

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПРИДАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

*М.В. Бузаева<sup>1</sup>, И.А. Макарова<sup>1</sup>, Е.С. Ваганова<sup>1</sup>,  
О.А. Давыдова<sup>1</sup>, Ю.И. Судьин<sup>1</sup>, В.А. Сергеев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск, Россия

<sup>2</sup> Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова  
Российской академии наук, г. Ульяновск, Россия

Исследованы процессы модифицирования поверхности многостенных углеродных нанотрубок различными полярными группами: карбоксильными, спиртовыми гидроксильными, четвертичной аммониевой солью. С применением окислительной смеси пероксида водорода, азотной и серной кислоты разработана методика карбоксилирования углеродных нанотрубок при температуре 70 °С, что позволило минимизировать образование аморфного углерода и повысить содержание карбоксильных групп до 5,5 мас. % на поверхности. На базе карбоксилированных углеродных нанотрубок по реакции с триэтаноламином получены трубки с поверхностью, модифицированной четвертичной аммониевой солью. С участием свободно-радикального инициатора в среде этилового спирта проведено модифицирование углеродных нанотрубок этилгидроксильными группами. Показано, что количество дефектов, на которых происходит образование химической связи в процессе функционализации, и их природа определяются первоначальными дефектами нанотрубок и не зависят от способов обработки наноуглеродного материала. Проведено исследование термоокислительной стабильности исходных и модифицированных углеродных нанотрубок на воздухе. Наиболее устойчивыми являются исходные нанотрубки, которые стабильны при нагревании на воздухе до 520 °С. Для модифицированных нанотрубок наблюдается снижение термоустойчивости в ряду: многостенные нанотрубки с карбоксильными группами на поверхности, со спиртовыми гидроксильными, модифицированные четвертичной аммониевой солью, у которых окисление начинается при 400 °С. Прививка на поверхности многостенных углеродных нанотрубок спиртовых гидроксильных групп представляет значительный интерес для получения сорбционного материала с развитой поверхностью, способного за счет гидроксильных групп ковалентно связывать ионы металлов аналогично комплексообразователям типа этиленгликоля или пирокатехина. Модифицированные полярными группами углеродные наноматериалы проявляют хорошие сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов. Степень извлечения ионов цинка и меди в случае карбоксилированных нанотрубок достигает 98 %.

*Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, функционализация, модифицирование, сорбция, тяжелые металлы*

### Введение

Современная промышленность требует создания композиционных материалов с уникальными механическими, электрическими и другими характеристиками. Такие принципиально новые материалы могут быть созданы на основе углеродных нанотрубок (УНТ). С применением наноуглерода разрабатываются технологии получения металлокомпозитов, полимерных, сорбционных и других композиционных материалов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

В области практического применения УНТ имеется ряд проблем, которые необходимо решать при введении УНТ в матрицу материала. Одной из ключевых проблем, ограничивающих применение УНТ, является их высокая способность к агломерации, что затрудняет введение УНТ

в матрицу материала. Кроме того, поверхность УНТ инертна по отношению к химическим реагентам и ее необходимо модифицировать для придания активности. Существенной проблемой является также достижение максимальной степени диспергирования при введении УНТ в матрицу композита без нарушения целостности материала и однородности распределения нанотрубок в объеме матрицы. Решение этих задач требует комплексного подхода с применением физических и химических способов обработки наноуглеродного материала.

Наиболее распространенными методами являются ультразвуковое диспергирование и химическое модифицирование, приводящее к прививке на поверхности УНТ полярных групп (карбокислых, гидроксильных, азотсодержащих). Для этого используют сильные окислители и высокие температуры, что приводит к загрязнению материала продуктами окисления. Среди энергозатратных и жестких физических методов функционализации можно выделить облучение и плазменную обработку [1–11]. В связи с этим ведется поиск систем для функционализации МУНТ в мягких условиях, в частности с применением ультразвука [12].

Целью работы явилось физико-химическое модифицирование многостенных углеродных нанотрубок для придания им необходимых технологических свойств и применение наноуглеродных материалов для сорбции ионов тяжелых металлов.

### Экспериментальная часть

Синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проводили в токе аргона методом химического осаждения из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений (метод МOCVD) на разработанной нами экспериментальной установке [13]. В качестве прекурсоров использовали толуол и ферроцен.

Термический отжиг МУНТ на воздухе с последующей обработкой соляной кислотой проводили при 430 °С в течение 40 мин по методике, изложенной в работе [14].

Для функционализации МУНТ карбоксильными группами (МУНТ-СООН) за основу брали методику, описанную в работе [13]. Методика была изменена введением в окислительную смесь пероксида водорода. В круглодонную колбу помещали 6,0 г МУНТ, приливали 300 мл смеси 30 % пероксида водорода, концентрированных серной и азотной кислот в объемном соотношении (1:1:1). Смесь при постоянном перемешивании нагревали при 70 °С в течение 120 мин. Полученную суспензию отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отсутствия в элюате реакции на сульфат-ионы. После высушивания масса вещества составила 5,4 г. Количество химически привитых на поверхности карбоксильных групп определяли потенциометрическим титрованием. Оно составило 5,5 мас. %.

Функционализацию МУНТ четвертичной аммониевой солью (МУНТ-ТЭА) проводили по разработанной нами методике с использованием реакции МУНТ-СООН с  $N(CH_2CH_2OH)_3$ . К 3,0 г карбоксилированных МУНТ добавляли 15 г триэаноламина, смесь перетирала до получения однородной массы, оставляли на сутки. Через сутки в смесь добавляли 150 мл воды, переносили в колбу. Суспензию при перемешивании нагревали в течение 60 мин при температуре 60 °С. После окончания реакции полученную смесь отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, высушивали при 80 °С в течение 4 ч. Масса сухого вещества составила 2,9 г.

Функционализацию МУНТ прививкой на поверхности спиртовых гидроксильных групп из этанола (МУНТ- $CH_2CH_2OH$ ) проводили аналогично методике, описанной для метилового спирта в [15]. 3,0 г исходных МУНТ смешивали с 200 мл  $C_2H_5OH$  и 1,5 г пероксида бензоила. Нагревали при постоянном перемешивании до 70–80 °С, вновь добавляли 1,5 г пероксида бензоила. Через 60 мин добавляли еще 1,5 г пероксида. Перемешивали 3 ч при этой же температуре, после чего нагревание прекращали. После охлаждения МУНТ промывали спиртом и высушивали при 60 °С в течение 4 ч. Масса сухого вещества составила 2,7 г.

Сорбционные свойства материалов определяли статическим методом. В колбу с раствором сульфата меди или цинка вносили навеску порошка МУНТ в соотношении твердой и жидкой фазы 1:50, смесь в течение 2 мин подвергали ультразвуковому воздействию. Через 60 мин сорбент отфильтровывали, в фильтрате определяли остаточную концентрацию веществ. Степень извлечения ( $\alpha$ ) вычисляли по уравнению:

$$\alpha = (C_{исх} - C_{равн}) 100 \% / C_{исх},$$

где  $C_{исх}$  и  $C_{равн}$  – исходная и равновесная концентрация ионов в растворе.

В работе использовали следующие реактивы: кислота серная (ГОСТ 2184-2013), кислота азотная (ГОСТ 701-89), пероксид водорода (ГОСТ 177-88), триэтаноламин (ТУ 2423-005-78722668-2010), метилдиэтаноламин (ТУ 3423-005-11159873-2010), этанол (ГОСТ 5964-93), пероксид бензоила (ГОСТ 14888-78), сульфат меди пятиводный (ГОСТ 19347-2014), сульфат цинка семиводный (ГОСТ 4174-77).

Использовали методы электронной микроскопии (просвечивающий микроскоп FEI TALOS), термогравиметрического анализа (TGA/SGTA 851 e). Условия проведения эксперимента: атмосфера – азот (воздух); скорость потока – 20 мл/мин; скорость нагрева – 8 град/мин; навеска порошка – 10 мг. ИК-спектры регистрировали на спектрометре IR Affinity-1 в таблетках KBr. Измерения методом комбинационного рассеяния проводили на системе микроскопии комбинационного рассеяния Renishaw in Via ( $\lambda = 745$  нм). Определение концентраций ионов металлов в растворах проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на установке «Квант Z». Ультразвуковую обработку проводили с применением лабораторной установки ИЛ 100-6/4 (частота 22 кГц).

### Результаты и обсуждение

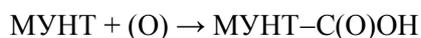
В условиях синтеза наноуглерода методом МОСVD при использовании прекурсоров ферроцена и толуола образуются многостенные углеродные нанотрубки, которые осаждаются на поверхности цилиндрического вкладыша в виде массива из плотно упакованных жгутов, состоящих из нитей длиной до нескольких мм. Диаметр нанотрубок – 20–160 нм, в основном 60–80 нм. Степень чистоты МУНТ не менее 98 %. В качестве примеси присутствует железо, которое образуется из катализатора-ферроцена.

Несмотря на то, что углеродные нанотрубки имеют большую поверхность, они химически инертны, что не позволяет в полной мере использовать их в качестве сорбционного материала по отношению к ионам тяжелых металлов. Для придания необходимых технологических свойств поверхность МУНТ должна быть модифицирована химическими группами (карбоксильными, гидроксильными, азотсодержащими), способными к образованию ковалентной связи. Одним из эффективных приемов является обработка сильными окислителями ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), приводящая к функционализации поверхности прививкой полярных групп (-ОН, -С=О, -СООН). Карбоксильная группа представляет наибольший интерес для образования прочных ковалентных связей наноматериала с различными матрицами. При обработке окислителями происходит вскрытие закрытых торцов МУНТ, расщепление жгутов и разрыв нитей с образованием более коротких.

Каждому типу углеродных нанотрубок присущи свои особенности, в связи с чем при различных методах модифицирования необходимо оптимизировать основные параметры воздействия. Наиболее распространенным способом карбоксилирования поверхности является обработка МУНТ смесью концентрированных серной и азотной кислот при 90 °С [16].

В этих условиях количество привитых групп доходит до 4,0 мас. %. Недостатком метода является неизбежное образование аморфного углерода. Жидкофазная эксфолиация в персульфате аммония ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) под воздействием ультразвукового диспергирования, несмотря на проведение процесса при низких температурах, способствует сильному загрязнению нанотрубок серой, что, в свою очередь, требует дополнительных операций по их очистке [17–19]. Нами разработана методика карбоксилирования в более мягких условиях. В качестве окислителя брали смесь перекиси водорода, серной и азотной кислот. Нагрев проводили при температуре не выше 70 °С в течение 120 мин в контролируемых условиях (потенциометрическое титрование). Снижение температуры позволило избежать образования аморфного углерода и повысить содержание карбокисильных групп до 5,5 мас. % (рис. 1).

При обработке сильными окислительными смесями внешние графеновые слои МУНТ разрушаются с образованием кислородсодержащих групп, ковалентно связанных с поверхностью нанотрубок.



Карбоксилированные углеродные нанотрубки (МУНТ-СООН) служат основой для функционализации поверхности аминогруппами, в частности четвертичными аммониевыми солями [20].

В качестве амина нами использован триэтаноламин, содержащий атом азота и спиртовые группы (МУНТ-ТЭА).

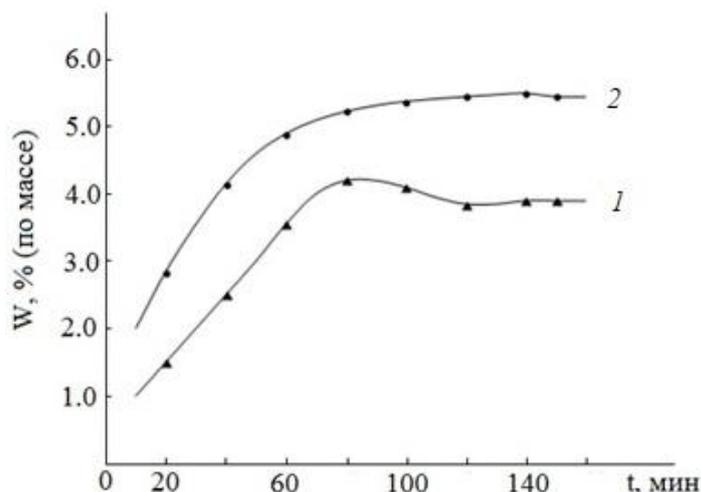
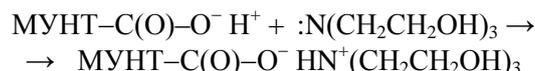


Рис. 1. Функционализация поверхности МУНТ карбоксильными группами: 1 – смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  при  $90^\circ\text{C}$ ; 2 – смесью  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  при  $70^\circ\text{C}$ . W, % (по массе) – содержание карбоксильных групп в зависимости от времени функционализации

Реакция образования четвертичной аммониевой соли (МУНТ-ТЭА) на поверхности протекает за счет неподеленной пары электронов на атоме азота триэтаноламина и протона кислотного фрагмента МУНТ- $\text{COOH}$  (рис. 2).

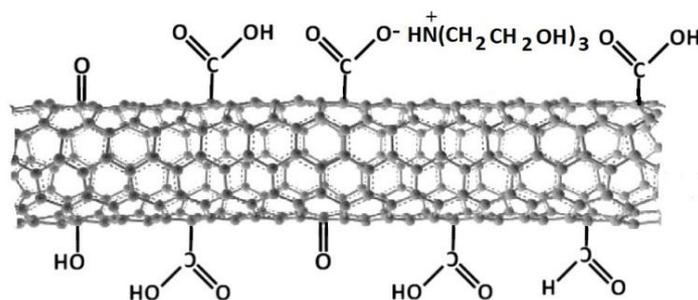
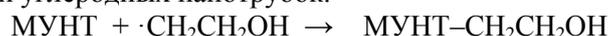


Рис. 2. Схематическое изображение МУНТ-ТЭА

Средний диаметр модифицированных МУНТ меньше, чем исходных (60–80 нм) и составляет 30–50 нм. На ПЭМ микрофотографиях внутри трубок просматривается полость, частично с включением частиц железа из катализатора (рис. 3).

Прививка на поверхности МУНТ спиртовых гидроксильных групп представляет значительный интерес для получения сорбционного материала с развитой поверхностью, способного за счет гидроксильных групп ковалентно связывать ионы металлов аналогично комплексообразователям типа этиленгликоля или пирокатехина. Модифицирование поверхности МУНТ проводили с участием свободно-радикального инициатора – пероксида бензоила. Пероксид при нагревании в растворе этилового спирта распадается с образованием фенильных радикалов, способных к отрыву атома водорода от спирта. Образующиеся активные этилгидроксильные радикалы фиксируются на поверхности углеродных нанотрубок.



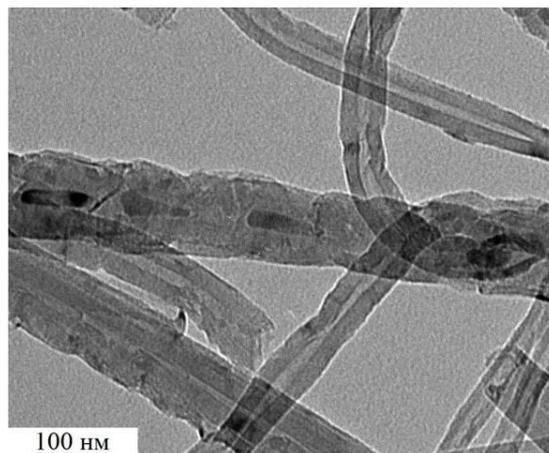


Рис. 3. ПЭМ микрофотография МУНТ с четвертичной аммониевой солью

Для идентификации функциональных групп использовали метод ИК-спектроскопии. В спектрах всех МУНТ наблюдается широкая полоса поглощения в области  $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  (колебания гидроксильных групп). В случае МУНТ- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  полоса поглощения в этой области усиливается. Полосы поглощения  $2850$  и  $2920\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{C-H}$  групп, полоса в области  $1560\text{ см}^{-1}$  характерна для связи  $\text{C=C}$  углеродного скелета нанотрубок. После функционализации окислительной смесью в МУНТ- $\text{COOH}$  появляются пики в области  $1630\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связи  $\text{C=O}$ . Для МУНТ-ТЭА характерна широкая полоса поглощения в области  $2200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями  $\text{N-H}$  связи. Колебания  $\text{C-N}$  связи наблюдаются в области  $1080\text{--}1270\text{ см}^{-1}$ . Эти результаты находятся в соответствии с литературными данными [21, 22].

Важной характеристикой материала является термоокислительная стабильность, которая была изучена методом ТГА в атмосфере воздуха. Исходные МУНТ при нагревании на воздухе устойчивы до  $520\text{ °C}$ . Окисление функционализированных МУНТ наблюдается при более низких температурах: МУНТ- $\text{COOH}$  –  $480\text{ °C}$ ; МУНТ-ТЭА –  $400\text{ °C}$ ; МУНТ- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  –  $460\text{ °C}$ . При нагревании до  $500\text{--}550\text{ °C}$  потеря массы составляет около  $20\%$ , что обусловлено удалением адсорбционной воды ( $150\text{--}250\text{ °C}$ ), разложением карбоксильных групп с выделением  $\text{CO}_2$  в интервале температур  $250\text{--}350\text{ °C}$ , отщеплением спиртовых гидроксильных групп при  $400\text{--}500\text{ °C}$ .

Считается, что процессы функционализации протекают на дефектах решетки нанотрубок. Нами изучены спектры комбинационного рассеяния (КР) МУНТ, которые имеют характерные особенности (рис. 4). В спектрах МУНТ фиксируется линия G с частотами  $1597$  и  $1617\text{ см}^{-1}$ .

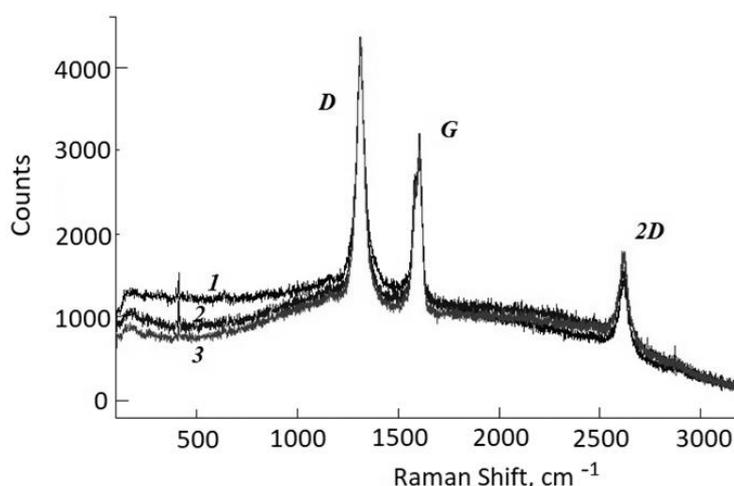


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния МУНТ: 1 – исходные после ультразвуковой обработки; 2 – после отжига и обработки соляной кислотой; 3 – после обработки смесью азотной и серной кислот

Сильная линия D на  $1316\text{ см}^{-1}$  и ее вторая гармоника 2D на  $2623\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие дефектов в нанотрубках [23]. Спектры КР идентичны при различных методах обработки МУНТ. Для сравнения приведен спектр МУНТ, которые подверглись сильному воздействию – отжигу с последующей обработкой соляной кислотой. Этот факт свидетельствует о том, что количество дефектов, на которых происходит образование химической связи, и их природа определяются первоначальными дефектами МУНТ и не зависят от способов обработки наноуглеродного материала.

Углеродные нанотрубки получают все большее распространение в сорбционных процессах очистки загрязненных растворов и технологических жидкостей [24–26]. МУНТ являются эффективными адсорбентами по отношению к тяжелым металлам, в частности меди и цинку. В этом случае, на наш взгляд, на поверхности МУНТ образуются ковалентно связанные хелатные комплексы с координированным атомом металла (рис. 5).

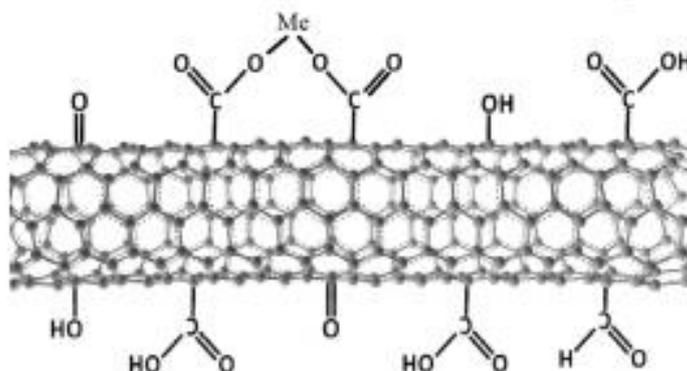


Рис. 5. Хелатные комплексы металлов на поверхности МУНТ

Нами изучены сорбционные свойства полученных МУНТ по отношению к ионам цинка и меди. Результаты по степени извлечения представлены в таблице.

Сорбционные свойства различных типов МУНТ по отношению к катионам тяжелых металлов:  
 $C_{исх} = 5\text{ мг/л}$ ;  $\alpha$  – степень извлечения

Тип МУНТ	$\alpha, \%$	
	Цинк	Медь
МУНТ	91,4	93,2
МУНТ-СООН	96,2	97,8
МУНТ-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	74,5	89,1
МУНТ-ТЭА	55,3	60,2

Для всех типов МУНТ степень извлечения ионов металлов высокая. Для карбоксилированных МУНТ-СООН степень извлечения максимальна и достигает 98 %. Сорбционные свойства МУНТ-ТЭА по отношению к металлам составляют 55–60 %, что может быть связано с координированием реакционного центра карбоксильной группы азотсодержащей компонентой с участием неподеленной электронной пары.

### Выводы

1. Разработана методика окислительного карбоксилирования поверхности многостенных углеродных нанотрубок с применением смеси пероксида водорода, азотной и серной кислот, что позволяет проводить процессы модифицирования в более мягких условиях при  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , повысить массовую долю карбоксильных групп до 5,5 % и избежать образования аморфного углерода, в отличие от широко распространенного способа окисления смесью азотной и серной кислот при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

2. На базе карбоксилированных углеродных нанотрубок по реакции с триэтаноломином получены трубки с поверхностью, модифицированной четвертичной аммониевой солью.

3. С участием свободно-радикального инициатора в среде этилового спирта проведено модифицирование углеродных нанотрубок этилгидроксильными группами.

4. Исходные и модифицированные полярными группами углеродные нанотрубки проявляют хорошие сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов. Степень извлечения ионов цинка и меди в случае карбоксилированных нанотрубок достигает 98 %.

### Благодарности и поддержка грантами

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ульяновской области, проект № 19-42-730011 р-а.

### Список источников

1. Функционализация индивидуальных МУНТ при облучении и отжиге / В.В. Болотов, Е.В. Князев, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, В.А. Сачков // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 1884–1894.

2. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр», 2013. 152 с.

3. Low-temperature annealing of radiation-induced defects in carbon nanotube bundles / B.A. Danilchenko, E.A. Voitsihovska, I.S. Rogutski, R.M. Rudenko, I.Y. Uvarova, I.I. Yaskovets // *Diamond and Related Materials*. 2017. Vol. 80. P. 113–117.

4. Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Романов А.В. Влияние отжига на СВЧ-характеристики углеродных нанотрубок и нанокompозитных материалов, созданных на их основе // ЖТФ. 2014. Т. 84. С. 86–91.

5. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / I. Mazov, V.L. Kuznetsov, I.A. Simonova, A.I. Stadnichenko, A.V. Ishchenko, A.I. Romanenko, E.N. Tkachev, O.B. Anikeeva // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. P. 6272–6280.

6. Carbon nanotube's modification by focused ion beam irradiation and its healing strategies / Z. Xu, L. Xu, F. Fang, H. Gao, W. Li. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2013. Vol. 307. P. 203–206. DOI : 10.1016/j.nimb.2012.12.111.

7. Влияние топологических и радиационных дефектов на упругие характеристики углеродных нанотрубок / Н.Н. Лайнг, С.А. Гинзгеймер, Ю.С. Белов, Тин Ко Ко Вин, А.Н. Проскурнин, Б.М. Логинов // *Наукоемкие технологии*. 2011. Т. 12. С. 45–52.

8. Exploring thermal annealing and graphene-carbon nanotube additives to enhance crystallinity, thermal, electrical and tensile properties of aged poly (lactic) acid-based filament for 3d printing / R. Kotsilkova, I. Petrova-Doycheva, D. Menseidov, E. Ivanov, A. Paddubskaya, P. Kuzhir // *Composites Science and Technology*. 2019. Vol. 181 P. 107712-1-107712-9. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.107712.

9. Modifying the electronic structure of semiconducting single-walled carbon nanotubes by Ar<sup>+</sup> ion irradiation / A. Tolvanen, G. Buchs, P. Ruffieux, P. Groening, O. Groening, A.V. Krasheninnikov // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79. P. 125430.

10. Charge mobility modification of semiconducting carbon nanotubes by intrinsic defects / B. Hongcun, Y. Ma, J. Ma, J. Mei, Y. Tong, Y. Ji // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2017. Vol. 864. P. 012030. DOI :10.1088/1742- 6596/864/1/012030.

11. MWCNT structure modification at HE:O Plasma Treatment / V.V. Bolotov, K.E. Ivlev, V.E. Kan, E.V. Knyazev, R.K. Makushenko, V.A. Sachkov // *AIP Conference Proceedings. Ser. Oil and Gas Engineering, OGE 2020*. 2020. С. 040009.

12. Liang S., Li G., Tian R. Multi-walled carbon nanotubes functionalized with a ultrahigh fraction of carboxyl and hydroxyl groups by ultrasound-assisted oxidation // *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51, no. 7. P. 3513–3524. DOI: 10.1007/s10853-015-9671-z.

13. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87, № 8. С. 1128–1132.

14. Изменение поверхности и свойств многостенных углеродных нанотрубок при физико-химическом модифицировании / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88, № 8. С. 1105–1110.

15. Изменение структуры многостенных углеродных нанотрубок при физико-химической обработке / Е.С. Климов, А.В. Исаев, К.Н. Нищев, А.А. Пыненко, Д.А. Горин, Д.Н. Браташов, О.А. Давыдова, М.В. Бузаева, Е.С. Ваганова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 4–3. С. 568–571.

16. Способ модифицирования углеродных нанотрубок: пат. 2528985 Рос. Федерация; опубл. 20.09.2014, Бюл. № 26.

17. Glebova N.V., Nechitailov A.A. Functionalization of the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes // Technical Physics Letters. 2010. Vol. 36, no. 10. P. 878–881. DOI: 10.1134/S1063785010100020.

18. Поздеева Т.Ю., Порозова С.Е. Модифицирование углеродных нанотрубок перед введением в керамическую матрицу // Технология машиностроения и материаловедение. 2020. № 4. С. 25–28.

19. Структура и электрофизические свойства многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению ионами аргона / Е.В. Князев, В.В. Болотов, К.Е. Ивлев, С.Н. Поворознюк, В.Е. Кан, Д.В. Соколов // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. С. 564–570.

20. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A. et al. Chemistry of carbon nanotubes // Chemical Reviews. 2006. Vol. 106, no. 3. P. 1105–1136. DOI: 10.1021/cr050569o.

21. Yudianti R., Onggo H., Sudirman et al. Analysis of functional group sited on multi-wall carbon nanotube surface // The Open Materials Science Journal. 2011. Vol. 5. P. 242–247. DOI: 10.2174/1874088X01105010242.

22. Chattopadhyay J., Cortez F., Chakraborty S. et al. Synthesis of water-soluble PEGylated single-walled carbon nanotubes // Chemistry of Materials. 2006. Vol. 18, no. 25. P. 5864–5868. DOI: 10.1021/cm0611082.

23. Rahman M.M. Fabrication of self-assembled monolayer using carbon nanotubes conjugated 1 - aminoundecanethiol on gold substrates // Natural Science. 2011. Vol. 3. P. 208–218.

24. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры их синтеза и последующей обработки // С.С. Гражулене, А.Н. Редькин, Г.Ф. Телегин и др. // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 7. С. 699–706.

25. Шон Т.Л., Ху В.Н., Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки – новый сорбент ионов металлов // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24, № 8 (113). С. 77–79.

26. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 11. С. 1191–1231.

**Бузаева Мария Владимировна** – доктор химических наук, профессор кафедры «ХТКМ», Ульяновский государственный технический университет (Ульяновск). E-mail: m.buzaeva@mail.ru

**Макарова Ирина Алексеевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры «ХТКМ», Ульяновский государственный технический университет (Ульяновск). E-mail: gorlovskaya.irin@bk.ru

**Ваганова Екатерина Сергеевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры «ХТКМ», Ульяновский государственный технический университет (Ульяновск). E-mail: katrin\_sv@bk.ru

**Давыдова Ольга Александровна** – доктор химических наук, профессор кафедры «ХТКМ», Ульяновский государственный технический университет. E-mail: olga1103@inbox.ru

**Судьин Юрий Иванович** – магистрант, Ульяновский государственный технический университет (Ульяновск). E-mail: sudin.y.i@mail.ru

**Сергеев Вячеслав Андреевич** – доктор технических наук, директор, Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (Ульяновск). E-mail: sva@ulstu.ru

*Поступила в редакцию 8 сентября 2022 г.*

## MODIFICATION OF THE SURFACE OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES TO IMPART TECHNOLOGICAL PROPERTIES

*M.V. Buzaeva*<sup>1</sup>, *m.buzaeva@mail.ru*

*I.A. Makarova*<sup>1</sup>, *gorlovskaya.irin@bk.ru*

*E.S. Vaganova*<sup>1</sup>, *katrin\_sv@bk.ru*

*O.A. Davydova*<sup>1</sup>, *olga1103@inbox.ru*

*Y.I. Sudin*<sup>1</sup>, *sudin.y.i@mail.ru*

*V.A. Sergeev*<sup>2</sup>, *sva@ulstu.ru*

<sup>1</sup> *Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation*

<sup>2</sup> *Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics (Ulyanovsk branch), Russian Academy of Sciences, Ulyanovsk, Russian Federation*

The processes of modifying the surface of multi-walled carbon nanotubes growing with polar substances – carboxyl, alcohol, hydroxyl, quaternary ammonium salt – have been studied. With the combination of an oxidizing mixture of hydrogen peroxide, nitric and sulfuric acids, a technology has been developed for the carboxylation of carbon nanotubes at 70 °C, which results in minimal formation of amorphous carbon and increases the content of carboxyl groups on a surface to 5.5 %. The reaction of carboxylated carbon nanotubes with triethanolamine has led to the tubes with the surface modified by a quaternary ammonium salt. Modification of carbon nanotubes by ethyl hydroxyl groups has been carried out with the participation of a free-radical initiator in an ethanol medium. It has been shown that the number of defects that occur during formation of chemical bonds in the process of functionalization, as well as their nature, are predominantly determined by the initial defects of nanotubes and do not depend on the processing of the nanocarbon material. A study of the thermal-oxidative stability of the original and modified carbon nanotubes has been carried out. The original nanotubes are the most stable, heated in air up to 520 °C. Thermal stability for the investigated modified nanotubes decreases in the series: multi-walled nanotubes with carboxyl groups on the surface, with alcohol hydroxyl groups modified by a quaternary ammonium salt, in which oxidation begins at 400 °C. Grafting alcohol hydroxyl groups on the surface of multiwalled carbon nanotubes is of considerable interest for the formation of a sorption material with a developed surface, capable of covalently binding metal ions due to hydroxyl groups, similar to complexing agents such as ethylene glycol or pyrocatechol. The surface modification of carbon nanomaterials with polar groups leads to good sorption properties for the heavy metal ions. The extraction of zinc and copper ions in the case of carboxylated nanotubes is up to 98 %.

*Keywords: multi-walled carbon nanotubes, functionalization, modification, sorption, heavy metals.*

*Received 8 September 2022*

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Модифицирование поверхности многостенных углеродных нанотрубок для придания технологических свойств / М.В. Бузаева, И.А. Макарова, Е.С. Ваганова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 66–74. DOI: 10.14529/chem230107

### FOR CITATION

Buzaeva M.V., Makarova I.A., Vaganova E.S., Davydova O.A., Sudin Y.I., Sergeev V.A. Modification of the surface of multi-walled carbon nanotubes to impart technological properties. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(1):66–74. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230107