

Синтез проводящих пленок из окисленных углеродных нанотрубок

М.В. Горшков¹, А.С. Москаленко¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

Аннотация. Данная статья представляет собой работу, связанную с изготовлением пленок на углеродных нанотрубках (УНТ). Процесс создания пленок из УНТ имеет большую значимость для области химии ввиду возможности получения очень прочных, проводящих и гибких пленок из-за особых свойств УНТ. Эти пленки также могут быть полезны в оптических приложениях, например, в качестве чувствительного элемента ИК - и ТГц - оптических сенсоров. Однако, получение дешевой и прочной пленки еще остается сложной задачей ввиду инертной структуры УНТ. В данной статье были использованы одностенные и многостенные УНТ. Пленки были сформированы с помощью процессов окисления, вакуумной фильтрации и сушки. Данная технология может быть одной из самых дешевых ввиду использования малого количества реагентов и нуждается в исследовании. Пленка показывает высокую термическую устойчивость без видимых деформаций.

1. Введение

Углеродные нанотрубки были открыты в 1991 г. И. Ииджимой [1]. Данный материал получил быстрое распространение и сейчас обладает все возрастающей актуальностью. Это связано с тем, что углеродные нанотрубки обладают такими свойствами, как высокая проводимость, высокая термостабильность, высокое отношение поверхности к объему, и могут быть использованы в различных приложениях, в частности, как проводящий полимерный материал, чувствительный элемент сенсоров, высокопрочный материал и др.

Основными задачами данной отрасли являются выравнивание углеродных нанотрубок и их функционализация, например, для задачи создания газовых сенсоров [2]. Также актуальной задачей является создание различных покрытий и пленок из УНТ. На данный момент создание различных пленок является не только химической актуальной задачей (для создания прочных полимеров [3]), но также и физической, в частности, в области оптики ввиду необходимости создания покрытия с максимально высоким коэффициентом поглощения излучения, сенсоров различных диапазонов (в частности, ИК [4] или ТГц диапазонов [5]).

Изготовление пленок из УНТ может быть осуществлено двумя способами. Первый метод – физический - это формирование необходимой структуры в процессе непосредственного синтеза УНТ [6]. Второй метод – химический - осуществляется путем формирования прочных межмолекулярных соединений между отдельными нанотрубками с поэтапным изменением их физико-химических свойств [7]. Данный метод является более предпочтительным ввиду его простоты и позволяет изменять химические свойства уже готовых пленок, что дает больше возможностей их применения для решения более широкого спектра задач.

Тем не менее, технология создания таких пленок имеет ряд недостатков, которые должны быть устранены. Этими недостатками являются: сложность точного контроля толщины пленки, ограниченный выбор химической обработки для создания межмолекулярных связей между УНТ, частая необходимость в использовании дополнительных физических методов, например, ультразвуковая обработка или УФ-излучение, для корректировки протекания нужной химической реакции. Также проблемами могут являться подбор растворителя, сложность манипулирования нанотрубками и др.. Химическое создание пленки, как правило, требует строгого соблюдения всех условий реакции – температуры, времени, химического состава реагентов. При этом данные условия должны быть тщательно подобраны для достижения нужного результата.

При работе с таким новым материалом, как углеродные нанотрубки, необходимо учитывать, что не все методики позволяют получить искомый результат, поскольку физико-химические свойства УНТ сильно зависят от свойств кристаллической решетки УНТ, а именно: от длины нанотрубки, ее диаметра, хиральности, процентного содержания примесей, дефектов кристаллической решетки УНТ, количества слоев и т. п. [8]. Уже были синтезированы пленки MWCNTs-EDA/DETDA с применением этилендиамина и диэтилтолуендиамина [9], изготовлены пленки с добавлением ионов металлов [10], пленки на основе аминополимеров [11] и др. В данной статье был предложен метод формирования пленок из окисленных УНТ. Был проведен сравнительный анализ между пленок из одностенных и многостенных УНТ. Были сделаны предположения относительно механических и физико-химических свойств пленок из окисленных УНТ, что было впоследствии подтверждено лабораторными экспериментами и описано в данной статье.

2. Описание технологии эксперимента

Для исследования были изготовлены пленки из одностенных и многостенных УНТ по одной технологии, заключающейся в окислении и вакуумной фильтрации раствора с последующей сушкой.

2.1. Окисление УНТ

Для окисления УНТ было взято отдельно 5 мг одностенных и многостенных УНТ. Далее нанотрубки отдельно обрабатывались в смеси 45 мл серной (H_2SO_4) и 15 мл азотной (HNO_3) кислот в ультразвуковой ванне в течение 4 часов.

2.2. Метод вакуумной фильтрации

Пленку получали методом вакуумной фильтрации с использованием PTFE фильтра с размером пор 45 мкм. Для этого использовалась стандартная вакуумно-фильтрующая установка с подключенным мембранным вакуумным насосом. После осаждения углеродных нанотрубок PTFE фильтр высушивали при $70^{\circ}C$ в течение 10 минут.

Затем полученные образцы были исследованы с помощью ATR - приставки ИК – спектрометра Nicolet iS50. Также были исследованы некоторые физические, химические и электрические свойства полученных пленок.

3. Результаты эксперимента

После окисления УНТ раствор приобрел характерный однородный насыщенный черный цвет (рисунок 2). По сравнению с чистыми, не функционализированными УНТ (рисунок 1), окисленные нанотрубки обладают большей стабильностью в воде и растворах органических растворителей.

Полученные из окисленных УНТ пленки (рисунок 3) представляют собой тонкую плотную структуру черного цвета сопротивлением в несколько Ом/см, что говорит о высокой плотности и количестве осажденных нанотрубок.

Механизм образования пленки связан со способностью карбоксильных групп образовывать водородные связи в результате делокализации электронных облаков. Энергия водородной связи

между кислородом и водородом составляет 132 кДж/моль, что значительно больше, чем энергия Ван-дер-Ваальсова взаимодействия (10—20 кДж/моль).



Рисунок 1. Раствор чистых УНТ.



Рисунок 2. Раствор окисленных УНТ.

Водород карбоксильной группы ($-\text{COOH}$) и кислород карбонильной группы ($-\text{C}=\text{O}$) в результате сближения при вакуумной фильтрации взаимодействуют друг с другом, образуя слабую межмолекулярную связь (рисунок 4).

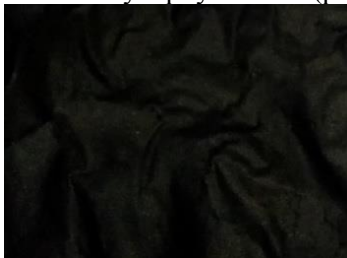


Рисунок 3. Характерная для данного метода изготовления УНТ-пленка.

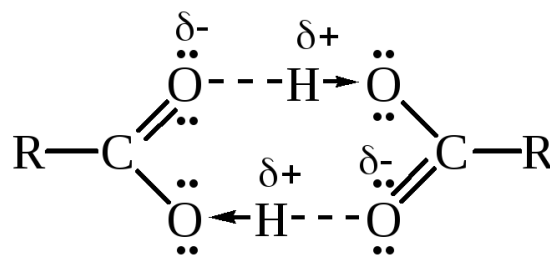


Рисунок 4. Механизм образования водородной связи.

Полученные УНТ-пленки обладают высокой химической и термической стойкостью. Данные пленки (в отличие от не модифицированных УНТ) без применения ультразвуковой обработки не растворяются в воде, органических и неорганических растворителях, в кислотах ограничено растворяются. Также данные УНТ-пленки обладают гидрофобными свойствами и не смачиваются водой. При этом стоит отметить, что пленки имеют различную плотность в зависимости от типа нанотрубок - многостенные УНТ обладают меньшей плотностью, чем одностенные, что влияет на скорость их оседания: скорость осаждения пленок из многостенных УНТ проходит в целом быстрее.

Из недостатков стоит выделить, что данные пленки обладают низкой устойчивостью к механическим воздействиям. Это связано преимущественно с низкой прочностью водородных связей, за счет которых УНТ соединяются друг с другом в пленке. Такими же механическими свойствами обладают пленки, изготовленные из многостенных УНТ. Связано это с тем, что механические свойства пленок определяют не материал, из которых они изготовлены, а способ образования связи между структурными элементами пленки. Тем не менее, удалось получить пленки размером около $4 \times 2 \text{ см}^2$ при размере PTFE фильтра в $5 \times 5 \text{ см}^2$.

Для анализа спектра окисленных УНТ-пленок пленки из однослойных УНТ были сравнены с чистыми однослойными нанотрубками (рисунок 5). На спектре можно выделить ряд пиков. Уровни колебания 2900 см^{-1} и 2800 см^{-1} соответствуют колебаниям углерода в состоянии sp^2 и sp^3 гибридизации. Спектр соответствует состояниям атомов углерода, при которых в шестиугольных ячейках происходит делокализация электронных облаков с образованием e^- -неспаренных электронов. Такие же пики можно наблюдать на спектре чистых углеродных нанотрубок. Пик 1800 см^{-1} соответствует колебанию карбонильной группы ($-\text{C}=\text{O}$). Этот пик отсутствует в спектре чистых УНТ, поскольку является результатом функционализации УНТ кислотами. Кислород карбонильной группы образует двойную связь с углеродом функциональной группы. Помимо этого, кислород из-за своей большей электроотрицательности участвует в образовании водородных связей в пленке. Колебание на уровне 1600 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связи. Данное колебание

присутствует и в спектре чистых трубок, поэтому можно сделать вывод, что источником колебания является сама кристаллическая решетки углеродной нанотрубки. Деформационным колебаниям –O–H– соответствуют пик 1300 см^{-1} . Данный пик отсутствует в спектре чистых УНТ и свидетельствует об образовании карбоксильной группы.

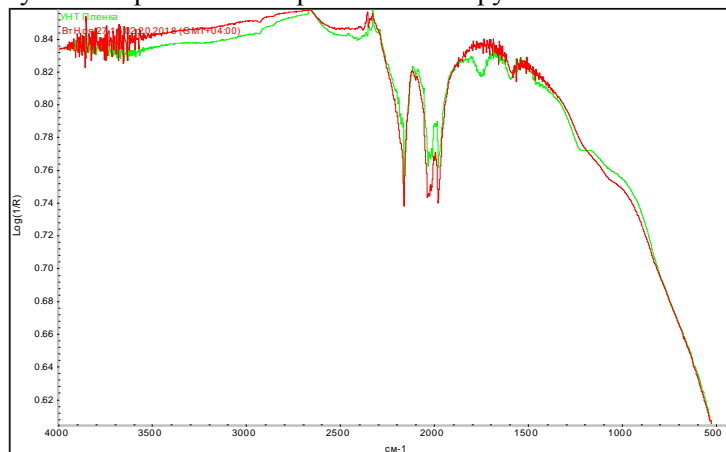


Рисунок 5. Сравнение одностенных УНТ и пленок из окисленных одностенных УНТ.

Спектры многослойных УНТ-пленок и чистых нанотрубок были также проанализированы при помощи ИК-спектрометра (рисунок 5). Их спектры несколько отличаются как друг от друга, так и от спектров однослойных УНТ и их пленок. Уровень колебания 3000 см^{-1} соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп. Примерно на уровне 2900 см^{-1} и 2800 см^{-1} колеблются атомы углерода в состоянии sp^2 и sp^3 гибридизации. На уровне 1200 см^{-1} наблюдается двугорбый пик, отсутствующий в спектре чистых многостенных УНТ (МСУНТ).

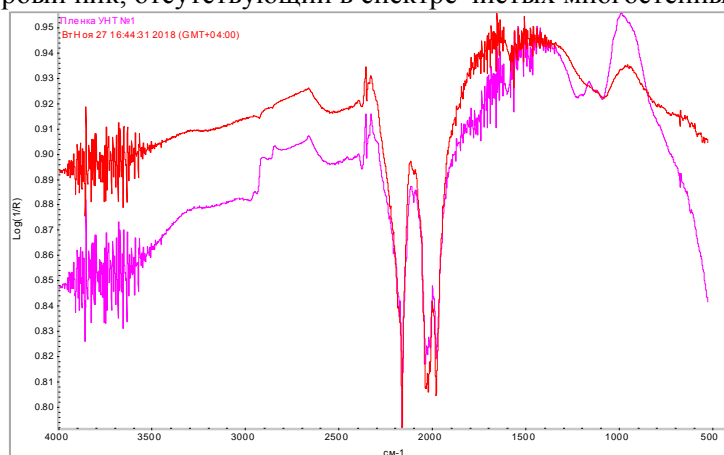


Рисунок 6. ИК спектр МСУНТ и пленок из МСУНТ-СООН.

Пленки были исследованы на воздействие высоких температур. При этом было замечено, что при локальном нагреве до $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ пленки не деформировались и не деградировали. Также было отмечено, что пленка реагирует на изменение температуры окружающей среды, а также реагирует на ИК-излучение мощностью 1 Вт. При этом происходит падение сопротивления пленки приблизительно на 10%. Отсюда можно сделать вывод, что пленки проявляют свойства полупроводников, и подобные пленки могут быть использованы в качестве болометрических детекторов ИК-излучения.

4. Заключение

Так, в результате проделанной работы были получены пленки на одностенных и многостенных УНТ. Были показаны сходства и различия свойств этих пленок, их преимущества и недостатки.

Было выявлено, что данные пленки на УНТ могут быть ограничено применимы ввиду их низкой устойчивости к механическим воздействиям.

5. Литература

- [1] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – P. 56-58.
- [2] Kuberský, P. An Electrochemical NO₂ Sensor Based on Ionic Liquid: Influence of the Morphology of the Polymer Electrolyte on Sensor Sensitivity / P. Kuberský, J. Altšmíd, A. Hamáček // *Sensors*. – 2015. – Vol. 15.
- [3] Liu, X. Superstretchability and stability of helical structures of carbon nanotube/polymer composite fibers: Coarse-grained molecular dynamics modeling and simulation / X. Liu, Q.S. Yang, K.M. Liew // *Carbon*. – 2017. – Vol. 115. – P. 220-228.
- [4] Chen, H. Development of Infrared Detectors Using Single Carbon-Nanotube-Based Field-Effect Transistors / H. Chen, N. Xi, K.W.C. Lai, C.K.M. Fung, R. Yang // *IEEE Transactions On Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 9(5). – P. 582-589.
- [5] Hartmann, R.R. Terahertz Science and Technology of Carbon Nanomaterials / R.R. Hartmann, J. Kono, M.E. Portnoi // *Nanotechnology*. – 2013. – P. 1-27.
- [6] Liu, X. Functionalization of vertically aligned carbon nanotubes / X. Liu, C. Bittencourt, R. Snyders // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 4. – P. 129-152.
- [7] Léonard, F. The Physics of Carbon Nanotube Devices / F. Léonard. – William Andrew Inc., 2008.
- [8] Wu, J. Effect of Different Amino Functionalized Carbon Nanotubes on Curing Behavior and Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites / J. Wu, J. Guo, Q. Zhang. – *Polymer Composites*, 2016. DOI 10.1002/pc.24142.
- [9] Tamburri, E. Flexible electrodes for supercapacitors assembled with NiOx(OH)_y nanoflakes on H-plasma nanosculptured carbon fiber patches / E. Tamburri, M. Angjellari, R. Carcione // *Materials Today Energy*. – 2017. – Vol. 5. – P. 79-90
- [10] Randeniya, L. SWCNT-aminopolymer composites on mesoporous alumina for fast, room-temperature detection of ultra-low concentrations of NO₂ by mediation of water vapour / L. Randeniya, A. Bendavid, P. Martin // *Sensors and Actuators*. – 2015. – Vol. 220. – P. 1105-1111.

Synthesis of conductive films based on oxidized carbon nanotubes

M.V. Gorshkov¹, A.S. Moskalenko¹

¹Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

Abstract. This article presents the work related to creation of films based on carbon nanotubes (CNT). CNT films have a great significance in chemistry world because of possibility of obtaining very strong, conductive and flexible films based on special CNT properties. These films also can be very useful in optical applications, for example, as sensing element of IR and THz optical sensors. But achievement of a cheap and strong film still remains a difficult task because of inert CNT structure. In this paper singlewalled and multiwalled carbon nanotubes were used. The film was formed by using oxidation, filtration and annealing processes. This technology can be the cheapest because of small quantity of chemicals and needs to be investigated. The film demonstrates high temperature resistivity without deformation.