более того, согласно исследованию [13], газофазное окисление необходимо проводить перед любыми другими методами химической очистки, так как оно вызывает окисление углеродных оболочек, окружающих частицы катализатора. Газофазный окислительный метод очистки УНТ основан на том, что ненанотрубочный углерод окисляется при более низкой температуре, чем УНТ [14]. Однако некоторые металлы, такие как железо или его соединения, используемые в качестве катализаторов синтеза УНТ, являясь в то же время катализатором окисления углерода кислородом и другими окисляющими газами [3, 10], могут нивелировать эти различия между окислительной активностью УНТ и ненанотрубочного углерода, что приводит к очень низкому выходу чистых углеродных нанотрубок. Таким образом, для минимизации окисления УНТ и повышения выхода конечного продукта перед окислением воздухом необходимо удалять остаточные частицы катализатора [10].

Согласно исследованию [13], одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) могут быть очищены от частиц железосодержащего катализатора обработкой влажным воздухом в мягких условиях, исключающих окисление углерода (при 225-425 °С), с последующей кислотной обработкой. Механизм такой очистки основан на изменении плотности железа при окислении, которая составляет 7,86 и 5,13 г/см<sup>3</sup> для металлического железа и оксида железа (III) соответственно. Уменьшение плотности железа в результате окисления вызывает набухание инкапсулированных частиц и приводит к раз-

рушению обволакивающих их углеродных оболочек, вследствие чего частицы остаточного катализатора становятся доступны для последующей кислотной обработки. Следует отметить, что этот метод использовался и был апробирован другими исследователями [10] только для очистки ОУНТ [15]. Публикаций по очистке ультрадлинных углеродных нанотрубок этим методом нет несмотря на то, что ультрадлинные УНТ являются перспективным материалом для использования в различных приложениях [16, 17].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния воды на очистку УНТ, полученных методом CVD [9].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного объекта исследований были выбраны углеродные нанотрубки, полученные методом газофазного осаждения с использованием этилового спирта и ацетона как источников углерода, тиофена в качестве активатора роста УНТ и ферроцена как катализатора синтеза.

Мягкое окисление (МО) воздухом, увлажненным парами воды, проводили при температурах 365 °С и 400 °С. Объемная скорость потока синтетического воздуха составляла 50 мл/мин. Воздух предварительно увлажнялся в барботере, заполненном дистиллированной водой, нагретой до температуры 50 °С или 80 °С. Процесс мягкого окисления проводился в течение 6 и 12 ч с предварительным нагревом до температуры мягкого окисления со скоростью 10 °С/мин. После мягкого окисления образцы обрабатывали 18% соляной кислотой при температуре 70 °С в течение 4 ч (2 раза по 2 ч) с последующей промывкой дистиллированной водой до pH водной вытяжки не ниже 4. Затем образцы сушили в течение 2 ч при температуре 110 °С. Термическую обработку (ТО) проводили в муфельной печи в среде статического воздуха при температуре 480 °С в течение 2 ч. Маркировки образцов и условия газофазного окисления (ГО) приведены в табл. 1.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 449 F1 в тиглях из оксида алюминия со скоростью нагревания 10 °С/мин в динамической атмосфере синтетического воздуха (50 мл/мин). Данные спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) получали с использованием прибора Renishaw inVia Raman Microscope. Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили на приборе JSM-6700F (JEOL), оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) – INCA Energy на основе безазотной системы энергодисперсионного микроанализа, включающей детектор (X-Max, Oxford

instruments). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL). Для расчета остаточного содержания Fe в образцах оставшуюся массу после термогравиметрии умножали на стехиометрический коэффициент 0,7 в соответствии с приближением, согласно которому все металлическое железо в образцах переходит в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при окислении.

Таблица 1

Условия эксперимента  
Table 1. Conditions of oxidation

Образец	t <sup>1</sup> , ч	T <sub>CNT</sub> <sup>2</sup> , °C	T <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>3</sup> , °C
МО 0	6	400	-
МО 1	6	400	50
МО 2	6	365	50
МО 3	6	400	80
МО 4	12	400	80
ТО 1	2	480	-

Примечания: 1 - время проведения ГО, 2 - температура в реакторе ГО, 3 - температура воды в барботёре  
Notes: 1 - the time of the GO, 2 - the temperature in the GO reactor, 3 - the temperature of the water in the bubbler

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## Определение несвязанного количества железа

Для определения количества свободного или несвязанного железа в УНТ их обрабатывали 18% соляной кислотой при 70 °C в течение 4 ч, про-

мывали дистиллированной водой до pH выше 4 и сушили при 110 °C. Результаты, полученные методами термогравиметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния, для исходных УНТ представлены на рис. 1 и в табл. 2.

Таблица 2

Данные термогравиметрического анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и ЭДС исходных УНТ (ИСХ), после кислотной обработки (КО) и после мягкого окисления с последующей кислотной обработкой

Table 2. Data of thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy and EDX of the initial CNT, after acid treatment and after mild oxidation and subsequent acid treatment

Образец	ω(Fe) <sup>1</sup> , масс.%	D/G <sup>2</sup>	C/O <sup>3</sup>	Fe/O <sup>3</sup>
ИСХ	11,5	0,66	87,8	3,1
КО	10,7	0,77	-	-
МО 0	11,2	0,82	72,6	2,8
МО 1	8,1	0,87	19	0,7
МО 2	9,1	0,82	-	-
МО 3	3,8	0,95	15,9	0,4
МО 4	3,8	1,18	13,2	0,3

Примечания: 1 - содержание железа по данным термогравиметрического анализа, 2 - соотношение интенсивности D/G пиков на спектрах КР, 3 - мольные соотношения по данным ЭДС

Notes: 1 - iron content according to thermogravimetric analysis, 2 - intensity ratio of D/G peaks in the Raman spectra, 3 - molar ratios according to EMF data

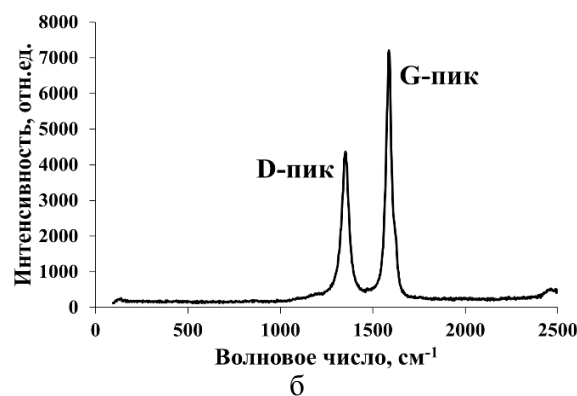
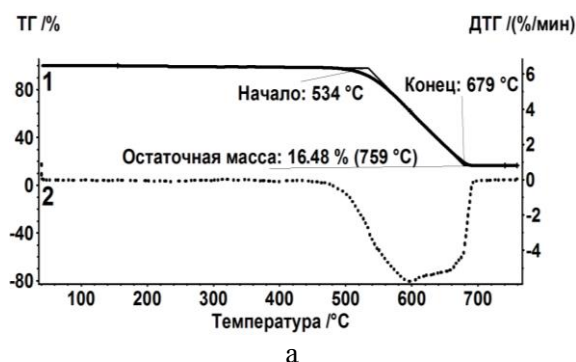


Рис. 1. Кривые ТГА(1)/ДТГА(2) (а) и спектр КР (б) исходных УНТ  
Fig. 1. TGA(1)/DTGA(2) curves (a) and the Raman spectrum (б) of the initial CNTs

Из табл. 2 видно, что обработка исходных УНТ соляной кислотой приводит к незначительному снижению содержания железа в образце (образцы ИСХ и КО). С другой стороны, по данным РЭМ, кислотная обработка не вызывает существенных структурных изменений, но приводит к незначительному увеличению отношения D/G в спектрах КР. Известно [18], что спектроскопия КР яв-

ляется эффективным методом исследования наноструктурированных углеродных материалов, включая УНТ, например ее можно использовать для оценки чистоты УНТ по отношению интенсивностей D/G пиков на спектрах КР [19], где полоса G относится к поглощению при ~1584 см<sup>-1</sup>, а полоса D – в области 1300-1400 см<sup>-1</sup>. Например, увеличение отношения D/G в спектрах КР может быть

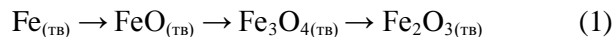
связано с увеличением краевых дефектов нанотрубок [19], которые могут образоваться после частичного удаления частиц катализатора.

Полученные данные демонстрируют, что лишь небольшая часть остаточного железосодержащего катализатора находится в несвязанном состоянии, а основное его количество закапсулировано внутри оболочек из pop-CNT и внутри УНТ в форме частиц  $\alpha$ -Fe или  $Fe_3C$  [20] и не может быть удалено из образца обычной кислотной обработкой без дополнительной высокотемпературной обработки в окислительной среде.

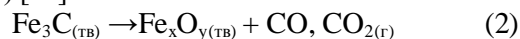
*Роль воды на стадии мягкого окисления увлажненным воздухом*

Для определения важности присутствия воды в продувочном газе при мягком окислении проведены два эксперимента: с насыщением синтетического воздуха парами воды, путем его барботирования через дистиллированную воду, и без насыщения (образцы MO\_1 и MO\_0, соответственно). Обработка УНТ продувочным газом проводилась при температуре 400 °С. Согласно литературным данным при данной температуре (225-425 °С) в среде увлажненного синтетического воздуха в случае использования ОУНТ [15] происходит преимущественно окисление металлических частиц катализатора без существенного окисления углерода.

Сравнение полученных данных позволяет заключить, что присутствие воды в продувочном газе приводит к удалению большего количества частиц железосодержащего катализатора из образца с последующей кислотной обработкой по сравнению с образцом, окисление которого проводили без паров воды. С другой стороны, присутствие воды не приводит к существенным изменениям в структуре образца, но вызывает увеличение отношения D/G на спектрах КР (табл. 2). Увеличение отношения D/G из-за присутствия воды в продувочном газе может быть связано с появлением большего количества краевых дефектов УНТ [19] после удаления катализатора, а также в результате образования структурных напряжений внутри углеродной матрицы [21]. Известно, что при окислении железа кислородом его плотность изменяется примерно на 35% в процессе перехода из металлического состояния в оксид железа (III) [14], и данное изменение может привести к образованию внутренних структурных напряжений в случаях, когда железо находится внутри углеродных оболочек, например, внутри полости углеродных нанотрубок. Наблюдаемые в системе реакции могут быть представлены схемой (1) [22]:



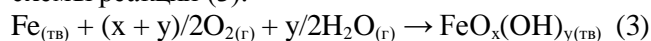
Ранее было показано [18], что частицы железосодержащего катализатора внутри УНТ, полученных методом CVD при аналогичных экспериментальных условиях, могут находиться в виде металлического железа или карбидов железа, а именно цементита  $Fe_3C$  [20]. При переходе  $Fe_3C$  ( $\rho = 7,68 \text{ г/см}^3$  [23]) в  $Fe_2O_3$  плотность также уменьшается, как и при переходе Fe в  $Fe_2O_3$ . Схематически данный процесс может быть представлен уравнением (2) [24].



Окисление железа увлажненным воздухом косвенно подтверждается результатами ЭДС образцов. Как видно из данных ЭДС (табл. 2), мягкое окисление в среде увлажненного воздуха приводит к существенному увеличению содержания кислорода в образцах, в то время как окисление в среде сухого воздуха вызывает лишь незначительное его увеличение.

Переход из Fe в  $Fe_2O_3$  внутри фрагментов УНТ при мягком окислении в присутствии паров воды также подтверждается данными ПЭМ (рис. 2). На вставках к рис. 2 показаны изображения быстрого преобразования Фурье, согласно которым частицы до окисления имеют кубическую объемноцентрированную кристаллическую структуру, что соответствует  $\alpha$ -Fe (рис. 2а), а после мягкого окисления увлажненным воздухом частицы имеют кубическую кристаллическую структуру, что соответствует  $Fe_2O_3$  (рис. 2б).

Следует отметить, что присутствие воды в ходе окисления может приводить к образованию различных оксигидроксидов железа, как видно из схемы реакции (3).



Более того, согласно исследованию [25], вода может изменять кинетику окисления железа воздухом и распределение оксидов железа (гематит  $Fe_2O_3$ , магнетит  $Fe_3O_4$  и др.) внутри УНТ.

При этом несмотря на то, что молярное соотношение Fe/O, полученное по данным ЭДС (табл. 2), соответствует составу  $FeO_{2,8}$ , предполагается, что образующиеся после мягкого окисления увлажненным воздухом оксигидроксиды железа и гидроксиды железа разлагаются при 400 °С [26]. Учитывая это, можно предположить, что высокое содержание кислорода связано с образованием кислородсодержащих функциональных групп на поверхности частиц УНТ и pop-CNT. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [27], термообработка воздухом аналогич-

ных УНТ может привести к образованию дополнительных гидроксильных (-ОН), карбонильных (-C=O), карбоксильных (-COOH) групп, групп сложного эфира (-COOC-) и простого эфира (-COC-).

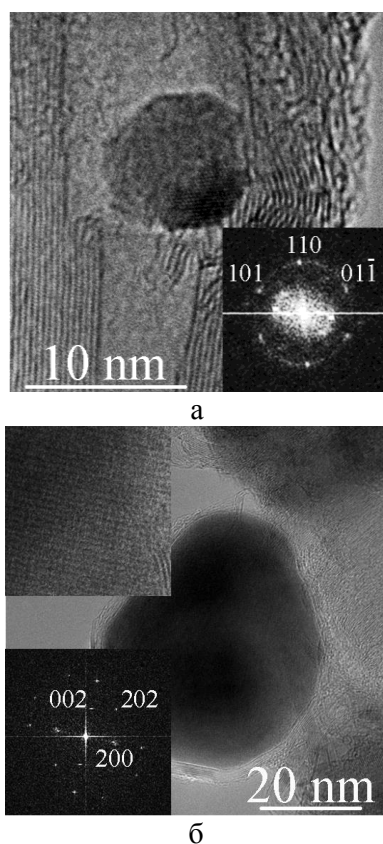


Рис. 2. Изображения ПЭМ фрагментов УНТ с закапсулированными частицами катализатора до (а) и после (б) мягкого окисления увлажненным воздухом. На вставках изображения быстрого преобразования Фурье, соответствующие  $\alpha$ -Fe (а) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (б)

Fig. 2. TEM images of CNT with encapsulated catalyst particles before (a) and after (b) mild oxidation with water and FFT images of these particles proving  $\alpha$ -Fe (a) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (b)

#### *Влияние интенсивности процесса мягкого окисления на степень удаления железа из УНТ*

Для определения влияния интенсивности мягкого окисления на остаточное содержание катализатора были проведены эксперименты с разной температурой мягкого окисления (365 °C и 400 °C, образцы МО\_1 и МО\_2 соответственно), разным временем мягкого окисления (6 и 12 ч, образцы МО\_3 и МО\_4 соответственно) и с различным насыщением парами воды продувочного газа (температура водяной бани 50 °C и 80 °C, образцы МО\_1 и МО\_3, соответственно). Температуры окисления были выбраны из диапазона, в котором исследовалось мягкое окисление ОУНТ [15]. Согласно температурной зависимости давления насы-

щенного водяного пара, содержание воды в продувочном газе для выбранных температур должно увеличиваться в три раза при изменении температуры водяной бани от 50 до 80 °C. Результаты термогравиметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния образцов после мягкого окисления с различной степенью насыщения парами воды продувочного газа, продолжительности мягкого окисления и температурой представлены в табл. 2.

Повышение температуры мягкого окисления с 365 до 400 °C (МО\_2 и МО\_1) при температуре водяной бани 50 °C вызывает снижение содержания остаточного железа с 9,1 до 8,1 масс.% и увеличение отношения D/G на спектрах КР с 0,82 до 0,87. Повышение степени насыщения продувочных газов водой (МО\_1 и МО\_3) за счет повышения температуры водяной бани с 50 до 80 °C (при температуре мягкого окисления  $T_{\text{МО}} = 400$  °C) приводит к снижению остаточного содержания железа в образцах с 8,1 до 3,8 масс.% и увеличению отношения D/G на спектрах КР с 0,87 до 0,95. Следует отметить, что такое уменьшение содержания железа (с 11,5 до 3,8 масс.%) при термоокислительной обработке в среде сухого воздуха удается достичь только при существенно большей потере углерода, включая полезный продукт в виде УНТ [28].

С другой стороны, увеличение времени мягкого окисления с 6 до 12 ч при  $T_{\text{МО}} = 400$  °C и  $T_{\text{H}_2\text{O}} = 80$  °C (см. образцы МО\_3 и МО\_4) не приводит к дополнительному удалению железа, а приводит к дополнительному увеличению отношения D/G с 0,95 до 1,18 и увеличению содержания кислорода от C/O = 15,9 до 13,2. Таким образом, можно предположить, что повышение температуры мягкого окисления и увеличение насыщения продувочных газов парами воды приводит к улучшению удаления частиц железа из образцов, что может быть связано с более полным окислением железа и, следовательно, с более полным разрушением углеродных оболочек, окружающих частицы железосодержащего катализатора. Однако, увеличение времени обработки не приводит к дополнительному удалению частиц железа, а увеличивает дефектность углеродной составляющей за счет образования кислородсодержащих поверхностных функциональных групп.

#### *Влияние содержания частиц остаточного железа на последующую термоокислительную обработку УНТ*

Для сравнения эффективности удаления железа с использованием стадии мягкого окисления в сравнении с классическим термическим от-

жигом все образцы были выдержаны при температуре 480 °С в течение 2 ч и далее обработаны соляной кислотой, промыты дистиллированной водой до pH не менее 4 и высушены. Сравнительные данные по потерям суммарной массы и уменьшению содержания железа представлены в табл. 3.

Таблица 3

Данные по потере массы и содержанию остаточного железа в образцах после термоокислительной обработки при 480 °С в течение 2 ч и последующей кислотной обработки

Table 3. Data on weight loss and residual iron content in samples after thermal oxidation treatment at 480 °С for 2 h with subsequent acid treatment

Образец	$\omega(\text{Fe})_{\text{исх}}^1$ , масс. %	$\Delta m_{\text{ТО}}^2$ , масс. %	$\omega(\text{Fe})^3$ , масс. %
ИСХ_ТО	11,5	-34,5	4,6
МО_0_ТО	11,2	-30,9	3,1
МО_1_ТО	8,1	-19,4	2,2
МО_2_ТО	9,1	-20,7	2,0
МО_3_ТО	3,8	-4,5	1,8
МО_4_ТО	3,8	-4,6	1,9

Примечания: 1 – содержание железа до термоокислительной обработки при 480 °С, 2 – потеря массы после термоокислительной обработки при 480 °С в течение 2 ч и обработки соляной кислотой, 3 – содержание железа после термоокислительной обработки при 480 °С в течение 2 ч и обработки соляной кислотой

Notes: 1 – iron content before thermal oxidation treatment at 480 °С, 2 – weight loss after thermal oxidation treatment at 480 °С for 2 hours and treatment with hydrochloric acid, 3 – iron content after thermal oxidation treatment at 480 °С for 2 hours and treatment with hydrochloric acid

Как видно, потеря массы после термоокислительной обработки пропорциональна остаточному содержанию железа в образцах УНТ. Таким образом, более низкий уровень содержания железа перед термообработкой необходим для увеличения выхода УНТ, так как при термообработке частицы железа катализируют окисление углерода [4] и приводят к окислению полезного продукта – УНТ.

Также следует отметить, что при мягком окислении влажным воздухом (образец МО\_3\_ТО) содержание остаточного железа в очищенном образце в 2,5 раза меньше, чем без использования мягкого окисления (образец ИСХ\_ТО) и в 1,7 раз меньше, чем в образце с мягким окислением сухим воздухом (образец МО\_0\_ТО). При этом, чем интенсивнее условия мягкого окисления влажным воздухом (МО\_2 < МО\_1 < МО\_3), тем меньше остаточного железа в образце (табл. 3).

#### ВЫВОДЫ

Показана важность воды при очистке ультратонких углеродных нанотрубок, полученных CVD методом, от частиц железосодержащего ката-

лизатора. Наличие паров воды в продувочном синтетическом воздухе позволяет проводить мягкое окисление при температуре 400 °С большинства инкапсулированных частиц железа без значительного сгорания различных форм углерода. Окисление инкапсулированных частиц железа паровоздушной смесью вызывает снижение их плотности, способствует образованию внутренних структурных напряжений и разрушению углеродных оболочек, окружающих частицы железа, что позволяет удалить их последующей кислотной обработкой. Такие факторы, как температура и степень насыщения продувочного окислительного газа водяным паром, могут использоваться для интенсификации процесса удаления железосодержащих частиц остаточного катализатора. С другой стороны, слишком длительное мягкое окисление может вызвать образование кислородсодержащих функциональных групп на поверхности частиц УНТ и по-СНТ и привести к дефектообразованию углеродной составляющей, но не приводит к удалению дополнительных частиц катализатора из образцов.

Очистка УНТ в условиях мягкого окисления с помощью паров воды может быть использована для разработки экономичных и экологически безопасных методов очистки ультратонких углеродных нанотрубок, полученных методом каталитического химического осаждения из парогазовой фазы с железосодержащим катализатором.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

*Работа выполнена с использованием оборудования отделения структурных исследований ФГБНУ ТИСНУМ. Работа выполнена при поддержке государственного задания № ФНРВ-2022-0002.*

*Авторы выражают благодарность Н.В. Казеннову за предоставление образцов, С.А. Урванову за обсуждение, Т.Е. Дроздовой за измерения комбинационного рассеяния, Н.И. Батовой за измерения РЭМ/ЭДС.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The work was carried out using the equipment of FSBI TISNCM SUEC "Structural Measurements in the Laboratory of the Department of Structural Research". This work was supported through State Assignment # FNRW-2022-0002.*

*The authors would like to acknowledge Nikita V. Kazennov for samples supplying, Sergey A. Urvanov for discussion, Taisia E. Drozdova for Raman measurements, Natalia I. Batova for SEM/EDX measurements.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шегольков А.В., Шегольков, А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д. // *Рос. хим. ж.* 2020. Т. 64. Вып. 4. С. 39–45. DOI: 10.6060/rcj.2020644.4.
2. Ates M., Eker A.A., Eker B. // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2017. V. 31. N 18. P. 1977–1997. DOI: 10.1080/01694243.2017.1295625.
3. Peng H., Sun X., Chen T. // *Carbon Nanotubes—Polymer Nanocomp.* 2011. V. 12. P. 231–250. DOI: 10.5772/16997.
4. Inam F., Vo T., Jones J.P., Lee X. // *J. Compos. Mater.* 2013. V. 47. N 19. P. 2321–2330. DOI: 10.1177/0021998312457198.
5. Tinh T.X., Chuc N.V., Jourdain V., Paillet, M., Kim, D.-Y., Sauvajol, J.-L., Tam N.T.T., Minh P.N. // *J. Exp. Nanosci.* 2011. V. 6. N 5. P. 547–556. DOI: 10.1080/17458080.2010.498839.
6. Sugime H., Sato T., Nakagawa R., Hayashi T., Inoue Y., Noda S. // *Carbon.* 2021. V. 172. P. 772–780. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.10.066.
7. Issman L., Kloza P.A., Portas J.T., Collins B., Pendashteh A., Pick M., Vilatela J.J., Elliott J.A., Boies A. // *ACS Nano.* 2022. V. 16. P. 9583–9597. DOI: 10.1021/acsnano.2c02875.
8. Караева А.Р., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 4–9. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y.
9. Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z. // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2012. V. 20. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
10. Yaya A., Dodoo-Arhin D., Onwona-Agyeman B., Konadu D.S., Mensah Brown H., Sinayobye E. // *Br. J. Appl. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 884–897. DOI: 10.9734/BJAST/2013/4052.
11. Chen J., Han J., Xu D. // *Mater. Lett.* 2019. V. 246. P. 20–23. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.03.037.
12. Hou P.-X., Liu C., Cheng H.-M. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 2003–2025. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.009.
13. Агеева Е.А., Жукова Е.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 74–79. DOI: 10.6060/tcct.20165909.1y.
14. Rouf S.A., Usman Z., Masood H.T., Majeed A.M., Sarwar M., Abbas W. Synthesis and Purification of Carbon Nanotubes. In: Book Carbon Nanotubes—Redefining the World of Electronics. 2022. V. 3. P. 415–479. DOI: 10.5772/intechopen.98221.
15. Chiang I.W., Brinson B.E., Huang A.Y., Willis P.A., Bronikowski M.J., Margrave J.L., Smalley R.E., Hauge R.H. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. N 35. P. 8297–8301. DOI: 10.1021/jp0114891.
16. Kuziel A.W., Dzido G., Turczyn R., Jędrzyśiak R.G., Kolanowska A., Tracz A., Zięba W., Cyganiuk A., Terzyk A.P., Boncel S. // *J. Energy Storage.* 2021. V. 36. P. 102396: 1–10. DOI: 10.1016/j.est.2021.102396.
17. Li L., Wu Z., Yuan S., Zhang X.-B. // *Energy Environ. Sci.* 2014. N 7. P. 2101–2122. DOI: 10.1039/C4EE00318G.
18. Choi Y.C., Min K.-I., Jeong M.S. // *J. Nanomater.* 2013. V. 2013. P. 615915: 1–6. DOI: 10.1155/2013/615915.
19. Jorio A., Saito R. // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. N 2. P. 021102: 1–28. DOI: 10.1063/5.0030809.
20. Kulnitskiy B., Karaeva A., Mordkovich V., Urvanov S., Bredikhina A. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 693. P. 012017: 1–7. DOI: 10.1088/1757-899X/693/1/012017.

## REFERENCES

1. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D. // *Russ. Khim. Zhurn.* 2020. V. 64. N 4. P. 39–45 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2020644.4.
2. Ates M., Eker A.A., Eker B. // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2017. V. 31. N 18. P. 1977–1997. DOI: 10.1080/01694243.2017.1295625.
3. Peng H., Sun X., Chen T. // *Carbon Nanotubes—Polymer Nanocomp.* 2011. V. 12. P. 231–250. DOI: 10.5772/16997.
4. Inam F., Vo T., Jones J.P., Lee X. // *J. Compos. Mater.* 2013. V. 47. N 19. P. 2321–2330. DOI: 10.1177/0021998312457198.
5. Tinh T.X., Chuc N.V., Jourdain V., Paillet, M., Kim, D.-Y., Sauvajol, J.-L., Tam N.T.T., Minh P.N. // *J. Exp. Nanosci.* 2011. V. 6. N 5. P. 547–556. DOI: 10.1080/17458080.2010.498839.
6. Sugime H., Sato T., Nakagawa R., Hayashi T., Inoue Y., Noda S. // *Carbon.* 2021. V. 172. P. 772–780. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.10.066.
7. Issman L., Kloza P.A., Portas J.T., Collins B., Pendashteh A., Pick M., Vilatela J.J., Elliott J.A., Boies A. // *ACS Nano.* 2022. V. 16. P. 9583–9597. DOI: 10.1021/acsnano.2c02875.
8. Karaeva A.R., Urvanov S.A., Kazennov N.V., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 12. P. 4–9 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y.
9. Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z. // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2012. V. 20. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
10. Yaya A., Dodoo-Arhin D., Onwona-Agyeman B., Konadu D.S., Mensah Brown H., Sinayobye E. // *Br. J. Appl. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 884–897. DOI: 10.9734/BJAST/2013/4052.
11. Chen J., Han J., Xu D. // *Mater. Lett.* 2019. V. 246. P. 20–23. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.03.037.
12. Hou P.-X., Liu C., Cheng H.-M. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 2003–2025. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.009.
13. Ageeva E.A., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2016. V. 59. N 9. P. 74–79. DOI: 10.6060/tcct.20165909.1y.
14. Rouf S.A., Usman Z., Masood H.T., Majeed A.M., Sarwar M., Abbas W. Synthesis and Purification of Carbon Nanotubes. In: Book Carbon Nanotubes—Redefining the World of Electronics. 2022. V. 3. P. 415–479. DOI: 10.5772/intechopen.98221.
15. Chiang I.W., Brinson B.E., Huang A.Y., Willis P.A., Bronikowski M.J., Margrave J.L., Smalley R.E., Hauge R.H. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. N 35. P. 8297–8301. DOI: 10.1021/jp0114891.
16. Kuziel A.W., Dzido G., Turczyn R., Jędrzyśiak R.G., Kolanowska A., Tracz A., Zięba W., Cyganiuk A., Terzyk A.P., Boncel S. // *J. Energy Storage.* 2021. V. 36. P. 102396: 1–10. DOI: 10.1016/j.est.2021.102396.
17. Li L., Wu Z., Yuan S., Zhang X.-B. // *Energy Environ. Sci.* 2014. N 7. P. 2101–2122. DOI: 10.1039/C4EE00318G.
18. Choi Y.C., Min K.-I., Jeong M.S. // *J. Nanomater.* 2013. V. 2013. P. 615915: 1–6. DOI: 10.1155/2013/615915.
19. Jorio A., Saito R. // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. N 2. P. 021102: 1–28. DOI: 10.1063/5.0030809.



21. Chang C.-C., Chen C.-C., Hung W.-H., Hsu I.-K., Pimenta, M.A., Cronin S.B. // *Nano Res.* 2012. V. 5. P. 854–862. DOI: 10.1007/s12274-012-0269-3.
22. Karim W., Kleibert A., Hartfelder U., Balan A., Gobrecht J., Bokhoven J.A.v., Ekinci Y. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 18818: 1-8. DOI: 10.1038/srep18818.
23. Fiquet G., Badro J., Gregoryanz E., Fei Y., Occelli F. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2009. V. 172. P. 125–129. DOI: 10.1016/j.pepi.2008.05.016.
24. Freel J., Wheeler B.R., Galwey A.K. // *Trans. Faraday Soc.* 1970. V. 66. P. 1015–1024. DOI: 10.1039/TF9706601015.
25. Bertrand N., Desgranges C., Poquillon D., Lafont M.C., Monceau D. // *Oxid. Met.* 2009. V. 73. P. 139–162. DOI: 10.1007/s11085-009-9171-0.
26. Koga N., Takemoto S., Okada S., Tanaka H. // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 267. P. 193–207. DOI: 10.1016/0040-6031(94)02050-X.
27. Караева А.Р., Жукова Е.А., Урванов С.А., Сенатулин Б.Р., Скрылева Е.А., Мордкович В.З. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 12–20. DOI: 10.6060/tcct.20165908.27y.
28. Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R. // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. N 79. DOI: 10.3390/jcs7020079.
20. Kulnitskiy B., Karaeva A., Mordkovich V., Urvanov S., Bredikhina A. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 693. P. 012017: 1-7. DOI: 10.1088/1757-899X/693/1/012017.
21. Chang C.-C., Chen C.-C., Hung W.-H., Hsu I.-K., Pimenta, M.A., Cronin S.B. // *Nano Res.* 2012. V. 5. P. 854–862. DOI: 10.1007/s12274-012-0269-3.
22. Karim W., Kleibert A., Hartfelder U., Balan A., Gobrecht J., Bokhoven J.A.v., Ekinci Y. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 18818: 1-8. DOI: 10.1038/srep18818.
23. Fiquet G., Badro J., Gregoryanz E., Fei Y., Occelli F. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2009. V. 172. P. 125–129. DOI: 10.1016/j.pepi.2008.05.016.
24. Freel J., Wheeler B.R., Galwey A.K. // *Trans. Faraday Soc.* 1970. V. 66. P. 1015–1024. DOI: 10.1039/TF9706601015.
25. Bertrand N., Desgranges C., Poquillon D., Lafont M.C., Monceau D. // *Oxid. Met.* 2009. V. 73. P. 139–162. DOI: 10.1007/s11085-009-9171-0.
26. Koga N., Takemoto S., Okada S., Tanaka H. // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 267. P. 193–207. DOI: 10.1016/0040-6031(94)02050-X.
27. Karaeva A.R., Zhukova E.A., Urvanov S.A., Senatulin B.R., Skryleva E.A., Mordkovich V.Z. // *ChemChemTech [Изв. Высш. Учебн. Завед. Хим. Хим. Технол.]*. 2016. V. 59. N 8. P. 12–20. DOI: 10.6060/tcct.20165908.27y.
28. Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R. // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. N 79. DOI: 10.3390/jcs7020079.

Поступила в редакцию 12.05.2023  
Принята к опубликованию 29.05.2023

Received 12.05.2023  
Accepted 29.05.2023