УДК 621.921.343-492.2:541.128.13

Г.Д. Ільницька[1], канд. техн. наук, **А.Д. Шевченко**[2], д-р техн. наук,
Н.О. Олійник[1], канд. техн. наук, **Г.А. Базалій**[1],
І.М. Зайцева[1], **В.В. Тимошенко**[1], **М.М. Циба**[3]
[1]*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ*
[2]*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ*
[3]*Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, Київ*
Тел.: +38 (044) 4675831; E-mail: izaitseva@ukr.net

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ОКСИДАМИ ЗАЛІЗА

Дослідження проводили на вуглецевих нанотрубках виробництва фірми «АЛІТ», отриманих методом газофазного осадження вуглеводнів на нікель-магнієвому каталізаторі. На порошки вуглецевих нанотрубок наносили дрібнодисперсні частинки заліза із водної суспензії оксиду заліза. В результаті виконаних досліджень отримані порошки вуглецевих нанотрубок з високими магнітними характеристиками. Показано, що після проведення функціоналізації поверхні вуглецевих нанотрубок збільшуються їх питома магнітна сприйнятливість та магнітний момент. Після функціоналізації поверхні порошків вуглецевих нанотрубок їх адсорбційно-структурні характеристики знижуються за рахунок заповнення поверхні вуглецевих нанотрубок частинками феромагнітного порошку.

Ключові слова: *адсорбційно-структурні характеристики, вуглецеві нанотрубки, питома магнітна сприйнятливість, магнітний момент.*

1. Вступ

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) мають найрізноманітнішу форму: можуть бути одношарові (ОВНТ) і багатошарові (БВНТ), мати різні розміри, бути прямими і спіральними. Порожнечі всередині нанотрубок (і вуглецевих каркасних структур взагалі) привертають увагу і викликають науковий інтерес. Експерименти показали, що інтеркаляція (тобто впровадження) атомів різних металів змінює властивості ВНТ. Так, впровадження тонкодисперсних частинок міді змінює електричні властивості нанотрубок [1]. Як показали експерименти, відкрита нанотрубка має капілярні властивості, тобто вона ніби втягує в себе речовину [1]. Таким чином, нанотрубки можна використовувати як мікроскопічні контейнери для перевезення хімічно або біологічно активних речовин: білків, отруйних газів, компонентів палива і навіть розплавлених металів. Через високу питому площу поверхні і наявність незаповнених об'ємів вуглецеві нанотрубки мають підвищені сорбційні властивості. Вони здатні сорбувати значну кількість як газоподібної, так і рідкої речовини. Тому вуглецеві нанотрубки є перспективним матеріалом і, в майбутньому, можуть мати широке застосування [1, 2, 3].

Відомо, що при синтезі ВНТ утворюються ниткоподібні структури циліндричної форми як багатошарові, так і одношарові з діаметром в 0.8–5.0 нанометрів і завдовжки до декількох сотень мікрометрів [1]. Всередині трубок і на зовнішній поверхні можуть міститися залишки металів-каталізаторів, що застосовуються в синтезі ВНТ, а також домішки аморфного вуглецю у вигляді сажі та інших включень, фулеренів та інших наночастинок.

Будова ВНТ залежить від способу синтезу. Багатошарові ВНТ мають дуже різноманітні типи структур і агрегатів. Одношарові ВНТ більш однорідні, містять менше дефектів. Типові домішки ВНТ (частки металів-каталізаторів, фулерени, аморфний вуглець) більш реакційноздатні, ніж ВНТ і можуть бути видалені з використанням різних хімічних реагентів [1]. На деяких ділянках ВНТ атоми вуглецю більш активні.

Одношарові ВНТ окислюють водними розчинами окислювачів – азотною кислотою, сумішами кислот, пероксидом водню та іншими окислювачами [3]. При цьому на поверхні ВНТ відбувається приєднання кислотних груп. Такі групи можуть взаємодіяти з іонами металів або активними органічними групами. Методи очищення ВНТ після синтезу сильно впливають на властивості отриманих зразків. Дані про пористість і адсорбційну ємність ВНМ марки «Тауніт», отриманого різними способами очистки, показали, що після кислотного очищення зразки мають велику адсорбційну здатність. Зразки, що проходили термічну обробку, мають підвищену ємність сорбції металів [3].

Створення нових матеріалів із застосуванням ВНТ часто вимагає зміни стану поверхні ВНТ, тобто модифікації, яку можна проводити різними способами: 1) заповнення внутрішніх порожнин ВНТ речовинами, які змінюють їх електронні, магнітні або механічні властивості; 2) щеплення до кінців ВНТ різних функціональних груп; 3) заміщення частини атомів вуглецю атомами інших елементів; 4) розкриття подвійних зв'язків на поверхні ВНТ шляхом приєднання різних реагентів; 5) інтеркаляція атомів і молекул в зростках ВНТ. Наприклад, описана функціоналізація багатостінних ВНТ термічним окисленням на повітрі, обробкою кислотами [3, 4]. При цьому показана можливість підвищення термічної стабільності ВНТ шляхом попередньої окисної обробки.

В даний час розвиваються роботи в галузі дослідження застосування функціоналізованих нановуглецевих матеріалів в медицині, як носіїв лікарських препаратів. У зв'язку з цим, дослідження особливостей фізико-хімічних властивостей вуглецевих нанотрубок, функціоналізованих оксидами заліза, є актуальними.

2. Методи дослідження і вихідні матеріали

Дослідження проводили на порошках вуглецевих нанотрубок (ВНТ) виробництва фірми «АЛІТ», отриманих методом газофазного каталітичного осадження вуглеводнів на нікель-магнієвому каталізаторі [5], які додатково піддавали хімічній обробці для усунення з поверхні нанотрубок залишків домішок. На першому етапі на вихідному матеріалі (зразок ВНТ1) проводили видалення металевих домішок (металів-каталізаторів) розчином соляної кислоти і отримували вуглецеві нанотрубки (зразок ВНТ2), потім цей матеріал додатково обробляли сумішшю хромової і сірчаної кислот для видалення домішок аморфного вуглецю (зразок ВНТ3). На поверхню зразків нанотрубок (вихідного і після різних хімічних обробок) наносили дрібнодисперсні частинки заліза із водної суспензії оксиду заліза.

При проведенні досліджень зразків вуглецевих нанотрубок вихідних, після хімічної обробки і модифікування їх поверхні оксидами заліза, контролювали магнітні властивості за зміною їх питомої магнітної сприйнятливості і магнітного моменту. Вимірювання магнітного моменту здійснювали на вібраційному магнітометрі «Vibrating Magnetometer 7404 VSM» (фірми «Lake Shore Cryotronics, Inc», США). Магнітометр дозволяє експериментально досліджувати магнітний момент в діапазоні 10^{-7}-10^{3} EMU і широкому інтервалі температур 8-1273K. Прилад дає можливість отримати експериментальні результати в графічному і табульованому форматах. При

цьому магнітний момент вимірюється безпосередньо в комп'ютерно-автоматизованих умовах всіх типів матеріалів (діамагнетики, парамагнетики, феромагнетики, феримагнетики, антиферомагнетики, магніто-оптичні матеріали, анізотропні матеріали): об'ємні (масивні), порошки, плівки, монокристали, рідини. Магнітометр дозволяє вимірювати петлі гістерезису і їх параметри: намагніченість насичення, залишкова намагніченість, коерцитивна сила, магнітна сприйнятливість. Масу досліджуваних зразків визначали за допомогою електронних мікроваг AB135-S/FACT з автокомпенсацією (фірма"Mettler Toledo", Швейцарія). Чутливість ваг становить 10^{-5} м. У порошках нанотрубок визначали загальний вміст домішок і включень у вигляді неспалимого залишку за [6]. Елементний склад домішок і включень у зразках ВНТ визначали за допомогою рентгено-флуоресцентного аналізатора NITON (Termo Scientific, USA); СЕМ дослідження – NeoScope JCM-600 (JEOL Ltd., Japan); Адсорбційно-структурні дослідження поверхні порошків проводили класичним методом адсорбції газів при низьких температурах у відповідності з принципом БЕТ за допомогою газоадсорбційного аналізатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA) [8], вимірювання пористості, питомої площі поверхні, радіусу пор та ін. Ступінь гідрофільності оцінювали за зміною величини вільної енергії насичення поверхні порошків парами води [9].

3. Основний зміст і результати роботи

Результати вимірювання вмісту домішок у вигляді неспалимого залишку, адсорбційно-структурних характеристик: питомої поверхні, об'єму і радіуса пор, а також ступеню гідрофільності поверхні (вільної енергії насичення поверхні порошків парами води), зразків вихідних вуглецевих нанотрубок та після різних хімічних обробок (ВНТ1, ВНТ2 і ВНТ3) представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики якості зразків вуглецевих нанотрубок вихідних та після різних хімічних обробок

Характеристика	Досліджувані зразки		
	ВНТ1	ВНТ2	ВНТ3
Вміст домішок (неспалимий залишок), %	13,5	1,80	0,77
Питома площа поверхні, $м^2/г$	92,8	113,6	138,4
Об'єм пор, мл/г	0,3243	0,4383	0,5456
Радіус пор, Å	83,4	95,81	97,63
Вільна енергія насичення поверхні парами води, Дж/г·моль	37,4	40,5	46,4

Як випливає з табл. 1, після проведення хімічної обробки вихідного зразка вуглецевих нанотрубок, у зразках ВНТ2 та ВНТ3 знижується загальний вміст домішок з 13,5% до 1,80% та 0,77% відповідно, збільшується їх питома площа поверхні, об'єм та радіус пор, а також гідрофільність (вільна енергія насичення поверхні парами води).

Оцінка елементного складу домішок і включень в порошках вуглецевих нанотрубок, яка виконана за допомогою рентгеноспектрального аналізу наведена у таблиці 2.

Таблиця 2. Елементний склад зразків ВНТ1, ВНТ2, ВНТ3

Елемент	Вміст домішок і включень в досліджуваних зразках, мас. %		
	ВНТ1	ВНТ2	ВНТ3
Вуглець (С)	87,46	89,26	92,70
Загальний вміст домішок елементів: Fe, Ti, Cr, V, Ca, K, W, Rb, Zr, Nb, Ni, Sr, Mo, Si, Mg	12,54	10,74	7,30
В тому числі:			
Нікель (Ni)	10,03	8,04	2,70
Магній (Mg)	1,21	0,07	0,05
Залізо (Fe)	0,20	0,10	0,08
Разом	100,0	100,0	100,0

З табл. 2 видно, що додаткова хімічна обробка вихідних вуглецевих нанотрубок сприяє зниженню вмісту нікелю, магнію, заліза при переході від зразка ВНТ1 до зразка ВНТ3.

На сучасному вібраційному магнітометрі були досліджені магнітні моменти вихідного зразка ВНТ1 і зразків після різних хімічних обробок ВНТ2 і ВНТ3. Результати вимірювань представлені в табл. 3.

Таблиця 3. Магнітні характеристики зразків вихідних вуглецевих нанотрубок та після різних хімічних обробок

Зразок	Коерцитивна сила, H_C, Е	Напруженість магнітного поля при магнітному насиченні зразка, Н, Е	Максимальне значення напруженості магнітного поля, H_{max}, Е	Питомий магнітний момент насичення, m, emu/g	Питома магнітна сприйнятливість $+\chi$, 10^{-4} $м^3/кг$
ВНТ1	52,05	5200,0	6000	1,56789	0,038
ВНТ2	59,15	6300,0	7000	1,1079	0,022
ВНТ3	57,60	6066,7	6500	1,3170	0,027

Аналіз даних табл. 3 свідчить, що магнітний момент вихідних вуглецевих нанотрубок складає 1,56789 emu/g, а після хімічної обробки і видалення металевих складових домішок склав 1,1079 emu/g і 1,3170 emu/g. На рис. 1 (а, б и в) графічно проілюстровано зміну магнітного моменту для зразків вуглецевих нанотрубок ВНТ1 (а), ВНТ2 (б) і ВНТ3 (в).

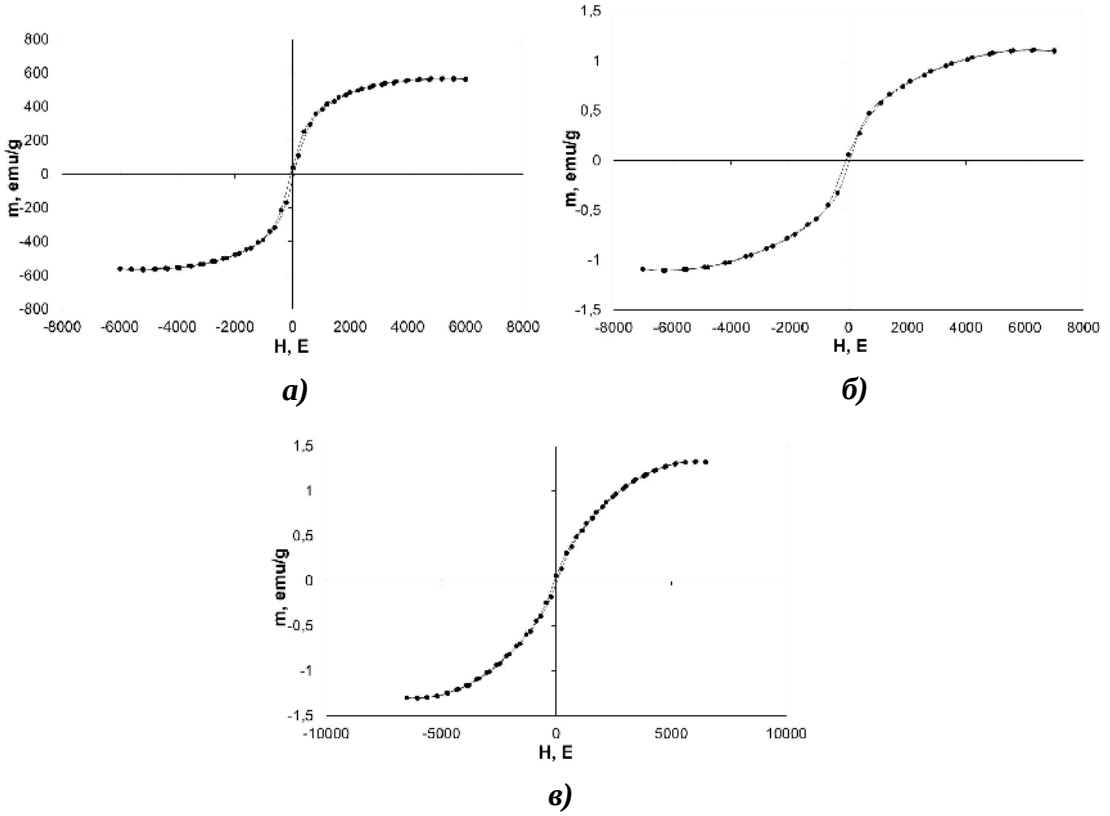


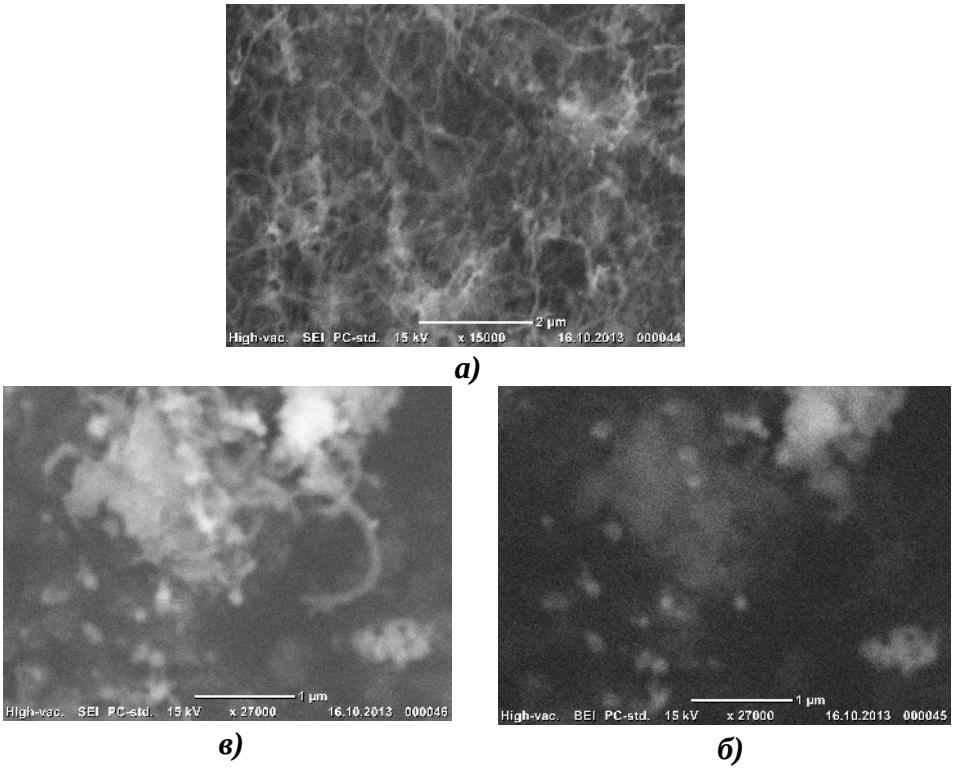
Рис. 1. Залежність питомого магнітного моменту від величини напруженості магнітного поля при 300К для зразків вуглецевих нанотрубок ВНТ1 (а), ВНТ2 (б) і ВНТ3 (в)

На порошки вуглецевих нанотрубок ВНТ1, ВНТ2 і ВНТ3 наносили дрібнодисперсні частинки заліза із водної суспензії оксиду заліза (Fe_3O_4), концентрації 10 мас. %.

Функціоналізацію поверхні зразків порошку вуглецевих нанотрубок виконували шляхом додавання 10% водної суспензії феромагнітного порошку до водної суспензії порошку ВНТ при постійному перемішуванні.

При функціоналізації частинки оксиду заліза, закріплюючись на активних центрах поверхні вуглецевих нанотрубок за рахунок ненасичених зв'язків, сприяють посиленню магнітних властивостей порошку ВНТ. Результати функціоналізації поверхні вуглецевих нанотрубок зразків ВНТ1, ВНТ2 і ВНТ3 представлено на рис. 2, табл. 4 та 5.

За допомоги кануючого мікроскопу NeoScope JCM-6000 (фірма «JEOL», Японія) були отримані мікрофотографії зразків вуглецевих нанотрубок ВНТ3 вихідних і після функціоналізації їх поверхні. На рис. 2 наведено зображення вихідного зразка вуглецевих нанотрубок ВНТ3 до нанесення на поверхню феромагнітних частинок оксиду заліза (Fe_3O_4) (рис. 2а) та зображення вуглецевих нанотрубок з частинками феромагнітного порошку на їх поверхні ВНТ3 (Fe) в режимі SEI (рис. 2б) і в режимі BEI (рис. 2в), де світлі плями вказують на металеве походження матеріалу – частинки нанесеного заліза.



а)

в) *б)*

Рис. 2. СЕМ-мікрофотографії зразка вуглецевих нанотрубок ВНТ3:
а – вихідного в режимі SEI; *б* – функціоналізованого феромагнітними частинками ВНТ3 (Fe) в режимі SEI, *в* – ВНТ3 (Fe) в режимі BEI

В зразку функціоналізованого порошку вуглецевих нанотрубок ВНТ3 (Fe) вміст заліза склав 9,4 атом.%, на відміну вмісту 0,11 атом.% у вихідному зразку ВНТ3.

В зразках вуглецевих нанотрубок ВНТ1, ВНТ2 і ВНТ3 після функціоналізації поверхні феромагнітними частинками оксиду заліза (Fe_3O_4) досліджували адсорбційно-структурні характеристики: питому площу поверхні, об'єм і радіус пор, а також гідрофільність поверхні у вигляді вільної енергії насичення поверхні парами води. Результати представлені в табл. 4.

Таблиця 4. Характеристики якості зразків ВНТ1, ВНТ2 і ВНТ3 після функціоналізації їх поверхні феромагнітними частинками оксиду заліза (Fe_3O_4)

Характеристика	Досліджувані зразки		
	ВНТ1 (Fe)	ВНТ2 (Fe)	ВНТ3 (Fe)
Питома площа поверхні, $м^2/г$	89,8	112,4	132,1
Об'єм пор, мл/г	0,3643	0,4772	0,6756
Радіус пор, Å	81,4	93,81	95,82
Вільна енергія насичення поверхні парами води, Дж/г·моль	30,4	36,9	40,1

З табл. 4 видно, що після функціоналізаціїї вуглецевих нанотрубок ВНТ1, ВНТ2 і ВНТ3 показники їх адсорбційно-структурних характеристик, а також гідрофільність

поверхні (у вигляди вільної енергії насичення поверхні парами води) знижуються, вірогідно за рахунок заповнення адсорбційно-активних ділянок поверхні вуглецевих нанотрубок частинками феромагнітного порошку.

На вібраційному магнітометрі були досліджені магнітні моменти зразків вуглецевих нанотрубок ВНТ1, ВНТ2 і ВНТ3, функціоналізованих феромагнітними частинками оксиду заліза (Fe_3O_4). Результати досліджень представлені в табл. 5.

Таблиця 5. Магнітні характеристики зразків вуглецевих нанотрубок функціоналізованих феромагнітними частинками оксиду заліза (Fe_3O_4)

Зразок	Коерцитивна сила, H_C, Е	Напруженість магнітного поля при магнітному насиченні зразка, Н, Е	Максимальне значення напруженості магнітного поля, H_{max}, Е	Питомий магнітний момент насичення, m, emu/g	Питома магнітна сприйнятливість $+\chi$, 10^{-4} $м^3/кг$
ВНТ1 (Fe)	23,742	8000,0	8000	35,983	0,562
ВНТ2 (Fe)	44,908	8000,1	8000	7,2974	0,114
ВНТ3 (Fe)	38,703	7400,0	7400	7,7782	0,131

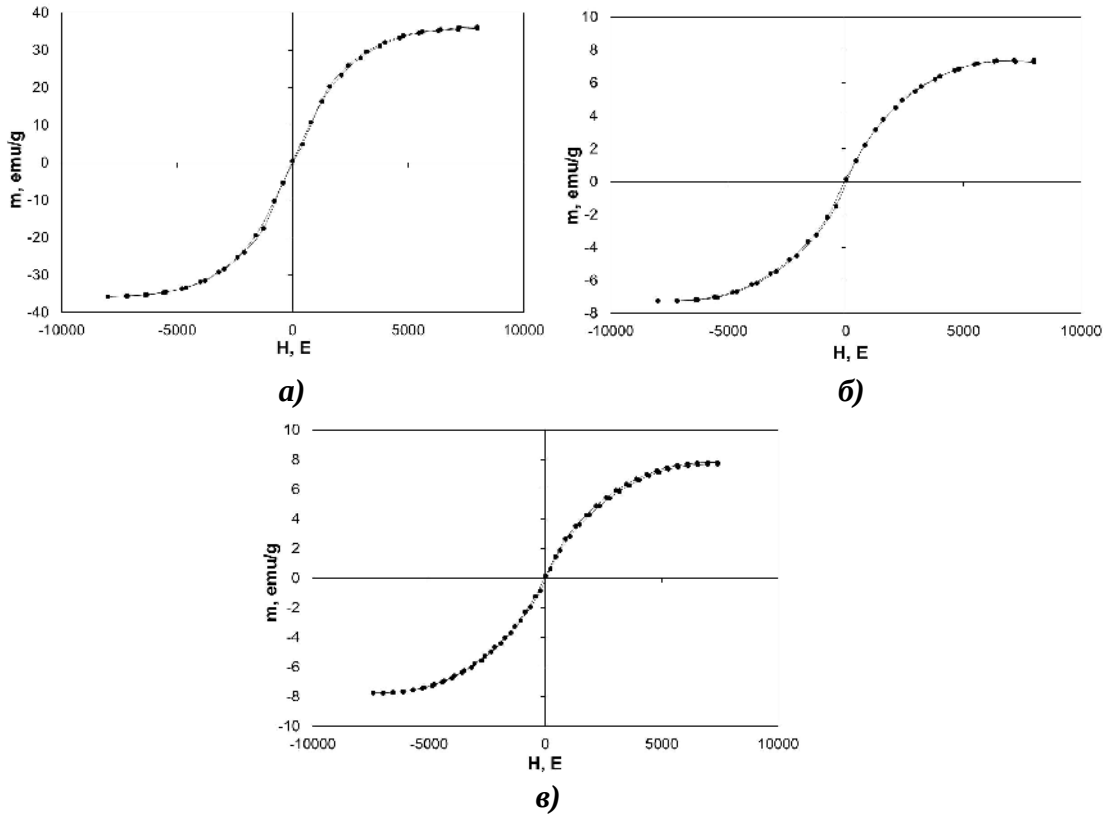


Рис. 3. алежність питомого магнітного моменту від величини напруженості магнітного поля при 300К зразків вуглецевих нанотрубок ВНТ1 (а), ВНТ2 (б) і ВНТ3 (в), функціоналізованих частинками Fe_3O_4

Аналіз даних таблиць 3 та 5 свідчить, що магнітні характеристики вуглецевих нанотрубок збільшилися після функціоналізації їх поверхні феромагнітними частинками оксиду заліза (Fe_3O_4). Як видно з табл. 3, після проведення функціоналізації поверхні вуглецевих нанотрубок ВНТ1, ВНТ2 і ВНТ3 збільшуються їх питома магнітна сприйнятливість та магнітний момент і знижується коерцитивна сила.

На рис. 3 (а, б і в) графічно проілюстровано зміну магнітного моменту для вуглецевих нанотрубок ВНТ1 (Fe), ВНТ2 (Fe) і ВНТ3 (Fe) після функціоналізації їх поверхні частинками феромагнітного порошку.

Таким чином, в результаті проведеної функціоналізації поверхні вуглецевих нанотрубок ВНТ1, ВНТ2 і ВНТ3 феромагнітним порошком у вигляді оксиду заліза (Fe_3O_4) отримані порошки вуглецевих нанотрубок з високими магнітними характеристиками, які будуть використані у створенні магніточутливих композицій.

4. Висновки

1. В результаті виконаних досліджень отримані порошки вуглецевих нанотрубок з високими магнітними характеристиками.

2. Показано, що після проведення функціоналізації поверхні порошків вуглецевих нанотрубок вихідних та після додаткової хімічної обробки на порядок посилюються їх магнітні характеристики.

3. Встановлено, що внаслідок функціоналізації поверхні зразків вуглецевих нанотрубок знижуються показники їх адсорбційно-структурних характеристик – питома площа поверхні, об'єм і радіус пор, гідрофільність поверхні.

Список літератури:

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 415 с.

2. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры: новые материалы XXI века. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Чернозатонского. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.

3. Ткачев А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М: Машиностроение-1, 2007. – 316 с.

4. Глебова Н.В. Функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок / Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов // Письма в ЖТФ. –2010. – Т. 36, Вып. 19. – С. 8-15.

5. Патент України на винахід № 98146, МПК С01В 31/06 (2006.01). Спосіб очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу / Богатирьова Г.П., Марініч М.А., Базалій Г.А., Олійник Н.О, Ільницька Г.Д.; Опубл. 25.04.2012 г. Бюл. № 8.

6. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. – К.: Госстандарт Украины, 1996. – 69 с.

7. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализатор. – М: Мир, 1979. – 582 с.

8. Влияние количества ортофосфорной кислоты на развитие пористой структуры углей при химическом активировании кукурузных кочерыжек / Сыч Н.В., Стрелко В.В., Цыба Н.Н., Пузий А.М. // Доп. Нац. акад. наук України. – 2009. – 7. – С. 144-148.

9. Исследование влияния химической обработки на физико-химические свойства

углеродных нанотрубок / Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. и др. // Сб. науч. тр. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах»; под ред. П.А. Витязя. – Минск: ГНУ «Институт тепло-массообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси. – 2011. – С. 141-146. ISBN 978-985-476-917-2.

Надійшла до редакції 14.01.2014

Г.Д. Ильницкая, А.Д. Шевченко, Н.А. Олейник, Г.А. Базалий, И.Н. Зайцева, В.В. Тимошенко, Н.Н. Цыба

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

В статье представлены результаты исследований свойств углеродных нанотрубок, функционализированных оксидами железа. Исследование проводили на углеродных нанотрубках производства фирмы «АЛИТ», полученных методом газофазного осаждения углеводородов на никель-магниевом катализаторе. На порошки углеродных нанотрубок наносили тонкодисперсные частицы железа из водной суспензии окиси железа. В результате выполненных исследований получены порошки углеродных нанотрубок с высокими магнитными характеристиками. Показано, что после проведения функционализации поверхности углеродных нанотрубок увеличиваются их удельная магнитная восприимчивость и магнитный момент. После функционализации поверхности углеродных нанотрубок их адсорбционно-структурные характеристики снижаются за счет заполнения поверхности углеродных нанотрубок частицами ферромагнитного порошка.

Ключевые слова: *адсорбционно-структурные характеристики, углеродные нанотрубки, удельная магнитная восприимчивость, магнитный момент.*

G. Ilnitskaya, A. Shevchenko, N. Oliinyk, G. Bazaliy, I. Zaitseva, V. Timoshenko, N. Tsyba

CARBON NANOTUBES FUNCTIONALIZED WITH OXIDE OF IRON

The results of researches of properties of carbon nanotubes functionalized with oxide of iron are presented in the article. The research was carried out on carbon nanotubes produced by "ALIT". They were obtained using the method of gas-phase sedimentation of carbohydrates on the nickel-magnesium catalyst. Fine-dispersed iron particles from water suspension were applied on powders of carbon nanotubes. As a result we obtained powders of carbon nanotubes with high magnetic characteristics. Functionalizing of carbon nanotubes surfaces increases their specific magnetic susceptibility and magnetic moment. After functionalizing of surfaces of carbon nanotubes their adsorption-structural characteristics are reduced because the surface of carbon nanotubes is filled with particles of ferromagnetic powder.

Key words: *adsorption-structural characteristics, carbon nanotubes, specific magnetic susceptibility, magnetic moment.*