

09,17

Свойства композитного материала на основе многостенных углеродных нанотрубок и ионной жидкости

© А.В. Баженов¹, Т.Н. Фурсова¹, А.Н. Туранов¹, А.С. Аронин¹, В.К. Карандашев²

¹ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

² Институт проблем микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: bazhenov@issp.ac.ru, fursova@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2013 г.)

Получен твердофазный композитный материал на основе многостенных углеродных нанотрубок и ионной жидкости (гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия). Инфракрасная спектроскопия показала, что колебательные моды ионной жидкости смещены на $4\text{--}12\text{ см}^{-1}$ в область низких энергий по отношению к наблюдаемым в исходной жидкости, что свидетельствует о взаимодействии молекул ионной жидкости с нанотрубками. Методом электронной микроскопии установлено, что в композите ионная жидкость присутствует на поверхности нанотрубок и отчасти внутри них. Показано, что степень извлечения лантаноидов из водных растворов с помощью полученного композита возрастает с увеличением в нем содержания ионной жидкости.

Работа выполнена при поддержке гранта № НШ-6453.2012.2 „Инженерия дефектов в кристаллических и наноструктурных материалах“.

1. Введение

Благодаря механическим, термическим, оптическим свойствам углеродные нанотрубки (УНТ) представляют фундаментальный интерес и имеют перспективы использования во многих инновационных областях техники, например для создания композитов с участием УНТ с целью получения материалов нового поколения [1], в частности композитов на основе нанотрубок и ионных жидкостей (ИЖ) [2].

В 2003 г. в работе [3] впервые появилось сообщение о новом функциональном материале на основе ИЖ и УНТ — геле с уникальными физическими свойствами. При перемешивании под действием ультразвука небольшого количества углеродных нанотрубок ($\leq 1\%$) с различными ионными жидкостями происходит эффективное диспергирование нанотрубок, сопровождающееся существенным изменением реологических свойств системы — формированием геля. Авторы объясняют такое поведение системы специфическим взаимодействием между ионами имидазолия жидкости и π -электронами поверхности нанотрубок, что может приводить к упорядочению ИЖ вблизи поверхности УНТ. Кроме того, формирование геля, возможно, связано с кластеризацией ионов имидазолия, окружающих нанотрубку, что обеспечивает взаимодействие соседних нанотрубок. Оптическая и рамановская спектроскопия показали, что образование геля — это исключительно физический процесс, т.е. химическая связь между нанотрубками и ионной жидкостью не формируется.

Другой пример исследования двухкомпонентной системы УНТ/ИЖ представлен в [4]. Было показано, что в результате ультразвукового перемешивания открытых

многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с ионной жидкостью, а именно гексафторфосфатом 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{bmim}]\text{PF}_6$), может быть получен материал, в котором ИЖ находится во внутренних полостях МУНТ. Взаимодействие инкапсулированной ИЖ со стенками нанотрубок приводит к образованию кристаллической фазы $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ с новыми свойствами. Дифференциальная сканирующая калориметрия показала, что точка плавления этой фазы лежит выше 200°C , что значительно превышает температуру плавления неинкапсулированной ИЖ $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ (6°C).

Наряду с приведенными выше результатами, демонстрирующими возможность существенного влияния специфических взаимодействий молекул ИЖ с поверхностью нанотрубок на физические свойства жидкостей, контактирующих с УНТ, известны также исследования, направленные на изменение свойств самих УНТ. Модифицирование поверхности нанотрубок различными химическими соединениями позволяет изменять их электронную структуру и тем самым электрические, оптические, сорбционные и другие свойства [1].

Имеющиеся в литературе данные показывают, что в зависимости от способа модификации УНТ можно получить желаемое изменение их физических свойств, представляющих практический интерес. Например, предложено использование окисленных УНТ в качестве эффективных сорбентов для извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов из водных растворов [5]. Было установлено, что сорбционная способность окисленных УНТ увеличивается с ростом концентрации карбоксильных групп на поверхности УНТ и увеличением рН (водородного показателя) водной фазы [6]. При этом увеличение кислотности водной фазы до $\text{pH} = 1$ приво-

дит к полному подавлению сорбции лантаноидов (III) и америция (III) окисленными УНТ [7]. Это затрудняет их использование для извлечения лантаноидов и актиноидов из сильноокислых растворов сложного состава, в том числе из отходов радиохимических производств [8]. Однако выбор иного способа модифицирования УНТ, а именно их нековалентное модифицирование диоксидом тетрафенилметилendifосфина (ТФМДФО), позволяет обеспечить эффективную сорбцию ионов лантаноидов из растворов HNO_3 [9]. Отмечено также, что извлечение лантаноидов путем экстракции растворами ТФМДФО значительно возрастает в присутствии ИЖ [10].

С учетом этого обстоятельства, а также приведенных выше результатов исследований в настоящей работе в качестве объекта изучения была выбрана система УНТ/ИЖ на основе многостенных углеродных нанотрубок и гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия. Для выяснения особенностей взаимодействия ионной жидкости с нанотрубками был синтезирован и исследован методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии композитный материал УНТ/ИЖ. Также были изучены сорбционные свойства композита по отношению к ионам лантаноидов в азотно-кислых водных растворах, содержащих ТФМДФО.

2. Методика эксперимента

В настоящей работе использовался углеродный наноструктурный материал „Таунит“, выпускаемый ООО „НаноТехЦентр“ (Тамбов, Россия) в промышленных масштабах. В соответствии с [11] этот материал представляет собой углеродные наномасштабные образования цилиндрической формы с внутренней полостью. Они являются многослойными структурами с коническим расположением графеновых слоев. Технология получения материала и его характеристики приведены в [11]. В соответствии с [11] МУНТ имеют длину $\sim 2 \mu\text{m}$ и более, наружный диаметр 15–40 nm, внутренний диаметр 3–8 nm.

Диоксид ТФМДФО был синтезирован по методике [12], а $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ (Merck) использовали без дополнительной очистки. Имобилизацию ионной жидкости на поверхности „Таунита“ проводили по методике, описанной в [13], которая заключалась в следующем. Навеску нанотрубок помещали в бюкс, добавляли раствор $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ в хлористом метиле известной концентрации, перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 h и выпаривали на воздухе до постоянного веса. В результате был получен порошок черного цвета, представляющий собой композитный материал, — нанотрубки, модифицированные ионной жидкостью. Содержание $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ в полученных композитах изменялось от 10 до 50 mass%.

Для исследования сорбционных свойств водные растворы нитратов лантаноидов готовили растворением оксидов лантаноидов в азотной кислоте марки осч с

последующим разбавлением деионированной водой. Распределение микроколичеств нитратов ряда лантаноидов (от La до Lu) в сорбционных системах изучали в статических условиях при комнатной температуре. Исходная концентрация каждого из элементов составляла $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Навеску сорбента (30 mg) перемешивали с водным раствором (3 ml) в течение 1 h.

Концентрацию ионов металлов в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом. Пробы ионизовали в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) и анализировали масс-спектрометром Plasma Quad (Великобритания) по ранее описанной методике [14]. Концентрацию металлов в фазе сорбента определяли исходя из уравнения материального баланса, а концентрацию HNO_3 в водных растворах — потенциометрическим титрованием раствора КОН.

Электронную микроскопию исходных и модифицированных ионной жидкостью нанотрубок выполняли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-100 CX. Для наблюдения „на просвет“ образцы размещали на аморфной углеродной пленке.

Измерение ИК-спектров пропускания образцов проводилось с помощью Фурье-спектрометра IFS-113v при комнатной температуре. Спектры исходных и модифицированных нанотрубок измерялись в спектральном диапазоне $400\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} . Образцы тонким слоем наносили на специально приготовленную подложку монокристаллического КВг. В качестве опорного спектра использовалось пропускание подложки КВг.

Спектр пропускания ионной жидкости измерялся в диапазоне $600\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ с помощью ИК-микроскопа. Ионная жидкость помещалась между двумя пластинами CaF_2 . В качестве опорного использовался спектр пропускания двух пластин CaF_2 с воздушным зазором между ними.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Электронная микроскопия. На рис. 1 приведены ПЭМ-снимки исходного углеродного наноматериала „Таунит“. Видно, что этот материал состоит из углеродных квазиодномерных образований цилиндрической формы с внешним диаметром $\sim 20 \text{ nm}$ и внутренней полостью диаметром $\sim 7 \text{ nm}$.

Рис. 1, а показывает, что материал „Таунит“ содержит нанотрубки различного диаметра и формы. В основном наблюдаются нанотрубки с закрытыми концами, но попадаются также и трубки с открытым концом (см. вставку на рис. 1, а) или свернутые в кольцо. Наши снимки при максимальном разрешении (см. вставку на рис. 1, б) подтверждают, что, согласно классификации, приведенной в [15], это пакетированные МУНТ со структурой „ламповые абажуры“ (рис. 1.16, в в [11]),

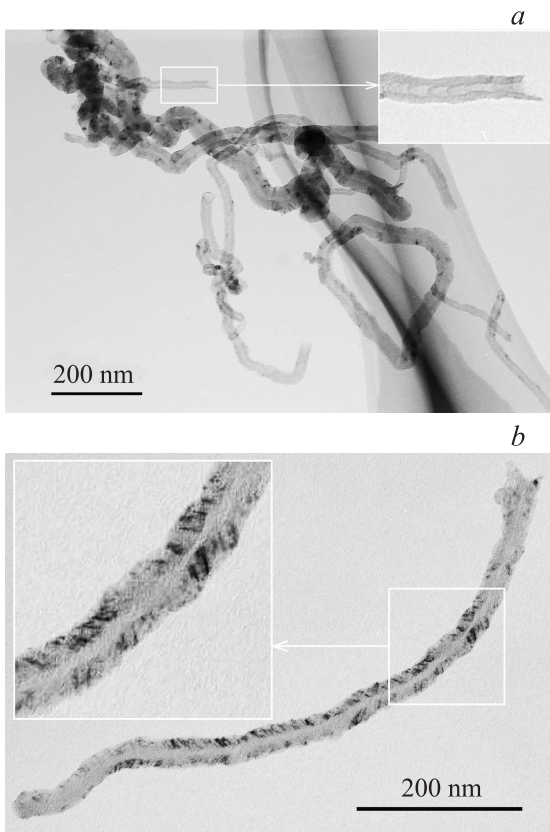


Рис. 1. ПЭМ-снимки углеродного наноматериала „Таунит“.

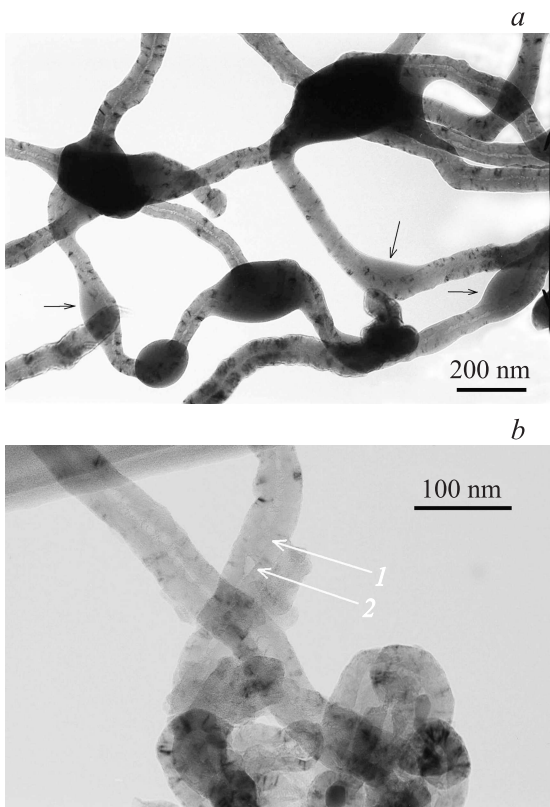


Рис. 2. ПЭМ-снимки многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных ионной жидкостью.

т.е. исследуемые нанотрубки являются многослойными структурами с коническим расположением графеновых слоев. Эта структура отчетливо проявилась на вставке к рис. 1, *b* за счет контраста, вызываемого упругим рассеянием электронов на пакетах графеновых „абажуров“ в тех местах стенок трубки, где выполняются условия для брэгговского отражения падающей волны. Наряду с нанотрубками такой структуры образец содержит также углеродные бамбукообразные нановолокна (рис. 1.16, *d* в [11]). Этот тип наноструктур виден на вставке к рис. 1, *a*. В исследуемом материале помимо нанотрубок обнаружены остаточные частицы металлического катализатора и различного рода углеродные образования.

На ПЭМ-снимках модифицированных нанотрубок видно, что ИЖ в полученном нами композите МУНТ/ИЖ распределяется весьма неравномерно. Из рис. 2, *a* видно, что жидкость сконцентрирована преимущественно в местах переплетения нанотрубок (большие темные пятна). Вместе с тем есть участки индивидуальных нанотрубок, частично покрытые жидкостью (показаны стрелками), а также практически непокрытые слоем ионной жидкости. Рис. 2, *b* также показывает, что в некоторых нанотрубках жидкость может частично заполнять и внутреннюю полость. Светлыми стрелками показаны соседние участки внутренней полости трубки, один из которых (1) заполнен (не видно внутреннего канала), а другой (2) не заполнен ионной жидкостью.

Скорее всего, при модифицировании ИЖ проникает во внутренние полости только тех нанотрубок, которые имеют открытый конец. Аналогичный результат наблюдался в [4], где для заполнения многослойных нанотрубок ИЖ их концы предварительно открывали.

3.2. ИК-спектроскопия. На рис. 3 приведено схематическое изображение ионной жидкости (гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия), используемой для модифицирования нанотрубок. Она состоит из неорганического аниона $(PF_6)^-$ и органического катиона. На схематическом изображении катиона цифрами пронумерованы позиции атомов углерода и азота, составляющих имидазолиевое (Im) кольцо катиона. Катион — 1-бутил-3-метилимидазолий — является производной от иона имидазолия, в котором атомы водорода, связанные с атомами азота (позиции 1 и 3), замещены алкилами — метилом (CH_3) и бутилом (C_4H_9), а атомы водорода, связанные с углеродом (позиции 2, 4, 5), не замещаются.

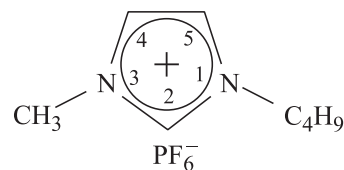


Рис. 3. Схематическое изображение молекулы ионной жидкости [bmim]PF₆.

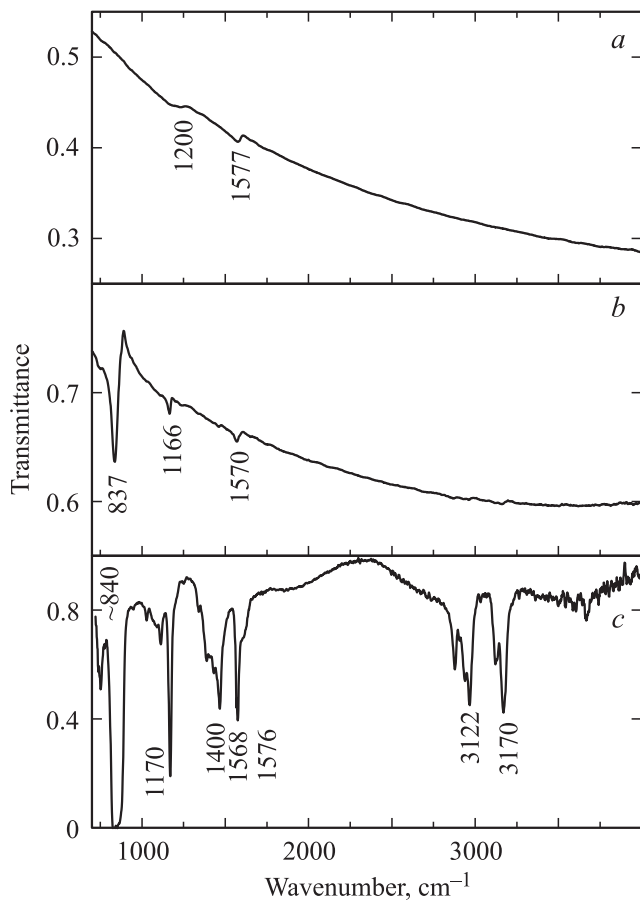


Рис. 4. Спектры пропускания нанотрубок (а), композитного материала на основе ионной жидкости и нанотрубок (б), ионной жидкости (с).

На рис. 4 приведены ИК спектры пропускания: исходных МУНТ (а), модифицированных нанотрубок (б) и ионной жидкости (с).

Пропускание нанотрубок монотонно уменьшается при изменении волнового числа от 700 до 4000 cm^{-1} . Это обусловлено рассеянием света на шероховатой поверхности образца. На фоне этой монотонной зависимости наблюдается линия поглощения 1577 cm^{-1} . В опубликованных ранее [16,17] спектрах пропускания МУНТ линию поглощения $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ относили к собственной колебательной моде нанотрубок, а именно тангенциальной. Эта мода обусловлена движением атомов углерода в плоскости графенового слоя, из которого свернута нанотрубка. Тангенциальная мода 1577 cm^{-1} , присутствующая в нашем спектре, имеет малую интенсивность, что обусловлено отсутствием статического дипольного момента в углеродных нанотрубках. В результате этого ИК-активность данной моды связывается с динамическим моментом, который является слабым [18].

Другая особенность спектра МУНТ — широкая линия поглощения слабой интенсивности $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$. Подобная линия поглощения $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ наблюдалась в [16]. Ее интенсивность возростала при введении де-

фектов (С–О–С) в структуру нанотрубок. Полагаем, что появление полосы $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ в нашем ИК-спектре также обусловлено дефектностью нанотрубок. Различие в спектральном положении этой линии можно объяснить разной степенью раскрытия фонной ветви, которая зависит от структурного совершенства образца, т.е., оптические переходы, связанные с линией 1200 cm^{-1} , происходят при волновом векторе $\mathbf{k} > 0$ вследствие дефектности кристаллической структуры. В случае совершенных кристаллических структур оптические переходы наблюдаются только при $\mathbf{k} = 0$ (линия поглощения 1590 cm^{-1}). Такая интерпретация основана на результатах исследований наногрифта методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния [19,20].

Спектр пропускания ионной жидкости (рис. 4, с) состоит из ряда узких линий поглощения, обусловленных колебательными модами. В высокоэнергетической части спектра наблюдаются линии, связанные с валентными колебаниями связей С–Н [21–24]. В области 2800–3000 cm^{-1} это линии поглощения, обусловленные колебаниями С–Н в группах алкилов CH_2 и CH_3 , а в области 3000–3200 cm^{-1} — валентными колебаниями связей С–Н в имидазольном кольце. Вторая область спектра ионной жидкости [bmim]PF₆ включает две линии поглощения с максимумами при 3170 и 3122 cm^{-1} . В работе [23] был детально исследован вопрос интерпретации происхождения этих линий и предложено их отнесение, отличное от общепринятого. Ранее считалось, что поглощение при $\sim 3170 \text{ cm}^{-1}$ обусловлено валентными синфазными и противофазными колебаниями связей С(4,5)–Н, а поглощение при $\sim 3120 \text{ cm}^{-1}$ — с валентным колебанием С(2)–Н, спектральное положение которого смещено в длинноволновую область вследствие влияния водородной связи, возникающей между катионом и анионом PF₆[−]. Используя классический экспериментальный метод изотопического Н/Д-замещения, а также результаты теоретических расчетов частот с учетом ангармоничности С–Н-осцилляторов, авторы [23] показали, что первое поглощение обусловлено всеми С–Н-колебаниями имидазольного кольца (синфазными С(4,5)–Н, С(2)–Н и противофазными С(4,5)–Н), а линия поглощения $\sim 3120 \text{ cm}^{-1}$ является результатом Ферми-резонанса между С–Н-колебаниями и обертонами или комбинацией внутривибрационных мод R1 и R2 имидазольного кольца. В нашем спектре (рис. 4, с) моды R1 и R2 — это линии поглощения 1576 и 1568 cm^{-1} соответственно.

В спектральной области с $\nu < 1500 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности. В соответствии с [25,26] они обусловлены деформационными С–Н-колебаниями CH_2 - и CH_3 -групп ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$), а также CH_3 -N- и CH_2 -N-валентными колебаниями (1170 cm^{-1}). Интенсивная полоса поглощения $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ принадлежит асимметричным валентным колебаниям аниона PF₆[−]. Рядом с ней на-

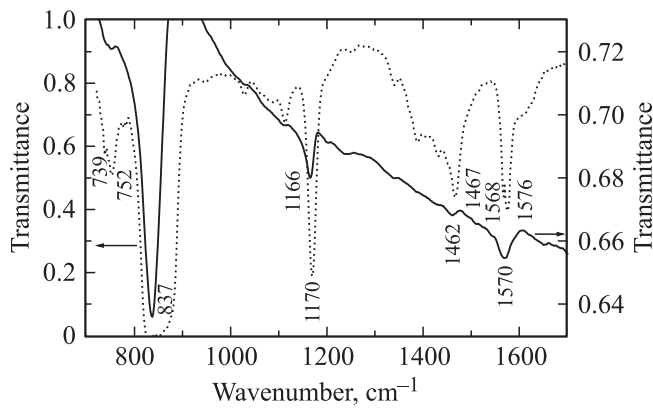


Рис. 5. Спектры пропускания композитного материала (сплошная кривая) и ионной жидкости (пунктир) в области $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$.

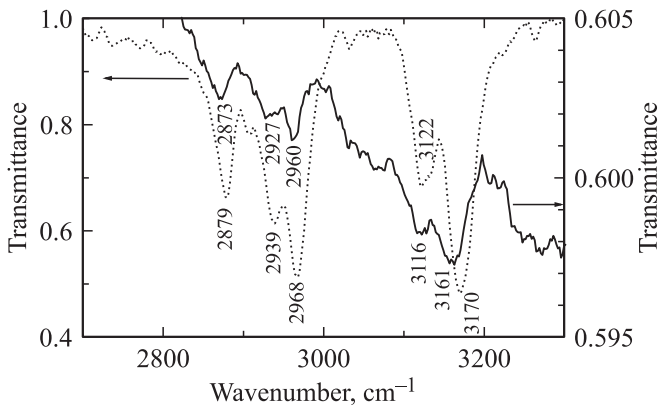


Рис. 6. Спектры пропускания композитного материала (сплошная кривая) и ионной жидкости (пунктир) в области валентных колебаний связи C–N.

блюдаются две линии меньшей интенсивности 752 и 739 cm^{-1} (рис. 5), обусловленные деформационными СН-колебаниями имидазольного кольца перпендикулярно его плоскости и симметричными валентными колебаниями аниона PF_6^- соответственно [27].

Кроме спектров пропускания исходных нанотрубок и ионной жидкости представлен спектр нанотрубок, модифицированных ИЖ, т. е. композита (рис. 4, б). В спектре композита можно выделить три интенсивные линии поглощения. Две из них ~ 837 и $\sim 1166 \text{ cm}^{-1}$ — проявление двух самых интенсивных линий ионной жидкости, поскольку в спектре исходных нанотрубок таких линий не наблюдается. Линия поглощения композита $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ является суперпозицией самой сильной и широкой линии поглощения нанотрубок 1577 cm^{-1} и практически совпадающего с ней по спектральному положению узкого дублета ионной жидкости 1568 и 1576 cm^{-1} средней интенсивности. Линия поглощения нанотрубок $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ в спектре композита почти не видна из-за относительно малой интенсивности.

На рис. 5 спектры ИЖ и композита представлены в области $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$ для более детального рас-

смотрения. В случае отсутствия взаимодействия между компонентами композитного материала спектр композита является суперпозицией спектров исходных составляющих. В нашем случае спектр композита не удастся описать простой суперпозицией спектров исходных компонентов. Во-первых, соотношение интенсивностей некоторых линий в спектре композита отличается от их соотношения в спектре ИЖ. Так, в спектре ИЖ дублет 1568 и 1576 cm^{-1} и линия 1467 cm^{-1} имеют примерно одинаковые интенсивности, но в спектре композита линия 1570 cm^{-1} значительно интенсивнее линии 1462 cm^{-1} (1467 cm^{-1} в ИЖ). Во-вторых, в спектре композита отчетливо наблюдается спектральный сдвиг линий ионной жидкости в область низких энергий на $4\text{--}6 \text{ cm}^{-1}$. На рис. 6 представлены спектры ИЖ и композита для их сравнения в области валентных колебаний связей C–N. Видно, что смягчаются валентные колебания C–N связей как алкилов, так и имидазольного кольца. Величины частотных сдвигов составляют $6\text{--}12 \text{ cm}^{-1}$. Наблюдаемые частоты колебательных мод ИЖ и композита приведены в таблице. Как видно из таблицы, наблюдается сдвиг в области низких энергий практически всех линий поглощения ионной жидкости, что свидетельствует о существовании взаимодействия между молекулами ионной жидкости и нанотрубками.

Существенно также, что в спектре композита не было обнаружено дополнительных линий. Это свидетельствует о том, что модифицирование не сопровождается образованием химической связи между нанотрубками и ионной жидкостью.

В работе [28] при исследовании поведения ионной жидкости на границе раздела жидкость/слюда методом атомно-силовой микроскопии наблюдались многослойные структуры, включающие жидкую и твердую фазу $[\text{bmim}]\text{PF}_6$. Экспериментально измеренная толщина слоев у поверхности слюды составляла $7\text{--}8 \text{ \AA}$. При этом слой, непосредственно контактирующий с поверхностью слюды, имел упорядоченную структуру, проявляя черты твердой фазы. Теоретические расчеты межфазной границы $[\text{bmim}]\text{PF}_6/\text{графит}$ методом молекулярной динамики [29,30] показывают, что структура ионной жидкости вблизи поверхности графита отличается от структуры в объеме и представляет собой хорошо упорядоченную фазу. Толщина этой фазы составляет $\sim 20 \text{ \AA}$ и включает три мономолекулярных слоя, которые характеризуются малой подвижностью ионов, их пространственной и ориентационной упорядоченностью. Теоретические расчеты также показали, что кольцо имидазолия и бутиловая цепочка катиона $[\text{bmim}]^+$ нижнего слоя ионной жидкости лежат плоско на графитовой поверхности. Таким образом, работы [28–30] подтверждают наличие существенного взаимодействия между ионной жидкостью и кристаллической поверхностью, с которой она контактирует.

В нашем случае взаимодействие нанотрубок и ионной жидкости проявляется в сдвиге в область низких энергий

Экспериментально измеренные частоты колебательных мод ионной жидкости и композита и их тип

Группа атомов	Тип колебания	Частота в ИЖ, cm^{-1}	Частота в композите, cm^{-1}	Сдвиг частоты, cm^{-1}
$\text{CH}_2\text{-N}$ $\text{CH}_3\text{-N}$	Валентное	1170	1166	4
C-H -алкилы	Деформационное	1467	1462	5
Im-кольцо	Валентное	1568	—	—
		1576	1570	6
C-H -алкилы	«	2879	2873	6
		2939	2927	12
		2968	2960	8
Im-кольцо + C-H Im-кольца	Ферми-резонанс	3122	3116	6
C-H Im-кольца	Валентное	3170	3161	9

линий в спектрах пропускания и перераспределении интенсивностей колебательных мод. Это можно объяснить тем, что π -электроны нанотрубок экранируют взаимодействие зарядов атомов ионной жидкости, ослабляя тем самым колебательные связи между ними. В результате в спектре нанотрубок, модифицированных ИЖ, наблюдается смягчение колебательных мод. Поскольку наблюдается сдвиг практически всех линий ионной жидкости, можно предположить, что как плоскость кольца имидазолия катиона [bmim]⁺, так и бутиловая цепочка ориентированы параллельно поверхности нанотрубок. В противном случае в спектре наблюдался бы сдвиг лишь тех линий поглощения, которые обусловлены колебаниями атомов ионной жидкости, расположенных ближе всего к поверхности нанотрубок.

3.3. Сорбционные свойства. Помимо ИК-спектров были исследованы сорбционные свойства нанотрубок, модифицированных ионной жидкостью, по извлечению ионов тяжелых металлов из кислой среды. Предварительно было установлено, что немодифицированный „Таунит“ практически не извлекает ионы лантаноидов (Ln^{3+}) из 0.1 М раствора HNO_3 . В присутствии ТФМДФО в водном растворе степень извлечения

лантаноидов E_{Ln} возрастает, однако полного извлечения не наблюдается (нижняя кривая на рис. 7). Ранее было показано, что ионы Ln^{3+} извлекаются в таких системах в виде комплексов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, где L — ТФМДФО [9]. Увеличению степени извлечения таких комплексов способствует увеличение концентрации ТФМДФО и HNO_3 .

При использовании в качестве сорбента нанотрубок, модифицированных ионной жидкостью [bmim]PF₆, сорбция Ln^{3+} возрастает по мере увеличения содержания ИЖ от 20 до 50% (средняя и верхняя кривые на рис. 7).

Это может быть связано с вхождением аниона PF₆⁻ в состав извлекаемого комплекса, что приводит к повышению его гидрофобности, способствующей переходу комплекса в фазу сорбента. Наблюдается тенденция уменьшения степени извлечения в ряду лантаноидов от La к Lu (рис. 7). Такая же зависимость наблюдалась и при экстракции ионов Ln^{3+} из азотно-кислых растворов растворами ТФМДФО в органических растворителях [31] и была объяснена уменьшением энергии гидратации ионов Ln^{3+} по мере уменьшения их ионных радиусов в ряду лантаноидов с увеличением их атомного номера.

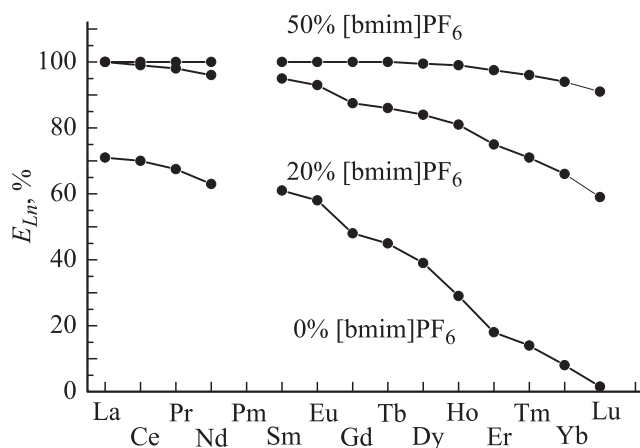


Рис. 7. Зависимость степени извлечения лантаноидов (E_{Ln}) от концентрации ионной жидкости в водном растворе (0.1 М HNO_3 и $1 \cdot 10^{-3}$ ТФМДФО).

4. Заключение

Таким образом, в работе синтезирован и исследован твердофазный композитный материал на основе многостенных нанотрубок и ионной жидкости [bmim]PF₆. С помощью просвечивающего электронного микроскопа показано, что исходные МУНТ имеют структуру „ламповых абажуров“. В композите ионная жидкость сконцентрирована преимущественно в местах переплетения нанотрубок. В случае индивидуальных нанотрубок наблюдаются участки, частично покрытые жидкостью, а также практически непокрытые слои ионной жидкости. Методом ИК-спектроскопии показано, что между нанотрубками и ионной жидкостью наблюдается взаимодействие, проявляющееся в смягчении колебательных мод ионной жидкости. Исследовано влияние концентрации ионной жидкости на сорбционную емкость композитов

МУНТ/ИЖ по отношению к ионам тяжелых металлов. Установлено, что степень извлечения лантаноидов из кислых растворов увеличивается с ростом содержания ионной жидкости в композитном материале от 20 до 50%.

Заметим, что композитные материалы на основе этих же компонентов, но с другим весовым соотношением были получены ранее и названы „мягкими“ [2] за свою способность к формообразованию. В настоящее время эти материалы нашли прикладное применение, в частности, в электрохимии. Например, они успешно используются для модифицирования электродов при разработке биосенсоров и чувствительных датчиков для определения различных соединений в биологических жидкостях [32]. Композитный материал на основе ионной жидкости [bmim]PF₆ и многостенных нанотрубок, полученный в настоящей работе, является твердофазным. Исследованный композит МУНТ/ИЖ может быть использован для извлечения и концентрирования ионов лантаноидов из азотно-кислых растворов.

Список литературы

- [1] Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова, Я.И. Эстрин. Успехи химии **79**, 1027 (2010).
- [2] T. Fukushima, T. Aida. Chem. Eur. J. **13**, 5048 (2007).
- [3] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida. Science **300**, 2072 (2003).
- [4] S. Chen, G. Wu, M. Sha, S. Huang. J. Am. Chem. Soc. **129**, 2416 (2007).
- [5] M. Valcarcel, S. Cardenas, B.M. Simonet, Y. Moliner-Martinez, R. Lucena. Trends Anal. Chem. **27**, 34 (2008).
- [6] G.P. Rao, C. Lu, F. Su. Sep. Purif. Technol. **58**, 224 (2007).
- [7] P. Liang, Y. Liu, L. Guo. Spectrochim. Acta B **60**, 125 (2005).
- [8] Г.В. Мясоедова, Н.П. Молочникова, А.Г. Ткачев, Е.Н. Туголуков, С.В. Мищенко, Б.Ф. Мясоедов. Радиохимия **51**, 138, (2009).
- [9] A.N. Turanov, V.K. Karandashev, N.K. Evseeva, N.N. Kolesnikov, D.N. Borisenko. Rus. J. Phys. Chem. A **82**, 2223 (2005).
- [10] А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин. Радиохимия **50**, 229 (2008).
- [11] С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. Машиностроение, М. (2008). 320 с.
- [12] В.А. Чаузов, Ю.Н. Студнев, М.Г. Износткова, А.В. Фокин. ЖОХ **57**, 54 (1987).
- [13] E.P. Horwitz, M.L. Ditz. Anal. Chem. Acta **238**, 263 (1990).
- [14] А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, Е.Н. Цветков. ЖНХ **40**, 1296 (1995).
- [15] Э.Г. Раков. Нанотрубки и фуллерены. Логос, М. (2006). 376 с.
- [16] A.V. Vazhenov, T.N. Fursova, S.S. Grazhulene, A.N. Red'kin, G.F. Telegin. Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures **18**, 564 (2010).
- [17] S. Zhu, H. Zhang, R. Bai. Mater. Lett. **61**, 16 (2007).
- [18] J.-L. Bantignies, J.-L. Sauvajol, A. Rahmani, E. Flahaut. Phys. Rev. B **74**, 195 425 (2006).
- [19] А.Н. Бехтерев, В.М. Золотарев. Опт. и спектр. **102**, 967 (2007).
- [20] R.J. Nemanich, S.A. Solin. Phys. Rev. B **20**, 392 (1979).
- [21] Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, D. Kim. J. Phys. Chem. B **112**, 4735 (2008).
- [22] A. Yokozecki, D.J. Kasprzak, M.B. Shiflett. Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 5018 (2007).
- [23] J.-C. Lassegues, J. Grondin, D. Cavagnat, P. Johansson. J. Phys. Chem. A **113**, 6419 (2009).
- [24] J. Grondin, J.-C. Lassegues, D. Cavagnat, T. Buffeteau, P. Johansson, R. Holomb. J. Raman Spectr. **42**, 733 (2011).
- [25] J. Wang, H. Chu, Y. Li. ACS Nano **2**, 2540 (2008).
- [26] Интернет-ресурс: <http://etd.ohiolink.edu/send-pdf.cgi/BEKOU%20EVANGELIA.pdf?ucin1045773164>
- [27] T. Buffeteau, J. Grondin, J. C. Lassegues. Appl. Spectr. **64**, 112 (2010).
- [28] Y. Liu, Y. Zhang, G. Wu, J. Hu. J. Am. Chem. Soc. **128**, 7456 (2006).
- [29] S.A. Kislenco, I.S. Samoylov, R.H. Amirov. Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 5584 (2009).
- [30] M. Sha, F. Zhang, G. Wu, H. Fang, C. Wang, S. Chen, Y. Zhang, J. Hu. J. Phys. Chem. **128**, 134 504 (2008).
- [31] А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин. Радиохимия **43**, 66 (2001).
- [32] H. Tao, W. Wei, X. Zeng, X. Liu, X. Zhang, Y. Zhang. Microchim. Acta **166**, 53 (2009).