

На правах рукописи



ГОРСКИЙ СЕРГЕЙ ЮРЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПАРАХ АЗОТНОЙ
КИСЛОТЫ И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА**

Специальности:

05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий»

02.00.04 «Физическая химия»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тамбов 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ») на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов».

Научный руководитель

Дьячкова Татьяна Петровна,
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Ильина Татьяна Николаевна,
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», профессор кафедры «Теплогазоснабжение и вентиляция»

Савилов Сергей Вячеславович,
кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник лаборатории катализа и газовой электрохимии химического факультета

Ведущая организация

ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (Тамбов)

Защита диссертации состоится 24 декабря 2014 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ») по адресу: г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, ауд. 60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», ученому секретарю диссертационного совета Д 212.260.02.

Электронная почта: d.sov21202@tstu.ru; факс: 8(4752)632024.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «ТГТУ» и на официальном сайте ФГБОУ ВПО «ТГТУ» <http://www.tstu.ru> и ВАК Минобрнауки РФ <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Нечаев Василий Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными компонентами современных композиционных материалов, обладающих высокими потребительскими показателями. Введение углеродных нанотрубок позволяет повысить модуль упругости, прочность, ударную вязкость, износостойкость, электропроводность полимерных материалов, но их модифицирование не всегда экономически оправдано ввиду высокого расхода и стоимости нанотрубок. Это, в том числе, связано со склонностью УНТ к агломерации ввиду избыточной поверхностной энергии, а также малого средства к полимерным матрицам.

Изменение химического состава поверхности углеродных нанотрубок за счет функционализации способствует усилению их взаимодействия с дисперсионной средой, в качестве которой могут выступать полимеры и растворители. В результате наблюдается более равномерное распределение УНТ в объеме модифицируемого материала, вследствие чего повышается положительный эффект от их введения или результат достигается при меньших концентрациях, что значительно расширяет область практического применения.

В составе композитов на основе полярных полимерных матриц целесообразно использовать углеродные нанотрубки, функционализированные кислородсодержащими группами. Обычно их получают в процессе обработки УНТ окисляющими кислотами и смесями на их основе. Однако при этом наблюдается изменение геометрических параметров и увеличение дефектности стенок нанотрубок. Это, в свою очередь, может снизить полезный эффект от применения УНТ, например, в составе электропроводящих полимерных композитов. Кроме того, при реализации жидкофазной кислотной обработки УНТ в промышленных объемах остро встает проблема утилизации большого количества отработанных кислот.

Газофазная окислительная функционализация, а именно, обработка в парах окисляющих реагентов, обладает рядом преимуществ перед традиционной кислотной обработкой УНТ. Во-первых, она позволяет значительно сократить расход сырья, а также отходов, требующих утилизации, т.е. решить актуальную задачу ресурсосбережения. Во-вторых, она является более щадящей по отношению к морфологии УНТ и их поверхностной целостности. Таким образом, разработка процесса, выявление общих закономерностей газофазного окисления УНТ и исследование свойств полученных при разных условиях обработки функционализированных нанотрубок является весьма актуальной теоретической и практической задачей.

Диссертация выполнена в рамках задания № 16.711.2014/К (договор НИОКТР от 15.05.2014 № 15051401-НИ) на выполнение НИР в рамках проектной части государственного задания образовательным организациям высшего образования и научным организациям, подведомственным Министерству образования и науки Российской Федерации. Исследования, выполненные в работе, также поддержаны ФСРМФП в НТС («УМНИК» ГК № 11708р/17199 от 05.04.2013 г. и ГК № 9830р/16765 от 11.01.2012 г.).

Цель работы – разработка процесса и промышленной технологической схемы на основе исследования основных закономерностей окислительной функционализации углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода и азотной кислоты.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- провести литературный обзор в предметной области и предложить структурную схему процесса газофазной функционализации УНТ;
- предложить конструкцию и изготовить экспериментальную установку для проведения и исследования процессов газофазной функционализации углеродных нанотрубок;

- исследовать возможность применения паров перекиси водорода в качестве реагента газофазной окислительной функционализации углеродных нанотрубок;
- изучить влияние различных режимов окислительной функционализации в парах перекиси водорода и азотной кислоты (температура, продолжительность, объемный расход паров окисляющего реагента) на качественный и количественный состав функциональных групп, термическую стабильность, степень дефектности поверхности и морфологию углеродных нанотрубок;
- определить рациональные режимные параметры процессов окисления углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода и азотной кислоты с позиций эффективности функционализации и сохранения целостности поверхности для разработки рекомендаций для промышленной реализации процесса;
- определить качественный и количественный состав газообразных продуктов окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты, необходимый для разработки мероприятий по дальнейшему обезвреживанию и утилизации отходов процесса;
- выполнить экспериментальные и теоретические (методами математического моделирования) исследования влияния нестабильности технологических параметров на степень функционализации углеродных нанотрубок;
- разработать технологическую схему промышленного получения функционализированных углеродных нанотрубок.

Объект исследования. Процесс химической функционализации поверхности углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода и азотной кислоты.

Предмет исследования. Физико-химические закономерности функционализации углеродных нанотрубок кислородсодержащими группами.

Научная новизна работы:

- разработан процесс газофазной функционализации углеродных нанотрубок, альтернативный традиционному жидкофазному окислению, обеспечивающий получение материалов с заданными параметрами при сниженной экологической нагрузке и минимизации расхода сырья;
- разработана математическая модель температурного поля слоя углеродных нанотрубок, позволяющая оценить влияние температурного профиля в реакционной зоне на равномерность протекания процессов газофазной окислительной функционализации в стационарном слое углеродных нанотрубок;
- экспериментально установлено влияние режимных параметров (температура, концентрация, время), морфологии углеродных нанотрубок и примесей металлоксидных катализаторов на кинетику газофазной функционализации углеродных нанотрубок и состав формирующихся функциональных групп;
- изучены закономерности изменения состава газообразных продуктов функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты, необходимые для разработки мероприятий по снижению экологической нагрузки.

Практическая значимость:

- по результатам исследования определены стадии и сформулированы требования к основным аппаратам технологической схемы функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты, техническое задание на производство мощностью 100 кг/год передано ОАО «Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н. С. Артемова», ожидаемый экономический эффект от внедрения составляет 1540 тыс. р. в год;
- разработаны новые процессы газофазной функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода (патент № 2529217 от 27.09.2014). Для процесса функционализации в парах азотной кислоты удельная масса отходов уменьшена в 7,4 раза по сравнению с жидкофазным методом. Процесс функционализации в парах перекиси водорода экологически безопасен;

– предложена и изготовлена лабораторная экспериментальная установка для исследования процессов газофазной функционализации углеродных нанотрубок, используемая в учебном процессе при проведении лабораторных практикумов по дисциплине «Свойства углеродных наноматериалов» у магистров, обучающихся по направлению 222900 «Нанотехнологии и микросистемная техника», и дисциплине «Химия наноматериалов и наносистем» у бакалавров, обучающихся по направлению 152200 «Наноинженерия».

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на VI Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству» (Фрязино, 2009); I Международной научно-практической конференции «Аспекты ноосферной безопасности в приоритетных направлениях деятельности человека» (Тамбов, 2010–2011); II Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2010 – 2013); IV Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» (Харьков, 2010); VII и VIII Международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Владимир, 2010 и Москва, 2012); IV Всероссийской конференции «Химическая технология–2012» (Москва, 2012); III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы–2012» (Санкт-Петербург, 2012); I Международной молодежной научной конференции «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013), а также на научных семинарах кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Степень достоверности и обоснованности научных положений и результатов исследования обеспечивается использованием фундаментальных методов и подходов при проведении теоретических и экспериментальных исследований. Результаты всех практических исследований получены с применением современных взаимодополняющих научно-исследовательских методов, стандартных методик, сертифицированных приборов и экспериментального оборудования.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, из которых 6 статей в изданиях перечня ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация включает введение, шесть глав, основные выводы и результаты, список литературы (201 наименование) и приложения. Работа изложена на 182 страницах основного текста, содержит 61 рисунок и 27 таблиц.

Личный вклад автора. Непосредственное участие на всех этапах работы: проведение анализа литературных источников по данной тематике, постановка задач работы, создание лабораторной установки и выполнение экспериментальных исследований, анализ экспериментальных данных, разработка технологической схемы процесса газофазной функционализации в парах азотной кислоты и перекиси водорода, формулировка выводов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели исследования, научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных о современном уровне исследований в области процессов функционализации углеродных нанотрубок. Представлены общие сведения о морфологии, свойствах, способах характеристики и применении углеродных нанотрубок. Рассмотрены традиционно используемые методы окислительной функционализации, показаны их недостатки с позиций реализации в опытно-промышленном производстве.

В качестве альтернативных рассмотрены способы функционализации УНТ газообразными реагентами. Показаны преимущества газофазного процесса перед традиционным жидкофазным окислением с позиций промышленного получения функционализированных УНТ: снижение количества потребляемого сырья и требующих утилизации отходов, сохранение морфологических характеристик УНТ.

Во **второй главе** представлены задачи, методы и объекты исследования. Предложена возможная последовательность технологических операций при осуществлении газофазной функционализации УНТ на производстве (рис. 1). Показана необходимость исследования основных закономерностей процесса функционализации для выявления рациональных режимных параметров, уточнения последовательности стадий и разработки технологической схемы окисления углеродных нанотрубок в парах реагентов.

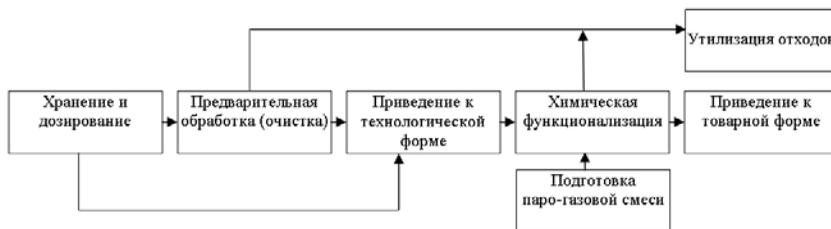


Рис. 1. Последовательность технологических операций при газофазной функционализации УНТ:

хранение и дозирование – гидродинамические процессы; *предварительная обработка* – измельчение, химическое растворение, нагрев; *приведение к технологической форме* – промывка, фильтрование, сушка, измельчение; *химическая функционализация* – химический процесс; *подготовка паро-газовой смеси* – нагрев и испарение окисляющей смеси; *утилизация отходов* – адсорбционные, абсорбционные и каталитические процессы; *приведение к товарной форме* – промывка, фильтрование, сушка, измельчение, фасовка

Исследования выполнены с использованием углеродных нанотрубок «Таунит» ($l \geq 2$ мкм, $d = 20 \dots 70$ нм, $S_{уд} = 120 \dots 130$ м²/г), «Таунит-М» ($l \geq 2$ мкм, $d = 8 \dots 15$ нм, $S_{уд} = 300 \dots 320$ м²/г) и «Таунит-МД» ($l \geq$ более 20 мкм, $d = 30 \dots 80$ нм и $S_{уд} = 180 \dots 200$ м²/г) производства ООО «НаноТехЦентр (Тамбов), а также экспериментальных партий, полученных методом газофазного химического осаждения при термическом разложении смеси пропана и бутана на катализаторе Со/Мо/Мg/Al нанотрубок «ТК-1» и «ТК-2», характеризующихся повышенным содержанием примесей металлоксидного катализатора (9,6 и 7,7% соответственно).

Исследования проводились в лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 2. Она состояла из трубчатого двухкамерного реактора, выполненного из кварцевого стекла и помещенного внутрь электрической печи. В качестве окисляющих агентов использовались перекись водорода (37%-ная квалификации «ч.ч.») и азотная кислота (65%-ная квалификации «х.ч.»). Время обработки УНТ в парах указанных реагентов составляло от 0,5 до 30 ч при температуре от 120 до 180 °С.

Функционализированные УНТ исследовались методами ИК-(Infracuum FT-801) и РФЭ-спектроскопии (ADES 400 VG Scientific), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) (Integra Spectra), ТЕМ- и SEM-микроскопии (JOEL JEM-1011, Neon 40 Carl Zeiss), термогравиметрии (STA 449 F3 Jupiter Netsch). Количественная оценка степени функционализации углеродных нанотрубок (в ммоль/г) карбоксильными группами осуществлялась титриметрически по методу Бозма. Дисперсный состав водных суспензий функционализированных УНТ оценивался методом динамического рассеяния света на анализаторе Nicomp 380 ZLS.

Качественный и количественный состав газообразных продуктов функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты оценивался хроматографически на приборе Хроматэк «Кристалл-200М» с применением двух насадочных колонок (цеолит СаА и полимерный сорбент «Хромосорб-102») и детектора по теплопроводности.

Третья глава посвящена исследованию закономерностей процесса газозафазного окисления углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода.

После обработки в данной системе при температурах 110...130 °С выраженных изменений свойств УНТ не наблюдается в течение длительного промежутка времени (> 20 ч). Более эффективно процесс протекает при 140 °С. После 5-часовой обработки на ИК-спектрах УНТ (рис. 3) фиксируются пики при 3450 и 1630 см⁻¹, которые характеризуют соответственно наличие связей О-Н в гидроксильных группах и С=О в карбоксильных. По мере увеличения продолжительности обработки УНТ в парах перекиси водорода до 20 ч увеличивается и площадь пиков, соответствующих кислородсодержащим функциональным группам, что косвенно указывает на увеличение степени функционализации. Также отмечается снижение интенсивности полос, присущих алкильным группам (2933; 2854; 1452; 1378 см⁻¹), которые являются остатками молекул углеводородного сырья, используемого в CVD-процессе.

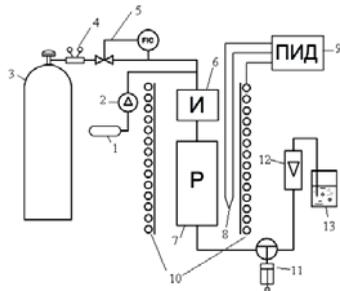


Рис. 2. Схема лабораторной установки для исследования процесса газозафазной функционализации углеродных нанотрубок:

- 1 – емкость с окисляющим реагентом;
- 2 – насос-дозатор;
- 3 – баллон с инертным газом;
- 4 – регулятор давления;
- 5 – регулятор расхода;
- 6 – испарительная камера;
- 7 – реакционная камера;
- 8 – термопара;
- 9 – микропроцессорный регулятор температуры;
- 10 – резистивная печь;
- 11 – пробоотборник газа;
- 12 – ротаметр;
- 13 – гидрозатвор

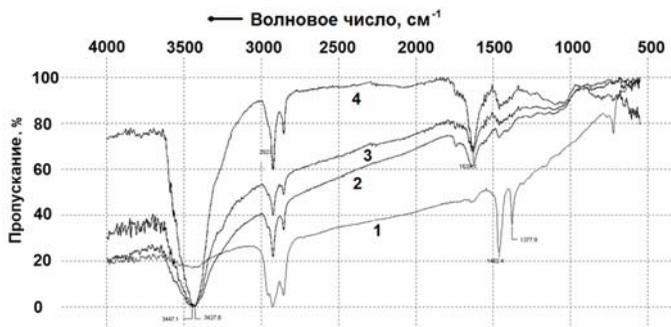


Рис. 3. ИК-спектры исходных (1) и окисленных в парах перекиси водорода при 140 °С (2 – 4) углеродных нанотрубок «Таунит-М». Время обработки:
2 – 5; 3 – 15; 4 – 20 ч

Степень дефектности поверхности обработанных УНТ оценивалась по данным спектров КР, как соотношение интенсивности пиков *D* (при 1350 см⁻¹) и *G* (при 1590 см⁻¹), характеризующих наличие атомов углерода в состоянии соответственно sp³- и sp²-гибридизации. При окислении в парах перекиси водорода УНТ «Таунит-М» сначала

происходит снижение показателя D/G , а затем его рост (табл. 1), что свидетельствует об удалении аморфной фазы в начале процесса и последующем появлении новых дефектов на поверхности УНТ. Сопоставление данных ИК- и КР-спектров приводит к заключению, что снижение интенсивности соответствующих связям C–H пиков обусловлено не только формированием фенольных и карбоксильных групп на месте алкильных, но и удалением или частичным окислением аморфной фазы.

1. Оценка степени дефектности исходных и окисленных в парах перекиси водорода при 140 °С углеродных нанотрубок «Таунит-М» и «Таунит-МД» по данным спектров КР

Вид УНТ	Значение соотношения D/G на спектрах КР		
	для исходных УНТ	после 5-часового окисления	после 20-часового окисления
«Таунит-М»	0,791	0,661	0,771
«Таунит-МД»	0,450	0,575	0,750

Исходные УНТ «Таунит-МД» характеризуются малым значением показателя D/G . При окислении в парах перекиси водорода степень дефектности этих нанотрубок растет, т.е. с самого начала процесса начинают возникать новые дефектные участки поверхности, на месте которых формируются функциональные группы.

Проанализировать химический состав приповерхностных слоев УНТ позволили данные РФЭ-спектроскопии (табл. 2). Кислородсодержащие (фенольные) группы имеются уже в составе исходного материала (2,3 ат. %). В ходе окисления увеличивается число атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, количество фенольных групп растет до 9,0 ат. %, появляются карбоксильные группы (2,1 ат. %). Недоступность обнаруженных кислородсодержащих групп для титриметрии свидетельствует о том, что они сосредоточены преимущественно в подповерхностных слоях нанотрубок.

2. Анализ РФЭ-спектров исходных и окисленных в парах перекиси водорода УНТ «Таунит-М»

Описание образца	Доля атомов углерода в состояниях (ат. %)			
	Csp^2	Csp^3	C–OH	C=O
Исходные УНТ	86,0	11,7	2,3	–
УНТ, окисленные в парах перекиси водорода при 140 °С в течение 20 ч	74,2	14,7	9,0	2,1

Несмотря на это, функционализация в парах перекиси водорода при рациональных режимах процесса приводит, помимо изменения химического состава слоев нанотрубок, к ряду положительных эффектов. В рамках совместной работы с ФГУП «ВИАМ» было показано улучшение радиоэкранирующих и электропроводящих свойств полимерных композитов, модифицированных УНТ, функционализированными данным способом.

Четвертая глава посвящена исследованию закономерностей процесса газофазной функционализации УНТ в парах азотной кислоты. Данный метод позволяет получать УНТ с высокой степенью функционализации, регулировать которую можно посредством изменения температуры и продолжительности процесса, концентрации и скорости подачи паров окисляющего реагента.

Типичные зависимости степени функционализации поверхности УНТ $COOH$ -группами (в ммоль/г) от температуры представлены на рис. 4. После обработки УНТ

в парах азотной кислоты при 120 и 140 °С количество сформировавшихся функциональных групп практически одинаково. При повышении температуры до 160 °С степень функционализации начинает снижаться, а в интервале 160...180 °С она остается почти неизменной. Снижение степени функционализации при температуре выше 140 °С может быть связано с увеличением в суммарном процессе доли протекания полного окисления УНТ с отщеплением кислородсодержащих групп и образованием газообразных продуктов реакции (например, CO_2 и CO). Это подтверждается все более значительным снижением массы обрабатываемого материала по мере увеличения температуры окисления УНТ в парах азотной кислоты. Таким образом, проводить окисление УНТ при температуре >140 °С нецелесообразно.

В связи с возможностью возникновения деструктивных изменений было исследовано влияние окисления в парах азотной кислоты при различных температурах на степень дефектности поверхности УНТ «Таунит-М». При 2-часовом окислении наименьшее значение соотношения D/G , рассчитанного по спектрам КР, наблюдается при 140 °С (0,62). При 120 и 180 °С этот параметр имеет более высокие значения (0,76 и 0,71 соответственно). Однако все эти значения ниже, чем у исходных УНТ (0,79). Эти данные позволяют судить о преобладании процессов удаления остаточной аморфной фазы над возникновением новых дефектных участков на начальном этапе окислительной обработки. Соотношения скоростей этих процессов при разных температурах, очевидно, отличаются.

Характер кинетических кривых изменения степени функционализации зависит от морфологии углеродных нанотрубок (рис. 5). Для УНТ «Таунит-М» концентрация поверхностных COOH -групп растет, не показывая каких-либо предельных значений. Степень карбоксилирования УНТ «Таунит-МД» при обработке парами HNO_3 растет медленнее. На кинетической кривой можно выделить три участка: быстрое увеличение концентрации поверхностных групп (до 10 ч); замедление процесса (10...15 ч) и, наконец, быстрый рост (более 15 ч). Кинетическая кривая изменения степени карбоксилирования УНТ «Таунит» также имеет три характерных участка.

Механизм процесса функционализации поверхности с учетом формы графеновых слоев представленных типов УНТ не может быть одинаковым. УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» являются цилиндрическими, а «Таунит» – коническими. Атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации с нескомпенсированными валентностями, расположенные на выступающих концах конических нанотрубок, являются более реакционноспособными при окислении, чем атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации,

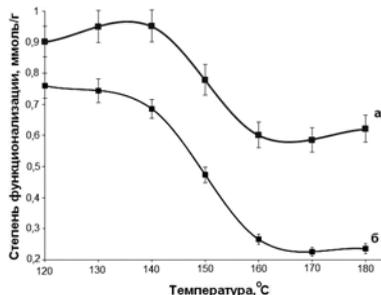


Рис. 4. Зависимость степени функционализации УНТ «Таунит-М», окисленных в течение 2 ч (а) и УНТ «Таунит-МД», окисленных в течение 5 ч (б) от температуры обработки в парах азотной кислоты

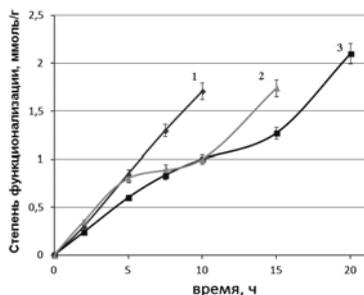


Рис. 5. Зависимость степени функционализации COOH -группами УНТ «Таунит-М» (1), «Таунит» (2) и «Таунит-МД» (3) от продолжительности обработки в парах азотной кислоты при 140 °С

из которых состоят графеновые слои цилиндрических нанотрубок. По этой причине начальные участки кинетических кривых изменения степени карбоксилирования УНТ «Таунит-М» и «Таунит» совпадают, несмотря на то что удельная поверхность первых значительно выше. УНТ «Таунит-МД», близкие по некоторым геометрическим параметрам к УНТ «Таунит», но имеющие более высокую удельную поверхность, почти во всем изученном временном интервале имеют более низкую степень карбоксилирования из-за цилиндрической формы графеновых слоев.

Заметное влияние на кинетику протекания окисления УНТ в парах азотной кислоты оказывает и наличие примесей металлоксидного катализатора. Под действием паров азотной кислоты на частицы металлоксидных катализаторов возможно образование нитратов, но при температуре процесса они тут же разлагаются и образуют нелетучие оксиды. Можно предположить установление равновесия «нитрат переходного металла \leftrightarrow оксид переходного металла», благодаря которому частицы переходных металлов могут мигрировать по поверхности нанотрубок. Если они являются катализаторами процессов окисления, то за счет их присутствия и миграции по поверхности возможно формирование COOH -групп не только на местах первоначальных дефектов.

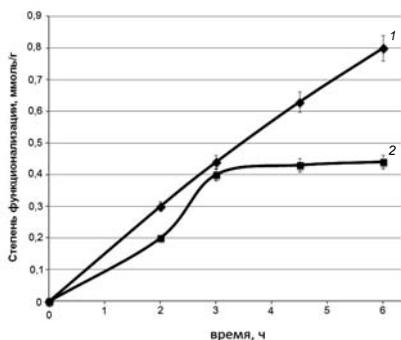


Рис. 6. Изменение степени функционализации COOH -группами в ходе окисления в парах азотной кислоты при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ исходных (1) и предварительно очищенных от примесей металлоксидного катализатора (2) УНТ «Таунит-М»

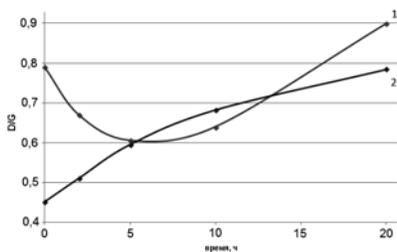


Рис. 7. Изменение соотношения D/G , рассчитанного по спектрам КР, в ходе окисления в парах азотной кислоты при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ углеродных нанотрубок «Таунит-М» (1) и «Таунит-МД» (2)

Это подтвердилось при исследовании влияния наличия примесей металлоксидного катализатора на кинетику протекания окисления УНТ «Таунит-М» в парах азотной кислоты (рис. 6). При определенном времени обработки предварительно очищенных УНТ достигается предельная степень функционализации, соответствующая заполнению первоначальных дефектов, что и должно наблюдаться в отсутствие частиц переходных металлов, способных инициировать новые активные центры на поверхности нанотрубок. Степень же функционализации УНТ, содержащих примеси металлоксидных катализаторов, растет во всем исследованном интервале времени.

Зависимость величины соотношения D/G , рассчитанного по спектрам КР, от продолжительности окисления в парах азотной кислоты при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, как и при окислении в парах перекиси водорода для УНТ «Таунит-М», проходит через минимум (рис. 7). Удаление аморфной фазы при окислении УНТ в парах азотной кислоты на начальном этапе протекает более интенсивно, чем при газофазной обработке перекисью водорода. Однако и разрушение поверхности УНТ «Таунит-М» при дальнейшей обработке в парах HNO_3 также протекает быстрее, чем в атмосфере паров перекиси водорода (D/G составляет 0,771 и 0,899 при 20-часовом окислении в парах H_2O_2 и HNO_3 соответственно). Таким образом, с позиций сохранения целостности структу-

ры целесообразной для УНТ «Таунит-М» является обработка в парах азотной кислоты продолжительностью не более 10 ч. Однако с учетом сопровождающих окисление потерь массы (при данных условиях) материала, время процесса должно быть сокращено до 2...5 ч.

На ТГ-кривых (рис. 8) окисленных в парах азотной кислоты УНТ имеются выраженные участки, которым соответствуют пики на ДСК-кривых. Потери массы образцов в температурном интервале до 200 °С связаны с испарением адсорбированной воды, с 200 до 350 °С – с декарбоксилированием функционализированных УНТ, от 350 до 500 °С – с отщеплением гидроксильных групп. При температурах выше 500 °С происходит окисление самого углерода.

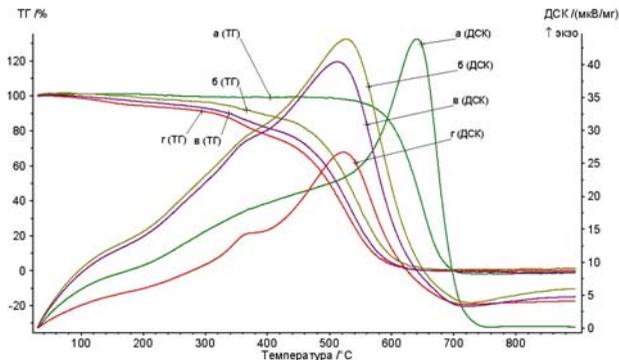


Рис. 8. ТГ- и ДСК-кривые исходных (а) и окисленных в парах азотной кислоты при 140 °С в течение 10 (б), 15 (в) и 20 (г) ч УНТ «Таунит-МД»

По данным ДСК-кривых тепловой эффект термоокислительной деструкции УНТ по мере роста времени обработки их в парах HNO_3 снижается, а положение пиков смещается в область более низких температур. Это вызвано увеличением степени функционализации поверхности. Снижение термостабильности образцов может быть также связано с увеличением дефектности графеновых слоев при функционализации. Сравнение данных термогравиметрии и титриметрии показывает, что до 30% карбоксильных групп находится в подповерхностных слоях нанотрубок. Существенные потери массы окисленных образцов в температурном интервале 350...500 °С указывают на значительное содержание гидроксильных (фенольных) групп, количество которых также увеличивается в ходе обработки УНТ в парах азотной кислоты.

Было изучено также влияние объемной скорости подачи паров азотной кислоты ($v_{об}$, в $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) на эффективность функционализации поверхности карбоксильными группами. С повышением $v_{об}$ наблюдается немонотонный рост степени функционализации (рис. 9). При некоторых значениях $v_{об}$ данная зависимость

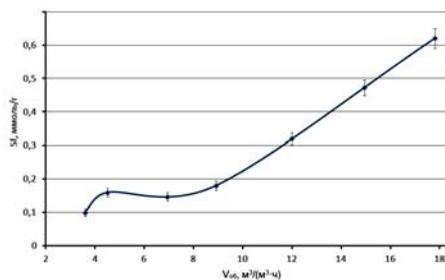


Рис. 9. Зависимость степени функционализации поверхности УНТ «Таунит-МД» от объемной скорости подачи реагента при 5-часовом окислении при 140 °С в парах азотной кислоты

выходит на плато, наличие которого может быть связано с насыщением поверхности функциональными группами и относительной устойчивостью к возникновению новых дефектов. Для получения материалов со степенью функционализации $\geq 0,6$ ммоль/г объемная скорость подачи паров азотной кислоты должна быть не менее $17,8 \text{ м}^3$ на 1 м^3 насыпного слоя УНТ в час.

Обработка УНТ с цилиндрической формой графеновых слоев в парах азотной кислоты при установленных режимных параметрах процесса способствует формированию наиболее равномерного и качественного композитного покрытия при модифицировании полианилином.

По данным газовой хроматографии компонентами газовой смеси, выходящей из реактора (после конденсации паров воды) в ходе функционализации УНТ в парах азотной кислоты, являлись оксиды азота (NO_2 и N_2O) и углерода (CO и CO_2) (табл. 3). Полученные данные позволили сделать предположения о возможных протекающих реакциях и запланировать мероприятия по снижению экологической нагрузки процесса при реализации в опытно-промышленном производстве.

3. Состав газообразных продуктов функционализации УНТ в парах азотной кислоты при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ по данным газохроматографического анализа

Вид УНТ	Время, ч	Доля компонента в газовой смеси, об. %			
		CO	CO ₂	N ₂ O	NO ₂
«Таунит-М», не очищенные от примесей катализатора	1,5	12,2	5,3	0	82,5
	2,5	6,8	21,5	0,5	71,2
	3,5	6,8	17,7	0,6	74,9
	4,5	6,0	16,7	0,5	76,8
	6	5,1	13,6	0,9	80,4
«Таунит-М», очищенные от примесей катализатора	2,5	6,1	17,1	1,7	75,1
	3,5	5,7	15,8	1,2	77,3
	4,5	5,5	15,7	1,4	77,4
	6	4,8	12,8	0,9	81,5

Пятая глава посвящена математическому моделированию температурного поля слоя УНТ при газофазной окислительной функционализации.

Экспериментальными предпосылками явились исследования процесса по высоте насыпного слоя углеродных нанотрубок.

Оказалось, что наблюдаются значительные колебания в значениях степени функционализации для образцов УНТ, извлеченных из разных по высоте зон (рис. 10). Причем по мере увеличения массовой доли металлоксидного катализатора в УНТ наблюдается как тенденция к увеличению степени функционализации, так и усиление неравномерности в значениях по слоям. (В состав УНТ «ТК-1» входит 9,6 мас. %, «ТК-2» – 7,7 мас. %, «Таунит-М» – 5 мас. % примесей катализатора Co/Mo/Mg/Al.) Причиной этому может служить как наличие остатков катализатора на поверхности и в объеме неочищенных УНТ, так и неравномерный нагрев реактора и слоя материала.

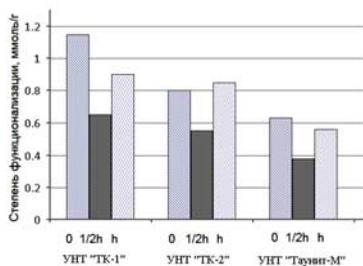


Рис. 10. Степень функционализации УНТ карбоксильными группами после 2-часового окисления в парах азотной кислоты при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ на различных по высоте уровнях стационарного слоя

Чтобы исключить влияние последнего фактора была разработана математическая модель температурного поля слоя УНТ. Она представляет собой задачу нестационарной теплопроводности для конечного цилиндра. Задачу целесообразно записать относительно температуры среды t_{c2} со стороны боковой поверхности цилиндра, что дает возможность использовать однородные граничные условия на этой поверхности. При этом задача имеет вид

$$\frac{\partial t(x, r, \tau)}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t(x, r, \tau)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t(x, r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t(x, r, \tau)}{\partial r} \right); \quad 0 < x < l; \quad 0 < r < R;$$

$$t(x, r, 0) = f(x, r) - t_{c2}; \quad \frac{\partial t(x, 0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad \lambda \frac{\partial t(0, r, \tau)}{\partial x} - \alpha_1 (t(0, r, \tau) - t_{c1} + t_{c2}) = 0;$$

$$\lambda \frac{\partial t(l, r, \tau)}{\partial x} + \alpha_3 (t(l, r, \tau) - t_{c3} + t_{c2}) = 0; \quad \lambda \frac{\partial t(x, R, \tau)}{\partial r} + \alpha_2 t(x, R, \tau) = 0.$$

Здесь $t(x, r, \tau)$ – температура как функция продольной x и радиальной r координат и времени τ ; l, R – соответственно высота и радиус реакционной области; a, λ – соответственно эквивалентные теплопроводность и теплопроводность насыщенного слоя УНТ; t_{c1}, t_{c3} – температуры среды со стороны торцовых поверхностей; $\alpha_1, \alpha_3, \alpha_2$ – коэффициенты теплоотдачи, соответственно, со стороны торцовых и боковой поверхностей реакционной зоны.

Расчетная неравномерность температурного поля по объему реакционной зоны установки в процессе прогрева не превышает 4 °С, а в рабочем режиме (без учета теплового эффекта целевой реакции) – 0,1 °С. Таким образом, неравномерное протекание процессов окисления УНТ по высоте насыщенного слоя обусловлено, в первую очередь, наличием примесей металлоксидного катализатора. Действительно, в случае окисления в парах азотной кислоты предварительно очищенных углеродных нанотрубок, когда на поверхности формируется небольшое количество функциональных групп, не наблюдаются значительных колебаний в величинах степени функционализации.

В шестой главе на основе исследованных закономерностей процессов газофазной функционализации УНТ и выявленных рациональных режимных параметров сформулированы рекомендации для промышленной реализации.

Показано, что при газофазном способе функционализации расход азотной кислоты сокращается в 7,7 раз, а нейтрализующего реагента – в 6,9 раз. Е-фактор (удельная масса отходов) при окислении УНТ в парах азотной кислоты в 7,4 раза ниже, чем при традиционной жидкофазной функционализации. При реализации предложенного в работе метода функционализации УНТ в парах перекиси водорода не образуется требующих нейтрализации и/или утилизации жидких и газообразных отходов.

Представлены режимные параметры, при которых достигается предельная степень функционализации, при которой не наблюдается деструктивного разрушения поверхности УНТ. Для окисления парами перекиси водорода продолжительность процесса составляет 20 ч, температура 140 °С, объемная скорость подачи паров H_2O_2 – 11,4 м³/(м³·ч) (что соответствует затратам 10 л 37%-ной перекиси водорода при функционализации 1 кг УНТ).

Для окисления парами азотной кислоты продолжительность процесса составляет 5 ч; температура 140 °С, объемная скорость подачи паров азотной кислоты – 17,8 м³/(м³·ч) (что соответствует затратам 6,5 л 65%-ной азотной кислоты при функционализации 1 кг УНТ).

Реализация опытно-промышленного производства УНТ, функционализированных парами азотной кислоты, возможна на технологической линии, схема которой приведена на рис. 11. В бункер (Б1) загружаются углеродные нанотрубки, оттуда через дозатор (Д1) они направляются на отмывку от примесей частиц катализатора в аппарат кислотной отмывки (АКО), в который из емкости (Е1) через насос-дозатор (НД1) поступает

разбавленная 30%-ная азотная кислота. Далее материал проходит через аппарат ультразвуковой очистки (АУО), затем в нейтрализатор кислоты (НК1). Дистиллированную воду получают в дистилляторе (ДИС) и направляют в емкость (Е2). Из емкости Е2 дистиллированная вода с помощью насоса-дозатора (НД2) направляется в нейтрализатор кислоты (НК1). Отработанная кислота из НК1 отводится в емкость Е3, а пастообразные УНТ поступают сначала в сушильную камеру (КС), а потом в вакуумную сушильную камеру (КСВ). Полученный очищенный материал направляют в бункер Б2. Очищенные УНТ из бункера (Б2) через дозатор (Д2) подаются в реакционную камеру реактора (АТ), разогретого до 140 °С. В емкости Е4 находится концентрированная азотная кислота, с помощью насоса-дозатора (НД3) она подается в испаритель (И). После этого разогретые пары азотной кислоты поступают в реакционную камеру реактора (АТ) и проходят через слой углеродных нанотрубок, окисляют их, после чего поступают в конденсатор (К), а готовые УНТ выгружают в бункер (Б3) на хранение. Пары азотной кислоты после конденсатора поступают в нейтрализатор кислоты (НК2). Туда же подается дистиллированная вода из емкости (Е2). Отработанная кислота из НК2 отводится в емкость Е6. По окончании реакции необходимо отключить подачу окислителя и пропустить реактор аргоном в течение 30 мин при рабочей температуре.

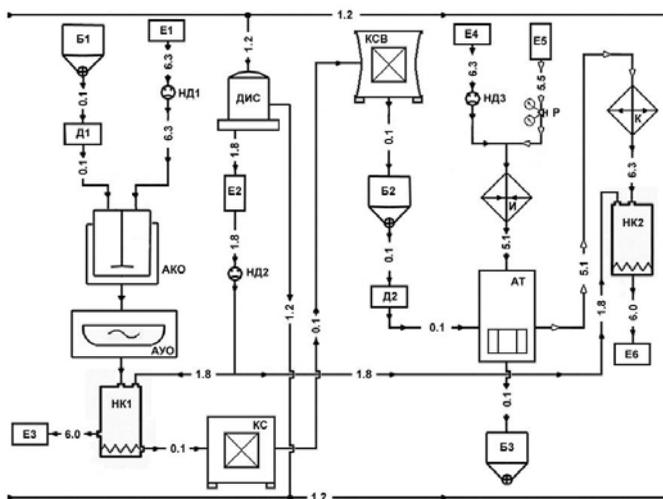


Рис. 11. Технологическая схема газофазного окисления УНТ в парах азотной кислоты

Схема для реализации опытно-промышленного производства УНТ, функционализированных в парах перекиси водорода, гораздо проще за счет отсутствия ступени очистки УНТ и нейтрализации отходов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

На основании анализа литературных источников показаны преимущества газофазной функционализации углеродных нанотрубок перед жидкофазным окислением кислотами. Предложены технологические операции при реализации газофазной функционализации углеродных нанотрубок в производстве. Изготовлена экспериментальная установка для проведения и исследования закономерностей химических процессов газофазной функционализации углеродных нанотрубок различными окислителями.

Показана возможность применения паров перекиси водорода для окислительной функционализации углеродных нанотрубок и определен рациональный диапазон технологических параметров реализации процесса (температура 140 °С и время обработки 10...20 ч). Преимуществами газофазного окисления УНТ в данной системе является экологическая чистота метода и щадящее действие на поверхность УНТ при сохранении объемной морфологии материала.

Исследованы основные закономерности процесса окислительной функционализации различных типов углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты. Показана более высокая эффективность данного процесса по сравнению с традиционным жидкофазным окислением УНТ в концентрированной азотной кислоте с позиций скорости реакции, расхода окисляющего реагента и минимизации отходов отработанной кислоты. Проанализировано влияние режимных параметров процесса на степень функционализации и степень дефектности поверхности углеродных нанотрубок. Изучено влияние формы графеновых слоев нанотрубок и наличия примесей металлоксидных катализаторов в них на скорость окисления в данной системе. Рекомендовано осуществлять процесс при температуре 140 °С, объемной скорости подачи реагента не менее 17,8 м³ исходной газовой смеси на 1 м³ насыпного слоя УНТ в час и продолжительности до 5 ч.

Методом газохроматографического анализа установлено, что в состав газообразных продуктов функционализации углеродных нанотрубок входит 5,1...12,2 об. % оксида углерода (II), 5,3...21,5 об. % оксида углерода (IV), до 1,7 об. % оксида азота (I) и до 82,5 об. % оксида азота (IV). Проанализировано изменение концентрации этих компонентов в ходе процесса функционализации очищенных и неочищенных от примесей металлоксидного катализатора углеродных нанотрубок. Показано каталитическое действие примесей металлоксидного катализатора на ряд реакций, протекающих в процессе функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты.

Математическое моделирование нестационарного температурного поля реакционной зоны позволило установить, что перепады температуры внутри слоя УНТ незначительны и не могут являться причиной неравномерности окисления материала, поскольку расчетная неравномерность температурного поля по объему реакционной зоны установки в процессе прогрева не превышает 4 °С, а в рабочем режиме (без учета теплового эффекта целевой реакции) – 0,1 °С.

Сформулированные рекомендации по реализации процесса газофазного окисления углеродных нанотрубок внедрены на опытно-промышленном производстве на участке «Нанотехнологий» ОАО «Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н. С. Артемова». Экономический эффект от реализации продукции – 1540 тыс. р. в год.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

В периодических изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:

1. **Исследование** газофазного окисления углеродных нанотрубок / С. Ю. Горский, Т. П. Дьячкова, А. В. Шуклинов, А. Г. Ткачев // Научное обозрение. – 2012. – № 6. – С. 173 – 176.
2. **Модифицирование** многослойных углеродных нанотрубок полианилином и исследование свойств полученных материалов / Т. П. Дьячкова, Е. Ю. Филатова, С. Ю. Горский и др. // Композиты и наноструктуры. – 2013. – № 1. – С. 5 – 18.
3. **Исследование** закономерностей процессов функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев и др. // Изв. вузов: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 5. – С. 82 – 87.

4. **Some Aspects of Functionalization and Modification of Carbon Nanomaterials** / T. P. Dyachkova, A. V. Melezhyk, S. Yu. Gorsky at al. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2013. – V. 4(5). – P. 605 – 621.

5. **Горский, С. Ю.** Газофазная функционализация углеродных нанотрубок: проблемы реализации метода / С. Ю. Горский, Т. П. Дьячкова, Е. А. Буракова // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. – 2014. – Вып. 1(190). – С. 108 – 112.

6. **Горский, С. Ю.** Модификация матрицы строительного композита функционализированными углеродными нанотрубками / С. Ю. Горский, А. И. Кондаков, А. И. Попов и др. // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 31 – 45.

В других изданиях:

7. **Получение** и свойства функционализированных и модифицированных углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, С. Ю. Горский, А. Г. Ткачев и др. // *Наноструктурные материалы–2012: Россия–Украина–Беларусь* : матер. III Междунар. науч. конф. – Санкт-Петербург. – 2012. – С. 56.

8. **Горский, С. Ю.** Исследование процессов газофазной функционализации поверхности углеродных нанотрубок / С. Ю. Горский // *Инновации в материаловедении* : матер. Всерос. молодежной науч. конф. с междунар. участием. – Москва : Изд-во ООО «Ваш полиграфический партнер». – 2013. – С. 93.

9. **Горский, С. Ю.** Исследование процессов газофазной функционализации углеродных нанотрубок / С. Ю. Горский, Т. П. Дьячкова // *Химическая технология – 2012* : сб. тезисов докладов IV Всерос. конф. по химической технологии. – Москва : ИОНХ РАН. – 2012. – С. 18 – 21.

10. **Модифицирование** углеродных наноматериалов «Таунит» полианилином / Т. П. Дьячкова, А. В. Мележик, Е. М. Уткина, Е. Ю. Филатова, С. Ю. Горский и др. // *Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур* : матер. IV Междунар. науч. конф. – Харьков : НФТЦ МОН и НАН Украины. – 2010. – С. 176 – 179.

11. **Разработка** газофазного метода функционализации поверхности углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, С. Ю. Горский, А. В. Мележик и др. // *Углерод: Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы* (в том числе наноматериалы) и технологии их производства : материалы VII Междунар. конф. – Владимир, 2010. – С. 121–122.

Патенты:

12. **Пат. 2529217** РФ, В82В 3/00 (2006.01) С09С 1/44 (2006.01) С01В 31/08 (2006.01) С01В 31/10 (2006.01). Способ функционализации углеродных наноматериалов / Дьячкова Т. П., Мележик А. В., Горский С. Ю., Рухов А. В., Ткачев А. Г. ; заявл. 12.11.2012 ; опубли. 27.09.2014, Бюл. № 27. – 2 с.

Подписано в печать 22.10.2014.
Формат 60 × 84/16. 0,93 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 489

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14
Тел./факс (4752) 63-81-08, 63-81-33. E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru