

УДК 544.723+547.562

АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2011 Л. Ю. Котел, А. В. Бричка, Т. В. Чернявская, М. И. Терец, С. Я. Бричка*

Многослойные углеродные нанотрубки модифицированы азотной кислотой и восстановлением в инертной атмосфере аргона при температурах 500, 800 и 1200°C. Установлено, что с повышением температуры прокаливания углеродных нанотрубок уменьшаются удельная поверхность от 525 до 245 м²/г и содержание кислорода на поверхности образцов. Изучена зависимость адсорбции фенола на углеродных нанотрубках от температуры их прокаливания. Выявлено, что модифицированные кислородом углеродные нанотрубки имеют высокую адсорбционную активность по отношению к фенолу. Адсорбция фенола на поверхности нанотрубок составляет 0.564–0.744 ммоль/г.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, адсорбция, фенол.

Введение

Фенол широко используется в качестве сырья и является одним из основных отходов нефтехимической, текстильной, фармацевтической, целлюлозно-бумажной, каменноугольной и металлургической промышленности. Фенол также применяется для изготовления лаков, красок, фенол-формальдегидных смол, пластмасс, кожи, резины [1], инсектицидов и гербицидов [2]. Фенол природного происхождения - необходимый компонент биологических и биокостных систем, обязательный участник и продукт метаболизма растительных и животных организмов, не представляет никакой опасности. Высокую токсичность и экологическую опасность по отношению к окружающей среде и человеку имеет фенол в высоких концентрациях, имеющий антропогенное происхождение - продукт промышленных выбросов. Растворимость его составляет 1.55 г на 100 г воды при 21°C. В реки и озера фенол поступает со стоками промышленных предприятий [1].

Вода – это не только источник жизни на земле, но и важнейший компонент в организме. Вода является средой обитания патогенных микроорганизмов и хорошим растворителем для многих опасных веществ, поэтому употребление загрязненной воды приводит к развитию широкого спектра заболеваний. Фенол и его производные очень ядовиты. ПДК С₆Н₅ОН в питьевой воде составляет 0.001 мг/л [4]. Систематическое употребление воды и приготовленной на ней пищи, которая содержит фенол, может привести к изменению структуры белка, разрушению тканей, параличу нервной системы, повреждению почек, печени, поджелудочной железы, обострению аллергических реакций, развитию сердечно-сосудистых патологий, психических расстройств, новообразований, онкологических заболеваний. В хлорированной водопроводной воде, содержащей фенол, возможно образование хлорфенольных соединений, в том числе и диоксинов. Диоксины относятся к категории особо опасных ядов даже в микроскопически малых дозах [5].

Одна из актуальных экологических задач – предотвращение попадания фенола в природные объекты, обработка и очистка сточных вод [1-3, 5-7]. Существует ряд физико-химических и биологических методов очистки сточных вод от растворенного фенола. Например, экстракция, ионный обмен, окисление [1], коагуляция, мембранные и комплексные методы, биологическая деструкция [2] и сорбция [8], а также адсорбционные методы, которые являются самыми эффективными и часто используемыми [1]. В качестве активных сорбентов для решения различных экологических задач широко применяются углеродные материалы [9]. Особое внимание исследователей привлекают углеродные нанотрубки (УНТ) – структуры с уникальными физико-химическими свойствами [10, 11]. Поскольку УНТ имеют пористую структуру и высокую удельную поверхность, которая достигает 2000 м²/г, их активно используют для изготовления сорбентов различного назначения, например, для сорбции водорода [12]. Окислительная обработка нанотрубок приводит к образованию кислородсодержащих групп на их поверхности и

* *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Киев*

может способствовать увеличению адсорбционной активности по отношению к органическим молекулам ароматического ряда [9].

Адсорбцию фенола из воды на углеродных сорбентах исследовали в работах [1-8, 13]. В работе [13] изучали адсорбцию фенола и бензола на гранулах пористых углеродных волокон. Активированный уголь марки F400 модифицировали соляной кислотой и использовали для адсорбции C_6H_5OH в работе [6]. Конкурентную биосорбцию фенола, хлорфенола, о-крезола и ионов $Cr_2O_7^{2-}$ изучали на пленках *Aerobacter viscosus*. Активированный уголь при этом использовали в качестве носителя микроорганизмов в работе [8]. В работе [2] изучали равновесие и кинетику адсорбции фенола и 4-нитрофенола на гранулах активированного угля. Влияние pH среды на адсорбционную активность активированного угля по отношению к фенолу и анилину установили в работе [7]. Лигнин в работе [1] использовали для изучения механизма адсорбции C_6H_5OH . С целью получения недорогих углеродных сорбентов фенола использовали опилки ротанговой пальмы [5] и рисовую шелуху [4]. Однослойные углеродные нанотрубки, окисленные азотной кислотой, применяли для адсорбции о- и п-ксилола в работе [14], а окисленные многослойные нанотрубки для адсорбции резорцина, фенола, катехина, гидрохинона и пирогаллола из воды в работе [3]. Остается открытой проблема поиска эффективных сорбентов для извлечения органических загрязнителей из воды, УНТ имеют большие перспективы для использования в этом направлении.

Цель работы состояла в изучении адсорбции фенола из его водных растворов модифицированными кислородом многослойными углеродными нанотрубками и установлении зависимости адсорбции C_6H_5OH на нанотрубках от температуры их термической обработки.

Экспериментальная часть

Мы использовали сертифицированные многослойные углеродные нанотрубки (диаметр 12–31 нм, длина больше 10 мкм, количество слоев 15–35, чистота 97%), полученные каталитическим пиролизом (Nanothinx S. A.). Модифицировали УНТ по методике, которая подробно описана в работе [15]. Обработку нанотрубок осуществляли ультразвуком в среде концентрированной азотной кислоты на протяжении 12 ч (УНТ^{ncx}). Для получения нанотрубок с разным содержанием кислорода на поверхности их прокаливали в инертной атмосфере аргона при температурах 500 (УНТ⁵⁰⁰), 800 (УНТ⁸⁰⁰) и 1200°C (УНТ¹²⁰⁰) в течении 1 ч.

Углеродные нанотрубки идентифицировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, прибор JEMOOCX-II). Удельную поверхность образцов УНТ измеряли хроматографическим методом по низкотемпературной десорбции аргона (гелий – газ-носитель 93.5 %, аргон – газ-адсорбат 6.5 %). Далее проводили адсорбцию фенола из его водных растворов. Для этого брали навеску УНТ массой 0.05 г, прибавляли 100 мл раствора фенола с концентрацией 0.213 ммоль/л (20 мг/л), перемешивали на протяжении 1-200 мин. Периодически измеряли количество адсорбированного на нанотрубках C_6H_5OH . Данные для построения изотермы получали при взаимодействии растворов фенола объемом 100 мл и концентрациями 0.106-0.532 ммоль/л с навесками УНТ в течении 2 ч. Зависимость адсорбции от pH устанавливали при контакте углеродных нанотрубок с фенолом с концентрацией 0.213 ммоль/л. Значения pH варьировали от 2 до 10.8 при добавлении HCl или NaOH. После установления равновесия измеряли pH растворов. Концентрацию фенола в водных растворах определяли методом броматометрического титрования – титрования избытка брома в присутствии индикатора – крахмал-иодида. Метод обратного титрования с помощью бромид-броматного раствора ($KBrO_3$ и KBr) проводили в кислой среде в присутствии серной кислоты, способствующей мгновенному выделению брома. После выделения Br_2 прибавляли иодид калия. Выделившийся йод титровали раствором тиосульфата натрия. В конце титрования, когда окраска раствора становилась светло-желтой, прибавляли 2 мл раствора крахмала и титровали до исчезновения синей окраски. Средний объем V_1 рассчитывали из результатов трех титрований. В ходе эксперимента определяли общую массу брома, выделяющегося из бромат-бромидного раствора. К дистиллированной воде в том же объеме, в каком был взят анализируемый раствор фенола, прибавляли бромат-бромидный раствор и выдерживали 30 мин. Затем прибавляли иодид калия и через 5 мин титровали выделившийся йод тиосульфатом натрия. Титрование повторяли три

раза, находили средний результат V_2 . Концентрацию фенола (мг/л) рассчитывали по формуле (1):

$$C(C_6H_5OH) = \frac{C(Na_2S_2O_3)(V_2 - V_1)M(^{1/6}C_6H_5OH)}{1000} \times \frac{1000}{V_{np}} \times 1000 \quad (1)$$

где $M(^{1/6}C_6H_5OH)$ — молярная масса эквивалента фенола; V_{np} — объем пробы (водного раствора фенола), взятый для анализа. Величину адсорбции фенола рассчитывали из разности концентраций исходных и равновесных растворов. Неопределенность экспериментальных данных составляла не больше 6%.

Результаты и их обсуждение

Фотографии электронных изображений на просвет углеродных нанотрубок, модифицированных ультразвуковой обработкой в среде азотной кислоты, представлены на рис. 1, *а*. Для получения образцов с разным содержанием кислорода на их поверхности окисленные УНТ прокаливали при 500, 800 и 1200°C (рис. 1, *б–г*).

Известно, что сорбционная активность нанотрубок зависит от строения их поверхности, а также от природы и концентрации кислородсодержащих функциональных групп, которые образуются в результате окислительной обработки [9]. Обработка кислотой также позволяет удалить примеси, такие как аморфный углерод и частицы металла катализатора [14]. Ультразвуковую обработку образцов УНТ в присутствии кислоты проводили с целью увеличения содержания кислорода на их поверхности и удельной поверхности [16].

Значения удельной поверхности составили 525, 320, 263 и 245 м²/г для УНТ^{исх}, УНТ⁵⁰⁰, УНТ⁸⁰⁰ и УНТ¹²⁰⁰, соответственно, с неопределенностью измерения 10%. Вклад функционализации УНТ в определение их удельной поверхности методом термодесорбции аргона нами пренебрегался вследствие низкой поляризуемости инертных газов, что нивелирует влияние функциональных групп поверхности на адсорбцию аргона. Уменьшение удельной поверхности образцов с увеличением температуры их термической обработки (до 1200°C), вероятно, связано с прохождением процессов агрегации нанотрубок. Нами наблюдалось существенное уменьшение количества хемосорбированного кислорода в ряду УНТ^{исх} > УНТ⁵⁰⁰ > УНТ⁸⁰⁰ > УНТ¹²⁰⁰ по данным метода температурно–программированной десорбции СО и СО₂ с масс–спектрометрическим контролем. Полуколичественная оценка концентрации кислорода свидетельствует о том, что для УНТ⁵⁰⁰ все типы функциональных групп – карбоксильных, ангидрида карбоновой кислоты, лактонных, фенольных, эфирных, карбонильных и хинонных сохраняются после прокаливания с уменьшением относительного количества первых трех типов групп. Температура прокаливания 800°C позволяет необратимо удалять с поверхности нанотрубок карбоксильные, ангидрида карбоновой кислоты, лактонные группы. Образцы приобретают ярко выраженные гидрофобные свойства [17]. В образцах УНТ¹²⁰⁰ обнаружили только следы хемосорбированного кислорода.

На рис. 2, *а* представлена зависимость количества адсорбированного фенола из водного раствора с концентрацией 0.213 ммоль/г от времени контакта раствора с модифицированными кислородом нанотрубками. Через 1-100 мин после начала контакта наблюдается значительная адсорбция фенола на УНТ. Далее количество адсорбированного фенола на УНТ растет незначительно. Адсорбционное равновесие достигается через 2 ч. Величина адсорбции на УНТ^{исх}, УНТ⁵⁰⁰, УНТ⁸⁰⁰ и УНТ¹²⁰⁰ через 1 мин и 200 мин контакта равны 0.155, 0.149, 0.151, 0.149 ммоль/г и 0.323, 0.240, 0.215, 0.202 ммоль/г, соответственно. Количество адсорбированного фенола увеличивается с увеличением времени контакта для всех изученных образцов углеродных нанотрубок: для УНТ^{исх} на 52%, УНТ⁵⁰⁰ – 38%, УНТ⁸⁰⁰ – 30% и УНТ¹²⁰⁰ – 26%. Уменьшение адсорбции фенола на нанотрубках в ряду УНТ^{исх} > УНТ⁵⁰⁰ > УНТ⁸⁰⁰ > УНТ¹²⁰⁰, вероятно, связано с уменьшением удельной поверхности образцов в аналогичном ряду от 525 до 245 м²/г.

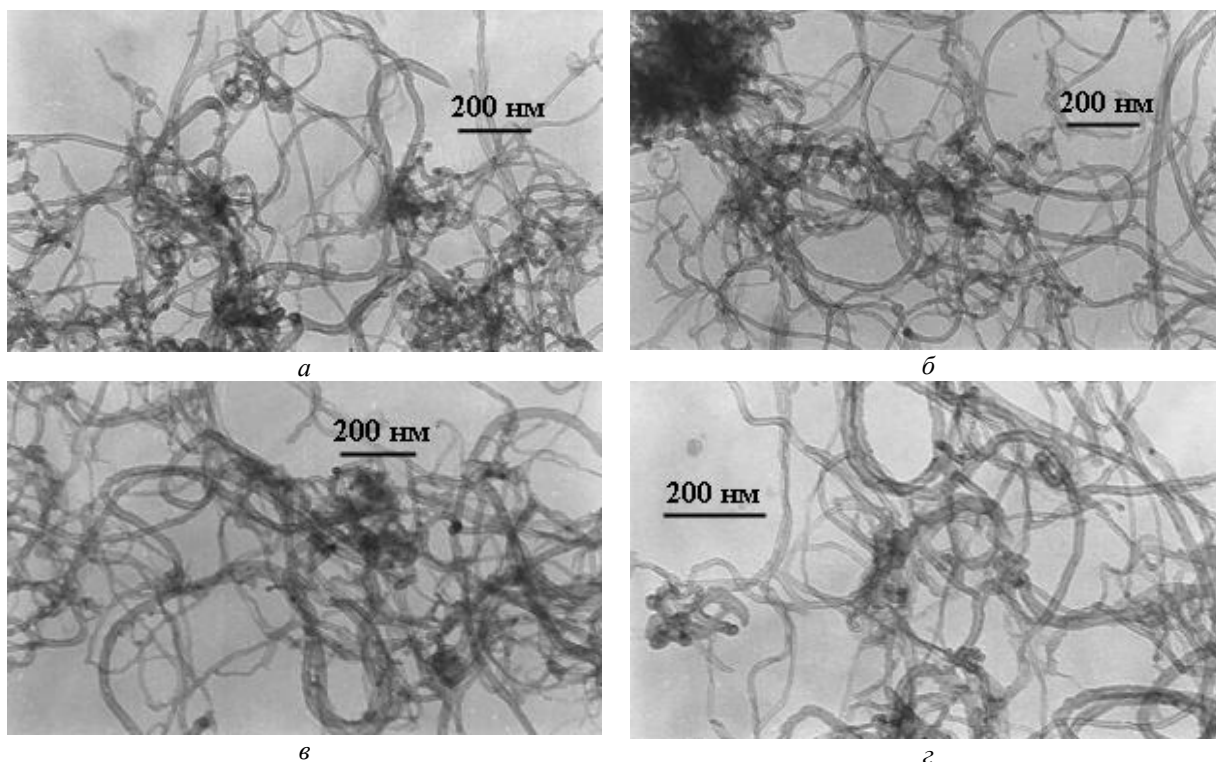


Рис. 1. Фотографии электронных изображений на просвет углеродных нанотрубок: исходных (а), прокаленных в инертной атмосфере аргона 1 ч при 500 (б), 800 (в) и 1200°C (г).

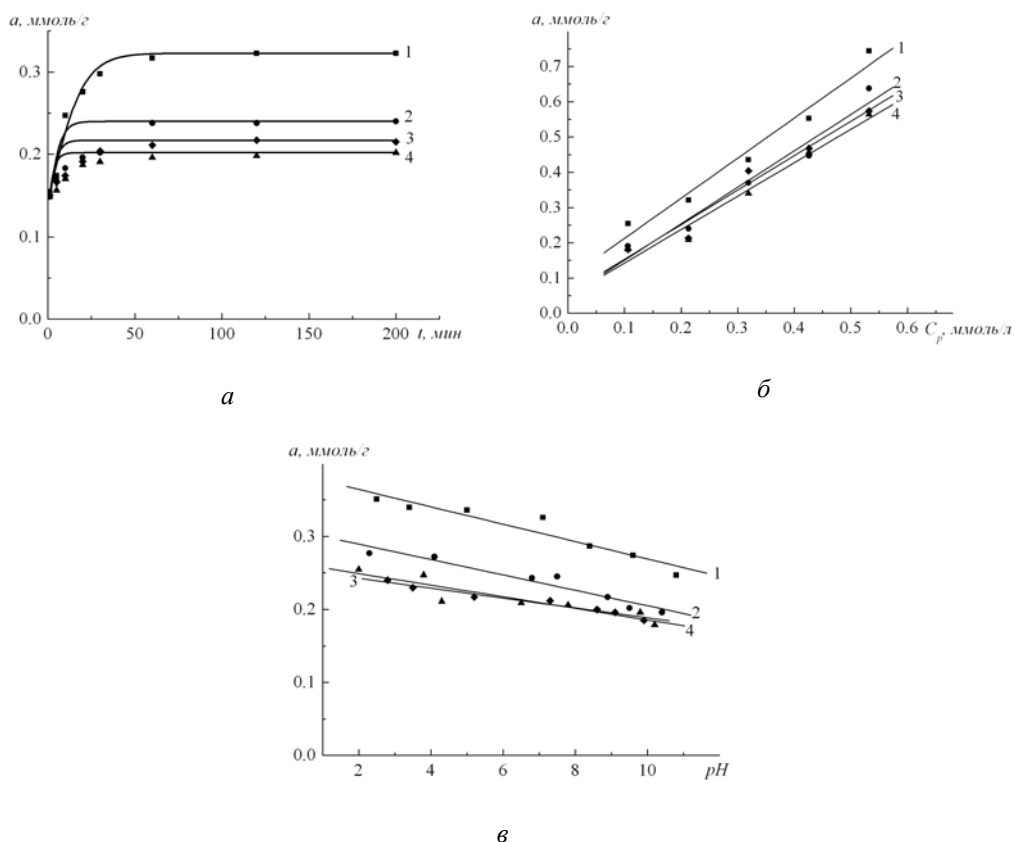


Рис. 2. Зависимость адсорбции фенола a (ммоль/г) от времени контакта t (мин) ($T=20^\circ\text{C}$, $C=0,213$ ммоль/л) (а) и pH среды ($T=20^\circ\text{C}$, $C=0,213$ ммоль/л, $t=2$ ч) (в) его водного раствора с образцами УНТ_{исх} – 1, УНТ⁵⁰⁰ – 2, УНТ⁸⁰⁰ – 3, УНТ¹²⁰⁰ – 4. Изотермы адсорбции фенола на углеродных нанотрубках ($T=20^\circ\text{C}$, $t=2$ ч) (б).

Количество адсорбированного фенола, пересчитанное на единицу поверхности, равно для УНТ^{исх}, УНТ⁵⁰⁰, УНТ⁸⁰⁰ и УНТ¹²⁰⁰ $0.62 \cdot 10^{-3}$, $0.75 \cdot 10^{-3}$, $0.82 \cdot 10^{-3}$ и $0.82 \cdot 10^{-3}$ ммоль/м², соответственно, с неопределенностью 6%. На наш взгляд, обратная зависимость адсорбции фенола на единицу поверхности по сравнению с адсорбцией на единицу массы связана с влиянием степени функционализации УНТ кислородом. В феноле присутствует гидроксильная группа, которая принимает участие в формировании водородных связей с хемосорбированным кислородом УНТ. С другой стороны, слабо поляризованное бензольное кольцо фенола преимущественно адсорбируется на гидрофобных участках УНТ. Можно предположить, что адсорбция на УНТ⁸⁰⁰ и УНТ¹²⁰⁰ происходит преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий. Следовательно, при низком содержании кислорода на поверхности УНТ увеличивается адсорбция фенола на единицу поверхности, что нами и наблюдается. Для нанотрубок, прокаленных при 800 и 1200°C, получены близкие величины. Вероятно, это связано с незначительным отличием значений их удельных поверхностей (263 и 245 м²/г).

В работе [2] изучали адсорбцию фенола гранулированным активированным углем, а в работе [6] активированным углем марки F400. Адсорбционное равновесие в данных процессах достигалось через 48 ч. Через 4 ч наступает равновесие адсорбции фенола на активированном угле, изготовленном из опилок ротанговой пальмы в работе [5]. В изучаемом нами процессе равновесие адсорбции С₆Н₅ОН на модифицированных нанотрубках наступило через 2 ч. Это время мало по сравнению с вышеприведенными литературными данными. Таким образом, на наш взгляд, подтверждается высокая адсорбционная активность УНТ по отношению к фенолу.

На рис. 2, б показано увеличение адсорбции фенола на образцах модифицированных нанотрубок с увеличением его концентрации в растворе. Количество С₆Н₅ОН на поверхности УНТ увеличивается на 66-70%, при изменении концентрации адсорбата от 0.106 до 0.532 ммоль/л. Изотермы адсорбции фенола (рис. 2, б) на УНТ имеют форму, характерную для мономолекулярных процессов. Поэтому их можно описать с помощью уравнения Ленгмюра (2):

$$a = a_m K C_p / (1 + K C_p) \quad (2)$$

где a – величина адсорбции фенола, a_m – количество адсорбата, которое необходимо для покрытия всего адсорбента монослоем адсорбата, K – константа равновесия адсорбции, C_p – равновесная концентрация С₆Н₅ОН.

Значения a_m и K составляют для УНТ^{исх} 3.42 и 0.486; УНТ⁵⁰⁰ – 2.08 и 0.615; УНТ⁸⁰⁰ – 1.71 и 0.666; УНТ¹²⁰⁰ – 1.6 ммоль/г и 0.706 л/ммоль, соответственно. Согласно экспериментальным данным максимальная адсорбция фенола на нанотрубках составляет 0.564-0.744 ммоль/г, что меньше теоретически возможной, рассчитанной с учетом максимальной площади молекулы.

В работе [8] максимальная адсорбция фенола на гранулированном активированном угле с удельной поверхностью 1270 м²/г составляла 0.106 ммоль/г. Максимальное количество С₆Н₅ОН, адсорбированное на модифицированном соляной кислотой активированном угле марки F400 с удельной поверхностью 1000.9-1026.5 м²/г, составляло 3.744-3.823 ммоль/г, что существенно больше, чем на синтезированных нами образцах нанотрубок 0.564-0.744 ммоль/г. В пересчете на единицу поверхности максимальная адсорбция на гранулированном активированном угле составляет $0.834 \cdot 10^{-2}$, на активированном угле марки F400 $0.37 \cdot 10^{-2}$ - $0.38 \cdot 10^{-2}$, а на нанотрубках $0.8224 \cdot 10^{-3}$ ммоль/м². Это свидетельствует о сопоставимости адсорбционной активности УНТ и активированного угля по отношению к фенолу. Структурная однородность углеродных нанотрубок и проявление молекулярно-ситового эффекта являются преимуществами над использованием активированного угля в качестве адсорбента.

Диссоциация фенола зависит от pH среды. С₆Н₅ОН проявляет слабые кислотные свойства ($pK_a \approx 9.9$) и диссоциирует с образованием фенолят-анионов при $pH > pK_a$ [5]. Авторы в работах [6, 7] подтвердили, что в кислой среде фенол существует в молекулярной форме, ближе к нейтральной области при $pH=6$ фенол существует в молекулярной и ионной форме. В щелочной среде формируются фенолят-анионы. Углеродные нанотрубки и активированный уголь имеют подобный химический состав и строение поверхности. Можно предположить, что заряды их поверхности будут совпадать и зависеть от pH среды. Исследователи в работе [7] определили pH точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) поверхности активированного угля (суспензия фенола и угля не содержала буферного раствора), которое составило 7.9. Поверхность угля заряжена положительно при значениях pH среды ниже $pH_{ТНЗ}$, а отрицательно при pH, которое выше $pH_{ТНЗ}$.

Зависимость адсорбции фенола от pH среды приведена на рис. 2, в. В кислой и нейтральной среде на поверхности УНТ^{исх} наблюдается наибольшее количество адсорбата. При варьировании pH от 2 до 7.5 величина адсорбции фенола на нанотрубках увеличивается и составляет 0.209-0.326 ммоль/г. С ростом pH от 7.8 до 10.8 количество фенола на поверхности образцов снижается на 9-14% (до 0.247-0.179 ммоль/г). Подобную зависимость количества фенола на поверхности активированного угля от pH среды, а именно уменьшение количества адсорбата при увеличении pH наблюдали авторы в работах [5-7].

Величина адсорбции фенола на УНТ при изменении pH от 2 до 7.5 меняется всего на ~18%. Это служит доказательством преимущественного вклада неспецифических (дисперсионных) взаимодействий молекул фенола с поверхностью нанотрубок.

В кислой среде поверхность УНТ подобно поверхности активированного угля заряжена положительно [7], а фенол находится в молекулярном недиссоциированном состоянии, но фенол обладает основными свойствами и наблюдается более сильное взаимодействие с положительно заряженной поверхностью нанотрубок в кислой среде, чем с поверхностью в нейтральной среде. Адсорбция фенола происходит за счет дисперсионного взаимодействия. В щелочной среде поверхность нанотрубок заряжена отрицательно, а фенол находится в виде фенолят-анионов. Уменьшение количества адсорбата на поверхности связано с электростатическим отталкиванием отрицательно заряженной поверхности УНТ и фенолят-анионов.

На нанотрубках, которые содержат на поверхности значительное количество кислородсодержащих функциональных групп (УНТ^{исх} и УНТ⁵⁰⁰), происходит образование водородных связей. На поверхности УНТ⁸⁰⁰ и УНТ¹²⁰⁰ содержится мало хемосорбированного кислорода, поэтому изменение pH незначительно влияет на адсорбцию фенола.

При сравнении всех исследованных зависимостей адсорбции фенола на УНТ (рис. 2) установлено, что наибольшую адсорбционную активность по отношению к фенолу проявляют УНТ^{исх}. Эти нанотрубки по данным метода ТПД имеют на поверхности наибольшее количество хемосорбированного кислорода. Наличие полярных кислородсодержащих групп увеличивает сродство поверхности УНТ к полярным молекулам фенола. Адсорбция фенола на образцах УНТ⁵⁰⁰, УНТ⁸⁰⁰, и УНТ¹²⁰⁰ по сравнению с УНТ^{исх} отличается не так значительно, вероятно, это связано с аналогичным отличием в значениях удельных поверхностей нанотрубок.

Выводы

Установлена зависимость адсорбции фенола на углеродных нанотрубках от степени восстановления их поверхности при термической обработке. Для образцов УНТ^{исх} с высокой удельной поверхностью 525 м²/г наблюдалась максимальная адсорбция фенола, которая составляла 0.744 ммоль/г. При повышении температуры прокаливанию образцов углеродных нанотрубок происходит уменьшение их удельной поверхности до 245 м²/г и уменьшение величины адсорбции фенола до 0.564 ммоль/г. При переходе от кислой к щелочной среде адсорбция фенола уменьшается. Это явление связано с электростатическим отталкиванием отрицательно заряженной поверхности нанотрубок и фенолят-анионов. Изменение pH среды незначительно влияет на адсорбцию фенола на поверхности УНТ⁸⁰⁰ и УНТ¹²⁰⁰, так как на поверхности нанотрубок содержится незначительное сравнимое количество кислородсодержащих функциональных групп.

Литература

1. *Polat H., Molva M., Polat M.* Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite // *Inter. J. Miner. Proc.* – 2006. – Vol. 79, № 4. – P. 264-273.
2. *Kumar A., Kumar Sh., Kumar S., Gupta Dh.V.* Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol. 147, № 1-2. – P. 155-166.
3. *Liao Q., Sun J., Gao L.* The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes // *Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.* – 2008. – Vol. 312, № 2-3. – P. 160-165.

4. *Srihari V., Das Ash.* Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2008. – Vol. 71, № 1. – P. 274-283.
5. *Hameed B.H., Rahman A.A.* Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 160, № 2-3. – P. 576-581.
6. *Cañizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M.A.* Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400 // *Ibid.* – 2006. – Vol. 131, № 1-3. – P. 243-248.
7. *László K., Tombácz E., Novák Cs.* pH-dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon // *Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.* – 2007. – Vol. 306, №1-3. – P. 95-101.
8. *Quintelas C., Sousa E., Silva F., Neto S., Tavares T.* Competitive biosorption of ortho-cresol, phenol, chlorophenol and chromium(VI) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon // *Proc. Biochem.* – 2006. – Vol. 41, № 9. – P. 2087-2091.
9. *Кузнецов Б.Н.* Синтез и применение углеродных сорбентов // *Сорос. образ. журн.* – 1999. – № 12. – С. 29-34.
10. *Раков Э.Г.* Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76, № 1. – С. 3-26.
11. *Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Sementsov Yu.I., Brichka A.V., Paschuk O.P., Doybeshko G.L.* Synthesis of carbon nanotubes from a chlorine-containing precursor and their properties // *Carbon.* – 2004. – Vol. 42, №12-13. – P. 2581-2587.
12. *Тарасов Б.П., Гольдишлегер Н.Ф.* Сорбция водорода углеродными наноструктурами // *Inter. Sci. J. Alter. Ener. Ecol. (ISJAE).* – 2002. – № 3. – С. 20-38.
13. *Chen J, Chen Q., Li Y.* Characterization and adsorption properties of porous carbon nanofiber granules // *China Particuology* – 2006. – Vol. 4, № 5. – P. 238-242.
14. *Chin Ch.-Ju M., Shih Li-Ch., Tsai H.-Je , Liu Ta-K.* Adsorption of *o*-xylene and *p*-xylene from water by SWCNTs // *Carbon.* – 2007. – Vol. 45, № 6. – P. 1254-1260.
15. *Комел Л.Ю., Бричка С.Я., Бричка А.В., Горбик П.П.* Структурно-адсорбционные свойства модифицированных углеродных нанотрубок // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2007. – Вып. 13. – С. 217-223.
16. *Елецкий А.В.* Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *Успехи физ. наук.* – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191-1231.
17. *Бричка С.Я., Паляница Б.Б., Кулик Т.В., Бричка А.В., Ковальская Е.А.* Термическая деструкция функциональных групп модифицированных углеродных нанотрубок // *Укр. хим. журн.* – 2008. – Т. 74, №10. – С. 77-82.

References

1. *Polat H., Molva M., Polat M.,* *Inter. J. Miner. Proc.*, 2006, issue 79(4), P. 264. [in Russian] / [in Ukrainian].
2. *Kumar A., Kumar Sh., Kumar S., Gupta Dh.V.,* *J. Hazard. Mater.*, 2007, issue 147(1-2), P. 155. [in Russian] / [in Ukrainian].
3. *Liao Q., Sun J., Gao L.,* *Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, 2008, issue 312(2-3), P. 160. [in Russian] / [in Ukrainian].
4. *Srihari V., Das Ash.,* *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2008, issue 71(1), P. 274. [in Russian] / [in Ukrainian].
5. *Hameed B.H., Rahman A.A.,* *J. Hazard. Mater.*, 2008, issue 160(2-3), P. 576. [in Russian] / [in Ukrainian].
6. *Cañizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M.A.,* *J. Hazard. Mater.*, 2006, issue 131(1-3), P. 243. [in Russian] / [in Ukrainian].
7. *László K., Tombácz E., Novák Cs.,* *Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, 2007, issue 306(1-3), P. 95. [in Russian] / [in Ukrainian].

8. *Quintelas C., Sousa E., Silva F., Neto S., Tavares T.*, Proc. Biochem., 2006, issue 41(9), P. 2087. [in Russian] / [in Ukrainian].
9. *Kuznecov B.N.*, Soros. obraz. jurn., 1999, issue 12, P. 29. [in Russian] / [in Ukrainian].
10. *Rakov E.G.*, Uspehi himii, 2007, issue 76(1), P. 3. [in Russian] / [in Ukrainian].
11. *Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Sementsov Yu.I., Brichka A.V., Paschuk O.P., Dovbeshko G.L.*, Carbon, 2004, issue 42(12-13), P. 2581. [in Russian] / [in Ukrainian].
12. *Tarasov B.P., Gol'dshleger N.F.*, Inter. Sci. J. Alter. Ener. Ecol. (ISJAE), 2002, issue 3, P. 20. [in Russian] / [in Ukrainian].
13. *Chen J, Chen Q., Li Y.*, China Particuology, 2006, issue 4(5), P. 238. [in Russian] / [in Ukrainian].
14. *Chin Ch.-Ju M., Shih Li-Ch., Tsai H.-Je, Liu Ta-K.*, Carbon, 2007, issue 45(6), P. 1254. [in Russian] / [in Ukrainian].
15. *Kotel L.Yu., Brichka S.Ya., Brichka A.V., Gorbik P.P.*, Himiya, fizika i tehnologiya poverhnosti, 2007, issue 13, P. 217. [in Russian] / [in Ukrainian].
16. *Eleckiy A.V.*, Uspehi fiz. Nauk, 2004, issue 174(11), P. 1191. [in Russian] / [in Ukrainian].
17. *Brichka S.Ya., Palanitsa B.B., Kulik T.V., Brichka A.V., Koval'ska E.A.*, Ukr. him. jurn., 2008, issue 74(10), P. 77. [in Russian] / [in Ukrainian].

Поступила в редакцію 22 августа 2011 г.

Л. Ю. Котел, А. В. Бричка, Т. В. Чернявська, М. І. Терець, С. Я. Бричка. Адсорбція фенола модифікованими багатошаровими вуглецевими нанотрубками.

Багатошарові вуглецеві нанотрубки модифіковано азотною кислотою і відновленням в інертній атмосфері аргону при температурах 500, 800 і 1200°C. Встановлено, що з підвищенням температури прожарювання вуглецевих нанотрубок зменшуються питома поверхня від 525 до 245 м²/г і вміст кисню на поверхні зразків. Вивчено залежність адсорбції фенола на вуглецевих нанотрубках від температури їхнього прожарювання. Виявлено, що модифіковані киснем вуглецеві нанотрубки мають високу адсорбційну активність по відношенню до фенолу. Адсорбція фенола на поверхні нанотрубок становить 0.564–0.744 ммоль/г.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, адсорбція, фенол.

L. Yu. Kotel, A. V. Brichka, T. V. Chernyavskaya, M. I. Terets, S. Ya. Brichka. Phenol adsorption by modified multi-walled carbon nanotubes.

Multi-walled carbon nanotubes are modified by the nitric acid with subsequent restoration in the inert atmosphere of argon at 500, 800 and 1200°C. It is shown that with the increase of calcination temperature of carbon nanotubes the specific surface is decreased from 525 to 245 м²/g, the surface oxygen content is also decreased. The dependence of phenol adsorption on carbon nanotubes on the temperature of their calcination is studied. It is evident that the carbon nanotubes modified by oxygen have high adsorption activity with respect to phenol. Adsorption of phenol on the surface of nanotubes is 0.564-0.744 mmol/g.

Key words: carbon nanotubes, adsorption, phenol.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).