

УДК 544.3.031:541.13

## СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МИКРО- И НАНОМАТЕРИАЛОВ

© В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова

*Ключевые слова:* углеродные материалы; нанотрубки; волокна; технический углерод; поверхность; объем; окисление; функциональные образования; природа; влияние; свойства.

Обобщены литературные данные, характеризующие природу функциональных образований, включающих гетероатомы O, N и отчасти S на поверхности и в объеме углеродных микро- и нанообразований (технический углерод, в т. ч. волокнистые углеродные материалы, одно- и многостенные нанотрубки, волокна).

Показано, что природа подобных образований качественно не зависит от характера базового углеродного материала, характера окислителей, а сами гетероатомные составляющие обуславливают как положительный, так и отрицательный эффект в зависимости от назначения твердой фазы.

Относительно природы образований, содержащих гетероатомы, их строения и функциональных свойств у исследователей нет единой точки зрения. Пока не ясны и прямые экспериментальные методы, позволяющие однозначно идентифицировать природу функциональных групп, пути их образования и методы управления этим процессом.

## ВВЕДЕНИЕ

Природа поверхностных, как правило, окисленных слоев углеродных материалов очень сложна независимо от того, представлены они микрочастицами технического углерода [1–12], углеродными нанотрубками (УНТ) [13–15] или композитными материалами единой базовой химической (атомной) структуры, с микрографитом в качестве основной составляющей, включающей УНТ [16–19].

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Учитывая, что приповерхностные слои технического углерода гетероатомны и включают помимо атомов C еще и гетероатомы, преимущественно N и O, входящие в состав функциональных групп, постулируется несколько подходов для интерпретации их расположения и свойств. В [7] предложен поверхностно-функциональный подход, суть которого в существовании поверхностных функциональных групп (ФГ), аналогичных по свойствам их классическим химическим представителям. Согласно [6], теоретически обосновано существование преимущественно четырех типов подобных поверхностных образований: хинонное, фенольное, лактоновое и карбоксильное – и реже гидроперекисная, ангидридная функциональные группы и формирования в виде гетероциклов.

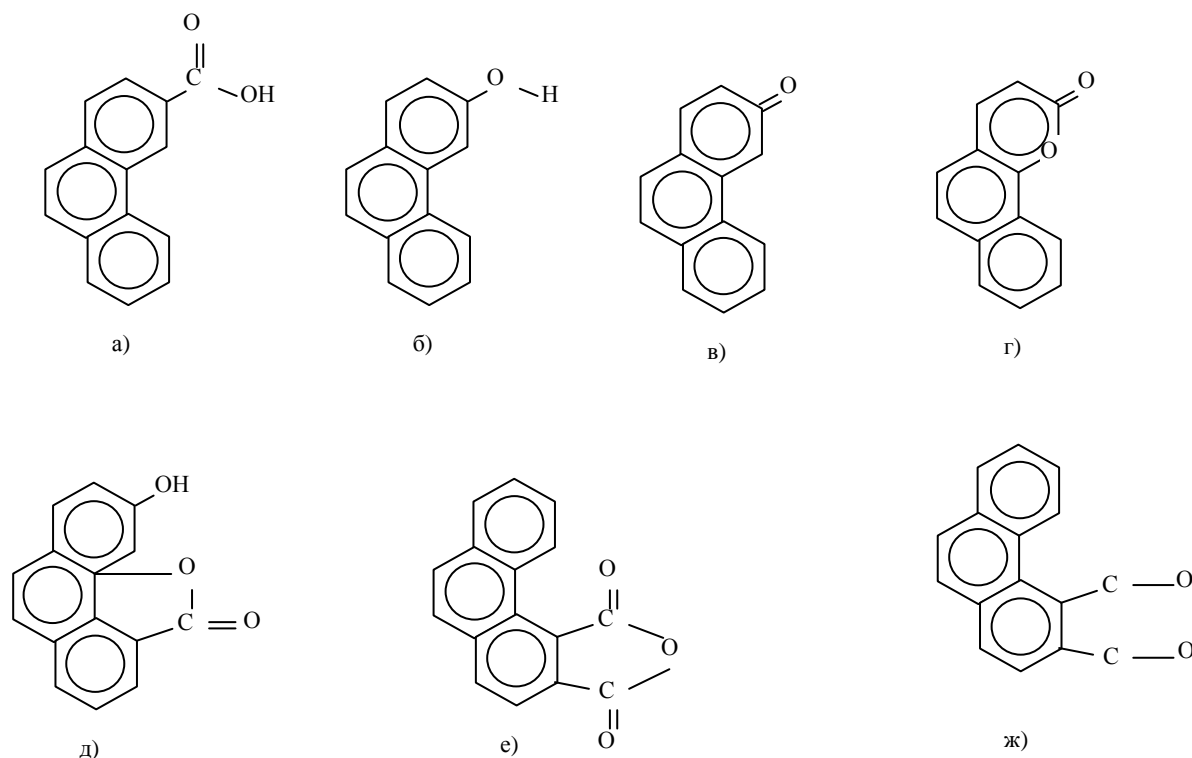
Рассматривая химию поверхности углеродных материалов, автор [5] отмечает существование кислотных и основных оксидов, также понимая под ними функциональные группы.

Им выделяется семь типов поверхностных ФГ (рис. 1), в т. ч.: карбоксильная, фенольная, карбонильная хинонного типа, лактонная, лактонная флуоресцентного типа, кислая карбоксильная, циклическая пероксидная.

Вообще говоря, по [5], ненасыщенные связи поверхностных атомов углерода способны связывать атомы O, N, S, Hal, N. В углеродных волокнах из полиакрилонитрила показано наличие 2–6 % азота с энергией связи ~400 эВ [2]. При нагревании в интервале 700–900 °C в присутствии серосодержащих веществ (H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> и др.) в технический углерод (ТУ) вводится до 40 масс. % S.

По данным ИК- и фотоэлектронной спектроскопии, на поверхности ТУ фиксируются группировки в форме тиокарбонила или тиолактона. Максимальное содержание кислорода составляет 0,5–3,0 моль/г. Степень заполнения поверхности может колебаться от 2 до 30 % при площади, занимаемой одним атомом углерода, 0,26–0,50 нм<sup>2</sup>.

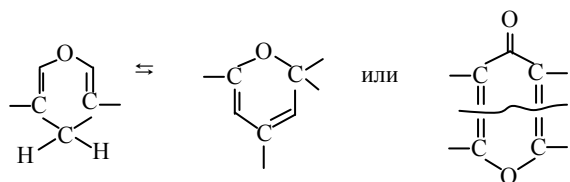
*Кислотные поверхностные группы.* Такие образования нейтрализуются NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH и NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> [5]. При этом гидрокарбонат натрия нейтрализует –COOH-группы, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – лактонные, NaOH – фенольные. Для большинства групп: карбоксильной, лактонной, фенольной, карбонильной, – на углях наблюдается соотношение 1:1:1:1. Ряд авторов сомневается в формировании поверхностной карбоксильной группировки при взаимодействии кислорода с графитом, мелкоизмельченным в вакууме. По иным представлениям, карбоксильные, гидроксильные, гидроксидные, пероксидные и карбонильные группы образуются в соотношении 12:4:1:2. Характерные полосы поглощения поверхностных группировок на ИК-спектрах обсуждены в [5]. Гидроксильные группы карбоновых кислот характеризуются полосами поглощения деформационных колебаний в области 3200–3400 см<sup>-1</sup>, где обычно поглощает и Н-связь. Группам –COOH приписываются полосы поглощения в интервале 1700–1760 см<sup>-1</sup>. В этой же области поглощают лактоны. Связи  $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ –ОН, вероятно, соответствует полоса при 1200 см<sup>-1</sup> [5].



**Рис. 1.** Некоторые кислородсодержащие поверхностные группы [5]: а) карбоксильная; б) фенольная; в) карбонильная хинонного типа; г) лактонная; д) лактонная флуоресцентного типа; е) кислая карбоксильная; ж) циклическая пероксидная

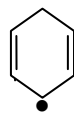
Отмечается, что в результате воздействия на графит сильных окислителей составляющие его поверхностные углеродные слои теряют ароматичность, а кислородсодержащие группы присоединяются к атомам углерода таких колец. При длительном окислении возникает оксид графита с составами  $C_7H_2O_4$  или  $C_2H_2O_4$  (элементный анализ). В нем фиксируются также карбоксильные и фенольные функциональные группы. С более подробным обзором наблюдаемых явлений можно познакомиться в [5].

Основные поверхностные оксидные образования возникают при более мягких условиях окисления. Кислород в этом случае непрочно связан с поверхностными углеродными атомами и способен переходить в раствор в составе ионов  $OH^-$ , заряжая поверхность положительно. В целом, структура основных поверхностных групп изучена слабо. Предложены образования типа приведенных ниже [5]:



На поверхности углеродных структур возможно формирование радикальных группировок как результата термической деструкции по связям C-H в процессе образования конденсированных углеродных колец. Освобождающийся электрон переходит в циклическую

углеродную систему на молекулярную орбиталь  $\pi$ -связей [2], образуя, например, группу:



Более подробно см. в [5], где одновременно отмечается, что качественный характер поверхностных образований на различных углеродных материалах практически одинаков.

Вместе с тем в [6] указывается на несоответствие химических свойств поверхностных функциональных групп их классическим аналогам в индивидуальных соединениях, что может быть следствием индукционного или мезомерного эффектов. Наличие групп  $-COOH$  косвенно подтверждается кислотным характером микро- и наночуглеродных объектов, способностью к реакции этерификации и выделению  $CO_2$  при термической обработке. Но получающиеся сложные эфиры в отличие от классических соединений существенно слабее подвергаются гидролизу [6]. Химия поверхностных химических групп вообще существенно отличается от подобных свойств собственно молекул и радикалов.

В противовес поверхностно-химическому объемно-химический подход предполагает наличие распределения гетероатомов по объему твердой углеродной фазы (O, H и S). Это в определенной мере подтверждается электрохимическими исследованиями микрографита [16] и композитов с углеродными нанотрубками на его основе. Некоторые детали этих исследований будут

представлены ниже. Пока же лишь отметим, что поверхностные образования на основе гетероатомов ведут к резкому повышению бестокового потенциала  $E_{i=0}$  углеродных материалов [16]. При их восстановлении в процессе катодной поляризации потенциал  $E_{i=0}$ , например, микрографита (растворы HCl) и его композитов с нанотрубками существенно (на 0,4–0,6 В) сдвигается в отрицательную сторону, позволяя наблюдать и использовать на подобных электродах тафелевские участки реакции выделения водорода. Но с прекращением поляризации потенциал микрографита и указанных выше его композитов быстро возвращается к положительным значениям, увеличиваясь на 0,4–0,6 В. Этот процесс, вероятно, происходит за счет подвода гетероатомов из объема твердой фазы электродов, т. к. трудно представить образование *in situ* поверхностных функциональных групп за счет окисления молекулами воды или тем более этиленгликоля, когда последний является растворителем. Между тем, замена воды как растворителя на  $C_2H_4(OH)_2$  не изменяет наблюдаемой картины [16–19]. Причем повышение потенциала композитов и микрографита начинается сразу после прекращения катодной поляризации.

Подобная интерпретация подтверждается и данными независимых экспериментов посредством рентгеновского фотоэмиссионного (РФА) и элементного (ЭА) анализов и метода протонного обмена, данные которых, однако, заметно различаются [6]. Согласно РФА, атомы С, О и Na равномерно распределены по объему твердой углеродной фазы (технический углерод). Вместе с тем наблюдаемые в ряде экспериментов посредством РФА данные указывают и на концентрирование атомов О и Н в приповерхностном слое [6]. Отметим, что соотношения  $n(O):n(C)$  и  $n(H):n(C)$ , где  $n_i$  – число моль атомов соответствующего элемента, при наблюдаемом экспериментально возрастании кислотности продуктов окисления не могут служить критерием кислотности технического углерода. Согласно исследованиям, обобщенным в [6], также и связь между отношением  $n(O):n(H)$  и межслоевым расстоянием и степенью молекулярной ориентации не может служить достаточ-

ным доказательством существования поверхностных функциональных групп. С другой стороны, результаты исследования изотопного обмена атомов Н на тритий показывают наличие четырех типов атомов углерода, различающихся по химической активности [1].

Следует отметить, что кислотность поверхностных функциональных групп существенно зависит от состояния поверхностного слоя, наличия в нем сопряженных образований, имеющих в своем составе гетероатомы. В подобном случае нельзя пренебрегать индукционным и мезомерным эффектами, учет которых, к сожалению, становится весьма неопределенным в силу воздействия подложки и соседних функциональных групп различной природы, аттракционного взаимодействия между ними и возникновения водородных межгрупповых связей.

Иными словами, в этом случае с осторожностью нужно использовать результаты кислотно-основного титрования, т. к. количество идущей на взаимодействие щелочи (ОН-ионов) может существенно зависеть от строения поверхностного полифункционального слоя. И это важно, хотя индукционное взаимодействие в ряду простейших карбоновых кислот невелико. Так, например, величина  $K_a$  уксусной, пропановой и бутановой кислот составляет соответственно  $1,74 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,34 \cdot 10^{-5}$  и  $1,5 \cdot 10^{-5}$  [20]. Для фенола это значение снижается до  $1 \cdot 10^{-10}$  [20]. Подобные негативные эффекты могут быть существенными, особенно если учесть гидролиз образующихся солей слабых кислот, ведущих к значительному повышению рН и невозможность проведения анализа при  $K_a \geq 10^{-7}$ .

#### ПОВЕРХНОСТНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

В [14] изучена химическая модификация углеродных нанотрубок, полученных в наночетуре Владимирского государственного университета. Исходным этапом модификации явилось окисление с образованием карбоксильных поверхностных групп. Общая схема, согласно авторам [14], имеет вид, представленный на рис. 2.

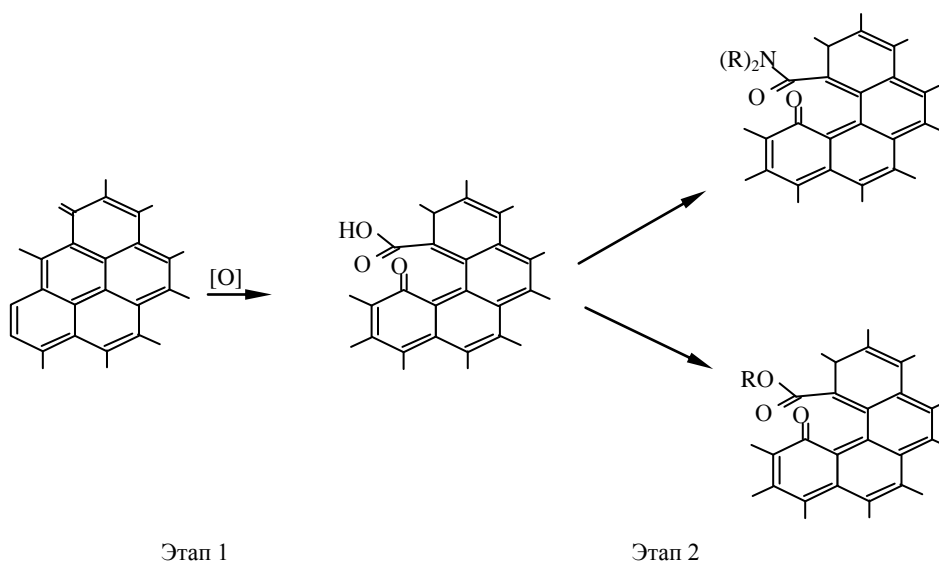
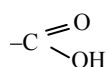


Рис. 2. Схема окисления многостенных углеродных нанотрубок, постулированная в [14]

Влияние условий на степень функционализации многостенных углеродных нанотрубок в концентрированных растворах азотной кислоты [14]

Параметр			$C_{\text{COOH}}$ , ммоль/100 г
$t$ , °C	$C_{\text{МУНТ}}$ , масс. %	$\tau$ , ч	
40	30	16	3,03
50	30	16	6,82
60	30	16	8,87
70	30	16	8,79
60	40	16	11,87
60	50	16	13,75
60	60	16	13,85
60	30	5	3,85
60	30	10	7,87
60	30	20	10,76

В качестве сопутствующих формировались карбоксильные и гидроксильные фрагменты. Процесс состоял во взаимодействии многостенных углеродных нанотрубок с окислительными агентами различной природы ( $\text{HNO}_3$ , соли Cr, Mn в высших степенях окисления, пероксид водорода). Использование  $\text{HNO}_3$  позволило авторам оценить степень функционализации по массовой концентрации кислотного фрагмента, которая составила 3,03–13,88 ммоль/100 г продукта (табл. 1). Образование поверхностных



групп было подтверждено потенциометрическим титрованием и ИК-спектроскопией. На спектрах продуктов наблюдались полосы поглощения с волновым числом  $3410 \text{ см}^{-1}$ , что коррелирует с поглощением гидроксильных групп карбоновых кислот [5]. Но подобное поглощение может быть связано и с наличием Н-связи. Кроме того, наблюдались полосы поглощения с волновым числом 1640, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы. Группам  $\text{—COOH}$  обычно приписываются полосы поглощения в интервале  $1750\text{—}1760 \text{ см}^{-1}$  [5], которые авторы [14] не упоминают.

Таким образом, концентрация карбоксильных групп растет с повышением температуры кислотной обработки, продолжительности функционализации и снижением содержания МУНТ в водном растворе  $\text{HNO}_3$  (30 масс. %).

Вместе с тем подобный метод оценки  $C_{\text{COOH}}$  не позволяет однозначно утверждать, что оценивается поверхностная концентрация и именно карбоксильных групп. По существу фиксируется содержание подвижного водорода, в т. ч. и в объеме твердой фазы, т. к. при значительной продолжительности эксперимента возможна диффузия кислоты в ее поры. На это указывает и рост  $C_{\text{COOH}}$  со временем функционализации.

Одновременно в [14] достаточно однозначно показано, что наблюдается изменение заряда на атомах углерода графеновых плоскостей в области непосредственного контакта гетероатома (в работе для этой цели использован  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ ) с атомом углерода подложки либо объема (основного носителя).

Важные результаты получены в работе [15], в которой проведен сравнительный анализ способов окислительной модификации углеродных нановолокон (УНВ) с предварительным измельчением (шаровая мельница) и последующим окислением на воздухе и далее обработкой раствором  $\text{HNO}_3$  или электрохимической функционализацией в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Прекурсор получения УНВ – метан, который подвергся деструкции в реакторе с вибросжиженным слоем на катализаторе (90 масс. % Ni и 10 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Параметры исходных УНВ следующие: длина 0,5–5,0 мм, диаметр –  $15 \pm 120$  нм (нановолокна).

Использованы и другие виды обработки:

– измельчение и последующее окисление вначале при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и затем при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  – УНВ<sub>2</sub>;

– последующее окисление в 6 М  $\text{HNO}_3$  (2 ч) – УНВ<sub>3</sub>;

– последующая электрохимическая обработка в 0,1  $\text{NH}_2\text{SO}_4$  (2 ч, 2 г УНВ в 80 мл раствора) – УНВ<sub>4</sub>.

Далее экспериментально оценивали исходные и конечные величины энергии связи функциональных групп, их относительное содержание и отношение атомов углерода в состоянии гибридизации  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  (табл. 2).

Данные табл. 2 вызывают целый ряд вопросов:

– каковы причины отсутствия карбоксильных групп? Это полностью противоречит [14] и заметно отличается от результатов, приведенных в обзоре [5];

– как объяснить в этом случае возможность использования метода кислотно-основного титрования;

– какова точность оценки концентрации поверхностных (если они именно таковы) функциональных групп;

– как авторы интерпретируют, что используемые методы модификации практически не изменяют концентрации фиксируемых функциональных групп? Согласно [15], также имеет место лишь уменьшение размеров кристаллитов и аморфизация углерода (УНВ<sub>3</sub> и УНВ<sub>4</sub>), причины которых не обсуждаются;

– как объяснить практическое постоянство энергии связи  $C_{\text{графена}}\text{—}C_{\text{функц. группы}}$ ;

– каковы параметры у недиспергированных и неокисленных УНВ?

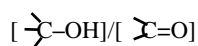
Отметим, что, согласно табл. 2, поверхностные концентрации гидроксильных и карбонильных функ-

Влияние энергии связи отдельных компонентов (эВ), относительное содержание функциональных групп (указано в скобках) и соотношение атомов углерода в  $sp^3$  и  $sp^2$ -гибридизации (ат. %)

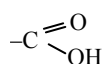
Образец	Параметр (группа)					[O]/[C], ат. %	C( $sp^3$ )/C( $sp^2$ ), ат. %
	C( $sp^2$ )*	C( $sp^3$ )	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$		
УНВ <sub>исх</sub>	284,6 (76,7)	285,2 (12,9)	285,8 (5,9)	286,5 (2,9)	287,2 (1,6)	3,3	16,81
УНВ <sub>2</sub>	284,6 (77,5)	285,2 (12,7)	285,8 (5,1)	286,4 (3,4)	287,1 (1,3)	8,78	16,38
УНВ <sub>3</sub>	284,6 (78,9)	285,3 (13,01)	285,9 (4,8)	286,6 (2,3)	287,2 (1,0)	4,3	16,47
УНВ <sub>4</sub>	284,5 (81,5)	285,1 (10,5)	285,8 (4,5)	286,5 (2,5)	287,3(1,0)	6,3	12,88

Примечания: \* $sp^2$ -гибридизация углерода соответствует его атомам, образующим структуру графена;  $sp^3$  – атомы углерода функциональных групп. Наблюдается заметная графитизация УНВ;

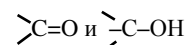
циональных групп существенно различаются. Так, отношение



колеблется в пределах 1,9–2,5 (~2,0), а карбоксильные группы на поверхности УНВ<sub>i</sub>, как уже отмечалось, вообще отсутствуют вопреки широко принятым представлениям [2, 6]. Это можно объяснить следующим образом. В состав карбоксильной группы



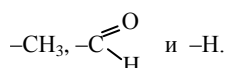
входит формально по одной гидроксильной и карбоксильной группе. Если чувствительность метода рентгеновской фотоэлектронной микроскопии такова, что он позволяет оценить концентрации каждой из функциональных составляющих карбоксильной группы, то интегральное формирование метод просто не замечает. Но если это так, то молярные концентрации



групп должны быть равны, т. к. вклад атома Н, видимо, находится за пределами ошибки эксперимента. Вероятнее всего, формируются отдельно функциональная карбоксильная и гидроксильная группы с примерно равными поверхностными или объемными концентрациями.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ПРИСТЕННЫХ СЛОЕВ РАСТВОРИТЕЛЯ

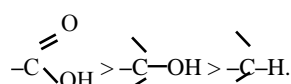
В такой не совсем ясной ситуации путем метода молекулярной диффузии в [13] проанализировано ориентационное распределение дипольного момента и О–Н связей и оценено среднее число водородных связей на одну функциональную группу. Этот подход очень интересен, т. к. он позволяет моделировать целый ряд параметров системы как функцию природы ФГ. В [13] рассмотрено влияние групп



Так, функционализация метильным радикалом практически не влияет на структуру ближайших слоев воды. Карбоксильные группы, конфигурация которых, по [13], относительно УНТ зависит от хиральности и внутреннего диаметра нанотрубки, изменяют подвижность молекул воды в УНТ, а следовательно, и уровень межмолекулярного взаимодействия. В свою очередь, молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  оказывают влияние на свойства УНТ. Согласно [21], функционализация группами  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  при 300 °С ведет к следующему: малополярные группы обуславливают более стабильную «сложенную» (folded) конфигурацию, в которой функциональные структуры направлены нормально к поверхности УНТ. В случае полярных ФГ они располагаются тангенциально к ней с некоторым поворотом по отношению к оси [21]. Наличие ФГ, по [22], приводит к присоединению заместителей как к внешней, так и внутренней поверхности УНТ.

Упуская детали методики расчета, отметим, что авторы пришли также и к следующим результатам моделирования. Для систем УНТ–Н и УНТ–ОН характерно появление молекул воды внутри трубок. Для них и УНТ–COOH наблюдается рост плотности растворителя вблизи торцов УНТ. Рост полярности ФГ ведет к уменьшению локальной величины атомной плотности в направлении оси УНТ на расстояние до 0,25 (УНТ–Н), 0,41 (УНТ–ОН) и 0,61 (УНТ–COOH) нм. Это составляет соответственно порядка 2, 4 и 6 монослоев или 80–200 молекул/нм<sup>3</sup>. Среднее число водородных связей на один атом кислорода составляет 1,77 (в чистой воде – 1,86), а величина координационного числа – соответственно 4,06 (для воды – 4,3). Различие, видимо, обусловлено характером выбранной модели.

Посредством моделирования показано [13], что наибольшее влияние на структуры воды оказывает группа –COOH, в целом же имеет место ряд:



С этим согласуется и изменение коэффициента самодиффузии воды, что вновь в значительной мере определяется используемыми параметрами: длиной связи и энергией межмолекулярных взаимодействий. В целом, однозначно оправдывается мнение, высказанное в [6], что химия поверхностных функциональных групп

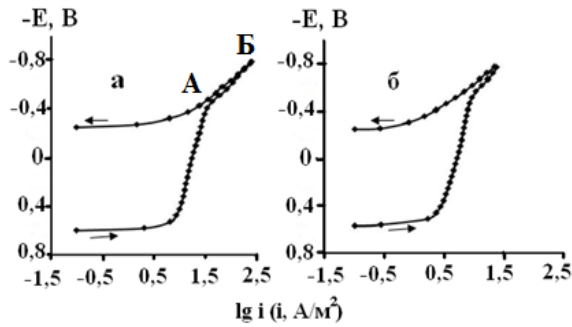


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые (1-й цикл поляризации, скорость развертки потенциала 1 мВ/с) микрографитового электрода, содержащего 8 масс. % МУНТ в растворах с составом электролита 0,5 М НСl + 0,5 М NaCl (а) и 0,5 М НСl + 0,5 М LiCl (б). а – H<sub>2</sub>O; б – 90 масс. % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(ОН)<sub>2</sub> + 10 масс. % воды. АБ – тафелевский участок

чрезвычайно сложна и определяется большим количеством параметров, чем в случае отдельных органических молекул или радикалов, а их свойства, несомненно, существенно влияют на природу и энергию взаимодействий как с матрицей, так и друг с другом. Подобные образования могут вызывать негативные воздействия, как это имеет место при проведении реакции катодного выделения водорода на микрографитовых [16] или композитных [16–19] углеродных электродах. В частности, их наличие ведет к существенному увеличению бестокового потенциала таких электродов (рис. 3), и для активации поверхности электрода приходится предварительно катодно восстанавливать. Это существенно снижает возможность их использования в процессах водородной энергетики.

Причем при снятии катодной поляризации бестоковый потенциал быстро возвращается к исходным значениям (0,3–0,5 В). Этот факт опосредованно указывает на диффузию гетероатомов кислорода и водорода из объема твердой фазы к ее поверхности. Таким образом, косвенно оправдывается объемно-химический подход распределения гетероатомных образований.

#### УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рассмотрим более подробно ситуацию, характерную для углеродных волокнистых материалов [8–12]. Они создавались как конструкционные для использования в авиационной и космической технике и сегодня используются для изготовления нагревательных элементов, как сорбенты, подложки катализаторов и электродные материалы [9]. Авторами [8–12] изучены графитированные (обработка при 2600–2800 °С содержанием C > 95 масс. %, ВИНН–250 и ВНГ–50) и карбонизованные (обработка при 900–1500 °С с C ≤ 85 %, НТ–1, КНМ и НТМ–100) углеродные волокнистые материалы (УВМ). Исследовалось влияние катодной и анодной поляризации УВМ в условиях циркуляции растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или КОН. Скорость потока – 0,18 мл/(см<sup>2</sup>·с).

При катодной поляризации на низких плотностях тока (*i<sub>к</sub>*) наблюдается мягкое, по мнению авторов, протравливание поверхности. Рост катодной плотности

тока *i<sub>к</sub>* связан с выделением H<sub>2</sub>. Анодная поляризация также ведет к очистке поверхности волокон материала. Катодная обработка в кислой среде (0,25 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) практически не изменяет удельной электропроводности  $\alpha$ , Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> УВМ; в щелочи (0,07 М КОН) наблюдается снижение проводимости. При анодной обработке величина  $\alpha$  графитированных материалов меняется мало, карбонизованных в кислой среде уменьшается в 2–11 раз, в щелочной – в 50–80 раз в зависимости от условий электролиза. Бестоковые потенциалы УВМ близки к 0,4 В (по н. в. ш.). При катодной поляризации с плотностью тока до 1000 А/м<sup>2</sup> *E<sub>i=0</sub>* меняется незначительно. Анодная поляризация в тех же пределах плотностей тока (*i<sub>а</sub>*) в кислом электролите вызывает рост *E<sub>i=0</sub>* на ~0,4 В (*i* = 250 А/м<sup>2</sup>). Дальнейшее увеличение *i<sub>а</sub>* не изменяет потенциал электрода.

Повышение *E<sub>i=0</sub>* авторы связывают с образованием поверхностных оксидов, под которыми, как указывалось выше, понимаются функциональные группы и соединения внедрения. Наблюдаются существенные различия величины проводимости по сечению материала. Причем профили электропроводности и поляризуемости по толщине электрода качественно совпадают. Такой вывод сделан и в [8].

В качестве примера приведем данные, характеризующие изменение электропроводности по толщине электрода (*L*) на материале НТ–1, заимствованные в [10]. Для получения сравнимых результатов на рис. 4 по оси ординат отложено отношение удельной электропроводности этого углеродного волокнистого материала до ( $\alpha_n$ ) и после ( $\alpha_0$ ) прекращения поляризации.

Данные рис. 4 являются, на наш взгляд, экспериментальным подтверждением распределения группировок, содержащих гетероатомы, по объему углеродного волокнистого материала. А так как на всех углеродных материалах качественно наблюдается тождественная картина, то подобное явление носит общий характер.

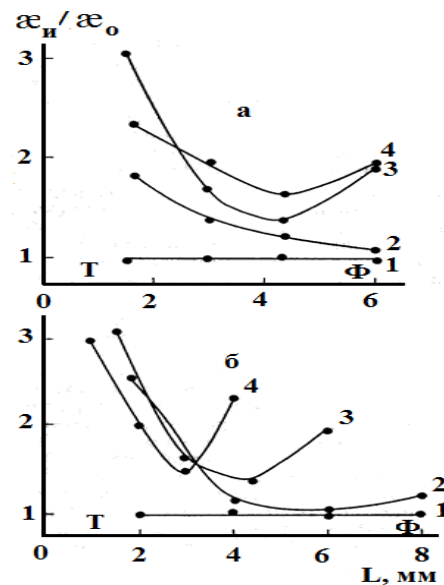


Рис. 4. Зависимость  $\alpha_n/\alpha_0$  от *L* в 0,25 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при плотности тока катодной поляризации, А/м<sup>2</sup>: 1 – 0, 2 – 250, 3 – 1000, 4 – 200 и времени поляризации, мин.: 2, 3 – 15, 4 – 5 (а), а также при поляризации катодов толщиной, мм: 1, 2 – 8, 3 – 6, 4 – 4 в течение 5 мин. током, А/м<sup>2</sup>: 1 – 0, 2–4 – 2500 (б) [10]

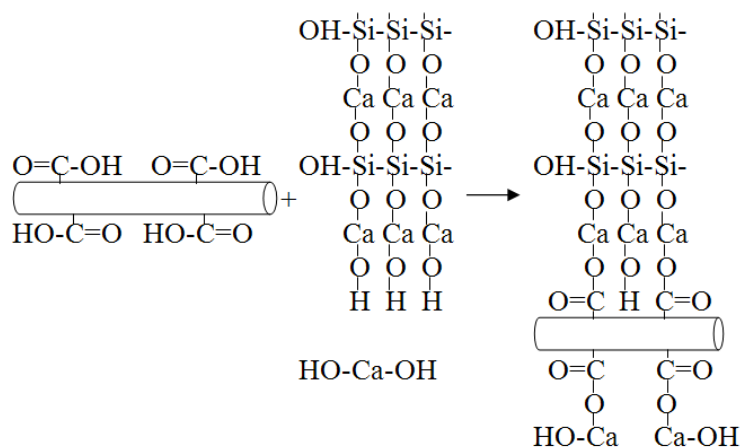


Рис. 5. Схема химизма взаимодействия функционализированных углеродных нанотрубок с цементным камнем

С другой стороны, в противовес вышесказанному, поверхностные функциональные группировки в ряде случаев играют позитивную роль. Существенный интерес представляет функционализация МУНТ карбоксильными группами, к которым затем присоединяются группы  $-\text{NH}_2$ . Аминогруппы способны принимать участие в химических реакциях многих классов химических соединений с целью оценки распределения элементов по поверхности [23].

Приведем еще примеры позитивных эффектов ФГ. Сегодня в нашей стране и за рубежом широким фронтом изучаются процессы, связанные с использованием УНТ применительно к строительным материалам. Исследуется влияние углеродных нанотрубок и нановолокон при введении их в цементные растворы. Наблюдаются и определенные успехи, связанные с увеличением пределов прочности цементных блоков на сжатие, растяжение или в условиях наложения изгибающих напряжений. Особенно заметны позитивные изменения при предварительной функционализации этих наноматериалов посредством кислотной обработки (смесь концентрированных серной и азотной кислот в разном соотношении) с посадкой, по мнению исследователей, на поверхность функциональных групп – карбоксильной ( $-\text{COOH}$ ) или других. Тогда за счет взаимодействия, показанного на рис. 5, происходят химические превращения, ведущие к некоторым изменениям природы цементного камня и его физико-химических характеристик.

По существу углеродные нанотрубки в этом случае выступают в качестве арматуры. Но «арматурный» эффект, улучшая механические свойства цементов, приводит к существенному увеличению их стоимости, т. к. требует введения порядка  $10^{-2}$ – $4 \cdot 10^{-2}$  масс. % дорогостоящих углеродных нанотрубок или нановолокон.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Филалов А.С. Формирование структуры и свойства углеродных материалов. М.: Металлургия, 1965. 288 с.
2. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968. 215 с.

3. *Donnet J.B.* Yoet and Carbon Black. N. Y.: Mercel-Dekker, 1976. 351 p.
4. Филалов А.С. Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979. 319 с.
5. Тарасевич Ю. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.
6. Шварцман А.С., Филалов А.С. О химической природе технического углерода // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 7. С. 1559-1563.
7. *Garden Y.A., Weiss D.E.* // Austral. J. Chem. 1982. V. 8. № 4. P. 669-706.
8. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Влияние катодной обработки углеродных волокнистых материалов в растворах серной кислоты и гидроксида калия на изменение электрической проводимости по толщине электрода // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. № 10. С. 1661-1664.
9. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электролиз в растворах электролитов – эффективный способ модификации углеродных волокнистых материалов // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 3. С. 353-362.
10. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Модификация электродных свойств углеродных волокнистых материалов электролизом водных растворов // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 811-820.
11. Цыганкова Л.Е., Алексашина Е.В., Гладышева И.Е., Вигдорovich В.И. Кинетика реакции выделения водорода на прессованном пирографите в водных кислых растворах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 3. С. 249-253.
12. Варенцов В.К., Варенцова В.И., Батаев И.А., Юсин С.И. Влияние состояния поверхности углеродного волокнистого электрода на электроосаждение меди из мерноокислого раствора // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 1. С. 40-44.
13. Горбачев Е.В., Киселев М.Г., Фомина Н.А. Влияние полярности функциональных групп ( $-\text{H}$ ,  $-\text{OH}$  и  $-\text{COOH}$ ) на структуру растворителя вблизи одностенных углеродных нанотрубок // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2347-2352.
14. Шибяев Д.А., Орлов В.Ю., Базлов Д.А., Ваганов В.Ю. Химическая модификация углеродных нанотрубок // Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 7. С. 38-41.
15. Баннов А.Г., Варенцов В.К., Урманов И.С., Городилова Е.В., Кувшинов Г.Г. Сравнительный анализ способов окислительной модификации углеродных волокон // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 2. С. 179-186.
16. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Алексашина Е.В., Гладышева И.Е. Кинетика катодного выделения водорода на микрографите, наполненном углеродными нанотрубками // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 1. С. 8-14.
17. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Гладышева И.Е. Кинетика реакции выделения водорода в кислых водных и спиртовых растворах на композитных углеродных материалах // Научно-технические технологии. 2011. Т. 12. № 2. С. 72-77.
18. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И., Гладышева И.Е. Кинетика реакции выделения водорода в кислых средах на прессованных микрографитовых электродах, модифицированных углеродными нанотрубками. I. Поляризационные измерения // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 2. С. 187-190.

19. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И., Гладышева И.Е.* Кинетика реакции выделения водорода в кислых средах на пресованных микрографитовых электродах, модифицированных углеродными нанотрубками. II. Импедансные измерения // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 373-378.
20. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 373 с.
21. *Halicicoglu T., Jaffe R.L.* Solvent effect on functional groups attached to edges of carbon nanotubes // Nanoletters. 2002. V. 2. № 6. P. 573-575.
22. *Zhu Y., Wei M., Shao Q., Lu L., Lu X., Shen W.* Molecular Dynamics Study of Pore Inner Wall Modification Effect in Structure of Water Molecules Confined in Single-Walled Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 3. P. 882-889.
23. *Ремпель А.А.* Нанотехнологии. Свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474-500.

Поступила в редакцию 4 сентября 2012 г.

#### Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. STRUCTURE OF CARBON MACRO- AND NANO MATERIALS SURFACE

Literature data characterizing nature of functional groups containing O, H and partly S heteroatoms on surface and in the volume of carbon micro- and nano materials (technical carbon including fibrous carbon materials, single- and multi-walled nano tubes) have been generalized.

The nature of such groups does not qualitatively depend on a character of base carbon material, oxidizer nature and heteroatom constituents cause both positive and negative effect in dependence on purpose of solid phase application.

Researches have not single viewpoint concerning a nature of functional groups containing heteroatoms, their structure and functional properties. Direct experimental methods permitting definitely identify the nature of the functional groups, ways of their formation and methods of management by this process are not clear so far.

*Key words:* carbon materials; nano tubes; fibers; technical carbon; surface; volume; oxidation; functional groups; nature; influence; properties.