Кирикова Марина Николаевна. Физико-химические свойства функционализированных многостенных углеродных нанотрубок : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Кирикова Марина Николаевна; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. Хим. фак.].- Москва, 2009.- 150 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-2/655

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Химический факультет
Кафедра физической химии
Лаборатория катализа и газовой электрохимии

04200960259

Кирикова Марина Николаевна

**Физико-химические свойства функционализированных
многостенных углеродных нанотрубок**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук
02.00.04 - физическая химия

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н., доцент Савилов С.В.

Москва, 2009

**Содержание**

[Введение 5](#bookmark1)

1. [Обзор литературы 6](#bookmark3)
	1. [Строение углеродных нанотрубок 6](#bookmark4)
	2. [Способы получения и механизм роста УНТ 7](#bookmark6)
	3. [Методы очистки УНТ И](#bookmark7)
		1. Очистка от аморфного углерода и способы контроля его содержания в

образцах УНТ 11

* + 1. Очистка от примесей металла и способы контроля их содержания в образцах

УНТ .16

* + 1. Физические и физическо-химические методы очистки и разделения нанотрубок

по размерам 19

* 1. [Модифицикация и функционализация нанотрубок 20](#bookmark11)
		1. [Ковалентная функционализация поверхности УНТ 21](#bookmark12)
		2. [Нековалентная модификация УНТ 34](#bookmark13)
	2. [Применение УНТ 36](#bookmark14)
		1. [Наиотрубки в биохимии и медицине 37](#bookmark15)
		2. [Нанотрубки в химии полимеров 41](#bookmark16)
		3. [Нанотрубки в катализе 50](#bookmark17)
1. [Экспериментальная часть 58](#bookmark18)
	1. [Исходные вещества 58](#bookmark19)
	2. [Методы исследования 58](#bookmark20)
	3. [Очистка МУНТ от аморфизованных примесей углерода 63](#bookmark38)
	4. Очистка МУНТ от примесей металла и модификация кислородсодержащими

группами 63

* 1. [Титрование окисленных МУНТ 63](#bookmark40)
	2. [Получение функционализированных различными группами МУНТ 64](#bookmark41)
	3. [Получение пленок композитов полимеров с МУНТ 64](#bookmark42)
	4. Стабилизация наноразмерных частиц никеля на окисленных конических МУНТ и

изучение каталитической активности полученных материалов 66

1. [Результаты и обсуждение 67](#bookmark44)
	1. [Метод синтеза и характеристики исходных МУНТ 67](#bookmark45)
	2. Очистка и модификация поверхности МУНТ 74
		1. [Очистка от примесей аморфного углерода 74](#bookmark48)
		2. [Очистка от наночастиц металла 76](#bookmark49)
		3. Модификация поверхности МУНТ кислородсодержащими группами и

определение степени функционализации 77

* + 1. Определение степени функционализации ц- и к- МУНТ, обработанных

различными окислителями 87

* + 1. [Влияние кислотной обработки на морфологию нанотрубок 89](#bookmark55)
		2. [Влияние условий кислотной обработки на степень функционализации 90](#bookmark56)
	1. [Термохимические свойства многостенных цилиндрических и конических '](#bookmark57)

нанотрубок 91

* 1. [Функционализация конических МУНТ органическими аминами 94](#bookmark58)
		1. [Функционализация конических МУНТ н-гексиламином и изадрином 95](#bookmark59)
		2. Функционализация конических МУНТ N-бензилморфолином и дитилином, 100
	2. Функционализация МУНТ углеводородными группами и получение композитов с

полимерами 106

* + 1. Анализ структуры конических МУНТ, функционализированных алкильными

группами 107

* + 1. Анализ структуры конических и цилиндрических МУНТ,

функционализированных аллильными группами 108

* + 1. Получение композитов поликарбоната и полиметилметакрилата с МУНТ.... 110
			1. Исследование композитов МУНТ / поликарбонат 111
1. Исследование композитов МУНТ / полиметилметакрилат 114
	1. Стабилизация наноразмерных частиц металла на окисленных конических МУНТ

для использования в катализе 116

* + 1. [Характеристики полученных материалов 117](#bookmark68)
		2. [Исследование каталитических свойств полученных материалов 120](#bookmark69)

Выводы 122





6.

[Литература 1244](#bookmark71)

Приложения 1411

**Введение**

Химия наноуглеродных материалов в последнее время вызывает все больший интерес исследователей. Впервые в 1991 году японский ученый С. Ииджима [1] выделил из фуллереновой сажи углеродные нанотрубки (УНТ), охарактеризовал их с помощью электронной микроскопии и подробно описал, назвав молекулярными углеродными волокнами. Хотя нельзя исключать, что УНТ были известны и ранее [2-7], но до начала 90-х годов они не вызвали значительного интереса у ученых и систематического изучения этих объектов не вели. Только после основополагающей работы Ииджимы, в которой было проведено подробное исследование структуры УНТ, их стали выделять в отдельный класс материалов. В связи с бурным развитием нанотехнологий, а также благодаря уникальным физико-химическим свойствам, в настоящее время УНТ являются одними из наиболее исследуемых объектов. Они представляют собой свернутые в цилиндр графитовые плоскости. Когда стенки трубки образованы одним таким цилиндром, говорят об одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ), когда же стенки представляют собой несколько или множество цилиндров разного диаметра, вложенных друг в друга, нанотрубки называют многостенными (МУНТ).

Как и в случае других наноразмерных объектов, свойства УНТ в целом зависят от их размера. Принято такое состояние вещества считать более высокоэнергетическим по сравнению с материалами в обычном состоянии [8]. Оно сохраняется и при компактизировании в большой объем, поскольку границы между частицами, как правило, не исчезают. Кроме того, значительная доля атомов в этом случае является поверхностной, что обуславливает химическую активность нанотрубок. Таким образом, наночастицы обладают свойствами, отличными от микрочастиц, что существенно для ряда процессов, когда состояние и количество поверхностных атомов является одним из определяющих факторов.

Сферы применения УНТ крайне широки. Для биохимии, в частности, наиболее интересна функционализация поверхности УНТ биологически активными веществами и биомолекулами. Благодаря уникальным свойствам МУНТ самопроизвольно проникать внутрь живой клетки через билипидный слой мембраны, появляется возможность манипулирования молекулами внутри клетки, создания искусственных нейронных сетей, нано-трансфера биологически активных веществ в организм и др. -

Также надо отметить высокую жесткость, прочность и упругость самих МУНТ, что лежит в основе создания новых композитных материалов на их основе, и уникальные электропроводные и фотоэмиссионные свойства, которые напрямую связаны со строением нанотрубки. В зависимости от способа сворачивания графитового слоя в цилиндр УНТ могут обладать металлическими либо полупроводниковыми свойствами, что обусловливает перспективу их применения в электронике. Внедрение УНТ в полимерную матрицу может позволить получить проводящий полимерный материал, обладающий также и улучшенными, по сравнению с чистым полимером, механическими свойствами.

И, наконец, УНТ могут применяться в качестве носителей при создании катализаторов с нанесенными наночастицами металлов. Проблема стабилизации наночастиц является ключевой в химии наноматериалов. В отличие от других углеродных материалов, угля или графита, нанотрубки обладают жесткой квазимолекулярной структурой, устойчивой к воздействию высоких температур и давления, что будет препятствовать агрегации частиц металла в процессе катализа.

Целью работы являлось модифицирование поверхности МУНТ кислородсодержащими группами, а также органическими, в том числе аминосодержащими, фрагментами, и комплексное исследование физико-химических свойств полученных производных. Такие материалы потенциально применимы для создания новых катализаторов, эффективного связывания с биологически активными веществами и макромолекулами, улучшения реологических свойств полимерных материалов

1. **Выводы.**
2. Для получения материала, обогащенного МУНТ, предложена термическая обработка на

воздухе продуктов каталитического пиролиза инжектированных растворов комплексов никеля и железа с органическими лигандами. Установлено, что наиболее эффективным методом очистки от примесей металла является обработка в соляной кислоте при ультразвуковой активации. Очистка многостенных углеродных нанотрубок от аморфных форм углерода и частиц металла-катализатора, использованная в работе, позволила достигнуть содержания МУНТ в образцах до 98%.

1. Для увеличения количества кислородсодержащих групп на конических (1) и цилиндрических

(2) многостенных углеродных нанотрубках изучено действие различных окислителей. Найдено, что наиболее эффективным окислительным агентом является азотная кислота. При этом 1 демонстрировали более высокую (6,5 масс.%) степень функционализации, чем 2 - (3 масс.%) без признаков существенной деструкции материала. С помощью различных физико-химических методов показано, что наиболее простой в использовании и универсальный метод ТГ-МС может использоваться для определения количества карбоксильных групп и общего количества кислородсодержащих групп на поверхности нанотрубок.

1. Впервые методом бомбовой калориметрии определены теплоты сгорания и проведена оценка

энтальпий образования конических и цилиндрических МУНТ. Показано, что энтальпия образования неокисленных к- и ц-МУНТ положительна, а окисленных - отрицательна, причем увеличивается с увеличением количества групп.

1. Проведена ковалентная функционализация конических МУНТ аминами разной степени

замещения и разного строения и состав образующихся продуктов охарактеризован методами ^ ЯМР спектроскопии, термогравиметрии, элементного анализа, РФЭС. Иммобилизация первичного и вторичного аминов на поверхности конических МУНТ привела к образованию амидной связи, а третичных - к образованию четвертичной аммониевой соли. При иммобилизации диамина обе аминогруппы присоединялись к нанотрубке(кам). -

1. На основании данных измерения механических свойств композитов полиметилметакрилата и

поликарбоната и функционализированных МУНТ показано упрочняющее действие нанотрубок, имплантированных в полимер. При внедрении в матрицу полимера функционализированных цилиндрических МУНТ достигнуто увеличение прочности в 1,6 раз для поликарбоната и 1,54 раза для полиметилметакрилата.

Впервые показано, что сонохимическое разложение карбонила никеля на поверхности к- МУНТ-СООН привело к стабилизации на них частиц размером 3-5 нм. Изучение полученного материала в реакции гидрирования 4-хлорацетофенона показало, что активность катализатора на основе нанотрубок превысила активность коммерчески доступного катализатора на основе оксида кремния в 2 раза.