

ОГЛЯД МЕТОДІВ ОЧИСТКИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ЗМІНИ ХІМІЇ ЇХ ПОВЕРХНІ

Валерія Глушук

магістрант,

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
кафедра екології та технології рослинних полімерів, проспект Перемоги, 37, Київ, Україна 03056,
gvmars@gmail.com

Тетяна Оверченко

кандидат технічних наук, старший викладач,

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
кафедра екології та технології рослинних полімерів, проспект Перемоги, 37, Київ, Україна 03056,
overchenko.tanya@gmail.com

Олександр Снігур

науковий співробітник,

Інститут газу Національної академії наук України, відділ термохімічних процесів та нанотехнологій,
вулиця Дегтярівська, 39, Київ, Україна, 03113, snigurec@gmail.com

Олександр Назаренко

молодший науковий співробітник,

Інститут газу Національної академії наук України, відділ термохімічних процесів та нанотехнологій,
вулиця Дегтярівська, 39, Київ, Україна, 03113, nazarencos@ukr.net

Структура та хімія поверхні нанотрубок викликає значний інтерес з точки зору майбутніх застосувань як сорбенту для енергоефективного зберігання і транспортування водню, для поглинання вуглекислоти та метану як парникових газів, а також з точки зору розвитку фундаментальних знань таких наук, як хімія, фізика та екологія. Вони мають цікаві електронні, механічні, оптичні та хімічні властивості, які можна вимірювати в окремих нанотрубках, а це дає широкий спектр майбутніх застосувань.

Для промислового застосування необхідна значна кількість очищених нанотрубок, для їх синтезу є декілька методів, які будуть розглянуті в цій статті, а саме дуговий розряд, лазерна абляція та хімічне осадження з газової фази. Виготовлення вуглецевих нанотрубок потребує їх очищення від забруднень, що утворюються під час синтезу. На сьогодні є кілька методів очищення, серед яких: окислення, обробка кислотами, феромагнітна сепарація, випал, хроматографія, мікрофільтрація та функціоналізація. Використовуючи ці методи, можна отримати очищені нанотрубки, які відповідають вимогам для використання в різних галузях науки і технології.

Проте економічно вигідні великомасштабні методи виробництва і очищення, які досі ще не розроблені. Фундаментальні та практичні дослідження нанотрубок показали їх потенційне застосування в різних галузях, але реальні застосування все ще перебувають на стадії розробки. У цій статті представлено огляд сучасної технології нанотрубок з особливим акцентом на очищенні, властивостях, перевагах і можливих застосуваннях.

Ключові слова: ВНТ, вуглецеві нанотрубки, очищення, методи очистки, вуглецеві структури.

Актуальність роботи. Дослідження вуглецевих нанотрубок (ВНТ) мають великий потенціал для розробки нових технологій у багатьох галузях, таких як матеріалознавство, електроніка, машинобудування, екологія та медицина. Вуглецеві нанотрубки – це циліндричні структури, що складаються з одного або кількох шарів графену, діаметр яких становить кілька нанометрів.

Висока міцність і жорсткість ВНТ є однією з головних переваг цього матеріалу, що робить

його потенційно важливим для технічних застосувань, що вимагають високих механічних навантажень. Через потенційне застосування та унікальні властивості ВНТ дослідження у цій галузі зацікавлюють учених через недостатнє розуміння їхнього синтезу та можливих властивостей. Багато досліджень присвячено пошуку нових способів синтезу вуглецевих нанотрубок з прогресивними властивостями та вивчення їхніх хімічної та фізичної структури.

Як одно-, так і багат шарові ВНТ мають численні потенційні застосування у фундаментальній науці та нанотехнологіях, ВНТ з чудовими електронними, механічними та структурними характеристиками забезпечують багато застосувань для нових функціональних пристроїв [1].

Крім того, ВНТ також мають потенціал для медичних застосувань, особливо доставки ліків і візуалізації в медичній діагностиці. Їх унікальні фізичні та хімічні властивості також можуть знайти застосування в галузі каталізу, де ВНТ можна використовувати для підвищення ефективності хімічних реакцій. Усі ці можливості роблять вивчення ВНТ цікавим і важливим для вчених і дослідників, які прагнуть дізнатися більше про хімію та фізику матеріалів для створення нових технологій і продуктів із покращеними властивостями.

Доволі актуальними на сьогодні є пошуки шляхів промислового синтезу ВНТ для ефективного вилучення з повітря небезпечних газів, що спричиняють кліматичні зміни, а також для можливості енергоефективного зберігання та транспортування водню.

Однак багато передових технологічних застосувань ВНТ залежать головним чином від чистоти матеріалу. Під час синтезу ВНТ утворюються забруднення, такі як аморфний вуглець, каталізатори, метали та інші домішки, які можуть суттєво погіршити властивості нанотрубок та знизити їхню якість. Очистка ВНТ від забруднень є дуже важливою та актуальною задачею для досягнення високої якості нанотрубок та їхнього успішного застосування у практиці. Очищення зазвичай включає у себе використання різних методів, таких як хімічна обробка, термічна обробка, лазерна обробка тощо.

Загалом, очищення ВНТ від забруднень є важливою передумовою для їхнього успішного використання в багатьох галузях науки та технології, тому метою цього огляду є вивчення та аналіз можливостей використання сучасних методів очищення вуглецевих нанотрубок для зміни хімії їх поверхні.

Матеріал і результати досліджень.

Останнім часом значні зусилля науковців були спрямовані на синтез, активацію та функціоналізацію ВНТ. Сьогодні ВНТ можуть бути отримані трьома домінуючими методами: хімічним осадженням з газової фази (CVD), дуговим розрядом і лазерною абляцією. Дуговий розряд і лазерна абляція є модифікованими методами фізичного осадження з газової фази і передбачають оса-

дження гарячих газоподібних атомів вуглецю, що утворюються у разі випаровування твердого вуглецю [1].

Синтез ВНТ методом хімічного осадження з газової фази є одним з найпоширеніших методів виробництва вуглецевих нанотрубок. Чистота цих нанотрубок залежить від багатьох факторів, включаючи вміст вихідних реагентів, температуру і тиск реакційної суміші, час синтезу і метод очищення вуглецевих нанотрубок.

Під час синтезу вуглецевих нанотрубок з газової фази виділяються різні домішки, такі як аморфний вуглець, графіт і фулерени, які можуть впливати на чистоту вуглецевих нанотрубок.

Для виробництва вуглецевих нанотрубок високої чистоти з газової фази необхідно враховувати кілька важливих факторів. По-перше, важливо використовувати високоякісний вихідний матеріал, що містить чистий вуглець. Це може бути графіт або інші вуглецеві матеріали, що містять вуглець високої чистоти. По-друге, температура і тиск реакційної суміші також важливі для отримання високочистих вуглецевих нанотрубок.

Зазвичай високі температури та тиски допомагають збільшити швидкість реакції та отримати більше продукту. Однак дуже високі температури та тиски можуть призвести до зниження якості продукту та його виходу. Тому оптимальні умови реакції повинні бути встановлені експериментально для кожного конкретного випадку. До того ж необхідно контролювати хімічну реакцію та проводити аналіз продукту, щоб переконатися в якості отриманого матеріалу. Це дозволяє вчасно виявляти можливі недоліки та коригувати умови реакції.

Не менш важливим є застосування сучасних методів синтезу, які можуть забезпечити високу чистоту та рівномірний розподіл компонентів у матеріалі. Наприклад, гідротермальний синтез, використання розплавної технології тощо.

Також важливо мати чітке розуміння структури та властивостей матеріалу, що отримується, а також вивчати його взаємодію з іншими матеріалами та середовищем. Це дозволяє зрозуміти можливі способи застосування отриманого матеріалу та його перспективи в майбутньому.

З іншого боку, необхідно дотримуватися етичних та екологічних стандартів у разі синтезу нових матеріалів. Наприклад, важливо уникати використання отруйних речовин, які можуть бути шкідливими для здоров'я людей та довкілля. Також важливо враховувати вплив синтезованих матеріалів на навколишнє середовище та забезпечувати їх безпечне використання.

Узагальнюючи вищесказане, зазначимо, що синтез нових матеріалів є складним та важливим процесом, який вимагає високої кваліфікації дослідників та дотримання певних стандартів. Отримані матеріали можуть мати широкий спектр застосувань та допомогти вирішувати різноманітні проблеми в різних сферах – від енергетики до медицини та екології.

Ще одним з методів виробництва вуглецевих нанотрубок є синтез дуговим розрядом. Дуговий розряд – це процес, в якому струм високої напруги протікає через газ, утворюючи електрони та іони. Синтез ВНТ за допомогою дугового розряду передбачає розряд високої напруги між двома електродами у спеціальній газовій атмосфері, що містить гази вуглецю і водню. Коли через атмосферу проходить електричний струм, атоми вуглецю позитивно зарядженого електрода починають випаровуватися і змішуватися з газом в атмосфері. Потім вони поступово об'єднуються, утворюючи вуглецеві наночастинки, які, зі свого боку, формуються в нанотрубки. Утворені вуглецеві нанотрубки мають різний діаметр і довжину, а їхні фізичні та хімічні властивості залежать від структури та розміру.

Третім перспективним методом синтезу ВНТ є лазерна абляція. У цьому процесі поверхня графіту або інших вуглецевих матеріалів опромінюється лазерним променем певної потужності. В результаті взаємодії лазерного променя з поверхнею вуглецевого матеріалу відбувається абляція і матеріал видаляється з поверхні.

Під час лазерної абляції вуглецевих матеріалів утворюються гарячі плазмові хвилі, які можуть взаємодіяти з газоподібною або пароподібною фазою вуглецю в навколишньому середовищі. Ця взаємодія призводить до утворення вуглецевих наночастинок, які можуть об'єднуватися, утворюючи ВНТ. Розмір і форму ВНТ, утворених лазерною абляцією, можна контролювати, регулюючи умови взаємодії між лазерним променем і вуглецевим матеріалом (потужність лазера, частота, час випромінювання тощо). Лазерна абляція є одним з найефективніших методів синтезу ВНТ і використовується в багатьох дослідженнях і промислових застосуваннях.

Вуглецеві домішки, що співіснують із синтезованими ВНТ, – це переважно аморфний вуглець і наночастинки вуглецю. Порівняно з ВНТ ці домішки легко окислюються через наявність більшої кількості висячих зв'язків і структурних дефектів [2].

Якщо говорити про використання нанотрубок у медицині, то розчинність ВНТ у водних розчин-

никах є необхідною умовою біосумісності; отже, композити ВНТ для терапевтичної доставки повинні відповідати цій основній вимозі. Також важливо, щоб такі дисперсії ВНТ були однорідними і стабільними для отримання точних даних про концентрацію. У зв'язку з цим солубілізація чистих ВНТ у водних розчинниках залишається перешкодою для реалізації їх потенціалу як фармацевтичних допоміжних речовин через досить гідрофобний характер графенових бокових стінок у поєднанні із сильними взаємодіями між окремими трубками, що призводить до того, що ВНТ збираються у вигляді пучків. Для успішного диспергування ВНТ дисперсійне середовище повинно бути здатним як змочувати гідрофобні поверхні трубок, так і модифікувати поверхні трубок для зменшення їх агрегації [3].

Синтезовані нанотрубки містять велику кількість домішок, серед яких основними є графен, аморфний вуглець, металокаталізатори і фулєрени. Ці домішки будуть заважати використовувати більшість необхідних властивостей ВНТ. Крім того, у фундаментальних дослідженнях бажано отримати ВНТ якомога чистішими, не змінюючи їх. Для того щоб краще зрозуміти результати вимірювань, зразки також повинні бути максимально однорідними. Загальноприйняті промислові методи використовують сильне окислення і кислотне травлення, які впливають на структуру трубок. В основному, ці методи можна розділити на два основні потоки: селективне розділення за структурою та селективне розділення за розміром [4].

Для того щоб забезпечити активну катаболічну функцію, для росту ВНТ з потрібною стабільністю використовують порошкові каталізатори, які підтримуються на важко відновлюваних оксидах (наприклад, глиноземі, кремнеземі та титані), щоб мінімізувати розмір металевих частинок [5].

Селективне розділення за структурою – метод відокремлення ВНТ від домішок, який застосовується за допомогою різних технологій, таких як окислення, обробка кислотами, випал, мікрофільтрація, феромагнітна сепарація, функціоналізація та хроматографія. Другий метод полягає в тому, щоб отримати більш однорідний розподіл за діаметром або розміром.

Окислювальна обробка вуглецевих нанотрубок є хорошим способом видалення вуглецевих домішок або очищення поверхні металу. Основним недоліком окислення є те, що окислюються не тільки домішки, але і самі ВНТ. Проте шкода,

завдана нанотрубкам, є меншою, ніж шкода, завдана домішкам. Ці домішки мають відносно більше дефектів або більш відкриту структуру. Інша причина, чому окислення домішок є кращим, полягає в тому, що ці домішки найчастіше приєднуються до металевого каталізатора, який також діє як окислювальний каталізатор. Загалом, ефективність і вихід процедури сильно залежать від багатьох факторів, таких як вміст металу, час окислення, навколишнє середовище, окислювач і температура [6].

Кислотна обробка є ефективним методом видалення металевих каталізаторів. Цей процес передбачає обробку поверхні металу окисненням або ультразвуком, після чого каталізатор розчиняється під впливом кислоти. Основною метою цього процесу є очищення поверхні від каталізатора, що забезпечить підвищення ефективності подальшої обробки та забезпечить безпеку під час використання.

Під час використання обробки в HNO_3 кислота впливає тільки на металевий каталізатор. Вона не впливає на ВНТ та інші частинки вуглецю. Якщо використовується обробка в HCl , кислота також має невеликий вплив на ВНТ та інші вуглецеві частинки. Травлення в безкисневій кислоті (4М HCl) має практично однаковий ефект, що і в HNO_3 , але в цьому випадку метал повинен повністю розчинитись у кислоті [7].

Мікрофільтрація є методом розділення частинок за розміром, який базується на затримці ВНТ та вуглецевих наночастинок у фільтрі. Водночас інші наночастинок, такі як металевий каталізатор, фулерени та інші вуглецеві наночастинок проходять крізь фільтр. Щоб відокремити фулерени від ВНТ за допомогою мікрофільтрації, спочатку ВНТ поміщають у розчин CS_2 , а потім затримують нерозчинний у цьому розчині фільтрат. Розчинні фулерени проходять через фільтр. Таким чином, мікрофільтрація є ефективним методом відокремлення окремих частинок та використовується для різних цілей, зокрема у виробництві наноматеріалів [8].

Феромагнітна сепарація є методом видалення каталітичних частинок з оболонок ВНТ. Спочатку суспензія вуглецевих нанотрбок змішується з неорганічними наночастинками (зазвичай це CaCO_3 або ZrO_2) в ультразвуковій ванні, щоб видалити феромагнітні частинки. Потім частинки уловлюються за допомогою постійного магнітного поля. Отриманий матеріал ВНТ піддається подальшій хімічній обробці, щоб отримати високочистий продукт.

Хроматографія є методом розділення речовин за різними фізико-хімічними властивостями. У випадку ВНТ найчастіше використовують гель-фільтрацію або колонкову хроматографію. В обох випадках матеріал розділяється на основі розміру і форми. У гель-фільтрації пластина з гелем розміщується в колонку, і суспензія ВНТ пливе через гель. Частинки нанотрбок розділяються залежно від їхнього розміру, форми і поверхневого заряду. Колонкова хроматографія використовує стовпчики з наповнювачами різної пористості і зарядженості. Суспензія ВНТ пропускається через стовпчик і розділяється на основі фізико-хімічних властивостей. Для розділення ВНТ використовують різні розчинники, такі як водні розчинники кислот і лугів, водно-етанольні суміші та органічні розчинники, такі як тетрагідрофуран і хлороформ.

Функціоналізація ВНТ полягає у додаванні груп до трбок, щоб зробити їх більш розчинними. Це дозволяє легко відокремлювати ВНТ від домішок за допомогою фільтрації. Метод функціоналізації не змінює структуру ВНТ і робить їх розчинними для хроматографічного розділення за розміром. Щоб повернути очищені ВНТ до їх первинного стану, можна видалити функціональні групи термічною обробкою, наприклад, випалом [9].

Ще одним ефективним методом для поліпшення якості ВНТ є метод випалу, в процесі якого нанотрубки перегрупуваються, викликаючи зникнення дефектів завдяки високій температурі (600–1600 К). Висока температура також призводить до піролізу графітного вуглецю та коротких фулеренів. Для видалення металу застосовують високотемпературну вакуумну обробку (1600 К) [10].

Отже, аналізуючи шляхи отримання ВНТ, можна констатувати, що хімічне осадження з газової фази має всі підстави для широкомасштабного промислового застосування, позаяк такий метод дозволяє виробляти нанотрубки у великих кількостях. Однак, на відміну від інших методів, хімічне осадження не гарантує високу якість матеріалу, оскільки часто відбувається формування домішок каталізатору. Отже, необхідно додаткове очищення матеріалу. На наш погляд, серед розглянутих шляхів очищення найбільш комплексно можна використовувати доступний метод кислотної обробки з попередньою обробкою ультразвуком, який має всі переваги для видалення домішок завдяки ресурсо- та енергоефективності, а також можливості уникнути небезпечних наслідків для довкілля завдяки можливості переробки відпрацьованих кислотних реагентів.

Висновки. У статті розглянуто проблему наявності домішок у синтезованих нанотрубках, які можуть негативно вплинути на бажані властивості ВНТ. Для покращення ефективності і вихідної якості вуглецевих нанотрубок надано приклади методів відокремлення домішок, таких як: кислотна та окислювальна обробка, магнітне очищення, мікрофільтрація, хроматографія, функціоналізація, випал.

Обґрунтовано, що кислотне очищення з попередньою обробкою ультразвуком є доступним найбільш екологічно безпечним методом видалення домішок з поверхонь нанотрубок, який передбачає розчинення каталізатора під впливом кислоти. Цей метод є ефективним, оскільки кислота впливає тільки на металевий каталізатор, не впливаючи на вуглецеві нанотрубки, що піддаються очищенню.

Наведено деякі рекомендації стосовно вибору кислоти для кислотної обробки, що можуть виявитися корисними у разі використання на практиці, а також низка інших рекомендацій.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ismail F., Jia Chee Tee, Suhaila m. Sanip. A Review Of Purification Techniques For Carbon Nanotubes, 2008. № 3, pp. 127–153.

2. Mahalingam P., Parasuram B., Maiyalagan T., Sundaram S. Chemical Methods For Purification Of Carbon Nanotubes – A Review, 2012. № 1, pp. 53–61.

3. Ham H.T., Choi Y.S., Chung I.J. An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. *J Colloid Interface Sci.* 2005. № 286, pp. 216–223.

4. Karthikeyan S., Mahalingam P., Karthik M. Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes, 2009. № 1, pp. 1–12.

5. Salernitano E., Giorgi L., Makris T.D., Giorgi R., Lisi N., Contini V. *Diamond Relat.* 2007. № 16, pp. 1565.

6. Vaisman L., Wagner H.D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv Colloid Interface Sci.*, 2006. Pp. 128–130.

7. Fernando Ka, Lin Y., Sun Y.P., (2004). High aqueous solubility of functionalized single-walled carbon nanotubes, 2004. Pp. 4777–4778.

8. Sokolov S., Bell D., Stein A. Preparation and characterization of macroporous alpha-alumina, 2003. № 9. Pp. 1481–1486.

9. Kim B.M., Qian S., Bau H.H. Filling carbon nanotubes with particles, 2005. Pp. 873–878.

10. Куцова В.З., Котова Т.В. Вуглецеві наноматеріали : навчальний посібник. Дніпропетровськ : НМетАУ. 2014. С. 61 с.

REVIEW OF METHODS FOR PURIFICATION OF CARBON NANOTUBES TO CHANGE THEIR BEHAVIORAL CHEMISTRY

Valeriya Hlushchuk

Higher education student,

Higher educational institution “National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, 37 Peremohy Ave., Kyiv, Ukraine 03056, gvrmars@gmail.com

Tetiana Overchenko

Senior Lecturer, Candidate of Technical Sciences,

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, 37 Peremohy Avenue, Kyiv, Ukraine 03056, overchenko.tanya@gmail.com

Alexander Snigur

Researcher,

Institute of Gas of the National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Thermochemical Processes and Nanotechnology, Degtyarivska Street, 39, Kyiv, Ukraine, 03113, snigurec@gmail.com

Alexander Nazarenko

Junior Researcher,

Institute of Gas of the National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Thermochemical Processes and Nanotechnology, Degtyarivska Street, 39, Kyiv, Ukraine, 03113, nazarencos@ukr.net

The structure and surface chemistry of nanotubes is of considerable interest in terms of future applications as a sorbent for energy-efficient hydrogen storage and transportation, for the absorption of carbon dioxide and methane as greenhouse gases, and for the development of fundamental knowledge in sciences such as chemistry, physics and ecology. They have interesting electronic, mechanical, optical, and chemical properties that can be measured in individual nanotubes, which offers a wide range of future applications.

For industrial applications, a significant number of purified nanotubes are required, and there are several methods for their synthesis that will be discussed in this article, namely arc discharge, laser ablation, and chemical vapor deposition. The production of carbon nanotubes requires their purification from contaminants formed during synthesis. To date, there are several purification methods, including oxidation, acid treatment, ferromagnetic separation, firing, chromatography, microfiltration, and functionalization. Using these methods, it is possible to obtain purified nanotubes that meet the requirements for use in various fields of science and technology.

However, cost-effective large-scale production and purification methods have not yet been developed. Fundamental and practical research on nanotubes has shown their potential applications in various fields, but real-world applications are still under development. This review presents an overview of the current nanotube technology, with special emphasis on purification, properties, advantages and possible applications.

Key words: CNTs, carbon nanotubes, purification, purification methods, carbon structures.

REFERENCES

1. Ismail F., Jia Chee Tee, Suhaila m. Sanip (2008). A Review Of Purification Techniques For Carbon Nanotubes, № 3, pp. 127–153.
2. Mahalingam, P., Parasuram, B., Maiyalagan, T., Sundaram, S. (2012). Chemical Methods For Purification Of Carbon Nanotubes – A Review, № 1, pp. 53–61.
3. Ham, H.T., Choi, Y.S., Chung, I.J. (2005). An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. J Colloid Interface Sci. № 286, pp. 216–223.
4. Karthikeyan, S., Mahalingam, P., Karthik, M. (2009). Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes, № 1, pp. 1–12.
5. E. Salernitano, L. Giorgi, T.D. Makris, R. Giorgi, N. Lisi, V. Contini, (2007). Diamond Relat. № 16, pp. 1565.
6. Vaisman, L., Wagner, H.D, Marom, G. (2006). The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. Adv Colloid Interface Sci., pp. 128–130.
7. Fernando Ka, Lin Y., Sun Y.P. (2004). High aqueous solubility of functionalized single-walled carbon nanotubes, pp. 4777–4778.
8. Sokolov, S., Bell, D., Stein, A. (2003). Preparation and characterization of macroporous alpha-alumina, № 9, pp. 1481–1486.
9. Kim, B.M., Qian, S., Bau, H.H. (2005). Filling carbon nanotubes with particles, pp.873–878.
10. Kutsova, V.Z., Kotova, T.V. (2014). Carbon Nanomaterials: Textbook, p. 61.

Стаття надійшла 15.02.2023