

## ФИЛЬТРОВАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКОСТЕЙ

**Т.Ю. Дьячкова, А.В. Исаев, И.А. Макарова, Е.С. Ваганова,  
О.А. Давыдова, М.В. Бузаева, Е.С. Климов**

*Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск*

Осаждением многостенных углеродных нанотрубок на полых цилиндрических подложках при синтезе методом МOCVD получены макроцилиндры со стенками из ориентированных массивов углеродных нанотрубок. Исследованы процессы протекания жидкости через модифицированные полимером макроцилиндры и их фильтровальная способность по отношению к ионам тяжелых металлов и нефтепродуктам. Проведена функционализация поверхности нанотрубок карбоксильными и гидроксильными группами, исследованы сорбционные свойства материалов.

*Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, макроцилиндр, функционализация, фильтровальный материал, сорбция.*

### Введение

Водоочистка становится одним из самых распространенных технологических процессов, особенно актуален вопрос глубокой очистки питьевой, технической и сточных вод, отработанных эмульсий и различных технологических жидкостей.

Для использования природных вод в технологических циклах предприятий, а также для вторичного использования сточных вод необходима их очистка до соответствующих нормативов качества с использованием мембранных технологий, что обеспечивается применением чаще всего полимерных материалов. Недостатками мембран являются узкий технологический диапазон применения, невысокий предел концентраций загрязняющих веществ, применение высоких давлений, относительно небольшой срок службы, связанный с закупориванием пор мембран, невысокая механическая прочность, сложность регенерации с использованием сильных химических окислителей.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию фильтровальных свойств материалов нового поколения на основе углеродных нанотрубок (УНТ) для очистки газов и жидкостей. Фильтровальные материалы на основе нанотрубок лишены недостатков традиционных мембран: материал химически инертен, широкий диапазон размеров пор обеспечивается структурой матрицы, в которой расстояние между графеновыми слоями составляет около 0,4 нм, а расстояние между нитями нанотрубок находится в диапазоне до нескольких мкм. Модули очистки на предлагаемой основе могут быть выполнены как заменители мембранных модулей в стандартных установках ультрафильтрации и обратного осмоса.

Методов получения углеродных нанотрубок достаточно много, однако для получения многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) наиболее перспективен метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений из смесей с углеводородами (МOCVD). В качестве прекурсоров часто применяются ферроцен и толуол [1, 2]. Применение нанотрубок в качестве разделительных мембран для очистки воды впервые продемонстрировал М.П. Аджаян при использовании небольших по размерам полых макроцилиндров из нанотрубок для разделения легких и тяжелых фракций сырой нефти и удаления бактериальных загрязнений из питьевой воды [3]. В России получены модифицированные полимером матрицы со сквозными ориентированными нанотрубками и исследована их способность к прохождению воды через этот материал [4]. Большое внимание уделяется применению УНТ в качестве сорбентов [5].

Настоящая работа посвящена получению новых композиционных наноструктурированных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок и исследованию их фильтрационных и сорбционных свойств.

### Экспериментальная часть

Для разработки новых композиционных материалов на основе углеродных наноструктур необходимо выбрать метод синтеза нанотрубок и оптимизировать параметры получения МУНТ на лабораторной установке. Синтез многостенных углеродных нанотрубок проводили в токе аргона методом МOCVD с использованием прекурсоров толуола и ферроцена на разработанной нами экспериментальной установке, которая включала две горизонтальные трубчатые печи (испаритель ферроцена и печь для осаждения МУНТ). Осаждение проводили в трубчатом кварцевом реакторе с размещенными внутри него 3 цилиндрическими кварцевыми вкладышами с внутренним диаметром 26 мм и длиной 70 мм [2]. Оптимальные параметры синтеза МУНТ следующие: температура зоны осаждения 870 °С, температура испарителя ферроцена 105 °С, расход аргона 850 см<sup>3</sup>/мин, время синтеза 8 ч. Масса полученных МУНТ со всего объема реактора составила 11,8 г. Насыпная плотность МУНТ 0,15 г/см<sup>3</sup>.

Исходные МУНТ обрабатывали в металлическом гомогенизаторе для получения мелкодисперсного продукта. Для приготовления образцов проводили ультразвуковую обработку (лабораторная установка «ИЛ 100-6/4», частота 22 кГц) в спирте или воде с последующим высушиванием при 100 °С в течение 4 ч.

Функционализацию МУНТ с прививкой на поверхности полярных групп (гидроксильных -ОН, карбонильных -С=О, карбоксильных -СООН) проводили обработкой трубок смесью азотной и серной кислот по методике, изложенной в [6]. Количество химически привитых на поверхности карбоксильных групп (МУНТ-СООН) определяли потенциометрическим титрованием. Оно составило 4,0 мас. %.

Функционализацию МУНТ прививкой на поверхности спиртовых гидроксильных групп (МУНТ-СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>ОН) проводили следующим образом. К 4,4 г исходных МУНТ при перемешивании добавляли 250 мл С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН и 2,0 г пероксида бензоила. Нагревали при постоянном перемешивании до 75–80 °С, добавляли 2,0 г пероксида бензоила. Через 60 мин добавляли еще 2,0 г пероксида. Перемешивали 4 ч при этой же температуре, после чего нагревание прекращали. После охлаждения МУНТ промывали 10-кратным объемом С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН. Высушивали при температуре 60 °С в течение 4 ч. Масса полученного продукта составила 4,2 г.

Макроцилиндр из МУНТ отделяли от вкладыша следующим образом. Кварцевый вкладыш с осажденными МУНТ помещали в ванночку, обрабатывали 40 % плавиковой кислотой, осторожно снимали с вкладыша макроцилиндр с выровненными по толщине стенками. Макроцилиндр при воздействии ультразвука многократно промывали водой, высушивали при 90–100 °С в течение 8 ч. Полученную заготовку обрезали до длины 60 мм, модифицировали полимером. К 10 г метилметакрилата добавляли навеску 0,05 г (0,5 мас. %) инициатора полимеризации ДАК. В раствор помещали макроцилиндр и пропитывали его в течение 6 ч реакционной смесью, раствор сливали, цилиндр подвергали термовоздействию в течение 3 ч при температуре 70 °С. В результате получали наполненный полиметилметакрилатом наноструктурированный цилиндр из МУНТ.

Обработку поверхности макроцилиндра из МУНТ для вскрытия торцов нанотрубок проводили с помощью импульсного лазера, в котором активную среду составлял гранат, в режиме свободной генерации с плотностью мощности излучения около 10<sup>5</sup> Вт/см<sup>2</sup>.

Сорбционные свойства материалов определяли статическим методом. В колбу с загрязненным раствором вносили навеску порошка сорбционного материала в соотношении твердая и жидкая фаза Т : Ж = 1 : 50, смесь в течение 1 мин подвергали ультразвуковому воздействию (для ионов металлов), отстаивали в течение 1 ч. Сорбент отфильтровывали, в фильтрате определяли остаточную концентрацию веществ.

Степень извлечения ( $\alpha$ ) вычисляли по уравнению

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

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

### Результаты и обсуждение

На синтез МУНТ существенное влияние оказывают условия проведения осаждения: температура испарителя ферроцена, скорость потока аргона, температура осаждения нанотрубок. Это связано с тем, что при прохождении аргона через толуол, и далее над катализатором, образуется газоподобная смесь толуола с ферроценом, которая разлагается в зоне осаждения. В оптимальных условиях проведения синтеза МУНТ практически полностью осаждается на внутренней поверхности 3 вкладышей, перекрывающих зону осаждения. После охлаждения реактора в токе аргона вкладыши извлекали и с них снимали углеродный материал. МУНТ с крайних вкладышей использовали для функционализации и изучения сорбционных свойств. На кварцевых вкладышах МУНТ формируется в виде характерных радиально ориентированных кристаллоподобных массивов (жгутов). Наиболее равномерно массив МУНТ выровнен по толщине на центральном вкладыше, по центру изотермической зоны. Отделение макроцилиндра от цилиндрического вкладыша представляет определенные трудности и связаны, в первую очередь, с диаметром вкладыша. Первый цилиндр из МУНТ имел небольшие размеры – менее 10 мм в диаметре с толщиной стенок 0,5 мм [3]. В дальнейшем удалось получить макроцилиндр с диаметром 17 мм и толщиной стенок 2 мм [4]. При обработке цилиндров плавиковой кислотой нам удалось получить наноструктурированные матрицы достаточно больших размеров в виде механически прочных полых макроцилиндров с внутренним диаметром 26–30 мм и толщиной стенок 2–4 мм. Наиболее прочный макроцилиндр имеет в диаметре 26 мм с толщиной стенок 2 мм (рис. 1).

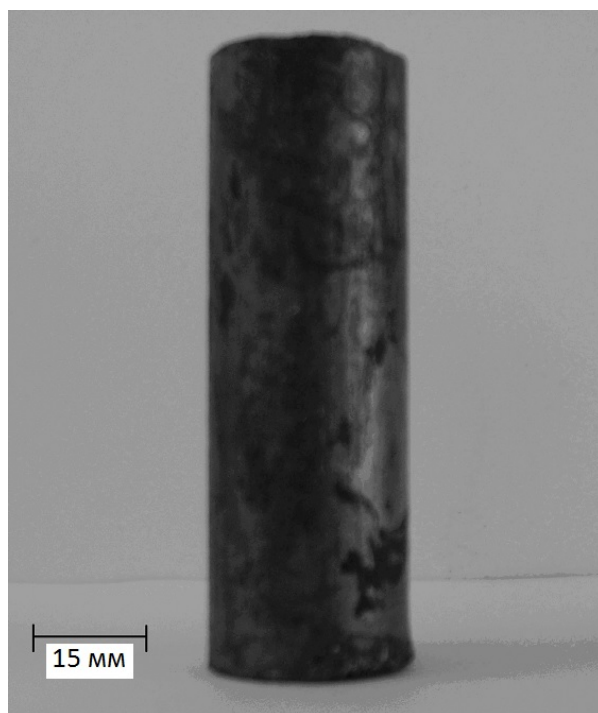


Рис. 1. Фотография макроцилиндра со стенками из радиально ориентированных МУНТ

В ходе синтеза МУНТ в виде массива осаждаются на цилиндрическом кварцевом вкладыше перпендикулярно подложке. Распределение плотности слоев МУНТ по поперечному сечению макроцилиндра различное. Было выделено несколько областей с различной упаковкой МУНТ. Зона начального роста (наружный слой) характеризуется хаотичным распределением МУНТ. По мере роста формируются радиально ориентированные по макроцилиндру волокна с плотной упаковкой. В результате получается макроцилиндр, поверхность которого состоит из ориентированных жгутов, которые сформированы из длинных, плотно прилегающих друг к другу нитей, образованных углеродными нанотрубками (рис. 2).

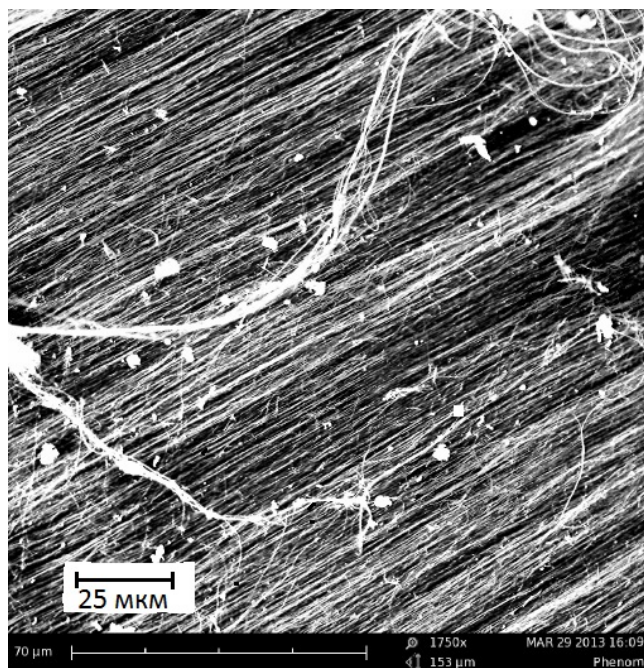


Рис. 2. СЭМ микрофотография поверхности макроцилиндра (сканирующий электронный микроскоп Phenom proX)

С увеличением времени синтеза плотность макроцилиндра возрастает. Для использования макроцилиндров в качестве заготовки для фильтров нами выбран макроцилиндр с выровненными по толщине стенками, с внешним диаметром 26 мм, внутренним 22 мм, длиной 70 мм. Цилиндр был обрезан до длины 60 мм, его масса составила 4,5 г. Кажущуюся плотность материала определяли по формуле:

$$\rho = m / L \cdot \pi \cdot (R_1^2 - R_2^2),$$

где  $\rho$  – плотность макроцилиндра,  $m$  – масса макроцилиндра,  $L$  – длина,  $R_1$  – внешний радиус,  $R_2$  – внутренний радиус макроцилиндра.

Кажущаяся плотность макроцилиндра составила,  $\rho = 0,50 \text{ г/см}^3$ , что в 3,3 раза превышает насыпную плотность измельченного углеродного материала.

Для улучшения фильтровальных свойств структура макроцилиндра была модифицирована полимером. С этой целью свободное пространство между нанотрубками в макроцилиндре пропитывалось подвижным метилметакрилатом (мономером) с введенным в него инициатором полимеризации ДАК. После термоотверждения образуется полимерная матрица из полиметилметакрилата, значительно усиливающая механическую прочность композиционного наноструктурированного материала. Поверхность макроцилиндра была обработана с применением импульсного лазера, в котором активную среду составлял гранат. При этом вскрываются закрытые торцы массива нанотрубок.

Таким образом, модифицированный макроцилиндр представляет собой наноструктурированный композит, состоящий из матрицы инертного полимера и сквозных ориентированных многостенных нанотрубок. Площадь внешней поверхности макроцилиндра  $S = 2\pi \cdot R_1 \cdot L = 49 \text{ см}^2$ . Если принять, что диаметр МУНТ равен 100 нм, то на  $1 \text{ см}^2$  поверхности будет размещаться примерно  $10^{10}$  нанотрубок.

Модифицированный макроцилиндр был использован в качестве нанопористой мембраны для очистки жидкостей. Схема фильтра представлена на рис. 3. Изучены процессы протекания воды через матрицу макроцилиндра.

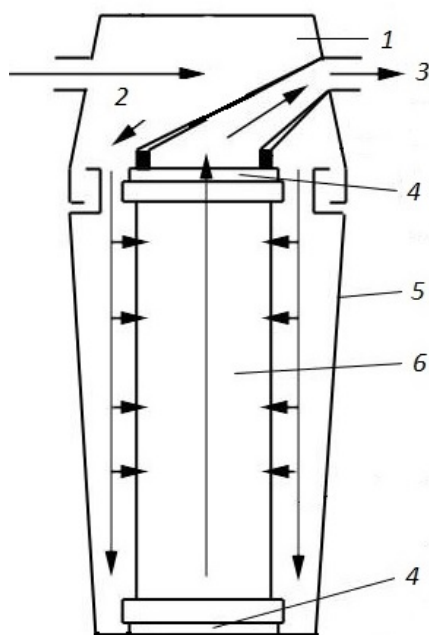


Рис. 3. Схема фильтра с макроцилиндром из МУНТ: 1 – съемный верх фильтра; 2 – загрязненная вода; 3 – очищенная вода; 4 – уплотняющие прокладки; 5 – колба; 6 – модифицированный полимером макроцилиндр из МУНТ

Прохождение воды через матрицу макроцилиндра наблюдается через достаточно длительное время до 10–12 ч, что связано, вероятно, с процессами смачивания внутренней поверхности многостенных углеродных нанотрубок. После высушивания цилиндра при прохождении воды этот процесс повторяется. Приложение избыточного давления при подаче воды практически не сказывается на процессе смачивания. После начала прохождения воды через матрицу дальнейшее течение происходит самотеком с большой скоростью и составляет около  $0,8 \text{ мл /с}\cdot\text{см}^2$ , что, исходя из площади поверхности макроцилиндра ( $49 \text{ см}^2$ ), соответствует скорости протекания жидкости  $v = 140 \text{ л/ч}$ . Скорость протекания раствора через стенки фильтра можно регулировать. При скорости пропускания 100–140 л/ч растворы, содержащие ионы цинка и меди с суммарной концентрацией 10 мг/л, очищаются на 98 %. В этих условиях такая же степень очистки достигается для растворов, содержащих нефтепродукты с концентрацией 5 мг/л. Таким образом, скорость фильтрования влияет на степень очистки растворов.

Полученные МУНТ могут быть использованы в качестве сорбционного материала в виде измельченного порошка. Для усиления сорбционных свойств поверхность исходных МУНТ была функционализована полярными группами (МУНТ-СООН, МУНТ- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ). Нами изучены сорбционные свойства этих материалов по отношению к ионам цинка и меди, а также нефтепродуктам. Результаты по степени извлечения представлены в таблице.

**Сорбционные свойства различных типов МУНТ по отношению к катионам тяжелых металлов и нефтепродуктам\***

Тип МУНТ	Степень извлечения катионов $\alpha$ , %		Степень извлечения нефтепродуктов $\alpha$ , %
	Цинк	Медь	
Исходные	97,4	98,2	77,1
Карбоксилированные	99,2	98,8	96,8
Гидроксилированные	94,5	96,1	89,0

\*  $\alpha$  – степень извлечения при Т : Ж = 1 : 50; исходная концентрация катионов и нефтепродуктов 5 мг/л; время контакта 1 ч.

Степень очистки зависит от концентрации веществ в растворе, соотношении Т : Ж и типа МУНТ. Для всех типов МУНТ степень извлечения как ионов металлов, так и нефтепродуктов высокая. Для карбоксилированных МУНТ-СООН степень извлечения максимальна и составляет 97–99 %.

**Выводы**

1. Разработан способ получения наноструктурированной матрицы в виде полого макроцилиндра из многостенных углеродных нанотрубок и способ модифицирования углеродной матрицы полиметилметакрилатом.

2. Полученный композит использован в качестве фильтровального элемента для очистки жидкостей от ионов цинка и меди, а также нефтепродуктов. В отличие от распространенных мембранных технологий протекание жидкости через фильтр со скоростью до 140 л/ч не требует приложения внешнего давления. Степень очистки жидкостей от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов достигает 98 %.

3. Исходные и функционализированные полярными группами углеродные нанотрубки проявляют хорошие сорбционные свойства. Степень извлечения ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов из растворов составляет 97–99 %.

### Литература

1. Роль углерода и металла в самоорганизации системы железо – углерод при различном содержании компонентов / Г.А. Домрачев, А.И. Лазарев, Б.С. Каверин и др. // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, Вып. 10. – С. 1901–1915.

2. 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. // ЖПХ. – 2014. – Т. 87, № 8. – С. 1128–1132.

3. Carbon nanotube filters / A. Srivastava, O.N. Srivastava, S. Talapatra et al. // Nature Materials. – 2004. – Vol. 3. – Iss. 9. – P. 610–614.

4. Исследование свойств композиционных наноструктурированных матриц, содержащих сквозные ориентированные углеродные нанотрубки / А.Н. Москвичев, А.А. Москвичев, В.Н. Перевезенцев и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2010. – № 5. – С. 78–81.

5. Котел, Л.Ю. Структурно-адсорбционные свойства углеродных нвнотрубок, модифицированных кислородом / Л.Ю. Котел, С.Я. Бричка, А.В. Бричка, П.П. Горбик // Химия, физика и технология поверхности. – 2007. – № 3. – С. 217–223.

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

**Дьячкова Татьяна Юрьевна** – аспирант кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: tanya\_7393@mail.ru

**Исаев Артем** – аспирант кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: artem.isaev.1992@inbox.ru

**Макарова Ирина Алексеевна** – старший преподаватель кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: gorlovskaya.irin@bk.ru

**Ваганова Екатерина Сергеевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: katrin\_sv@bk.ru

**Давыдова Ольга Александровна** – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет, 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: olga1103@inbox.ru

**Бузаева Мария Владимировна** – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет, 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: m.buzaeva@mail.ru

**Климов Евгений Семенович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: eugen1947@mail.ru

*Поступила в редакцию 17 мая 2017 г.*

## FILTERING MATERIALS BASED ON MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES FOR PURIFICATION OF LIQUIDS

T.Yu. D'yachkova, tanya\_7393@mail.ru  
A.V. Isaev, artem.isaev.1992@inbox.ru  
I.A. Makarova, gorlovskaya.irin@bk.ru  
E.S. Vaganova, katrin\_sv@bk.ru  
O.A. Davydova, olga1103@inbox.ru  
M.V. Buzaeva, m.buzaeva@mail.ru  
E.S. Klimov, eugen1947@mail.ru

Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation

Deposition of multi-walled carbon nanotubes on the hollow cylindrical substrates in the synthesis method MOCVD leads to macrocylinders with the walls of oriented arrays of carbon nanotubes. The processes of fluid flows through the macrocylinders modified by the polymer have been studied, as well as their filtering ability in relation to heavy metal ions and oil products. Functionalization of the nanotube surface by carboxyl and hydroxyl groups has been carried out, the sorption properties of materials have been investigated.

*Keywords:* multi-walled carbon nanotubes, macrolink, functionalization, filter material, sorption.

### References

1. Domrachev G.A., Lazarev A.I., Kaverin B.S., Egorochkin A.N., Ob'edkov A.M., Domracheva E.G., Markin G.vol., Sorokin A.A., Suvorova O.N., Karnatsevich V.L., Kirillov A.I., Zakurazhnov A.A., Domracheva L.G., Huipé Nava E. The Role of Carbon and Metal in Self-Assembly of the Iron-Carbon System at Various Component Ratios. *Physics of the Solid State*. 2004, vol. 46, no. 10, pp. 1969–1983.
2. Klimov E.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A. Makarova I. A., Svetukhin V.V., Kozlov D.V., Pchelintseva E.S., Bunakov N.A. Some Aspects of the Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition and Characteristics of the Material Obtained. *Russian journal of applied chemistry*. 2014, vol. 87, no 10, pp. 1109–1113. DOI: 10.1134/S1070427214080163
3. Srivastava A., Srivastava O.N., Talapatra S., Ajayan P.M., Vajtai R. Carbon Nanotube Filters. *Nature Materials*. 2004, vol. 3, iss. 9, pp. 610–614.
4. Moskvichev A.N., Moskvichev A.A., Perevezentsev V.N. The Study of the Properties of Composite Nanostructured Matrices Containing End-To-End-Oriented Carbon Nanotubes. *Bulletin of University of Nizhny Novgorod*. 2010, no. 5, pp. 78–81.
5. Kotel L.Yu., Brichka S.Ya., Brichka A.V., Gorbik P.P. Structural-Adsorption Properties of Carbon Nanotubok Modified with Oxygen. *Chemistry, physics and technology of surface*. 2007, no. 3, pp. 217–223.
6. Klimov E.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Isaev A.V., Nishchev K.N., Pynenkov A.A., Kalashnikov E.G., Fomin A.N., Svetukhin V.V. Changes of the Surface and Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes in Physicochemical Modification. *Russian journal of applied chemistry*. 2015, vol. 88, no. 8, pp. 1229–1234. DOI: 10.1134/S1070427215080017

Received 17 May 2017

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Фильтровальные материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок для очистки жидкостей / Т.Ю. Дьячкова, А.В. Исаев, И.А. Макарова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 5–11. DOI: 10.14529/chem170301

### FOR CITATION

D'yachkova T.U., Isaev A.V., Makarova I.A., Vaganova E.S., Davydova O.A., Buzaeva M.V., Klimov E.S. Filtering Materials Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Purification of Liquids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 3, pp. 5–11. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170301