

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Тамбовский государственный технический университет

На правах рукописи



Горский Сергей Юрьевич

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

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Дьячкова Татьяна Петровна

Тамбов 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Общие сведения об углеродных нанотрубках.....	12
1.1.1 Морфология углеродных нанотрубок.....	12
1.1.2. Свойства и применение углеродных нанотрубок.....	17
1.2 Сведения о процессах функционализации углеродных нанотрубок....	20
1.2.1 Виды функционализации.....	20
1.2.2 Окисление углеродных нанотрубок.....	24
1.3 Способы характеристики функционализированных углеродных нанотрубок.....	33
1.3.1 Качественное и количественное определение функциональных групп.....	33
1.3.2. Исследование структуры поверхности углеродных нанотрубок.....	37
1.4 Выводы по обзору литературы.....	39
ГЛАВА 2. ЗАДАЧИ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ....	41
2.1 Постановка задач исследования.....	41
2.2 Характеристика углеродных нанотрубок.....	45
2.3 Реагенты, использованные в работе.....	54
2.4 Методика очистки углеродных нанотрубок от примесей металлок- сидных катализаторов.....	55
2.5 Методики функционализации углеродных нанотрубок.....	55
2.5.1 Описание лабораторного реактора.....	55
2.5.2 Методика функционализации углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода.....	57
2.5.3 Методика функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты.....	57
2.5.4 Методика жидкофазной функционализации углеродных нанотрубок в азотной кислоте.....	58

2.6 Методы диагностики функционализированных нанотрубок.....	58
2.6.1 ИК-спектроскопия.....	58
2.6.2 Регистрация спектров комбинационного рассеяния.....	59
2.6.3 РФЭС – анализ.....	59
2.6.4 Титриметрическое определение поверхностных карбоксильных групп.....	59
2.6.5 Электронная микроскопия.....	60
2.6.6 Энергодисперсионный анализ.....	60
2.6.7 Термогравиметрические исследования.....	60
2.6.8 Анализ дисперсного состава и дзета-потенциалов частиц водных суспензий углеродных нанотрубок.....	61
2.6.9 Методика хроматографического анализа газообразных продуктов взаимодействия углеродных нанотрубок с парами азотной кислоты.....	61
2.6.10 Статистическая обработка экспериментальных результатов.....	62
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ	
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПАРАХ ПЕРЕКИСИ	
ВОДОРОДА.....	63
3.1 Изменение ИК-спектров углеродных нанотрубок при окислении в парах перекиси водорода.....	63
3.2. Характеристика спектров КР углеродных нанотрубок, окисленных в парах перекиси водорода.....	64
3.3. Количественная оценка функциональных групп.....	68
3.4 Термогравиметрические исследования окисленных образцов.....	70
3.5 Анализ дисперсного состава водных суспензий углеродных нанотрубок, функционализированных в парах перекиси водорода.....	72
3.6 Исследование морфологии углеродных нанотрубок, окисленных в парах перекиси водорода, и полимерных композитов на их основе.....	75
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ	
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПАРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ..	79

4.1 Идентификация функциональных групп после окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты.....	80
4.2 Влияние температуры обработки в парах азотной кислоты на степень функционализации углеродных нанотрубок.....	82
4.3 Влияние продолжительности обработки в парах азотной кислоты на степень функционализации углеродных нанотрубок.....	86
4.4. Газофазное окисление углеродных нанотрубок смесью паров азотной кислоты и перекиси водорода.....	91
4.5 Влияние объемной скорости подачи паров азотной кислоты на степень функционализации углеродных нанотрубок СООН-группами.....	93
4.6 Влияние обработки в парах азотной кислоты на морфологию и степень дефектности поверхности углеродных нанотрубок.....	95
4.7 Анализ газообразных продуктов реакции окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты.....	100
4.8. Исследование свойств углеродных нанотрубок, окисленных в парах азотной кислоты.....	106
4.8.1. Термогравиметрические исследования окисленных образцов.....	106
4.8.2. Анализ дисперсного состава водных суспензий на основе функционализированных в парах азотной кислоты углеродных нанотрубок.....	110
4.8.3 Изучение влияния продолжительности обработки углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты на электрокинетический потенциал частиц водных суспензий на их основе.....	115
4.8.4 Эффективность применения углеродных нанотрубок, окисленных в парах азотной кислоты в составе композитов с полианилином.....	117
ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	
ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ НАСЫПНОГО СЛОЯ	
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ГАЗОФАЗНОЙ	
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ.....	119

5.1. Экспериментальные предпосылки: исследование процесса газофазной окислительной функционализации в объеме насыпного слоя УНТ.....	119
5.2. Математическая модель температурного поля в зоне реакции.....	122
ГЛАВА 6. РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	128
6.1 Сравнение методов газофазной и жидкофазной функционализации азотной кислотой по расходу окисляющего и нейтрализующего реагентов.....	128
6.2 Рекомендуемые режимные параметры процессов окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода.....	130
6.3 Предполагаемая конструкция рабочего аппарата.....	131
6.4 Описание схемы технологического процесса получения функционализированных углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты.....	133
6.5 Описание схемы технологического процесса получения углеродных нанотрубок, функционализированных в парах перекиси водорода.....	135
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	138
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	140
Приложение 1. Спектры КР исходных и окисленных в парах перекиси водорода углеродных нанотрубок «Таунит-М» и «Таунит-МД».....	162
Приложение 2. Данные энергодисперсионного анализа образцов исходных и окисленных в парах перекиси водорода углеродных нанотрубок «Таунит-М».....	164
Приложение 3. ИК-спектры углеродных нанотрубок «Таунит-МД» и	

«Таунит-М», окисленных в парах азотной кислоты.....	165
Приложение 4. Данные энергодисперсионного анализа образцов	
УНТ «Таунит-М», окисленных в парах азотной кислоты.....	168
Приложение 5. Спектры КР окисленных в парах азотной кислоты	
углеродных нанотрубок «Таунит-М» и «Таунит-МД».....	171
Приложение 6. Данные хроматографического анализа газообразных	
продуктов функционализации углеродных нанотрубок «Таунит-М»	
и «Таунит-МД» в парах азотной кислоты.....	174
Приложение 7. Акты о внедрении результатов диссертационной работы	180

ВВЕДЕНИЕ

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 модификация не всегда экономически оправдана ввиду высокого расхода и стоимости нанотрубок. Это, в том числе, связано со склонностью УНТ к агломерации ввиду избыточной поверхностной энергии, а также малого сродства к полимерным матрицам.

Изменение химического состава поверхности углеродных нанотрубок за счет функционализации способствует усилению взаимодействия нанотрубок 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 достигается результат модификации при меньших концентрациях УНТ, 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 кис-

лотной 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 ФСРМФПвНТС («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 процессов 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 (методы математического моделирования) исследования влияния нестабильности технологических параметров на степень функционализации углеродных нанотрубок;

- разработать технологическую схему промышленного получения функционализированных углеродных нанотрубок.

Объект исследования. Процессхимической 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 косновным 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. Артёмова», экономический эффект от внедрения составит 1540 тыс. руб. 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 по химической технологии «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 ТТПН ТГТУ.

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 (192 наименования) и приложение. Работа изложена на 182 страницах текста, содержит 61 рисунок и 27 таблиц и 7 приложений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения об углеродных нанотрубках

1.1.1 Морфология углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки были обнаружены в 1991 году во время изучения осадка, образующегося на катоде при распылении графита в электрической дуге. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что их диаметр не превышает нескольких нанометров, а длина от одного до нескольких микрон. Они состоят из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита, основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм [1].

Наиболее распространенными методами синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) являются электродуговой метод, лазерная абляция и химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

Сущность метода дугового разряда (Arc discharge) состоит в получении углеродных нанотрубок в плазме, горящей в атмосфере гелия, на технологических установках для получения фуллеренов. Условиями процесса являются низкие плотности тока дугового разряда, высокое давление гелия (~ 500 Торр), катоды большего диаметра, чем при синтезе фуллеренов. Включение в графитовый стержень катализатора (смеси металлов группы железа), изменение давления инертного газа и режима распыления способствуют увеличению выхода нанотрубок. В катодном осадке их содержание достигает 60%. Длина образующихся нанотрубок достигает 40 мкм, они расположены перпендикулярно поверхности катода и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Факторами, влияющими на стабильность протекания процесса и на качественные характеристики УНТ, являются напряжение, сила и плотность тока, температура плазмы, общее давление в системе, свойства и скорость подачи инертного газа, размеры реакционной камеры, длительность синтеза, наличие и геометрия охлаждающих устройств, природа и чистота материала электродов, соотношение их геометрических разме-

ров, а также ряд параметров, которым трудно дать количественную оценку, например, скорость охлаждения углеродных паров, и др [2]. Значительное количество управляющих параметров усложняет регулирование процесса, аппаратурное оформление установок синтеза и ставит препятствие для их воспроизводства в масштабах промышленного применения.

Авторами метода лазерной абляции (Laser ablation) являются Р. Смолли и сотрудники «Rice University». При испарении графитовой мишени при высокотемпературном режиме на охлаждаемой поверхности реактора в составе конденсата образуются нанотрубки. В данном методе по сравнению с дуговым число параметров, определяющих производительность и морфологию УНТ, гораздо меньше. Выход продукта составляет около 70%. Методом лазерной абляции получают преимущественно однослойные углеродные нанотрубки, диаметр которых определяется температурой реакции. Перспектива этого способа синтеза УНТ как объекта промышленного применения представляется более реальной, однако его реализация очень энергоемка и предусматривает использование дорогостоящего сложного в эксплуатации оборудования [3, 4].

Метод химического осаждения углерода из газовой фазы (Chemical vapor deposition, CVD) был открыт еще в 1959 году, однако только в 1993 году выяснилась возможность получения нанотрубок в ходе его реализации. Осаждение УНТ происходит на подложку со слоем катализатора, роль которого выполняют частицы металла (Ni, Co, Fe и/или их комбинации). Диаметр нанотрубок, выращенных таким способом, зависит от размера металлических частиц. Подложка нагревается примерно до 700 °С. Для инициации роста нанотрубок в реактор вводят два типа газов: технологический (NH_3 , N_2 , H_2 и т.д.) и углеродосодержащий (ацетилен, этилен, этанол, метан и т.д.). Нанотрубки начинают расти на участках металлических катализаторов. Среди других методов получения нанотрубок CVD наиболее перспективен в промышленных масштабах благодаря наименьшим показателям затрат сырья и себестоимости продукции.

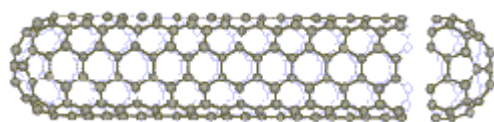


Рис. 1.1 УНТ типа кресла[2]

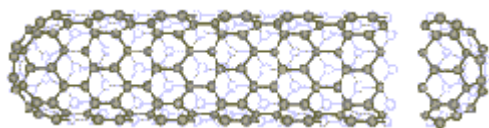


Рис. 1.2 УНТ типа зигзага [2]

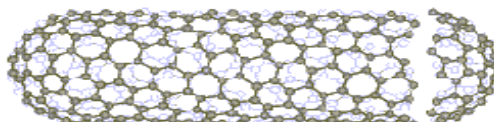


Рис. 1.3 Хиральная УНТ [2]

Бездефектные УНТ представляют собой цилиндрические образования из свернутых графеновых листов. Они могут быть бесшовными, в идеальном случае строго цилиндрическими или представлять собой рулон. В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических УНТ: ахиральные типа кресла (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ) (рис. 1.1), ахиральные типа зигзага (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) (рис. 1.2) и хиральные (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°) (рис. 1.3) [2].

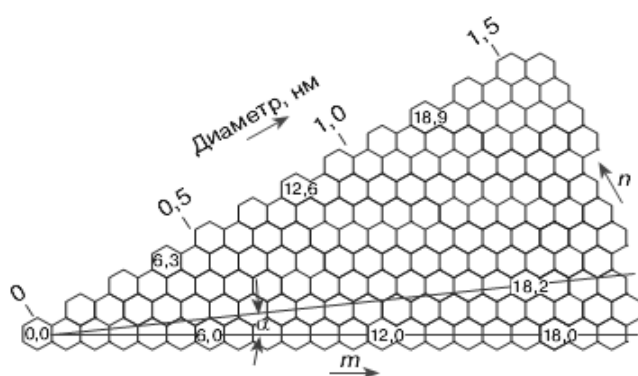


Рис. 1.4 Модель образования нанотрубок с различной хиральностью при свертывании в цилиндр гексагональной сетки графита [5]

Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет важную структурную характеристику – хиральность (рис.

1.4). Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m , n), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником в начале координат [5].

УНТ разделяют на однослойные (ОУНТ), состоящие из одного слоя, и многослойные (МУНТ), состоящие из нескольких свернутых графеновых слоев. МУНТ отличаются от однослойных более широким разнообразием форм и конфигураций. Они могут иметь структуру коаксиальных цилиндров («русская матрёшка») (рис. 1.5, а), «рулона» (рис. 1.5, б) и «папье-маше» (рис. 1.5, в), но они встречаются реже [6]. Число слоев чаще всего составляет не больше 10, но в отдельных случаях достигает нескольких десятков.

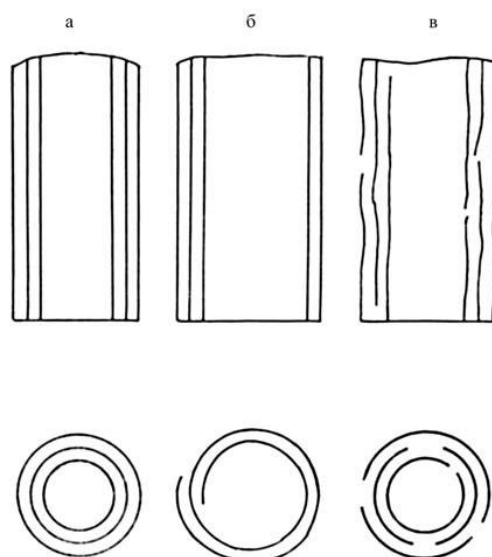


Рис. 1.5 Схема строения основных типов МУНТ:
а) «матрешка», б) «рулон», в) «папье-маше» [6]

При любых вариантах строения МУНТ межслоевое расстояние («Ван-дер-Ваальсова щель») близко к расстоянию между слоями графита (0,34 нм), а у дефектных МУНТ может достигать 0,4...0,5 нм. Межслоевое расстояние d_c в бездефектных МУНТ зависит от диаметра трубок $D_{тр}$ и уменьшается по мере его увеличения [6]:

$$d_c = 0,344 + 0,1e^{-D_{тр}/2}$$

УНТ также разделяют по расположению графеновых слоев. (Рис. 1.6).

При синтезе в плазме дугового разряда электронная плазма дуги неоднородна и не весь графит идёт на строительство нанотрубок. Из большей части графитового анода образуются различные наночастицы или даже аморфный углерод. Обычно чистых нанотрубок в синтезируемой саже получается не более 20%. Синтезируемые УНТ лазерно-термическим методом отличаются более высокой чистотой по сравнению с дуговыми. В состав сажи, получаемой таким способом, входят 30...35 % УНТ, около 20 % аморфного углерода: 12...15 % фуллеренов, 12...15 % углеводородов, 5...10 % графитизированных наночастиц, до 10 % металлов (Со и Ni), 1...2 % кремния.

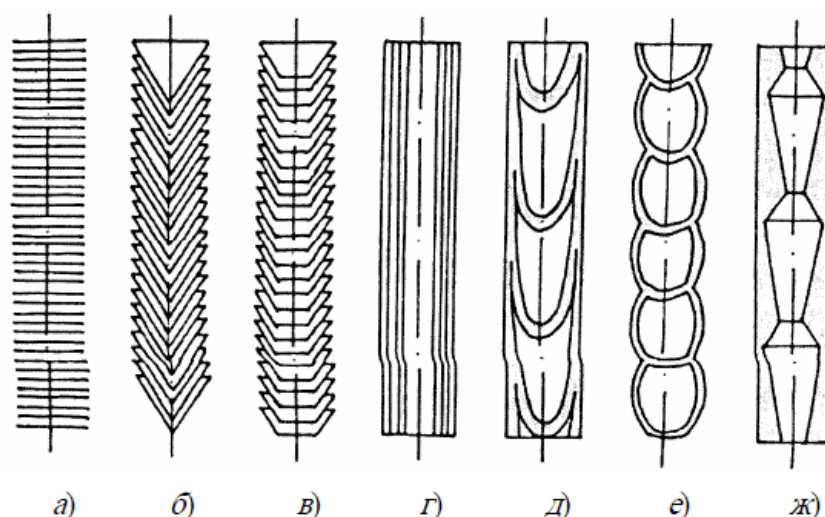


Рис. 1.6 Морфологические разновидности УНТ:

а – нановолокно «столбик монет»; б – нановолокно «елочной структуры»; в – нанотрубка «стопка чашек»; г – нанотрубка «русская матрешка»; д – бамбукообразное нановолокно; е – нановолокно со сферическими секциями; ж – нановолокно с полиэдрическими секциями [2]

CVD-методы, по сравнению с методами выращивания из дугового разряда и лазерного напыления, имеют ряд преимуществ. Рост УНТ происходит при более низкой температуре, поэтому производство требует меньших затрат энергии. Метод позволяет выращивать упорядоченно расположенные УНТ, например, перпендикулярно ориентированные на подложке, что важно для применения в приборах, основанных на холодной эмиссии. Достигается высокий выход готового продукта [7].

Основным продуктом CVD-методов являются многостенные УНТ большого диаметра, однако при точном подборе параметров процесса возможно получение массивов с усредненным диаметром трубок порядка 5–8 нм. При этом чистота массива остается на высоком уровне, что сводит к минимуму необходимые процессы очистки [7].

1.1.2. Свойства и применение углеродных нанотрубок

Физические и термические свойства идеальных УНТ определяются несколькими факторами:

- необычно высокой прочностью sp^2 -связей С-С;
- рекордно большой плотностью упаковки атомов углерода в графенах;
- отсутствием или малой плотностью дефектов структуры (именно наличие неизбежно образующихся дефектов делает реальную прочность, например, стали в 50-100 раз ниже рассчитанной теоретически для бездефектного материала).

По механическим свойствам нанотрубки превосходят большинство других материалов. Модуль Юнга (модуль упругости) УНТ зависит от их диаметра, хиральности и дефектности и достигает 1,25 ТПа; для трубок (10,10) измеренная и рассчитанная величина близка к 640 ГПа. Сроетки УНТ имеют предел прочности при растяжении 15-52 ГПа (что соответствует деформации при растяжении до 5,3%), УНТ от 11 до 63 ГПа (12%). Растяжение может сопровождаться образованием дефектов Стоуна-Уэльса, во всяком случае при деформации на 4% энергетический барьер для образования таких дефектов снижается от 10,4 до 7,6 эВ, а при деформации на 11% - до 4,1 эВ [2].

Расчеты для УНТ показали, что модуль Юнга достигает значения 1,8 ТПа, измеренная величина составляет около 1,3 ТПа (у обычных углеродных волокон она близка к 800 ГПа. Сравнительные данные прочностных характеристик приведены в таблице 1.1 [2].

Объемная сжимаемость УНТ довольно велика и составляет $0,024 \text{ ГПа}^{-1}$. При изгибании УНТ также проявляют исключительную эластичность, образуют своеобразные узлы, которые способны распрямляться. Это свойство отличает УНТ от

большинства других материалов, имеющих сопоставимую прочность, являющихся весьма хрупкими [2].

Теплопроводность индивидуальных УНТ очень высока. Расчетная величина коэффициента теплопроводности однослойных нанотрубок максимальна при 100 К и достигает 37 кВт/(м·К), что близко к абсолютному максимуму, найденному для алмаза и составляющему 41 кВт/(м·К) при 104 К. При комнатной температуре теплопроводность нанотрубок ниже этих величин, но зато превышает показатели алмаза и составляет 6,6 кВт/(м·К). Прямые измерения теплопроводности многослойных углеродных нанотрубок при комнатной температуре дали величину, превышающую 3 кВт/(м·К) [2].

Табл. 1.1 Прочностные характеристики различных материалов [2]

Характеристика	Графит	Углеродные Волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3–7	300–600	300–1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200–800	500–1000	1000–5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2–4	200–300	150–750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100–400	250–500	500–2500	26
Предельное растяжение, %	10	1–3	20–40	20–40	26

Измеренные значения теплопроводности массивов заметно ниже рассчитанных значений и при комнатной температуре превышает 200 Вт/(м·К), что сопоставимо с теплопроводностью металлов. У хаотично уложенных УНТ теплопроводность на порядок ниже. Тем не менее, введение УНТ в полимеры заметно увеличивает их теплопроводность и теплостойкость.

Углеродные нанотрубки отличаются сильно выраженным магнитосопротивлением: их электропроводность зависит от индукции магнитного поля. Маг-

нитные свойства УНТ заметно отличаются от свойств алмаза и графита. Уже первые измерения магнитной восприимчивости показали, что она сильно падает с уменьшением температуры от 300 К. УНТ проявляют анизотропию магнитных свойств [2].

Единицы процента объемного содержания наночастиц в композите увеличивают физические характеристики на величину от 10 до 15 %, а температура деформации при этом повышается с 65 до 150 °С.

В связи с указанными свойствами углеродные нанотрубки имеют перспективы широкого применения в составе полимерных композиционных материалов. При получении композитов с нановолокнистым армирующим наполнителем важным является выбор эффективного способа введения наночастиц в матрицу, обеспечение равномерного распределения волокон в полимере и оптимизация технологических режимов его получения. Производство данных систем требует контролируемого смешивания, стабилизации полученного распределения наночастиц, а также ориентации дисперсной фазы [8]. Одной из наиболее важных проблем, возникающих при получении наномодифицированных полимерных композитов, является необходимость однородного распределения наночастиц в материале матрицы [9].

Углеродные нанотрубки обладают большой поверхностной энергией, что приводит к агломерированию их в матрице. Размер агломератов может достигать десятки и сотни микрометров. В этом случае эффект механического упрочнения и армирования матрицы, который характерен для однородного распределения наночастиц, не достигается. Это приводит к ухудшению как механических, так и физических свойств композита [10, 11].

Уменьшения размеров агломератов УНТ достигается применением различных методов. Так, ультразвуковая обработка помогает уменьшить размер агломератов, но имеет непродолжительный эффект [12].

Существенно улучшить диспергируемость позволяет кипячение в окислительных средах или измельчение в шаровой мельнице, при котором эффективно уменьшается длина углеродных нанотрубок [13, 14].

В [15] показано уменьшение среднего диаметра агломератов УНТ с 37 до 4,7 мкм при 60-часовом размоле в шаровой мельнице, при этом длина отдельных нанотрубок уменьшается с 50 до 0,1-1 мкм. Однако увеличение времени обработки к дальнейшему снижению агломерации не приводит. Аналогичные результаты получены в [16-18], где показано увеличение удельной поверхности в процессе обработки, а также описан факт открытия концов примерно у 20 % трубок. Время механической обработки УНТ должно быть ограниченным, т.к. при его увеличении возрастает плотность дефектов поверхности [19].

В [20] показано, что укорочение УНТ при механической обработке способствует хорошей диспергируемости и положительно сказывается на способности к полевой эмиссии, но оказывает отрицательное влияние на прочностные характеристики.

В [21] обоснована необходимость использования совместно с механическими методами (ультразвуковое воздействие, размол в мельницах и т.д.) химической обработки УНТ с целью их более эффективной диспергируемости и, следовательно, равномерного распределения в матрицах.

1.2 Сведения о процессах функционализации углеродных нанотрубок

1.2.1 Виды функционализации

Таким образом, физические способы распределения УНТ в матрицах не всегда достаточно эффективны. Поэтому для успешного использования нанотрубок в составе полимерных композитов, как правило, бывает необходимо предварительно изменить химические свойства их поверхности посредством химической функционализации.

Процессы функционализации поверхности УНТ делят на ковалентные (с образованием ковалентных химических связей и формированием на поверхности

УНТ функциональных групп) и нековалентные (за счет образования водородных связей или гидрофобного взаимодействия с химическими реагентами).

Примером нековалентной функционализации служит образование устойчивых коллоидных растворов УНТ в различных растворителях в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для эффективной солюбилизации вокруг УНТ должны образовываться очень стабильные мицеллярные структуры. При этом ПАВ должно способствовать преодолению сил, связывающих УНТ друг с другом, поэтому необходимо, чтобы он имел разветвленный и длинный «хвост», помогающий образованию протяженной сольватной оболочки. [23]

Для солюбилизации УНТ чаще всего применяют простые ПАВ: додецилсульфат натрия (ДДСН, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) [24 – 31], лития ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Li}$) [32, 33] и додецилбензолсульфонат натрия (ДДБСН, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) [34 – 38].

Путем нековалентного обволакивания водорастворимыми линейными полимерами можно добиться диспергирования УНТ в воде, в концентрациях до нескольких граммов в литре. В частности поливинилпирролидоном [39, 40] полиметакриловой кислотой [41], полипирролом [42], поливиниловым спиртом [43, 44].

При химическом ковалентном взаимодействии с различными реагентами необходимо учитывать неравномерную реакционную способность поверхности углеродных нанотрубок. Идеальная углеродная нанотрубка может быть описана как сеть атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации с двумя полусферами на концах. В зависимости от способа и условий получения в структуре УНТ образуются дефекты различных видов [45-47]. Области дефектов преимущественно расположены на концах нанотрубок, где были прикреплены частицы катализатора и откуда был начат процесс их роста. Также дефекты могут быть расположены непосредственно в боковых стенках УНТ. Эти участки углеродных нанотрубок считаются наиболее реакционноспособными [48].

Теоретически, степень точечных дефектов (вакансий) выше в коротких УНТ, так как генерация дефектов приводит к ослаблению связей между соседними атомами и, следовательно, энергия деформации структуры УНТ может быть умень-

шена [49]. Кроме того, количество и тип дефектов также варьируется в зависимости от технологии производства и последующей очистки нанотрубок. Наличие 5-7-угольных дефектов приводит к деформации и изгибу нанотрубки [50]. Эти дефекты возникают за счет поворота соседних атомов углерода на 90° относительно их центра. Также дефектными участками являются атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации и насыщенные атомами водорода или другими группами, вакансии с оборванными связями и открытые концы трубок [51, 52].

Для двухслойных УНТ посредством спектроскопических исследований показано [53], что прививка функциональных групп происходит исключительно по местам дефектов наружной стенки (особенно на приконцевых участках). Внутренний слой функционализацией не затрагивается. Иногда это справедливо и для многослойных УНТ.

Самыми распространенными видами ковалентной химической функционализации являются реакции фторирования, окисления и вторичных превращений фторированных и окисленных УНТ.

В качестве фторирующих реагентов могут выступать различные вещества: растворы фторидов благородных газов в жидком безводном фтороводороде или бромной воде, фториды благородных газов, галогенфториды и фториды металлов в высших степенях окисления. Но наиболее распространено применение разбавленного фтора или его смеси с безводным газообразным фтороводородом.

В [54] показано, что УНТ начинают реагировать с F_2 при комнатной температуре. Повышение температуры способствует повышению и степени фторирования. При $400\text{--}600^\circ\text{C}$ состав нанотрубок достигает стехиометрии $CF_{1.0}$. Точное значение температуры зависит от таких факторов, как степень дефектности поверхностных графеновых слоев нанотрубок, длительность фторирования, степень разбавления F_2 инертным газом. При достижении высоких степеней фторирования нарушается структура УНТ, что подразумевает частичное раскрытие многослойных нанотрубок и аморфизацию однослойных. Часть углерода может удаляться в виде летучих фторидов (CF_4 , C_2F_6 и другие).

В то же время, трубчатая структура сохраняется при соотношении числа атомов F/C=0,5 и менее. Причем атомы фтора могут располагаться как на поверхности УНТ [55], так и внутри [56].

Самым доступным, популярным и достаточно эффективным методом функционализации поверхности УНТ является их окислительная обработка. В качестве окисляющих реагентов чаще всего используют кислородсодержащие кислоты и смеси на их основе: HNO_3 [57 – 67], $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [60–74], HClO_4 [75], H_2SO_4 [76], $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [77], $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ [78], $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ [62, 63, 79].

В целом, окисление может являться как отдельным способом функционализации, так и разновидностью пре-функционализации перед вторичными превращениями или модифицированием поверхности УНТ. УНТ с привитыми к поверхности в результате окисления карбоксильными, ангидридными, лактонными и гидроксильными (фенильными) группами чаще всего подвергают таким вторичным превращениям, как тиолирование [80, 81], амидирование [82], этерификация [83] и силанизация [84].

Тиольные группы хорошо взаимодействуют с металлическими поверхностями, в частности, с золотом [80]. Тиолирование УНТ является важным методом подготовки перед их введением в металлические композиционные материалы. Карбоксильные группы могут быть преобразованы в тиольные путем их восстановления боргидридом натрия до гидроксильных с последующим замещением гидроксила на хлор при реакции с хлористым тионилем и обработкой мочевиной в щелочной среде [81].

Амидирование и этерификация осуществляются как напрямую, так и через промежуточную стадию преобразования в более реакционноспособный хлорангидрид. В последнем случае сначала осуществляют реакцию между карбоксилированными УНТ и хлористым тионилем [82], а затем с алкил- и ариламинами, производными аминокислот, спиртами. Вместо SOCl_2 в качестве дегидратирующего агента также может быть использован дициклогексилкарбодиимид [83].

Силанизация представляет собой взаимодействие окисленных УНТ с органическими силиканами, формулу которых в общем виде можно представить как $R - Si - R'_3$. Здесь R является органо-функциональной группой, присоединенной к кремнию. Она выбирается таким образом, чтобы быть реактивной по отношению к используемой органической матрице [84].

1.2.2 Окисление углеродных нанотрубок

Окисление является одним из самых распространенных способов химической очистки и функционализации углеродных нанотрубок. В результате такой обработки на поверхности углеродных нанотрубок формируются различные кислородсодержащие группы (рис. 1.7) – гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, карбоксильные, ангидридные, лактонные.

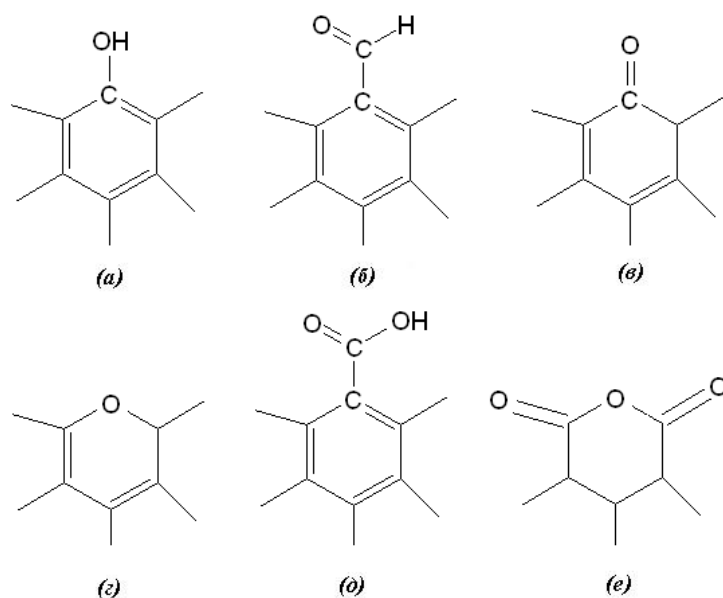


Рис. 1.7 Типы функциональных групп, формирующихся при окислении углеродных нанотрубок:
a – гидроксильная (фенольная); *б* – альдегидная; *в* – кетонная;
г – эфирная; *д* – карбоксильная; *е* – ангидридная

Наиболее часто на поверхности окисленных УНТ фиксируют карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и лактонные группы. Эффективность окисления часто связывают с количественным содержанием функциональных групп, ко-

торое оценивают либо в процентах от общей массы, либо посредством величины степени функционализации (число или количество в молях функциональных групп, приходящихся на единицу массы УНТ).

При окислительной функционализации УНТ повышается сродство их поверхности к различным растворителям и полимерным матрицам [85], что способствует более эффективному улучшению морфологических и физических (механических и электрических) свойств композитов.

Пришивка карбоксильных групп к поверхности снижает Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между УНТ, что облегчает разделение пучков нанотрубок на отдельные трубки или небольшие пучки. Кроме того, улучшается растворимость в водных или полярных органических растворителях, что позволяет использовать окисленные УНТ как модифицирующую добавку [86].

Окисление кислотами обычно представляет собой многочасовой (до 24 ч) процесс, осуществляемый при кипячении реакционной массы. После такой обработки на поверхности идентифицируются в основном гидроксильные, лактонные и карбоксильные группы. В первую очередь функциональные группы присоединяются к местам первоначальных дефектов и к концевым участкам УНТ. Также окислительная функционализация может привести к открытию концов [73], укорочению отдельных трубок [87, 88] и фрагментации боковых стенок на карбоксилированные фрагменты [59, 89].

Согласно [90, 91] при окислении в часто применяемой смеси концентрированной азотной и серной кислот (в соотношении 3:1 по массе) часто формируются серосодержащие функциональные группы (рис. 1.8).

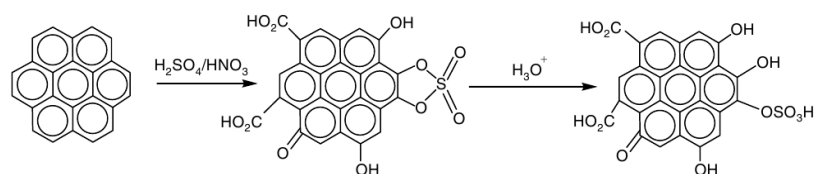


Рис. 1.8 Схема формирования на поверхности УНТ серосодержащих функциональных групп при окислении смесью HNO₃ и H₂SO₄ [90]

При обработке раствором пиранья, состоящим из серной кислоты и перекиси водорода (2:1 или 7:3 по объему), наблюдается более высокая степень функционализации, чем при использовании его компонентов по отдельности [79].

При окислительной обработке смесью концентрированных серной и азотной кислот на поверхности УНТ в основном появляются группы $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{OH}$ [92] в соотношении 4:2:1 [93]. Концентрация групп зависит от природы окислителя и изменяется в пределах $(2-10) \cdot 10^{20}$ на 1 г [94]. Для укороченных многослойных УНТ, окисленных смесью серной и азотной кислот, она равна 5,5–6,7 % [95], ~ 6% [96], ~ 5% [97] в мольных единицах, а для длинных однослойных УНТ модифицированных азотной кислотой ~ 4% [98].

В [99] определяли концентрацию кислородных групп при помощи кислотно-основного титрования у различных образцов ОУНТ прошедших кислотную очистку. Оказалось, что их концентрация составляет около 3%, 2% из которых приходится на $-\text{COOH}$ группы. Их количество сильно зависит от длительности обработки.

Авторы [100] полагают, что при окислении многослойных УНТ концентрированной HNO_3 помимо открытия концов нанотрубок и появления кислородсодержащих групп, на поверхности формируются ароматические полициклические соединения – фульвокислоты, которые удаляются при промывке щелочью, но способны обратно адсорбироваться на нанотрубках, выступая в качестве стабилизатора водных дисперсий.

Эффективными могут быть и окислительные системы, содержащие в качестве главного компонента соляную кислоту [62, 101], перекись водорода [62, 75], перманганат калия [64, 75, 102], оксид рутения (VIII) [64], персульфаты [103, 104], гипохлориты [105]. Длительная обработка УНТ реактивом Фентона (смесь перекиси водорода и сульфата железа (II)) способствует формированию на их поверхности преимущественно гидроксильных групп [106].

Характер и количество формирующихся на поверхности нанотрубок функциональных групп зависят от природы окислителя и условий процесса. Для одно-

слоистых УНТ показано [107], что при кипячении в азотной кислоте и при обработке щелочными растворами перманганата калия карбоксильные, гидроксильные и карбонильные группы присоединяются только на местах первоначальных дефектов поверхности, формирующихся еще на стадии формирования графенового слоя боковых стенок при синтезе нанотрубок. Новые дефекты возникают при использовании в качестве окислителя смеси HNO_3 и H_2SO_4 и активации процесса ультразвуком. В этом случае, по мнению авторов работы, может происходить электрофильное присоединение гидроксильных групп к ароматическим кольцам, образующим поверхность нанотрубок. При длительном окислении вокруг сформировавшихся активных центров начинается разрушение графенового слоя, что приводит к укорочению УНТ.

В [108] приведены сведения о влиянии окисления в кислой (азотная кислота и смесь серной кислоты и перекиси водорода) и щелочной (смесь гидроксида аммония и перекиси водорода) средах на структурную целостность многослойных углеродных нанотрубок. Показано, что наиболее глубокие деструктивные изменения вызывает окисление азотной кислотой, при этом получали самую высокую степень функционализации (3,7 ммоль/г). Обработка в щелочных окислительных средах способствует удалению аморфного углерода и металлоксидных примесей без повреждения структурной целостности графеновых слоев УНТ, но степень функционализации самая низкая (1,6 ммоль/г). При использовании смеси серной кислоты и перекиси водорода получили средние результаты (2 ммоль/г).

В работе [109] проведен сравнительный анализ степени функционализации УНТ при окислении в концентрированной соляной кислоте, в смеси 1:1 гидроксида аммония (28%) и перекиси водорода (30%), в концентрированной азотной кислоте и в смеси 3:1 концентрированных серной и азотной кислот. Показано, что чем агрессивнее метод окисления, тем выше поверхностная функционализация материала и тем лучше растворимость в полярных матрицах.

Еще одной разновидностью окисления в щелочных средах является обработка УНТ раствором гидроксида калия в этиловом спирте. В [110] с помощью

ИК-спектроскопии показано, что при этом на поверхности УНТ формируются карбоксильные группы. Полученные функционализированные УНТ обладают повышенной диспергируемостью в воде и спиртах.

Для интенсификации жидкофазной функционализации применяют различные физико-химические методы. В частности, в [111] показана возможность эффективного карбоксилирования УНТ в смеси азотной и серной (3:1) кислот при комнатной температуре под действием кавитации, вызванной ультразвуковым воздействием на реакционную массу. Такая обработка приводит к открытию крышек трубок, а также к формированию отверстий в боковых стенках. Конечным продуктом являются нанотрубки с высокой плотностью различных кислородсодержащих групп (в основном карбоксильных) [112]. Активность перекиси водорода в отношении УНТ увеличивается при УФ-облучении [112].

В отдельную группу выделяются методы механохимического окисления углеродных нанотрубок. В [113] сообщается, что такая обработка способствует формированию на поверхности УНТ минимального количества кислородсодержащих групп при заметном укорочении и дезагломерации. При механохимической обработке УНТ в водно-спиртовых растворах КОН при том же влиянии на морфологию происходит и пришивка значительного количества ОН-групп к поверхности [104].

Окислительная обработка может по-разному влиять на свойства УНТ, отличающихся формой и числом графеновых слоев и геометрическими параметрами. Это подтверждается в [114], где показано, что соотношение кислородсодержащих функциональных групп и изменение свойств при функционализации в большей мере обусловлено не природой окислителя, а морфологией углеродных нанотрубок. Количество поверхностных групп зависит от морфологии и структуры УНТ и возрастает с увеличением дефектности нанотрубки. Самая высокая степень функционализации была достигнута при окислении самых дефектных и тонких трубок. При увеличении времени обработки возрастает и количество функциональных групп одновременно с разрушением структуры материала.

В большинстве приведенных работ показано, что при жидкофазном окислении (т.е. при окислении жидкими или растворенными в жидкостях окислителями) происходит изменение морфологии УНТ. Особенно заметно укорочение нанотрубок при длительной жидкофазной обработке [87, 88, 108]. Укороченные УНТ часто уже не могут оказывать необходимый армирующий эффект при введении в полимерные матрицы. Также во многих работах отмечается рост степени дефектности слоев углеродных нанотрубок после длительной обработки в кислотных окислителях, таких как HNO_3 , H_2SO_4 и их смеси. Так, в [115] показана строгая корреляция между протеканием окисления УНТ в концентрированной азотной кислоте и деградацией межатомных сопряженных связей. Поверхностные дефекты группируются вокруг первичных активных центров окисления, а не распределяются случайно вдоль нанотрубки. Разрушение целостности внешнего слоя УНТ может происходить уже на ранних стадиях процесса. В результате механические свойства отдельно взятых нанотрубок могут ухудшаться.

Таким образом, распространенные способы жидкофазной функционализации не лишены недостатков, прежде всего, с позиций их влияния на структурную целостность поверхностных слоев нанотрубок. Также применение этих методов при массовом производстве функционализированных УНТ проблематично ввиду использования в некоторых случаях дорогостоящих реагентов (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, RuO_4) и образования больших объемов отходов. Так, при кислотной обработке потребуются утилизация значительных количеств отработанных кислот, а это является довольно трудной задачей в химической технологии [116].

В связи с этим, более перспективными с позиций внедрения в опытное и промышленное производство, на наш взгляд, являются способы функционализации УНТ, основанные на обработке в газообразных окислителях или парах окисляющих реагентов. Имеются сведения о применении в качестве таковых углекислого газа [117, 118], водяного пара [119], кислорода воздуха [61, 120 – 122], озона [123 – 127], паров азотной кислоты [128 – 130].

CO₂ способствует избирательному окислению УНТ. В частности, посредством данного процесса можно отделять массивы из параллельно ориентированных нанотрубок от подложки. Окисление кислородом в этом случае не подходит, поскольку возникает большое количество окисных групп, нарушающих целостность поверхности [118].

Водяной пар эффективен в качестве окисляющего реагента только при введении его в реакционную массу при CVD-синтезе УНТ. Показано [119], что при этом формируются коаксиальные нанотрубки с достаточно большим количеством дефектов и с содержанием кислорода до 42 масс. % в виде различных функциональных групп.

Воздухом иногда доокисляют УНТ, предварительно обработанные кислотами [131]. В большинстве работ указывается, что при данном методе функционализации на поверхности УНТ формируется небольшое количество гидроксильных и карбонильных групп, практически всегда отмечается эффективное удаление остаточной аморфной фазы и открытие концов. О предпочтительности окисления кислородом воздуха в качестве процедуры, обеспечивающей очистку УНТ, сообщается в [132].

В работе [133] сообщается, что озонирование однослойных углеродных нанотрубок приводит к появлению кислородосодержащих функциональных групп – карбоксильных и сложноэфирных. Степень функционализации УНТ, озонированных при комнатной температуре, как правило, невысока [126]. Повысить активность озона позволяет увеличение его концентрации в окисляющей смеси, а также добавление водяного пара в озонирующую смесь [125]. Организация процесса в проточном реакторе [123] также повышает степень функционализации.

В одной из работ [134] предложен стадийный механизм окисления однослойных УНТ озоном: на поверхности сначала появляются гидроксильные группы, которые затем доокисляются параллельно до карбонильных и карбоксильных. В основном, согласно данной работе, образуются карбонильные группы. Образование же гидроксигрупп является лимитирующей стадией процесса. Согласно

[135], при обработке УНТ озоном, на их поверхности формируются сначала озониды, которые затем превращаются в другие функциональные группы.

В работе [136] для индуцирования озона использовали эксимерный ультрафиолетовый лазер с димером ксенона, которым облучали поверхность углеродных нанотрубок. Это приводит к появлению в основном карбоксильных функциональных групп и как следствие улучшению диспергируемости в полярных средах.

Авторы [137] предлагают окислять углеродные наноматериалы диоксидом азота. В результате такой обработки достигается достаточно высокое поверхностное содержание кислорода (3,17%), хотя и ниже, чем после жидкофазной обработки в азотной кислоте (6,16%). Окисленные данным способом УНТ показывают улучшенные каталитические свойства в процессах окислительного дегидрирования пропана.

Другим эффективным способом быстрой (в диапазоне миллисекунды) пришивки кислородосодержащих групп к поверхности нанотрубок является их диспергирование в растворителе и введение в виде аэрозоля в плазму. Такая обработка повышает смачиваемость УНТ и уменьшает их осаждение из водной дисперсии. При обработке плазмой образуются в основном гидроксильные и карбоксильные группы, а содержание кислорода достигает 6,6% [138]. Высокая эффективность обработки в плазме кислорода подтверждается и в работе [139], где отмечается, что такая обработка вызывает значительное увеличение поверхностных повреждений и дефектов.

Наиболее эффективно окисление многослойных УНТ протекает в парах азотной кислоты. При этом, несмотря на значительную степень функционализации, морфология исходных УНТ сохраняется. Соотношение поверхностных атомных концентраций кислорода и углерода для жидкофазного метода составляет 0,145 при температуре 125°C, а для газофазного – 0,155 и растет с увеличением времени и температуры до 0,21. Кроме того, применение азотной кислоты в газовой фазе является более выгодным, так как этот способ не требует последующей отмывки, фильтрации и сушки материала [128].

Закономерности протекания процессов окисления сильно зависят от морфологических особенностей УНТ, таких как кривизна графеновых слоев и диаметр [140]. Однако сведения о систематических исследованиях в этом направлении практически отсутствуют.

Один из предположительных механизмов окисления углеродных нанотрубок предложен в [141] (рис. 1.9). По мнению авторов, сначала происходит взаимодействие частиц металлов (остатков катализаторов CVD-процесса) с кислородом. После образования оксидов металла высшей валентности кислород начинает вступать в реакцию с атомами углерода, образующими МУНТ, в результате чего происходит уменьшение длины нанотрубок.

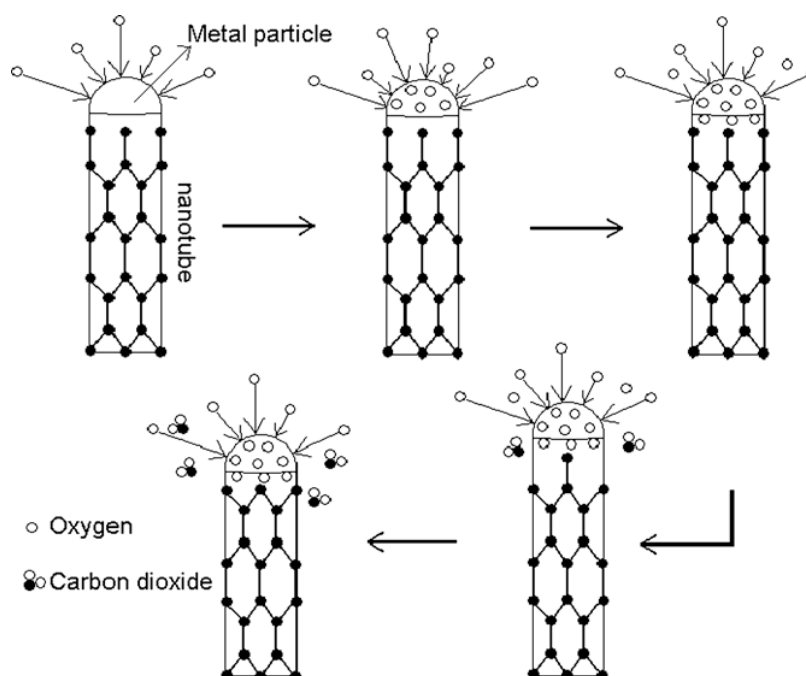


Рис. 1.9 Механизм окисления нанотрубок [141]

В целом, для реализации газофазной окислительной функционализации требуются значительно меньшие количества реагентов в пересчете на единицу массы УНТ, а, следовательно, должно образовываться и меньшее количество отходов. В ряде же случаев, как окисляющие реагенты, так и продукты реакции экологически безопасны. Также газофазные способы функционализации при определенных условиях процессов вызывают минимальные деструктивные изменения поверхности УНТ и их объемной морфологии.

1.3 Способы характеристики функционализированных углеродных нанотрубок

1.3.1 Качественное и количественное определение функциональных групп

Для количественного и качественного определения функциональных групп широко используют методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), титриметрии, инфракрасной (ИК) спектроскопии, термопрограммируемой десорбции, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [142, 143].

В частности, на ИК-спектрах фиксируются пики, по положению и глубине (площади) которых можно идентифицировать тип химических связей и функциональные группы, в которых имеются такие связи. Поэтому метод ИК-Фурье-спектроскопии используется как методика качественной оценки функциональных групп на поверхности углеродных материалов. Получить достоверные и корректные ИК-спектры для УНТ является непростой задачей, поскольку углеродные материалы имеют черный цвет, т.е. поглощают излучение во всей видимой области длин волн [143]. Тем не менее, пики, которые имеются на ИК-спектрах, как правило, обусловлены взаимодействием различных типов функциональных групп [144]. К недостаткам метода ИК-спектроскопии относится недостаточная чувствительность и отсутствие возможности количественной оценки функциональных групп с его помощью. Поэтому данные ИК-спектроскопии требуют дополнительного подтверждения иными аналитическими методами [144].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS) используется для изучения химического состава всяких твердых поверхностей. Исследуемый материал подвергается монохроматическому рентгеновскому излучению, при этом происходит эмиссия вторичных электронов за счет возбуждения внутренних электронных оболочек атомов. Электроны с различными энергиями связи обуславливают появление отдельных пиков фотоэлектронного спектра. Одним из преимуществ данного метода является возможность исследования не только поверхности материала, но и приповерхностного слоя в случае углеродных материалов глубиной до 10...15 нм [145]. По данным РФЭС-

спектроскопии получают и информацию о химических связях. Энергетические уровни электронов внутренних оболочек зависят от валентного состояния и типа химической связи. Типичное энергетическое разрешение пиков спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии составляет $\sim 0,5$ эВ. Поскольку различные типы химических связей часто обуславливают сдвиги энергии на большие величины, то эти сдвиги можно детектировать в целях идентификации характера связи [144].

РФЭ-спектроскопия и ранее была одним из методов исследования химического состава и состояния атомов на поверхности углеродных материалов [146, 147]. В [148] показано, что области РФЭ спектров C_{1s} и O_{1s} отвечают за карбонильные группы, появляющиеся на поверхности при низких потенциалах окисления, а концентрация эфирных и спиртовых групп увеличивается при более высоких потенциалах окисления. Однако, атомы кислорода в $OH-$ и $C=O$ -группах карбоксила не могут быть легко идентифицированы при проведении РФЭ-спектроскопических измерений при комнатной температуре [149]. Кроме того, необходимо добавление пика дефекта к исходному профилю C_{1s} , если при обработке нарушается кристаллическая структура углеродного материала [150]. Следовательно, данный метод применим к углеродным наноматериалам и позволяет сравнивать состояние и химический состав атомов до и после функционализации [144].

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) проявляется в резонансном поглощении электромагнитной энергии ядрами атомов, обладающих магнетизмом. Эта энергия тратится на переориентацию магнитных моментов ядер в магнитном поле. Ядра одних и тех же атомов в зависимости от соседних атомов и характера связей с ними вызывают различные сигналы ЯМР. Не все атомные ядра обладают магнитным моментом. Ядра с четным числом нейтронов и протонов (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S и др.) не магнитны и не дают сигнала ЯМР. К ядрам с магнитным моментом, которые могут изучаться методом ЯМР, относятся ядра 1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F и т.п. [144].

При идентификации функциональных групп на поверхности углеродных наноматериалов учитывают, что пики вблизи 30, 80 и 127 ppm обусловлены атомами углерода в состоянии sp^3 - [151], sp - и sp^2 -гибридизации [152 – 155] соответственно. Пики около 175 ppm объясняются алкокси- или гидроксил-замещением атома углерода, около 40 ppm – присутствием $-CH$ и $-CH_2$ -групп, а сигнал при 39 ppm – наличием присоединенных метиленовых групп [156]. Олефиновые атомы углерода дают широкий сигнал в области от 120 до 140 ppm [157].

Термические методы анализа включают термогравиметрический анализ (ТГА) и термопрограммируемую десорбцию (ТПД).

При выполнении термогравиметрического анализа получают кривые зависимости массы образца материала от температуры нагрева. Нагрев может осуществляться в окислительной (воздух или смесь инертного газа с кислородом) или инертной (аргон, гелий) среде.

Поскольку сами углеродные нанотрубки более термостабильны, чем адсорбированные на них молекулы, аморфный углерод или присоединенные функциональные группы, то по температурным интервалам и наблюдаемым в них потерям массы можно оценить степень чистоты и дефектности УНТ, наличие в них примесей аморфного углерода и металлоксидных катализаторов, а также природу и количество функциональных групп [158].

При термопрограммируемой десорбции образец нагревают под вакуумом. Летучие продукты распада отщепившихся функциональных групп анализируются масс-спектрометрически.

Таким образом, ТГА основан на анализе изменения массы, а ТПД – на анализе интенсивности выделения летучих продуктов разложения. Точность и воспроизводимость этих методов зависят от массы анализируемого образца. И она должна быть достаточно большой (> 10 мг). Часто данные ТГА и ТПД бывает трудно интерпретировать из-за непосредственной близости пиков, ответственных за выделение тех или иных продуктов термического разложения функционализирован-

ных или модифицированных УНТ. Поэтому наилучший результат термические методы дают в комбинации с другими методами анализа УНТ [159].

Метод кислотно-основного титрования для количественного определения кислородсодержащих функциональных групп был предложен Боэмом [160, 161]. Он основан на различной кислотности карбоксильных, лактонных и фенольных групп, в связи с чем они могут быть нейтрализованы основаниями разной силы. С помощью величин соответствующих констант равновесий показано, что количество карбоксильных, лактонных и фенольных групп можно определить адсорбционной нейтрализацией растворами NaHCO_3 , Na_2CO_3 и NaOH соответственно [162, 163]. Существуют варианты метода Боэма, различающиеся длительностью выдержки проб до титрования, способами исключения влияния CO_2 и индикации точки эквивалентности [164, 165]. В [166] предложено применение вакуума в сочетании с ультразвуковой обработкой для удаления атмосферного углекислого газа и кондуктометрическая индикация точки эквивалентности для получения точных воспроизводимых результатов при кислотно-основном анализе углеродных нанотрубок [144].

В [91] для определения карбоксильных групп навеску функционализированных УНТ добавляли к 50 мл насыщенного раствора $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ с 10% масс. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и обрабатывали ультразвуком, после чего смесь выдерживали в течение 72 ч. Отбирали 40 мл раствора, оттитровывали 0,01 Н раствором NaOH до $\text{pH} = 10,0$ (по pH -метру).

Содержание функциональных групп основного характера определяют титрованием 0,05 М соляной кислотой [167].

Традиционный метод титрования не лишен недостатков, так как время установления кислотно-основного равновесия для углеродных наноматериалов может быть достаточно долгим. Могут быть проблемы с воспроизводимостью результатов из-за чувствительности pH к углекислому газу. Функциональные группы в объеме УНТ титриметрически не определяются [144].

Масс-спектрометрия вторичных ионов (Secondary-Ion Mass Spectrometry, SIMS) является мощным инструментом для определения характеристики твердых веществ с выдающейся поверхностной чувствительностью в масштабе нескольких атомных слоев. Пределы обнаружения этого метода превосходят РФЭС. Недостатками является сложность оборудования и анализа данных. Проба облучается сфокусированным пучком первичных ионов (например Xe^+ , Cs^+ , Ga^+) с энергией от 100 эВ до нескольких кэВ. Образующийся в результате пучок вторичных ионов анализируется с помощью масс-анализатора для определения элементного, изотопного или молекулярного состава поверхности. Различают статический и динамический режимы SIMS. При статическом режиме используется небольшой поток ионов на единицу поверхности. Таким образом, исследуемая поверхность остаётся практически невредимой. При динамическом режиме поток первичных ионов больше, поверхность исследуется последовательно, со скоростью примерно 100 ангстремов в минуту, что приводит к деструкции образца [168]. В работе [169] использовали этот метод для определения водорода на поверхности УНТ и подтвердили результат ИК-Фурье спектроскопией.

Таким образом, аналитические методы качественной и количественной идентификации функциональных групп при исследовании углеродных нанотрубок дают достоверные результаты только при их совместном использовании. Необходимо также обращать внимание на то, что посредством титриметрии и ИК-Фурье-спектроскопии обнаруживаются функциональные группы только на поверхности нанотрубок. РФЭС и ТГ-анализ позволяют обнаружить функциональные группы также и в подповерхностных слоях.

1.3.2 Исследование структуры поверхности углеродных нанотрубок

При исследовании ЯМР спектров, по интенсивности сигнала от примесей металлических катализаторов CVD-синтеза можно судить о содержании их в УНТ [170]. Установлено также [171] различие в величинах химических сдвигов, обусловленных атомами ^{13}C , находящимися в стенках нанотрубок, на концах или в

местах дефектов. Это дает возможность получать информацию о том, какие УНТ находятся в исследованном массиве – с закрытыми или открытыми концами и о степени их дефектности [144] .

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) или Рамановская спектроскопия основывается на исследовании эффекта Рамана, суть которого заключается в том, что при облучении объекта монохроматическим оптическим излучением происходит как упругое, так и неупругое рассеяние падающих лучей. Упругорассеянное излучение имеет ту же длину волны, что и падающее на объект излучение. Не упругорассеянное излучение имеет незначительные частотные (красный или голубой) сдвиги относительно частоты падающего излучения. Направление и величина этих сдвигов, которые записываются на спектре, характеризуют процессы, происходящие в облучаемом образце на атомном уровне. Рамановский спектр УНТ имеет ряд характерных областей. Положение полос на шкале частот рамановских сдвигов, их ширина и относительная интенсивность несут информацию как о чистоте, так и о различных свойствах исследуемых нанотрубок [172].

Как правило, для многослойных УНТ в спектрах КР наблюдается две характерные моды: G ($1500...1600\text{ см}^{-1}$), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, и D ($1250...1450\text{ см}^{-1}$), обусловленная наличием нарушения симметрии идеального графитового слоя [173]. Однако иногда на боковых поверхностях углеродных нанотрубок может содержаться слой аморфного углерода, который также вносит вклад в высоту D-пика на спектрах КР [158]. В случае однослойных УНТ на рамановских спектрах присутствует еще радиальная мода (RBM), по положению пика которой можно определять диаметр таких нанотрубок [174].

По спектрам КР также возможно определение чистоты углеродных нанотрубок, количества слоев (один или много), диаметра, хиральности, типа проводимости, дефектности стенок, наличия чужеродных атомов в стенках, заполнения внутренних полостей и т.д. [175, 176].

Трансмиссионная электронная микроскопия осуществляется в микроскопах, в которых тонкопленочный объект исследования просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией до 300 кЭв. При малом разрешении посредством ТЕМ оценивается длина, диаметр, дисперсное состояние УНТ. ТЕМ высокого разрешения позволяет определять количество слоев углеродной нанотрубки, внутренний и внешний диаметр, структурные изменения и дефекты, вызванные, в том числе и функционализацией [144].

Хотя трансмиссионная электронная микроскопия используется для визуализации структуры углеродных нанотрубок, в том числе идентификации дефектов боковых поверхностей, в ходе исследования данным методом, электроны просвечивающего пучка сами могут вызвать повреждения и структурные изменения УНТ. Чтобы избежать этой проблемы, можно подвергать исследуемый материал только краткосрочному (до 15 с) действию электронного луча, а энергия пучков должна быть не более 100 кэВ [177].

Существенный недостаток данного метода состоит в том, исследованию подвергается очень малая часть объема веществ [178], из-за чего корректные выводы о свойствах всего образца массой несколько граммов сделать нельзя. С целью получения точных характеристик УНТ ТЕМ должна применяться в комплексе с другими методами исследования [144].

Из всех рассмотренных методов нет ни одного универсального, поэтому необходимо комбинированное применение каждого из них для всестороннего анализа углеродного наноматериала.

1.4 Выводы по обзору литературы

Обзор литературы показывает, что УНТ имеют огромные перспективы применения в качестве наполнителей передовых композиционных материалов, причем одним из наилучших путей получения таких композитов является предварительная химическая функционализация углеродных нанотрубок и создание дисперсий на их основе.

Наибольшее распространение получили методы жидкофазной функционализации из-за простоты их реализации в лабораторных условиях. Но при применении таких методов в промышленном производстве возникает множество проблем связанных с высоким расходом окисляющих реагентов и утилизацией кислотных отходов. Также при таких процессах происходит сильное повреждение поверхностного слоя УНТ, что приводит к снижению армирующих и проводящих свойств и, как следствие, к уменьшению полезного эффекта от введения нанотрубок в матрицу композитов.

Газофазная окислительная обработка представляется более целесообразным для реализации в промышленных условиях способом функционализации углеродных нанотрубок с позиций экономичности, экологичности и влияния на морфологию материала. Однако в литературе сведения о процессах газофазной функционализации УНТ немногочисленны и, как правило, они представляют собой описания различных способов обработки УНТ и свойств конечных продуктов. Практически отсутствуют систематические исследования закономерностей этих процессов.

Таким образом, разработка процесса газофазной функционализации углеродных нанотрубок является актуальной задачей, для решения которой необходимо выявить основные технологические операции и их последовательность, а также, для определения рациональных режимных параметров, исследовать основные закономерности химических процессов, протекающих при обработке УНТ в парах окисляющих реагентов.

ГЛАВА 2. ЗАДАЧИ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Постановка задач исследования

Создание современного производства продуктов углеродной наноиндустрии направленное на получение прибыли от их реализации, например, функционализированных углеродных нанотрубок, подразумевает решение ряда задач:

- на основе собственных или литературных данных определение основных технологических стадий;
- формирование структуры технологической схемы;
- определение основных процессов реализуемых на каждой технологической стадии;
- проведение исследований и при необходимости определение основных закономерностей, в том числе кинетических, процессов реализуемых на каждой технологической стадии;
- определение набора основных аппаратов, реализующих технологические стадии;
- формирование набора режимных и конструктивных параметров необходимых для разработки проекта производства;
- постановка глобальной и локальных оптимизационных задач определения режимных и конструктивных параметров основных аппаратов;
- разработка математических моделей процессов реализуемых в основных технологических аппаратах;
- решение оптимизационных задач определения основных режимных и конструктивных параметров;
- разработка конструкций аппаратов.

В постановку и решение задач оптимизации и входят также задачи определения компоновки оборудования, трассировки трубопроводов, составления расписания работы. По причине отсутствия информации о закономерностях процессов функционализации углеродных нанотрубок в рамках данной диссертационной работы необходимо определить основные технологические стадии процесса

функционализации, сформировать структуру технологической схемы, провести исследования условий протекания процессов функционализации, формирование требований к режимным и конструктивным параметрам основного технологического оборудования.

Структурная схема реализации газофазной функционализации УНТ на производстве включает следующие технологические операции (рис. 2.1):

1) хранение и дозирование исходных (нативных) УНТ. Эта операция подразумевает протекание характерных гидродинамических процессов для сыпучих материалов, поскольку именно к такому типу материалов относятся УНТ. Подходы к их осуществлению изложены, например, в [179-180];

2) предварительная обработка подразумевает очистку УНТ от примесей металлоксидного катализатора. Даная операция включает процессы измельчения, нагрева, химического растворения в растворах кислот. Эта операция подробно описана как стадия технологического процесса производства углеродных нанотрубок в [181];

3) приведение к технологической форме подразумевает промывку, фильтрование, сушку и измельчение УНТ;

4) химическая функционализация представляет собой химический процесс, протекающий при взаимодействии УНТ с окисляющим реагентом;

5) подготовка паро-газовой смеси включает нагрев и испарение окисляющего реагента или его смеси с инертным газом;

6) утилизация отходов может осуществляться за счет адсорбционных, абсорбционных и каталитических процессов;

7) приведение к товарной форме в общем случае подразумевает промывку, фильтрование, сушку, измельчение и фасовку готово продукта.

Совокупность представленных операций является основой для разработки технологической схемы газофазной функционализации УНТ. Однако, для ее разработки потребуется:

- уточнение необходимости отдельных стадий. В частности, это относится к стадии очистки УНТ от примесей металлоксидного катализатора. В ходе экспериментального исследования нужно установить влияние наличия примесей металлоксидного катализатора на протекание процессов функционализации;

- выбор окисляющих реагентов. Поскольку доказана эффективность жидкофазного окисления в концентрированной азотной кислоте, в настоящей работе использованы пары HNO_3 для газофазной функционализации УНТ. В качестве еще одного окисляющего реагента предлагается использовать пары перекиси водорода, которая также часто является компонентом окисляющих смесей при жидкофазной функционализации. О применении паров перекиси водорода для окисления УНТ в литературе не упоминается. Однако, в случае доказательства эффективности данного реагента будет разработан экологически безопасный процесс функционализации УНТ, поскольку при термическом разложении H_2O_2 образуются кислород и вода. Поэтому одной из задач настоящей работы является установление возможности применения паров перекиси водорода в качестве реагента окислительной функционализации УНТ;

- исследование основных закономерностей протекания химических процессов при функционализации УНТ в парах азотной кислоты и перекиси водорода. Необходимо изучение влияния 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. Это позволит определить рациональные режимные параметры процессов с позиций эффективности функционализации и сохранения целостности поверхности УНТ;

- выполнение экспериментальных и теоретических (методами математического моделирования) исследований влияния нестабильности технологических параметров (температуры) на степень функционализации углеродных нанотрубок

для установления возможности проведения процесса газофазной функционализации при стационарном слое УНТ;

- установление качественного и количественного состава газообразных продуктов окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты. Эти данные необходимы для реализации стадии утилизации отходов исследуемого процесса.

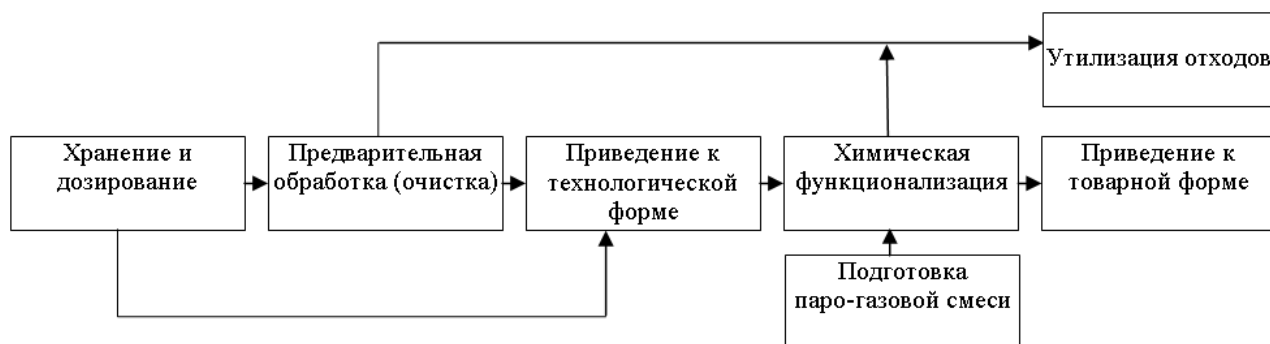


Рис. 2.1 Последовательность технологических операций при газофазной функционализации УНТ

Для проведения комплексных экспериментальных исследований требуется изготовление лабораторной установки, в которой должна быть предусмотрена возможность дозированной подачи окисляющего реагента и инертного газа (аргона), испарение окислителя, регулирования и поддержания температуры, отбора проб и измерения объема газообразных продуктов процесса.

Согласно предложенной схеме (рис. 2.2) предполагается использование двухкамерного трубчатого лабораторного реактора. Одна из камер этого реактора служит для испарения окисляющих реагентов, в другую – помещаются углеродные нанотрубки. Поскольку процессы осуществляются при повышенных температурах необходимо изготовить двухкамерный реактор из термостойкого (возможно, кварцевого) стекла. Помещать двухкамерный трубчатый реактор планируется в трубчатую резистивную электропечь. Для контроля температуры предлагается использовать термопару (ТХА), для регулирования подачи реагента – микропроцессорный ПИД-регулятор. Для анализа продуктов реакции в схеме предусмотрен пробоотборник газа. Объемный расход газообразных продуктов функционализации определяется при помощи ротаметра.

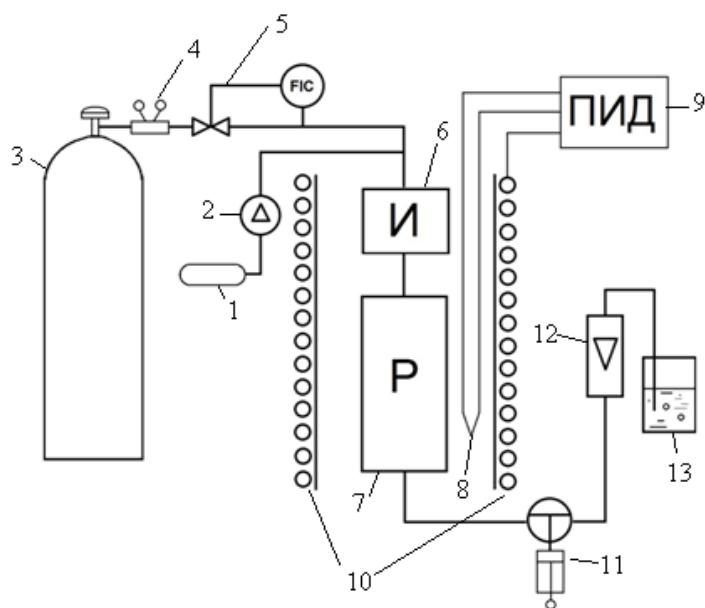


Рис. 2.2 Схема лабораторной установки для исследования процесса газофазной функционализации углеродных нанотрубок: 1 – емкость с окисляющим реагентом; 2 – насос-дозатор; 3 – баллон с инертным газом; 4 – регулятор давления; 5- регулятор расхода; 6 – испарительная камера; 7 – реакционная камера; 8 – термопара; 9 – микропроцессорный регулятор температуры; 10 – резистивная печь; 11 – пробоотборник газа; 12 – ротаметр; 13 - гидрозатвор

2.2 Характеристика углеродных нанотрубок

Исследования выполнены с использованием углеродных нанотрубок производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов), синтезированные CVD-методом в реакторе с нагреваемой подложкой. В зависимости от условий CVD-процесса, вида углеводородного сырья и состава металлоксидного катализатора получают многослойные углеродные нанотрубки с различными геометрическими параметрами, объемной морфологией и формой графеновых слоев.

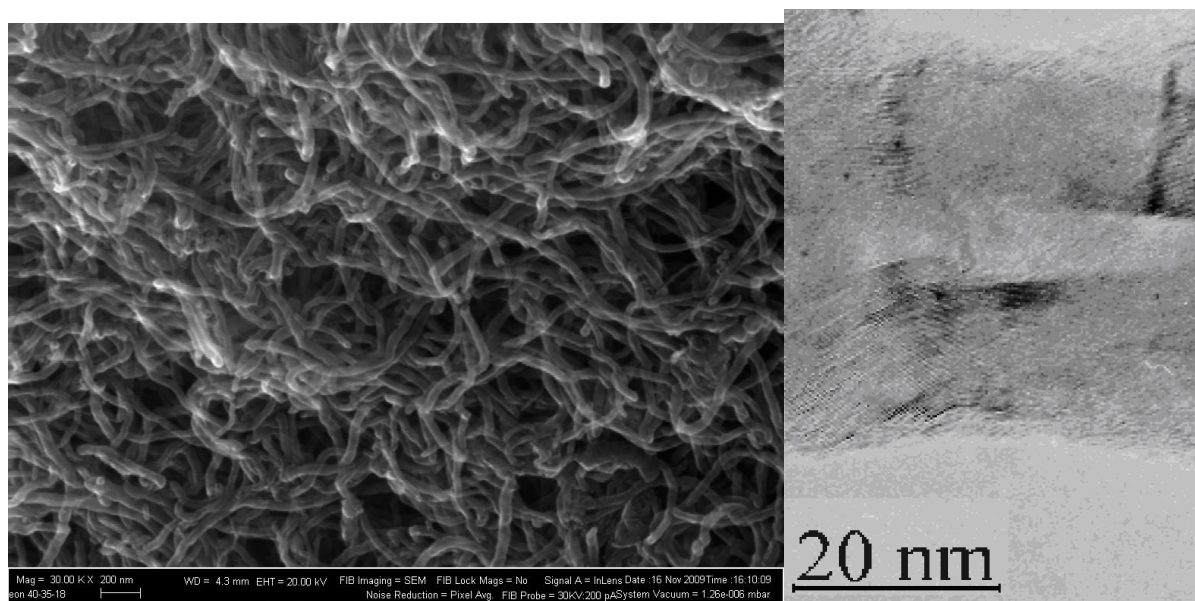


Рис. 2.3. Типичные изображения УНТ «Таунит» в сканирующем (а) и просвечивающем (б) электронном микроскопе.

Углеродные нанотрубки «Таунит» получали на Ni/Mg-катализаторе при температуре CVD-процесса, равной 630°C. Сырьем служила пропан-бутановая смесь, содержащая 72-85 масс.% C_3H_8 . Полученные УНТ имеют внешний диаметр 20-70 нм. Диаметр внутреннего канала составляет 5-10 нм, длина – 2 мкм и более. Содержание минеральных примесей в неочищенном материале – около 5 масс.%, в очищенном – не более 1%. Кажущаяся (насыпная) плотность 0,4-0,6 г/см³. Удельная поверхность 120-130 м²/г. Отношение D/G в спектре КР 0,90. Форма графеновых слоев – преимущественно коническая. Отдельные нанотрубки переплетены между собой в объеме материала. Электронные изображения УНТ «Таунит», полученные с использованием СЭМ, представлены на рис. 2.3.



Рис. 2.4 ИК-спектр УНТ «Таунит»

На ИК-спектре (рис. 2.4) УНТ «Таунит» присутствуют пики характеризующие наличие связей О-Н (3420 см^{-1}), С=О (1627 см^{-1}) и С-Н (2920 и 2950 см^{-1}). Следовательно, на поверхности синтезированных УНТ присутствуют алкильные группы, являющиеся остатками молекул углеводородов, применяемых в CVD-процессе, и кислородсодержащие группы, которые могут возникнуть за счет частичного окисления разбавленной азотной кислотой, которая используется для очистки материала от примесей металлоксидного катализатора. Однако площадь всех идентифицируемых пиков достаточно мала, следовательно, количество возможных функциональных групп на поверхности УНТ «Таунит» весьма незначительно.

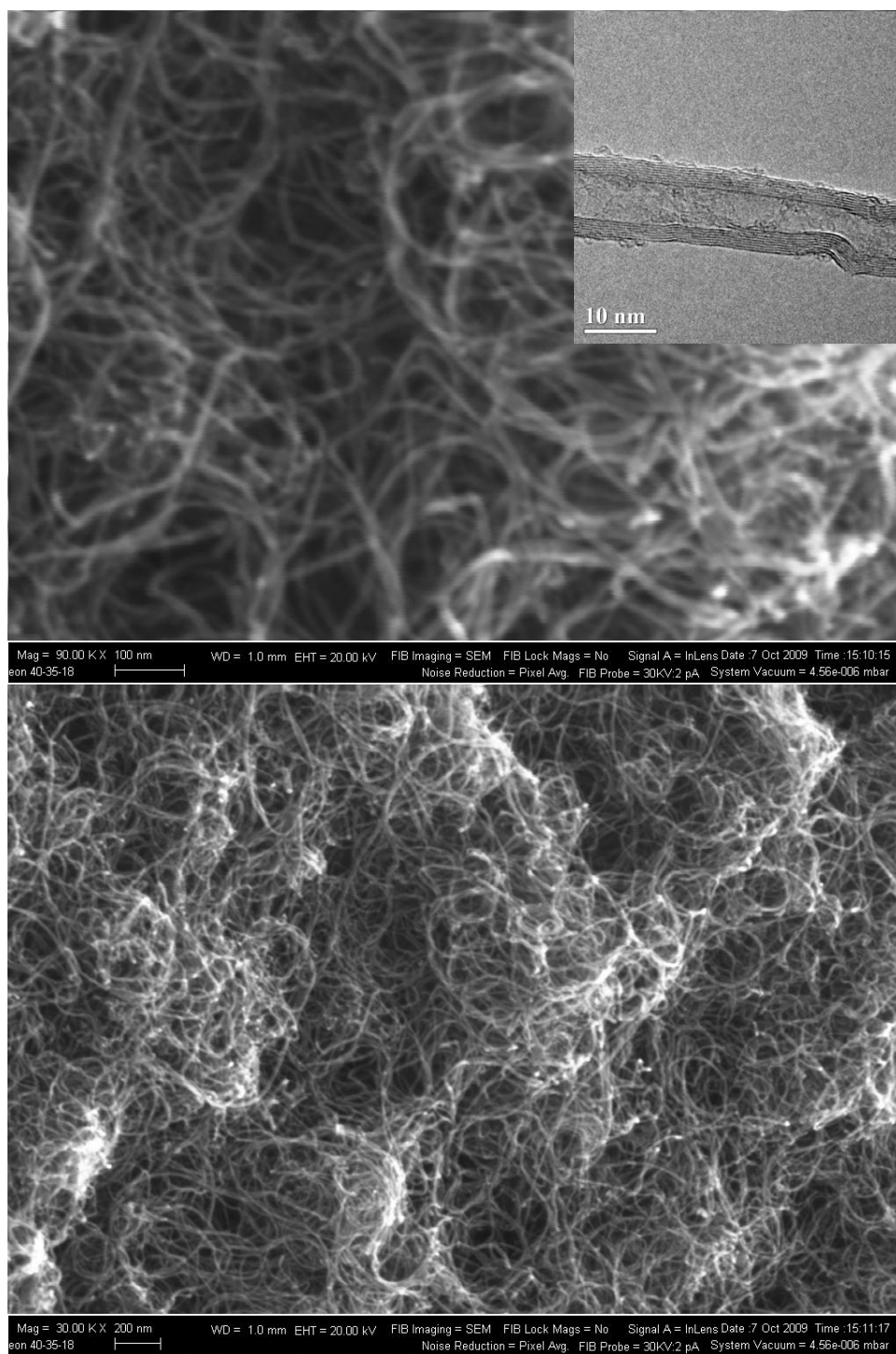


Рис. 2.5 Типичные изображения УНТ «Таунит-М» в сканирующем (а) и просвечивающем (б) электронном микроскопе.

Углеродные нанотрубки «Таунит-М» синтезированы при аналогичных условиях на катализаторе Co/Mo/Mg/Al. Они состоят из 6-10 графеновых слоев цилиндрической формы. Их внешний диаметр составляет 8-15 нм, диаметр внутреннего канала 4-8 нм, длина – более 2 мкм. Массовое содержание

минеральных примесей в неочищенном продукте 3-4%, в очищенном – не более 1%. Отношение интенсивностей полос D/G в спектре КР – около 0,79. Типичные изображения в УНТ «Таунит-М», полученные с помощью СЭМ и ПЭМ, представлены на рисунке 2.5.

На ИК-спектрах нативных (исходных) УНТ «Таунит-М» (Рис. 2.6) наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным асимметричным (2925 см^{-1}), деформационным асимметричным (1462 см^{-1}) и симметричным (1377 см^{-1}) связям С–Н. Также присутствует малоинтенсивная полоса поглощения ($3420\text{--}3440\text{ см}^{-1}$), характерная для адсорбированной воды, но при этом нельзя исключить наличие гидроксильных групп.



Рис. 2.6 ИК-спектр УНТ «Таунит-М»

Многослойные цилиндрические углеродные нанотрубки «Таунит-МД» получают методом CVD на катализаторе Fe/Co/Mg/Al. В объеме синтезированного материала отдельные нанотрубки расположены параллельно друг другу и образуют пучки.

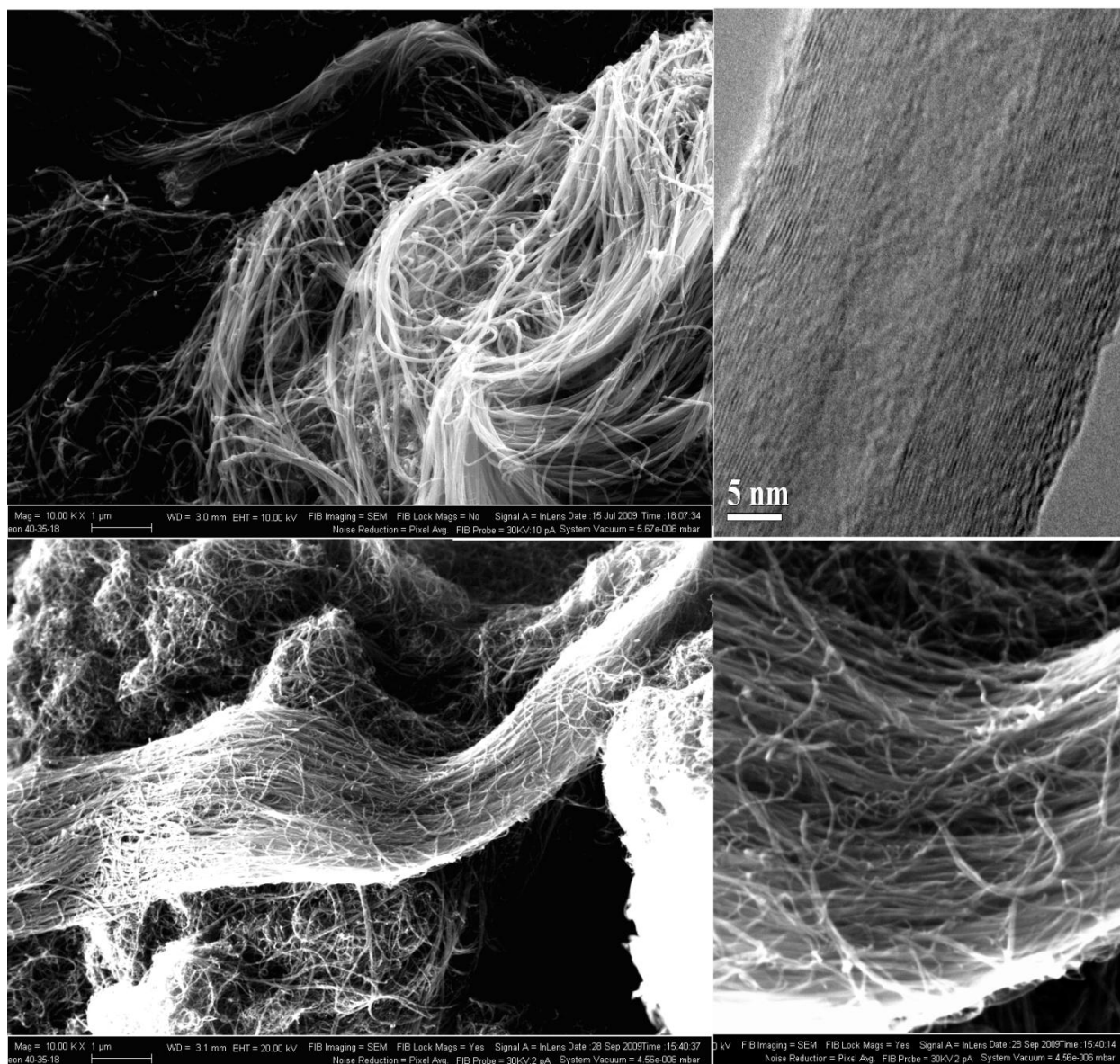


Рис. 2.7 Электронные изображения УНТ «Таунит-МД»

Их удельная поверхность составляет $180\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$, кажущаяся объемная плотность – $15\text{--}30\text{ г}/\text{дм}^3$, внешний диаметр нанотрубок $30\text{--}80\text{ нм}$, длина более 20 мкм . Массовое содержание минеральных примесей в неочищенном продукте $3\text{--}4\%$, в очищенном не более 1% . Отношение интенсивностей полос D/G в спектре КР – около $0,45$.

Изображения УНТ «Таунит-МД» в сканирующем и просвечивающем электронном микроскопе представлены на рисунке 2.7.



Рис. 2.8 ИК-спектр УНТ «Таунит-МД»

На ИК-спектрах нативных УНТ «Таунит-МД» (рис. 2.8) присутствуют пики, характеризующие наличие связей О-Н (3426 см^{-1}), С-Н (2933 и 2854 см^{-1}), С=О (1637 см^{-1}). Наличие кислородсодержащих групп обусловлено частичным окислением, поскольку при извлечении из реактора CVD-процесса возможен контакт горячего материала с воздухом.

Табл. 2.1 Общая характеристика углеродных нанотрубок серии «Таунит»

Параметры	«Таунит»	«Таунит-МД»	«Таунит-М»
Наружный диаметр, нм	20÷70	30÷80	8÷15
Внутренний диаметр, нм	5÷10	10÷20	4÷8
Длина, $\mu\text{м}$	2 и более	20 и более	2 и более
Общий объем примесей (%) (после очистки)	до 5 (до 1)	до 5 (до 1)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, г/см^3	0,4÷0,6	0,03÷0,05	0,03÷0,05
Удельная геометрическая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	120÷130 и более	180÷200	300÷320 и более

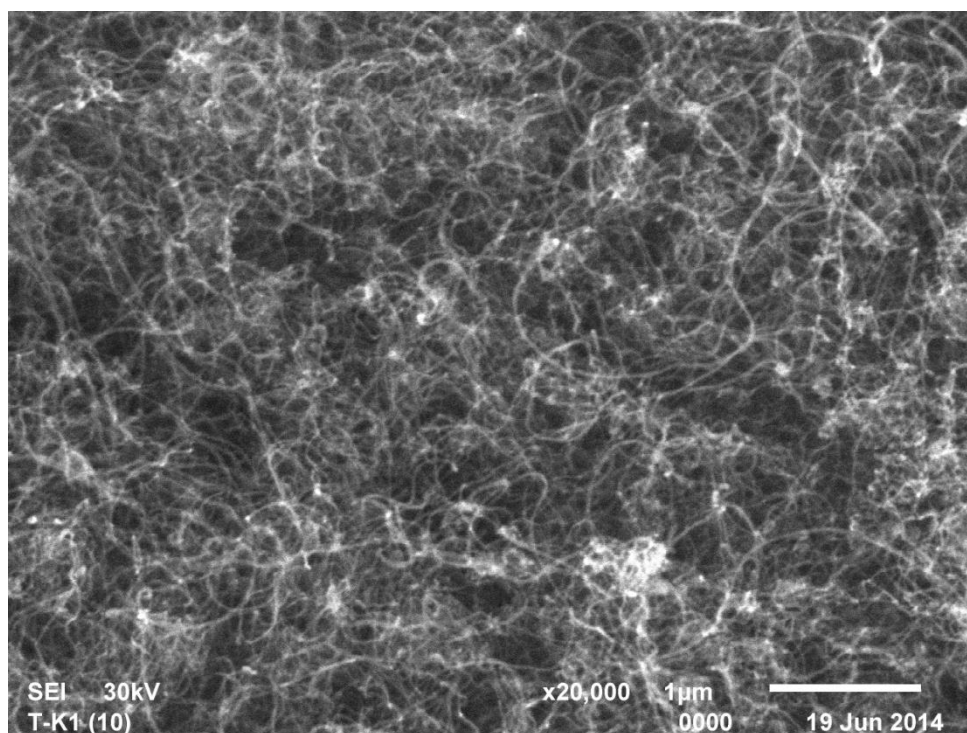
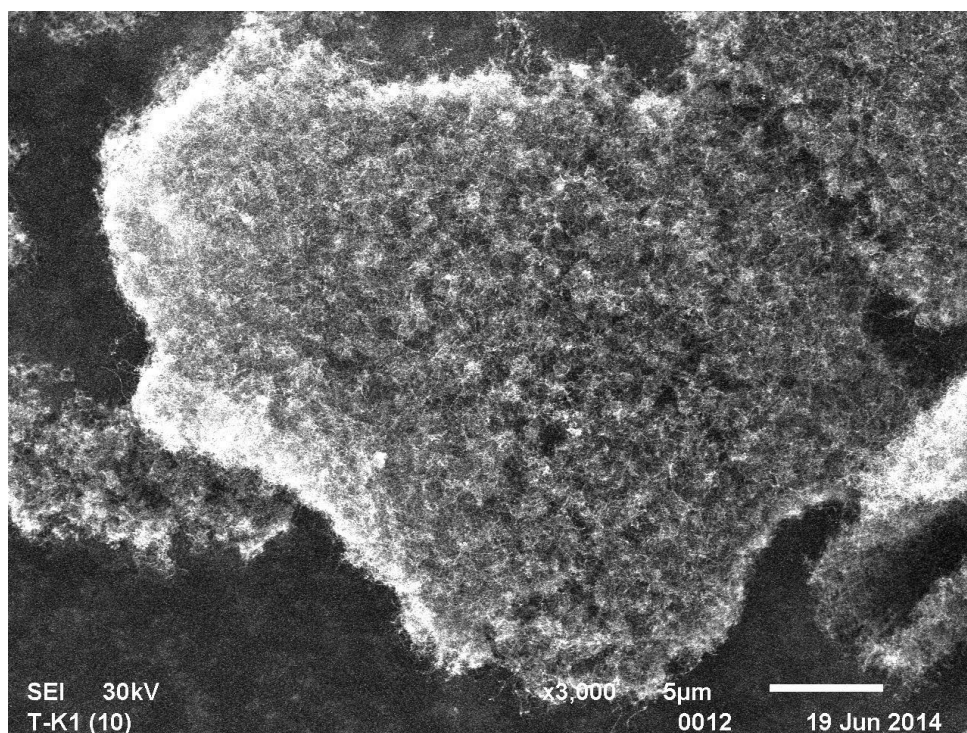


Рис. 2.9 Электронные изображения УНТ «ТК-1»

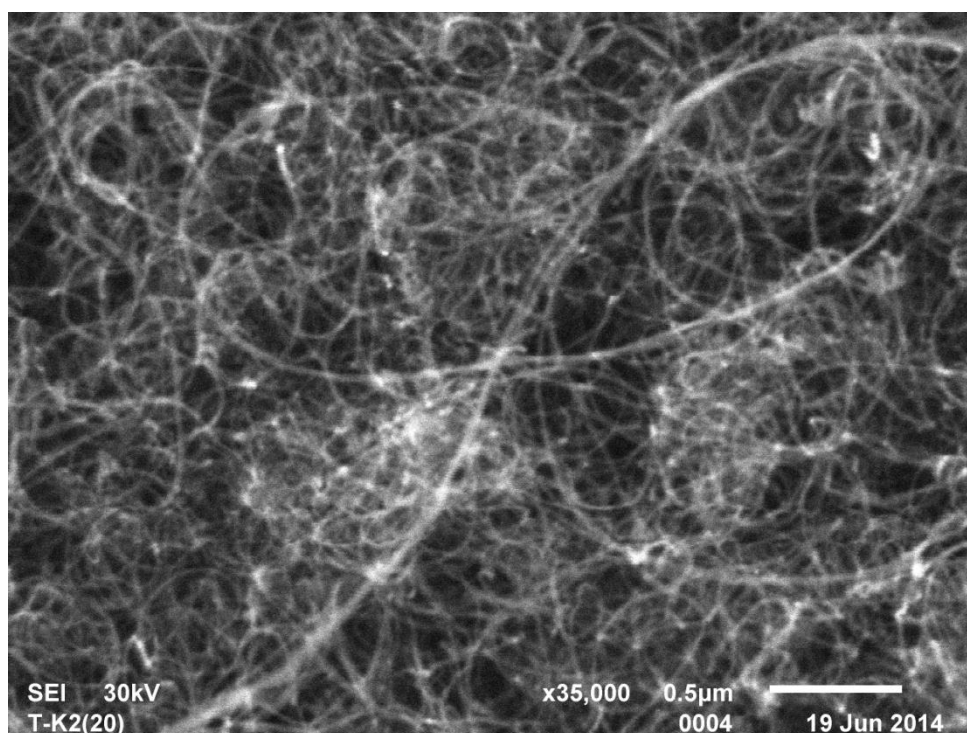
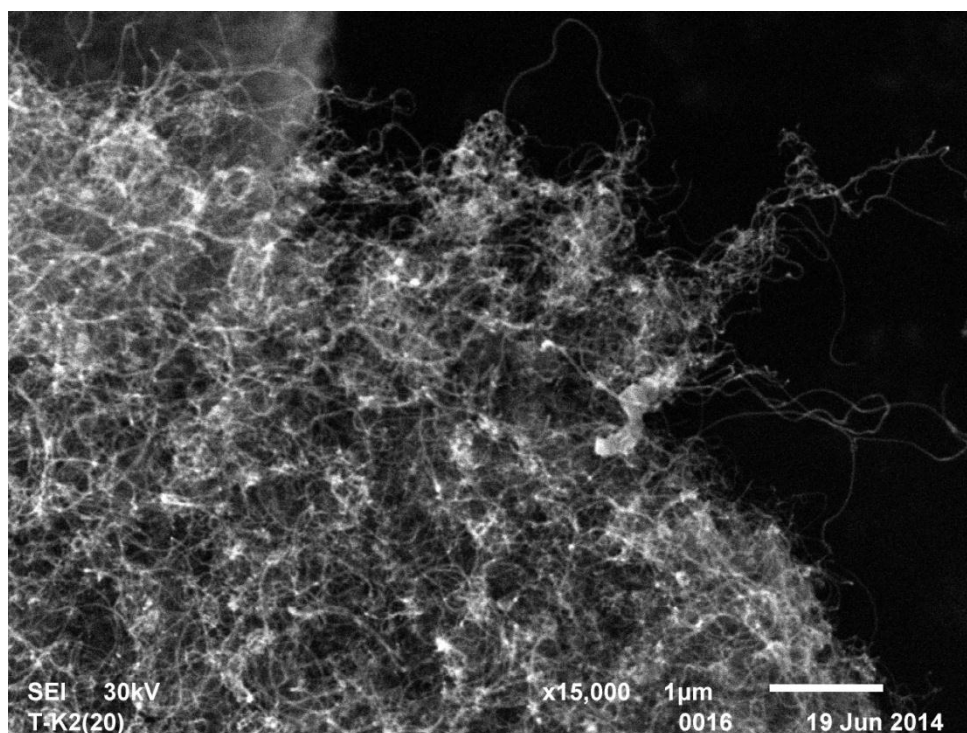


Рис. 2.10 Электронные изображения УНТ «ТК-2»

Углеродные нанотрубки серии «Таунит» являются товарным продуктом ООО «НаноТехЦентр». Их основные физические свойства и параметры приведены в таблице 2.1.

Также помимо УНТ серии «Таунит» в работе были использованы экспериментальные партии углеродных нанотрубок, синтезированных на катализаторе Co/Mo/Mg/Al при 630°C из пропан-бутановой смеси, содержащей 80% C_3H_8 и 20% C_4H_{10} . Время синтеза составляло 10 минут в случае углеродных нанотрубок с маркировкой «ТК-1» и 20 минут – для «ТК-2». Содержание примесей металлоксидного катализатора в «ТК-1» составило 9,6%, в «ТК-2» - 7,7%. Кажущаяся объемная плотность для «ТК-1» – $6\text{--}7 \text{ г/дм}^3$, для «ТК-2» - $9\text{--}10 \text{ г/дм}^3$. Соотношение D/G на спектрах КР составляет для «ТК-1» 0,72, для «ТК-2» - 1,07. Электронные изображения УНТ «ТК-1» и «ТК-2» представлены на рис. 2.9 и 2.10 соответственно.

Описанные выше виды УНТ подвергались окислительной функционализации как непосредственно после CVD-процесса, так и после очистки от примесей металлоксидных катализаторов.

2.3 Реагенты, использованные в работе

Перечень реагентов, использованных в работе, и их характеристики представлены в таблице 2.2. Для отмывки УНТ от кислоты после очистки от металлоксидных катализаторов применяли дистиллированную воду, полученную с помощью лабораторного аквадистиллятора «GFL 2001/4». Растворы для титриметрического анализа готовили на бидистилляте.

Взвешивание образцов проводили на аналитических весах марки ALC-210d4. Для сушки образцов использовали конвекционную печь «Сапуо тов-212f» и вакуумный сушильный шкаф ШСВ 25/3,5. Для отделения жидкости от дисперсий УНТ применялся вакуумный насос «НИРА НВМ-5-7». Дисперсии УНТ в бидистилляте для титрования, анализа размеров частиц и их дзета-потенциалов получали с помощью ультразвуковой установки «ИЛ 10-2.0» (мощность ультразвука – 2 кВт, частота 22 кГц).

Табл. 2.2 Характеристики использованных в работе реактивов

Реагент	Химическая формула	Квалификация	ТУ или ГОСТ
Аргон	Ar	ч	ГОСТ 10157-79 с изм. №1,2,3
Кислота азотная (65%)	HNO ₃	хч	ГОСТ 4461-77 с изм. №2
Кислота соляная	HCl	хч	ГОСТ 857-95
Натрия гидроксид	NaOH	хч	ГОСТ 4328-77
Перекись водорода медицинская (37%)	H ₂ O ₂	ч	ТУ 2123-001-25665344-2008

2.4 Методика очистки углеродных нанотрубок от примесей металлоксидных катализаторов

В ряде экспериментов перед функционализацией поверхности углеродных нанотрубок проводилась химическая очистка материала от остатков частиц металлоксидных катализаторов.

Для этого углеродные нанотрубки смешивали с концентрированной соляной кислотой (300 мл 35%-ной соляной кислоты на 100 г УНТ), выдерживали в течение 48 часов в стакане, закрытом полиэтиленовой пленкой. Затем несколько раз промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 60°C в течение 12 часов.

2.5 Методики функционализации углеродных нанотрубок

2.5.1 Описание лабораторного реактора

Изготовленный согласно схеме (рис. 2.2) лабораторный реактор из кварцевого стекла (рис. 2.11) закреплялся с помощью штатива в вертикальной электрической трубчатой печи. Верхняя камера реактора предназначена для испарения окисляющего реагента. В этой камере располагаются два патрубка: для подачи окислителя и продувки аргоном. Испарительная камера содержит кварцевый наполнитель с целью увеличения площади испарения окислителя. Она соединяется с помощью шлифа с нижней камерой, в которой происходит контакт УНТ с па-

рами окисляющих реагентов. Нижняя камера заканчивается патрубком для выхода газообразных продуктов реакции.

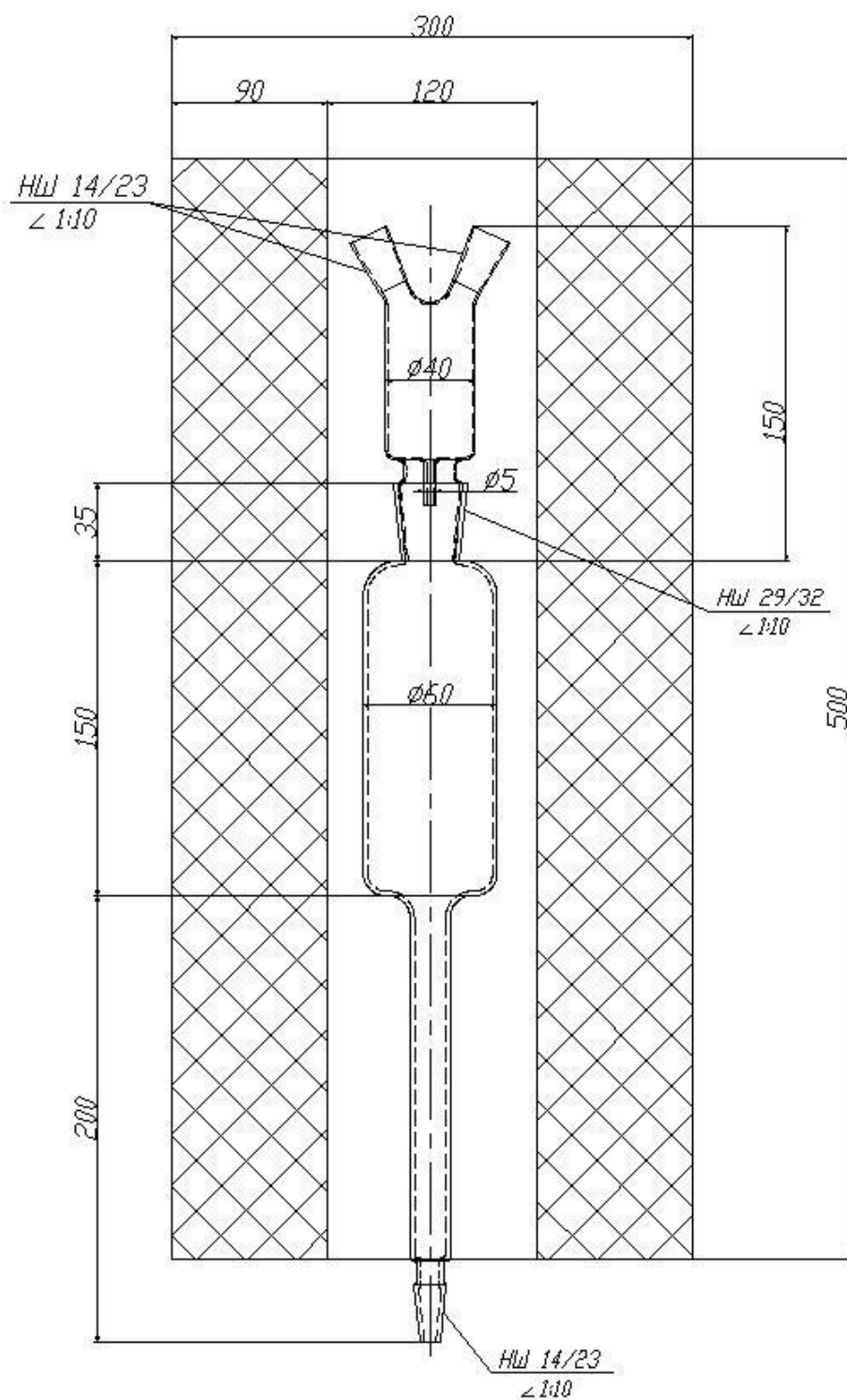


Рис. 2.11 Геометрические параметры лабораторного реактора для функционализации углеродных нанотрубок в парах окисляющих реагентов

2.5.2 Методика функционализации углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода

Окисление проводилось в парах 37%-ного водного раствора перекиси водорода при 110-160⁰С в течение 5 - 30 часов. Масса загруженных в реакционную камеру углеродных нанотрубок составляла 10 г. Перед проведением экспериментов реактор продували аргоном в течение 30 минут со скоростью 0,5 л/мин, нагревали до необходимой температуры, затем начинали подачу окисляющего реагента. Скорость подачи раствора перекиси водорода в испаритель регулировалась с помощью шприцевого дозатора «ДШВ-01» и составляла 4 мл/ч. Для удаления остаточного количества паров окислителя по окончании времени опытов также осуществляли продувку реакционной камеры аргоном в течение 1 часа.

При попадании в камеру раствор перекиси водорода испарялся. УНТ обрабатывали образовавшейся смесью водяных паров с газообразной перекисью водорода, в которой мольное соотношение $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}_2)$ составляло 3,2 : 1. В результате воздействия температуры, протекания процессов окисления УНТ и контакта с остатками частиц металлоксидного катализатора перекись водорода разлагалась. На выходе из реактора присутствовали лишь водяные пары.

УНТ извлекали из реакционной камеры после ее охлаждения до комнатной температуры.

2.5.3 Методика функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты

Окисление проводили в парах концентрированной (65%-ной) азотной кислоты в диапазоне температур от 80⁰С до 180⁰С, в течение 1 - 20 часов. Масса загружаемых в реакционную камеру УНТ составляла 5 г. Перед проведением экспериментов реактор продували аргоном в течение 30 минут со скоростью 0,5 л/мин, после нагревали до необходимой температуры, затем начинали подачу концентрированной азотной кислоты. Скорость подачи азотной кислоты в испаритель регулировалась с помощью шприцевого дозатора «ДШВ-01» (5 мл/ч). Также проведены экспе-

рименты со сниженной в 2 и 4 раза скоростью подачи азотной кислоты. Для удаления остаточных паров азотной кислоты и продуктов ее взаимодействия с УНТ по окончании опытов реактор продували аргоном в течение 1 часа, после чего прекращали нагрев. В ряде экспериментов осуществлялся анализ состава газообразных продуктов окисления УНТ в парах азотной кислоты, для этого через определенные промежутки времени с помощью пробоотборника отбирались порции газа. Анализ газа осуществлялся с помощью хроматографа.

УНТ извлекали из реакционной камеры после ее охлаждения до комнатной температуры. В некоторых опытах слой УНТ условно делился на три зоны по высоте, и образцы материалов отбирались из этих зон по отдельности.

2.5.4 Методика жидкофазной функционализации углеродных нанотрубок в азотной кислоте

Жидкофазное окисление осуществляли кипячением УНТ в концентрированной (65%-ной) азотной кислоте (500 мл кислоты на 10 г УНТ) в колбе с обратным холодильником в течение 1-20 часов. По окончании обработки УНТ отделяли от кислоты центрифугированием, промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтрального pH, а затем высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 60°C в течение необходимого времени (контроль по массе материала).

Данный способ обработки УНТ является одним из самых распространенных в практике [57 – 67]. В рамках данной работы он был использован для сравнения эффективности традиционного способа окисления УНТ с предлагаемыми методами газофазной функционализации.

2.6 Методы диагностики функционализированных нанотрубок

2.6.1 ИК-спектроскопия

Объекты исследовались методом молекулярной спектроскопии в области инфракрасного излучения, с использованием ИК-Фурье спектрометра «InfracuumFT-801».

Регистрация спектров производилась по программе, заложенной в память компьютера прибора. Количество сканов – 16. Разрешение – 4 см^{-1} . Усиление – 1.

Проба углеродных нанотрубок помещалась в агатовую микроступку, где растиралась с бромистым калием в среде хлороформа. Степень измельчения контролировали в поле зрения микроскопа МБС-10 (увеличение в 56 раз). После тщательного растирания полученную смесь прессовали в микротаблетку. Исследования проводили в волновом диапазоне $4000 - 550\text{ см}^{-1}$.

2.6.2 Регистрация спектров комбинационного рассеяния

Рамановские спектры (спектры комбинационного рассеяния) образцов записывали с помощью прибора IntegraSpectra, НТ МДТ. Длина волны возбуждающего лазера составляла 473 нм. Образцы УНТ исследовались на Раман-аморфной поликристаллической подложке из Al_2O_3 .

2.6.3 РФЭС - анализ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры ряда образцов функционализированных УНТ были сняты на приборе углового разрешения ADES 400 (VGScientific, Великобритания) с двойным анодом источника рентгеновского излучения, стандартным Al/Mg-анодом и полусферическим анализатором энергии электронов.

2.6.4 Титриметрическое определение поверхностных карбоксильных групп

Для количественной оценки эффективности различных способов функционализации УНТ карбоксильными группами использовался метод обратного потенциометрического кислотно-основного титрования по [160-162].

Навеску углеродных нанотрубок распределяли в растворе щелочи известного объема и концентрации и выдерживали в течение необходимого времени. За счет наличия карбоксильных групп концентрация щелочи в растворе понижалась, а ее избыток оттитровывался раствором HCl . Дозирование титранта и потенцио-

метрический контроль за ходом титрования осуществляли с помощью автоматического титратора «TirolineEasy». Рабочим являлся стеклянный электрод ЭС-10603. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный водный хлорсеребряный ЭСр 10103. Точку эквивалентности определяли по скачку на кривой титрования.

По изменению концентрации щелочи в растворе после реакции с УНТ рассчитывали количество карбоксильных групп, приходящееся на 1 г углеродных нанотрубок (ммоль/г).

2.6.5 Электронная микроскопия

SEM-изображения углеродных нанотрубок получали с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопического комплекса Neon 40, CarlZeiss.

Структурные и морфологические особенности углеродных нанотрубок изучали также с помощью просвечивающей электронной микроскопии на приборе JOEL JEM-1011.

2.6.6 Энергодисперсионный анализ

Количественная оценка элементного состава УНТ осуществляли по данным энергодисперсионных спектров. Сканирование поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM 6380LA (JEOL), последующий анализ – с помощью встроенного рентгеноспектрального анализатора JED 2300.

2.6.7 Термогравиметрические исследования

Термогравиметрические исследования всех образцов проводили в динамическом режиме, на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch). Во время измерения камеру образца продували воздухом с расходом 30 мл/мин, камера термовесов – защитным газом (аргон) с расходом 10 мл/мин. Температурная программа включала в себя выдержку при температуре 30°C в течение

нии 10 минут, нагрев от 30 до 900°C со скоростью 10°C/мин и охлаждение образцов до комнатной температуры со скоростью 15°C/мин.

2.6.8 Анализ дисперсного состава и дзета-потенциалов частиц водных суспензий углеродных нанотрубок

Для приготовления водных суспензий нативные или функционализированные углеродные нанотрубки массой 2 мг распределяли в 100 мл дистиллированной воды с помощью ультразвукового диспергатора ИЛ-100 (мощность - 400Вт, частота - 22Гц) в течение 2 мин.

Измерение размеров частиц осуществляли методом динамического рассеяния света (рассеяние света на частицах в процессе броуновского движения) на анализаторе Nicomp 380 ZLS. Т.к. водные суспензии УНТ полидисперсны использовался режим мультимодального распределения частиц по размерам. Время анализа составляло 5 минут.

Дзета-потенциалы частиц водных суспензий УНТ также определяли с помощью анализаторе Nicomp 380 ZLS методом электрофореза. Небольшое количество суспензии помещалось в измерительную кювету с палладиевыми электродами, создающими электромагнитное поле напряженностью 1-25 В/см. Излучение лазерного диода делилось на две части: опорный сигнал и излучение, проходящее сквозь образец. В процессе измерений осуществлялось снятие двух спектров: в присутствии и в отсутствие электромагнитного поля. По разности пиковых частот этих спектров определялась величина доплеровского сдвига, что позволяло рассчитывать среднюю подвижность частиц и их дзета - потенциал (из уравнения Смолуховского).

2.6.9 Методика хроматографического анализа газообразных продуктов взаимодействия углеродных нанотрубок с парами азотной кислоты

Содержание в газообразных продуктах реакции O₂, N₂, Ar, оксидов углерода (CO, CO₂) и азота (N₂O, NO и NO₂) анализировалось с помощью хроматографа

«Кристалл – 200М». Разделение реализовано с использованием двух насадочных колонок, заполненных цеолитом СаА (длина - 2 м, диаметр - 3 мм) и полимерным сорбентом «Хромосорб 102» (длина - 1 м, диаметр - 3 мм). Концентрации компонентов определялись с использованием детектора по теплопроводности (ДТП). Газом-носителем являлся гелий.

Табл. 2.3 Время удержания компонентов и градуировочные коэффициенты

№ п.п.	Наименование компонента	Время удержания, мин	Градуировочный коэффициент
1	Азот, N ₂	13,991	0,5594
2	Кислород, O ₂	5,710	0,5879
3	Оксид углерода (IV), CO ₂	2,365	0,3982
4	Аргон	5,354	0,4432
5	Оксид азота (I), N ₂ O	3,588	0,2114
6	Оксид азота (II), NO	23,039	0,8733
7	Оксид азота (IV), NO ₂	14,608	0,2222
8	Оксид углерода (II), CO	31	0,8733

Времена выхода и значения градуировочных коэффициентов азота, кислорода, аргона и углекислого газа определялись с использованием эталонных газов с их содержанием определяемого вещества >99%. Для определения аналогичных параметров для оксидов азота получали их в лабораторных условиях по методикам приведенным в [182].

Программа работы термостата хроматографа включает выдержку при 30°C в течение 25 мин, нагрев до 130°C в течение 3 мин и выдержку при 130°C в течение 10 мин. Значения времени выхода компонентов и их градуировочные коэффициенты представлены в табл. 2.3.

2.6.10 Статистическая обработка экспериментальных результатов

Статистическая обработка экспериментальных данных (титриметрического анализа, анализа дисперсного состава суспензий и определения дзета-потенциалов частиц) проводилась с использованием коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 по методике малых выборок.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПАРАХ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

3.1 Изменение ИК-спектров углеродных нанотрубок при окислении в парах перекиси водорода

После обработки в парах перекиси водорода в данной системе при температурах 110...130°C выраженных изменений свойств УНТ не наблюдается в течение длительного промежутка времени (> 20 ч). Более эффективно процесс протекает при 140°C. После 5-часовой обработки на ИК-спектрах УНТ (рис. 3.1) фиксируются пики при 3450 и 1630 см^{-1} . Первые из них характеризуют как возможное наличие адсорбированной влаги, так и гидроксильных функциональных групп [160], вторые проявляются в результате валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксиле [183]. По мере увеличения продолжительности обработки УНТ в парах перекиси водорода (до 20 ч) увеличивается и площадь пиков, соответствующих кислородсодержащим функциональным группам (гидроксильным и карбоксильным), что косвенно может указывать на возможное увеличение степени функционализации. Также отмечается снижение интенсивности полос, присущих остаткам алкильных групп (2933; 2854; 1452; 1378 см^{-1}) [184], которые, как было ранее показано, являются остатками молекул углеводородного сырья, используемого в CVD-процессе.

Атомы углерода в составе алкильных групп находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и являются дефектами на поверхности углеродных нанотрубок, правильные графеновые слои которых образованы соединенными между собой атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации [185]. В то же время дефекты на поверхности УНТ являются наиболее реакционноспособными [114], в результате чего именно на этих участках при окислении формируются кислородсодержащие функциональные группы. ИК-спектры УНТ «Таунит-М» подтверждают, что формирование фенольных (т.е. несущих гидроксил) и карбоксильных групп в ходе воздействия паров перекиси водорода, возможно, происходит на месте алкильных групп.

Также помимо наблюдаемого изменения положений и площадей характерных пиков необходимо отметить увеличение пропускающей способности образцов ма-

териалов со временем обработки в парах H_2O_2 и приближение базовой линии ИК-спектров к уровню 100%. При описании методики ИК-спектроскопии, применяемой в данной работе (раздел 2.6.1), показано, что пробы углеродных нанотрубок распределяются в безводном бромиде калия, который представляет собой в данном случае некую полярную матрицу. Чем равномернее УНТ распределены в бромиде калия, т.е. чем мельче образованные ими агломераты, тем ближе оказывается базовая линия ИК-спектров к 100%-ному уровню пропускания. Следовательно, полученные для УНТ «Таунит-М» ИК-спектры (рис. 3.1.) подтверждают, помимо изменения химического состава поверхности углеродных нанотрубок по мере окисления, еще и увеличение их сродства к полярным матрицам, выраженное в данном случае лучшей диспергируемостью в бромиде калия.

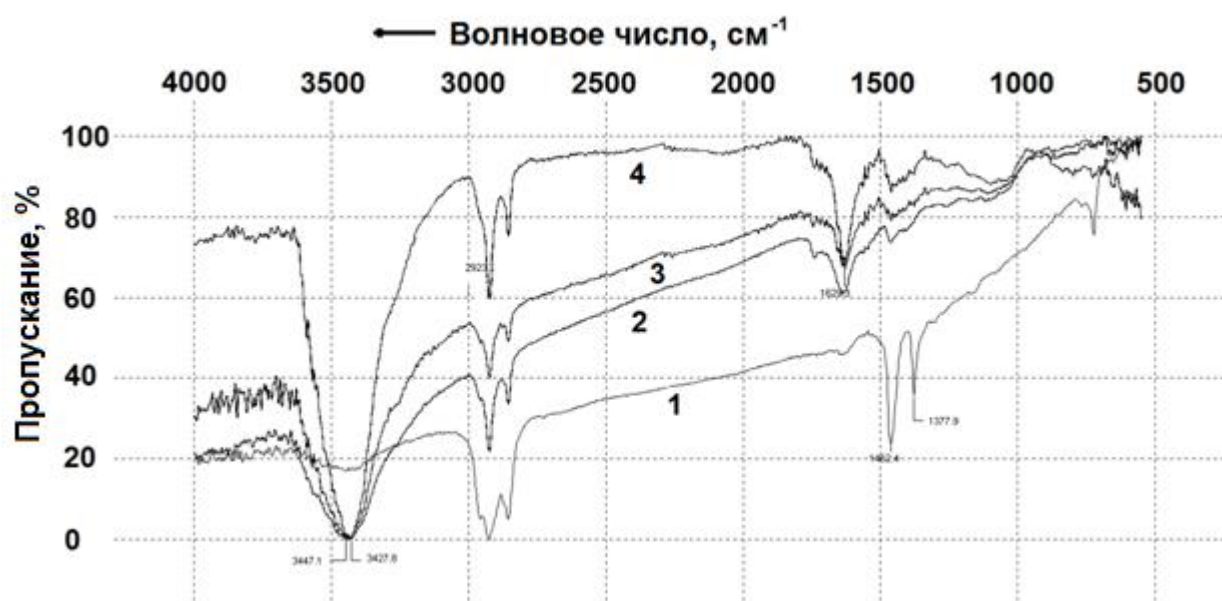


Рис. 3.1 ИК-спектры исходных (1) и окисленных в парах перекиси водорода при 140 °С (2-4) углеродных нанотрубок «Таунит-М». Время окисления: 2 – 5 часов, 3 – 15 часов, 4 – 20 часов

Необходимо отметить, что описанные изменения в ИК-спектрах УНТ «Таунит-М» происходят во временном интервале обработки в парах перекиси водорода от 2 до 20 ч. Увеличение продолжительности процесса до 30 ч к дальнейшим изменениям интенсивностей полос на ИК-спектрах не приводит.

При обработке в парах перекиси водорода предварительно очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» также во всем времен-

ном интервале (2-30 ч) не наблюдается изменения ИК-спектров образцов материалов. Видимо, частицы металлоксидного катализатора способствуют повышению эффективности протекания процесса и предварительная очистка УНТ в данном случае нецелесообразна.



Рис. 3.2 ИК-спектр УНТ «Таунит-МД» после 20-часовой обработки в парах перекиси водорода при 140°C

В разделе 2.2 показано, что благодаря особенностям технологии получения, углеродные нанотрубки «Таунит-МД» изначально содержат на своей поверхности кислородсодержащие функциональные группы. После обработки этого вида УНТ в парах перекиси водорода ИК-спектр (рис 3.2) практически не отличается от спектра исходного материала. Это может быть обусловлено малым количеством дефектных участков на поверхности исходного материала, выступающих в качестве реакционных центров взаимодействия с окислителем. Действительно, как показано при характеристике исходных углеродных нанотрубок, соотношение D/G на спектрах комбинационного рассеяния для УНТ «Таунит-М» составляет 0,79, а для УНТ «Таунит-МД» – 0,45. То есть изначально количество вакансий на стенках углеродных нанотрубок «Таунит-МД» невелико. Поэтому реакционная способность поверхности этих УНТ незначительна. Также их удельная поверх-

ность ниже, чем у УНТ «Таунит-М». В результате указанных причин при окислении в парах перекиси водорода химический состав поверхности УНТ изменяется не столь значительно, а ИК-спектры оказываются малоинформативны.

3.2. Характеристика спектров КР углеродных нанотрубок, окисленных в парах перекиси водорода

В рамках данной работы использованы углеродные нанотрубки, которые не проходили дополнительную очистку от аморфной фазы, например, высокотемпературной обработкой в вакууме [186]. Поэтому исключить наличия примесей аморфного углерода в «сыром» материале невозможно. В результате дефектность поверхности углеродных нанотрубок, степень которой косвенно оценивается по соотношениям пиков D/G на спектрах комбинационного рассеяния, в данном случае обусловлена совокупностью двух факторов: 1) нарушением симметрии поверхностных графеновых слоев нанотрубок, благодаря наличию атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации (в составе, например, алкильных групп); 2) содержанием на боковых поверхностях углеродных нанотрубок слоя аморфного углерода.

В ходе окисления возможно удаление аморфной фазы, поскольку она наиболее реакционноспособна, и вероятными продуктами ее окисления являются газообразные вещества – оксиды углерода (II) и (IV). В этом случае значение соотношения D/G будет снижаться.

Если кислородсодержащие функциональные группы формируются только в результате химического преобразования первоначально присутствующих на поверхности алкильных групп, то значительных изменений степени дефектности ожидать не следует.

Повышение же соотношения D/G будет означать деструктивное влияние окислителя на поверхностные слои углеродных нанотрубок, в результате которого происходит образование новых дефектов. По спектрам КР УНТ «Таунит-М»

(рис. 3.3) и «Таунит-МД» (рис. 3.4) были рассчитаны соотношения D/G, значения которых представлены в таблице 3.1.

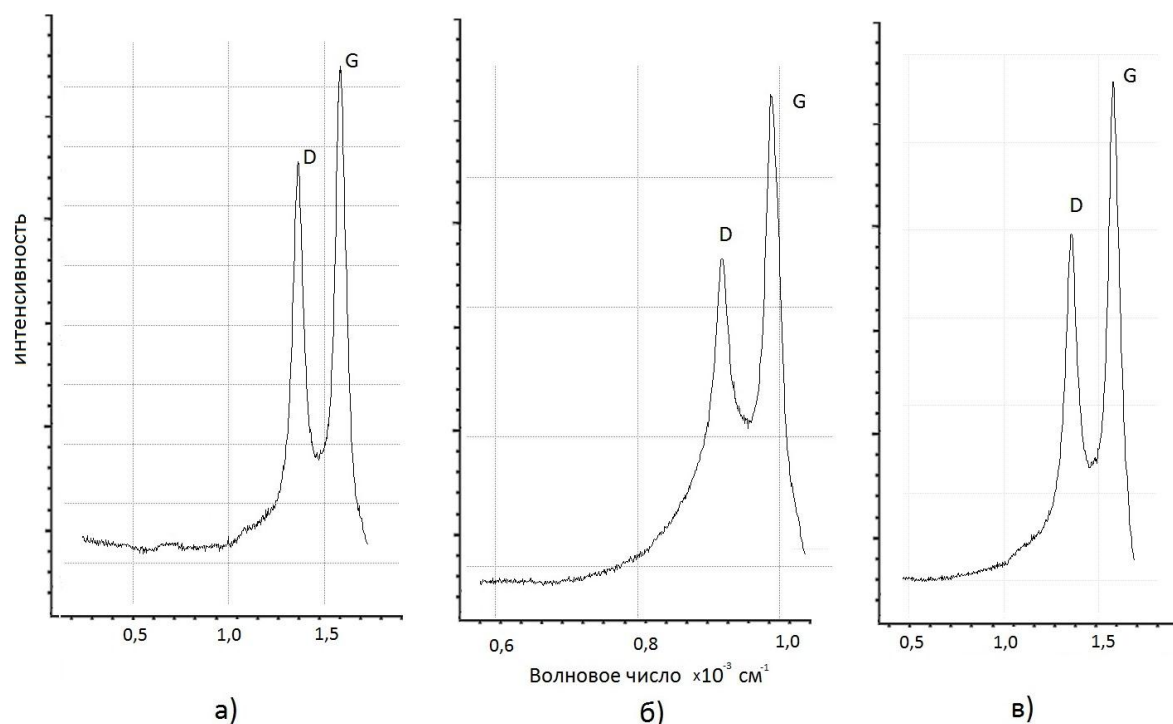


Рис. 3.3 Спектры КР исходных УНТ «Таунит-М» (а), после 5-часовой (б) и после 20-часовой (в) обработки в парах перекиси водорода при 140°C

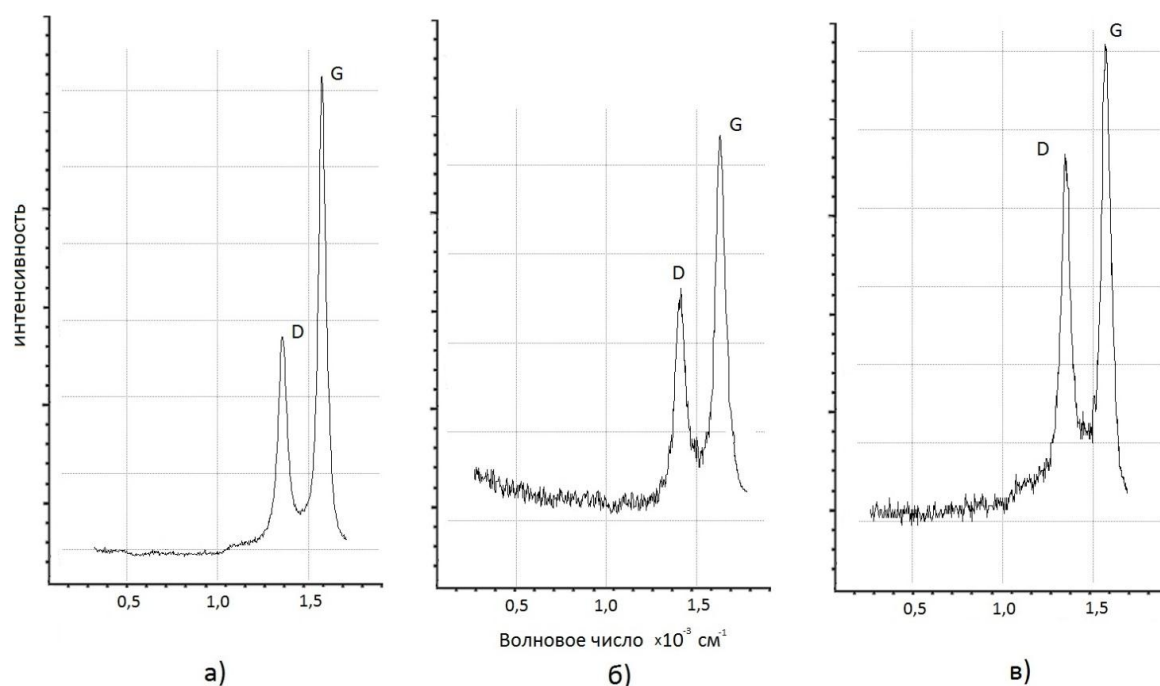


Рис. 3.4 Спектры КР исходных УНТ «Таунит-МД» (а), после 5-часовой (б) и после 20-часовой (в) обработки в парах перекиси водорода при 140°C

Табл. 3.1 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

При окислении в парах перекиси водорода УНТ «Таунит-М» сначала происходит снижение показателя D/G, а затем его рост. Следовательно, сначала происходит окисление аморфной фазы, имеющейся на боковых стенках УНТ, а возможно, и в объеме материала. Затем соотношение D/G растет, что должно быть связано с появлением дополнительных дефектов на поверхности УНТ. Сопоставление данных ИК- и КР- спектров приводит к заключению, что алкильные группы, регистрируемые на первых, имеются как на поверхности углеродных нанотрубок, так и отдельно на атомах углерода аморфной фазы. Снижение интенсивности соответствующих связям С-Н пиков связано не только с преобразованием алкильных групп в фенольные и карбоксильные на поверхности УНТ. Это может быть связано также с удалением или частичным окислением аморфной фазы.

УНТ «Таунит-МД», очевидно, содержат минимальное количество аморфной фазы, т.к. в ходе окисления соотношение D/G растет. То есть при обработке в парах перекиси водорода на поверхности формируются новые дефекты, на месте которых возможна пришивка функциональных групп.

3.3. Количественная оценка функциональных групп

Необходимо отметить, что кислотно-основное титрование образцов УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД», окисленных в парах перекиси водорода не позволило дать количественную оценку степени функционализации этих материалов. Это может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, степень функционализации может быть ниже порога чувствительности титриметрии.

Во-вторых, титриметрически определяются только функциональные группы, присоединенные к атомам углерода в наружном слое УНТ. Но они могут быть сформированы не только на поверхности, но и в объеме нанотрубок. Это особенно вероятно при взаимодействии с газообразным окислителем [187]. Даже при значительном содержании подповерхностных и/или объемных функциональных групп титриметрический анализ не позволяет дать их количественную оценку.

Проанализировать химический состав приповерхностных слоев УНТ глубиной до 10-15 нм позволяет метод РФЭ-спектроскопии [161]. Образцы исходных и окисленных в парах перекиси водорода углеродных нанотрубок «Таунит-М» были переданы для РФЭС-анализа в Институт Физики Академии наук Чешской Республики. Результаты спектроскопии представлены в табл. 3.2. Кислородсодержащие (фенольные) группы имеются уже в составе исходного материала – их 2,3 ат.%. В ходе окисления увеличивается число атомов в состоянии sp^3 -гибридизации, количество фенольных групп растет до 9,0 ат.%, появляются карбоксильные группы (2,1 ат.%). Обнаруженные посредством РФЭ-спектроскопии кислородсодержащие функциональные группы [161] должны иметь кислотный характер, но поскольку титриметрический анализ их не определяет, значит, они сосредоточены преимущественно в объеме материала.

Табл. 3.2. Анализ РФЭ-спектров исходных и окисленных в парах перекиси водорода УНТ «Таунит-М» (J. Zemek, Institute of Physics ASCR)

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 37%-ной перекиси водорода при 140° С в течение 10 часов	74,2	14,7	9,0	2,1

Энергодисперсионный химический анализ (Приложение 2) также показывает незначительное повышение содержания суммарного количества кислорода в

образцах УНТ «Таунит-М» с 4,14 масс. % у исходного материала до 6,37 масс. % у окисленного в парах H_2O_2 в течение 30 ч.

Таким образом, газофазная обработка в данной окислительной системе способствует привитию относительно небольшого количества кислородсодержащих (фенольных и карбоксильных) функциональных групп, которые, однако, оказываются сосредоточены преимущественно в подповерхностных слоях УНТ.

3.4 Термогравиметрические исследования окисленных образцов

Данные термогравиметрического анализа (рис. 3.5 и 3.6) также подтверждают то, что степень функционализации полученных материалов очень невелика, поскольку ТГ-кривые исходных и окисленных образцов располагаются близко друг к другу.

Для исходных УНТ «Таунит-М» характерно наличие большого количества адсорбированной влаги (начальный участок ТГ-кривых на рис. 3.5 в интервале до 100 °С), чем в окисленном материале. Можно судить о минимальном различии термической стабильности нативных и функционализированных УНТ в интервале температур до 300 °С, но затем ТГ-кривые практически совпадают.

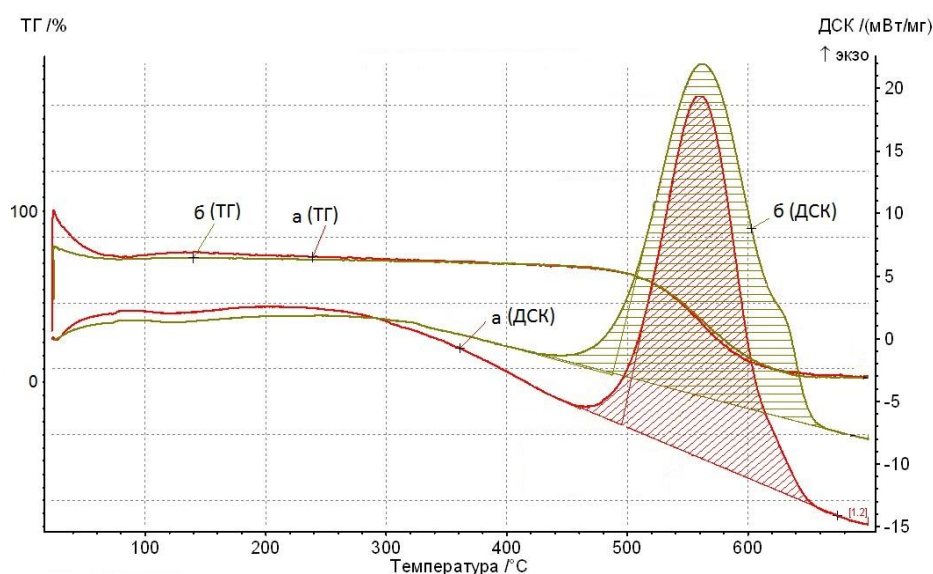


Рис. 3.5 ДСК и ТГ-кривые исходных (а) и окисленных в течение 5 ч в парах перекиси водорода при 140°С (б) УНТ «Таунит-М»

Также минимальны различия в ТГ-кривых для исходных и окисленных УНТ «Таунит-МД» (рис. 3.6). Потери массы последнего образца в аналогичных температурных интервалах оказываются немного выше.

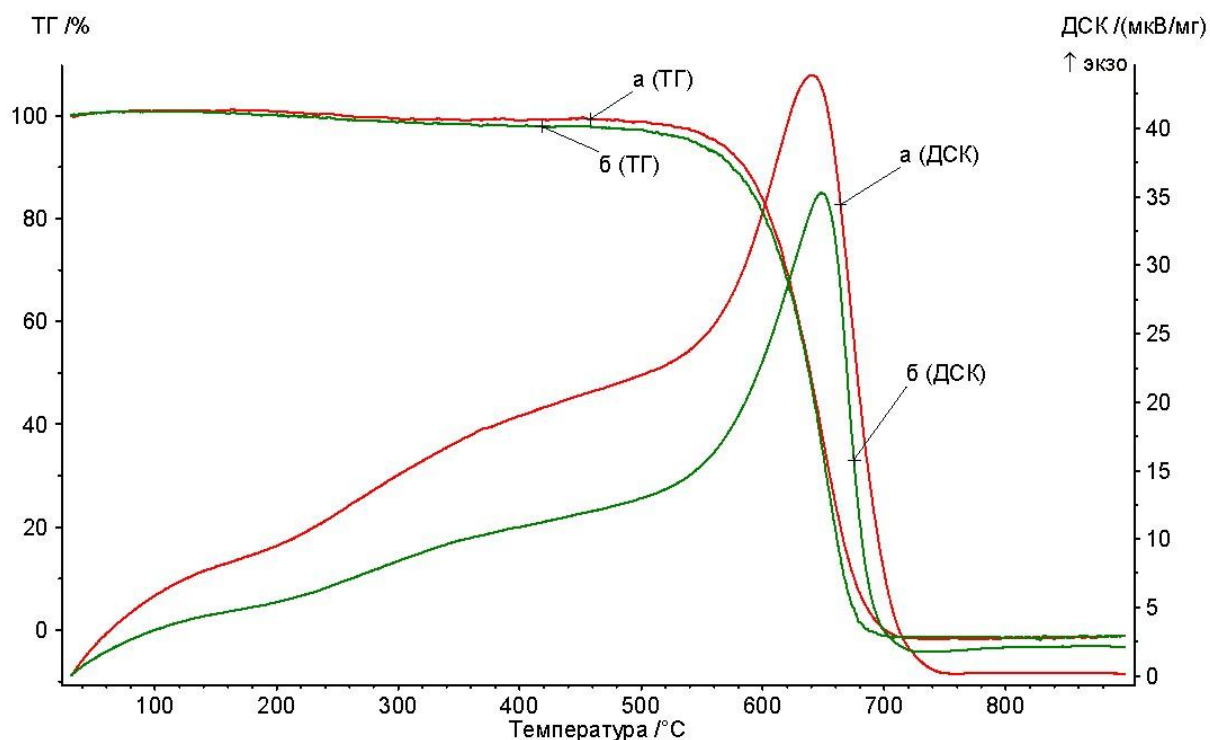


Рис. 3.6 ДСК и ТГ-кривые исходных (а) и окисленных в течение 20 ч в парах перекиси водорода при 140°C (б) УНТ «Таунит-МД»

Имеются незначительные различия в ДСК-кривых. По ним можно косвенно судить о тепловых эффектах термоокислительной деструкции материалов, поскольку ТГ-анализ проводился в атмосфере воздуха. Причем в случае УНТ «Таунит-М» площадь пика под ДСК-кривой для окисленного образца оказывается выше, чем для исходного. А для УНТ «Таунит-МД», напротив, большим тепловым эффектом сопровождается окисление нативного материала. Последний результат объяснить проще. Если считать функционализированные УНТ частично окисленной формой, то при термоокислительной деструкции происходит их до-окисление, и тепловой эффект этого процесса должен быть ниже, чем для полного окисления исходных УНТ.

Дополнительные сложности могут быть связаны с различием в тепловых эффектах окисления УНТ и аморфной фазы. По аналогии с теплотами сгорания сажи и графита [188] следует ожидать, что окисление аморфной фазы должно сопровождаться выделением более значительного количества энергии. Если считать, что в исходном материале содержание аморфного углерода выше, то окисление его должно сопровождаться выделением большего количества теплоты. Если же окисление способствует заметному разрыхлению поверхностных слоев УНТ при продуцировании новых дефектов, то для окисленных форм материала тепловой эффект термической деструкции на воздухе должен быть выше.

Следовательно, в данном случае различия в ДСК-кривых для исходных и обработанных в парах перекиси водорода углеродных нанотрубок могут свидетельствовать как о появлении кислородсодержащих групп на поверхности и в объеме материала, так и об изменении содержания аморфной фазы и степени дефектности графеновых слоев УНТ.

3.5 Анализ дисперсного состава водных суспензий углеродных нанотрубок, функционализированных в парах перекиси водорода

Появление фенольных и карбоксильных функциональных групп, согласно [189], должно способствовать более легкому диспергированию УНТ в полярных матрицах и растворителях. Отражаться это должно в изменении размеров частиц агломератов УНТ в дисперсных системах.

В настоящем исследовании был проанализирован дисперсный состав водных суспензий исходных и обработанных в парах перекиси водорода углеродных нанотрубок «Таунит-М» с помощью прибора Nicomp 380 ZLS., который позволяет оценить эффективный размер частиц дисперсной фазы, который являлся бы истинным размером, если бы эти частицы имели сферическую форму. Поскольку сами УНТ, как и образуемые ими агломераты, не шарообразны, результаты, полученные в данном разделе позволяют оценить только качественные изменения дисперсного состава анализируемых суспензий.

Различие в поведении нативных и окисленных УНТ было отмечено уже при получении дисперсий на их основе. Из-за высокой гидрофобности исходных УНТ суспензии на их основе были агрегативно и седиментационно неустойчивы. Образование крупных агломератов обнаруживалось даже визуально. Однако, как показывает анализ диаграммы распределения частиц этой суспензии по эффективным размерам (рис. 3.7), система является полидисперсной. Типичный эффективный размер самых мелких агломератов, по данным анализа на приборе Nicomp 380 ZLS, составляет 166,5 нм. Всего же в размерном интервале, изучаемом на данном приборе, идентифицируется три пика на диаграмме дисперсного состава. Остальные два – при типичных эффективных размерах частиц около 17 и 18 мкм. Причем по количеству крупные агломераты заметно преобладают над мелкими.

Суспензии на основе окисленных в парах перекиси водорода УНТ «Таунит-М» на диаграммах мультимодального распределения частиц по размерам также имеют по три пика (рис. 3.7). Соответствующие этим максимумам типичные эффективные размеры частиц представлены в табл. 3.3.

Влияние окисления УНТ в парах перекиси водорода на способность их диспергирования в водных средах очевидна. Типичные эффективные размеры частиц в максимумах на диаграммах размеров после 20 часового окисления снижаются в 3-4 раза. Увеличение времени обработки в парах H_2O_2 до 30 часов способствует дальнейшему снижению размеров агломератов УНТ, хотя уже и не столь значительному.

Табл. 3.3 Типичные эффективные размеры частиц водных дисперсий УНТ «Таунит-М», окисленных в парах перекиси водорода при 140 °С

Продолжительность окисления, ч	Средние размеры частиц на пиках диаграмм дисперсного состава, нм		
0	166,5	1666,4	18639,7
20	42,9	496,1	5180,2
30	35,8	371,9	2153,5

В целом, в водных суспензиях на основе нативных УНТ «Таунит-М» преобладают агломераты с эффективными размерами более 20 мкм. В дисперсиях на

основе УНТ, окисленных в парах H_2O_2 в течение 20 и 30 часов, эффективные размеры преобладающей фракции частиц дисперсной фазы составляют соответственно около 5 и 2 мкм.

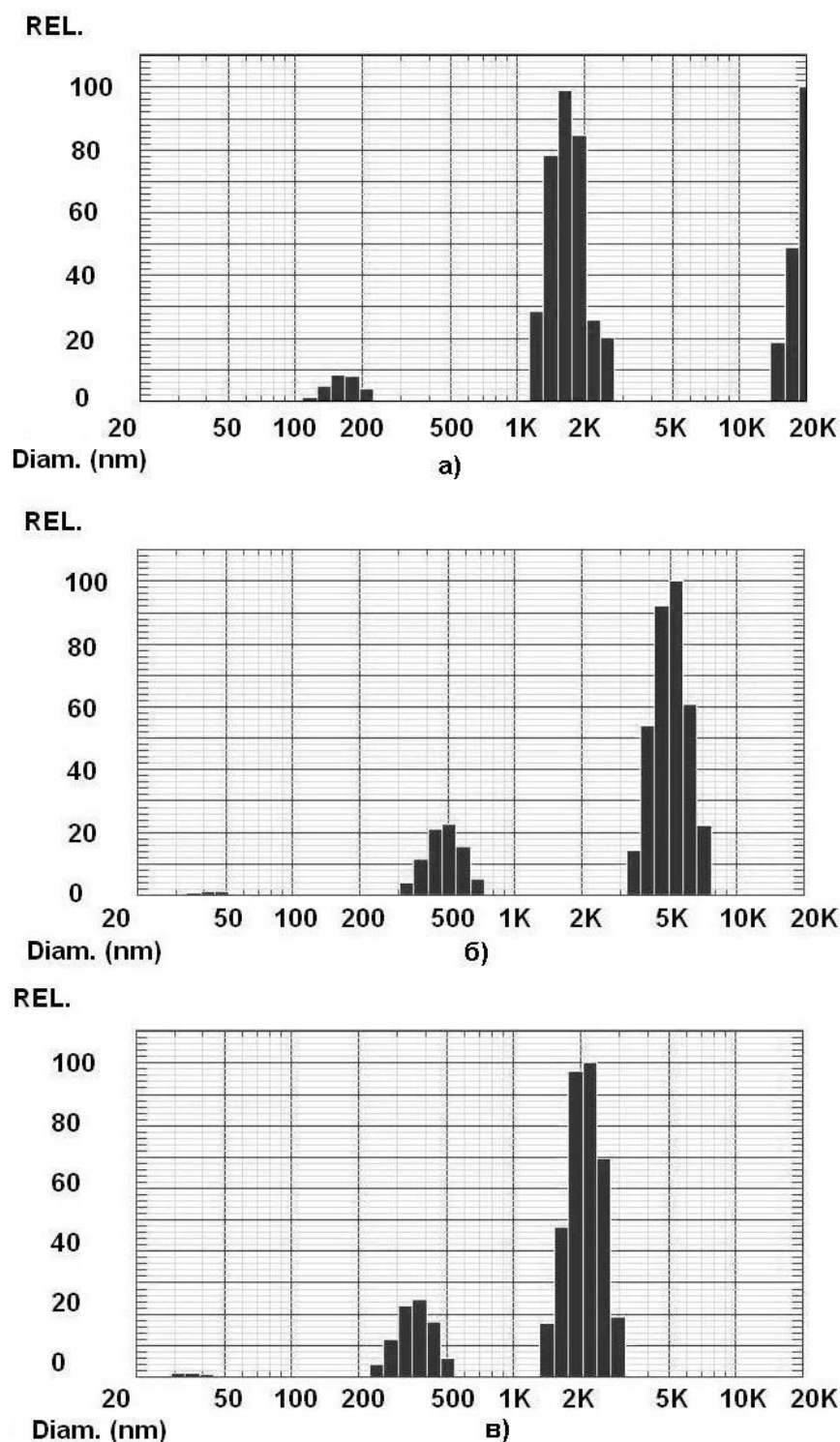


Рис. 3.7 Диаграммы распределения частиц по эффективным размерам в водных суспензиях исходных (а) и обработанных в парах перекиси водорода при 140 °С в течение 20 (б) и 30 (в) часов углеродных нанотрубок «Таунит-М»

Таким образом, кислородсодержащие группы (фенольные и карбоксильные), появившиеся на поверхности и в объеме УНТ в результате газофазного окисления в изучаемой системе, действительно способствуют лучшему диспергированию в полярном растворителе (воде). По аналогии следует ожидать такого же эффекта и в других полярных матрицах и растворителях. Это открывает широкие перспективы использования полученных материалов в составе полимерных композитов.

3.6 Исследование морфологии углеродных нанотрубок, окисленных в парах перекиси водорода, и полимерных композитов на их основе

Данный способ окисления является, в отличие от наиболее часто применяемой жидкофазной функционализации [115], более щадящим по отношению к морфологии углеродных нанотрубок. По данным просвечивающей микроскопии видимых нарушений структуры боковых стенок УНТ не наблюдается (рис. 3.8). Также сохраняются характерные геометрические параметры отдельных нанотрубок (длина и диаметр). На ТЕМ-изображениях обнаруживаются включения остатков металлоксидного катализатора в объеме некоторых УНТ. При более крупном увеличении заметны открытые концы нанотрубок.

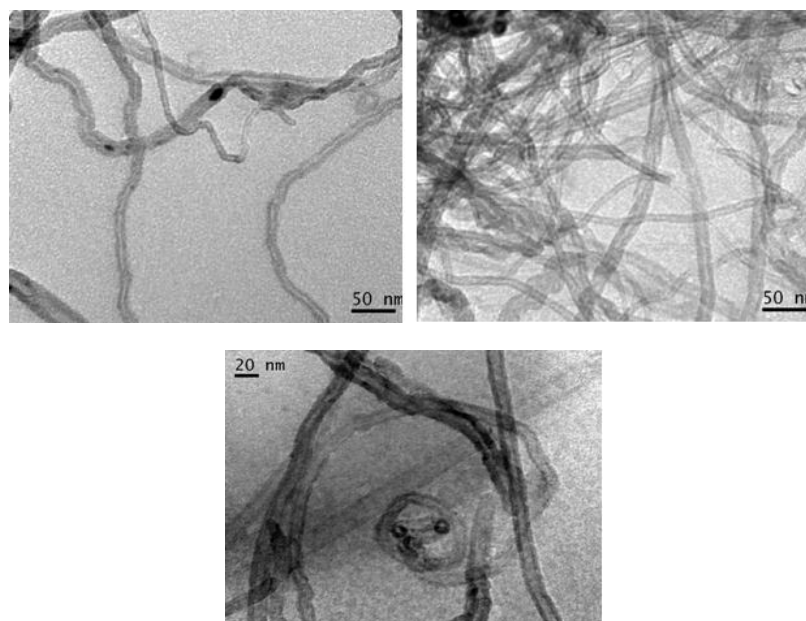


Рис. 3.8 ТЕМ-изображения УНТ «Таунит-М»
после 30-часового окисления в парах перекиси водорода при 140°C

В предыдущем разделе показано, что окисленные в парах перекиси водорода УНТ обладают повышенной диспергируемостью в водной среде. Следует предполагать, что и в полимерных матрицах поведение функционализированных данным способом УНТ будет отличаться от исходных форм. В связи с этим в рамках совместной работы с ФГУП «ВИАМ» было проведено исследование морфологии полимерных композитов на основе нативных и окисленных в парах перекиси водорода УНТ в различных матрицах методами электронной микроскопии.

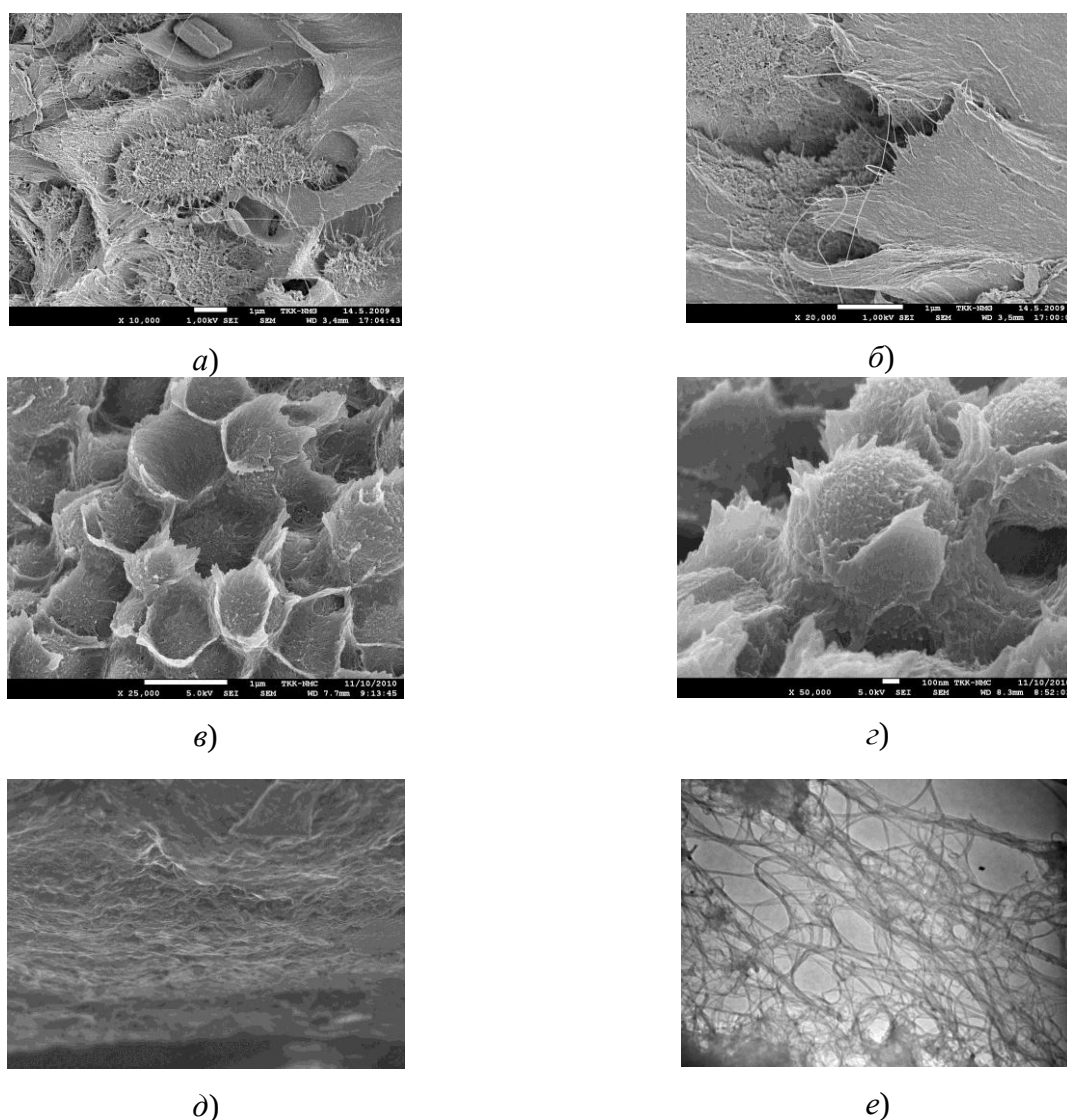


Рис. 3.9 SEM- (*a – д*) и ТЕМ-изображения (*е*) (увеличение: *a – в* 10 000; *б – в* 20 000; *г – в* 50 000; *в – в* 25 000; *д, е – в* 1500 раз) нанокompозитов полисульфона ПСК-1 (*a, б*), смеси эпоксидной смолы и полисульфона (*в и г*) и полиуретана СКУ-8А (*д и е*) с исходными (*a, б*) и функционализированными в парах перекиси водорода УНТ «Таунит-М»

Действительно, УНТ «Таунит-М», окисленные в парах перекиси водорода, существенно отличаются от исходных по действию на структуру полимерных матриц и по распределению в них. Так, в полисульфоне (ПСК-1) нефункционализированные УНТ «Таунит-М» образуют отдельные, агрегаты из ориентированных почти параллельно друг другу нанотрубок. Размеры этих агрегатов составляют 5-10 мкм (рис. 3.9 *а* и *б*). Функционализированные в парах H_2O_2 УНТ сетью покрывают ячейки из полисульфона диаметром 0,5-1 мкм (рис. 3.9 *в* и *г*).

Также обнаружено, что образцы полиуретана, модифицированного окисленными данным способом углеродными нанотрубками, имеют выраженную слоистую структуру (рис. 3.9 *д*). На рис. 3.9 *е* представлено ТЕМ-изображение пленки, полученной из разбавленного раствора нанокомпозита УНТ/полиуретан в этилацетате.

Таким образом, поведение исходных и функционализированных в парах перекиси водорода углеродных нанотрубок в составе полимерных нанокомпозитов существенно различается. Нативные УНТ образуют в матрицах крупные неструктурированные агломераты. Однако и окисленные данным способом УНТ не показывают равномерного распределения в полимерах. Можно лишь судить об их структурирующем действии на матрицы.

Табл. 3.4 Значения величин действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь для нанокомпозитов с концентрацией УНТ 3%, при частоте 10 ГГц. Расчет величины ослабления проведен для образца 2 мм

№ образца	ε'	ε''	$\tan \varepsilon$	Поверхностное сопротивление кОм/кв
СК/УНТ исходные	13,8	18,59	1,34	1,2
СК/УНТ функционализированные в парах H_2O_2	41,38	44,56	1,57	0,7

Надо полагать, что равномерного распределения (в виде агломератов наноразмерного диапазона или отдельных нанотрубок) не удастся достичь из-за того, что степень функционализации УНТ достаточна мала. Ввиду этого значительная

сшивки с молекулами полимеров невозможна. Дополнительные затруднения создает также и то, что значительная часть функциональных групп, как показано ранее, расположена не в наружном слое нанотрубок, а в подповерхностных слоях.

Однако структурирующий эффект, оказываемый на полимерные матрицы функционализированными данным способом УНТ, является уникальным и приводит к улучшению радиоэкранирующих и электропроводящих свойств композитов (табл. 3.4) [190].

Результатом представленной в данном разделе работы является патент РФ на изобретение № 2529217 «Способ функционализации углеродных наноматериалов».

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПАРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Азотная кислота является весьма активным окислителем, в связи, с чем ее широко используют для функционализации поверхности углеродных наноматериалов кислородсодержащими группами. Помимо этого обработка углеродных нанотрубок в HNO_3 способствует открытию их концов, очистке от примесей металлоксидных катализаторов и укорочению [87, 88, 107, 108]. Однако часто окисление УНТ при кипячении в агрессивных кислотах приводит к структурным повреждениям [107, 108, 115]. Проблематичным является и отделение функционализированных углеродных нанотрубок от избытка отработанной кислоты. При фильтрации часть окисленного материала переходит в коллоидный раствор и теряется вместе с фильтратом [128]. Особенно большие потери на этой стадии наблюдаются при окислении нанотрубок малого диаметра. Последующий процесс сушки водной пасты углеродных нанотрубок также довольно сложно организовать таким образом, чтобы избежать значительной агломерации.

Для устранения указанных проблем целесообразной является окислительная обработка УНТ в парах окисляющих реагентов. В предыдущей главе показано, что окисление углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода позволяет получить материалы с невысокой степенью функционализации.

В том случае, когда требуется присоединение к нанотрубкам большего количества функциональных групп, например, для обеспечения более прочных и многочисленных связей с полимерными матрицами, целесообразно применять более активный окислитель, в качестве которого в данном разделе применялись пары концентрированной азотной кислоты при температурах от 120 до 180°C. Нижняя граница выбранного температурного интервала обусловлена значением температуры кипения 65%-ного раствора азотной кислоты [180], верхняя – значением температуры, при которой в окислительной атмосфере могут происходить глубокие деструктивные изменения углеродных нанотрубок.

При этих условиях помимо перехода компонентов раствора в газообразное состояние возможно термическое разложение азотной кислоты по схеме:



Заметной дезактивации окисляющей смеси при протекании этой реакции ожидать не следует, поскольку свободный кислород и диоксид азота также являются сильными окислителями. Последний, в частности используется для окисления органических соединений и сажи [191].

4.1 Идентификация функциональных групп после окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты

Первоначальную качественную оценку состава кислородсодержащих групп проводили на основе данных ИК-спектроскопии (приложение 2). Для более наглядного выявления различий химического состава поверхности сравнивали ИК-спектры образца УНТ «Таунит-МД», окисленного в парах азотной кислоты, с образцами исходного материала и окисленного традиционным методом кипячения в концентрированной азотной кислоте (рис. 4.1). На всех ИК-спектрах (как исходных, так и окисленных УНТ «Таунит-МД») присутствуют полосы поглощения, обусловленных наличием связей C–H (2920 ; 2850 и 1460 см^{-1}), >C=O (1630 см^{-1}) и O–H (3450 см^{-1}). Последний пик может быть также объяснен присутствием как гидроксильных групп, образующихся при окислении нанотрубок, так и адсорбированной на поверхности материала воды. Дополнительная полоса поглощения, соответствующая колебанию связей C=O в карбоксиле (1740 см^{-1}) [184] на ИК-спектре УНТ, окисленных кипячением в азотной кислоте, мало интенсивна. Также последний пик отсутствовал на ИК спектре УНТ, окисленных в парах перекиси водорода (рис. 4.1). Для материала, окисленного в парах азотной кислоты, данная полоса становится достаточно выраженной. Анализ ИК-спектров, представленных в приложении 2, показывает, что интенсивность пика при 1740 см^{-1} повышается по мере увеличения продолжительности обработки в парах азотной кислоты, как для УНТ «Таунит-М», так и для УНТ «Таунит-МД».

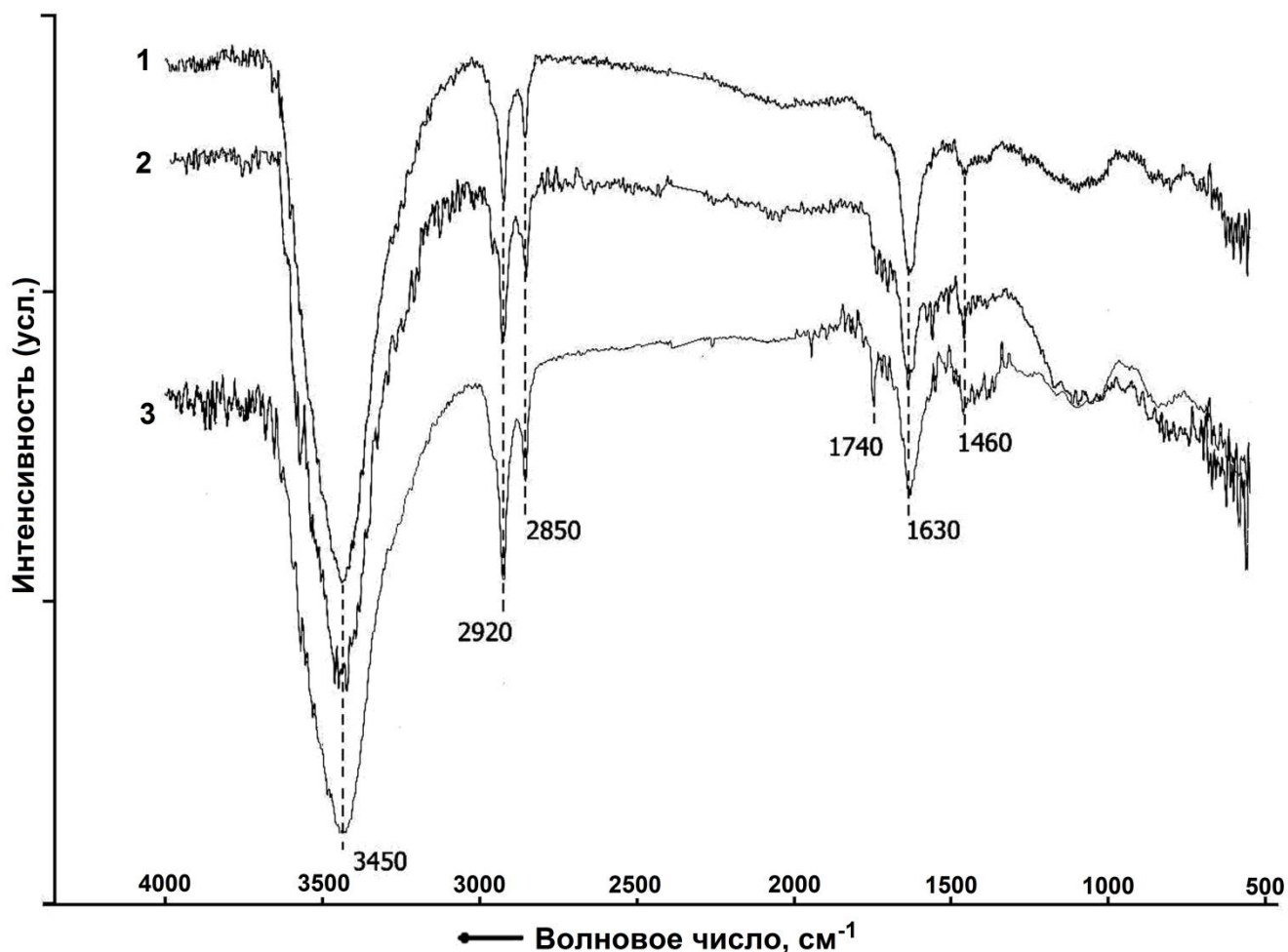


Рис. 4.1 ИК-спектры исходных (1), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (2) и в ее парах при 140°C (3) углеродных нанотрубок «Таунит-МД». Время процессов окисления – 10 ч

Таким образом, данные ИК-спектроскопии косвенно свидетельствуют о том, что обработка углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты способствует их более глубокому окислению и появлению большего количества карбоксильных групп, чем при традиционном жидкофазном окислении концентрированной HNO_3 и при апробированном в предыдущем разделе окислении в парах перекиси водорода.

Причем даже кратковременная обработка (около 2 часов) приводит к дополнительному образованию карбоксильных групп. В связи с таким изменением состава поверхности представляет интерес исследование количественного состава поверхностных функциональных групп и влияния окисления УНТ в парах азотной кислоты при различных режимах процесса (температура, продолжительность) на степень функционализации.

Также УНТ «Таунит-М», окисленные в парах азотной кислоты при 140°C в течение 10 часов, были охарактеризованы методом РФЭ-спектроскопии (J. Zemek, Institute of Physics ASCR), по данным которого образцы имеют следующий состав: C (sp²) – 69,6%; C (sp³) – 16,8%; C–OH – 7,9%; C=O – 5,7%. Сравнение этих значений с данными табл. 3.2 показывает, что при окислении в парах азотной кислоты в поверхностном и подповерхностных слоях УНТ образуется значительное количество карбоксильных групп. Количество фенольных (гидроксильных) групп оказывается несколько меньшим, чем при окислении УНТ в парах перекиси водорода. Однако и доля атомов углерода в sp³-состоянии после обработки в парах азотной кислоты оказывается наиболее значительной. Следовательно, при длительном окислении этим реагентом в жестких условиях возможны значительные деструктивные изменения УНТ.

4.2 Влияние температуры обработки в парах азотной кислоты на степень функционализации углеродных нанотрубок

Обоснования для выбора температурного интервала исследования приведено выше. Процесс окисления углеродных нанотрубок сопровождается формированием на их поверхности, и в их объеме кислородсодержащих функциональных групп различного состава. В связи с этим, методом энергодисперсионного анализа (его исходные данные представлены в Приложении 3) была проведена оценка суммарного содержания элементного кислорода в образцах УНТ «Таунит-М» окисленного в течение 2 часов в парах азотной кислоты при разных температурах (табл. 4.1).

Поскольку окислению подвергались УНТ, неочищенные от примесей металлоксидного катализатора CVD-процесса, в составе образцов фиксируется наличие кобальта и магния (их массовое содержание в табл. 4.1 не анализируется). Присутствие 4,14 масс.% кислорода в составе исходных УНТ объясняется возможностью контакта горячего материала с воздухом при извлечении УНТ из реактора CVD-процесса. Окисление в парах азотной кислоты способствует повы-

шению массовой доли кислорода в образцах УНТ. Однако нельзя сказать, что содержание О напрямую зависит от температуры газофазной обработки УНТ в HNO_3 . Максимальное содержание кислорода (10,18 масс.%) фиксируется после 2-часового окисления при 140°C. В остальных случаях доля О в образцах несколько ниже и составляет от 5,81 до 7,81 масс.%.

Табл. 4.1. Элементный состав образцов исходных и окисленных в парах азотной кислоты при различных температурах в течение 2 часов УНТ «Таунит-М» (по данным энергодисперсионного анализа)

Элемент	Содержание элементов, масс %				
	в исходных УНТ	в УНТ, окисленных в парах азотной кислоты при температуре			
		120 °C	140 °C	160 °C	180 °C
Углерод	95.47	92.91	89.17	92.52	90.41
Кислород	4.14	5.81	10.18	5.99	7.81

Однако суммарное содержание элементного кислорода в образцах не позволяет с большой степенью достоверности судить о закономерностях протекания окисления по нескольким причинам.

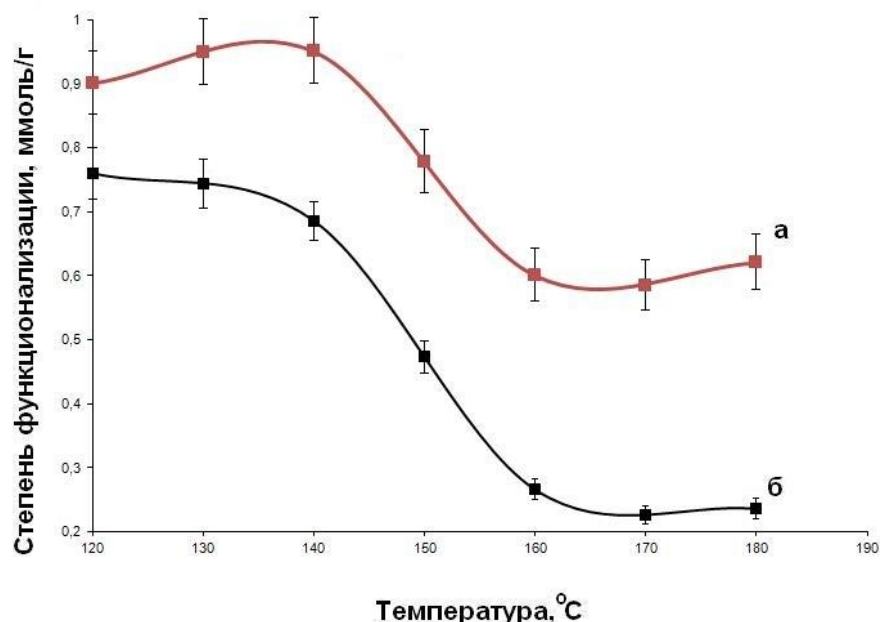


Рис. 4.2 Зависимость степени функционализации УНТ «Таунит-М», окисленных в течение 2 часов (а) и УНТ «Таунит-МД» окисленного в течении 5 часов (б) от температуры обработки в парах азотной кислоты

Во-первых кислород может входить в состав адсорбированной воды, которая может удаляться в условиях высокотемпературной обработки УНТ (например, при продувке аргоном при повышенных температурах по окончании обработки в парах азотной кислоты). Поэтому увеличение суммарного содержания О в окисленных образцах может оказаться не столь значительным.

Во-вторых кислород может входить в состав различных функциональных групп [99], образующихся на разных стадиях окисления УНТ. Поэтому общее содержание О не позволяет провести оценку глубины окисления.

Поскольку целью окислительной обработки УНТ является формирование на их поверхности функциональных групп, способствующих совместимости с полярными растворителями и полимерами, то в качестве одного из параметров, позволяющих судить об эффективности протекания процесса, может выступать степень функционализации, под которой в контексте данного исследования подразумевается количество карбоксильных групп (в ммоль), приходящееся на 1 г УНТ. На рисунке 4.2 представлены типичные зависимости определенной титриметрически степени функционализации углеродных нанотрубок от температуры. Как видно из графика, количество функциональных групп практически одинаково при температурах 120°C и 140°C. При повышении температуры степень карбоксилирования начинает снижаться до температуры 160°C, а в интервале 160-180°C она остается почти неизменной. Снижение степени карбоксилирования при температуре выше 140°C 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 предположение подтверждается данными об изменении массы образцов УНТ при окислении (табл. 4.2). По мере увеличения температуры окисления УНТ в парах азотной кислоты наблюдается все более значительное снижение массы обрабатываемого материала.

Табл. 4.2 Изменение массы образцов УНТ «Таунит-МД»
после 5-часовой обработки в парах азотной кислоты

Температура обработки, °С	120	140	160	180
Среднее снижение массы образца, % от исходной	1,7	8,9	13,8	15,8

Разбавление окисляющей газообразной смеси инертным газом (аргоном) должно способствовать снижению интенсивности протекания процессов полного окисления УНТ, сопровождающихся значительными потерями массы. В связи с этим в следующей экспериментальной серии была использована окисляющая смесь, разбавленная аргоном, состава: 4 об.% HNO_3 ; 8 об.% H_2O и 88 об.% Ar . Концентрация азотной кислоты в газовой фазе по сравнению с предыдущими экспериментами была снижена примерно в 9 раз (с 34,6 об.%). При этом степень функционализации УНТ «Таунит-МД» (S_f) после 5-часового окисления практически перестает зависеть от температуры (табл. 4.3). Достижимые значения S_f при 120 и 140°C значительно ниже тех, что наблюдаются при использовании неразбавленной инертным газом окисляющей смеси, а при 160 и 180°C – примерно такие же. Однако и потери массы образцов при последних двух температурах соизмеримы с выявленными при окислении неразбавленной смесью.

Табл. 4.3 Степень функционализации УНТ «Таунит-МД» (S_f) и потери массы образцов
после 5-часового окисления смесью состава: 4 об.% HNO_3 + 8 об.% H_2O + 88% Ar

Температура, °С	120	140	160	180
S_f , ммоль/г	0,31	0,29	0,24	0,21
Среднее снижение массы образца, % от исходной	0,4	1,2	13,4	18,0

Таким образом, проводить окисление УНТ при температуре $>140^{\circ}\text{C}$ нецелесообразно, поскольку при увеличении температуры выше данного значения наблюдаются выраженные потери массы образца, а степень функционализации окисленных УНТ даже снижается. При более низкой температуре (120°C) проводить процесс также нецелесообразно, поскольку температура кипения 65%-ного водного раствора азотной кислоты составляет $121,1^{\circ}\text{C}$, потому даже при незначительных колебаниях температуры в реакторе возможна частичная конденсация паров на поверхности УНТ, что может поспособствовать усиленному образованию агломератов нанотрубок, что и наблюдалось в единичных опытах.

4.3 Влияние продолжительности обработки в парах азотной кислоты на степень функционализации углеродных нанотрубок

Зависимости степени функционализации УНТ «Таунит», «Таунит-М» и «Таунит-МД» СООН-группами, по данным титриметрии, от продолжительности обработки в парах азотной кислоты при 140°C представлены на рис. 4.3. Необходимо отметить, что для данной экспериментальной серии использовались неочищенные от примесей металлоксидного катализатора углеродные нанотрубки. Характер кинетических кривых изменения степени карбоксилирования зависит от природы и морфологии углеродных нанотрубок. Для УНТ «Таунит-М» концентрация поверхностных СООН-групп растет резко, не показывая каких-либо предельных значений. Это может быть связано с возникновением большого количества дефектных участков при быстром окислении поверхностного слоя, который затем начинает разрушаться, и деструкции подвергаются нижележащие слои. На разрушение УНТ «Таунит-М» при окислении в парах азотной кислоты указывает и уменьшение массы материалы при длительном процессе (табл. 4.4). Следовательно, для УНТ «Таунит-М» подходит лишь кратковременный процесс обработки парами азотной кислоты, позволяющий достичь высокой степени функционализации. Окисление данного материала в парах азотной кислоты продолжитель-

ностью выше 10 часов приводит к потерям более 50% от исходной массы материала.

Табл. 4.4 Изменение массы неочищенных УНТ в ходе окисления
в парах азотной кислоты при 140°C

Время обработки, ч	2	5	10	20
Потери массы образцов УНТ «Таунит-М», % от исходной	5-7	до 30	50-60	до 90
Потери массы образцов УНТ «Таунит-МД», % от исходной	до 5	до 10	до 30	50-70

Степень карбоксилирования УНТ «Таунит-МД» при обработке парами HNO_3 растет медленнее. На кривой 3 рис. 4.3 можно выделить 3 участка: быстрое увеличение концентрации поверхностных групп (до 10 часов обработки), замедление процесса (10-15 часов обработки) и, наконец, резкий рост (после 15 часов). Снижение массы УНТ «Таунит-МД» в ходе окисления не столь значительно, как УНТ «Таунит-М».

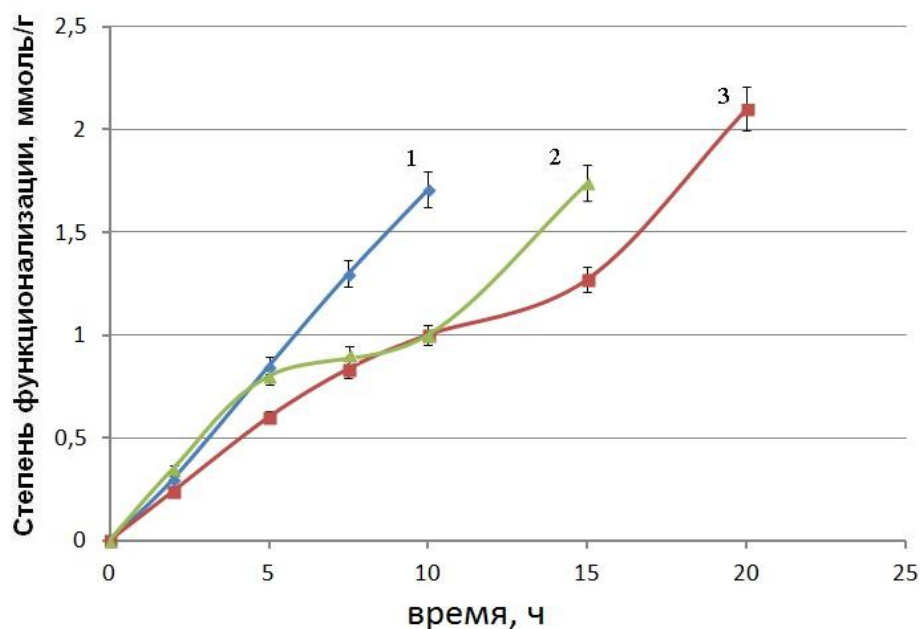


Рис. 4.3 Зависимость степени функционализации углеродных нанотрубок «Таунит-М» (1), «Таунит» (2) и «Таунит-МД» (3) карбоксильными группами от продолжительности обработки в парах азотной кислоты при 140°C

Кинетическая кривая изменения степени карбоксилирования УНТ «Таунит» (кривая 2 рис. 4.3) так же, как аналогичная зависимость для УНТ «Таунит-МД», имеет 3 характерных участка: быстрый рост наблюдается до 5 часов, с 5 до 10 часов – замедление процесса, после 10 часов – снова резкий рост. Такой вид кривых для УНТ «Таунит» и «Таунит-МД», видимо, обусловлен большей устойчивостью к деструктивным изменениям.

Однако механизм разрушения поверхности с учетом формы графеновых слоев представленных типов УНТ не может быть одинаковым. УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» являются цилиндрическими, а «Таунит» - коническими. Как показано в [167], атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации и с нескомпенсированными валентностями, расположенные на выступающих концах конических нанотрубок, являются более реакционноспособными при окислении, чем атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, из которых состоят графеновые слои цилиндрических нанотрубок. По этой причине начальные участки кинетических кривых изменения степени карбоксилирования УНТ «Таунит» и «Таунит-М» 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 и изначально малой дефектности.

Таким образом, время окисления УНТ в парах азотной кислоты не должно быть продолжительным. Для того, чтобы определить насколько эффективной является кратковременная газофазная обработка с позиций количества формирующихся на поверхности СООН-групп, было проведено сравнение кинетических кривых изменения степени карбоксилирования УНТ при традиционном жидкофазном окислении концентрированной азотной кислотой и при их обработке в парах HNO_3 (рис. 4.4).

Оказалось, что для всех типов УНТ газофазное окисление происходит быстрее и позволяет достичь более высоких степеней функционализации. Чем выше

продолжительность, тем больше разница в степени функционализации карбоксильными группами материалов, окисленных в газовой и жидкой фазах. При кипячении в азотной кислоте достигается некоторая предельная поверхностная концентрация COOH -групп, после чего рост степени функционализации замедляется или прекращается. Для газофазных процессов степень функционализации возрастает во всем исследованном временном интервале.

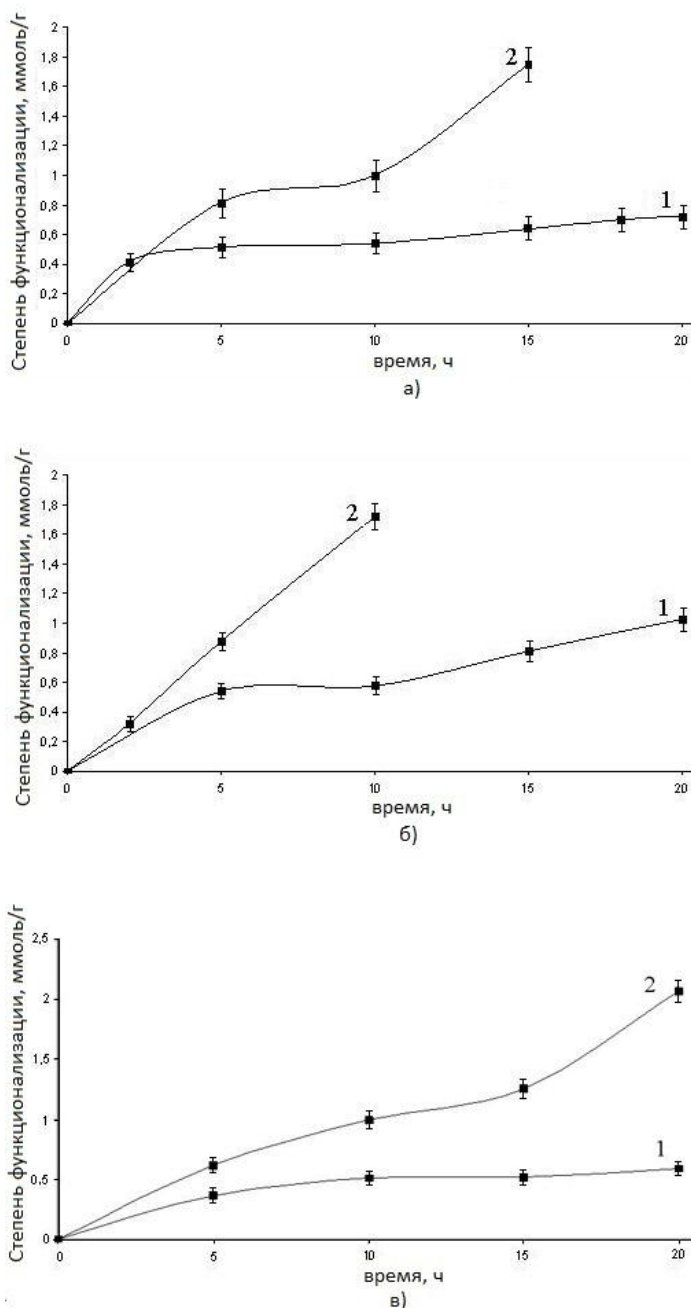


Рис. 4.4 Изменение степени функционализации УНТ «Таунит» (а), «Таунит-М» (б) и «Таунит-МД» (в) карбоксильными группами во времени при кипячении в концентрированной азотной кислоте (1) и при обработке в ее парах при 140°C (2)

Объяснений наблюдаемой картине может быть несколько. Свое влияние может оказать температурный фактор, поскольку жидкофазный процесс протекает примерно при 110⁰С, а газофазный – при 140⁰С. Более высокая глубина превращения может достигаться за счет более высокой температуры. Также УНТ всегда содержат остатки катализатора, в частности, переходных металлов. При распределении трубок в жидкой кислоте переходные металлы переходят в растворимые нитраты, которые будут находиться в ходе процесса в растворенном состоянии в низкой концентрации. В газофазном процессе частицы переходных металлов остаются на поверхности нанотрубок. В парах азотной кислоты также могут образовываться нитраты, но они при температуре процесса тут же разлагаются и образуют нелетучие оксиды. Возможно даже установление равновесия «нитрат переходного металла $\Leftrightarrow$ оксид переходного металла». Благодаря этому частицы переходных металлов могут мигрировать по поверхности нанотрубок. В то же время известно, что они являются катализаторами процессов окисления. Следовательно, за счет их присутствия и миграции по поверхности возможна пришивка карбоксильных групп не только на местах первоначальных дефектов.

В связи с этим были проведены исследования влияния наличия примесей металлоксидного катализатора на кинетику протекания окисления УНТ «Таунит-М» в парах азотной кислоты. Степень функционализации усредненных проб УНТ карбоксильными группами определялась титриметрически. Предположения о каталитическом действии частиц переходных металлов (которыми являются катализаторы CVD-синтеза УНТ) на окисление УНТ в парах азотной кислоты подтвердились. При газофазном окислении в HNO₃ предварительно очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ достигаются меньшие значения степеней карбоксилирования (рис. 4.5).

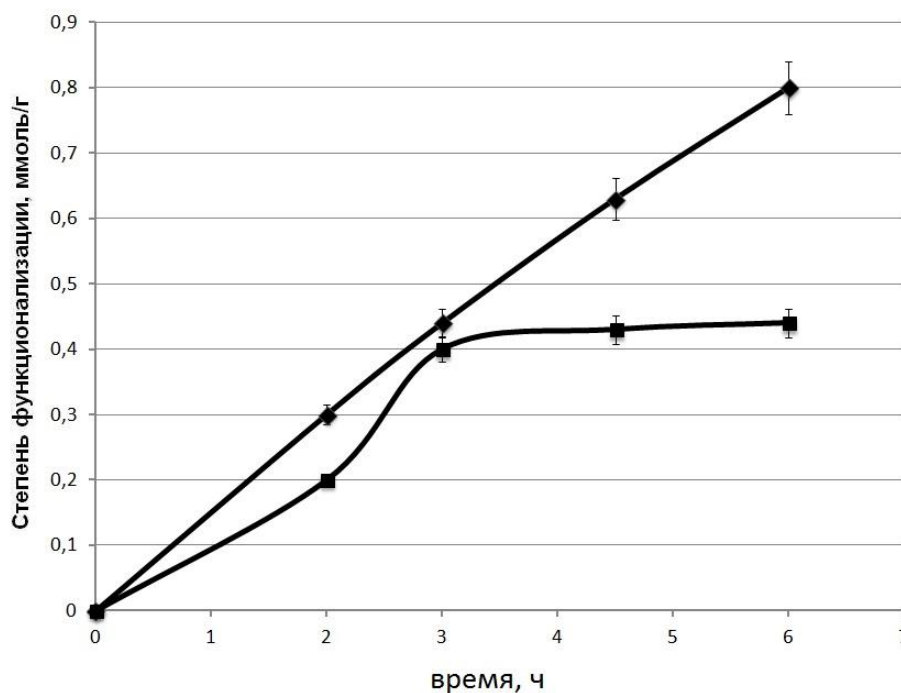


Рис. 4.5 Изменение степени функционализации карбоксильными группами в ходе окисления в парах азотной кислоты при 140°C исходных (1) и предварительно очищенных от примесей металлоксидного катализатора (2) УНТ «Таунит-М»

Сама кинетическая кривая окисления в парах азотной кислоты очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ напоминает зависимость степени карбоксилирования в ходе жидкофазной функционализации. При определенном времени процесса достигается некоторый предел насыщения поверхности СООН-группами при заполнении первоначальных дефектов, что и должно, согласно сделанным ранее предположениям, наблюдаться в отсутствии частиц переходных металлов, способных инициировать новые активные центры на поверхности нанотрубок.

4.4. Газофазное окисление углеродных нанотрубок смесью паров азотной кислоты и перекиси водорода

Окислительная эффективность паров азотной кислоты выше, чем перекиси водорода. Однако в ряде случаев применение смеси этих реагентов приводит к взаимному усилению их действия [192]. В связи с этим в рамках настоящей рабо-

ты были получены образцы УНТ «Таунит-М», окисленные смесью паров азотной кислоты и перекиси водорода.

В лабораторный реактор газофазного окисления (рис. 2.11) после выхода на температурный режим и по окончании продувки аргоном подавались одновременно 37%-ная перекись водорода и 65%-ная азотная кислота со скоростью 1,8 и 7,5 мл/ч соответственно. Таким образом, исходный состав окисляющей смеси включал 5,6 % азотной кислоты и 19,8 % перекиси водорода по объему (или 14,9 и 28,5 % по массе соответственно).



Рис. 4.6 ИК-спектр УНТ «Таунит-М», окисленного в смеси паров перекиси водорода и азотной кислоты при 140°C в течение 20 часов

Типичный ИК-спектр окисленных данной смесью УНТ «Таунит-М» представлен на рис. 4.6. Помимо полос поглощения связей С–Н (2924 см⁻¹) фиксируются пики, характеризующие связи О–Н (3450 см⁻¹) и С=О (1710 и 1629 см⁻¹). В целом, площадь пиков, соответствующих кислородсодержащим функциональным группам меньше, чем фиксировались на ИК-спектре образцов, окисленных в парах азотной кислоты. Интенсивность полосы при 3450 см⁻¹ меньше также, чем на ИК-спектре образцов, окисленных в парах 37%-ной перекиси водорода. Однако, в случае газофазной функционализации в смеси окислителей на ИК-спектре при-

сутствует малоинтенсивная полоса при 1710 см^{-1} , дополнительно подтверждающая наличие карбоксильных групп, которая отсутствовала на ИК-спектре образцов, окисленных перекисью водорода.

Определенные титриметрически степени функционализации УНТ «Таунит-М» карбоксильными группами при 20-часовом газофазном окислении индивидуальными перекисью водорода и азотной кислотой, а также их смесью, представлены в табл. 4.5.

Табл. 4.5 Степень карбоксилирования УНТ «Таунит-М» (по данным титриметрии) после 20-часовой газофазной функционализации при 140°C в парах различных окислителей

Окислительная система	34,7 об.% HNO_3	23,7 об.% H_2O_2	5,6 об.% HNO_3 + 19,8 об.% H_2O_2
Степень функционализации COOH-группами, ммоль/г	2,8	ниже порога чувствительности метода	0,4

Взаимного усиления окисляющего действия паров перекиси водорода и азотной кислоты в данном случае не наблюдается. Пары перекиси водорода дезактивируют действие паров азотной кислоты, за счет которых, главным образом, возникают поверхностные карбоксильные группы. Это подтверждается тем фактом, что при снижении концентрации азотной кислоты в окисляющей системе примерно в 6 раз (с 34,7 до 6,5 об.%) степень функционализации COOH-группами снижается в 7 раз (с 2,8 до 0,4 ммоль/г).

Видимо эффект синергизма для системы $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ имеет место лишь при жидкофазном процессе. И это лишний раз подтверждает разницу в механизмах окисления поверхности УНТ в жидкой и газовой фазе.

4.5 Влияние объемной скорости подачи паров азотной кислоты на степень функционализации углеродных нанотрубок COOH-группами

В связи с наблюдаемыми при газофазном окислении потерями массы УНТ и для возможного снижения расходных норм азотной кислоты было изучено влияние объемной скорости подачи ($V_{\text{об}}$, $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$) ее паров на эффективность функ-

ционализации поверхности карбоксильными группами. Под объемной скоростью подразумевается объем паров исходного окисляющего реагента в м^3 , проходящего за 1 ч через слой УНТ объемом 1 м^3 . Необходимо отметить, что в состав окисляющей смеси, используемой в данной серии экспериментов, входило 34,6 об.% HNO_3 и 65,4 об.% водяного пара. Снижение скорости подачи реагента относительно слабо влияет на убыль массы УНТ в результате полного окисления в ходе процесса (табл. 4.6).

Табл. 4.6 Зависимость потерь массы образцов неочищенных УНТ «Таунит-МД» от объемного расхода паров (34,6 об.%) азотной кислоты ($V_{\text{об}}$) после 5-часового окисления при 140°C

$V_{\text{об}}, \text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$	17,8	8,9	4,5	3,6
Потери массы образцов, % от исходной	до 10	до 6	до 4	до 4

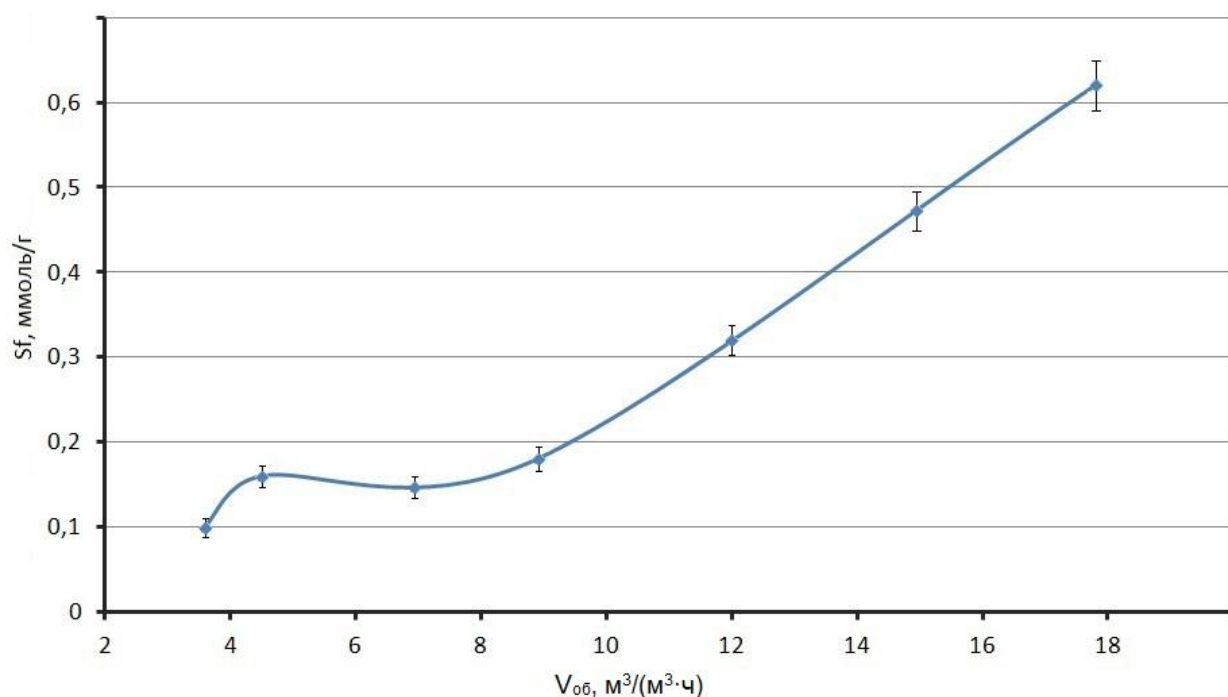


Рис. 4.7 Зависимость степени функционализации поверхности УНТ «Таунит-МД» от объемной скорости подачи реагента при 5-часовом окислении при 140°C в парах азотной кислоты

Зависимость степени функционализации (S_f , ммоль/г) от $V_{\text{об}}$ представлена на рис. 4.7. С повышением объемного расхода окисляющего реагента наблюдается неравномерный рост степени функционализации. При некоторых значениях $V_{\text{об}}$

наблюдается выход данной зависимости на плато. Очевидно, наличие этого участка связано с насыщением поверхности функциональными группами и относительной устойчивостью ее к возникновению новых дефектов. Действительно, УНТ «Таунит-МД» довольно устойчивы к деструктивным изменениям, что ранее было показано на временных зависимостях степени функционализации (рис. 4.3). Однако, снижение скорости подачи реагента по сравнению со стандартным значением ($17,8 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$) в 2 раза способствует еще более заметному уменьшению степени функционализации COOH -группами (с 0,62 до 0,18 ммоль/г). Следовательно, снижение подачи реагента нецелесообразно в случае, когда требуется получение материалов с достаточно высокой степенью функционализации.

4.6 Влияние обработки в парах азотной кислоты на морфологию и степень дефектности поверхности углеродных нанотрубок

В связи с возможностью возникновения деструктивных изменений поверхности при окислении в парах азотной кислоты были исследованы ТЕМ-изображения исходных и окисленных в парах азотной кислоты в течение 2 часов при разных температурах УНТ «Таунит-М». В объеме нативного материала (рис. 4.8) имеются агрегаты размерами до нескольких мкм, состоящие из клубков нанотрубок, возможно, содержащие объемные включения аморфного углерода. Большинство углеродных нанотрубок имеют диаметр до 20 нм. Однако встречаются и более тонкие нанотрубки ($d \geq 10 \text{ нм}$). Исключить наличия аморфной фазы и дефектов на боковых стенках отдельных нанотрубок также нельзя, поскольку на них встречаются участки изломов и неравномерного диаметра.

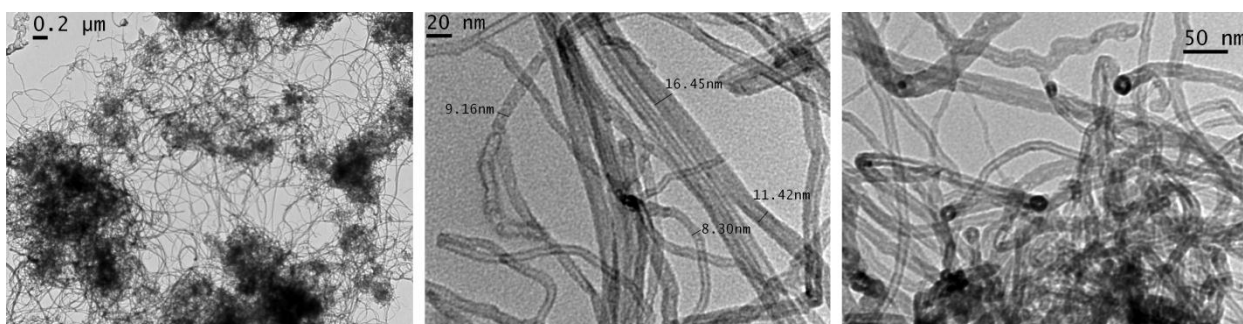


Рис. 4.8 ТЕМ- изображение нативных УНТ «Таунит-М»

После 2-часового окисления в парах азотной кислоты при 120°C в объеме материала встречаются еще более крупные агломераты размерами до 10 мкм (рис. 4.9). Их наличие может быть связано с частичной конденсацией паров азотной кислоты при этой температуре и сопровождающими ее капиллярными явлениями, в результате которых нанотрубки образуют крупные агрегаты. По изображениям с большим разрешением можно сделать вывод о начале процесса «залечивания» дефектов на нанотрубках, ввиду меньшего количества деформаций их поверхности. Возможно, отдельные нанотрубки становятся тоньше в результате полного окисления поверхностных слоев, т.к. в объеме материала начинают встречаться УНТ диаметром около 5 нм.

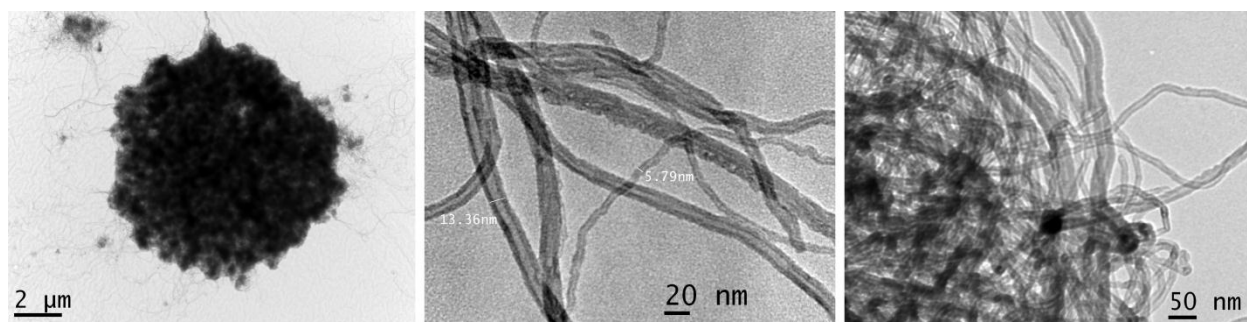


Рис. 4.9 ТЕМ-изображения УНТ «Таунит-М» после 2-часового окисления в парах азотной кислоты при 120°C

После окисления при 140°C (рис. 4.10) в объеме материала фиксируется меньшее, чем в нативном, количество агломератов размерами до 1 мкм. Наиболее тонкие трубки имеют диаметр около 10 нм. Чаше встречается УНТ с равномерным по длине диаметром.

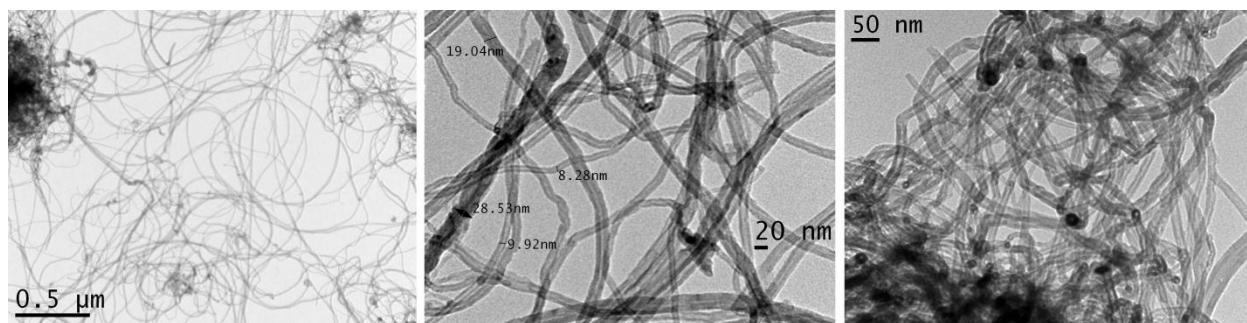


Рис. 4.10 ТЕМ-изображения УНТ «Таунит-М» после 2-часового окисления в парах азотной кислоты при 140°C

В объеме материала после газофазной функционализации при 160°C (рис. 4.11 а) встречаются рыхлые агломераты размерами до 1 мкм и единичные более плотные – размерами около 2 мкм. Характерные диаметры и структура поверхности отдельных нанотрубок идентична исходному материалу. После окисления при 180°C (рис. 4.11 б) на ТЕМ-изображениях практически не встречаются УНТ диаметром менее 10 нм, что может свидетельствовать об их полном окислении (т.е. о «выгорании»).

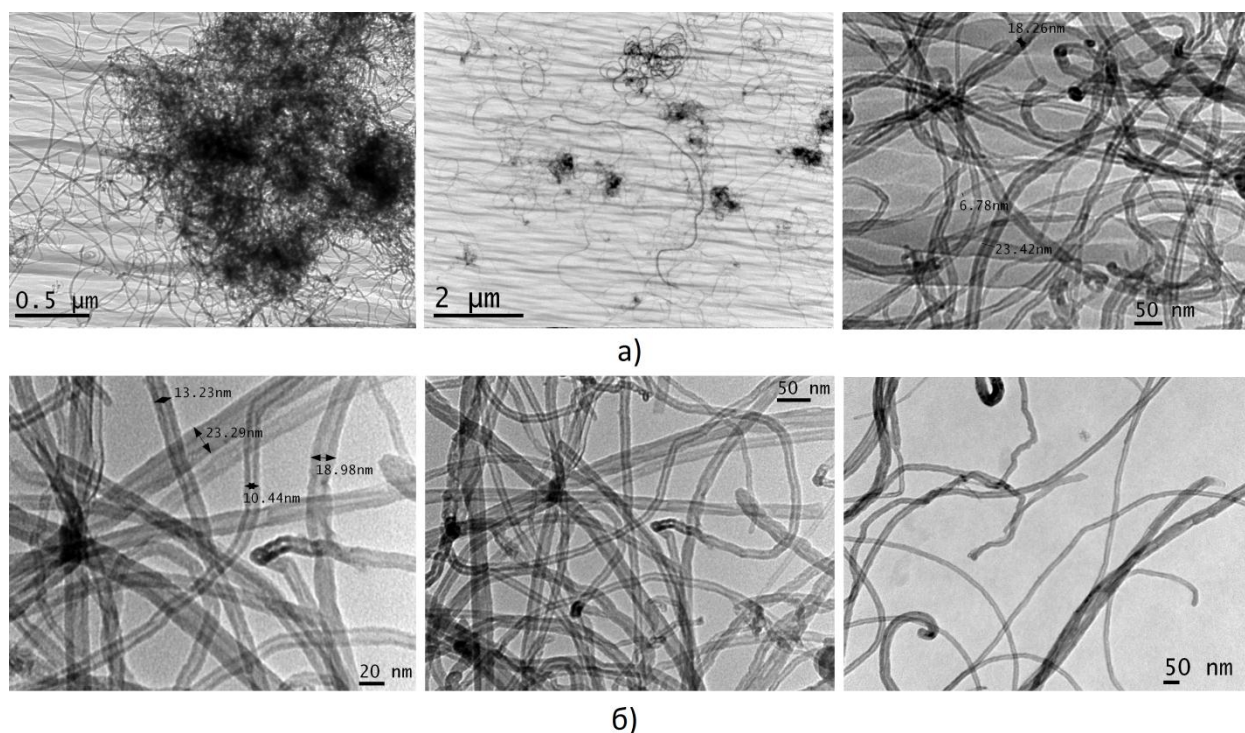


Рис. 4.11 ТЕМ-изображения УНТ «Таунит-М» после 2-часового окисления в парах азотной кислоты при 160 (а) и 180 (б) °С

Спектры комбинационного рассеяния исходных и окисленных в парах азотной кислоты УНТ при разных температурах и времени обработки представлены в Приложении 4.

Влияние продолжительности окисления в парах азотной кислоты при 140°C на значение параметра D/G, рассчитанного по спектрам КР, для УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» представлено на рис. 4.12. Как и при окислении в парах перекиси водорода, зависимость $D/G = f(\tau)$ (τ - продолжительность процесса) для УНТ «Таунит-

М» проходит через минимум. Как показано ранее, это может быть связано с удалением остаточной аморфной фазы материала и «залечиванием» дефектов поверхности при присоединении кислородсодержащих групп. Необходимо заметить, что восстановление структуры УНТ при окислении в парах азотной кислоты на начальном этапе протекает более интенсивно, чем при газофазной обработке перекисью водорода. Так, при 5-часовом газофазном окислении в HNO_3 соотношение D/G составляет 0,606, а при таком же по продолжительности процесса в парах перекиси водорода – 0,661. Однако затем степень дефектности начинает возрастать – сначала медленно, а затем быстро. Следовательно, при длительном окислении в парах азотной кислоты начинаются заметные деструктивные изменения в графеновых слоях нанотрубок. И в данном случае уже разрушение стенок УНТ под действием паров HNO_3 интенсивнее, 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). Оптимальной для УНТ «Таунит-М» с позиций сохранения целостности структуры является обработка в парах азотной кислоты продолжительностью не более 10 часов. Однако, с учетом сопровождающих окисление при данных условиях потерь массы материала, время процесса должно быть сокращено до 2-5 часов.

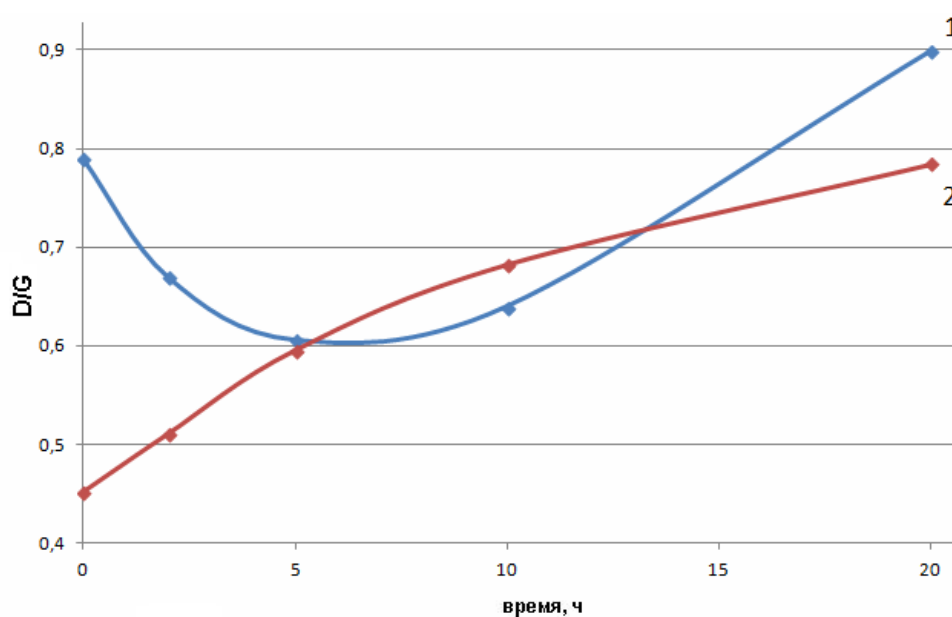


Рис. 4.12 Изменение соотношения D/G, рассчитанного по спектрам КР, в ходе окисления в парах азотной кислоты при 140°C углеродных нанотрубок «Таунит-М» (1) и «Таунит-МД» (2)

Значение соотношения D/G для УНТ «Таунит-МД» возрастает симбатно времени функционализации в парах HNO_3 . Аналогичная зависимость прослеживалась и при газофазном окислении данного вида УНТ перекисью водорода. Однако пары азотной кислоты в некоторой степени более агрессивны по отношению к структурной целостности УНТ «Таунит-МД», чем пары перекиси водорода. В связи с этим, длительный процесс нецелесообразен, если необходимо, чтобы дефектность УНТ в данной области применения была минимальной.

В целом проведенный анализ показывает, что существует корреляция между активностью окислителя с позиций продуцирования функциональных групп и действием на структурную целостность графеновых слоев углеродных нанотрубок.

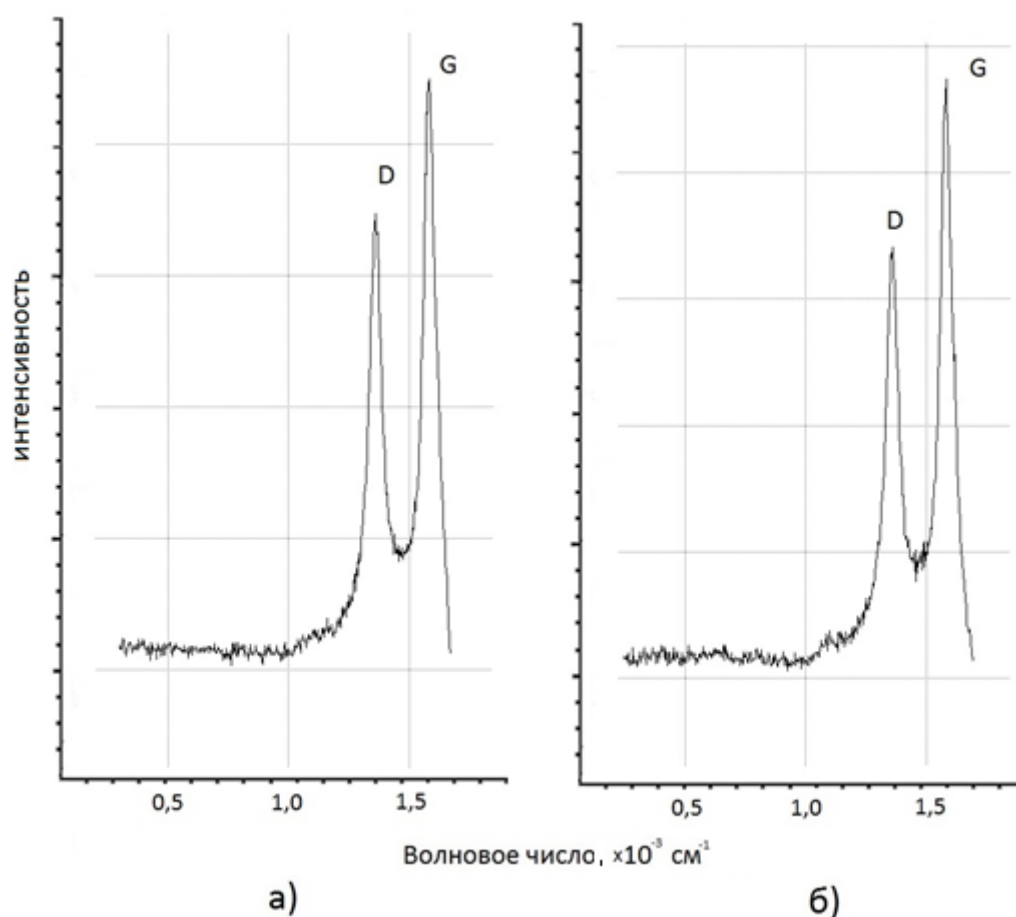


Рис. 4.13 Спектры КР УНТ «Таунит-М», окисленных в парах азотной кислоты в течение 2 часов при 120 (а) и 180°C (б)

Также было исследовано влияние на степень дефектности поверхности УНТ окисления в парах азотной при различных температурах (рис 4.13 и приложение 4).

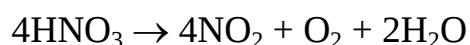
Показано, что при 2-часовом окислении наименьшее соотношение D/G наблюдается при 140°C (0,62 – по данным приложения 4). При 120 и 180°C этот параметр имеет более высокие значения (0,76 и 0,71 соответственно – рис. 4.13). Однако все эти значения ниже, чем у исходных УНТ (0,79). Следовательно, находит свое подтверждение предположение о превалировании процессов удаления остаточной аморфной фазы над возникновением новых дефектных участков на начальном этапе окислительной обработки. Соотношения скоростей этих процессов при разных температурах, очевидно, отличаются. При 120°C D/G больше, чем при 140°C, поскольку в последнем случае пары окислителя более активны. При 180°C снова D/G оказывается выше, поскольку, возможно, вклад процессов возникновения новых дефектных участков на поверхности в суммарный процесс увеличивается.

Таким образом, на основании данных ТЕМ-микроскопии и спектроскопии КР, оптимальной является температура обработки УНТ в парах азотной кислоты, равная 140°C. При этой температуре наименее выражены деструктивные изменения поверхности УНТ и агломерация в объеме материала.

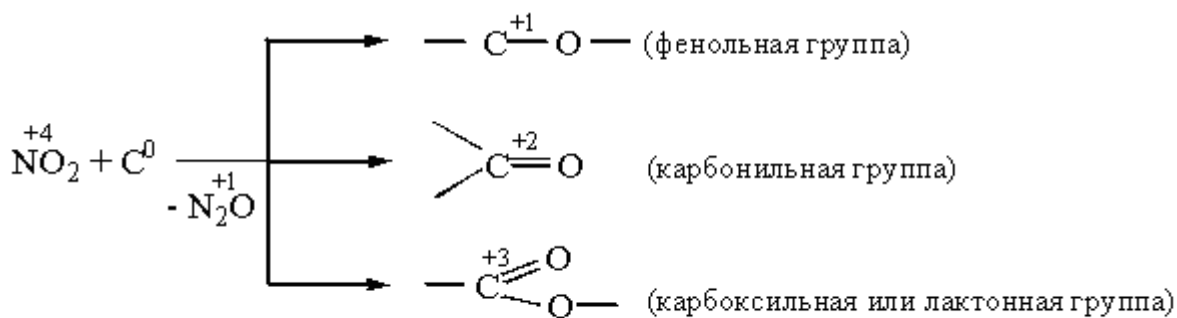
4.7 Анализ газообразных продуктов реакции окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты

Методом газовой хроматографии были определены составы газообразных продуктов реакции после конденсации паров воды. Компонентами газовой смеси, выходящей из реактора в ходе процесса окисления углеродных нанотрубок, являлись оксиды азота (NO_2 и N_2O) и углерода (CO и CO_2).

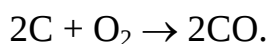
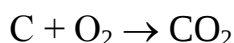
Диоксид азота образуется при термическом разложении азотной кислоты:



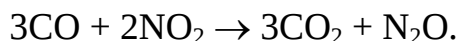
Закись азота могла образоваться в результате восстановления диоксида азота атомами углерода по любой из приведенных ниже схем:



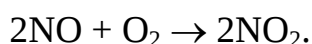
Оксид и диоксид углерода образуются, например, за счет окисления атомов углерода кислородом, выделившимся при термическом разложении азотной кислоты:



Оксид углерода (II) также может быть восстановителем оксида азота (IV):



Оксид азота NO также мог быть продуктом восстановления диоксида азота углеродом и оксидом углерода (II), но не был обнаружен, вероятно, ввиду его неустойчивости к окислению, например, выделяющимся при термическом разложении азотной кислоты кислородом по схеме:



Типичные хроматограммы смесей газов (после конденсации паров воды) на выходе из реактора газофазной функционализации УНТ представлены в приложении 6.

Объемы и составы газообразных продуктов реакции газофазной функционализации УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» при 140°C и скорости потока 17,8 м³/(м³·ч) представлены в табл. 4.7 Суммарные объемы выделившихся газов за равные промежутки времени практически не зависят от вида окисляемых УНТ.

Преобладающим компонентом анализируемых смесей является диоксид азота. Его концентрация в ходе процесса варьирует незначительно для всех видов УНТ и составляет от 71,2 до 81,5 об.%. Практическая неизменность его содержания связана с его избытком и незначительным расходом.

Табл. 4.7 Объем и состав газообразных продуктов окисления при 140°C 3 г УНТ в парах азотной кислоты (17,8 м³/(м³·ч)) по данным газохроматографического анализа

Вид УНТ	Время, ч	Суммарный объем газообразных продуктов после конденсации паров воды (н.у.), л	Доля компонента в газовой смеси, об. %			
			CO	CO ₂	N ₂ O	NO ₂
Таунит-МД, не очищенные от примесей катализатора	1,5	2,49	5,3	17,2	0	77,5
	2,5	4,26	6,1	17,9	0,3	75,7
	3,5	5,79	5,1	16,1	0,7	77,0
	4,5	7,56	5,2	16,5	1,3	78,1
Таунит-М, не очищенные от примесей катализатора	1,5	2,35	12,2	5,3	0	82,5
	2,5	4,53	6,8	21,5	0,5	71,2
	3,5	6,04	6,8	17,7	0,6	74,9
	4,5	7,58	6,0	16,7	0,5	76,8
	6	9,5	5,1	13,6	0,9	80,4
Таунит-М, очищенные от примесей катализатора	2,5	4,29	6,1	17,1	1,7	75,1
	3,5	5,85	5,7	15,8	1,2	77,3
	4,5	7,52	5,5	15,7	1,4	77,4
	6	9,34	4,8	12,8	0,9	81,5

Закись азота идентифицируется в составе газообразных продуктов реакции не сразу, а примерно через 2,5 часа после начала подачи окисляющего реагента. Ее концентрация во всех случаях невелика (до 1,7 об. %). Максимальное содержание закиси азота фиксируется в продуктах окисления очищенных от примесей катализатора УНТ «Таунит-М». Характер изменения концентрации N₂O зависит от вида окисляемых УНТ (рис. 4.14). В случае очищенных УНТ наблюдается тенденция к снижению концентрации закиси азота в ходе процесса. При использовании УНТ с примесью металлоксидного катализатора объемная доля N₂O увеличивается. Это можно связать с каталитическим действием частиц переходных металлов на процессы окислительной функционализации УНТ.

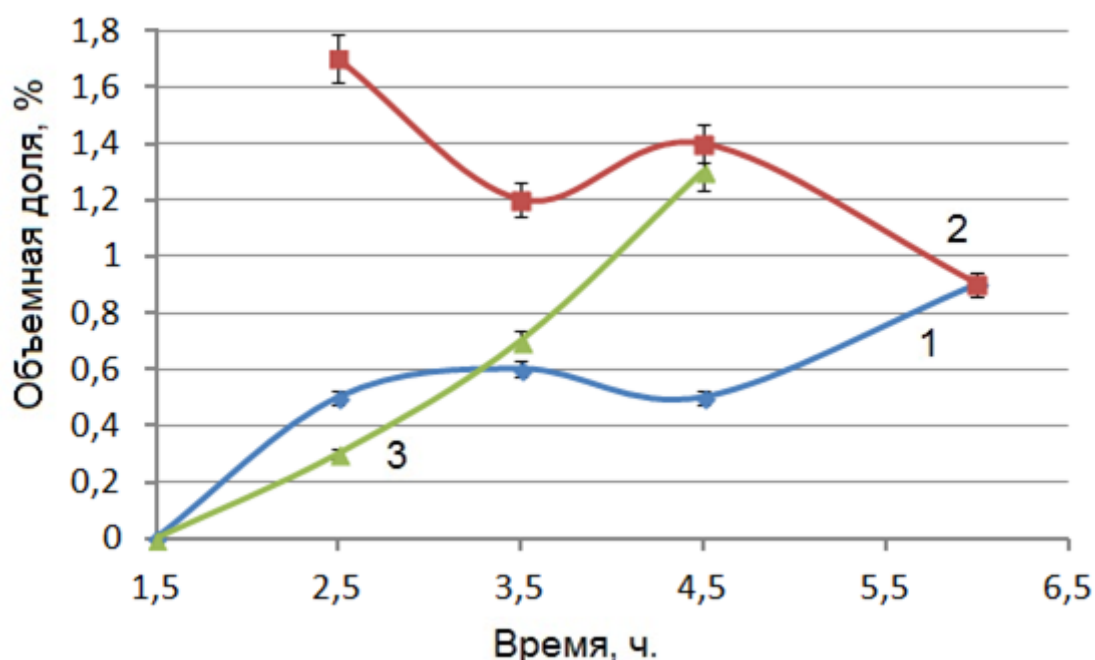


Рис. 4.14 Зависимость содержания N_2O в газовой смеси, на выходе из реактора газофазного окисления, от времени окисления при $140^{\circ}C$ для неочищенных (1) и очищенных УНТ «Таунит-М» (2) и неочищенных УНТ «Таунит-МД» (3)

Для углекислого газа концентрация в смеси продуктов газофазного окисления УНТ в парах азотной кислоты составляет в большинстве случаев 12-18 об. % (рис. 4.15). При окислении содержащих примеси металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» сначала наблюдается резкий рост доли CO_2 в газообразных продуктах. Достигнув некоторого максимального значения при 2,5-часовой продолжительности процесса, начинается снижение концентрации углекислого газа. Это уместно связать с полным окислением первоначально содержащейся в материале аморфной фазы, которое, очевидно, также ускоряется частицами катализатора.

При функционализации УНТ «Таунит-МД» рост концентрации CO_2 в начале процесса не столь выражен, возможно, ввиду того, что этот материал изначально менее дефектен, в результате чего с трудом поддается деструктивному окислению до CO_2 . Самая низкая концентрация углекислого газа в смеси продуктов наблюдается при окислении в парах азотной кислоты очищенных от катализатора УНТ «Таунит-М». Это хорошо согласуется с тем фактом, что и потери массы этого материала минимальны.

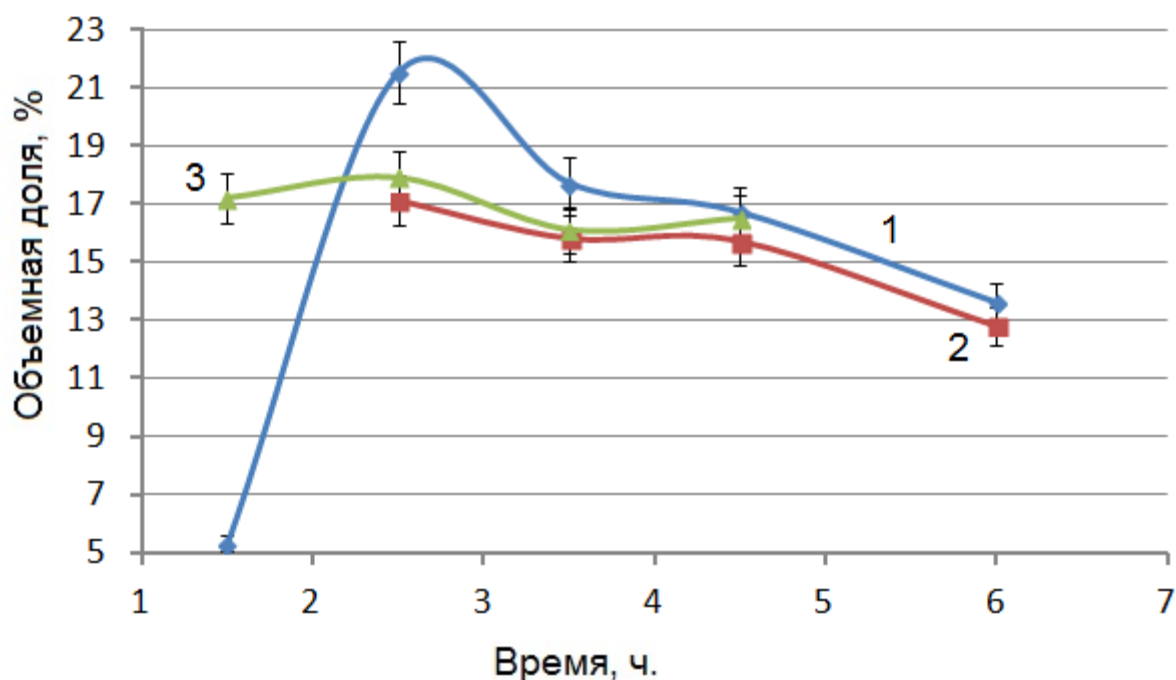


Рис. 4.15 Зависимость содержания CO_2 в газовой смеси, на выходе из реактора газофазного окисления, от времени окисления при 140°C для неочищенных (1) и очищенных УНТ «Таунит-М» (2) и неочищенных УНТ «Таунит-МД» (3)

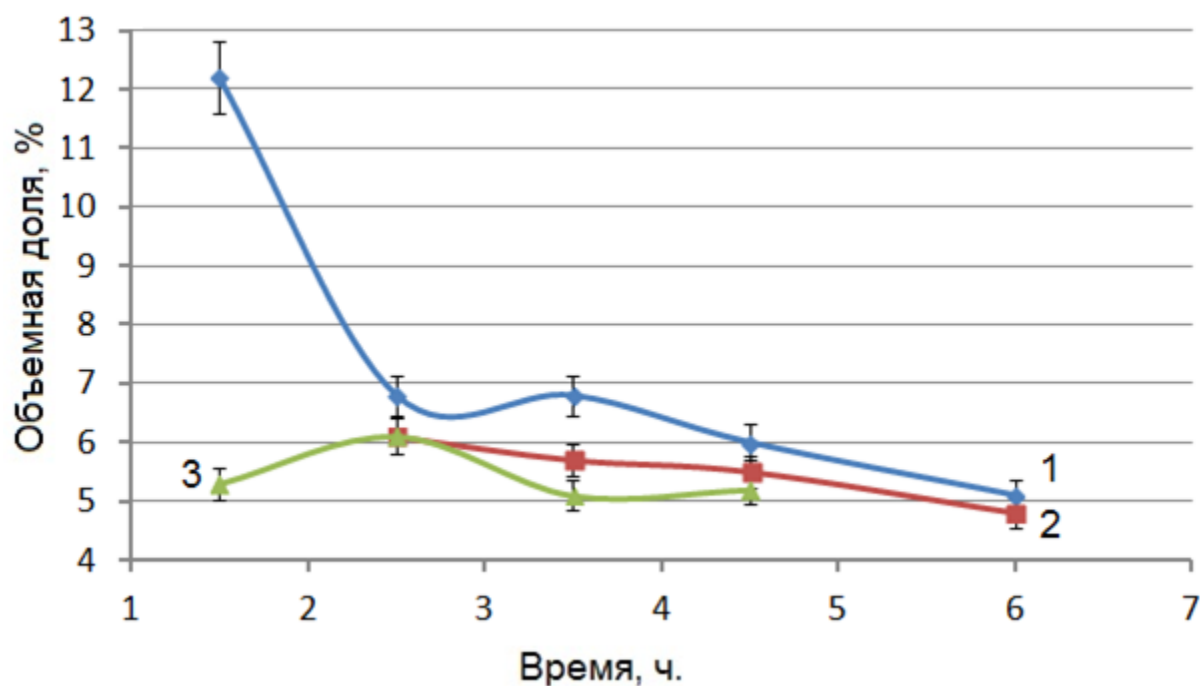


Рис. 4.16 Зависимость содержания CO в газовой смеси, на выходе из реактора газофазного окисления, от времени окисления при 140°C для неочищенных (1) и очищенных УНТ «Таунит-М» (2) и неочищенных УНТ «Таунит-МД» (3)

Довольно высока концентрация в продуктах реакции угарного газа. Он фиксируется с самого начала и на протяжении всего процесса (рис. 4.16). Значитель-

ное снижение его содержания в начале процесса наблюдается лишь при газофазном окислении неочищенных УНТ «Таунит-М». В остальных случаях имеется незначительная тенденция к снижению концентрации СО в ходе окисления.

Сравнение изменения содержания оксидов азота в газообразных продуктах окисления УНТ в парах азотной кислоты показывает, что процессы окисления УНТ до СО и СО₂ протекают параллельно, и скорости этих процессов коррелируют друг с другом (рис. 4.17). Исключение составляют лишь начальные участки кривых изменения концентраций СО и СО₂ при окислении неочищенных УНТ «Таунит-М», когда при росте доли угарного газа наблюдается снижение таковой для углекислого газа.

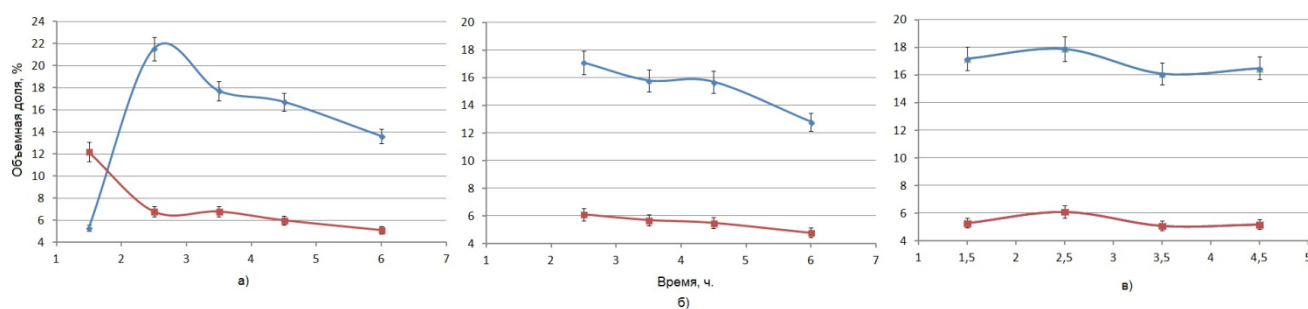


Рис. 4.17 Зависимость содержания СО₂ (1) и СО (2) в газовой смеси, на выходе из реактора газофазного окисления, от времени окисления при 140°С для неочищенных (а) и очищенных УНТ «Таунит-М» (б) и неочищенных УНТ «Таунит-МД» (в)

Полученные данные помимо сведений о возможных реакциях, протекающих при окислении УНТ в парах азотной кислоты, позволят запланировать мероприятия по обеспечению безопасности процесса при реализации в промышленном и опытно-промышленном производстве. В частности, помимо обязательного поглощения диоксида азота из отходящих газов, необходимо обеспечение рабочей зоны приточной вентиляцией в целях предотвращения отравления персонала угарным газом.

4.8. Исследование свойств углеродных нанотрубок, окисленных в парах азотной кислоты

4.8.1. Термогравиметрические исследования окисленных образцов

Оценка термической стабильности исходных и окисленных в парах азотной кислоты при 140°C в течение разного времени углеродных нанотрубок произведена на примере образцов УНТ «Таунит-МД». На ТГ-кривой нативных УНТ (рис. 4.18) имеется лишь один участок выраженного падения массы, который начинается после 500°C. Это четко подтверждается ДТГ- кривой, на которой имеется лишь один экстремум при 650°C, совпадающий с положением пика на ДСК-кривой. Поскольку УНТ «Таунит-МД», по сведениям, представленным ранее (раздел 2.2), характеризуются практически отсутствием аморфной составляющей, то на ДТГ-кривой действительно должен быть один экстремум, соответствующий окислительной деструкции упорядоченных слоев УНТ. По данным [193], он должен наблюдаться в атмосфере воздуха при температурах свыше 500°C.

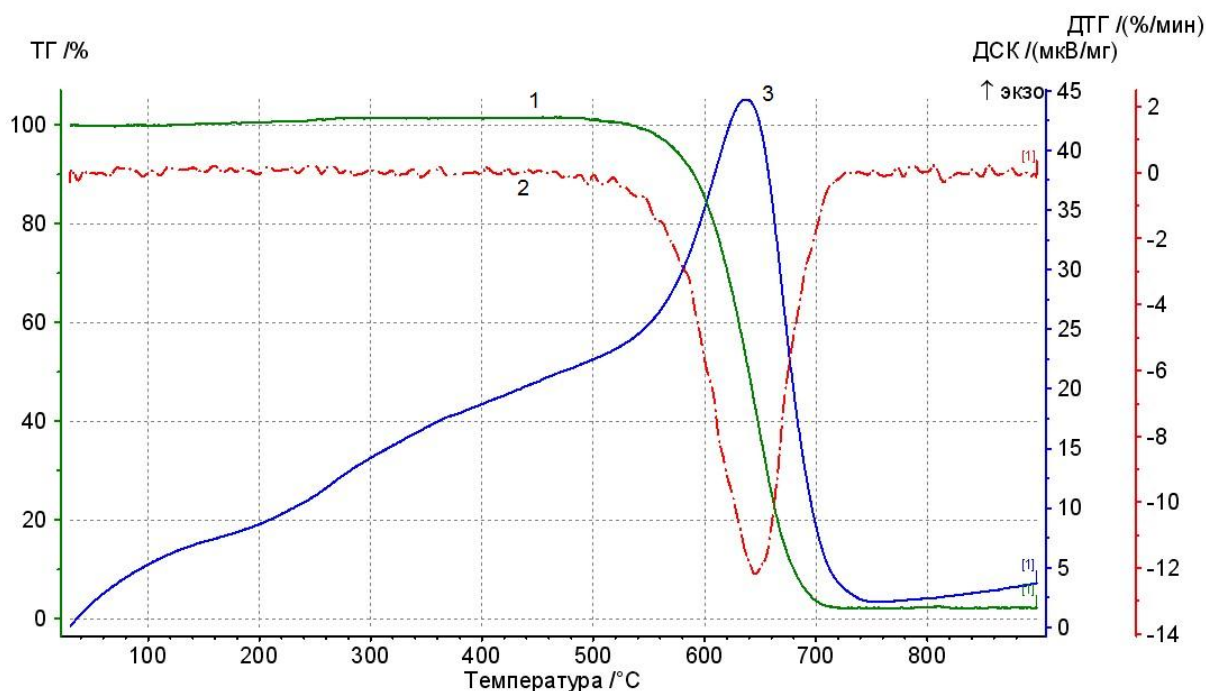


Рис. 4.18 ТГ- (1), ДТГ- (2) и ДСК- (3) кривые нативных УНТ «Таунит-МД».

ТГ-, ДТГ- и ДСК- кривые для образцов функционализированных УНТ имеют иной характер (рис. 4.19). На ТГ-кривых имеется по три выраженных участка, которым соответствуют экстремумы и пики на ДТГ- и ДСК-кривых. Участок потери массы материалов в температурном интервале до 200°C связан с испарением адсорбированной воды. Второй – с 200 до 350°C – согласно литературным данным [194], соответствует декарбоксилированию функционализированных УНТ. Потери массы материала при температурах от 350 до 500°C могут быть объяснены отщеплением гидроксильных групп [195]. И, наконец, при температурах выше 500°C происходит окисление самого углерода.

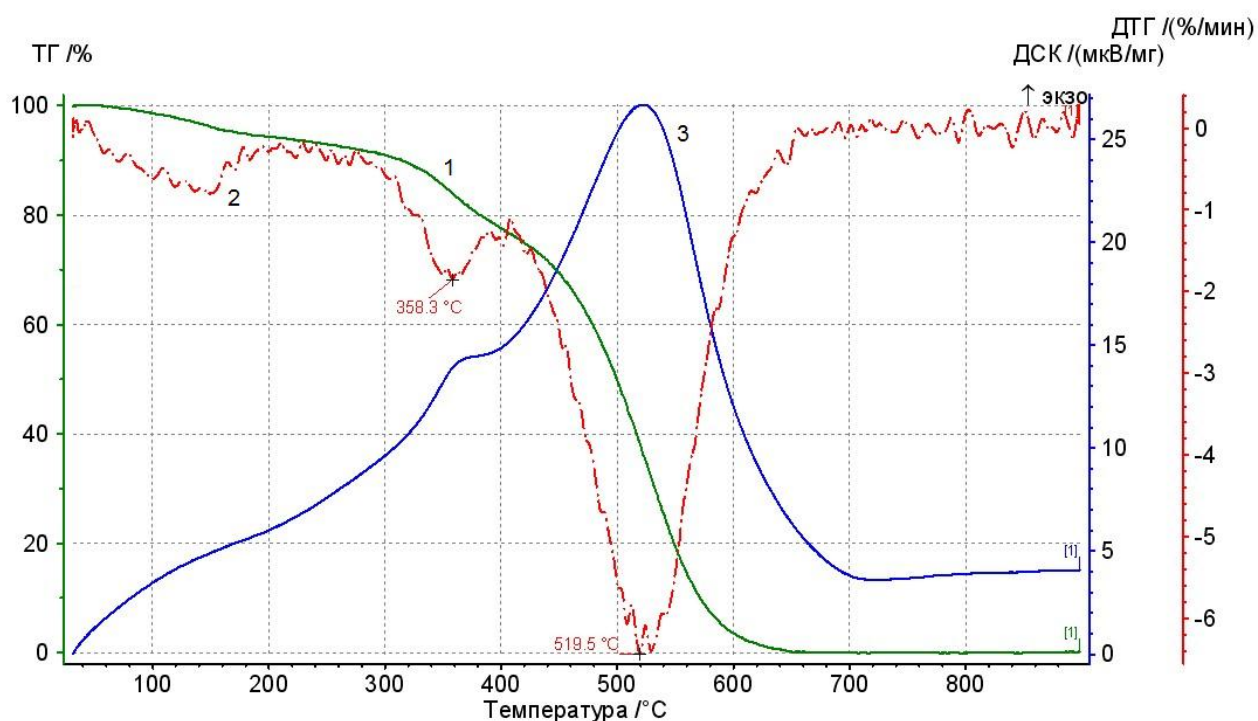


Рис. 4.19 ТГ- (1), ДТГ- (2) и ДСК- (3) кривые УНТ «Таунит-МД» после 20-часового окисления в парах азотной кислоты при 140°C

По рис. 4.20 видно, что нативные УНТ наиболее термостабильны. Для них 10%-ные потери массы образцов наблюдаются при 580°C, а наиболее интенсивная термоокислительная деструкция материала происходит при температуре выше 600°C.

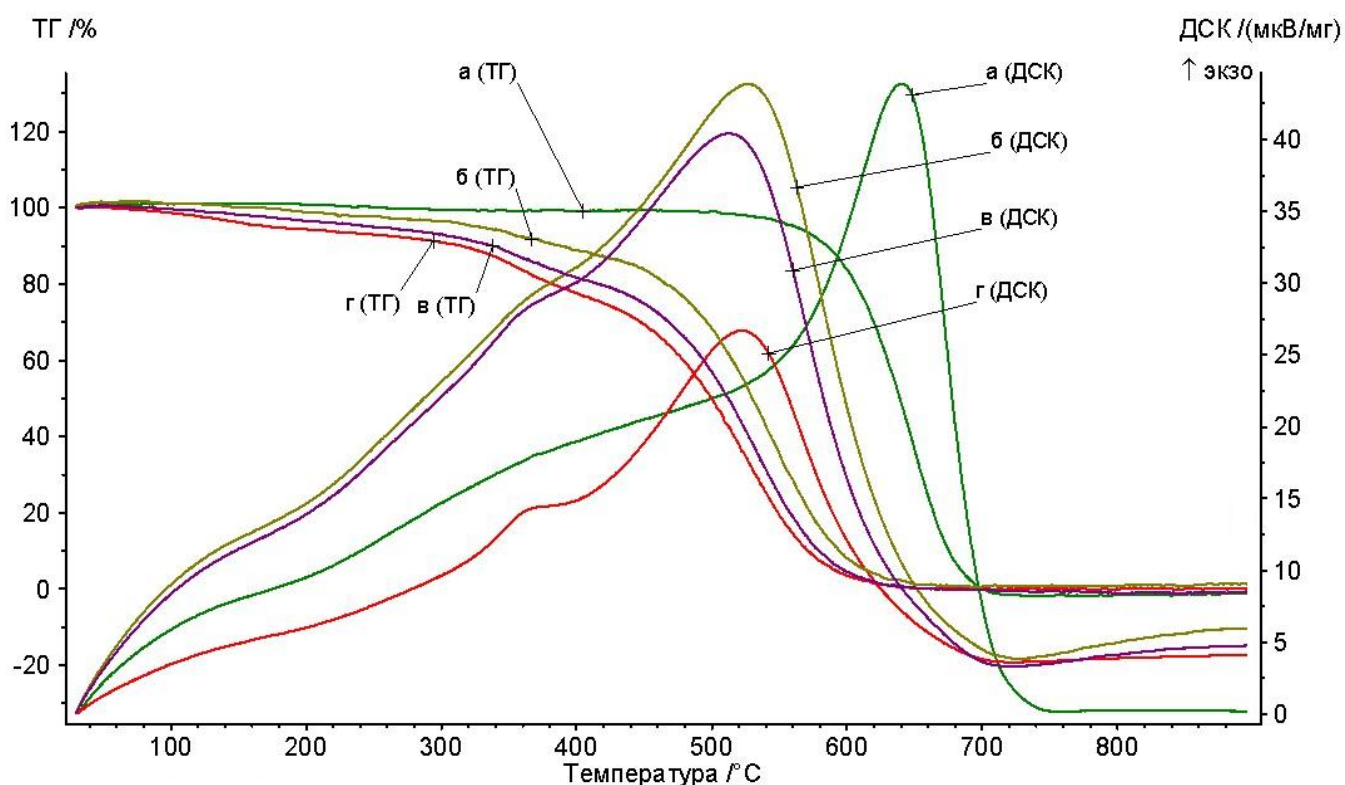


Рис. 4.20 ТГ- и ДСК-кривые нативных (а) и окисленных в парах азотной кислоты при 140°C в течение 10 (б), 15 (в) и 20 (г) часов УНТ «Таунит-МД».

Функционализированные УНТ заметно менее термостабильны. Уже после 5-часового окисления в парах азотной кислоты происходит значительное снижение устойчивости материала к термическому окислению. Чем дольше время выдержки материала в парах HNO_3 , тем меньше его термическая стабильность.

По данным ДСК-кривых, тепловой эффект термоокислительной деструкции с ростом времени обработки УНТ в парах HNO_3 снижается, а положение пиков смещается в область более низких температур. Это вызвано увеличением степени функционализации поверхности. Высота пиков на ДСК-кривых для функционализированных УНТ характеризует тепловой эффект доокисления уже частично окисленных нанотрубок. Снижение термостабильности образцов может быть также связано с увеличением дефектности графеновых слоев при функционализации.

Табл. 4.8 Потеря массы образцов на выраженных температурных участках для УНТ «Таунит-МД», окисленного при 140°C в парах азотной кислоты в течение различного времени, по данным термогравиметрии

Вид УНТ	Содержание поверхностных СООН-групп, масс.% по данным титриметрии	Потеря массы образца в температурном интервале, %		
		0-200°C	200-350°C	350-500°C
Исходный «Таунит-МД»	0	0,82	0,28	0,29
После 5 часов окисления	2,8	2,21	3,23	18,68
После 10 часов окисления	4,5	1,07	5,45	25,11
После 15 часов окисления	5,6	3,49	8,18	31,36
После 20 часов окисления	8,0	5,64	8,95	35,62

Данные, представленные в таблице 4.8, указывают на следующие факты:

- 1) ввиду повышения гидрофильных свойств УНТ при их функционализации, окисленные образцы содержат большее количество адсорбированной влаги, которое определяется по ТГ-кривым по потерям массы при температурах до 200°C;
- 2) на поверхности УНТ содержится только часть функциональных групп. Некоторое их количество находится в объеме нанотрубок (присоединено к атомам углерода подповерхностных и/или внутренних слоев). Сравнение данных титриметрии по СООН-группам с потерями массы образцов на ТГ-кривых в интервале температур 200-350°C показывает, что до 30% карбоксильных групп содержится в объеме материала;

- 3) существенные потери массы окисленных образцов в температурном интервале 350-500°C указывают на значительное содержание гидроксильных (фенольных) групп. Причем по мере увеличения времени обработки УНТ в парах азотной кислоты степень функционализации этими группами также заметно увеличивается.

4.8.2. Анализ дисперсного состава водных суспензий на основе функционализированных в парах азотной кислоты углеродных нанотрубок

Наличие кислородсодержащих функциональных групп должно изменять способность углеродных нанотрубок к диспергированию в водной среде. Количественным показателем таких изменений служит средний размер агломератов (из частиц дисперсной фазы) в водных суспензиях.

В данном разделе проанализировано влияние температуры и продолжительности окисления в парах азотной кислоты на дисперсный состав водных суспензий на основе функционализированных УНТ «Таунит-МД».

На рисунке 4.21 представлены диаграммы распределения частиц дисперсной фазы по эффективным размерам в водных суспензиях на основе УНТ «Таунит-МД», окисленных в течение 5 часов при температуре от 120 до 180°C.

УНТ «Таунит-МД», окисленные при 120°C, образуют агрегативно неустойчивую суспензию. Визуально наблюдается образование осадка УНТ со временем. Появившиеся на поверхности и/или в объеме нанотрубок функциональные группы не обеспечивают достаточного сродства с растворителем. Частицы УНТ по-прежнему в высокой степени гидрофобны. Образуемая ими суспензия характеризуется полидисперсностью. На диаграмме мультимодального распределения частиц дисперсной фазы по размерам наблюдается 2 пика по интенсивности рассеянного излучения, соответствующие эффективным размерам частиц 35,3 и 4983,9 нм, и 3 пика по объемам, соответствующие 32,5; 1166,1 и 5137 нм (табл. 4.9).

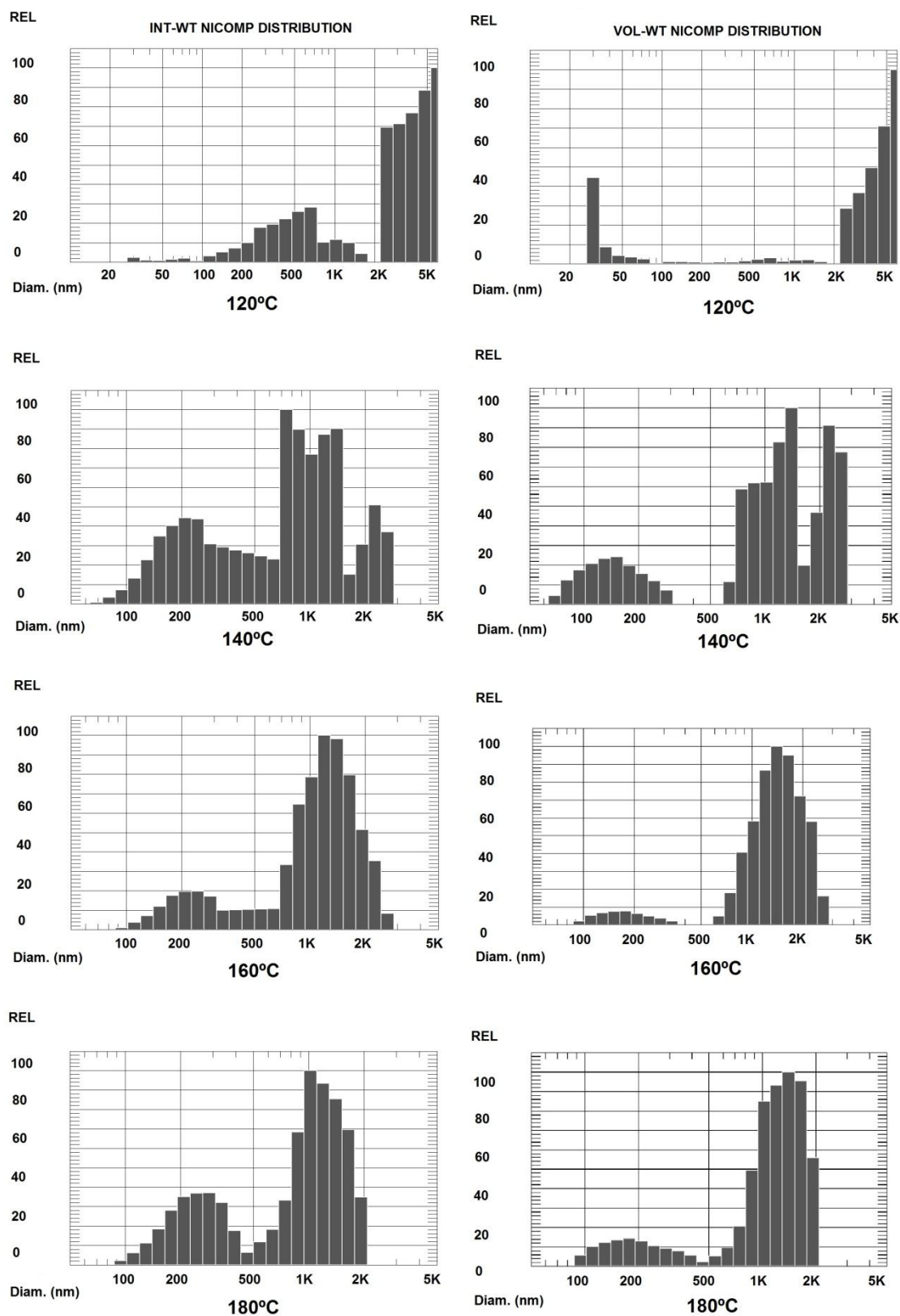


Рис. 4.21 Диаграммы распределения частиц по эффективным размерам в водных суспензиях УНТ «Таунит-МД», обработанных в течение 5 часов в парах азотной кислоты при различных температурах

Пики, соответствующие наиболее мелким частицам, отмечаются на обоих типах диаграмм.

Необходимо отметить, что, несмотря на наличие пика на диаграмме распределения, мелких частиц в суспензии достаточно мало, в то время как большая часть дисперсной фазы, очевидно, образована частицами с эффективным размером более 5 мкм. Действительно в материале «Таунит-МД» встречаются нанотрубки разного диаметра. Поверхность наиболее тонких из них легче функционализируется. Также легко функциональные группы присоединяются к частицам аморфной фазы. Дифференцировать их друг от друга по данным диаграмм невозможно.

С одной стороны, по данным спектров КР, УНТ «Таунит-МД» характеризуются наибольшей упорядоченностью поверхностных слоев и минимальным количеством дефектов. Однако полностью исключить наличие включений аморфного углерода нельзя. Если он все же есть, то его наличием вполне возможно объясняется присутствие наиболее мелких частиц в водной суспензии. При 120°C еще не происходит полного окисления аморфного углерода с превращением его в газообразные продукты. При более же высокой температуре обработки в парах азотной кислоты остатки аморфной фазы должны удаляться.

Действительно, суспензии на основе УНТ «Таунита-МД», окисленных в парах азотной кислоты при 140; 160 и 180°C показывают по 2 пика, соответствующие мелким и крупным агломератам, на обоих типах диаграмм. Причем по мере роста температуры газофазного окисления от 140 до 180°C размеры мелких агломератов начинают увеличиваться с 212,6 до 281,6 нм по данным диаграммы по интенсивности и с 152,1 до 180,7 нм по данным диаграммы по объему. Размеры же крупных агломератов, напротив, снижаются соответственно с 2221,8 до 1099,4 нм и с 2270,6 до 1405,2 нм. Отсутствие в этих суспензиях частиц размерами около 30-40 нм, скорее всего, обусловлено удалением частиц остаточной аморфной фазы. Рост размеров частиц мелкой фракции водных суспензий, в принципе, не очень значителен (не более, чем на 30% от первоначального размера). Снижение

же размеров крупных агломератов, составляющих большую часть дисперсной фазы, более заметно. В связи с этим можно судить о некотором повышении гидрофильности УНТ. Действительно, агрегативная устойчивость водных суспензий на основе УНТ «Таунит-МД», окисленных в парах азотной кислоты в температурном интервале 140-180°C, по визуальным наблюдениям становится выше.

С другой стороны, газофазное окисление может способствовать формированию мелких агломератов на основе нанотрубок. Это может быть связано с выгоранием поверхностных слоев УНТ при окислении, ведущим к истончению трубок и склонности их к агломерированию в водных суспензиях. В то же время крупные агломераты, образующиеся в водных суспензиях в результате агрегирования гидрофобных частиц, становятся по мере увеличения температуры окисления все мельче. Возможно, по той же причине – каждая отдельно взятая трубка в первоначально образованном агломерате становится все тоньше.

Табл. 4.9 Средние эффективные размеры частиц дисперсной фазы в водных суспензиях на основе окисленных в парах азотной кислоты УНТ «Таунит-МД»

Температура газофазного окисления, °C	Время обработ- ки, ч	Средний эффективный размер частиц дисперсной фазы на пиках диаграмм, нм			
		Распределение по интенсивно- сти		Распределение по объему	
140	5	212,6	2221,8	152,1	2270,6
	10	578,0		112,1	813,6
	15	249,6	889,2	99,2	928,3
	20	75,3	366,4	49,1	431,4
120	5	35,3	4983,9	32,5	1166,1
160		241,9	1247,6	178,2	1453,8
180		281,6	1099,4	180,7	1405,2

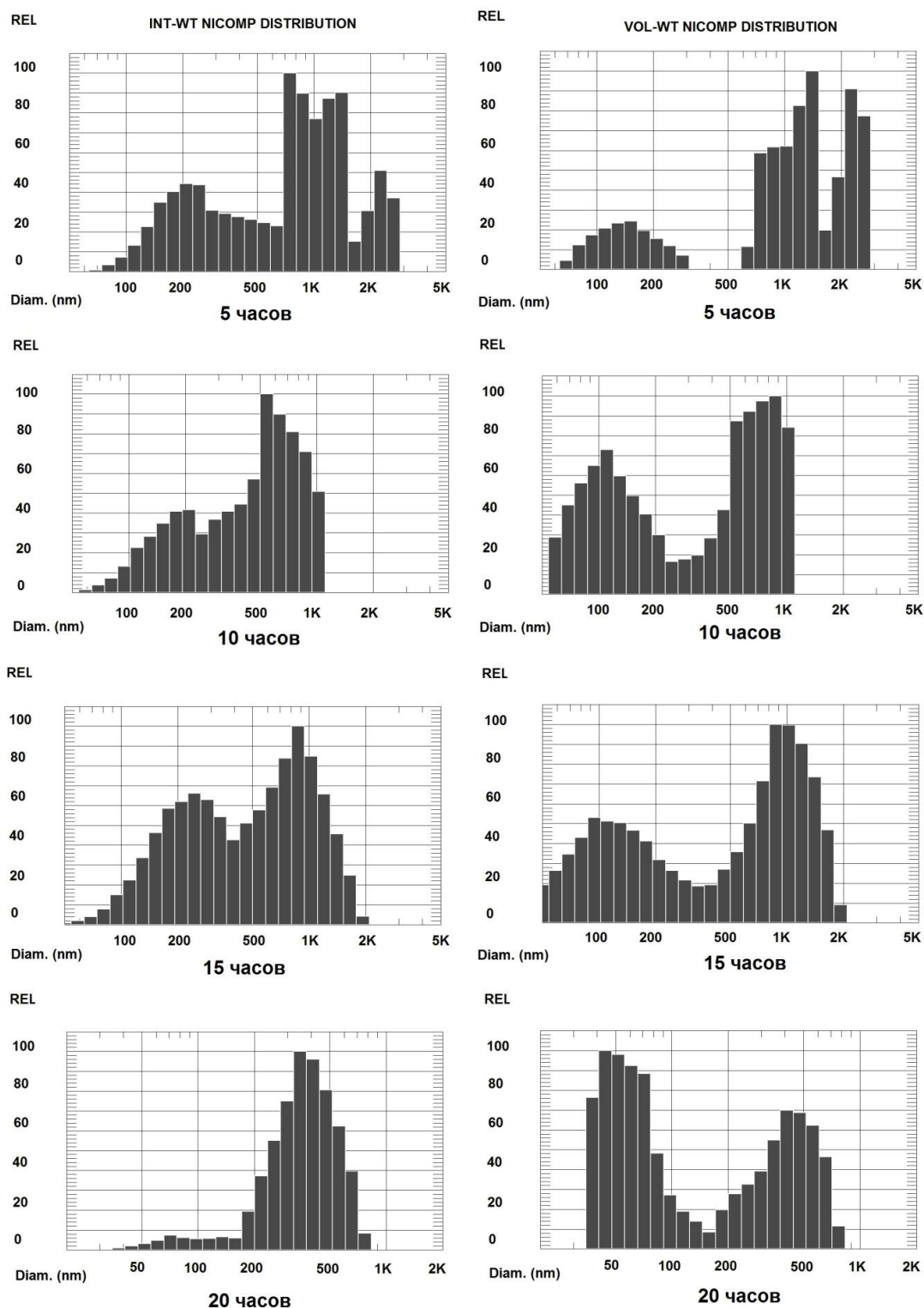


Рис. 4.22 Диаграммы распределения частиц по эффективным размерам в водных суспензиях УНТ «Таунит-МД», обработанных в парах азотной кислоты при 140°C в течение разных промежутков времени

На рисунке 4.22 представлены диаграммы распределения частиц дисперсной фазы по эффективным размерам водных суспензий на основе УНТ «Таунит-

МД», окисленных при температуре 140°C в течении различных промежутков времени.

С ростом времени окисления средние размеры мелких агломератов снижаются со 152,1 до 49,1 нм, а крупных – с 2270,6 до 431,4 нм. Также, по данным титриметрии, с увеличением продолжительности обработки УНТ в парах азотной кислоты, растет степень функционализации поверхности полярными карбоксильными группами. В связи с этим достигается лучшая распределяемость материала в полярном растворителе и снижение размеров как мелких, так и крупных агломератов. Таким образом, корреляция между степенью функционализации поверхности карбоксильными группами и размерами частиц дисперсной фазы в водных суспензиях на основе окисленных УНТ очевидна.

Другим фактором, обеспечивающим подобное снижение размеров агломератов, могут являться деструктивные изменения материала при длительном окислении. Не исключено не только истончение отдельных нанотрубок, но и sluщивание их поверхностных слоев в виде частично окисленной аморфной фазы.

Поэтому, несмотря на то, что повышение температуры и продолжительности окисления в парах азотной кислоты, способствует снижению размеров частиц дисперсной фазы в водных суспензиях на основе функционализированных данным способом УНТ, следует принимать во внимание резкое усиление дефектности и потерь массы материала при этом.

4.8.3 Изучение влияния продолжительности обработки углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты на электрокинетический потенциал частиц водных суспензий на их основе

Под электрокинетическим (дзета) потенциалом подразумевают разность потенциалов между дисперсионной средой и неподвижным слоем жидкости, прилегающим к дисперсной частице. Значение дзета-потенциала напрямую связано со стабильностью коллоидной дисперсии, поскольку оно коррелирует с величиной

сил отталкивания между соседними частицами дисперсной фазы. Для частиц достаточно малых размеров высокий дзета-потенциал является фактором, подтверждающим их устойчивость к агрегации. При низком значении электрокинетического потенциала силы притяжения между частицами преобладают над силами отталкивания, и дисперсия является агрегативно неустойчивой. Дзета-потенциал является результирующей величиной, характеризующей двойной электрический слой на поверхности дисперсной частицы, силы Ван-дер-Ваальса и взаимодействие между частицами и жидкой дисперсной фазой [103].

В ряде работ отмечается увеличение дзета-потенциалов частиц на основе УНТ в результате их функционализации и модифицирования [196, 197].

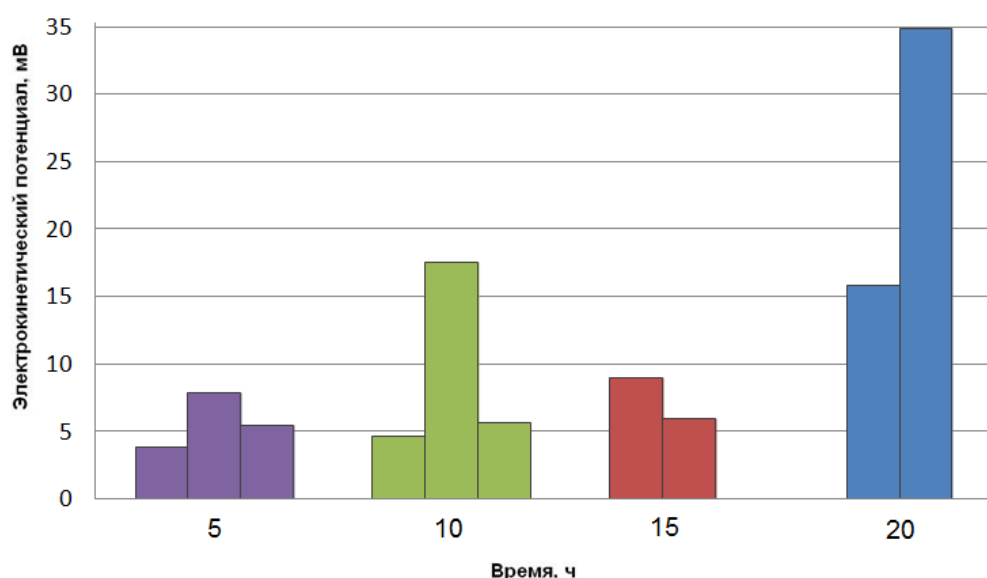


Рис. 4.23 Изменение электрокинетического потенциала частиц УНТ «Таунит-М» при окислении в парах азотной кислоты с течением времени (по данным Nicomp 380 ZLS)

Возможные варианты такого фракционирования представлены в работах [23, 198]. Однако это создает дополнительные технологические трудности. Оптимальной с позиций получения однородного по значению дзета-потенциала материала является обработка УНТ в парах азотной кислоты продолжительностью 5 и 15 часов.

4.8.4 Эффективность применения углеродных нанотрубок, окисленных в парах азотной кислоты в составе композитов с полианилином

Композиты углеродных нанотрубок с полианилином (ПАНИ) находят широкое применение в биосенсорике, медицине, в качестве электродных материалов химических источников тока и суперконденсаторах. Для получения качественных композитов ПАНИ/УНТ, как показано в работах [199, 200], поверхность углеродных нанотрубок должна быть функционализирована COOH -группами перед модифицированием полианилином. Благодаря возникновению водородных связей между карбоксильными группами и аминогруппами полианилина происходит формирование равномерного композитного слоя.

В настоящем разделе было проанализировано влияние способа предварительной функционализации поверхности УНТ «Таунит-МД» (жидкофазное окисление азотной кислотой и окисление в парах азотной кислоты при 140°C) на эффективность их модифицирования полианилином. Осаждение ПАНИ осуществлялось в ходе окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии углеродных нанотрубок [201].

Таблица 4.10. Выход полианилина (в % от теоретического) в реакциях окислительной полимеризации

Темплат	-	Исходные УНТ «Таунит-МД»	УНТ «Таунит-МД», окисленные концентрированной азотной кислотой	УНТ «Таунит-МД», окисленные в парах азотной кислоты
Выход полианилина, %	77,4	83,5	87,3	92,6

В присутствии углеродных нанотрубок эффективность протекания окислительной полимеризации анилина значительно увеличивается, что выражено в увеличении выхода целевого продукта окислительной полимеризации (табл. 4.10). Причем, на УНТ, окисленных в парах азотной кислоты и имеющих большую сте-

пень функционализации, чем обработанные в концентрированной HNO_3 , выход полианилина выше. По визуальным наблюдениям (по интенсивности окраски ацетонового фильтрата при промывке композитов на основе модифицированных полианилином нанотрубок) растворимые в ацетоне олигомерные побочные продукты реакции в композитах на основе УНТ, предварительно функционализированных в парах азотной кислоты, практически отсутствуют.

Исследования морфологии композитов (рис. 4.24) также показали, что на УНТ, функционализированных в газовой фазе, формируется более качественное полианилиновое покрытие. Кроме того, в этом случае при использовании УНТ «Таунит-МД» частично сохраняется взаимное расположение отдельных нанотрубок относительно друг друга, присущее исходному материалу – в виде пучков из параллельно ориентированных УНТ.

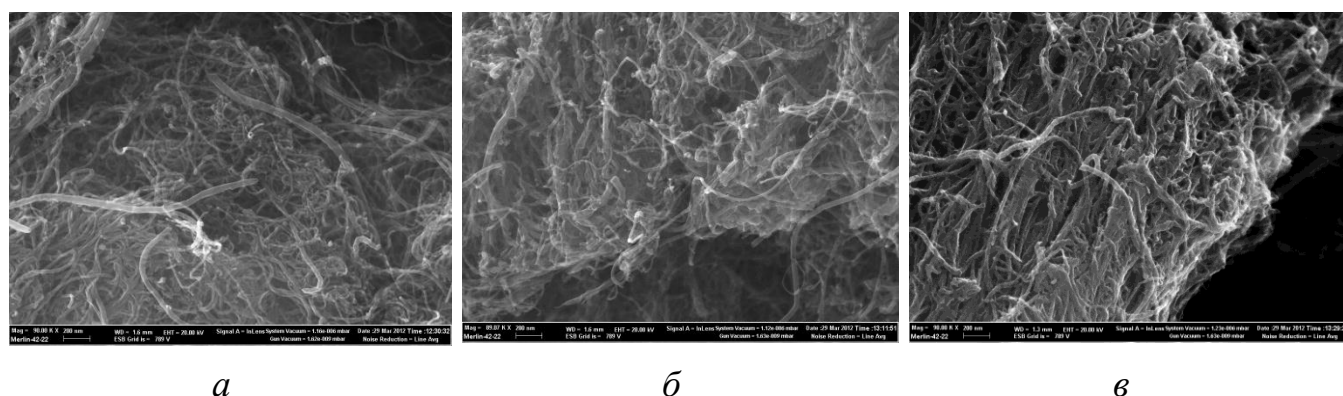


Рис. 4.24 SEM-изображения исходных (*a*), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (*б*) и парах HNO_3 (*в*) углеродных нанотрубок «Таунит-МД», модифицированных полианилином

Таким образом, окисленные в парах азотной кислоты УНТ наилучшим образом подходят для изготовления композитов с полианилином на их основе.

ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ НАСЫПНОГО СЛОЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ГАЗОФАЗНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

5.1. Экспериментальные предпосылки: исследование процесса газофазной окислительной функционализации в объеме насыпного слоя УНТ

В предыдущих двух главах работы оценка степени функционализации и других свойств окисленных УНТ осуществлялась для усредненных проб материалов. Под усреднением здесь подразумевается извлечение после процесса всего объема УНТ и перемешивание, а также многократный анализ одних и тех же свойств с целью накопления статистических данных и оценки погрешности измерений.

Слой УНТ в лабораторном реакторе газофазной функционализации являлся стационарным (неподвижным). Известно, что в таком случае процессы окисления могут протекать неравномерно, например, из-за разной доступности действию окислителя УНТ, находящихся в верхней, срединной и нижней частях насыпного слоя, неравномерного прогрева объема материала и возникновения участков локального перегрева при протекании экзотермических процессов.

Для оценки возможности этих явлений была проведена серия экспериментов, в которой после окисления УНТ извлекались из реактора послойно: сначала из верхней части насыпного слоя, затем из срединной и нижней (Рис. 2.9). После этого проводилась оценка морфологии, химического состава и степени функционализации образцов УНТ из каждой части насыпного слоя по отдельности.

Выраженной разницы в морфологии нанотрубок (диаметры, взаимное расположение), в образцах УНТ «Таунит-М» (без предварительной очистки от примесей металлоксидного катализатора) из разных уровней насыпного слоя после обработки в парах азотной кислоты по данным ТЕМ-изображений не выявлено (рис. 5.1).

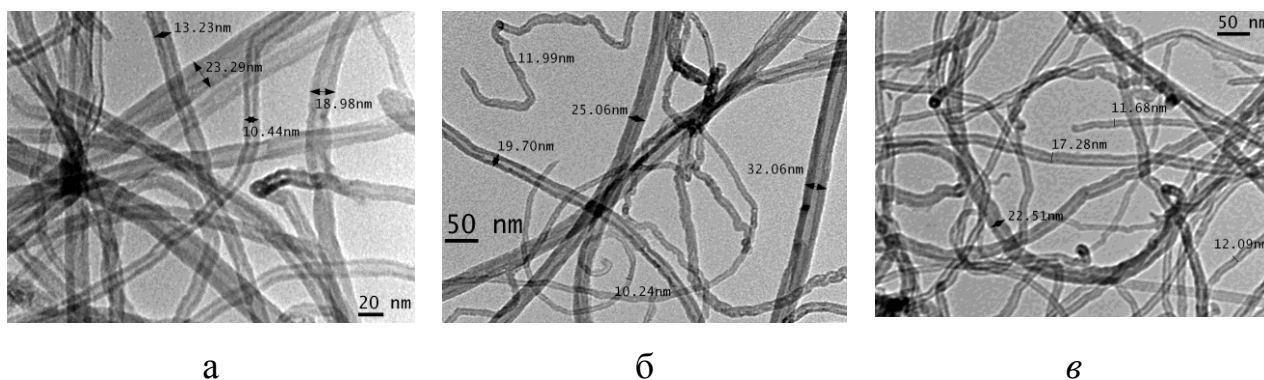


Рис. 5.1 ТЕМ-изображения образцов УНТ «Таунит-М», извлеченных из верхнего (а), срединного (б) и нижнего (в) уровней насыпного слоя после 2-часовой обработке в парах азотной кислоты при 140°C

Однако, по данным энергодисперсионного анализа, содержание элементарного кислорода в образцах, извлеченных из верхней, срединной и нижней частей насыпного слоя лабораторного реактора, содержание атомарного кислорода в них составляет соответственно 11,5, 8,28 и 10,18 масс.% соответственно. Следовательно, химический процесс протекает в объеме реактора неравномерно.

Это подтверждается данными о степени функционализации УНТ COOH -группами. На диаграмме рис. 5.2 представлены значения S_f , рассчитанной по данным титриметрического анализа подвергнутых обработке в парах азотной кислоты образцов УНТ с различным содержанием примесей металлоксидного катализатора. В составе УНТ «ТК-1» содержится 9,6 масс.% примесей катализатора, «ТК-2» - 7,7 масс.%, «Таунит-М» - 5 масс.%. В разных слоях извлекаемого из лабораторного реактора материала наблюдаются значительные колебания S_f . Причем по мере увеличения массовой доли металлоксидного катализатора в УНТ наблюдается как увеличение степени функционализации, так и усиление неравномерности в значениях по слоям. Наименьшие значения S_f наблюдаются в середине насыпного слоя УНТ.

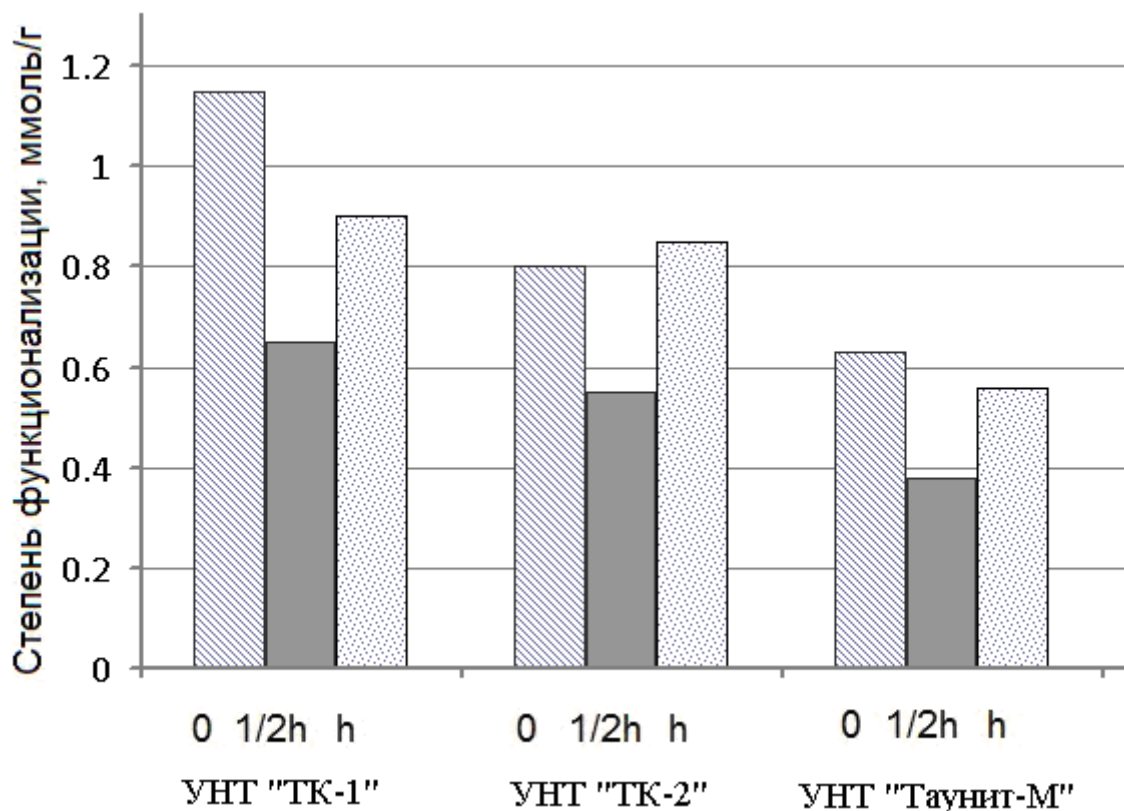


Рис. 5.2. Степень функционализации УНТ карбоксильными группами после 2-часового окисления в парах азотной кислоты при 140°C на различных по высоте уровнях стационарного слоя

При обработке в парах азотной кислоты очищенных УНТ колебания в степени функционализации по объему слоя не столь значительны (рис. 5.3), однако и количество формирующихся COOH -групп (в пересчете на единицу массы УНТ) значительно ниже, чем при окислении нативных УНТ. Таким образом, предположение о катализирующем действии на процессы окисления углеродных нанотрубок частиц металлоксидного катализатора, высказанное в разделе 4.3 находит свое подтверждение в полученных результатах.

Также установлено, что при использовании в качестве окисляемого материала очищенных от примесей катализатора УНТ меняется характер влияния температуры на степень функционализации COOH -группами. Если для содержащих примеси катализаторов УНТ ранее (рис. 4.2) было показано убывание S_f с температурой, то здесь наблюдается обратная картина (рис. 5.3). Убыль степени функционализации при повышении температуры была объяснена увеличением скоро-

сти полного окисления УНТ до оксидов углерода, очевидно, также катализируемого частицами металлоксидных катализаторов. В отсутствии катализатора с ростом температуры увеличивается преимущественно скорость химических реакций, приводящих к формированию функциональных групп.

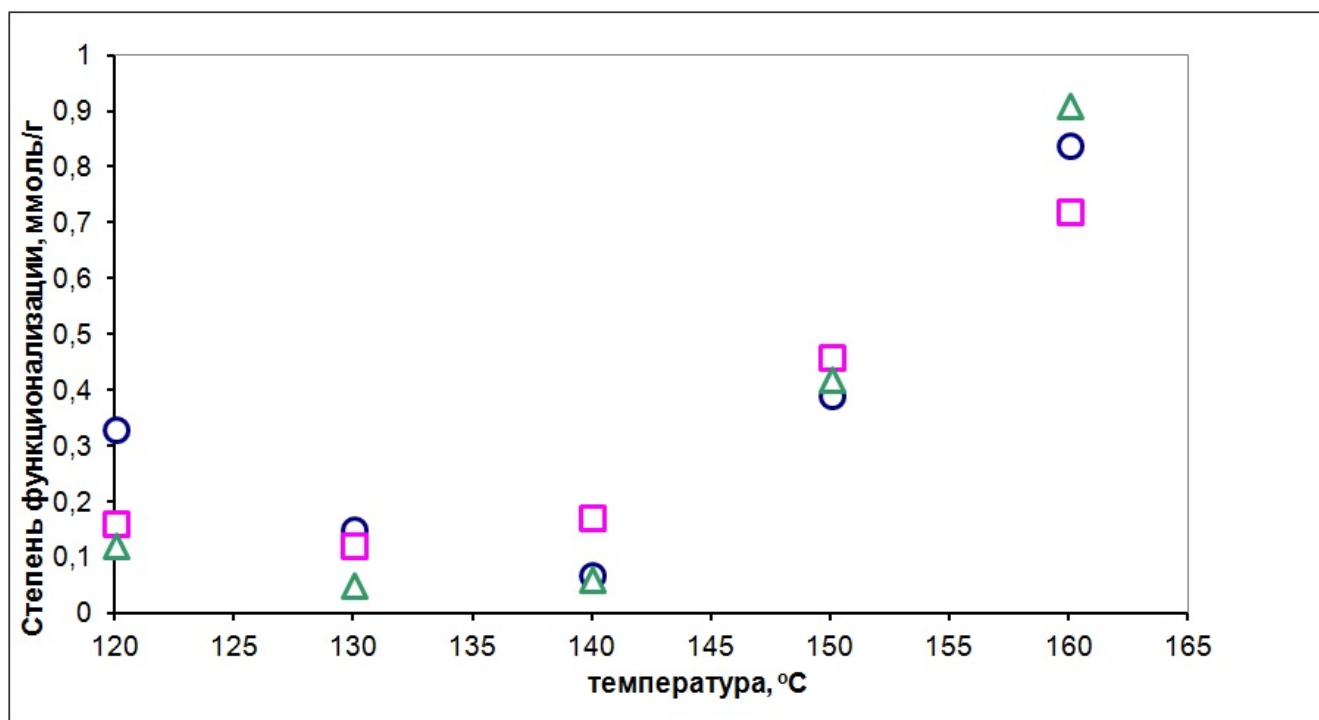


Рис. 5.3 Зависимости степени функционализации карбоксильными группами (S_f , ммоль/г) от температуры обработки в парах азотной кислоты очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» на различных по высоте уровнях стационарного слоя (○ - из верхней; □ - из серединной; △ - из нижней части слоя) Время обработки – 2 часа. Температура - 140°C

Установление причины неравномерного протекания процессов окисления УНТ в объеме реактора является крайне актуальным. В частности в качестве таковой может выступать неравномерность температурного поля, в связи с этим была разработана математическая модель температурного поля внутри слоя УНТ.

5.2. Математическая модель температурного поля в зоне реакции

Математическая модель представляет собой задачу нестационарной теплопроводности для конечного цилиндра.

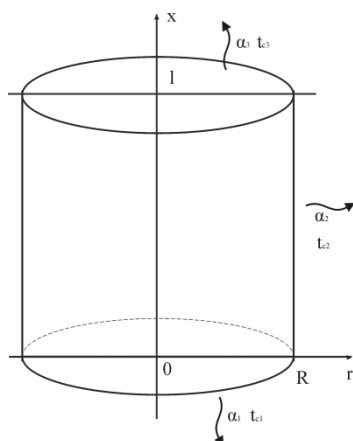


Рис. 5.4 Конечный цилиндр

Задачу целесообразно записать относительно температуры среды со стороны боковой поверхности цилиндра (рис. 5.4), что дает возможность использовать однородные граничные условия на этой поверхности. При этом задача имеет вид:

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

$$0 < x < l; \quad 0 < r < R;$$

$$t(x, r, \tau) = f(x, r) - t_{c2}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial t(x, 0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (3)$$

$$\lambda \frac{\partial t(0, r, \tau)}{\partial x} + \alpha_1 (t(0, r, \tau) - t_{c1} + t_{c2}) = 0; \quad \alpha < 0; \quad (4)$$

$$\lambda \frac{\partial t(l, r, \tau)}{\partial x} + \alpha_3 (t(l, r, \tau) - t_{c3} + t_{c2}) = 0; \quad (5)$$

$$\lambda \frac{\partial t(x, R, \tau)}{\partial r} + \alpha_2 t(x, R, \tau) = 0; \quad (6)$$

Проведем интегральное преобразование одновременно по координатам x и r . Для нахождения ядра интегрального преобразования $P(x, r)$ необходимо решить вспомогательную задачу с однородными граничными условиями:

$$\frac{\partial^2 P(x, r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P(x, r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial P(x, r)}{\partial r} = -\mu^2 P(x, r); \quad (7)$$

$$\frac{\partial t(x, 0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (8)$$

$$\lambda \frac{\partial t(0, r)}{\partial x} + \alpha_1 t(0, r) = 0. \quad (9)$$

$$\lambda \frac{\partial P(l, r)}{\partial x} + \alpha_3 P(l, r) = 0; \quad (10)$$

$$\lambda \frac{\partial t(x, R)}{\partial r} + \alpha_2 t(x, R) = 0. \quad (11)$$

Эта задача может быть решена любым аналитическим методом, в том числе и интегральными преобразованиями по одной из оставшихся координат. При этом ищется частное решение с точностью до постоянного множителя.

Для решения задачи (7) - (11) по тем же правилам составляем еще одну задачу:

$$\frac{d^2 K(x)}{dx} = -\nu^2 K(x); \quad (12)$$

$$\lambda \frac{dK(0)}{dx} + \alpha_1 K(0) = 0; \quad (13)$$

$$\lambda \frac{dK(l)}{dx} + \alpha_3 K(l) = 0; \quad (14)$$

Задача (12) - (14) имеет решение:

$$K(x) = \sin(\nu x + \varphi), \quad (15)$$

где

$$\varphi = -\arctg\left(\frac{\lambda \nu}{\alpha_1}\right), \quad (16)$$

а ν_n - n-ый положительный корень уравнения

$$\operatorname{tg}(\nu l + \varphi) = -\frac{\lambda \nu}{\alpha_3}. \quad (17)$$

Изображение задачи (7) - (11) находим по формуле:

$$P^*(r) = \int_0^l P(x, r) K(x) dx. \quad (18)$$

При этом в изображениях имеем:

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dP(r)}{dr} = -\mu^2 P(r); \quad (19)$$

$$\frac{\partial t(x, 0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (20)$$

$$\lambda \frac{dP(R)}{dr} + \alpha_2 P(R) = 0; \quad (21)$$

$$\text{где } \gamma^2 = \mu^2 - \nu^2. \quad (22)$$

$$\text{Здесь } P^*(r) = J_0(\gamma r), \quad (23)$$

причем γ - положительный корень уравнения

$$\frac{\lambda \gamma}{\alpha_2} J_1(\gamma R) - J_0(\gamma R) = 0. \quad (24)$$

$J_1(r), J_0(r)$ – Бесселевы функции.

Теперь может быть записано общее решение задачи (7)-(11):

$$P(x, r) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{N_{xn}} \sin(\nu_n x + \varphi_n) J_0(\gamma_m r). \quad (25)$$

N_{xn} - постоянные коэффициенты.

Для решения задачи (1) - (6) необходимо частное решение с точностью до постоянного множителя, т.е.

$$P(x, r) = \sin(\nu x + \varphi) J_0(\gamma r). \quad (26)$$

Переходим к изображениям задачи (1) - (6) по формуле:

$$T(\tau) = \int_0^l \int_0^R t(x, r, \tau) r P(x, r) dr dx, \quad (27)$$

где сомножитель r - весовая функция.

В результате в изображениях получаем задачу:

$$\frac{dT(\tau)}{d\tau} = a(-\mu^2 T(\tau) + S); \quad (28)$$

$$T(0)=F. \quad (29)$$

Решение этой задачи в изображениях известно:

$$T(\tau)=\frac{S}{\mu^2}+\left(F-\frac{S}{\mu^2}\right)\exp(-\mu^2 a \tau). \quad (30)$$

$$\text{Здесь } \mu^2 = \gamma^2 + \nu^2. \quad (31)$$

F - изображение начального условия:

$$F=\int_0^l \int_0^R (f(x,r)-t_{c2}) \sin(\nu x+\varphi) r J_0(\gamma r) dr dx, \quad (32)$$

S учитывает неоднородность граничных условий по линейной координате:

$$S=\frac{R}{\gamma} J_1(\gamma R) \left(\frac{\alpha_3}{\lambda} (t_{c3}-t_{c2}) \sin(\nu l+\varphi) - \frac{\alpha_1}{\lambda} (t_{c1}-t_{c2}) \sin(\varphi) \right). \quad (33)$$

Обратный переход выполняется по формуле:

$$t(x,r,\tau)=\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{N_{mn}} T(\tau) P_{mn}(x,r). \quad (34)$$

$$N_{mn} = \int_0^l \int_0^R r P_{mn}^2(x,r) = \frac{R^2}{4} (J_1^2(\gamma_m R) + J_0^2(\gamma_m r)) \cdot \left(l + \frac{1}{\nu_n} (\sin(\varphi_n) \cos(\varphi_n) - \sin(\nu_n x + \varphi_n) \cos(\nu_n x + \varphi_n)) \right). \quad (35)$$

Таким образом, окончательное решение задачи (1) - (6) имеет вид

$$t(x,r,\tau)=t_{c2}+\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{N_{mn}} \left(\frac{S_{mn}}{\mu_{mn}} + \left(F_{mn} - \frac{S_{mn}}{\mu_{mn}} \right) \exp(-\mu_{mn}^2 a \tau) \right) \cdot \sin(\nu_n x + \varphi_n) J_0(\gamma_m r). \quad (36)$$

Компоненты, входящие в решение:

$$N_{mn} = \frac{R^2}{4} (J_1^2(\gamma_m R) + J_0^2(\gamma_m r)) \left(l + \frac{1}{\nu_n} (\sin(\varphi_n) \cos(\varphi_n) - \sin(\nu_n x + \varphi_n) \cos(\nu_n x + \varphi_n)) \right), \quad (37)$$

$$S_{mn} = \frac{R}{\gamma_m} J_1(\gamma_m R) \left(\frac{\alpha_3}{\lambda} (t_{c3} - t_{c2}) \sin(v_n l + \varphi_n) - \frac{\alpha_1}{\lambda} (t_{c1} - t_{c2}) \sin(\varphi_n) \right), \quad (38)$$

$$F_{mn} = \int_0^l \int_0^R (f(x, r) - t_{c2}) \sin(v_n x + \varphi_n) r J_0(\gamma_m r) dr dx, \quad (39)$$

$$\mu_{mn}^2 = \gamma_m^2 + v_n^2, \quad (40)$$

v_n - n -ный последовательный положительный корень уравнения

$$\operatorname{tg}(v l + \varphi) = - \frac{\lambda v}{\alpha_3}, \quad (41)$$

γ_m - m -ый последовательный положительный корень уравнения

$$\frac{\lambda \gamma}{\alpha_2} J_1(\gamma R) - J_0(\gamma R) = 0, \quad (42)$$

$J_1(r)$, $J_0(r)$ - Бесселевы функции первого рода, первого и нулевого порядка соответственно.

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. Следовательно, перепады температуры внутри слоя УНТ практически отсутствуют и не могут повлиять на равномерность окисления материала.

Таким образом, данные математического моделирования подтверждают экспериментально полученные результаты. В случае окисления в парах азотной кислоты предварительно очищенных углеродных нанотрубок, когда на поверхности формируется небольшое количество функциональных групп, а следовательно и тепловой эффект невелик, процесс протекает равномерно по объему слоя.

ГЛАВА 6. РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

6.1 Сравнение методов газофазной и жидкофазной функционализации азотной кислотой по расходу окисляющего и нейтрализующего реагентов

При традиционном жидкофазном окислении материалов серии «Таунит» на 1 кг УНТ требуется 50 л 65%-ной азотной кислоты. По окончании процесса концентрация кислоты в растворе снижается в среднем до 55-58%. Повторное использование ее в качестве окисляющего реагента неэффективно, т.к. не позволяет достичь необходимых показателей степени функционализации УНТ.

30%-ная азотная кислота используется в ООО «НаноТехЦентр» для отмывки УНТ «Таунит» от примесей металлоксидного катализатора. Следовательно, отработанную после жидкофазного окисления УНТ кислоту можно после очистки (фильтрацией) и разбавления использовать для удаления примесей катализаторов. Однако после этого проблема утилизации кислоты сохраняется. Регенерация же ее для повторного использования оказывается экономически нецелесообразной.

На нейтрализацию оставшейся после окисления 1 кг УНТ и повторного использования на стадии очистки от катализатора отработанной азотной кислоты потребуется в среднем 40 кг гидроксида кальция.

В ходе процесса жидкофазного окисления образуются и газообразные продукты объемом 1 м³ (на 1 кг УНТ), содержащие до 50 об.% диоксида азота (табл. 4.7), на утилизацию которого дополнительно потребуется до 1,5 кг Ca(OH)₂. Таким образом, суммарное количество нейтрализующего реагента (гидроксида кальция) при жидкофазном окислении 1 кг УНТ азотной кислотой составляет 41,5 кг.

При функционализации УНТ в парах азотной кислоты при рациональном режиме (в течение 5 часов) на 1 кг нанотрубок израсходуется 6,5 л 65%-ной азотной кислоты. Т.е. при газофазном способе функционализации расход окисляющего реагента сокращается в 7,7 раз. В связи с этим, разработанный метод газофаз-

ной окислительной функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты является более целесообразным с позиции ресурсосбережения.

В качестве жидких отходов можно рассматривать слабый (1-2%-ный) раствор азотной кислоты объемом 2,2 л, образовавшийся в результате конденсации паров на выходе из реактора в ходе процесса. На нейтрализацию этого раствора потребуется максимально 0,05 кг гидроксида кальция.

Также при окислении в парах азотной кислоты 1 кг УНТ за 5 часов образуется в среднем $2,5 \text{ м}^3$ газообразных продуктов, содержащих около 80 об. % NO_2 (табл. 4.7). На нейтрализацию образующегося диоксида азота потребуется до 6 кг $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Суммарное количество нейтрализующего реагента (гидроксида кальция) при окислении в парах азотной кислоты 1 кг УНТ составляет 6,05 кг, что в 6,9 раза меньше, чем при жидкофазном методе.

Суммарный расход реагентов при жидкофазном окислении 1 кг УНТ составляет:

$$m = m(\text{HNO}_3) + m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = V(\text{HNO}_3) \times \rho + m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 50 \text{ л} \times 1,4 \text{ кг/л} + 41,5 \text{ кг} = 111,5 \text{ кг};$$

при окислении в парах азотной кислоты такого же количества УНТ:

$$m = m(\text{HNO}_3) + m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = V(\text{HNO}_3) \times \rho + m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6,5 \text{ л} \times 1,4 \text{ кг/л} + 6,05 \text{ кг} = 15,15 \text{ кг}.$$

Е-фактор при окислении УНТ в парах азотной кислоты в 7,4 раза ниже, чем при традиционной жидкофазной функционализации. Таким образом, помимо ресурсосберегающего аспекта, предлагаемый способ оказывает существенно меньшую нагрузку на окружающую среду. Следовательно, его реализация на производстве является целесообразной.

Необходимо также заметить, что при реализации предложенного в работе метода функционализации УНТ в парах перекиси водорода не образуется требующих нейтрализации и/или утилизации жидких и газообразных отходов, поскольку при разложении перекиси водорода образуются кислород и вода.

6.2 Рекомендуемые режимные параметры процессов окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода

В результате проведенных исследований процессов газофазной функционализации были определены режимные параметры, при которых достигается достаточно высокая степень функционализации, но не происходит деструктивного изменения поверхности УНТ.

Для окисления парами перекиси водорода:

- продолжительность процесса составляет 20 ч;
- температура процесса составляет 140°C;
- объемная скорость подачи паров H_2O_2 : $V_{\text{об}} = 11,4 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ (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 процесса составляет 140°C;
- объемная скорость подачи паров азотной кислоты: $17,8 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ (что соответствует затратам 6,5 л 65%-ной азотной кислоты при функционализации 1 кг УНТ).

В обоих случаях целесообразной является продувка реакционной зоны инертным газом до начала подачи паров окислителя и после окончания их подачи.

При указанных температурных условиях и продолжительности достигается высокая степень функционализации, не происходит агломерации частиц и сохраняется целостность поверхностных слоев УНТ.

После проведения функционализации необходимо сохранять рабочую температуру в зоне проведения реакции в течение 30 минут без подачи окислителя при продувке инертным газом. Это позволит предотвратить конденсацию паров окисляющего реагента и последующую агломерацию материала.

Также показано, что в случае обработки в парах окислителя УНТ, содержащих примеси металлоксидного катализатора, возможно неравномерное протека-

ние процесса по объему насыпного слоя. Видимо, в этом случае тепловой эффект реакций становится более значительным, в результате чего становится возможным изменение температурного профиля в реакционной зоне и возникновение участков локального перегрева. Во избежание подобных явлений необходимо использование реактора с подвижным слоем УНТ. Это может быть достигнуто несколькими путями, например, вращением горизонтального или наклоненного аппарата, псевдо- или виброожижением.

6.3 Предполагаемая конструкция рабочего аппарата

Для газофазной функционализации УНТ в качестве опытно-промышленного аппарата предлагается использовать аппарат с псевдоожиженным слоем углеродных нанотрубок периодического действия. Данный вид аппаратов имеет относительно несложную конструкцию и обладает рядом преимуществ:

- интенсивное перемешивание псевдоожиженного слоя твердых частиц, что обеспечивает равномерный контакт обрабатываемого вещества с газообразными реагентами;
- высокая производительность в расчете на единицу объема аппарата.

Предполагается использовать вертикальный аппарат односекционной конструкции (рис. 6.1) объемом 50 л, цилиндрической формы, из нержавеющей стали, который состоит из реакционной камеры (1) в нижней части которой расположена неподвижная газораспределительная решётка (2). При помощи дозатора (3) УНТ помещаются в реакционную камеру. Через патрубок 4 неоокисленный наноматериал поступает на газораспределительную решетку и выгружается после реакции через патрубок 5. Через патрубок 6, окисляющий агент подаётся в пространство под решёткой, проходит через её отверстия и поступает непосредственно через слой материала. Патрубок, через который отработанный агент выводится из реакционной камеры и попадает в циклон для удаления пыли. Для создания слоя продукта на решётке и его перемешивания во время взаимодействия с горячим окислителем предусмотрена шиберная заслонка (8). Для предотвращения

уноса частиц обрабатываемого вещества из реактора на выходе реактора должен быть предусмотрен циклон, который отделяет твердые частицы от выходящего газа и возвращает их обратно в реактор. Для того, чтобы предотвратить просыпание обрабатываемого вещества вниз через газораспределительную решетку, последняя должна быть выполнена с достаточно малыми отверстиями, которые в то же время не должны препятствовать прохождению газа. Поддержание температуры должно осуществляться при помощи электронагрева.

Псевдоожижающим реагентом служит реакционный газ. В начале процесса это аргон, затем смесь аргона с парами азотной кислоты или перекиси водорода. По окончании процесса – последовательно смесь паров окисляющего реагента с аргонem и аргон.

Конструкционный материал следует выбирать, исходя из свойств применяемого окислителя. Для обработки в парах перекиси водорода подойдет аппарат из алюминия. Для паров перекиси водорода необходим химически инертный материал: фторопласт или керамика.

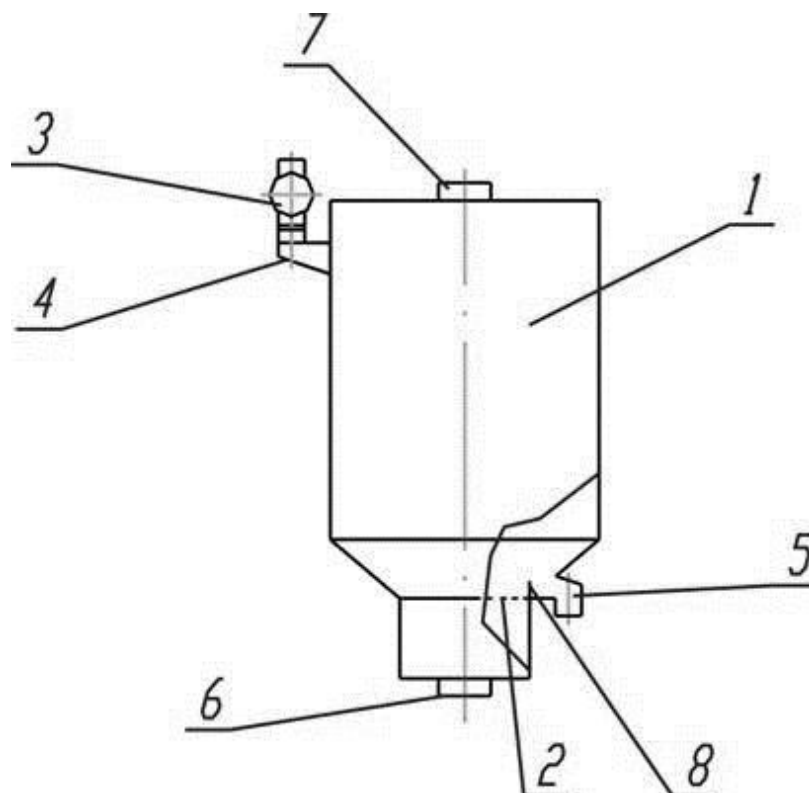


Рис. 6.1 Схема аппарата с псевдоожиженным слоем УНТ для функционализации в парах окисляющих реагентов

6.4 Описание схемы технологического процесса получения функционализированных углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты

Реализация опытно-промышленного производства УНТ функционализированных парами азотной кислоты возможна в рамках технологической линии, схема и элементный состав которой приведены на рис. 6.2.

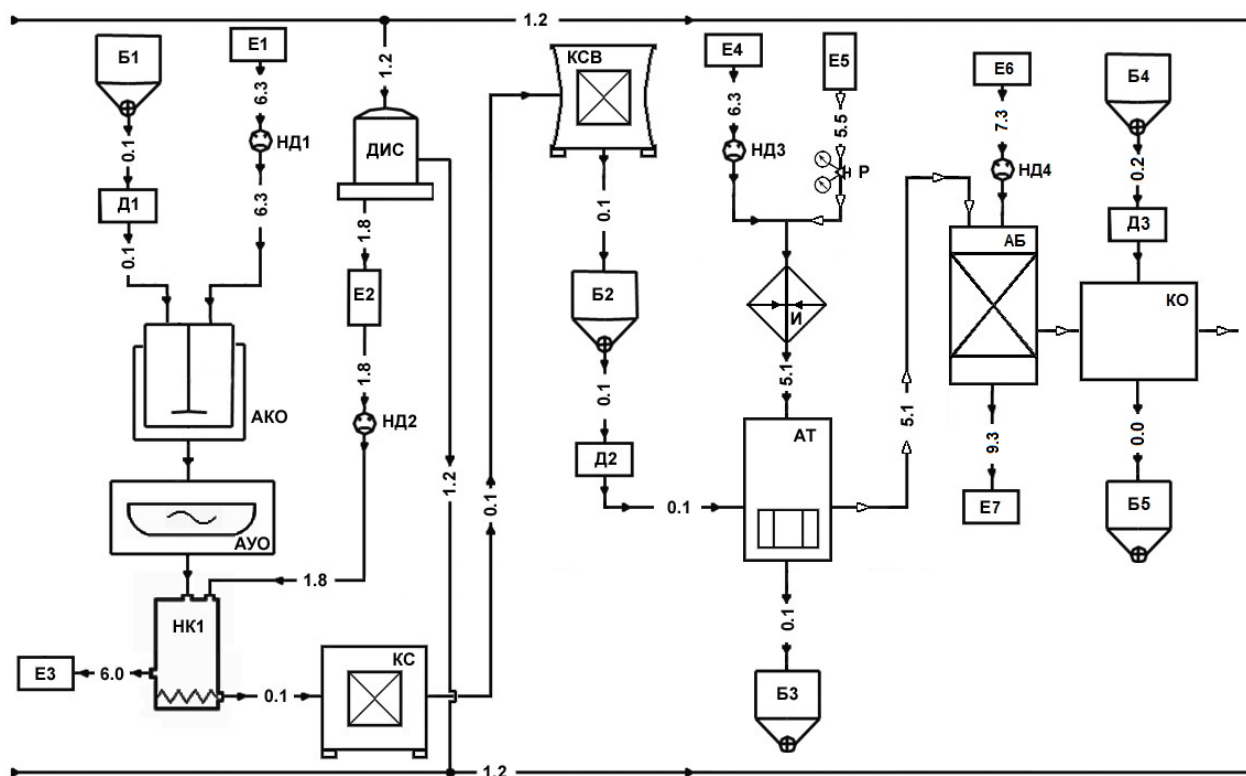


Рис. 6.2 Технологическая схема газозофазного окисления УНТ в парах азотной кислоты

В бункер (Б1) загружают углеродные нанотрубки, оттуда через дозатор (Д1) они направляются на отмывку от примесей аморфного углерода и частиц катализатора в аппарат кислотной отмывки (АКО), в который из емкости (Е1) через насос-дозатор (НД1) поступает разбавленная 30% 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°C. 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). Готовые УНТ выгружают в бункер (Б3) на хранение. Отработанные пары азотной кислоты после реактора попадают в абсорбер (АБ), в него также поступает известковое молоко с помощью насоса-дозатора (НД4) из емкости Е6. Образованные нейтральные отходы из абсорбера подается в емкость Е7. После абсорбера газообразные продукты реакции очищенные от окислов азота поступают в блок каталитической очистки (КО), куда загружается катализатор (ШПК-1 ТУ 6-09-5531-85, носитель: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, массовая доля платины 0,1%) с помощью дозатора (Д3) из бункера (Б4). Отработанный катализатор помещается в бункер (Б5), а очищенные продукты реакции попадают в атмосферу. По предварительным расчетам 1 кг катализатора ШПК-1 будет достаточно для очистки газообразных продуктов реакции выделяющихся при производстве 100 кг УНТ.

Табл. 6.1 Обозначения потоков для технологической схемы окисления УНТ в парах азотной кислоты

Условное обозначение	Наименование среды
0.0	Отработанный катализатор
0.1	Углеродные нанотрубки
0.2	Катализатор ШПК-1
1.2	Вода для технических нужд
1.8	Вода дистиллированная
5.1	Пары азотной кислоты
5.5	Аргон
6.0	Кислотные отходы
6.3	Азотная кислота
7.3	Известковое молоко
9.3	Нейтральные отходы

Табл. 6.2 Расшифровка кратких обозначений для технологической схемы газофазного окисления УНТ

Обозначение	Наименование	Количество
Б	Бункер	5
Д	Дозатор	3
Е	Емкость	7
НД	Насос-дозатор	4
АКО	Аппарат кислотной отмывки	1
АУО	Аппарат ультразвуковой очистки	1
НК	Нейтрализатор кислоты	2
КС	Камера сушильная	1
ДИС	Дистиллятор	1
КСВ	Камера сушильная вакуумная	1
Р	Ротаметр	1
КО	Блок каталитической очистки	1
АБ	Абсорбер	1
И	Испаритель	1
АТ	Аппарат теплообменный	1
К	Конденсатор	1

По окончании реакции необходимо отключить подачу окислителя и продуть реактор аргоном в течение 30 минут при рабочей температуре.

6.5 Описание схемы технологического процесса получения углеродных нанотрубок,функционализированных в парах перекиси водорода

Реализация опытно-промышленного производства УНТ, функционализированных в парах перекиси водорода, возможна в рамках технологической линии, схема и элементный состав которой приведены на рис. 6.3.

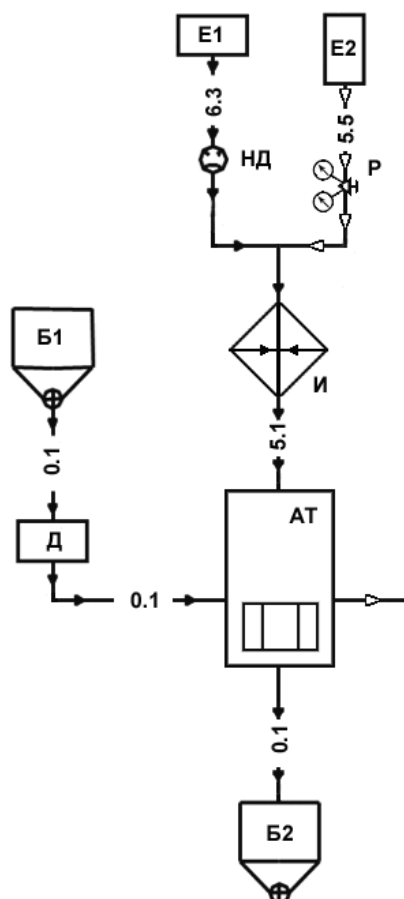


Рис. 6.3 Технологическая схема газофазного окисления углеродных нанотрубок перекисью водорода

Таблица 6.3 Обозначения потоков для технологической схемы газофазного окисления УНТ

Условное обозначение	Наименование среды
0.1	Углеродные нанотрубки
5.1	Пары перекиси водорода
5.5	Аргон
6.3	Перекись водорода

Таблица 6.4 Расшифровка кратких обозначений для технологической схемы газофазного окисления УНТ

Обозначение	Наименование	Количество
Б	Бункер	2
Д	Дозатор	1
Е	Емкость	2
НД	Насос-дозатор	1
Р	Ротаметр	1

И	Испаритель	1
АТ	Аппарат теплообменный	1

В бункер (Б1) загружаются исходные углеродные нанотрубки, оттуда через дозатор (Д) они подаются в реакционную камеру реактора (АТ). Включается нагрев камеры до 140°C, одновременно через ротаметр (Р) из емкости (Е2) подается аргон для продувки реактора. В емкости Е1 находится концентрированная перекись водорода, с помощью насоса-дозатора (НД) она подается в испаритель (И). После этого разогретые пары перекиси водорода поступают в реакционную камеру реактора (АТ) и проходят через слой углеродных нанотрубок. Их постоянная подача продолжается в течение необходимого промежутка времени, в этот момент происходит окисление углеродных нанотрубок. После этого продукты разложения перекиси водорода удаляются из системы в атмосферу.

После окончания основного процесса выключается подача окисляющего реагента. Далее включается повторный продув системы аргоном. Он длится в течение 30 мин при рабочей температуре, и около 1 ч – при остывании реактора. Готовые УНТ выгружают в бункер (Б2) на хранение.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

На основании анализа литературы 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°C и время обработки 10-20 часов). 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 большая 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°C, объемной скорости подачи реагента не менее $17,8 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ и продолжительности до 5 часов.

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.% оксид

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.

Методом математического моделирования температурного поля в зоне реакции показано, что перепады температуры внутри слоя УНТ практически отсутствуют и не могут повлиять на равномерность окисления материала, не содержащего примеси металлоксидного катализатора, 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.

Сформулированы рекомендации для реализации процесса газофазного окисления углеродных нанотрубок в опытно-промышленном производстве на участке «Нанотехнологий» ОАО «Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н.С. Артёмова». Экономический эффект от внедрения 1540 тыс. руб. Предложена технологическая схема газофазной функционализации углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода и азотной кислоты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Золотухин, И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Золотухин // Соросовский образоват. журн. – 1999. – №3. – С. 111–115.
2. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков // Учебн. Пособие. – М.: Университетская книга, Логос – 2006. – 376 с.
3. Maser, W.K. Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method / W.K. Maser et al. // Chemical Physics Letters. – 1998. – Vol. 292. – P. 587 – 593.
4. Bolshakov, A.P. A novel CW laser-powder method of carbon single-wall nanotubes production / A.P. Bolshakov // Diamond and Related Materials. – 2002. – Vol. 11. – P. 927 – 930.
5. Сухно, И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Сухно, В.Ю. Бузько // Краснодар: изд-во КубГУ. – 2008. – 55 с.
6. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев // Учебн. Пособие. – М.: изд-во машиностроение-1 – 2007. – 170 с.
7. Басаев, А. Особенности синтеза углеродных нанотрубок и их массивов на установке УНТ-2 / А. Басаев, В. Галперин, А. Павлов, Ю. Шаман, С. Шаманаев // Наноиндустрия – 2009. – №4
8. Алдошин, С.М. Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками / С.М. Алдошин, Э.Р. Бадамшина, Е.Н. Каблов // Сб. трудов. Междунар. форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08». М.: РОСНАНО – 2008. – Т.1. – С. 385-386.
9. Тарасов, В.А. Применение нанотехнологий для упрочнения полиэфирной матрицы композиционного материала / В.А. Тарасов, Н.А. Степанищев. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана – 2010. – С. 25-36.
10. Ray, S.S. Polymer Nanocomposites and Their Applications / S.S. Ray // American Scientific Publishers – Stevenson Ranch – California – 2006. – P. 68-187.

11. Smrutisikha, B. Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposites / B. Smrutisikha // Bull. Mater. Sci. – 2010. – Vol. 33. – №1. – P. 27-31.
12. Hilding, J. Dispersion of carbon nanotubes in liquids / J. Hilding, et al. // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2003. – №24. – P. 1-41.
13. Jia, Z. Production of short multiwalled carbon nanotubes / Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, D. Wu. // Carbon. – 1999. – Vol. 37. – P. 903-6.
14. Pierard, N. Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling / N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J.B. Nagy. // Chem Phys Lett. – 2001. – Vol. 335. – P. 1-8.
15. Pierard, N. Ball milling effect on structure of single wall carbon nanotubes / N. Pierard, A. Fonseca, J-F. Colomer, C. Bossout, J-M. Benoit, G. Van Tendeloo // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 1691-7.
16. Solhy, A. MWCNT activation and its influence on the catalytic performance of Pt/MWCNT catalysts for selective hydrogenation / B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp // Carbon. – 2008. – Vol. 46. – P. 1194-1207.
17. Pierard, N. Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling / N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J.B. Nagy. // Chem Phys Lett. – 2001. – Vol. 335. – P. 1-8.
18. Maurin, G Segmented and opened multi-walled carbon nanotubes. / G. Maurin, I. Stepanek, P. Bernier, J-F. Colomer, J.B. Nagy, F. Henn // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 1273-8.
19. Li YB Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process / YB Li, BQ Wie, J. Liang, Q. Yu, DH. Wu. // Carbon. – 1999. – Vol. 37. – P. 493-7.
20. Tao, Z. Effects of high-energy ball milling on the morphology and the field emission property of multi-walled carbon nanotubes / Z. Tao, H. Geng, K. Yu, Z. Yang, Y. Wang. // Mater Lett. – 2004. – Vol. 58. – P. 3410-3.

21. Vera-Agullo, J. Comparative study of the dispersion and functional properties of multiwall carbon nanotubes and helical-ribbon carbon nanofibers in polyester nanocomposites / J. Vera-Agullo, A. Glyria-Pereira, H. Varela-Rizo, Jose Luis Gonzalez, I. Martin-Gullon // *Composites Science and Technology*. – 2009. – Vol. 69. – P. 1521-1532.
22. Hunashyal, A. Experimental investigation of the effect of carbon nanotubes and carbon fibres on the behaviour of plain cement composite beams / A. Hunashyal, et al. // *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering*. – 2011. – №4. – P. 29-36.
23. Аношкин И.В. Химическое модифицирование и фракционирование тонких многослойных углеродных нанотрубок: автореф. дисс. канд. хим. наук. – Москва. – 2008.
24. Du, F. Nanotubes in multifunctional polymer nanocomposites / F. Du, K.I. Winey // In: *Nanomaterials Handbook*. Ed. by Yu.Gogotsi. CRC. Taylor & Francis. Boca Raton. London. New York. – 2006. – P. 565-583.
25. Duesberg, G.S. Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography / G.S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp and S. Roth // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 435-436.
26. Duesberg, G.S. Chromatography of carbon nanotubes / G.S. Duesberg, W. Blau, H.J. Byrne, J. Muster, M. Burghard, and S. Roth // *Synth. Met.* – 1999. – Vol. 103. – P. 2484–2485.
27. Vigolo, B. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes / B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin // *Science*. – 2000. – Vol. 290. – P. 1331-1134.
28. O'Connell, M.J. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes / M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, and R.E. Smalley // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – P. 593-596.
29. Poulin, P. Films and fibers of oriented single wall nanotubes / P. Poulin, B. Vigolo, and P. Lannois // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 1741-1749.

30. Doorn, S.K. Capillary electrophoresis separation of bundled and individual carbon nanotubes / S.K. Doorn, M.S. Strano, M.J. O'Connell, E.H. Haroz, K.L. Rialon, R.H. Hauge, and R.E. Smalley // *J. Phys. Chem.* – 2003, Vol. 107. – P. 6063-6069.
31. Neimark, A.V. Hierarchical pore structure and wetting properties of single-wall carbon nanotube fibers / A.V. Neimark, S. Ruetsch, K.G. Kornev, P.I. Ravikovitch, P. Poulin, S. Badaire, and M. Maugey // *Nano Lett.* – 2003. – Vol. 3. – P. 419-423.
32. Dalton, A.B. Super tough carbon nanotube fibers / A.B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J.M. Razal, H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, and R. Baughman // *Nature.* – 2003. – Vol. 423. – P. 703.
33. Dalton, A.B. Continuous carbon nanotube composite fibers: properties, potential applications, and problems / A.B. Dalton, S. Collins, J. Razal, E. Munoz, H. Ebron, B.G. Kim // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. 14. – P. 1–3.
34. Islam, M.F. Hight weight-fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water / M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson, and A.G. Yodh // *Nano Lett.* – 2003. – Vol. 3. – P. 269-273.
35. Islam, M.F. Nematic nanotube gels / M.F. Islam, A.M. Alsayed, Z. Dogic, J. Zhang, T.C. Lubensky, and A.G. Yodh // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – P. 1-4.
36. Paredes, J.I. Dispersions of individual single-walled carbon nanotubes of high length / J.I. Paredes and M. Burghard // *Langmuir.* – 2004. – Vol. 20. – P. 5149-5152.
37. Matarredona, O. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS / O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J.H. Harwell, L. Balzano, and D.E. Resasco // *J. Phys. Chem.* – 2003. – Vol. 107. – P. 13357-13367.
38. Zhou, W. Small angle neutron scattering from single-wall carbon nanotube suspensions: evidence for isolated rigid rods and rod networks / W. Zhou, M.F. Islam, H. Wang, D.L. Ho, A.G. Yodh, K.I. Winey, and J.E. Fisher // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 384. – P. 185-189.

39. Ausman, K.D. Roping and wrapping carbon nanotubes / K.D. Ausman, M.J. O'Connell, P. Boul, L.M. Ericson, M.J. Casavant, D.A. Walters, C. Huffman, R. Saini, Y. Wang, E. Haroz, E.W. Billups, and R.E. Smalley // Proc. XVth Int. Winterschool on Electr. Prop. Of Novel Mater. – Euroconf., Kirchberg, Tirol, Austria. – 2000.
40. O'Connell, M.J. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping / M.J. O'Connell, P. Boul, L.M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K.D. Ausman, and R.E. Smalley // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 342. – P. 265–271.
41. Schaefer, D.W., Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes / D.W. Schaefer, J. Zhao, J.M. Brown, D.P. Anderson, and D.W. Tomlin // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 375. – P. 369–375.
42. Chen, G.Z. Carbon nanotube and polypyrrole composites: coating and doping / G.Z. Chen, M.S.P. Shaffer, D. Coleby, G. Dixon, W. Zhou, D.J. Fray, and A.H. Windle // Adv. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 522–526.
43. Zhang, N. Soluble functionalized carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposite as the electrode for glucose sensing / N. Zhang, J. Xie, V.K. Varadan // Smart Mater. Struct. – 2006. – Vol. 15. – P. 123–128.
44. Ciambelli, P. Preparation and Physical Properties of Carbon Nanotubes-PVA Nanocomposites / P. Ciambelli, M. Sarno, G. Gorrasi, D. Sannino, M. Tortora, V. Vittoria // J. Macromolecular Sci. – 2005. – Vol. 44. – P. 779–795.
45. Ebbesen, T.W. Topological and sp^3 defect structures in nanotubes / T.W. Ebbesen, T. Takada // Carbon. – 1995. – Vol. 33. – P. 973–978.
46. Louie, S.G. Electronic properties, junctions, and defects of carbon nanotubes / S.G. Louie // Top. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 80. – P. 113–145.
47. Charlier, J.C. Defects in carbon nanotubes / J.C. Charlier // Acc. Chem. Res. – 2002. – Vol. 35. – P. 1063–1069.
48. Hirsch, A. Functionalization of Carbon Nanotubes / A. Hirsch, O. Vostrowsky // Top Curr Chem. – 2005. – Vol. 245. – P. 193–237.

49. Carlsson, J.M. Curvature and chirality dependence of the properties of point defects in nanotubes / J.M. Carlsson // *Phys. Stat. Sol.* – 2006. – (B). – Vol. 243. – P. 3452-3457.
50. Suenaga, K. Imaging active topological defects in carbon nanotubes / K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita, , and S. Iijima // *Nat. Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 2. – P. 358-360.
51. Lu, A.J. Nature of single vacancy in achiral carbon nanotubes / A.J. Lu, and B.C. Pan // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – P. 105504/105501-105504/105504.
52. Urita, K. In situ observation of thermal relaxation of interstitial-vacancy pair defects in a graphite gap / K. Urita, K. Suenaga, T. Sugai, H. Shinohara, and S. Iijima // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 94. – P. 155502/ 155501-155502/155504.
53. Leon,V. Spectroscopic Study of Double-walled Carbon Nanotube Functionalization for Preparation of Carbon Nanotube/Epoxy Composites / V. Leon, R. Parret, R. Almairac et al. // *Carbon.* –2012. – Vol. 50. – P. 4987-4994.
54. Hamwi, A. Fluorination of carbon nanotubes / A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy and F. Béguin // *Carbon* – 1997. – Vol. 35. – 6. – P. 723-728.
55. Muramatsu. H. Fluorination of double-walled carbon nanotubes / H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, A.Yonemoto, H. Arikai, F. Okino // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 2002-2004.
56. Dementjev, A.P. Fluorination of Carbon Nanostructures and Their Comparative Investigation by XPS and XAES Spectroscopy / A.P. Dementjev, A.V. Eletskii, K.I. Maslakov, E.G. Rakov, V.F. Sukhoverhov, A.V. Naumkin // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* – 2006. – Vol. 14. – I. 2-3. – P. 287-296.
57. Kyotani, T. Chemical Modification of the Inner Walls of Carbon Nanotubes by HNO₃ Oxidation / T. Kyotani, S. Nakazaki, W.-H. Xu, A. Tomita // *Carbon.* – 2001. – Vol. 39. – P. 782-785.
58. Rosca, I. D. Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Nitric Acid / I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka // *Carbon.* – 2005. – Vol. 43. – P. 3124-3131.

59. Wang, Z. 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 / Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle et al. // Carbon. – 2009. – Vol. 47. – P. 73 - 79.
60. Ovejero, G. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity / G. Ovejero, J. L. Sotelo, M. D. Romero et al. // Ind. Eng. Chem. Res. –2006. – Vol. 45. – P. 2206 - 2212.
61. Glebova, N.V. Functionalization of the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes / N.V. Glebova, A.A. Nechitailov // Technical Physics Letters. – 2010. – Vol. 36. – №10. – P. 878 – 881.
62. Datsyuk, V. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis et al. // Carbon. –2008. – Vol. 46. – P. 833 – 840.
63. Mazov, I. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology / I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova et al. // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – P. 6272 – 6280.
64. Rasheed, A. The Efficiency of the Oxidation of Carbon Nanofibers with Various Oxidizing Agents / A. Rasheed, J. Y. Howe, M. D. Dadmun, P. F. Britt // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – P. 1072 – 1080.
65. Yu, H Kinetically controlled side-wall functionalization of carbon nanotubes by nitric acid oxidation / H. Yu, Y. Jin, F. Peng, H. Wang, J. Yang // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112(17) – P. 6758–63.
66. Dujardin, E. Purification of single-shell nanotubes. / E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Krishnan, M.M.J. Treacy. // Adv. Mater. – 1998 – Vol. 10(8) – P. 611–3.
67. Yang, S.J. Facile preparation of monodisperse ZnO quantum dots with high quality photoluminescence characteristics / Yang S.J., Park C.R. // Nanotechnology. – 2008 – Vol. 19(3):035609 – P. 1–4.
68. Osorio, A.G. H₂SO₄/HNO₃/HCl–Functionalization and its Effect on Dispersion of Carbon Nanotubes in Aqueous Media / A.G. Osorio, I.C.L. Silveira,

V.L. Bueno, C.P. Bergmann // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 255. – P. 2485 – 2489.

69. Lee, J. Significance of the dispersion stability of carbon nanotubes on the thermal conductivity of nylon 610 nanocomposite / J. Lee, D.R. Hwang, J. Hong, D. Jung, S.E. Shim. // *Dispersion Sci Technol*. – 2010. – Vol. 31. - №9. – P. 1230-1235.

70. Goh, P.S. Effect of acid oxidation on the dispersion property of multi-walled carbon nanotubes. / P.S. Goh, A.F. Ismail, M. Aziz // *AIP conference proceeding, International Conference on Nanoscience and Nanotechnology* – 2008. Selandor (Malaysia): American Institute of Physics – 2009. – P. 224–8.

71. Yan, D. Production of a high dispersion of silver nanoparticles on surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes using an electrostatic technique / D. Yan, F. Wang, Y. Zhao, J. Liu, J. Wang, L. Zhang, et al. // *Mater Lett*. –2009 – Vol. 63(2). – P. 171–173.

72. Kuznetsova, A. Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: NEXAFS and vibrational spectroscopic studies / A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, et al.// *J Am Chem Soc*. – 2001. – Vol. 123(43). – P.10699–10704.

73. Liu, J. Fullerene pipes / J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, et al.// *Science*. – 1998. – Vol. 280(5367) – P. 1253–1256.

74. Tong, X. Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) hybrid hydrogels / X. Tong, J. Zheng, Y. Lu, Z. Zhang, H. Cheng. // *Mater Lett*. –2007. – Vol. 61(89). – P. 1704–1706.

75. Hernadi, K. Reactivity of Different Kinds of Carbon During Oxidative Purification of Catalytically Prepared Carbon Nanotubes / K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga et al. // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 141–142. – P. 203 – 209.

76. Kim, Y.T. Oxidation Treatment of Carbon Nanotubes: an Essential Process in Nanocomposite with RuO₂ for Supercapacitor Electrode Materials / Y.T. Kim, T. Mitani // *Appl. Phys. Lett*. – 2006. – Vol. 89. – P. 033107.

77. Zhou, H. Study on the Chemical Modification of the Walls of Carbon Nanotubes by $K_2Cr_2O_7$ and HNO_3 / H. Zhou, T. Gu, D. Yang et al. // *Advanced Material Research*. – 2011. – Vol. 197–198. – P. 571 – 574.
78. Lian, Y. Nondestructive and High-recovery-yield Purification of Single-walled Carbon Nanotubes by Chemical Functionalization / Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 8848 – 8854.
79. Simon, F. Controlled oxidation of single-wall carbon nanotubes: a Raman study / F. Simon, Á. Kukovecz, and H. Kuzmany // *AIP Conf. Proc.* – 2003. – Vol. 685 – №1. – P. 185–188.
80. Porter, M.D. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry / M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E. Chidsey // *J Am Chem Soc.* – 1987. – Vol. 109(12) – P. 3559–68.
81. Lim, J.K. Selective Thiolation of Single-walled Carbon Nanotubes / J.K. Lim, W.S. Yun, M. Yoon et al. // *Synth. Met.* – 2003. – Vol. 139. – P. 521 – 527.
82. Sun, Y.P. Soluble Dendron-functionalized Carbon Nanotubes: Preparation, Characterization and Properties / Y.P. Sun, W. Huang, Y. Lin et al. // *Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13. – P. 2864 – 2869.
83. Hung, N.T. Functionalization and Solubilization of Thin Multiwalled Carbon Nanotubes / N.T. Hung, I.V. Anoshkin, A.P. Dementjev et al. // *Inorganic Materials*. – 2008. – Vol. 44. – №3. – P. 219 – 223.
84. Velasco-Santos, C. Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes Through an Organosilane / C. Velasco-Santos, A.L. Martinez-Hernandez, M. Lozada-Cassou et al. // *Nanotechnology*. – 2002. – Vol. 13. – P. 495 – 498.
85. Chen, J. Influence of Surface Functionalization Via Chemical Oxidation on the Properties of Carbon Nanotubes / J. Chen, Q. Chen, Q. Ma // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – Vol. 370. – P. 32 – 38.
86. Sang, W.K. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers / Sang Won Kim, Taehoon Kim, Yern Seung Kim,

Hong Soo Choi, Hyeong Jun Lim, Seung Jae Yang, Chong Rae Park // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – P. 30 – 33.

87. Ziegler, K.J. Controlled oxidative cutting of single-walled carbon nanotubes / K.J. Ziegler, Z. Gu, H. Peng, E.L. Flor, R.H. Hauge, R.E. Smalley // J Am Chem Soc. – 2005 – Vol. 127(5). – P. 1541–1547.

88. Ziegler, K.J. Controlled Oxidative Cutting of Single-walled Carbon Nanotubes / K.J. Ziegler, Z. Gu, H. Peng et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127 – №5. – P. 1541 – 1547.

89. Worsley, K.A. Functionalization and Dissolution of Nitric Acid Treated Single-walled Carbon Nanotubes / K.A. Worsley, I. Kalinina, E. Bekyarova, R.C. Haddon // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131(50). – P. 18153 – 18158.

90. Lin, T. Chemistry of Carbon Nanotubes / T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai // Aust. J. Chem. – 2003. – Vol. 56. – P. 635 – 651.

91. Кирикова М. Н. Физико-химические свойства функционализированных многостенных углеродных нанотрубок: автореф. дис... канд. хим. наук. М. – 2009. – 24 с.

92. Esumi, K. Chemical treatment of carbon nanotubes / K. Esumi, A. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, and H. Honda // Carbon. – 1996. – Vol. 34. – P. 279–281.

93. Hamon, M.A. Dissolution of single-walled carbon nanotubes / M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Chen Y., M.E. Itkis, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.C. Haddon // Adv. Mater. – 1999. – Vol. 11. – P. 834–840.

94. Satishkumar, B.C. Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalization / B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G.N. Subbanna // J. Phys. – 1996. – Vol. 29. – P. 4925–34.

95. Kuznetsova, A. Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: NEXAFS and vibrational spectroscopic studies / A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123. – P. 10699–10704.

96. Hamon, M.A. End-group and defect analysis of single-walled carbon nanotubes / M.A. Hamon, H. Hu, P. Blowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M.E. Itkis, and R.C. Haddon // Chem. Phys. Lett. –2001. – Vol. 347. – P. 8–12.
97. Mawhiney, D.B. Surface defect site density of single walled carbon nanotubes by titration / D.B. Mawhiney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, Jr. Yates, J. Liu, and R.E. Smalley // Chem. Phys. Lett. –2000. – V. 324. – P. 213–216.
98. Chen, J. Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes / J. Chen, A.M. Rao, S. Lyuksyutov, M.E. Itkis, M.A. Hamon, H. Hu, R.W. Cohn, D.T. Colbert, R.E. Smalley // J. Phys. Chem. – 2001. – V. 105. – P. 2525–2528.
99. Bhowmik, P. Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration / P. Bhowmik, B. Zhao, M.A. Hamon, M.E. Itkis, and R.C. Haddon // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 345. – P. 25–28.
100. Wang, Z. 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 / Z. Wang, M.D. Shirley, S.T. Meikle et al. // Carbon. – 2009. – V. 47. – P. 73 – 79.
101. Lu, C. Chemical Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes for Sorption of Zn^{2+} from Aqueous Solution / C. Lu, H. Chiu // Chem. Eng. J. – 2008. – V. 139. – P. 462 – 468.
102. Zhang, N., Functionalization of Carbon Nanotubes by Potassium Permanganate Assisted with Phase Transfer Catalyst / N. Zhang, J. Xie, V.K. Varadan // Smart Mater. Struct. – 2002. – V. 11. – P. 962 – 965.
103. Talaei, Z. The Effect of Functionalized Group Concentration on the Stability and Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Fluid as Heat Transfer Media / Z. Talaei, A.R. Mahjoub, A.M. Rashidi, A. Amrollahi et al. // International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2011. – V. 38. – P. 513 – 517.

104. Zhang, L. Carbon Nanotubes/magnetite Hybrids Prepared by a Facile Synthesis Process and Their Magnetic Properties / L. Zhang, Q.Q. Ni, T. Natsuki, Y. Fu // *Applied Surface Science*. – 2009. – V. 255. – P. 8676 – 8681.
105. Lu, C. Comparisons of Sorbent Cost for the Removal of Ni^{2+} from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes and Granular Activated Carbon / C. Lu, C. Liu, G.P. Rao // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 151. – P. 239 – 246.
106. Bradley, R. H., Surface Studies of Hydroxylated Multi-Wall Carbon Nanotubes / R. H. Bradley, K. Cassity, R. Andrews et al. // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – P. 4835 – 4843.
107. Zhang, J. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes / J.Zhang, H. Zou, Q. Qing et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107. – P. 3712 – 3718
108. Datsyuk, V. Chemical Oxidation of Multi Walled Carbon Nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 833-840.
109. Blanco, M. Influence of the alignment degree of CVD-grown carbon nanotubes on their functionalization and adsorption capacity / M. Blanco, P. Álvarez, C. Blanco, N. Campos, D. Gómez, R. Menéndez // *Diamond & Related Materials*. – 2013. – V. 37. – P. 1–7.
110. Chen, L. Carbon nanotubes with hydrophilic surfaces produced by a wet-mechanochemical reaction with potassium hydroxide using ethanol as solvent / L. Chen, H. Xie, Y. Li, W. Yu // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63. – P. 45–47.
111. Ng, C.M., Improved Functionalization and Recovery of Carboxylated Carbon Nanotubes Using the Acoustic Cavitation Approach / C.M. Ng, S. Manickam // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – V. 557. – P. 97 – 101.
112. Chen, J. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes / J. Chen, M.A. Hamon, H.Y. Hu, A.M. Chen, P.C. Rao, R.C. Haddon // *Science*. – 1998. – V. 282. – P. 95 – 98.

113. Chen, L. Nanofluids Containing Carbon Nanotubes Treated by Mechanochemical Reaction / L. Chen, H. Xie, Y. Li, W. Yu // *Thermochimica Acta*. – 2008. – V. 477. – P. 21 – 24.
114. Mazov, I. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology / I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova et al. // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – P. 6272 – 6280.
115. Lachman, N. Electronic and Mechanical Degradation of Oxidized CNTs / N. Lachman, X. Sui, T. Bendikov et al. // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 1734 – 1739.
116. Абдрахимов, Ю.П. Основы промышленной экологии в нефтепереработке и нефтехимии: Учеб. пособие / Ю.П. Абдрахимов, Р.П. Хабибуллин, А.А. Рахматуллина. – Уфим. нефт. ин-т. – 1991.
117. Smith, Jr. M. R. Selective Oxidation of Single-walled Carbon Nanotubes Using Carbon Dioxide / Jr. M.R. Smith, S.W. Hedges, R. LaCount et al. // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 1221 – 1230.
118. Huang, J.Q. The Release of Free Standing Vertically-aligned Carbon Nanotube Arrays from a Substrate Using CO₂ Oxidation / J.Q. Huang, Q. Zhang, M.Q. Zhao, F. Wei // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 1441 – 1450.
119. Ran, M. Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes Using Water-assisted Chemical Vapor Deposition / M. Ran, W. Sun, Y. Liu et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 197. – P. 517 – 522.
120. Ajayan, P. M. Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling / P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi et al. // *Nature*. – 1993. – V. 362. – P. 522 – 525.
121. Yao, V. Structure and Oxidation Patterns of Carbon Nanotubes / V. Yao, S.X.C. Lordi, E. Ma et al. // *J. Mater. Res*. – 1998. – V. 13. – P. 2432 – 2437.
122. Solhy, A. MWCNT Activation and its Influence on the Catalytic Performance of Pt/MWCNT Catalysts for Selective Hydrogenation / A. Solhy, B. F. Machado, J. Beausoleil et al. // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 1194 – 1207.

123. Cataldo, F. A Study on the Action of Ozone on Multiwall Carbon Nanotubes // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. – 2008. – V. 16. – P. 1 – 17.
124. Simmons, J.M. Effect of Ozone Oxidation on Single-Walled Carbon Nanotubes / J. M. Simmons, B. M. Nichols, S. E. Baker et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 7113 – 7118.
125. Peng, K. Room Temperature Functionalization of Carbon Nanotubes Using an Ozone/water Vapor Mixture / K. Peng, L.Q. Liu, H. Li et al. // Carbon. – 2011. – P. 70 – 76.
126. Tang, L.C. Fracture Mechanisms of Epoxy Filled with Ozone Functionalized Multi-wall Carbon Nanotubes / L.C. Tang, H. Zhang, J.H. Han et al. // Composites Science and Technology. – 2011. – V. 72. – P. 7 – 13.
127. Lau, C.H. The Effect of Functionalization on Structure and Electrical Conductivity of Multi-walled Carbon Nanotubes / C.H. Lau, R. Cervini, S.R. Clarke et al. // J. Nanopart. Res. – 2008. – V. 10. – P. 77 – 88.
128. Xia, W. A Highly Efficient Gas-Phase Route for the Oxygen Functionalization of Carbon Nanotubes Based on Nitric Acid Vapor / W. Xia, C. Jin, S. Kundu, M. Muhler // Carbon. – 2009. – V. 47. – P. 919 – 922.
129. Klink, S. Tailoring of CNTc Surface Oxygen Groups by Gas-phase Oxidation and its Implications for Lithium Ion Batteries / S. Klink, E. Ventoza, W. Xia et al. // Electrochemistry Communications. – 2012. – V. 15. – №1. – P. 10 – 13.
130. Gosselink, R.W. Gas Phase Oxidation as a Tool to Introduce Oxygen Containing Groups on Metal-loaded Carbon Nanofibers / R.W. Gosselink, R. Berg, W. Xia et al. // Carbon. – 2012. – V. 50. – P. 4424 – 4431.
131. Dutta, D. Preparation of Spongy Microspheres Consisting of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes / D. Dutta, R. Dubey, J. Yadav et al. // New Carbon Materials. – 2011. – V. 26(2). – P. 98 – 102.
132. Suri, A. The Superiority of air Oxidation Over Liquid-phase Oxidative Treatment in the Purification of Carbon Nanotubes / A. Suri, K.S. Coleman // Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 3031 – 3038.

133. Cai, L. Ozonation of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Assemblies on Rigid Self-Assembled Monolayers / L. Cai, J.L. Bahr, Y. Yao, J.M. Tour // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 4235 – 4241.
134. Li, M. Oxidation of Single-Walled Carbon Nanotubes in Dilute Aqueous Solutions by Ozone as Affected by Ultrasound / M. Li, M. Boggs, T.P. Beebe, C.P. Huang // *Carbon.* – 2008. – V. 46. – P. 466 – 475.
135. Manchester, S. Capacity Mercury Adsorption on Freshly Ozone-treated Carbon Surfaces / S. Manchester, X. Wang, I. Kulaots et al. // *Carbon.* – 2008. – V. 46 – №3. – P. 518 – 524.
136. Yi-Fan, Li. A gas-phase hydrophilization of carbon nanotubes by xenon excimer ultraviolet irradiation / Yi-Fan Li, Chia-I Hung, Ching-Chen Li, Wei Chin, Bee-Yu Weib and Wen-Kuang Hsu // *J. Mater. Chem.*, – 2009, – V. 19, – P. 6761–6765
137. Chen, C. Efficient functionalization of multi-walled carbon nanotubes by nitrogen dioxide / C. Chen, J. Zhang, F. Peng, D. Su // *Materials Research Bulletin* – 2013. – Vol. 48. – Issue 9. – P. 3218–3222.
138. Kolacyak, D. Fast functionalization of multi-walled carbon nanotubes by an atmospheric pressure plasma jet. / D. Kolacyak, J. Ihde, C. Merten, A. Hartwig, U. Lommatzsch // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2011.– Vol. 359. – Issue 1. – P. 311–317.
139. Mishra, P. Surface modification of MWCNTs by O₂ plasma treatment and its exposure time dependent analysis by SEM, TEM and vibrational spectroscopy / P. Mishra, Harsh., S.S. Islam // *Superlattices and Microstructures.* – 2013. – Vol. 64. – P. 399–407.
140. Zhou, W. Structural Characterization and Diameter-dependent Oxidative Stability of Single Wall Carbon Nanotubes Synthesized by the Catalytic Decomposition of CO / W. Zhou, Y.H. Ooi, R. Russo et al. // *Chem. Phys. Lett.* –2001. – Vol. 350. – P. 6 – 14.
141. Blanco, M. Influence of the alignment degree of CVD-grown carbon nanotubes on their functionalization and adsorption capacity / M. Blanco, P. Álvarez,

C. Blanco, N. Campos, D. Gómez, R. Menéndez // *Diamond & Related Materials*. – 2013. – Vol. 37. – P. 1–7.

142. Shen, W. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon / W. Shen, Z. Li, Y. Liu // *Recent Patents on Chemical Engineering*. – 2008. – Vol. 1. – P. 27 – 40.

143. Mattson, J. S. Identification of Surface Functional Groups on Active Carbon by Infrared Internal Reflection Spectrophotometric / J. S. Mattson, H.B. Mark, W.J. Weber // *Analytical Chemistry*. – 1969. – Vol. 41. – P. 355 – 358.

144. Дьячкова, Т. П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. / Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев // М.: Издательский дом «Спектр» – 2013. – 152 с.

145. Bascom W.D. NASA Contractor Report 178306, Contract NAS1-17918. – August 1987.

146. Qu, D.Y., Studies of Activated Carbons Used in Double-layer Capacitors / D.Y. Qu, H. Shi // *J. Power Sources*. – 1998. – Vol. 74. – P. 99 – 107.

147. Andrew, P. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fibre Surfaces-II: The Effect of Electrochemical Treatment / P. Andrew, M.A.P. Sherwood // *Carbon*. – 1983. – Vol. 21. – P. 53 – 59.

148. Vickers, P.E. The Surface Chemistry and Acid-base Properties of a Pan-based Carbon Fiber / P.E. Vickers, J.F. Watts, P. Christian, M.C. Mohamed // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – P. 675 – 689.

149. Zielke, U. Surface-oxidized Carbon Fibers: Surface Structure and Chemistry / U. Zielke, K.J. Huttinger, W.P. Hoffman // *Carbon*. – 1996. – Vol. 34. – P. 983 – 998.

150. Estrade-Szwarckopf, H. XPS Photoemission in Carbonaceous Materials: A «Defect» Peak Beside the Graphitic Asymmetric Peak / H. Estrade-Szwarckopf // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – P. 1713 – 1721.

151. Meyers, C.J. Templated Synthesis of Carbon Materials from Zeolites (γ , beta, and ZSM-5) and a Montmorillonite Clay (K10): Physical and Electrochemical

Characterization / C.J.Meyers, S.D. Shah, S.C. Patel et al. // J. Phys. Chem. B. –2001. – Vol. 105. – P. 2143 – 2152.

152. Bac, C.G. ¹³C NMR Investigation of Carbon Nanotubes and Derivatives / C.G. Bac, P. Bernier, S. Latil et al. // Curr. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 1. – P. 149 – 155.

153. Ma, Z. Very High Surface Area Microporous Carbon with a Three-dimensional Nano-array Structure: Synthesis and its Molecular Structure / Z. Ma, T. Kyotani, Z. Liu // Chem. Mater. – 2001. –Vol. 13. – P. 4413 – 4415.

154. Darmstadt, H. Solid state ¹³C-NMR Spectroscopy and XRD Studies of Commercial and Pyrolytic Carbon Blacks / H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine et al. // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 1279 – 1287.

155. Golzan, M.M. NMR Evidence for Strained Carbon Bonding in Tetrahedral Amorphous Carbon / M.M. Golzan, P.B. Lukins, D.R. Mackenzie et al. // Chem. Phys. – 1995. – Vol. 193. – P. 167 – 172.

156. Zarbin, A.J.G. Preparation, Characterization and Pyrolysis of Poly (Furfuryl Alcohol) / A.J.G. Zarbin, R. Bertholdo, M.A.F.C. Oliveira // Porous Silica Glass Nanocomposites: Novel Route to Carbon Template. – 2002. – Vol. 40. – P. 2413 – 2422.

157. Muller, H.A Concept for the Fabrication of Penetrating Carbon/silica Hybrid Materials / H. Muller, P. Rehak, C. Jager et al. // Adv. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 1671 – 1675.

158. Wepasnick, K.A. Chemical and Structural Characterization of Carbon Nanotube Surfaces / K.A.Wepasnick, B.A. Smith, J.L. Bitter, D.H. Fairbrother // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – Vol. 396. – P. 1003 – 1014.

159. Rosenthal, D. Combined XPS and TPD Study of Oxygen-functionalized Carbon Nanofibers Grown on Sintered Metal Fibers / D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlo, L. Kiwi-Minsker // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 1835 – 1843.

160. Boehm, H.P. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: a Critical Assessment / H.P. Boehm // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 145 – 149.

161. Boehm, H.P. Chemical Identification of Surface Groups / H.P. Boehm // *Advances in Catalysis and Related Subjects*. – 1996. – Vol. 16. – P. 179 – 274.
162. Boehm, H.P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons / H.P. Boehm // *Carbon*. – 1994. – Vol. 32. – P. 759 – 769.
163. Tamon, H. Influence of Acidic Surface Oxides of Activated Carbon on Gas Adsorption Characteristics / H. Tamon, M. Okazaki // *Carbon*. – 1996. – Vol. 34. – P. 741 – 746.
164. Goertzen, S.L. Standartization of the Boehm Titration. PartI. CO₂ Expulsion and Endpoint Determination / S.L. Goertzen, K.D. Theriault, A.M. Oickle et al. // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 1252 – 1261.
165. Oickle, A.M. Standartization of the Boehm Titration. Part II. Method of Agitation, Effect of Filtering and Dilute Titrant / Oickle A.M., Goertzen S.L., Hopper K.R. // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 3313 – 3322.
166. Петренко, Д.Б. Модифицированный метод Бозма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках / Д.Б. Петренко // *Эл.журн. Вестник Московского государственного областного университета*. – 2012. – № 1. – С. 157 – 160.
167. Papier, E. Contribution to the Study of Basic Surface Groups on Carbons / E. Papier, S. Li, J. Donnet // *Carbon*. – 1987. – Vol. 25. – P. 243 – 247.
168. Klein, K.L. Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers / K.L. Klein, A.V. Melechko, T.E. McKnight, S.T. Retterer, P.D. Rack et al. // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103, 061301 – doi: 10.1063/1.2840049
169. Khare, B. Proton Irradiation of Carbon Nanotubes / B. Khare, M. Meyyappan, M.H. Moore, P. Wilhite, H. Imanaka, and B. Chen // *Nano Letters*. – 2003. – Vol. 3 (5). – P. 643–646
170. Ковальская, Е.А. Физико-химические основы методов очистки углеродных нанотрубок (обзор) / Е.А. Ковальская, Н.Т. Картель, Г.П. Приходько, Ю.И. Семенцов // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2012. – Т. 3. – № 1. – С. 20 – 44.

171. Hayashi, S. ^{13}C NMR Study of ^{13}C -enriched Single-wall Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Decomposition of Methane / S. Hayashi, F. Hoshi, T. Ishikura et al. // *Carbon*. – 2001. – Vol. 41. – №15. – P. 3047 – 3056.
172. Удовицкий, В. Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок / В. Г. Удовицкий // *Физическая инженерия поверхности*. – 2009. – Т. 3. – № 1. – С. 351 – 373.
173. Keszler, A.M. Characterisation of Carbon Nanotube Materials by Raman Spectroscopy and Microscopy – A Case Study of Multiwalled and Singlewalled Samples / A.M. Keszler, L. Nemes, S.R. Ahmad, X. Fang // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2004. – Vol. 6. – №4. – P. 1269 – 1274.
174. Rao, A.M. Effect of Van der Waals Interactions on the Raman Modes in Single Walled Carbon Nanotubes / A.M. Rao, J. Chen, E. Richter et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86. – P. 3895 – 3898.
175. Dresselhaus, M.S. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito et al. // *Physics Reports*. – 2005. – Vol. 409. – №. 2. – P. 47 – 99.
176. Yanchuk, I.B. Raman Scattering Studies of the Influence of Thermal Treatment of Multi-walled Carbon Nanotubes on their Structural Characteristics / I.B. Yanchuk, E.O. Koval's'ka, A.V. Brichka, S.Ya. Brichka // *Ukrainian J. Phys.* – 2009. – Vol. 54. – № 4. – P. 407 – 412.
177. Smith, B.W., Electron Irradiation Effects in Single Wall Carbon Nanotubes / B.W. Smith, D.E. Luzzi // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90. – P. 3509 – 3515.
178. Itkis, M.E. Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-walled Carbon Nanotubes / M.E. Itkis, D.E. Perea, R. Jung // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – № 10. – P. 3439 – 3448.
179. Борщев, В.Я. Оборудование для переработки сыпучих материалов. / В.Я. Борщев, Ю.И. Гусев, М.А. Промтов, А.С. Тимонин // М.: Издательство Машиностроение-1. – 2006. – 208 с.

180. Рогинский, Г.А. Дозирование сыпучих материалов / Г.А. Рогинский // М.: Химия. – 1978. – 178 с.
181. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. // М.: Машиностроение. – 2008. – 320 с.
182. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества. / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов // Изд. 4-е, доп. и пер. – М.: Химия. – 1974. – 408 с.
183. Ткачев, А.Г. Синтез пучков многостенных углеродных нанотрубок на катализаторе $\text{FeCoMo/Al}_2\text{O}_3$ / А.Г. Ткачев, А.В. Мележик, М.А. Смыков и др. // Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – № 12. – С. 725 – 732.
184. Daifullah, A.A.M. Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX / A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2003. – Vol. 214. – P. 181 – 193.
185. Osswald, S. Monitoring Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy / S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi // Journal of Raman Spectroscopy. – 2007. – Vol. 38. – P. 728 – 736.
186. Wei Huang. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing / Wei Huang, Yao Wang , Guohua Luo, Fei Wei // Carbon. – 2003. – №41. – P. 2585–2590.
187. Hirsch, A. Functionalization of Carbon Nanotubes / A. Hirsch, O. Vostrowsky // Top Curr Chem. – 2005. – Vol. 245. – P. 193– 237.
188. Михеева, Е.В. Физическая и коллоидная химия. / Е.В. Михеева, Н.П. Пикула // Томск: Изд-во ТПУ. – 2009. – 267 с.
189. Xiao-Lin Xie. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review / Xiao-Lin Xie, Yiu-Wing Maia, Xing-Ping Zhou // Materials Science and Engineering – 2005. – Vol. 49. – P. 89–112.
190. Акатенков, Р.В. Влияние структурной организации углеродных нанотрубок на радиоэкранирующие и электропроводящие свойства нанокомпозитов. / Р.В. Акатенков, И.В. Аношкин, А.А. Беляев, В.В. Битт, В.А. Богатов, Т.П. Дьяч-

кова, К.Е. Куцевич, С.В. Кондрашов, А.М. Романов, В.В. Широков, Н.В. Хоробров // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – № 1. – С. 35–42.

191. Jacquot, F. Kinetics of the oxidation of carbon black by NO_2 : Influence of the presence of water and oxygen / F. Jacquot, V. Logie, J.F. Brilhac, P. Gilot // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 335–43.

192. Nakamura, K. Surface oxidation and/or corrosion behavior of glass-like carbon in sulfuric and nitric acids, and in aqueous hydrogen peroxide / K. Nakamura, H. Morooka, Y. Tanabec, E. Yasuda, T. Akatsud, H. Shindo // Corrosion Science. – 2011. – Vol. 53. – P. 4010–4013.

193. Hou, P. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method / P. Hou, C. Liu, Y. Tong, S. Xu, et al. // J. Mater. Res. – 2001. – Vol. 16. – P. 2526 – 2529.

194. Tang, M. One-step synthesis of dextran based stable nanoparticles assisted by self-assembly / M. Tang, H. Dou, K. Sun // Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 728–734.

195. Grandi, S. Synthesis and characterisation of SiO_2 –PEG hybrid materials / S. Grandi, A. Magistis, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, L. Meda // J. Noncryst. Sol. – 2006. – Vol. 352. – P. 273–80.

196. Figarol, A. Biological Response to Purification and Acid Functionalization of Carbon / A. Figarol, J. Pourchez, V. Forest, D. Bernache, D. Boudard, M. Cottier, J.-M. Tulliani, J.-P. Lecompte // Journal of Nanoparticle Research. – 2014. – Vol. 16. – P. 2507.

197. Sapna, J. Development of an Antibody Functionalized Carbon Nanotube Biosensor for Foodborne Bacterial Pathogens / J. Sapna, S. R Singh, D. W Horn, V. A Davis, M. Kumar Ram, S. Pillai // Jain et al., J Biosens Bioelectron. – 2012. – S:11.

198. Arnold, M.S. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation / M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, M.C. Hersam // Nature Nanotechnology. – 2006. – Vol. 1. – P. 60 – 65.

199. Wu, T.-M. Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites / T.-M.Wu, Y.-W.Li., C.-S.Liao// Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 734–740.

200. . Wu, T.-M. Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties / T.-M.Wu,Y.-W. Lin //Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 3576–3582.

201. Горский, С.Ю. Модифицирование многослойных углеродных нанотрубок полианилином и исследование свойств полученных материалов / С.Ю. Горский, Т.П. Дьячкова, Е.Ю. Филатова, А.В. Шуклинов, А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко //Композиты и наноструктуры. – 2013. – №1. – С. 5 – 18.

Приложение 1. Спектры КР исходных и окисленных в парах перекиси водорода углеродных нанотрубок «Таунит-М» и «Таунит-МД»

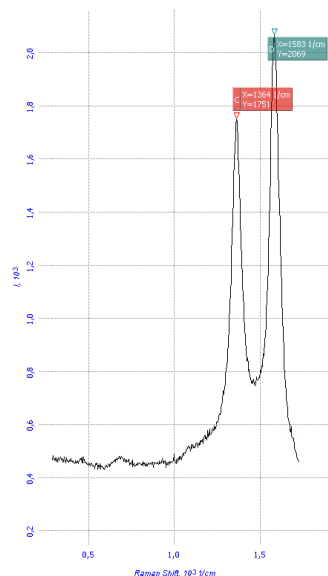


Рис. 1 Спектры КР исходных УНТ «Таунит-М»

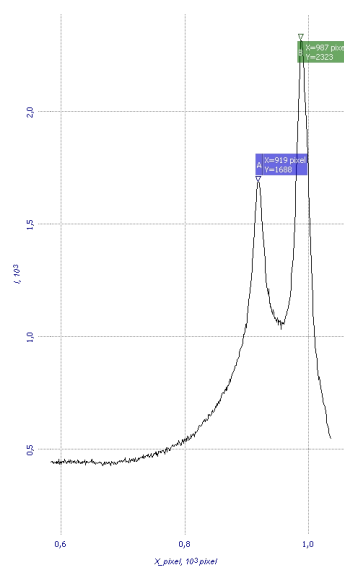


Рис. 2 Спектры КР УНТ «Таунит-М» после 5-часовой обработки в парах перекиси водорода при 140°C

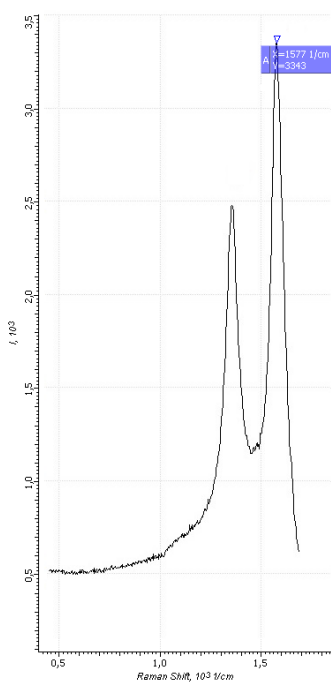


Рис. 3 Спектры КР УНТ «Таунит-М» после 20-часовой обработки в парах перекиси водорода при 140°C

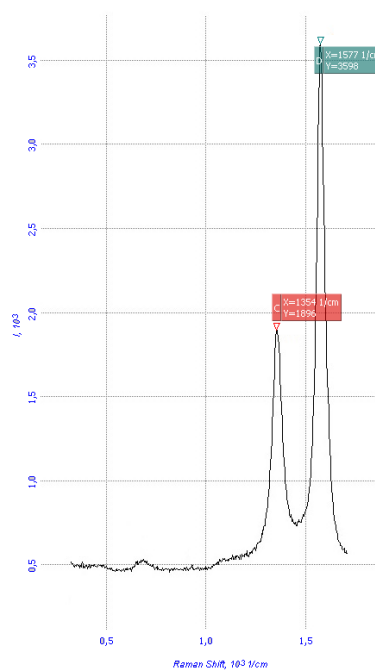


Рис. 4 Спектры КР исходных УНТ «Таунит-МД»

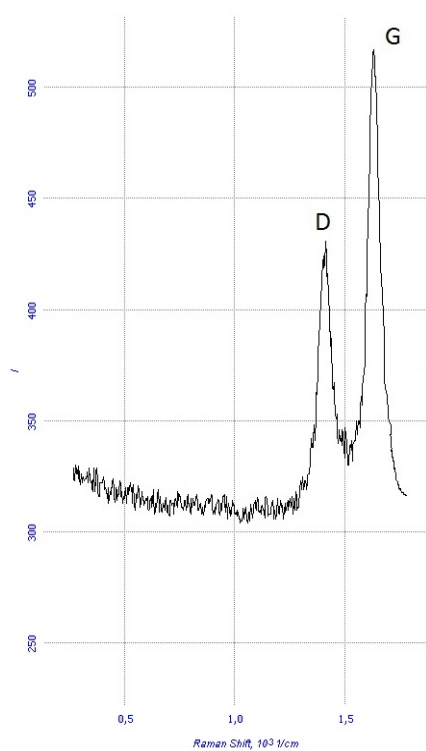


Рис. 5 Спектры КР УНТ «Таунит-МД» после 5-часовой обработки в парах перекиси водорода при 140°C

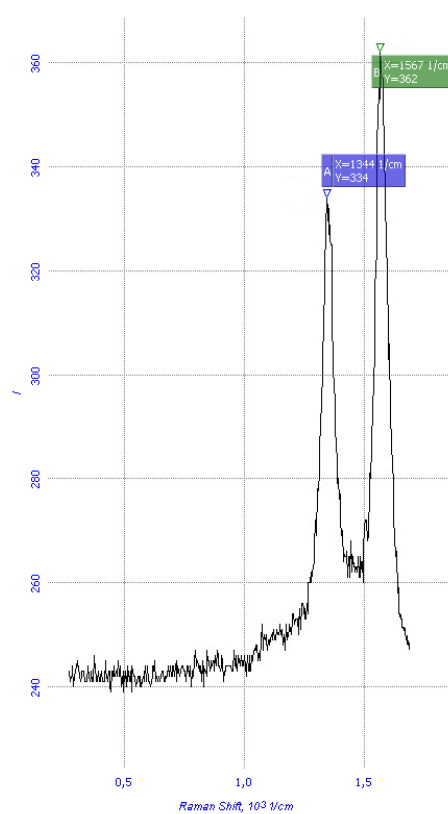


Рис. 6 Спектры КР УНТ «Таунит-МД» после 20-часовой обработки в парах перекиси водорода при 140°C

Приложение 2. Данные энергодисперсионного анализа образцов исходных и окисленных в парах перекиси водорода углеродных нанотрубок «Таунит-М»

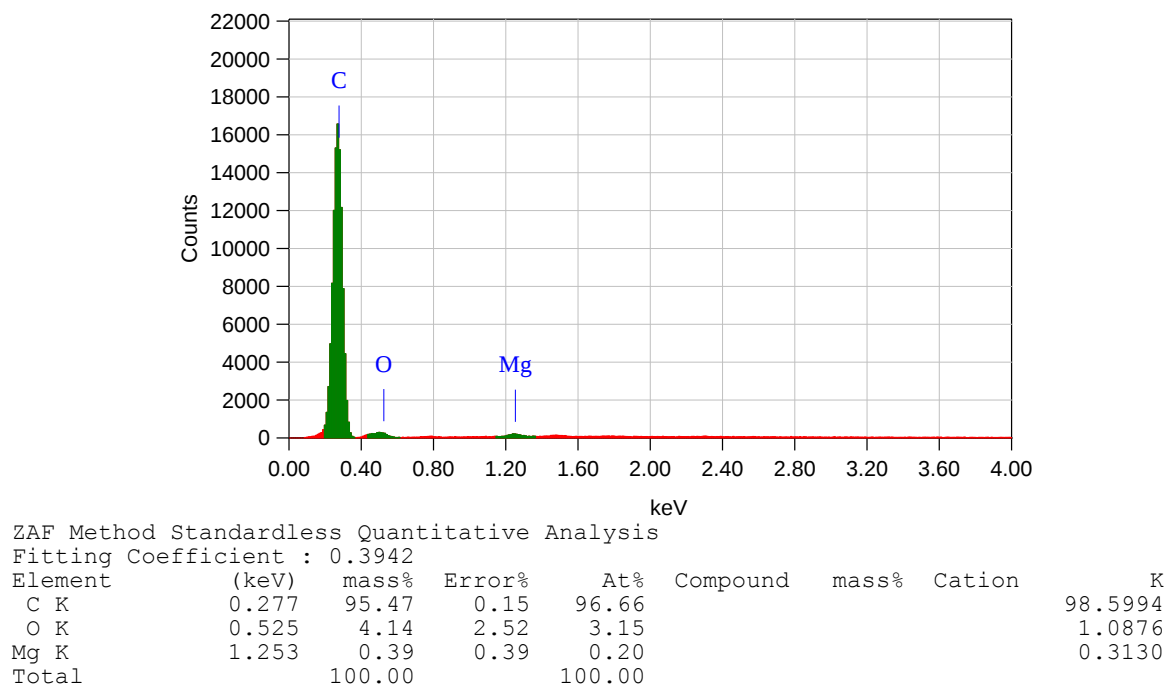


Рис. 1 Результаты химического анализа исходных УНТ «Таунит-М»

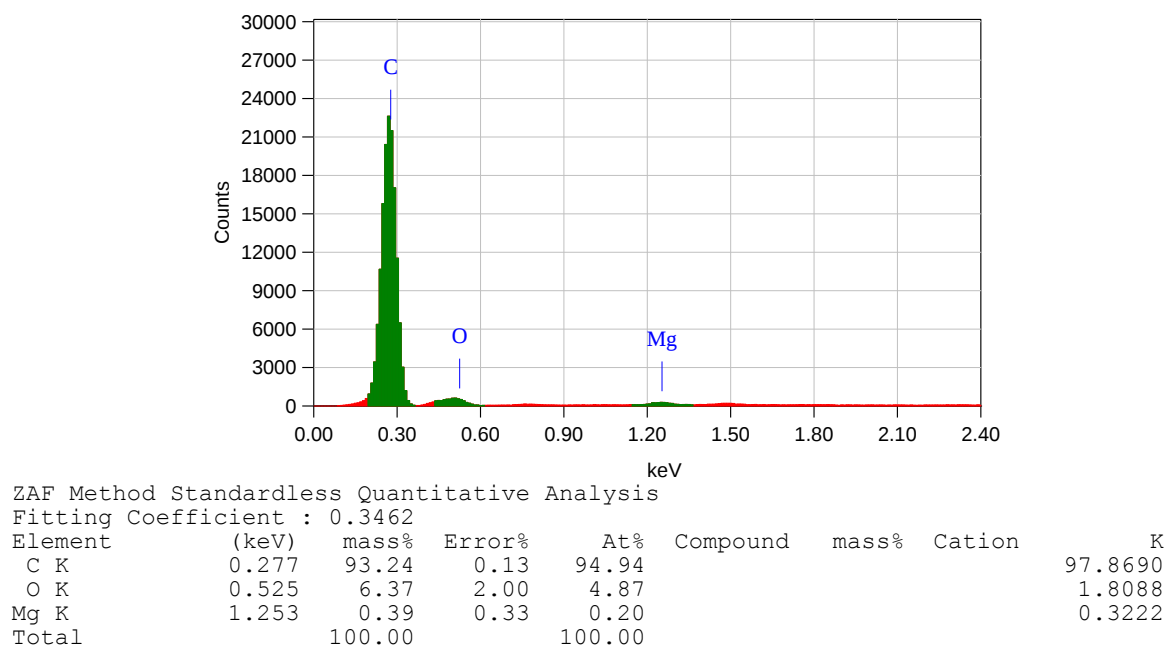


Рис. 2 Результаты химического анализа УНТ «Таунит-М», окисленных в парах перекиси водорода в течение 30 часов при 140 °С

Приложение 3. ИК-спектры углеродных нанотрубок «Таунит-МД» и «Таунит-М», окисленных в парах азотной кислоты

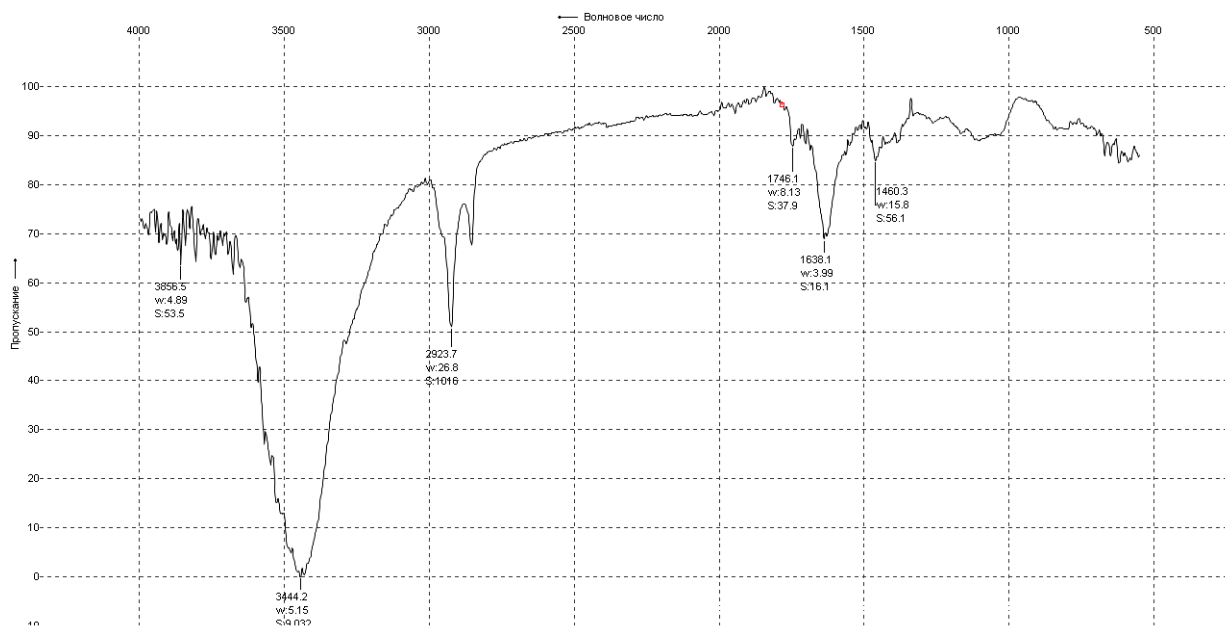


Рис. 1 ИК-спектр УНТ «Таунит-МД», окисленных в течение 5 часов в парах азотной кислоты при 140°C

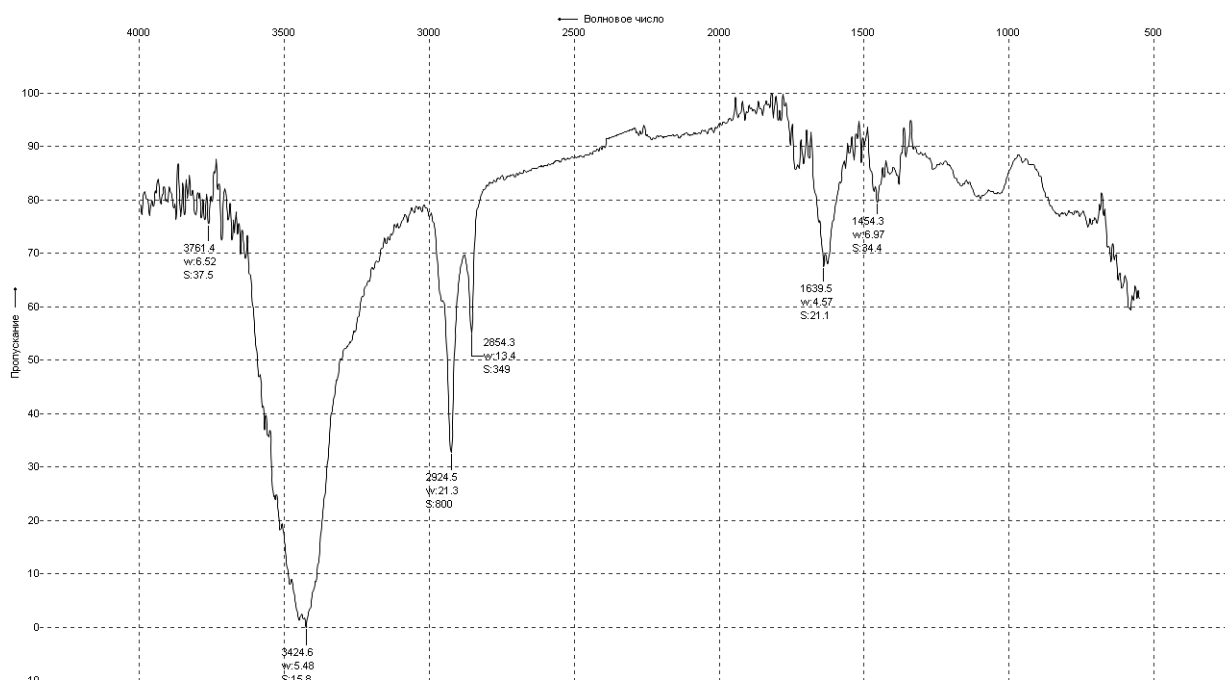


Рис. 2 ИК-спектр УНТ «Таунит-МД», окисленных в течение 10 часов в парах азотной кислоты при 140°C

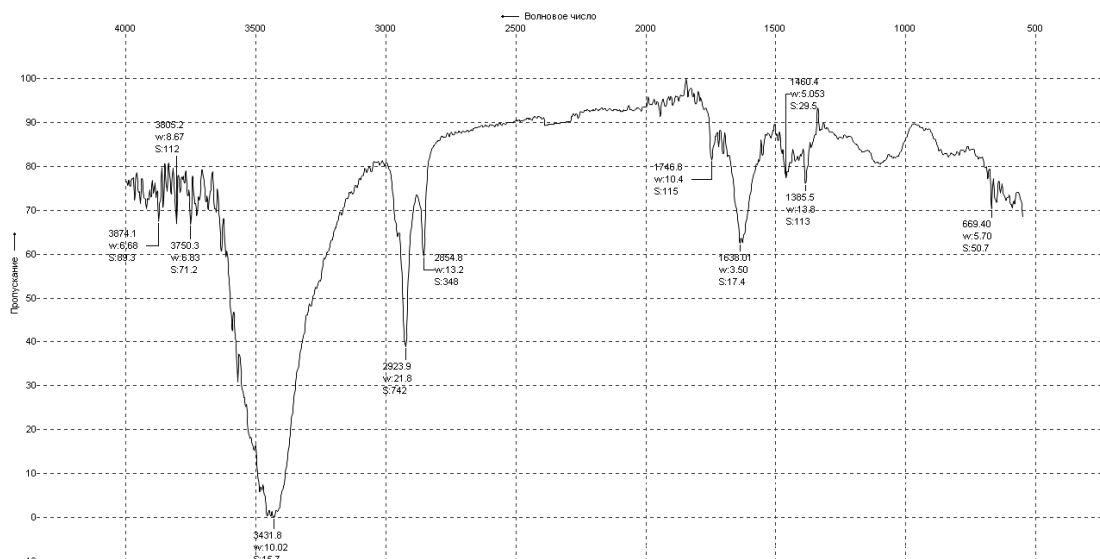


Рис. 3 ИК-спектр УНТ «Таунит-МД», окисленных в течение 15 часов в парах азотной кислоты при 140°C

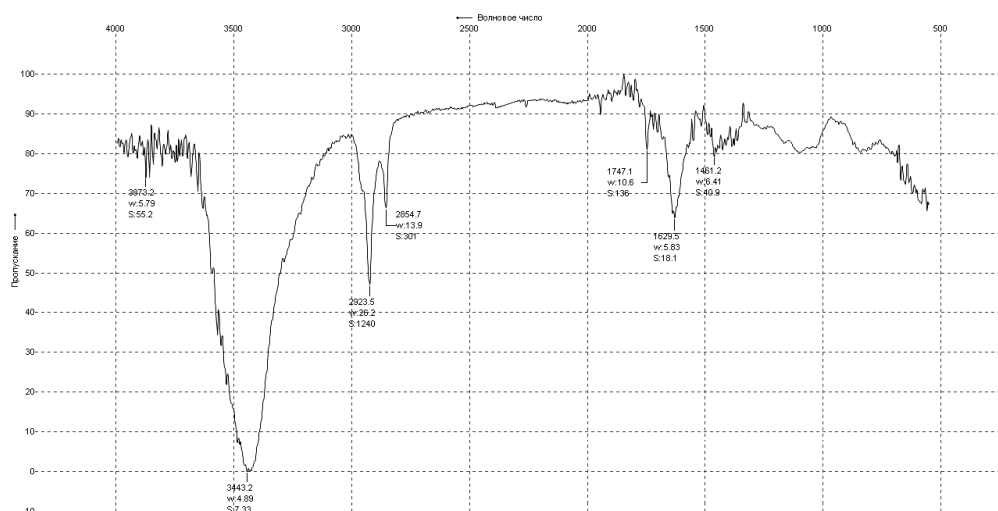


Рис. 4 ИК-спектр УНТ «Таунит-МД», окисленных в течение 20 часов в парах азотной кислоты при 140°C

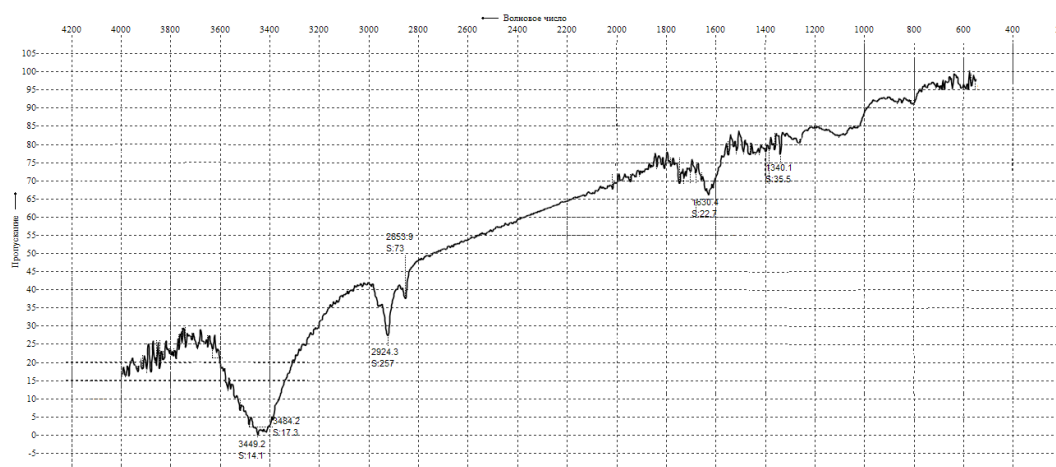


Рис. 5 ИК-спектр УНТ «Таунит-М», окисленные в течение 2 часов в парах азотной кислоты при 140°C

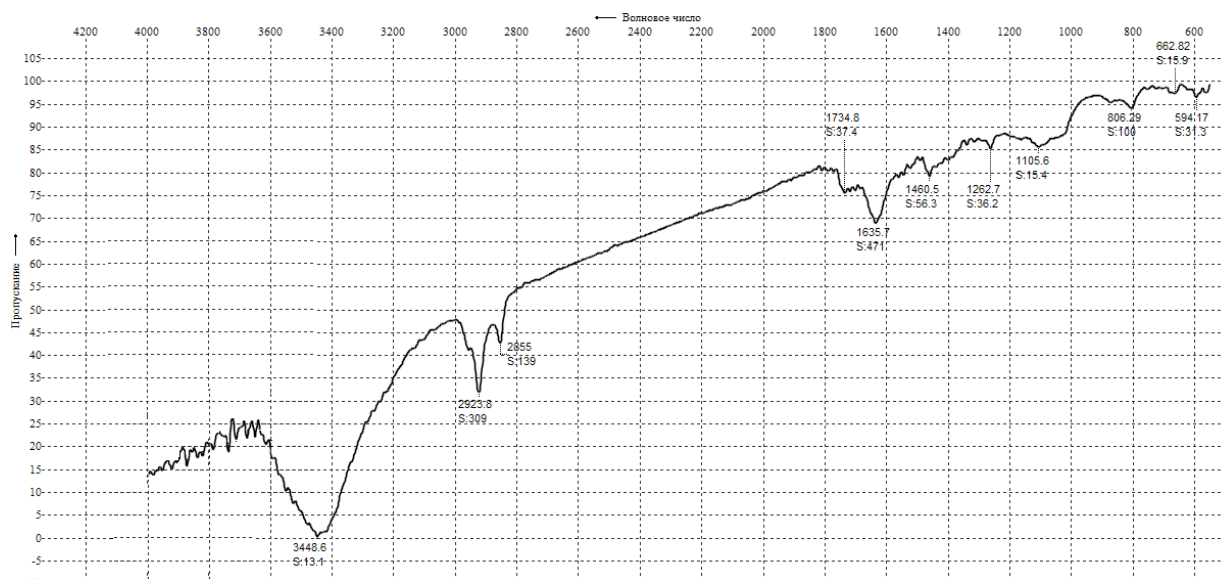


Рис. 6 ИК-спектр УНТ «Таунит-М», окисленных в течение 5 часов в парах азотной кислоты при 140°C

Приложение 4. Данные энергодисперсионного анализа образцов
УНТ «Таунит-М», окисленных в парах азотной кислоты

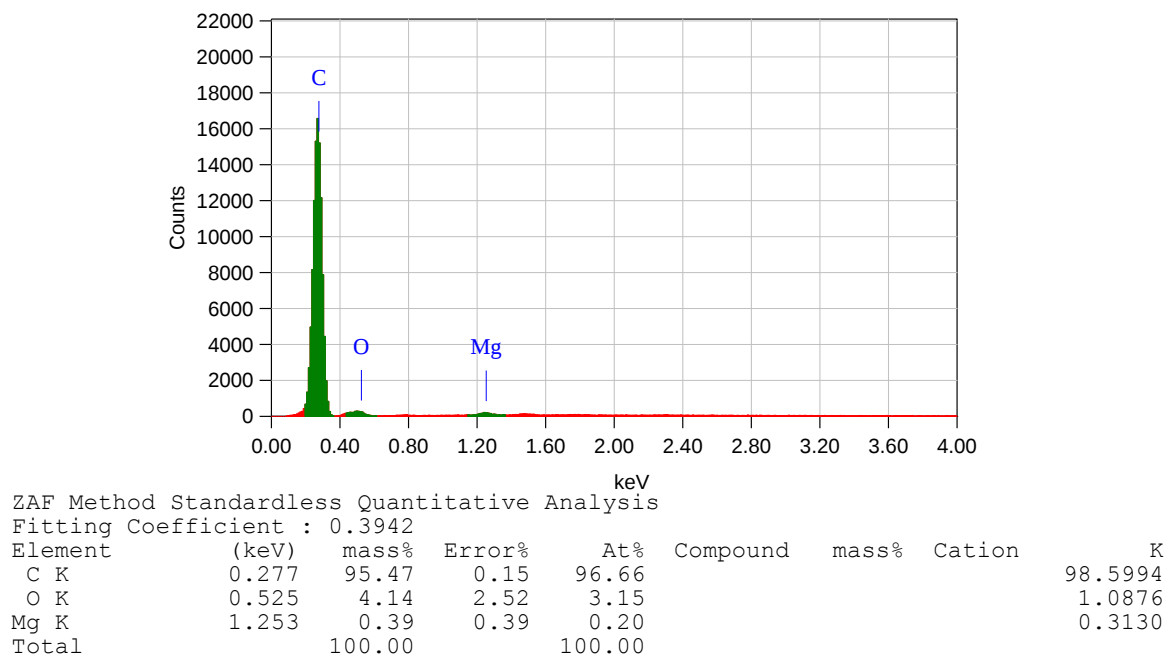


Рис. 1 Результаты химического анализа очищенных от примесей
металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М»

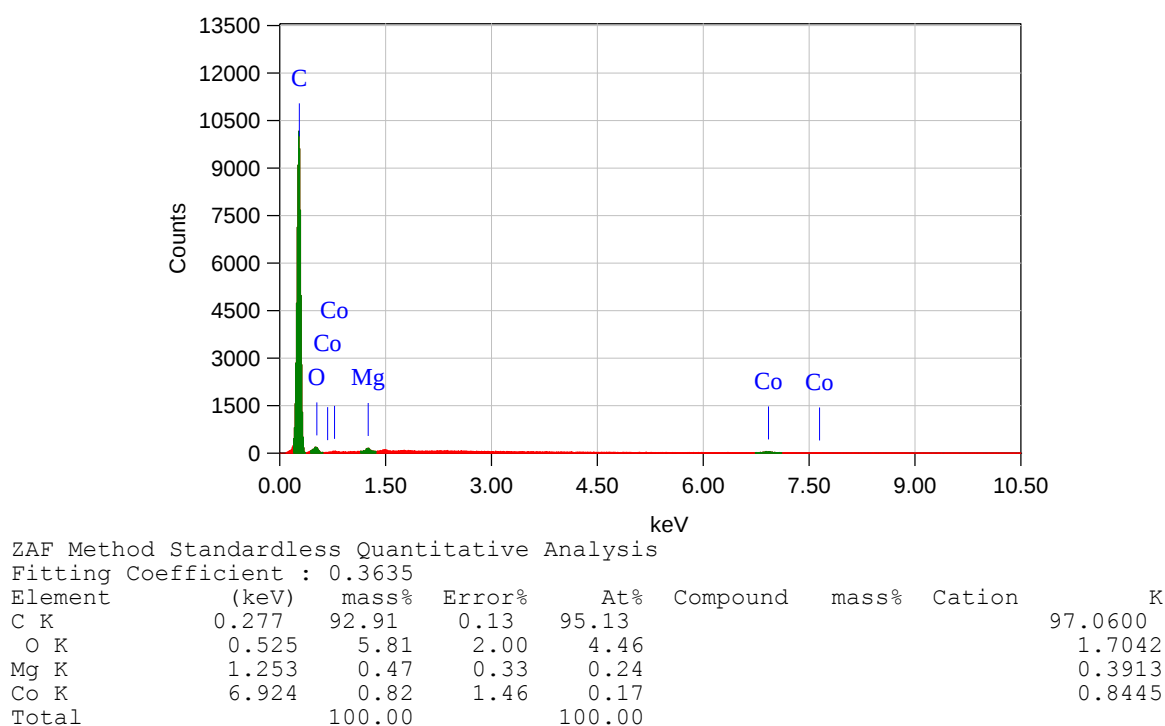
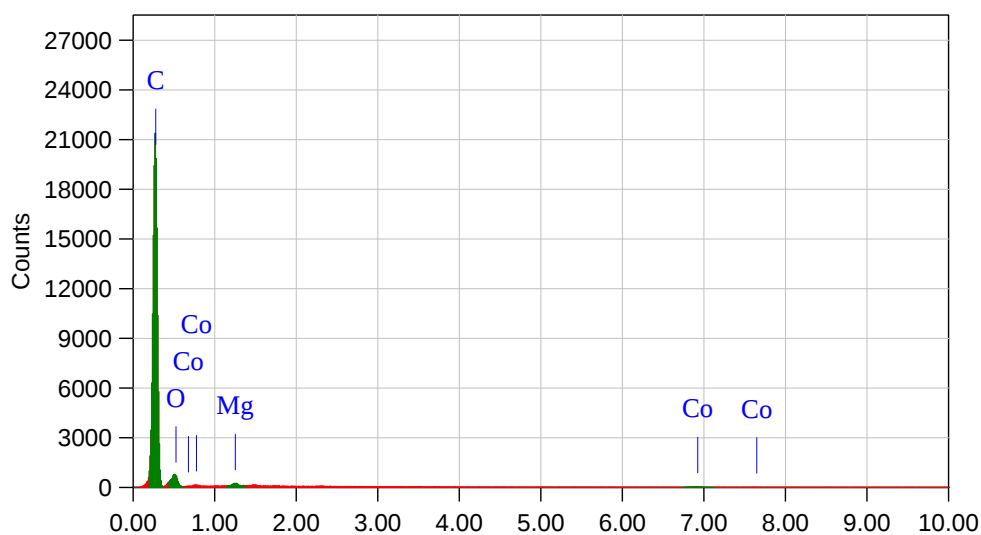


Рис. 2 Результаты химического анализа УНТ «Таунит-М», окисленных
в парах азотной кислоты в течение 2 часов при 120 °С



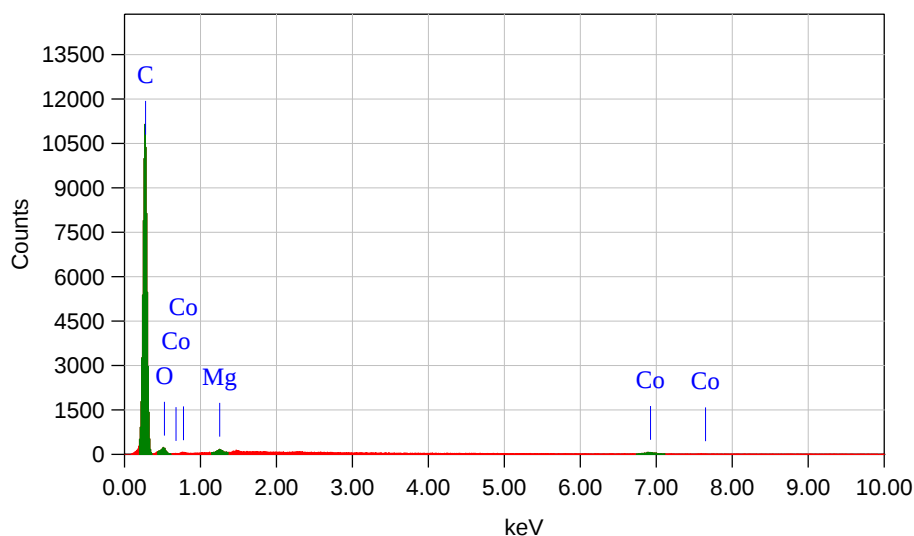
keV

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.3683

Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K
C K	0.277	89.17	0.14	91.89				96.0118
O K	0.525	10.18	1.89	7.88				3.3450
Mg K	1.253	0.32	0.34	0.16				0.2794
Co K	6.924	0.33	1.47	0.07				0.3637
Total		100.00		100.00				

Рис. 3 Результаты химического анализа поверхности УНТ «Таунит-М», окисленных в парах азотной кислоты в течение 2 часов при 140 °С



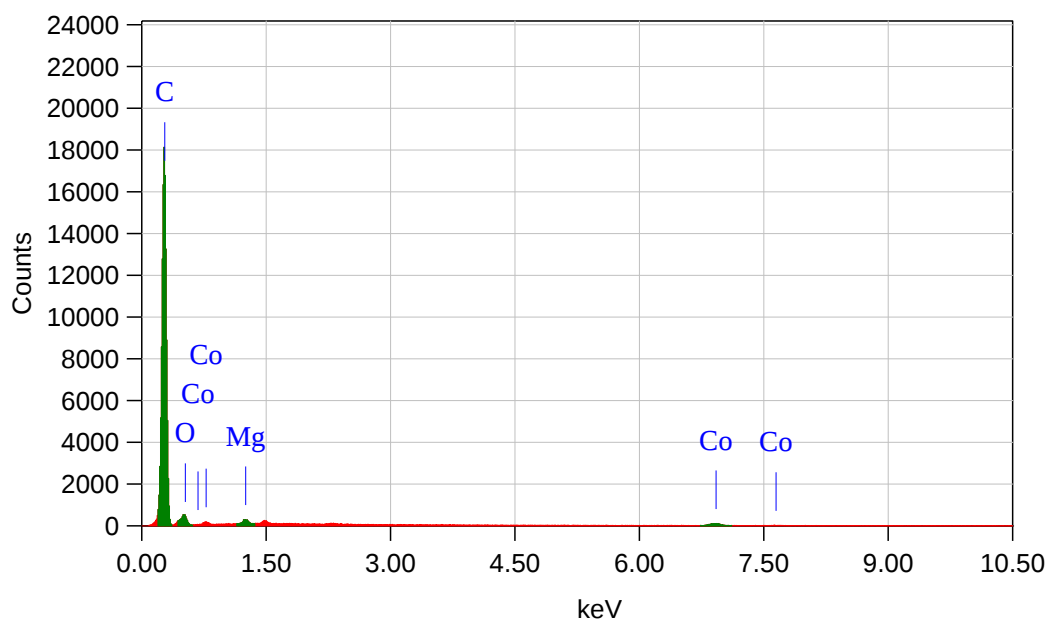
keV

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.3787

Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K
C K	0.277	92.52	0.14	94.95				96.7432
O K	0.525	5.99	2.07	4.62				1.7876
Mg K	1.253	0.40	0.35	0.21				0.3405
Co K	6.924	1.08	1.52	0.23				1.1287
Total		100.00		100.00				

Рис. 4 Результаты химического анализа поверхности УНТ «Таунит-М», окисленных в парах азотной кислоты в течение 2 часов при 160 °С



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.3627

Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K
C K	0.277	90.41	0.13	93.42				95.6425
O K	0.525	7.81	1.84	6.06				2.5236
Mg K	1.253	0.50	0.32	0.26				0.4387
Co K	6.924	1.28	1.40	0.27				1.3952
Total		100.00		100.00				

Рис. 5 Результаты химического анализа поверхности УНТ «Таунит-М», окисленных в парах азотной кислоты в течение 2 часов при 180 °С

Приложение 5. Спектры КР окисленных в парах азотной кислоты углеродных нанотрубок «Таунит-М» и «Таунит-МД»

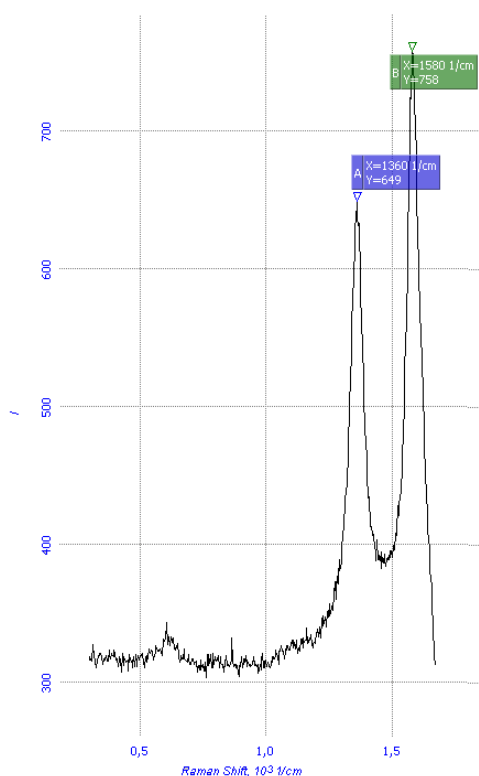


Рис. 1 Спектры КР УНТ «Таунит-М» после 2-часовой обработки в парах азотной кислоты при 120°C

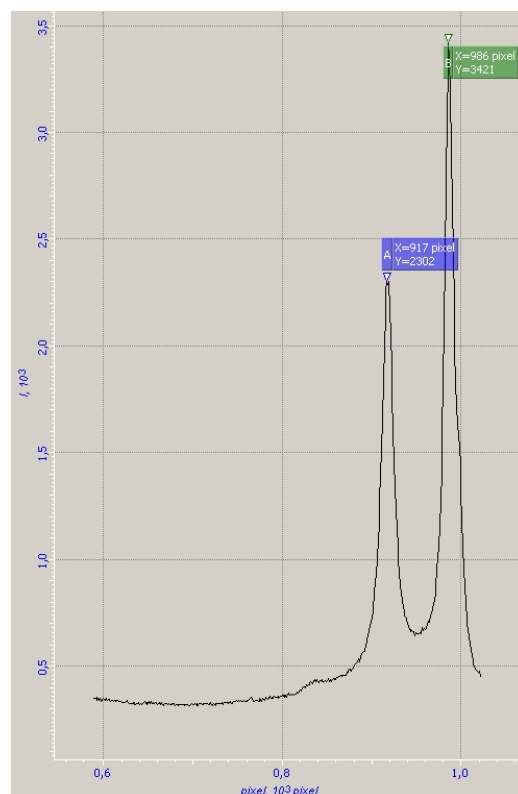


Рис.2 Спектры КР УНТ «Таунит-М» после 2-часовой обработки в парах азотной кислоты при 140°C

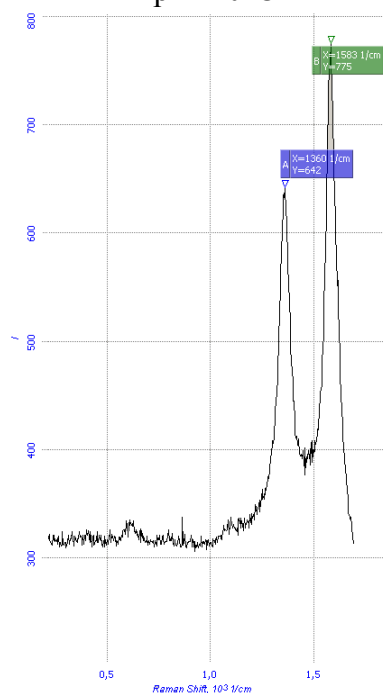


Рис. 3 Спектры КР УНТ «Таунит-М» после 2-часовой обработки в парах азотной кислоты при 180°C

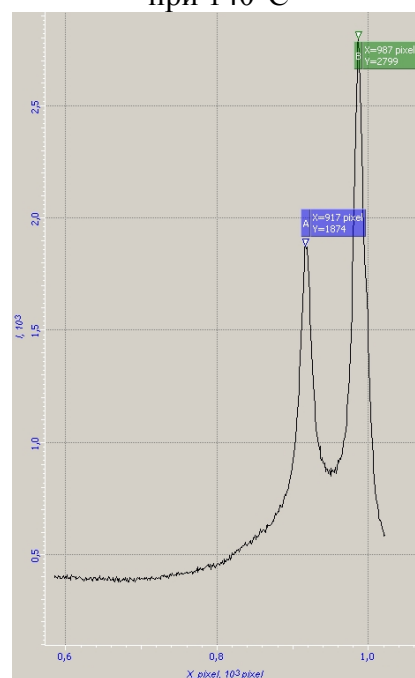


Рис. 4 Спектры КР УНТ «Таунит-М» после 5-часовой обработки в парах азотной кислоты при 140°C

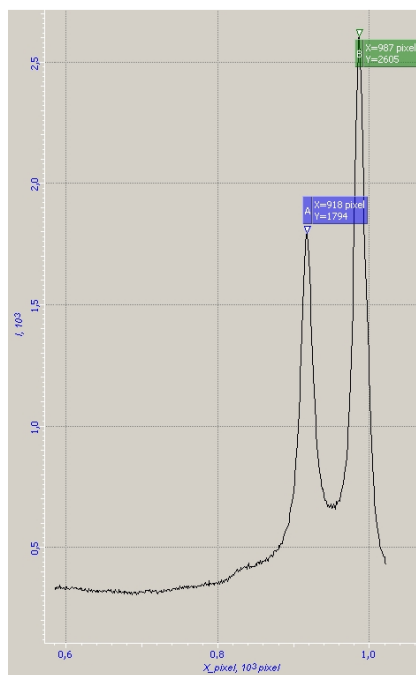


Рис. 5 Спектры КР УНТ «Таунит-М» после 10-часовой обработки в парах азотной кислоты при 140°C

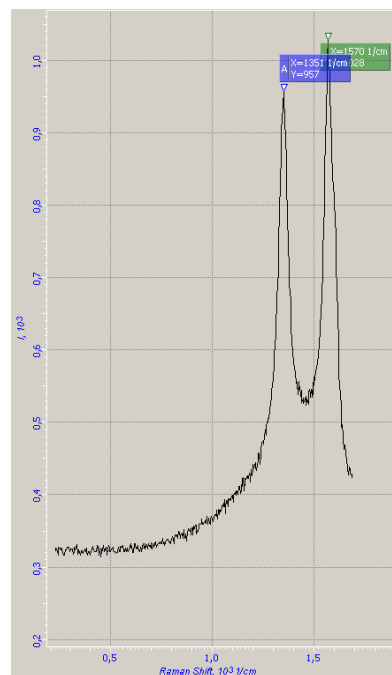


Рис. 6 Спектры КР УНТ «Таунит-М» после 20-часовой обработки в парах азотной кислоты при 140°C

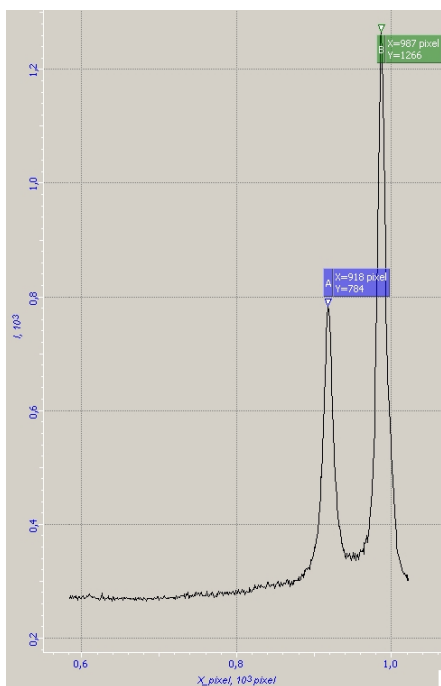


Рис. 7 Спектры КР УНТ «Таунит-МД» после 2-часовой обработки в парах азотной кислоты при 140°C

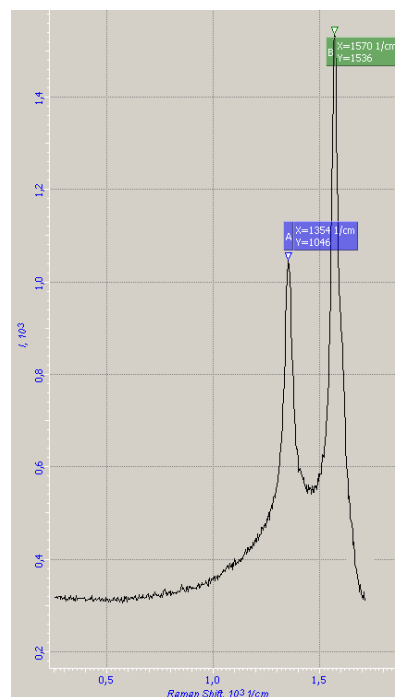


Рис. 8 Спектры КР УНТ «Таунит-МД» после 5-часовой обработки в парах азотной кислоты при 140°C

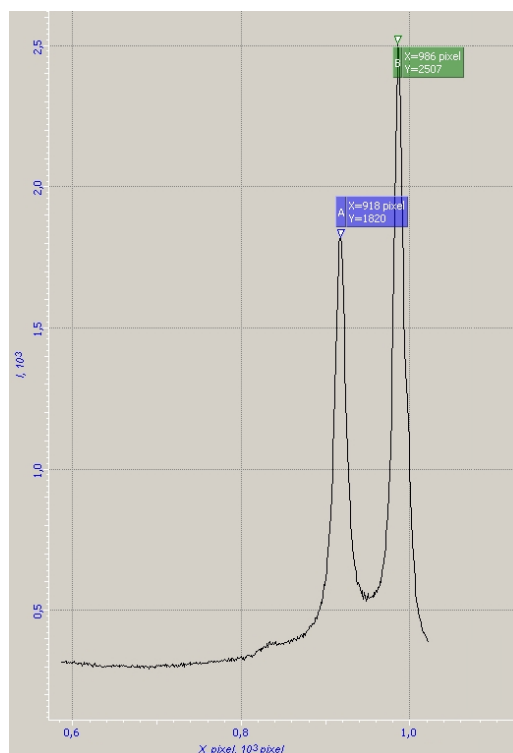


Рис. 9 Спектры КР УНТ «Таунит-МД» после 10-часовой обработки в парах азотной кислоты при 140°C

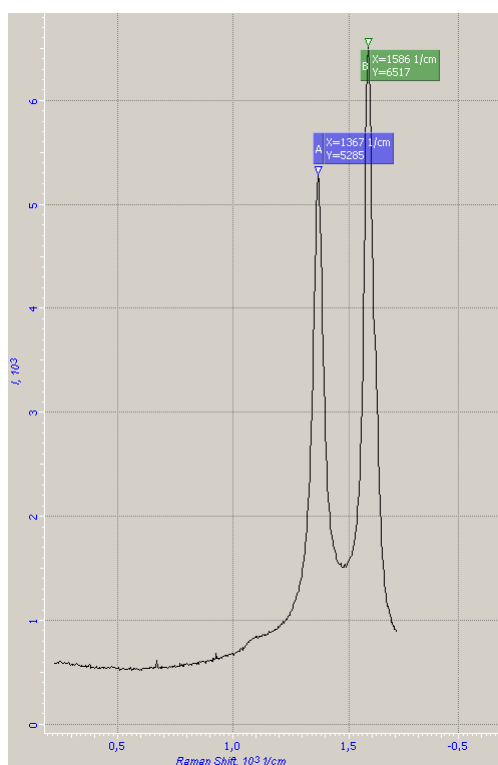


Рис. 10 Спектры КР УНТ «Таунит-МД» после 20-часовой обработки в парах азотной кислоты при 140°C

Приложение 6. Данные хроматографического анализа газообразных продуктов функционализации углеродных нанотрубок «Таунит-М» и «Таунит-МД» в парах азотной кислоты

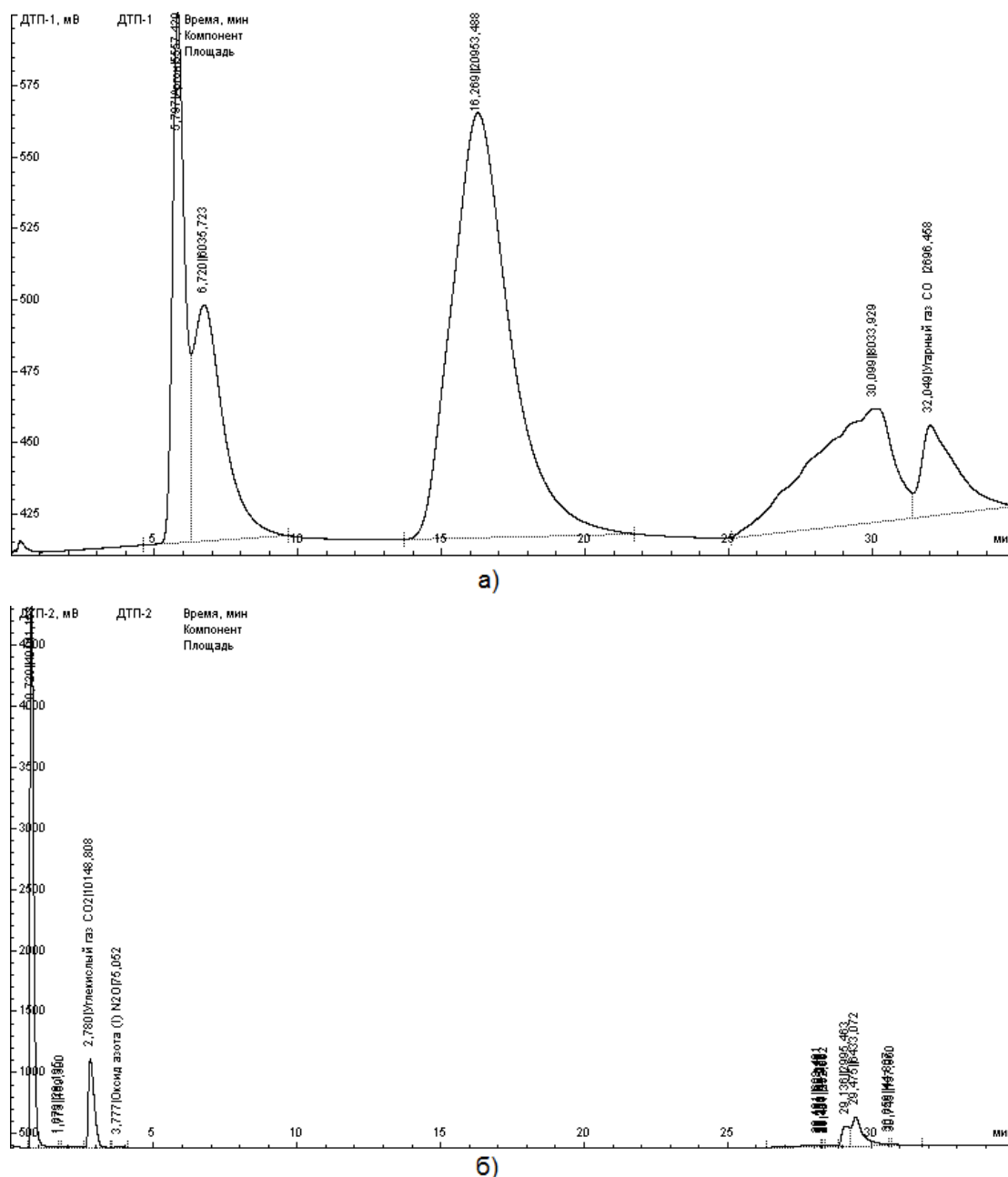


Рис. 1 Хроматограмма газовой смеси на выходе из реактора газофазного окисления неочищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-МД» через 2,5 часа после начала подачи окислителя. $t=140^{\circ}\text{C}$. Окислитель – пары 65% -ной HNO_3 . Анализ проведен после охлаждения смеси и конденсации паров H_2O . Детектор – ДТП. (а – неподвижный носитель СаА; б – неподвижный носитель – хромосорт - 102)

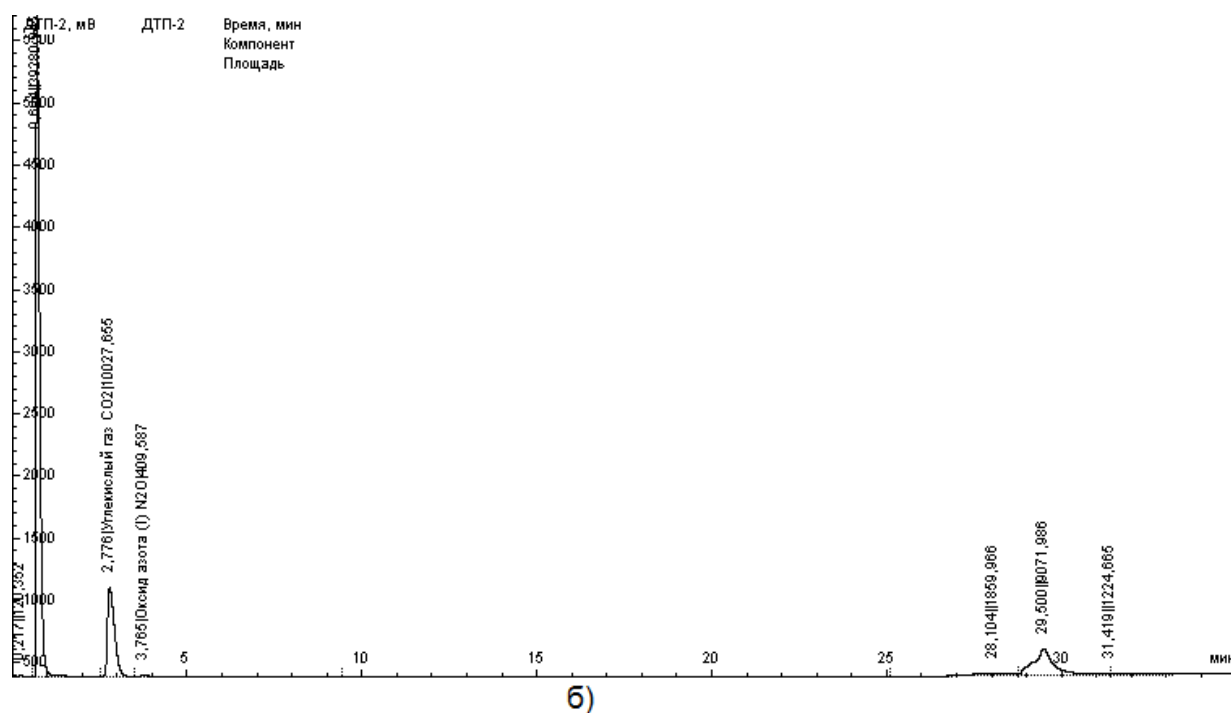
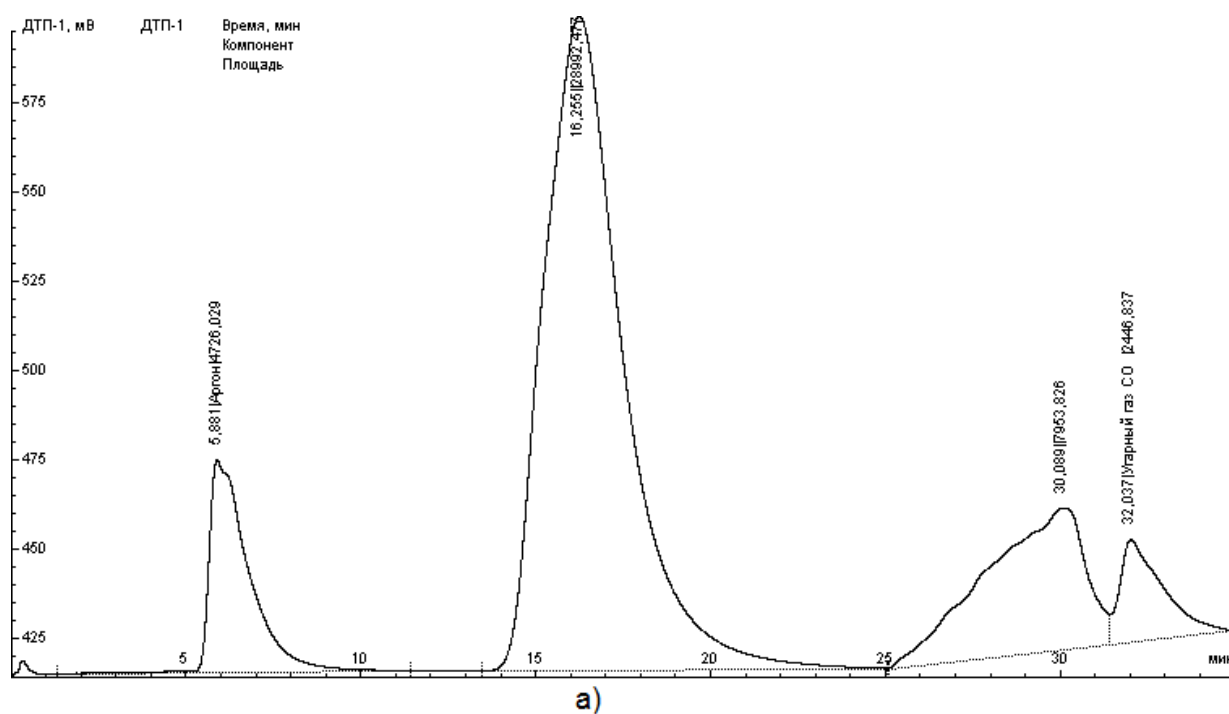
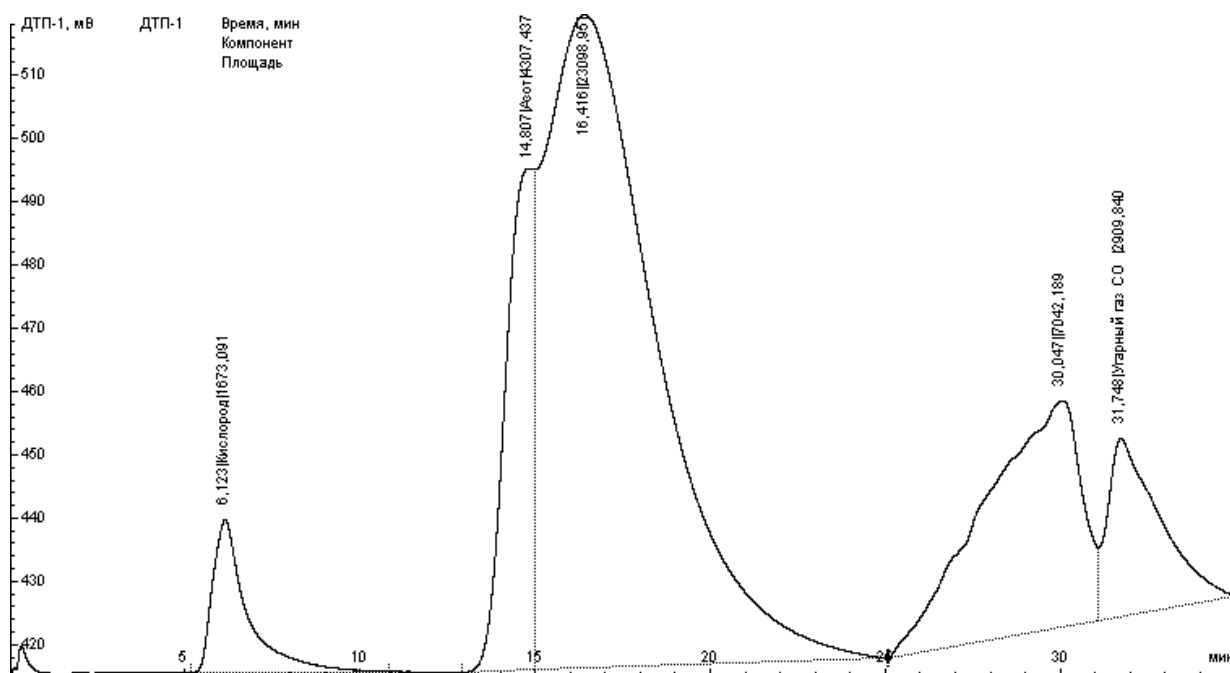
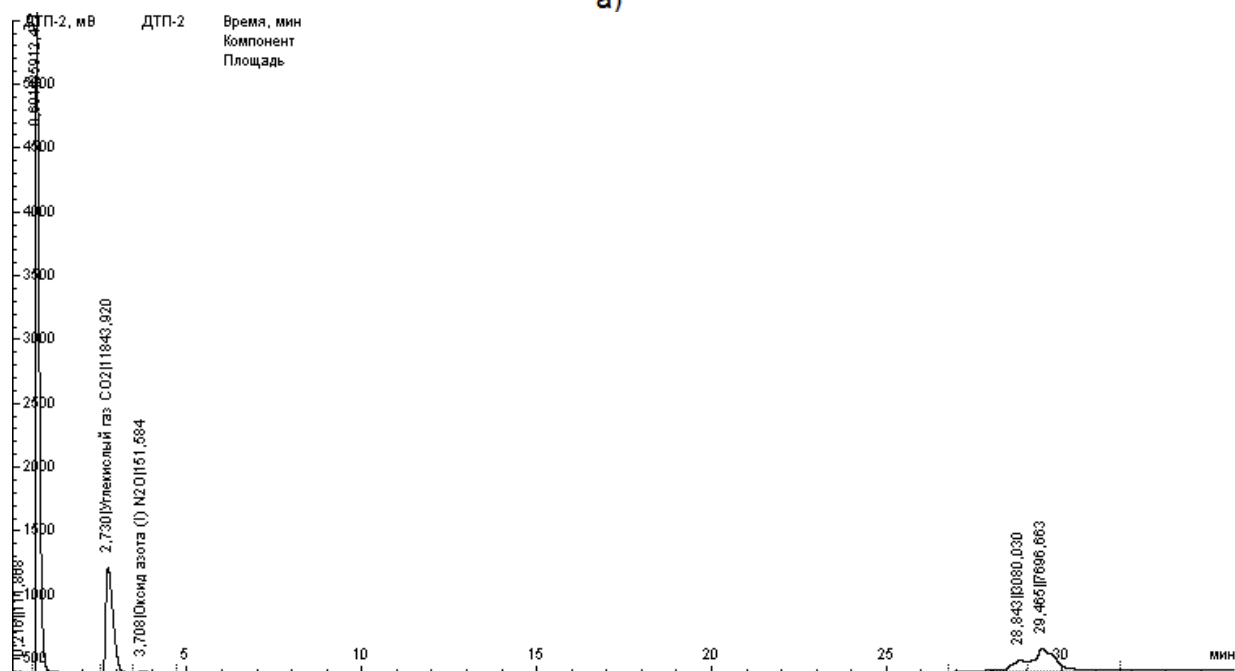


Рис. 2 Хроматограмма газовой смеси на выходе из реактора газофазного окисления неочищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-МД» через 4,5 часа после начала подачи окислителя. $t=140^{\circ}\text{C}$. Окислитель – пары 65% -ной HNO_3 . Анализ проведен после охлаждения смеси и конденсации паров H_2O . Детектор – ДТП. (а – неподвижный носитель СаА; б – неподвижный носитель – хромосорт - 102)

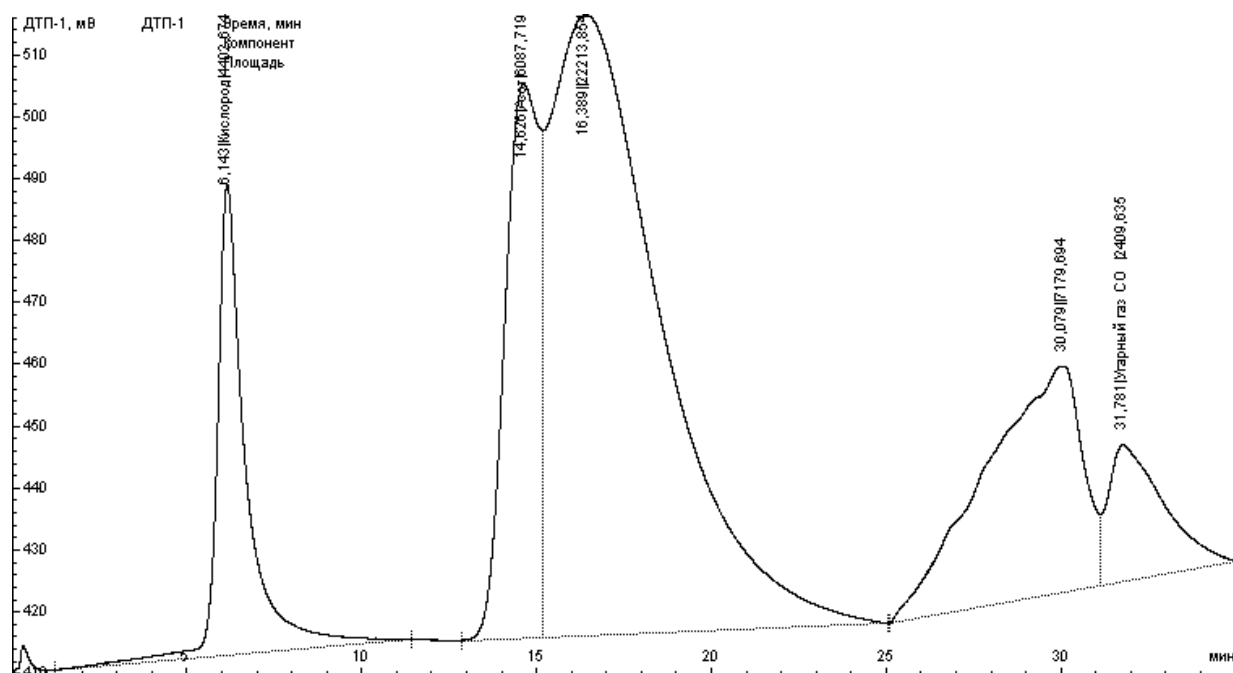


a)

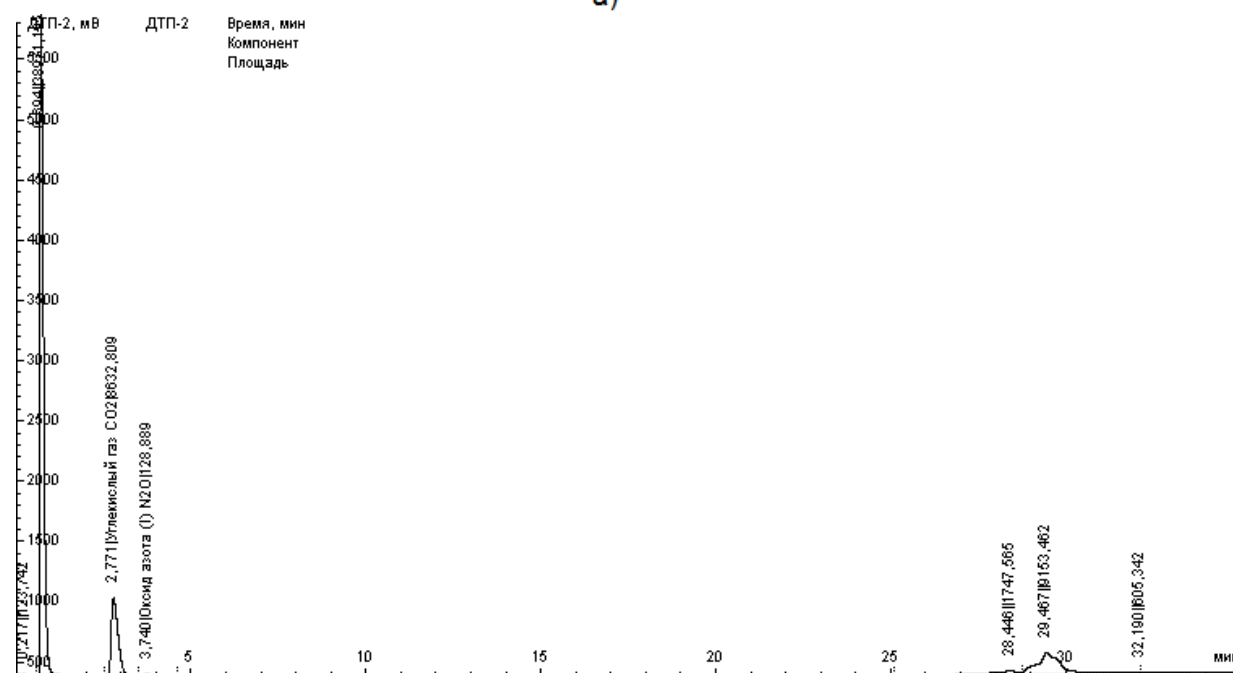


б)

Рис. 3 Хроматограмма газовой смеси на выходе из реактора газофазного окисления неочищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» через 2,5 часа после начала подачи окислителя. $t=140^{\circ}\text{C}$. Окислитель – пары 65% -ной HNO_3 . Анализ проведен после охлаждения смеси и конденсации паров H_2O . Детектор – ДТП. (а – неподвижный носитель СаА; б – неподвижный носитель – хромосорт - 102)

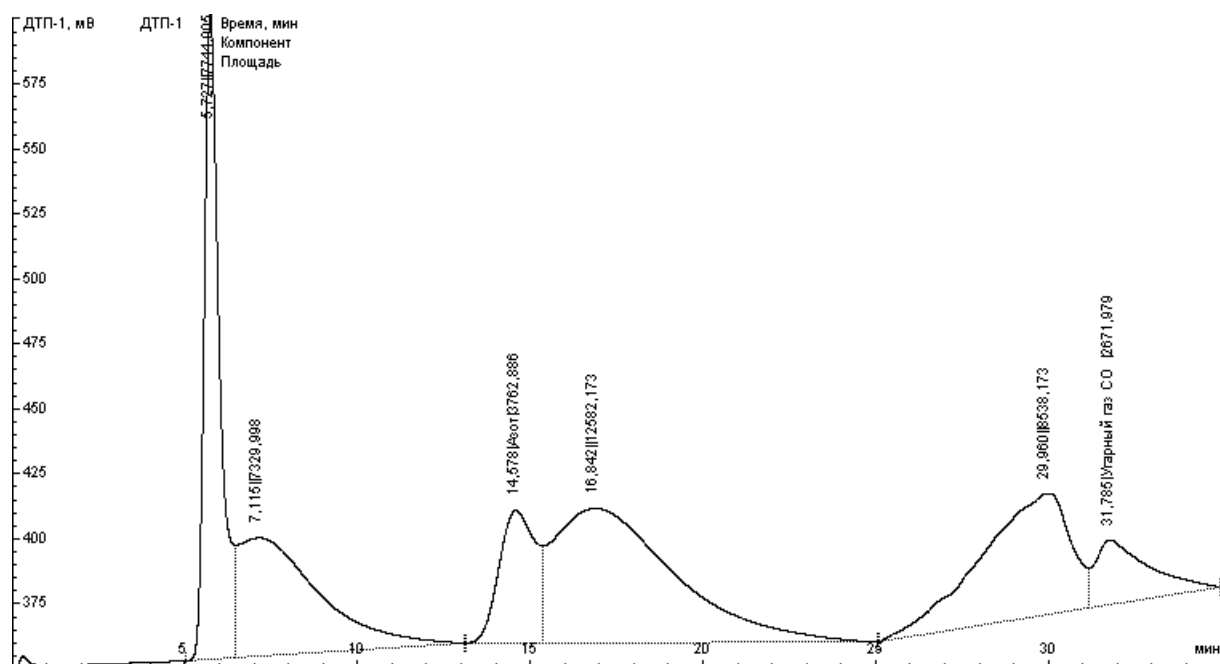


а)

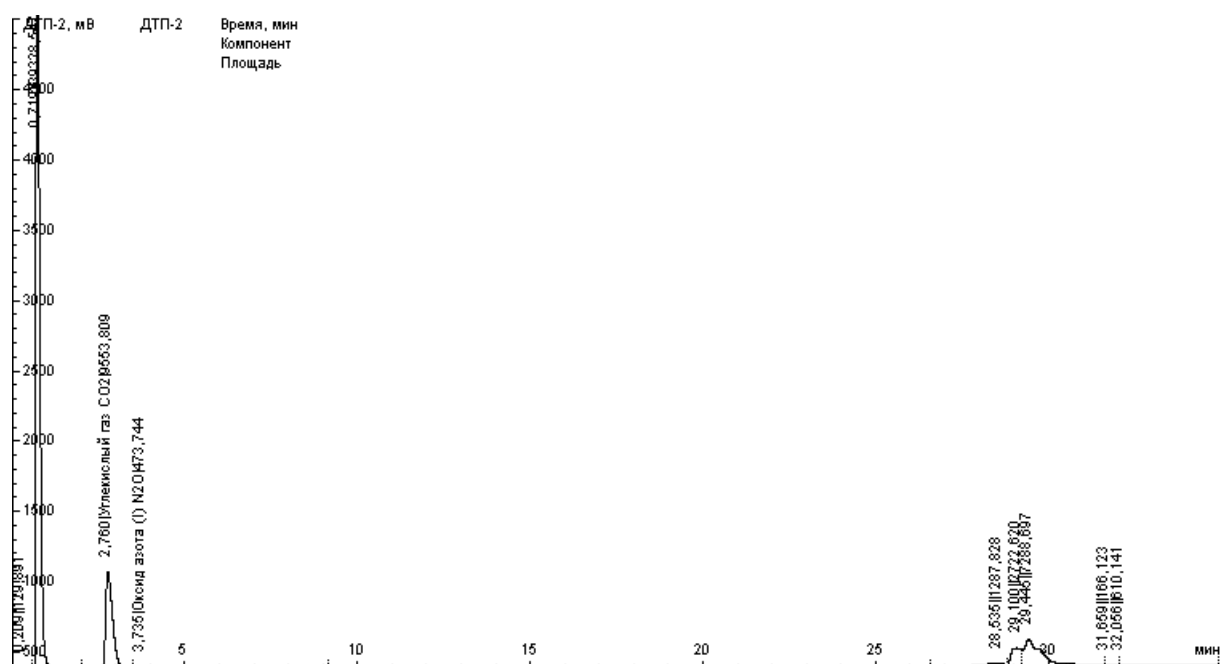


б)

Рис. 4 Хроматограмма газовой смеси на выходе из реактора газофазного окисления неочищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» через 4,5 часа после начала подачи окислителя. $t=140^{\circ}\text{C}$. Окислитель – пары 65% -ной HNO_3 . Анализ проведен после охлаждения смеси и конденсации паров H_2O . Детектор – ДТП. (а – неподвижный носитель СаА; б – неподвижный носитель – хромосорт - 102)

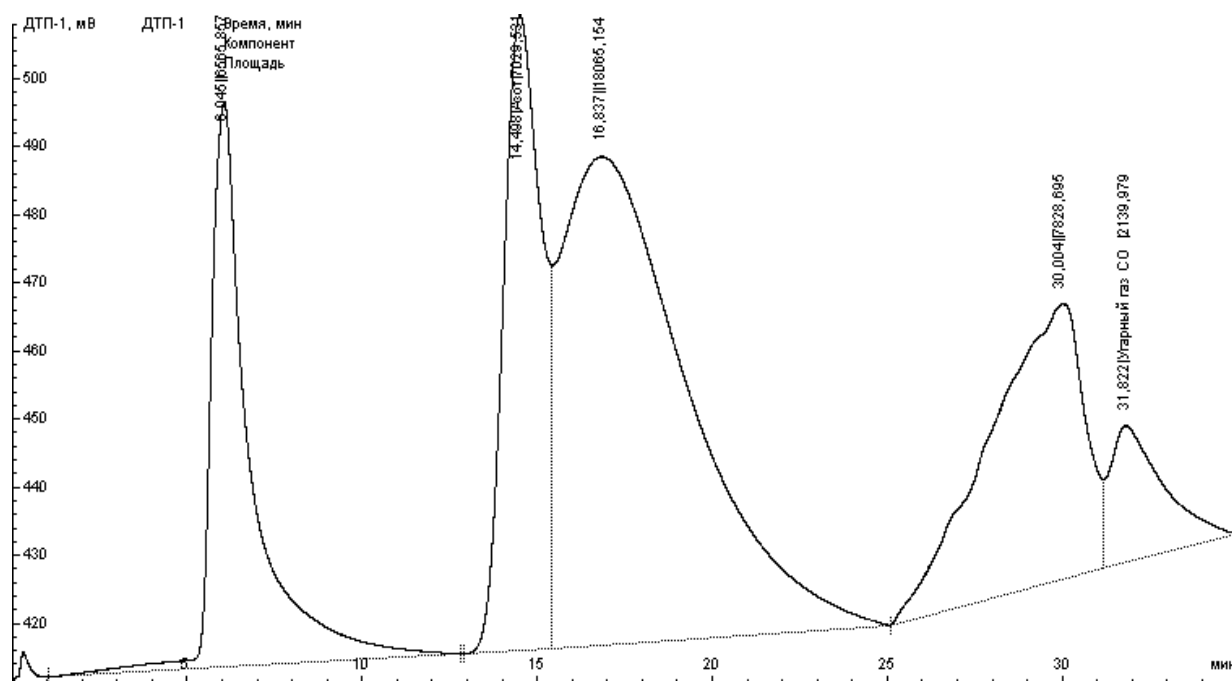


а)

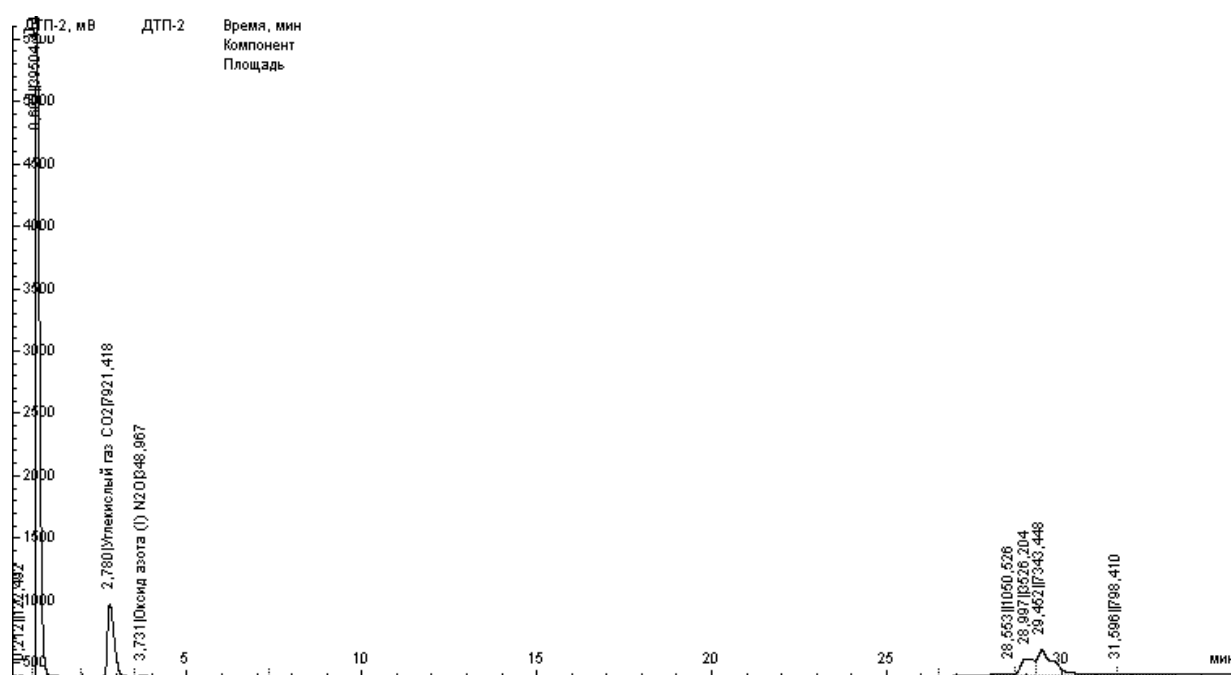


б)

Рис. 5 Хроматограмма газовой смеси на выходе из реактора газофазного окисления очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» через 2,5 часа после начала подачи окислителя. $t=140^{\circ}\text{C}$. Окислитель – пары 65% -ной HNO_3 . Анализ проведен после охлаждения смеси и конденсации паров H_2O . Детектор – ДТП. (а – неподвижный носитель СаА; б – неподвижный носитель хромосорт – 102)



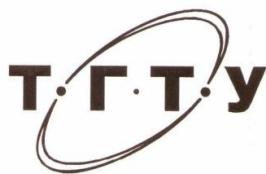
а)



б)

Рис. 6 Хроматограмма газовой смеси на выходе из реактора газозофазного окисления очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» через 4,5 часа после начала подачи окислителя. $t=140^{\circ}\text{C}$. Окислитель – пары 65% -ной HNO_3 . Анализ проведен после охлаждения смеси и конденсации паров H_2O . Детектор – ДТП. (а – неподвижный носитель СаА; б – неподвижный носитель – хромосорт - 102)

Приложение 7. Акты о внедрении результатов диссертационной работы



Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»
392000 Тамбов, ул. Советская, 106
Телефон (4752) 63-10-19, факс (4752) 63-06-43, E-mail: tstu@admin.tstu.ru
Лиц. №1625 сер. ААА №001693 выд. Федеральной службой по надзору в сфере образования и науки 05.08.2011
ИНН 6831006362, ОКПО 02069289



УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

д.п.н., профессор

Н.В. Молоткова

Дата «__» сентября 2014 года

АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы
Горского Сергей Юрьевича

Комиссия в составе:

председатель – Брянкин К.В., начальник Учебно-методического управления,
д.т.н., профессор;

члены комиссии – Гатапова Н.Ц., зав. кафедрой «Технологические процессы,
аппараты и техносферная безопасность», д.т.н., профессор, Полушкин Д.Л.,
директор Технологического института, к.т.н., доцент, Ткачев А.Г., зав. кафедрой
«Техника и технологии производства нанопроductов», д.т.н., профессор

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Разработка процесса функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.14 – Процессы и аппараты химических технологий и 02.00.04 – Физическая химия, использованы в учебном процессе ФГБОУ ВПО «ТГТУ» при проведении лабораторных практикумов по дисциплине «Свойства углеродных наноматериалов» для магистров, обучающихся по направлению 222900 «Нанотехнологии и микросистемная техника», и дисциплине «Химия наноматериалов и наносистем» для бакалавров, обучающихся по направлению 152200 «Наноинженерия».

Председатель комиссии

Брянкин К.В.

Члены комиссии

Гатапова Н.Ц.

Полушкин Д.Л.

Ткачев А.Г.

«СОГЛАСОВАНО»

И.о. Ректора ФГБОУ ВПО «ТГТУ»,
д.т.н., профессор

М. Н. Краснянский

«03»

2014 г.

М.П.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ОАО «ЗАВКОМ»

С.В. Булах

«03»

2014 г.

М.П.

А К Т

о внедрении

1. Мы, нижеподписавшиеся, представители Открытого акционерного общества «Тамбовский завод «Комсомолец» имени Н.С. Артёмова», именуемого в дальнейшем ОАО «ЗАВКОМ», в лице Генерального директора **Булаха Сергея Витальевича**, с одной стороны и Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет», именуемого в дальнейшем ФГБОУ ВПО «ТГТУ», в лице исполняющего обязанности ректора **Краснянского Михаила Николаевича** с другой стороны, составили настоящий акт о том, что ФГБОУ ВПО «ТГТУ» представил, а ОАО «ЗАВКОМ» внедрил:

- рекомендации по организации опытно-промышленного производства функционализированных углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты на специализированном участке «Нанотехнологий». Проектная мощность производства 100 кг/год;
- рекомендации по реализации процесса жидкофазной обработки в азотной кислоте, реализуемого в рамках опытного производства функционализированных нанотрубок. Мощность производства – 1000 кг/год.

Результаты внедренного научного исследования получены доцентом, к.х.н. Дьяковой Т.П. и аспирантом Горским С.Ю. под руководством д.т.н., профессора Ткачева А.Г.

2. *Краткое описание и основные технические характеристики внедряемой продукции, отличительные черты, положительные качества и технико-экономические преимущества:*

В результате научного исследования разработаны новые процессы газофазной функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты позволяющие многократно снизить нормы расхода сырья и нагрузку на окружающую среду, по сравнению с существующими технологиями. Разработан и передан ОАО «Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н.С.

нагрузку на окружающую среду, по сравнению с существующими технологиями. Разработаны и переданы ОАО «ЗАВКОМ» эскизы технологических схем промышленного производства функционализированных углеродных нанотрубок и определены основные требования к технологическому оборудованию, что позволило силами конструкторской службы завода перейти к разработке проекта инновационного производства, не имеющего аналогов в Российской Федерации и выполняющего функцию импортзамещения. Определен диапазон технологических параметров реализации процесса газофазной функционализации в парах азотной кислоты, температура 140 °С и время обработки 10-20 часов.

3. *Уровень и масштабы внедрения; конкретные показатели, характеризующие результаты внедрения:*

Проектная производительность технологической схемы реализующей газофазную технологию – 100 кг/год; Рентабельность производства $56 \div 65$ %. Ожидаемая прибыль от реализации инновационной продукции составляет 1540 тыс. руб. в год. Принято решение об изготовлении технологического оборудования и вводе в эксплуатацию опытно-промышленного производства функционализированных углеродных нанотрубок. Проектная производительность технологической схемы реализующей жидкофазную технологию – 1000 кг/год; Рентабельность производства $43 \div 49$ %. Ожидаемая прибыль от реализации инновационной продукции составляет 4110 тыс. руб. в год. В настоящий момент изготовлено технологическое оборудование и проводятся работы по монтажу технологической схемы опытно-промышленного производства функционализированных углеродных нанотрубок.

4. Выводы:

Разработанные процессы и технологическая схема может стать основой для создания предприятий углеродной наноиндустрии Российской Федерации.

Руководитель научной группы,
Зав. кафедрой «ТТПН»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ», д.т.н., проф.

 А.Г. Ткачев

« 03 » 09 2014 г.

Менеджер по научно-техническому
развитию ОАО «ЗАВКОМ»

 Д.В. Таров

« 03 » 09 2014 г.

Начальник участка «Нанотехнологий» ОАО «ЗАВКОМ»

 М.Ю. Радижевский

« 03 » 09 2014 г.