

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД БОЭМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

**Аннотация.** В работе предложен модифицированный вариант титриметрического метода Боэма для определения гидроксильных групп, содержащихся в нанотрубках в виде аналогов фенольных групп, в карбоксильных группах, а также гидроксильных групп, образующихся при гидролизе лактонных и ангидридных циклов. От известных методик, где дегазация проводится путем длительного пропускания инертных газов (N<sub>2</sub>, Ar), предлагаемая методика отличается способом удаления CO<sub>2</sub> из реакционной системы в вакууме и применением кондуктометрического метода определения точки эквивалентности, что позволяет получать более воспроизводимые результаты при низких содержаниях функциональных групп ( $n \cdot 10^{-4}$  моль/г) в образцах углеродных нанотрубок.

**Ключевые слова:** титриметрия, кондуктометрия, потенциометрия, углеродные нанотрубки, поверхностные функциональные группы.

## MODIFIED METHOD BOEHM FOR DETERMINATION OF HYDROXY GROUPS IN CARBON NANOTUBES

**Abstract.** In this paper we propose a modified version of Boehm's titration method of determination of hydroxyl groups contained in nanotubes in the form of phenolic group analogues in carboxyl groups, as well as in hydroxyl groups formed as a result of the hydrolysis of lactone and anhydride cycles. The proposed method is different from the known techniques, where decontamination is carried out by a long pass of inert gases (N<sub>2</sub>, Ar), by its way of removing CO<sub>2</sub> from the reaction system in vacuum and applying conductometric method for determining the equivalence point, which allows to obtain more reproducible results with low amounts of functional groups ( $n \cdot 10^{-4}$  mol / g) in samples of carbon nanotubes.

**Key words:** titration analysis, conductometry, potentiometry, carbon nanotubes, surface functional groups.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают комплексом уникальных физико-химических свойств, что открывает перспективы их использования в водородной энергетике, электронике, изготовлении сенсоров, катализаторов, сорбентов, источников тока и в целом ряде других высоких технологий. Возможности использования углеродных нанотрубок в тех или иных приложениях определяются их агрегативной устойчивостью, смачиваемостью, зарядом поверхности, способностью к катионному обмену и другими свойствами, зависящими от содержания на их поверхности определенных функциональных групп. Химическая модификация поверхностных функциональных групп УНТ необходима для создания катализаторов, сорбентов, композитных материалов и молекулярных зондов на их основе. Таким образом, для решения целого ряда прикладных задач, связанных с использованием УНТ необходимо иметь информацию о характере и содержании функциональных групп на их поверхности.

На рис. 1. представлены типы функциональных групп (ФГ), которые могут присутствовать в структуре УНТ, это карбоксильные (а), ангидридные (б), гидроксильные - (в), кетонные (г), эфирные (д), лактонные (е), альдегидные (ж) группы. При этом, наличие гидролитически неустойчивых ангидридных циклов весьма маловероятно и их содержание может учитываться совместно с лактонными циклами.

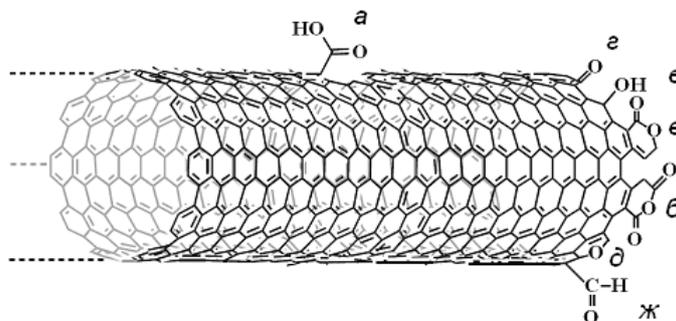


Рис. 1. Типы функциональных групп, которые могут содержаться на поверхности УНТ: карбоксильные (а), ангидридные (б), гидроксильные - (в), кетонные (г), эфирные (д), лактонные (е), альдегидные (ж).

Для определения функциональных групп в углеродных материалах нашли применение методы инфракрасной и фотоэлектронной спектроскопии, титриметрические и электрокинетические методы [2]. Для определения гидроксильных групп различной природы (фенольных групп, карбоксильных групп), а также гидроксильных групп, образующихся при гидролизе лактонных и ангидридных циклов в углеродных материалах очень часто используется метод Боэма [1], основанный на том, что группы разного типа имеют различную кислотность и могут быть нейтрализованы основаниями разной силы. В работе [1] на основе рассмотрения соответствующих констант равновесий показано, что при обработке углеродных материалов 0,05 н. раствором гидроксида натрия раскрываются лактонные и ангидридные циклы (с образованием гидроксильных и карбоксильных групп), а также нейтрализуются карбоксильные и фенольные гидроксильные группы. При обработке 0,05 н. раствором карбоната натрия нейтрализуются карбокси- и лактонные и ангидридные группы, при обработке 0,05 н. раствором гидрокарбоната натрия нейтрализуются карбокси-группы; содержание фенольных гидроксигрупп рассчитывается по разнице между общим содержанием функциональных групп, полученным из результатов обработки навески пробы раствором гидроксида натрия и суммарным содержанием карбокси- и лактонной групп.

В различных работах показаны возможности применения метода для определения гидроксильных групп в образцах активных углей, графита [1-4] и углеродных нанотрубок [5].

Несмотря на то, что принципиальная схема, предложенная Боэмом, широко используется, унифицированной методики, основанной на этой схеме, не существует, что затрудняет сопоставление результатов, полученных разными исследователями. Различные варианты метода Боэма различаются соотношением массы пробы и объемов растворов оснований, длительностью выдержки проб до момента титрования, методом исключения влияния диоксида углерода, содержащегося в воздухе и методом определения конечной точки титрования [3;4].

На основе анализа литературных данных нами предлагается следующая методика определения гидроксильных групп в УНТ, основанная на методе Боэма: в три круглодонные колбы объемом 100 см<sup>3</sup> помещают навески УНТ массой ≈ 1г, взвешенные с точностью ± 0,001 г, приливают по 25,0 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, закрывают колбы проб-

ками с вставленными в них газоотводными трубками с краном. Далее колбы помещают в ультразвуковую ванну и проводят дегазацию в ультразвуке при остаточном давлении  $\approx 20$  мм рт.ст. в течение 5 минут. Затем колбы открывают и приливают к их содержимому по  $25 \text{ см}^3$  0,1 н. растворов: в первую - карбоната натрия, во вторую – гидрокарбоната натрия, в третью - гидроксида натрия. Колбы закрывают, помещают их в ультразвуковую ванну, в течение 5 минут откачивают из них воздух ( $\approx 20$  мм рт.ст.) и оставляют на 3 суток. Далее растворы фильтруют через бумажный фильтр (белая лента), отбирают три аликвоты фильтрата по  $5 \text{ см}^3$  в колбы для титрования, в которые предварительно помещено  $50 \text{ см}^3$  воды и  $5 \text{ см}^3$  0,1 н. соляной кислоты. Растворы титруют из микробюретки свежеприготовленным 0,1 М раствором гидроксида натрия кондуктометрическим методом. Точку эквивалентности находят аналитическим методом, решая систему уравнений, одно из которых описывает ход кривой титрования до точки эквивалентности, другое – после. Количество вещества оснований пошедших на нейтрализацию функциональных групп ( $n$ ) находят по формуле:

$$n = C_{\text{исх}} V_{\text{исх}} - V_{\text{исх}} \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_3},$$

$C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация основания, моль/дм<sup>3</sup> (0,05 моль/дм<sup>3</sup>),  
 $V_{\text{исх}}$  – объем раствора основания в колбе,  $V_1$ ,  $C_1$  – объем и концентрация соляной кислоты,  $V_2$ ,  $C_2$  – объем и концентрация гидроксида натрия, используемого для титрования,  $V_3$  – объем титруемой аликвотной части основания.

От известных методик, основанных на методе Боэма, где дегазация проводится путем длительного пропускания инертных газов ( $\text{N}_2$ , Ar), предлагаемая методика отличается способом удаления  $\text{CO}_2$  из реакционной системы в вакууме при озвучивании и применением кондуктометрического метода определения точки эквивалентности.

В табл. 1 приведены результаты определения общего содержания гидроксильных групп в образцах углеродного наноматериала «Таунит», представляющем собой многослойные углеродные нанотрубки диаметром 10 – 60 нм и длиной до нескольких мкм в сравнении с данными, полученными потенциометрическим методом. Из данных, приведенных табл. 1. видно, что предложенный метод позволяет снизить погрешность определения гидрокилсодержащих функциональных групп в образцах углеродных нанотрубок.

Таблица 1.

**Результаты определения общего содержания карбоксильных, фенольных гидроксигрупп, ангидридных и лактонных циклов в образцах углеродного наноматериала «Таунит» потенциометрическим и кондуктометрическим методом**

Образец	Общее содержание функциональных групп, ммоль/г	
	Найдено потенциометрическим методом ( $n = 3; P = 0,95$ )	Найдено кондуктометрическим методом ( $n = 3; P = 0,95$ )
УНМ Таунит, обработка конц. $\text{HNO}_3$ (7 часов)	$0,30 \pm 0,09$	$0,29 \pm 0,06$
УНМ Таунит, обработка конц. $\text{HNO}_3$ (15 минут)	$0,15 \pm 0,15$	$0,12 \pm 0,05$

В таблице 2 приведены результаты определения карбоксильных, фенольных гидроксигрупп и ангидридных и лактонных групп по предлагаемой методике в образце УНМ «Таунит», предварительно очищенном от металлов 6 М соляной кислотой.

Таблица 2.

**Содержание карбоксильных, фенольные гидроксигрупп и лактонных функциональных групп в образце УНМ «Таунит»**

Функциональная группа	Σ ФГ	Гидрокси-группы	Карбокси-группы	Лактонные и ангидридные группы
Содержание ммоль/г	0,51 ± 0,07	0,24 ± 0,07	0,26 ± 0,01	< 0,002

Таким образом, показано, что модификация метода Боэма применением вакуума в сочетании с использованием ультразвуковой обработки для удаления атмосферного диоксида углерода, а также и кондуктометрической фиксацией точки эквивалентности позволяет получать достаточно точные и воспроизводимые результаты при анализе углеродных нанотрубок.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups // *Advances in catalysis and related subjects*. 1966. №16 — Pp. 197–274.
2. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // *Carbon* V. 40 (2002), pp. 145–149.
3. Goertzen S.L., Theriault K.D., Oickle A.M. e.a. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination // *Carbon* V. 48 (2010). — Pp. 1252–1261.
4. Oickle A.M., Goertzen S.L., Hopper K. R. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant // *Carbon* V. 48 (2010). — Pp. 3313–3322.
5. Wang Z., Shirley M.D., Meikle S. T. e.a. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions // *Carbon* — 2009. V. 47. — P. 73 — 79.