

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Исследовано влияние окислительной среды на структуру и химическое состояние массивов многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). С применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы изменения элементного состава поверхности. Проведен количественный и качественный анализ функциональных групп, формирующихся на внешних стенках МУНТ при различных условиях окисления. Показано, что использование различных окислителей при обработке массивов МУНТ позволяет эффективно влиять на состав формируемых функциональных групп и, следовательно, влиять на их физико-химические характеристики.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, функциональные группы.

**Введение.** Слои многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) имеют большие перспективы применения в микро- и нанoeлектронике за счет развитой поверхности [1, 2]. Требования к миниатюризации чувствительных элементов газовых сенсоров приводят к необходимости создания таких трехмерных наноструктур, как массивы МУНТ.

Изменение химического состава поверхности многостенных МУНТ путем химической обработки приводит к их функционализации и может влиять на чувствительность к химическим реагентам и на сенсорную избирательность слоев. Функционализация стенок МУНТ кислородсодержащими группами является одним из самых актуальных и эффективных методов изменения структуры или свойств нанотрубок [3], например, дает возможность получать плотные слои МУНТ при создании металлооксидных композитов [4, 5]. В качестве окисляющих агентов часто используются такие составы как  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  [3],  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$  [6],  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  [7]. В результате окислительной обработки на поверхности нанотрубки формируются разные функциональные группы, содержащие кислород (гидроксильные, альдегидные, карбоксильные и т.д.). Эффективность окисления можно оценить по количественному содержанию функциональных групп.

В данной работе рассматриваются изменения структуры и химического состояния поверхности МУНТ, подвергнутых функционализации в жидкой среде с различными окисляющими агентами.

**Материалы и методы.** Массивы МУНТ формировались методом CVD при пиролизе толуола на подложках термически окисленного Si по мето-

дике [1]. Катализатором роста МУНТ являлись наночастицы железа, образующиеся при термическом разложении ферроцена. Для этого ферроцен в смеси с толуолом в соотношении 100:1 вводился потоком аргона в область реакции при 800 °С.

Использовались три различные схемы функционализации МУНТ. Для жидкофазной окислительной функционализации массивов МУНТ использовалась методика окисления, описанная в [8]. Первоначально все три синтезированных массива МУНТ выдерживались в жидкой среде, содержащей 50 мл 96 % серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой пиросульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в количестве 10 г в течение 5 ч (предварительная стадия функционализации). Затем все образцы выдерживались в дистиллированной воде в течение 0,5 ч.

Далее два образца выдерживались в течение 2 ч в смеси 30 мл 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой 0,5 г перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ). После промывки слоев в дистиллированной воде удалялся диоксид марганца путем выдерживания подложек с массивами МУНТ в смеси серной и соляной кислот ( $\text{HCl}$ ) в течение 1,5 часа (образец МУНТ-F1) и 20 часов (образец МУНТ-F2). Дальнейшая промывка в дистиллированной воде и обработка в 30 % перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) проводилась в течение 1,5 ч после удаления диоксида марганца из слоя.

Третий образец после предварительной стадии функционализации сразу обрабатывался в 30 % растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  в течение 2 ч и затем отмывался в дистиллированной воде в течение 0,5 ч (образец МУНТ-F3).

Анализ структурно-химического состояния полученных образцов проводился с использованием

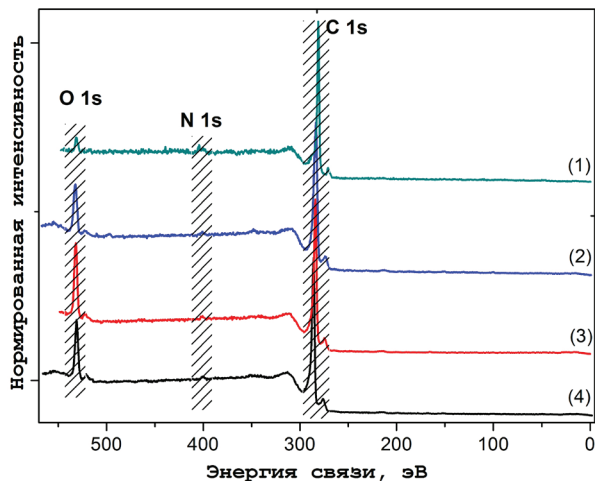


Рис. 1. Обзорные РФЭС спектры массивов МУНТ: (1) — исходные МУНТ, (2) — МУНТ-F3, (3) — МУНТ-F2, (4) — МУНТ-F1

Таблица 1

Состав поверхности массивов МУНТ после различных видов функционализации, по данным РФЭС

Образец	Концентрация %, ат.		
	[C]	[O]	[N]
МУНТ	92,9	4,0	3,1
МУНТ-F1	84,5	14,1	1,4
МУНТ-F2	82,4	16,4	1,2
МУНТ-F3	86,6	12,1	1,3

метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием установки Surface Science Center (Riber). Для возбуждения рентгеновского излучения использовался источник с Al антикатодом. Спектры РФЭС измерялись в условиях сверхвысокого вакуума ( $\sim 10^{-9}$  Торр) с использованием анализатора MAC-2. Диаметр рентгеновского пучка составлял  $\sim 3$  мм<sup>2</sup>, мощность источника 240 Вт. Разрешение по энергии при регистрации спектров основных линий составляло  $\sim 0,2$  эВ, обзорных спектров  $\sim 1,2$  эВ. Глубина анализа данным методом составляла  $\sim 3$  нм.

**Результаты.** На рис. 1 представлены обзорные РФЭС спектры массивов МУНТ после различных видов химической функционализации. Видно, что в РФЭС спектрах исходного и функционализированных МУНТ присутствуют линии углерода C 1s (энергия связи  $\sim 285$  эВ), кислорода O 1s (энергия связи  $\sim 530$  эВ) и азота (энергия связи  $\sim 400$  эВ). В РФЭС спектрах массивов МУНТ после проведения функционализации (рис. 1, кривые 2-4) наблюдается увеличение интенсивности линии кислорода, что свидетельствует о формировании на поверхности МУНТ функциональных кислородсодержащих групп. Отсутствие в спектрах функционализированных МУНТ линий каких-либо других элементов указывает на достаточно высокую чистоту процессов функционализации.

Результаты количественного элементного анализа, проведенного по обзорным РФЭС спектрам, с использованием метода коэффициентов элемент-

ной чувствительности приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что после проведения функционализации концентрация кислорода на поверхности массивов МУНТ возрастает в 3–4 раза. Максимальное содержание кислорода наблюдается для образца МУНТ-F2, минимальное — для МУНТ-F3.

Детальный анализ изменения структурно-химического состояния МУНТ после функционализации, а также определение типов формирующихся функциональных групп проводился с использованием спектров остовой линии углерода. Измеренные спектры с разложением на компоненты представлены на рис. 2. Наиболее интенсивный компонент спектров на энергии связи  $\sim 284,6$  эВ отвечает углероду, который входит в состав углерод-углеродных химических связей:  $sp^2$ -углероду, который формирует стенки МУНТ (C=C), а также входящему в состав одинарных C-C связей, присутствующих в стенках МУНТ в виде дефектов структурного строения [9].

Компонент спектров C 1s на энергии связи  $\sim 285,5$  эВ соответствует гидрогенизированному углероду (C-H), а также атомам углерода, расположенным непосредственно вблизи с окисленным углеродом (C\*-C(O)). Компонент с максимумом на энергии связи отвечает одинарным C-O связям в составе эпоксидных, гидроксидных, эфирных и др. функциональных групп. На энергиях связи  $\sim 288$  и  $289$  эВ присутствуют состояния, отвечающие углероду в составе C=O и COOH групп соответственно [10]. Наиболее высокоэнергетические состояния углеродного спектра на энергиях связи  $\sim 291,5$  эВ отвечают углероду в составе карбонатных групп ( $(CO_3)^{2-}$ ) [11]. Видно, что для образцов МУНТ-F1 и МУНТ-F2 (рис. 2б, в) наблюдается небольшое увеличение интенсивности компонентов, отвечающих окисленным формам углерода. Кроме того, несколько увеличивается также и значение ширины линии на полувысоте (FWHM — full width at half maximum) относительно спектра исходного массива МУНТ, что также связано с более разнообразным окружением углерода, обусловленным формированием функциональных групп на поверхности функционализированных МУНТ. Более значительное изменение РФЭС C 1s спектра наблюдается для образца МУНТ-F3 (рис. 2г). В указанном спектре также наблюдается увеличение интенсивности компонентов, связанных с окисленными формами углерода, при этом, наиболее значительно увеличивается интенсивность компонента, отвечающего одинарным C-O связям. Это указывает на сильное насыщение поверхности функциональными группами, содержащими углерод-кислородные цепочки с одинарной химической связью: эфирные (C-O), эпоксидные (C-O-C) и гидроксидные (C-OH) группы. Количество функциональных групп с двойной C=O-связью в образце МУНТ-F3 также увеличивается относительно исходного массива МУНТ, однако их количество для данного образца заметно ниже, чем количество функциональных групп, содержащих одинарную C-O-связь.

Дополнительно состав функциональных групп в массивах МУНТ после проведения функционализации был исследован с использованием РФЭС спектров кислорода O 1s (рис. 3).

РФЭС спектры кислорода всех образцов функционализированных МУНТ аппроксимируются тремя компонентами с максимумами на энергиях связи  $\sim 533,5$  эВ,  $\sim 531,6$  эВ и  $\sim 530,4$  эВ. Согласно работам [10], компоненты на энергиях связи

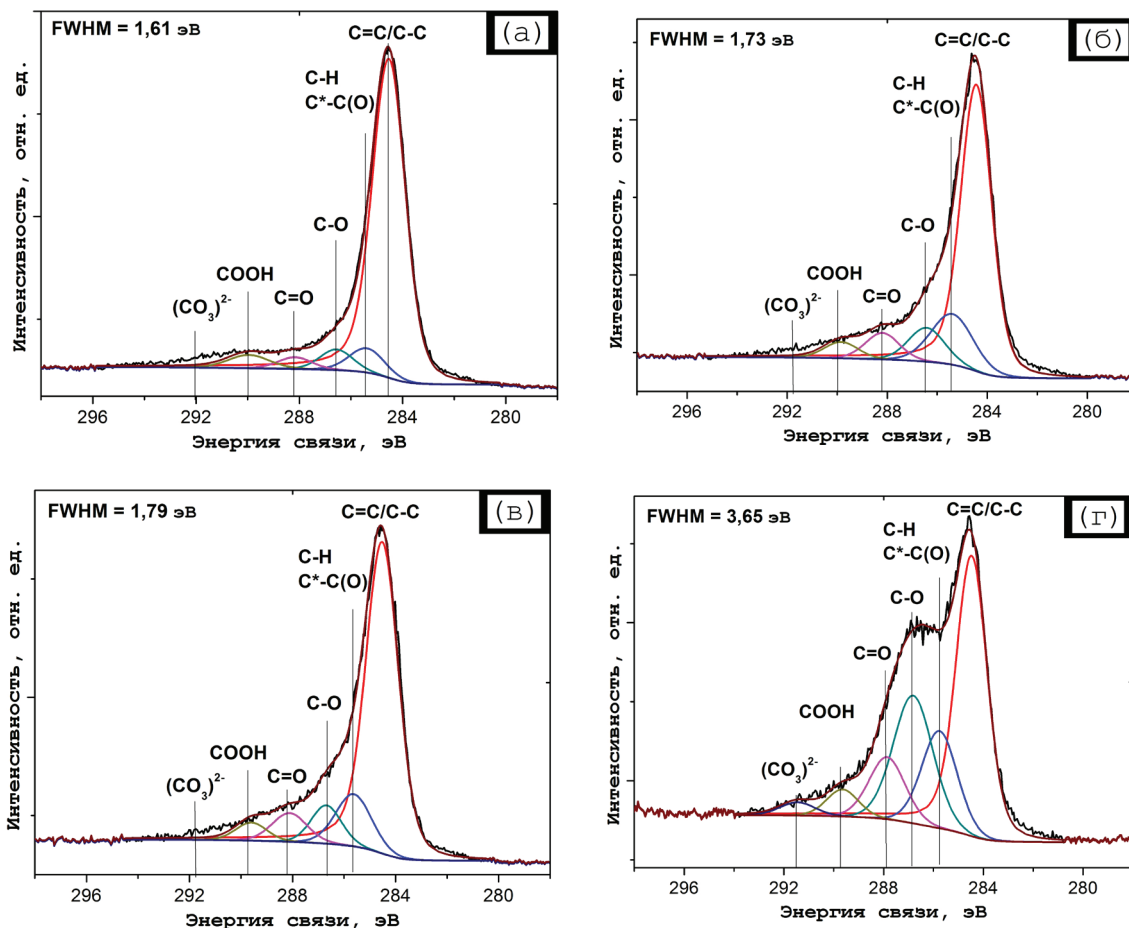


Рис. 2. РФЭС спектры углерода (C 1s): (а) — исходные МУНТ, (б) — МУНТ-F1, (в) — МУНТ-F2, (г) — МУНТ-F3

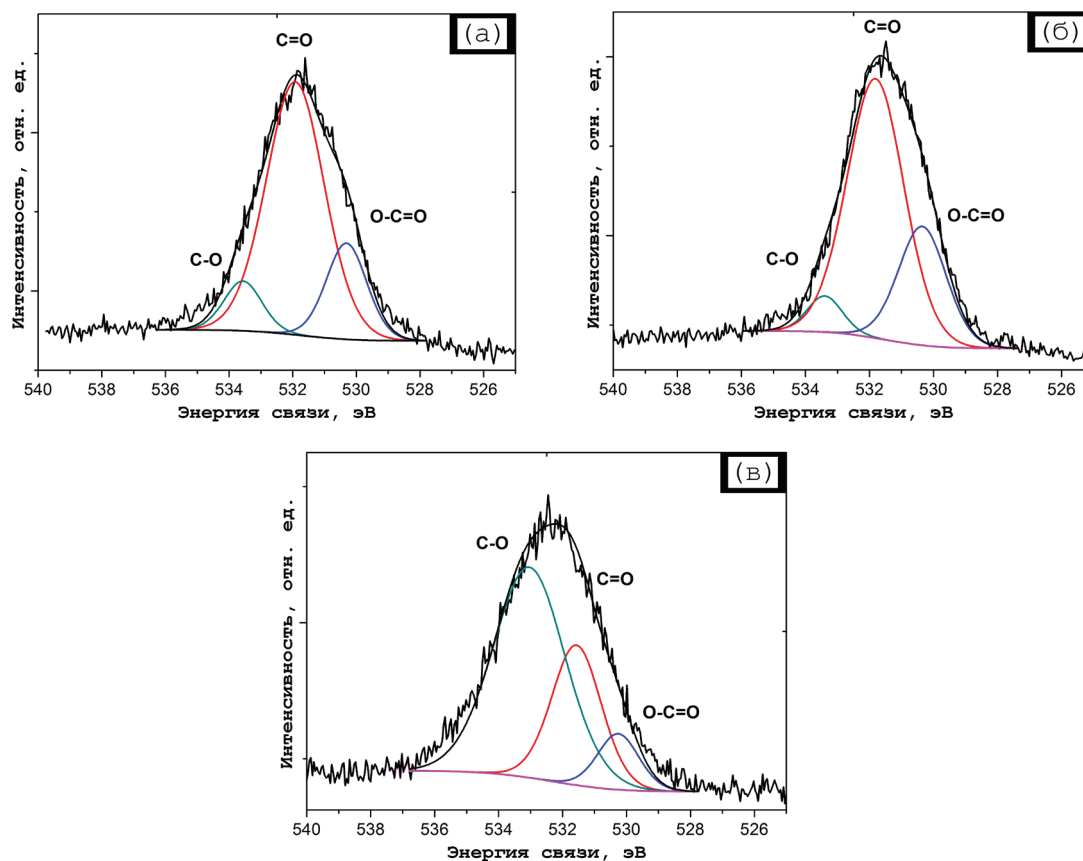


Рис. 3. РФЭС спектры кислорода (O 1s) функционализированных массивов МУНТ: (а) — МУНТ-F1; (б) — МУНТ-F2; (в) — МУНТ-F3

~ 533,5 эВ, ~ 531,6 эВ отвечают кислороду в составе одинарных (C-O) и двойных (C=O) углерод-кислородных химических связей. Низкоэнергетический компонент РФЭС спектров кислорода (~ 530,4 эВ), согласно работам [10–12], отвечает кислороду в составе карбонильных (O-C=O) и карбоксильных групп (O=C-OH). Анализ спектров показывает, что образцы МУНТ-F1 и МУНТ-F2 (рис. 3а, б) обладают близким составом кислородсодержащих функциональных групп. В указанных образцах преобладает кислород в составе двойных C=O связей, а также значительное количество кислорода входит в состав карбоксильных и карбонильных групп. Наименьшей интенсивностью в указанных спектрах обладает компонент, отвечающий кислороду в составе одинарных C-O связей. Из рис. 3в видно, что для образца МУНТ-F3 состав функциональных групп существенно отличается: в данном случае преобладает кислород в составе одинарных C-O связей, а относительное содержание кислорода в составе двойных C=O связей, а также карбонильных и карбоксильных групп значительно ниже, чем для образцов МУНТ-F1 и МУНТ-F2.

Результаты детального анализа состава кислородсодержащих групп в образцах функционализированных массивов МУНТ достаточно хорошо согласуются с результатами количественного РФЭС анализа (табл. 1). Минимальное значение концентрации кислорода в составе образца МУНТ-F3 обусловлено низким содержанием в данном образце карбоксильных и карбонильных групп (O-C=O/O=C-OH), в которых на 1 атом углерода приходится 2 и более атомов кислорода.

**Закключение.** Проведены исследования элементного состава и химического состояния компонентов массивов МУНТ, функционализированных в среде различных окислителей. Показано, что все использованные схемы химической функционализации приводят к насыщению поверхности нанотрубок кислородсодержащими функциональными группами. Использование поверхностно чувствительного метода анализа (РФЭС) позволило установить отсутствие на поверхности обработанных МУНТ каких либо остатков окислительных сред (серы, хлора, марганца), что свидетельствует о высокой степени чистоты используемых способов функционализации. Исследованы типы функциональных групп, формируемых на внешних стенках МУНТ при использовании различных способов химической обработки. Показано, что при использовании в качестве окислителя  $H_2O_2$  на поверхности МУНТ преобладают функциональные группы с одинарными углерод-кислородными химическими связями (C-O). При обработке массива МУНТ в серной кислоте с добавлением перманганата калия на поверхности нанотрубок преобладают карбоксильные и карбонильные функциональные группы, содержащие углерод-кислородные цепочки с двойной химической связью (C=O). Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке новых методов модифицирования поверхности нанотрубок с целью изменения их электронных, адсорбционных, химических и других свойств.

#### Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению

П.9, проект № П.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8), а также при частичной поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-843.2019.8.

#### Библиографический список

1. Окотруб А. В., Куреня А. Г., Гусельников А. В. [и др.]. Автоэмиссионные свойства углеродных нанотрубок и SiC вискером, синтезированных с использованием частиц Ni, осажденных в ионных треках  $SiO_2$  // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 9-10. С. 72–76.
2. Арутюнян В. М. Газовые сенсоры на основе декорированных углеродных нанотрубок // Известия НАН Армении. Физика. 2015. Т. 50, № 4. С. 448–475.
3. Ovejero G., Sotelo J. L., Romero M. D. [et al.] Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006. Vol. 45 (7). P. 2206–2212. DOI: 10.1021/ie051079p.
4. Несов С. Н., Корусенко П. М., Болотов В. В., Поворозник С. Н., Ивлев К. Е. Структура композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20, № 2. С. 237–247. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/515.
5. Nesov S. N., Korusenko P. M., Povoroznyuk S. N., Bolotov V. V., Knyazev E. V., Smirnov D. A. Effect of carbon nanotubes irradiation by argon ions on the formation of  $SnO_2$ -x/MWCNTs composite // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2017. Vol. 410, no. 1. P. 222–229. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.08.040.
6. Lian Y., Maeda Y., Wakahara T. [et al.]. Nondestructive and High-recovery-yield Purification of Single-walled Carbon Nanotubes by Chemical Functionalization // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 8848–8854.
7. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K. [et al.]. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes // Carbon. 2008. Vol. 46. P. 833–840. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.
8. Ткачев С. В. Восстановленный оксид графена: получение, строение, свойства: дис. ... канд. хим. наук. М., 2012. 132 с.
9. Bobenko N. G., Bolotov V. V., Egorushkin V. E., Korusenko P. M., Melnikova N. V., Nesov S. N., Ponomarev A. N., Povoroznyuk S. N. Experimental and theoretical study of electronic structure of disordered MWCNTs // Carbon. 2019. Vol. 153. P. 40–51. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.104.
10. Bulusheva L. G., Stolyarova S. G., Chuvilin A. L. [et al.]. Creation of nanosized holes in graphene planes for improvement of rate capability of lithium-ion batteries // Nanotechnology. 2018. Vol. 29, № 13. P. 134001-1–134001-20. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa99f.
11. Bazylewski P., Boukhalov D. W., Kukharenskiy A. I. [et al.]. The characterization of Co-nanoparticles supported on graphene // RSC Advances. 2015. Vol. 5 (92). P. 75600–75606. DOI: 10.1039/C5RA12893E.
12. Barinov A., Gregoratti L., Dudin P. [et al.]. Imaging and Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes during Oxidation: Defects and Oxygen Bonding // Advanced Materials. 2009. Vol. 21 (19). P. 1916–1920. DOI: 10.1002/adma.200990067.

**СТЕНЬКИН Юрий Алексеевич**, кандидат химических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (SCOPUS): 55411495800

**НЕСОВ Сергей Николаевич**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 7611-7730  
AuthorID (SCOPUS): 35068425200  
ResearcherID: J-3407-2013

**СОКОЛОВ Денис Витальевич**, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 7611-7730  
ORCID: 0000-0002-8120-6638  
AuthorID (SCOPUS): 57193716614  
ResearcherID: AAE-3053-2019

**КОРУСЕНКО Петр Михайлович**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 7652-1301  
ORCID: 0000-0003-3048-1821

AuthorID (SCOPUS): 37661611300  
ResearcherID: A-4331-2013  
Адрес для переписки: classicsub-zero@mail.ru

#### Для цитирования

Стенькин Ю. А., Несов С. Н., Соколов Д. В., Корусенко П. М. Функционализация многостенных углеродных нанотрубок в окислительных средах // Омский научный вестник. 2020. № 3 (171). С. 106 – 110. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-106-110.

Статья поступила в редакцию 10.04.2020 г.

© Ю. А. Стенькин, С. Н. Несов, Д. В. Соколов,  
П. М. Корусенко