

*С. Ю. Горский**

ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

Окисление является одним из наиболее простых, доступных и распространенных способов ковалентной функционализации углеродных нанотрубок (УНТ) и способствует формированию на их поверхности различных кислородсодержащих групп (гидроксильных, карбонильных, лактонных, карбоксильных и т.п.). Функционализированные такими способами УНТ обладают химическим сродством к полярным полимерным матрицам, благодаря чему лучше диспергируются в них, являясь при этом более эффективными компонентами композиционных материалов и придавая им повышенные прочностные характеристики, электропроводящие и радиоэкранирующие свойства.

Как правило, в качестве реагентов, окисляющих углеродные нанотрубки, используют концентрированную азотную кислоту, ее смесь с серной кислотой (в соотношении 3:1), перекись водорода, перманганат калия и др. Однако для получения материалов с достаточной степенью функционализации описанными способами требуется длительная обработка и высокий расход реагентов на единицу массы УНТ, что оправдано только в лабораторных условиях. Кроме того, показано выраженное изменение морфологии углеродных нанотрубок при интенсивном окислении в жидкофазных системах. Более перспективными с позиций опытно-промышленной реализации являются методы газо-

* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук, доцента ФГБОУ ВПО «ТГТУ» Т. П. Дьячковой.

фазной функционализации УНТ в парах различных окисляющих реагентов (HNO_3 , H_2O_2 и т.п.).

Целью настоящего исследования явилось выявление основных закономерностей газофазного окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и оценка возможности опытно-промышленной реализации данного процесса.

Опыты проводились в лабораторной установке (рис. 1), состоящей из вертикальной электрической печи 1, внутри которой располагался кварцевый трубчатый двухкамерный реактор. Верхняя камера с пористой керамической насадкой 2, снабженная патрубками для подачи жидкого окислителя 3 и инертного газа 4 предназначалась для испарения окисляющего реагента.

В нижнюю камеру 5 помещались УНТ, в ней протекал основной процесс. При этом высота слоя УНТ обозначена величиной h . Поскольку реагент подавался сверху, первыми в контакт с ним вступали УНТ, расположенные в верхней части слоя, поэтому он обозначен как «0». Нижняя камера заканчивается патрубком 6 для выхода газообразных продуктов реакции (оксиды азота, углекислый газ) и паров непрореагировавшей азотной кислоты.

Ранее [1] с помощью представленной лабораторной установки было изучено влияние расхода окисляющего реагента, температуры и продолжительности процесса на ряд свойств функционализированных УНТ.

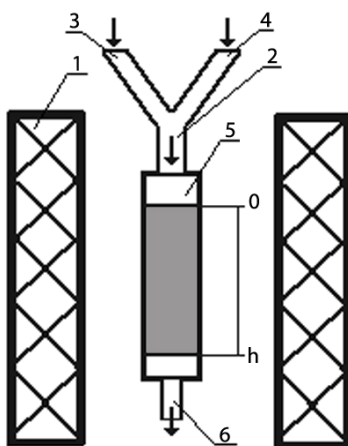


Рис. 1. Схема лабораторной установки для газофазной функционализации углеродных нанотрубок карбоксильными группами

Показано, что с увеличением продолжительности обработки степень функционализации поверхности УНТ COOH -группами (S_f) возрастает. Зависимость роста S_f обусловлена морфологией материала: для многослойных УНТ диаметром до 80 нм («Таунит-МД») производства «Нанотехцентр, Тамбов») она имеет ступенчатый характер; для малослойных тонких УНТ («Таунит-М», «Нанотехцентр», г. Тамбов) она резкая монотонная. Причем, в последнем слое невозможно проводить процесс длительное время, поскольку наблюдается деструкция и полное (до CO_2) окисление материала, сопровождающееся выраженной потерей массы. В целом показано, что посредством газофазного процесса можно получать функционализированные УНТ с высокими значениями S_f , однако время окисления должно быть оптимальным и строго лимитированным.

Однако при масштабировании этого процесса необходимо выяснить, при каких условиях окисление УНТ в стационарном слое является наиболее равномерным, и оценить влияние предварительной очистки УНТ от примесей металлоксидных катализаторов на эффективность функционализации. В ходе экспериментов оценивалась степень функционализации УНТ, пробы которых брались из разных по высоте точек стационарного слоя. Показано, что S_f очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ с температурой несколько возрастает. При 160°C она варьирует в пределах от 0,7 до 0,9 ммоль/г. Причем окисление в слое УНТ протекает равномерно (рис. 2).

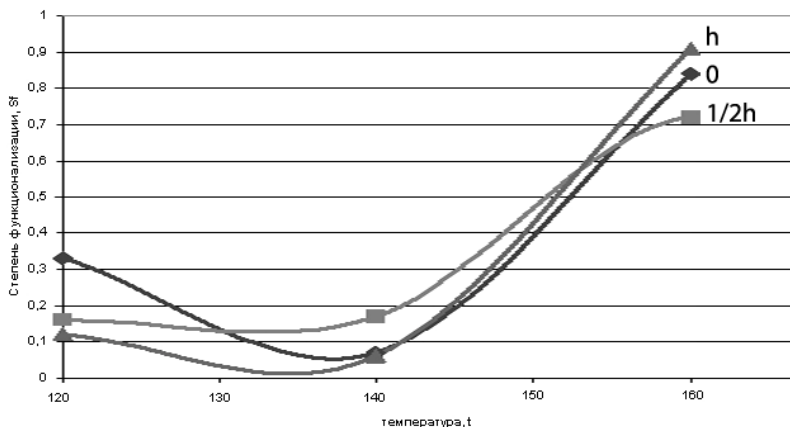


Рис. 2. Зависимости степени функционализации карбоксильными группами (S_f) очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» на различных по высоте уровнях стационарного слоя от температуры при окислении в парах азотной кислоты

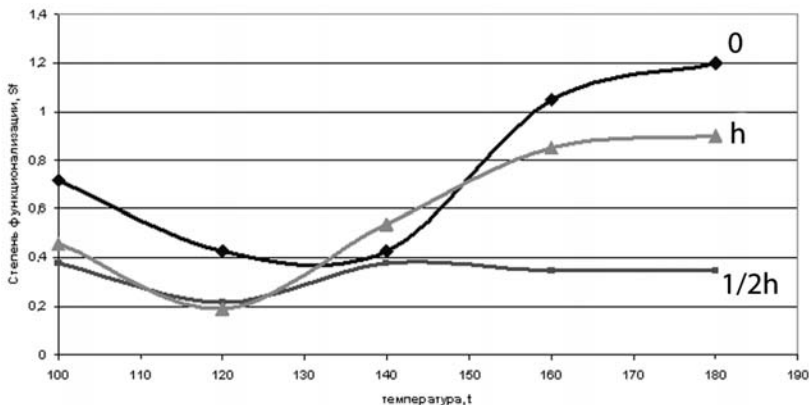


Рис. 3. Зависимости степени функционализации карбоксильными группами (S_f) неочищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» на различных по высоте уровнях стационарного слоя от температуры при окислении в парах азотной кислоты

При окислении в парах азотной кислоты предварительно неочищенных УНТ максимальная степень функционализации достигает 1,2 ммоль/г в верхней части слоя УНТ (рис. 3). Однако процесс протекает крайне неравномерно по высоте лабораторного реактора. Это можно объяснить тем, что остатки катализатора, в частности, переходных металлов в парах азотной кислоты могут образовывать нитраты, которые при температуре процесса тут же разлагаются и образуют нелетучие оксиды. Возможно из-за установления равновесия «нитрат переходного металла \leftrightarrow оксид переходного металла» 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. Протекание дополнительных, возможно, экзотермических вызывает появление точек локального перегрева в слое УНТ, из-за чего окисление становится неравномерным.

Следовательно, газофазное окисление очищенных от катализатора УНТ возможно в стационарном насыпном слое. Однако степень функционализации продукта при этом будет не столь высока. При окислении в парах азотной кислоты неочищенных УНТ позволяет достичь более высоких значений S_f , но реализовывать данный процесс необходимо при иных условиях. Предположительно это должен быть аппарат с псевдоожиженным слоем УНТ.

Список литературы

1. *Исследование* газофазного окисления углеродных нанотрубок / С. Ю. Горский, Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев и др. // Научное обозрение. – 2012. – № 6. – С. 173 – 176.

Работа выполнена на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО «ТГТУ»