

Т 59 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
V 59 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

**Для цитирования:**

Агеева Е.А., Жукова Е.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Изменение физических свойств сверхдлинных углеродных нанотрубок в результате их очистки различными методами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 74–79.

**For citation:**

Ageeva E.A., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Changes in physical properties of super long carbon nanotubes after different methods of purification. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 74–79.

УДК 546.26, 621.382

**Е.А. Агеева, Е.А. Жукова, А.Р. Караева, В.З. Мордкович**

Екатерина Анатольевна Агеева (✉), Екатерина Александровна Жукова, Аида Разимовна Караева, Владимир Зальманович Мордкович

Отдел новых химических технологий и наноматериалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 142190  
E-mail: ageeva@phystech.edu (✉), ktyazhu@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

**ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
В РЕЗУЛЬТАТЕ ИХ ОЧИСТКИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

*В работе представлены результаты очистки углеродных нанотрубок различными способами. Были выявлены способы, обеспечивающие содержание остаточных примесей менее 1%. Углеродные нанотрубки исследовали методами КРС, ТЕМ, SEM и ТГА, а также измеряли их электропроводность.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, очистка, химическая обработка, электропроводность, электронная микроскопия

UDC 546.26, 621.382

**E.A. Ageeva, E.A. Zhukova, A.R. Karaeva, V.Z. Mordkovich**

Ekaterina A. Ageeva (✉), Ekaterina A. Zhukova, Aida R. Karaeva, Vladimir Z. Mordkovich

Department of New Chemical Technologies and Nanomaterials, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Central str., 7a, Moscow, Troitsk, 142190, Russia

E-mail: ageeva@phystech.edu (✉), ktyazhu@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

## CHANGES IN PHYSICAL PROPERTIES OF SUPER LONG CARBON NANOTUBES AFTER DIFFERENT METHODS OF PURIFICATION

*The results of carbon nanotubes purification with various methods are presented. Methods providing residual impurities content less than 1% were revealed. Carbon nanotubes were investigated by Raman spectroscopy, TEM, SEM and TGA. Their electrical conductivity was measured as well.*

**Key words:** carbon nanotubes, purification, chemical treatment, electrical conductivity, electron microscopy

### ВВЕДЕНИЕ

УНТ известны своими высокими механическими, электрическими, термическими характеристиками, сверхминиатюрными размерами и разнообразными формами. Однако широкому практическому применению УНТ препятствует присутствие примесей в углеродном материале. Известно большое количество различных способов очистки УНТ от примесей [1-13].

Одним из первых примененных способов была методика с применением интеркалятов, а именно интеркалирование продукта хлоридом меди [1]. В работе [2] для очистки УНТ предлагалось очищать и даже разделять по размерам УНТ в водном растворе ПАВ додекациклосульфата натрия (СДН). Также можно использовать колоночную хроматографию и вакуумную фильтрацию [3].

В ряде работ применяли обработку микроволновым излучением. Так, в работе [4] предложен метод очистки углеродных нанотрубок, основанный на селективном нагреве частиц остаточного катализатора, которые после синтеза закапсулированы в углеродные многослойные оболочки. В статье [5] описан более сложный, двухступенчатый способ очистки УНТ, включающий обработку микроволновым излучением с последующим хлорированием.

В статье [6] представлена схема очистки, в которой успешно удаляются ~99% ферромагнитных примесей. Метод сочетает в себе традиционное окисление на воздухе, химическую обработку и фильтрацию с использованием магнитного сепаратора.

Общепринятым является очищение УНТ от примесей окислением их кислородом, улучшенная модификация метода представлена в работах [7, 8]. Помимо окисления в газовой фазе предпринимались попытки очистки УНТ в растворах азотной кислоты [9, 10], соляной [11] и плавиковой [12] кислот. Существует также ряд методов, основанных на отжиге продуктов синтеза УНТ в

вакууме при температуре выше 1000 °С [13].

Каждый из представленных методов имеет как преимущества, так и недостатки – трудоемкость, многостадийность, длительность, загрязнение продукта, потери самих УНТ.

Целью данной работы являлся поиск оптимального метода очистки УНТ от частиц железа и других примесей (среди иных примесей основное место принадлежит нетрубочному углеродному депозиту), контроль чистоты УНТ и последующее измерение их физико-химических свойств.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись образцы мало- и многослойных углеродных нанотрубок с диаметром в пределах от 2 до 30 нм, синтезированные из смеси углеродсодержащего сырья – этанола и тиофена в присутствии железоорганического катализатора при температуре 1150 °С методом химического осаждения из газовой фазы на опытно-промышленной установке ГАУЧО ООО «ИНФРА Технологии» согласно методике [14].

Очистку проводили различными способами:

- термическая обработка в вакууме: отжиг образца УНТ в вакуумной печи при температуре 1600 °С в течение 1 ч;
- термическая обработка на воздухе (Т/О): отжиг образца в муфельной печи на керамической чашке при температурах 380-440 °С в течение 3 ч;
- химическая обработка в соляной кислоте (х/о HCl): кипячение образца в течение 3 ч в соляной кислоте (37% HCl), промывка и сушка;
- химическая обработка в соляной кислоте в мягком режиме (х/о HCl MP): обработка образца в течение 72 ч в соляной кислоте (37% HCl) при температуре окружающей среды, промывка и сушка;
- окисление в азотной кислоте (х/о HNO<sub>3</sub>): кипячение образца в течение 3 ч в азотной кислоте (65% HNO<sub>3</sub>), промывка и сушка;

- окисление в «царской водке» (x/o extreme): обработка образца в течение 20 ч в смеси соляной (37% HCl) и азотной (65% HNO<sub>3</sub>) кислот в соотношении 3:1 при температуре окружающей среды, промывка и сушка;

- СВЧ-облучение (СВЧ): образец в кварцевой лодочке помещается в кварцевую трубу и облучается с частотой излучения – 2,45 ГГц и мощностью 500 Вт в потоке гелия в течение 60 – 300с.

Образцы исследовали различными инструментальными методами.

Исследование морфологии и элементный анализ проводили на приборе JEOL JSM-7600F с термополевой эмиссией, с ускоряющим напряжением 15 кВ и разрешением до 1 нм.

Исследование внутренней структуры УНТ проводилось на электронном микроскопе JEM-2010 при ускоряющем напряжении 160 кВ.

Для контроля содержания остаточного катализатора проводился термогравиметрический анализ на приборе синхронного термического анализа NETZSCH (ДСК/ДТА/ТГ) STA Jupiter 449 F1.

Для получения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась установка с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments).

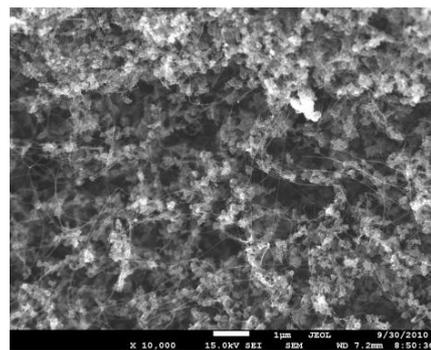
Электрическую проводимость измеряли при помощи системы для электрофизических исследований LakeShore HMS 7700.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

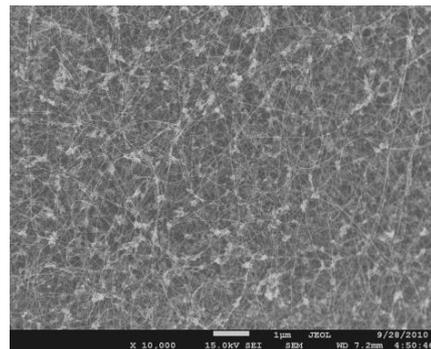
Одним из способов очистки УНТ является термическая обработка на воздухе при температуре 380-440 °С. При температуре свыше 350 °С примеси, такие как аморфный углерод и наночастицы графита (рис. 1а), выгорают, количество дефектов на поверхности УНТ существенно уменьшается (рис. 1б). Очевидно, вследствие термической обработки, поверхность УНТ очищается и сглаживается, а частицы металла становятся легкодоступными.

При термической же обработке в вакууме при температуре 1600 °С исходные УНТ (рис. 2а) по большей части разрушились, произошло "вскрытие" не только концов УНТ. Деструкции подверглись и внешние стенки УНТ. Также видны отдельные углеродные фрагменты (рис. 2б). Очевидно, что высокотемпературная обработка в вакууме приводит к разрушению УНТ. Поэтому в дальнейших исследованиях отжиг в вакууме не применялся.

В данной работе было использовано несколько способов химической обработки. Так, обработка в царской водке приводит к появлению



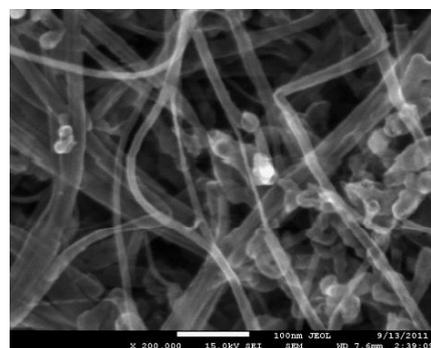
а



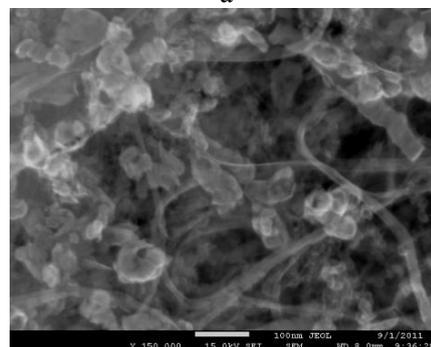
б

Рис. 1. SEM-фотографии образца УНТ: а) до и б) после термической обработки на воздухе при 440 °С

Fig. 1. SEM of samples of CNT: a) before and б) after heat treatment in air at 440 °С



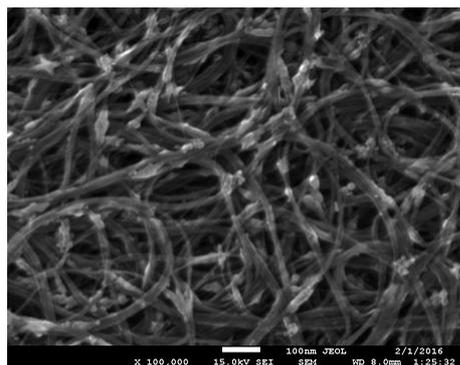
а



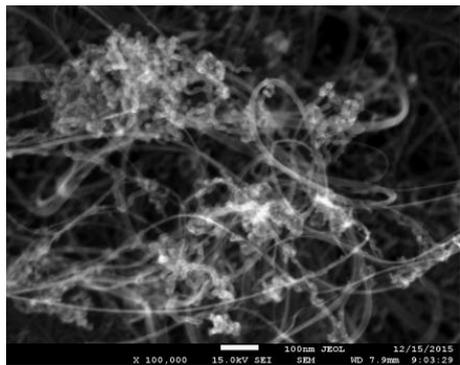
б

Рис. 2. SEM-фотографии образца УНТ: а) до и б) после термической обработки в вакууме при 1600 °С

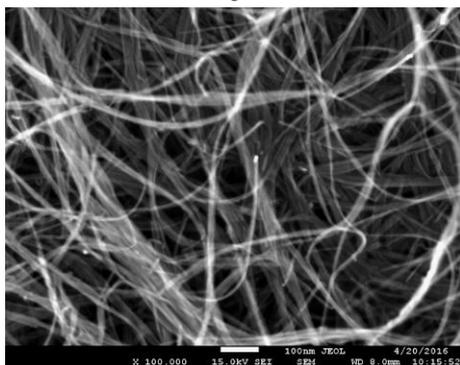
Fig. 2. SEM of samples of CNT: a) before and б) after heat treatment in vacuum at 1600 °С



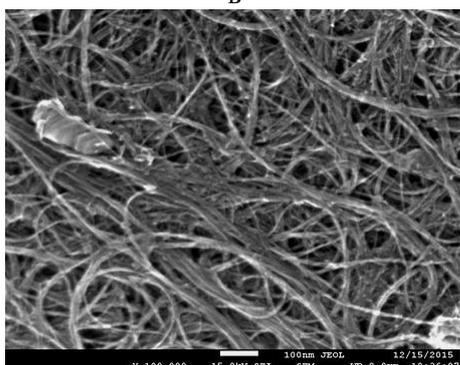
а



б



в



г

Рис. 3. SEM-фотографии образцов УНТ после обработки в: а - царской водке; б - соляной кислоте с кипячением; в - азотной кислоте; г - соляной кислоте без кипячения  
Fig. 3. SEM of samples of CNT after treatment by: а - aqua regia; б - hydrochloric acid with boiling; в - nitric acid; г - hydrochloric acid without boiling

«узелков» (рис. 3а). После кипячения в соляной кислоте часть УНТ сбиваются в «кучки» (рис. 3б), а после кипячения в азотной УНТ становятся гладкими и соединенными в пучки (рис. 3в), тогда как после мягкого режима в соляной кислоте пучки УНТ становятся более «разрозненными» (рис. 3г). Но есть общая тенденция, что содержание железа уменьшается в разы.

После СВЧ-облучения частицы железа сливаются в крупные сферические агломераты (рис.4), содержание кислорода уменьшается с 29% до 4%. Предположительно, что СВЧ-облучение нагревает оксид до высоких температур, избавляя его от кислорода, и «склеивает» частички железа, которые уже не реагируют с кислотой и не вымываются из образца.

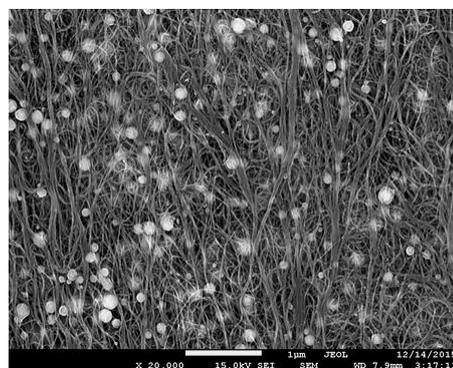


Рис. 4. SEM-фотография образца УНТ после СВЧ-облучения  
Fig. 4. SEM of sample of CNT after microwave radiation

Анализируя результаты ТЕМ-исследования, частицы железа, присутствовавшие в исходном образце, после химической обработки более не наблюдаются. УНТ двустенные, многие «склеены» в пучки по 5-10 штук. В камере электронного микроскопа под воздействием электронного луча происходит «зарастание» поверхности нанотрубок углеродсодержащим слоем, который условно назвали «шубой». Так, после обработки, толщина этой шубы существенно меньше. Для образца после термической обработки на воздухе при температуре 440 °С, кипячения в азотной кислоте, а затем в соляной, «шуба» совсем не наблюдается (рис. 5).

Образцы УНТ также исследовали методом КРС. Наличие линий в спектрах КРС области 120-160 см<sup>-1</sup> подтвердило присутствие многостенных и двустенных углеродных нанотрубок с диаметром в диапазоне более 2 нм.

Полученные результаты по содержанию железа в очищенных различными способами образцах УНТ представлены ниже в табл. 1.

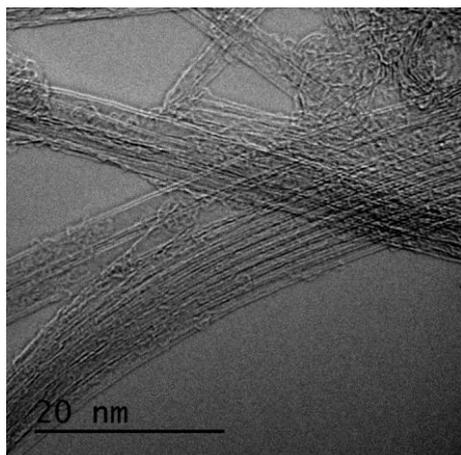


Рис. 5. ТЕМ-фотография образца УНТ после кипячения в азотной, а затем в соляной кислотах.  
Fig. 5. SEM of sample of CNT after boiling in nitric and hydrochloric acids

Таблица 1

Массовое содержание железа в обработанных различными методами образцах УНТ  
Table 1. Weight iron content in samples treated by different methods

№	Образец	EDX Fe, % вес	ТГА Fe, % вес
1	УНТ исх	32,5	37,8
2	УНТ Т/О	27,5	30,8
3	УНТ Т/О х/о HCl	4,0	17,5
4	УНТ Т/О х/о HNO <sub>3</sub>	6,0	8,4
5	УНТ Т/О СВЧ	48,0	39,0
6	УНТ Т/О СВЧ х/о HCl	14,0	15,4
7	УНТ Т/О СВЧ х/о HNO <sub>3</sub>	33,0	30,3
8	УНТ Т/О х/о HCl СВЧ	4,0	14,3
9	УНТ Т/О х/о HNO <sub>3</sub> СВЧ	6,0	4,5
10	УНТ Т/О х/о HNO <sub>3</sub> х/о HCl	0,5	4,2
11	УНТ Т/О х/о HCl х/о HNO <sub>3</sub>	1,0	1,8
12	УНТ Т/О х/о extreme	2,0	6,7
13	УНТ Т/О х/о HCl MP	1,0	4,4

В работе были проведены измерения электрического сопротивления четырехконтактным методом до и после обработки. Результаты измерений представлены табл. 2.

Из табл. 2 видно, что после очистки электропроводность образцов увеличивается в 7-12 раз. Для того, чтобы выяснить, какая стадия существенно влияет на изменение электропроводности, также были проведены измерения последовательно, после каждой стадии очистки. Результаты показали, что существенную роль в повышении электропроводности играет именно химическая обработка, за счет чего понижается контактное сопротивление УНТ.

Таблица 2

Удельная электрическая проводимость образцов до и после различных способов очистки  
Table 2. The specific electrical conductivity of the samples of CNT before and after various purification methods

№	Маркировка	Удельная электрическая проводимость, См·10 <sup>-3</sup>		σкон/σисх
		Исходный	После обработки	
1	УНТ Т/О СВЧ х/о HCl	0,7	5	7
2	УНТ Т/О х/о HCl СВЧ	0,7	5	7
3	УНТ Т/О х/о extreme	1,1	11	10
4	УНТ Т/О х/о HNO <sub>3</sub> х/о HCl	0,9	11	12
5	УНТ Т/О х/о HCl х/о HNO <sub>3</sub>	1,7	14	9

## ВЫВОДЫ

Установлено, что предварительная термическая обработка на воздухе при температурах 380-440 °С необходима при любом из используемых химических способов очистки, поскольку окисление на воздухе приводит к преимущественному окислению углеродных оболочек закапсулированной металлической частицы и выгоранию аморфного углерода. Наиболее эффективными способами очистки УНТ являются: химическая обработка в 37% соляной кислоте без кипячения в течение 3 сут и химическая обработка с кипячением в течение 3 ч сначала в 65% азотной кислоте, а затем 37% соляной кислоте. При этом содержание железных частиц уменьшается до 0,5-1,0 %, удаляются дефектные слои и сглаживается поверхность УНТ, а электропроводность очищенных УНТ повышается в 7-12 раз.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за поддержку ТИСЧУМ по Государственному заданию 3553.

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. **Ikasaki, Oshima** *Carbon*. 1992. V. 32. P. 4539.
2. **Bonard J.-M., Stora T., Salvétat J.-P., Maier F., Stokli T., Duschl C., Forro L., de Heer W.A., Chatelain A.** *Adv. Mater.* 1997. V. 9. N 10. P. 827.
3. **Holzinger M., Hirsch A.** *Appl. Phys.* 2000. A. V. 70. P. 599-602.
4. **Harutyunyan A.R., Pradha B.K.** *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 8671-8675.
5. **Gomez V., Irusta S.** *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 1-8.

6. **Kim Y., Torrens O.N.** *J. Mater. Chem.* 2007. V. 19. N 12. P. 298-2986.
7. **Dementev N., Oswald S., Gogotsi Y., Borguet E.** *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 7904-7908.
8. **Park Y.S., Choi Y.C.** *Carbon.* 2001. V. 39. N 5. P. 655-661.
9. **Hsieh Y.-C., Chou Y.-C., Lin C.-P., Hsieh T.-F., Shu C.-M.** *Aerosol and Air Quality Research.* 2010. V. 10. P. 212-218.
10. **Prasek J., Drbohlavova J.** *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 40. P. 15872-15884.
11. **Inami N., Ambri Mohamed M.** *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2007. V. 8. N 4. P. 292-295.
12. **Varshney D., Weiner B.R.** *Carbon.* 2010. V. 48. N 12. P. 3353-3358.
13. **Huang W., Wang Y., Luo G., Wei F.** *Carbon.* 2003. V. 41. N 13. P. 2585-2590.
14. **Karaeva A.R., Khaskov M.A.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2012. V. 20. N 4-7. P. 411-418.

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 16.08.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 16.08.2016*