

*Ю. В. Ботвина**

ОПТИМИЗАЦИЯ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) относятся к важнейшим наноструктурным материалам. Перспективы их практического применения связаны с уникальными механическими, электро- и теплофизическими свойствами, благодаря которым МУНТ можно использовать в нанoeлектронике, водородной энергетике, катализе, конструкционных материалах и т.д. Наполнение полимера малым количеством УНТ (менее 1% по массе) приводит к упрочнению, появлению проводимости и т.д. [1]. Однако для получения таких эффектов, как правило, необходимо равномерное распределение УНТ в объеме полимера и образование ковалентных связей между поверхностью нанотрубок и полимерными звеньями, что весьма проблематично ввиду высокой склонности углеродных нанотрубок к агломерации. В работе [2] показана целесообразность ковалентной функционализации МУНТ при применении в составе композиционных материалов. Для прививки к поверхности кислородсодержащих функциональных групп углеродные нанотрубки окисляют. Наиболее распространенным методом функционализации УНТ является обработка их азотной кислотой. Применение в качестве окислителя концентрированной азотной кислоты позволяет достичь ряда эффектов: 1) очистить полученные посредством CVD-синтеза МУНТ от примесей металлоксидных катализаторов; 2) удалить из материала остаточную аморфную фазу; 3) укоротить длинные нанотрубки; 4) получить на поверхности достаточное количество полярных функциональных групп. Исследование функционализированных УНТ в зависимости от условий синтеза позволяет выбирать оптимальные условия для получения углеродных наноматериалов с заданными свойствами.

В данной работе представлены результаты исследования кинетических закономерностей протекания процессов жидкофазной функционализации УНТ в концентрированной азотной кислоте с целью подбора оптимальных условий и разработки рекомендаций для дальнейшего масштабирования.

* Работа представлена в отборочном туре программы У.М.Н.И.К. 2013 г. в рамках Восьмой научной студенческой конференции «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития» ассоциации «Объединенный университет им. В. И. Вернадского» и выполнена под руководством канд. техн. наук, доцента ФГБОУ ВПО «ГГТУ» Т. П. Дьячковой.

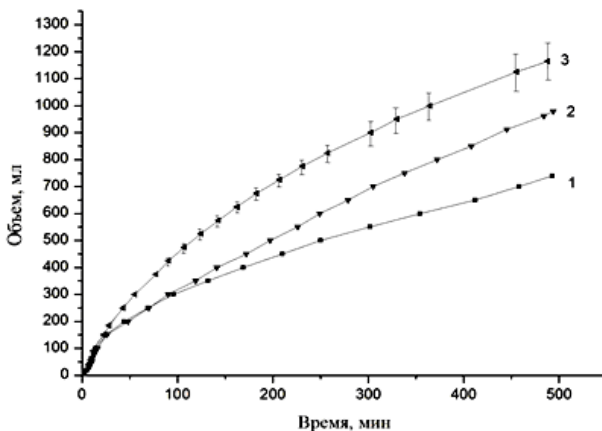


Рис. 1. Изменение объема выделенных газов (в пересчете на 1 г МУНТ) во время реакции окисления концентрированной азотной кислотой углеродных нанотрубок: 1 – «Таунит»; 2 – «Таунит-МД»; 3 – «Таунит-М»

В работе использованы углеродные нанотрубки «Таунит» ($d = 20 \dots 70$ нм; $l = 2$ нм; $S_{уд} = 120 \dots 130$ м²/г), «Таунит-М» ($d = 8 \dots 15$ нм, $l = 2$ нм; $S_{уд} = 300 \dots 320$ м²/г) и «Таунит-МД» ($d = 30 \dots 80$ нм, $l = 20$ нм; $S_{уд} = 180 \dots 200$ м²/г), произведенные ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов) CVD-способом. В качестве окисляющего реагента использована концентрированная азотная кислота квалификации «х.ч.». Температура процесса составляла 110...120 °С. В ходе его измерялся объем выделяющихся газов и определялось количество диоксида азота в них. Степень функционализации углеродных нанотрубок карбоксильными группами (в ммоль/г) оценивалась титриметрически.

Окисление углеродных нанотрубок азотной кислотой сопровождается выделением газообразных продуктов реакции, объем которых во времени растет, а скорость выделения снижается (рис. 1). Снижение скорости газовой выделенности в ходе процесса связано с постепенным снижением концентрации азотной кислоты. Необходимо отметить также взаимосвязь между объемом выделяющихся при реакции газов с величиной удельной поверхности реагирующих углеродных нанотрубок.

В состав газообразных продуктов окисления углеродных нанотрубок азотной кислотой могут входить оксиды азота переменной валентности, диоксид углерода, азот, пары воды. Наиболее токсичным компонентом данной смеси является диоксид азота (NO₂). На рисунке 2 видно, что объем NO₂ занимает лишь небольшую часть от всего количества выделившегося газа. Наибольшее содержание NO₂ при функционализации материала «Таунит М».

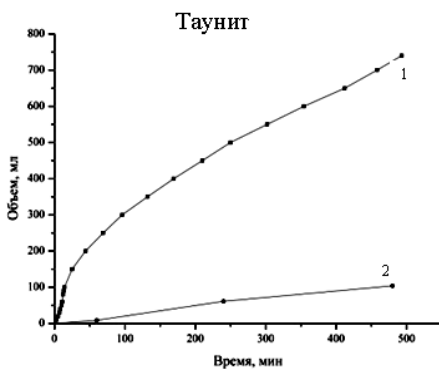
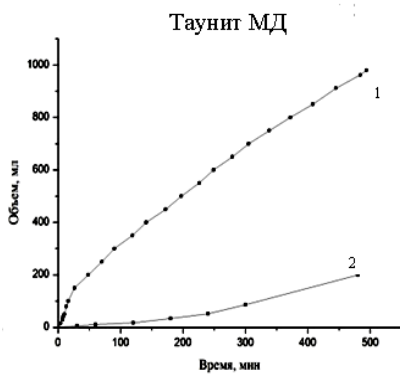
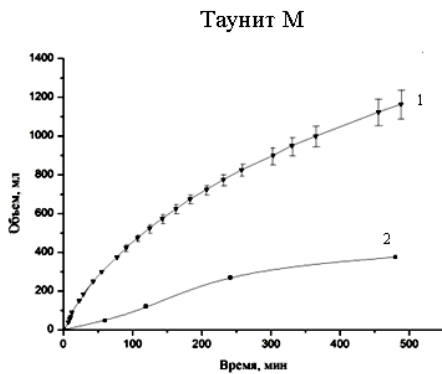


Рис. 2. Изменение общего объема выделившихся газов (1) и диоксида азота (2) в ходе окисления углеродных нанотрубок концентрированной азотной кислотой (110...120 °С)

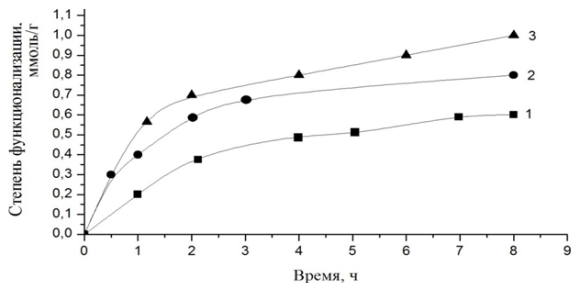


Рис. 3. Изменение степени функционализации карбоксильными группами в ходе окисления МУНТ «Таунит» (1), «Таунит-МД» (2) и «Таунит-М» (3) концентрированной азотной кислотой

Полученные в данном эксперименте сведения позволят провести необходимые расчеты при проектировании оборудования для утилизации NO_2 .

Степень функционализации МУНТ COOH -группами наиболее выражено увеличивается в первые 2 ч протекания процесса окисления (рис. 3). Затем рост замедляется, что соответствует определенным участкам на кинетических кривых рис. 2. На основании полученных данных можно определить оптимальное время процесса окисления с целью получения материалов с заданной степенью функционализации.

Причиной более высокой степени функционализации «Таунита-М» по сравнению с другими исследованными типами МУНТ при аналогичных условиях окисления является величина удельной поверхности и, как следствие, большее число вакансий для присоединения функциональных групп на единицу массы наноматериала.

Полученные в ходе данного исследования результаты планируется использовать при масштабировании процесса до опытно-промышленного производства окисленных форм многослойных углеродных нанотрубок.

Список литературы

1. *Processing, characterization, and modeling of carbon nanotube-reinforced multiscale composites* / M. Kim, Y.-B. Park, O. I. Okoli, C. Zhang // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. – P. 335 – 342.
2. *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties* / Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – V. 35. – P. 357–401.

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*