

УДК 661.66

С.Ю. Горский, Т. П. Дьячкова, Е.А. Буракова

ГАЗОФАЗНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ПРОБЛЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДА

S.Yu. Gorski, T.P. Dyachkova, E.A. Burakova

GAS-PHASE FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES: PROBLEMS OF IMPLEMENTATION OF THE METHOD

Исследованы важнейшие закономерности процессов газофазной окислительной функционализации углеродных нанотрубок серии «Таунит» в парах азотной кислоты, изучены некоторые их свойства. Оценены возможности и условия масштабирования данного метода до опытно-промышленного производства.

КОВАЛЕНТНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ; ОКИСЛЕНИЕ; ТАУНИТ; УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ.

The most important regularities of processes of gas-phase oxidative functionalization of carbon nanotubes of the «Taunit»-series in nitric acid vapor and some properties of oxidized carbon nanotubes were studied. The possibility and conditions of scaling of this method in pilot production was shown.

COVALENT FUNCTIONALIZATION; OXIDATION; TAUNIT; CARBON NANOTUBES.

Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок (УНТ) способствует появлению на их поверхности различных функциональных групп, благодаря которым проявляется химическое сродство УНТ к полимерным матрицам и повышается эффективность их применения в составе композиционных материалов [1]. В связи с ростом производства наномодифицированных полимерных материалов спрос на функционализированные формы углеродных нанотрубок в последние годы значительно возрос.

Чаще всего для введения в полярные полимерные матрицы (эпоксидные, полиэфирные, полиуретановые) используют УНТ, обработанные концентрированной азотной кислотой либо ее смесью (3:1) с концентрированной серной кислотой [2]. Показана эффективность окисления УНТ перекисью водорода и смесями на ее основе, перманганатом калия, персульфатами [3] и т. п. Однако описанные методы применимы преимущественно в лабораторных условиях, поскольку предполагают использование в высоких расходных нормах на единицу массы УНТ агрессивных и зачастую дорогостоящих реагентов. Значительно снизить количество окисляющих реагентов и частично решить проблему

утилизации отработанного сырья и продуктов реакции позволяет проведение процесса окисления углеродных нанотрубок в газовой фазе. В качестве окислителя в данном случае можно использовать кислород воздуха при повышенных температурах [4, 5], озон [6, 7] и его смесь с водяным паром [8]. Однако при этом количество сформировавшихся на поверхности УНТ кислородсодержащих функциональных групп, оцениваемое степенью функционализации (выражается в ммоль на 1 г УНТ), оказывается весьма незначительным ($\leq 0,3$ ммоль/г [4–8]). Более эффективно с этих позиций окисление в парах азотной кислоты, возможность которого показана в [9].

Цель настоящего исследования — изучение основных закономерностей газофазного окисления углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и оценка возможности опытно-промышленной реализации данного метода.

Лабораторная установка (рис. 1) состояла из вертикальной электрической печи 1 с расположенным внутри нее трубчатым двухкамерным реактором из кварцевого стекла. Верхняя камера с пористой керамической насадкой 2, снабженная патрубками для подачи жидкого окис-

лителя 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 как h . Поскольку окисляющий реагент подавался сверху, первыми в контакт с ним вступали УНТ, расположенные в верхней части слоя (его уровень обозначен как l). Нижняя камера заканчивалась патрубком 6 для выхода газообразных продуктов реакции (оксиды азота, углекислый газ) и паров непрореагировавшей азотной кислоты.

Использованы углеродные нанотрубки «Таунит-М» ($d = 8\text{--}15$ нм, $l \geq 2$ мкм; $S_{уд} = 300\text{--}320$ м²/г) производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). Температуру процесса варьировали в интервале от 120 до 180 °С ($P = 1$ атм). При этих условиях концентрированная азотная кислота существует в виде паров, поэтому окисление является газофазным, как показано в [9].

Степень функционализации углеродных нанотрубок карбоксильными группами оценивалась титриметрически по методу Бозма [10].

Ранее показано [11], что при проведении процесса окисления исходных УНТ в парах концентрированной азотной кислоты («х.ч.», 65 масс. %) при 140 °С в данной установке средняя степень функционализации УНТ карбоксильными группами (S_f) в ходе процесса возрастает. Причем характер зависимости S_f от времени в значительной мере обусловлен величиной удельной поверхности и степенью дефектности углеродных нанотрубок. Так, для использованных в данной работе УНТ «Таунит-М», состоящих из 4–6 слоев углеродных атомов, характеризующихся достаточно высокой удельной поверхностью, степень функционализации во всем исследованном временном интервале растет и достигает при 10-часовом окислении 1,72 ммоль/г, как это видно из следующих данных [1]:

Продолжительность τ , час, обработки парами азотной кислоты при 140 °С	Степень S_f функционализации СООН-группами УНТ «Таунит-М»
2	0,40
5	0,88
7	1,32
10.....	1,72

Это значение S_f оказывается значительно выше того, которое наблюдается при иных способах окисления. Так, при 10-часовом кипячении УНТ «Таунит-М» в концентрированной

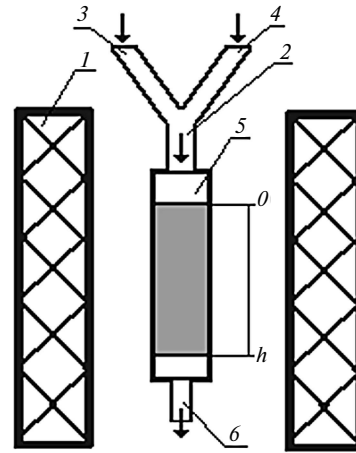


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования газофазной функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты

азотной кислоте степень функционализации СООН-группами составляет 0,6 ммоль/г [12].

Продолжительная (более 5 часов) обработка УНТ в парах азотной кислоты способствует деструкции и полному (до CO_2) окислению материала, сопровождающемуся выраженной потерей массы. Однако ранее [11] после газофазного окисления УНТ извлекались из камеры реактора, тщательно перемешивались, и анализ степени функционализации проводился для усредненного материала.

В то же время взаимодействие углеродных нанотрубок с парами азотной кислоты в стационарном насыпном слое может протекать неравномерно, что необходимо учитывать при масштабировании процесса. Кроме того, примеси металлоксидных катализаторов, содержащиеся в полученных посредством CVD-процесса УНТ, могут оказать влияние и на протекание окисления.

В ходе последующих экспериментов оценивалась степень функционализации углеродных нанотрубок «Таунит-М», пробы которых отбирались из разных по высоте точек стационарного слоя. Окисление проводилось в течение 2 часов. При этом времени процесса деструктивные изменения поверхности УНТ еще не происходят, а степень функционализации усредненного материала достигает минимальных приемлемых для использования в составе полимерных композитов значений [12].

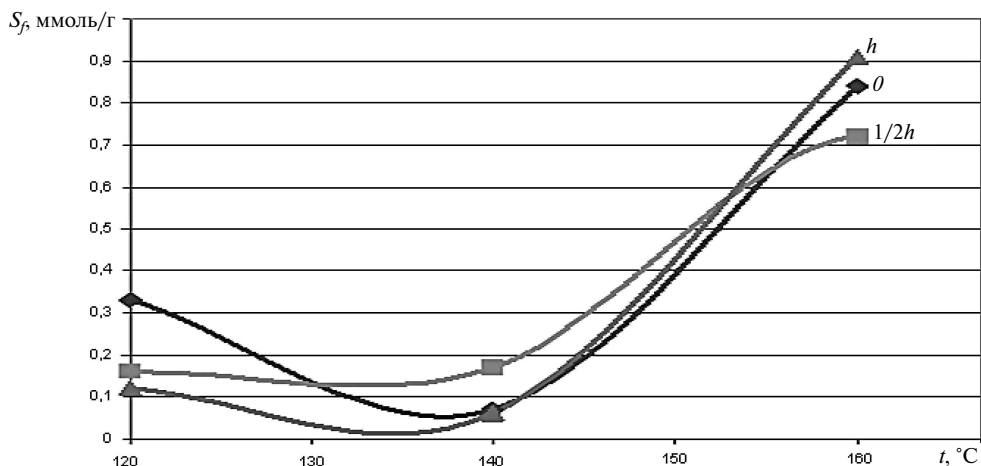


Рис. 2. Зависимость от температуры t степени S_f функционализации карбоксильными группами предварительно очищенных УНТ «Таунит-М» на различных по высоте уровнях стационарного слоя при 2-часовом окислении в парах азотной кислоты

Показано, что при взаимодействии предварительно очищенных от примесей катализатора углеродных нанотрубок с парами концентрированной азотной кислоты степень функционализации несколько возрастает с температурой (рис 2.). При 120 °C возможна конденсация паров азотной кислоты в верхней части стационарного слоя, в силу чего при данной температуре пробы УНТ из этой зоны характеризуются более высокой степенью функционализации. Этим же можно объяснить и выпадение начальной точки кривых (см. рис. 2) из общей возрастающей зависимости. При 160 °C S_f изменяется в пределах от 0,7 до 0,9 ммоль/г. Окисление в слое УНТ при этой температуре и при 140 °C протекает равномерно. Различия в значениях S_f образцов, отобранных из разных зон стационарного слоя, находятся в пределах ошибки эксперимента.

При окислении в парах азотной кислоты неочищенных УНТ максимальная степень функционализации достигает 1,2 ммоль/г в верхней части слоя УНТ (рис. 3). Однако по высоте стационарного слоя процесс протекает крайне неравномерно. 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 ме-

таллов могут мигрировать по поверхности нанотрубок. В то же время известно, что они являются катализаторами процессов окисления [13]. Следовательно, за счет их присутствия и миграции по поверхности возможна пришивка карбоксильных групп не только на местах первоначальных дефектов. Протекание дополнительных, возможно, экзотермических реакций вызывает появление точек локального перегрева в слое УНТ, из-за чего окисление становится неравномерным.

Наименее интенсивно окисляются УНТ, находящиеся в середине стационарного слоя (1/2 h). В верхней и нижней частях этого слоя окисление более интенсивно, особенно при 160 и 180 °C, что, возможно, связано с меньшим разогревом этих зон и смещением равновесия в сторону окисленных форм. Согласно полученным данным при 140 °C процессы функционализации неочищенных УНТ в парах азотной кислоты протекают по всему слою относительно равномерно.

На основании проведенных экспериментов сделаны следующие выводы о возможной организации процесса газофазного окисления УНТ в парах азотной кислоты:

1. Двухчасовое окисление в парах азотной кислоты неочищенных УНТ позволяет достичь высоких значений S_f (до 1,2 ммоль/г). Но лишь при оптимальной температуре (140 °C) процесс в стационарном слое протекает равномерно. При

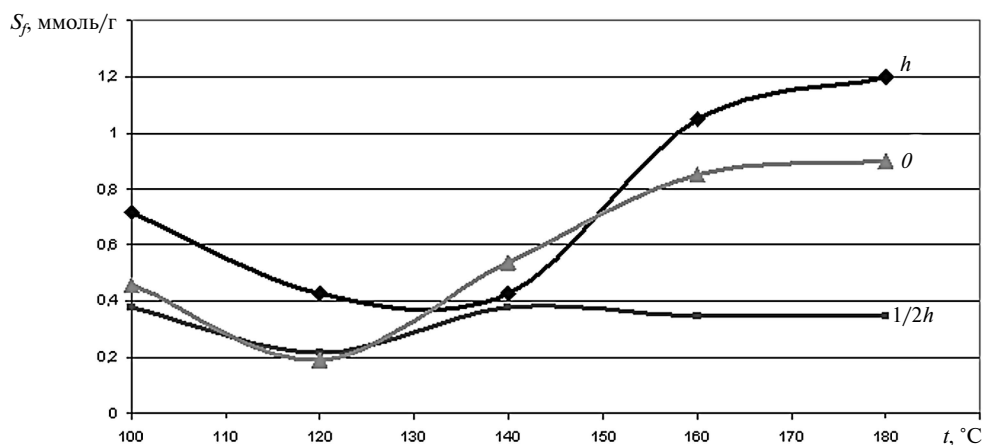


Рис. 3. Зависимость от температуры t степени S_f функционализации карбоксильными группами неочищенных УНТ «Таунит-М» на различных по высоте уровнях стационарного слоя при 2-часовом окислении в парах азотной кислоты

более высоких температурах реализация метода возможна при иных условиях. Для обеспечения равномерности протекания процесса, ликвидации зон локального перегрева и застоя слой УНТ необходимо сделать подвижным. Это возможно в аппаратах с псевдо- или виброожиженным слоем УНТ.

2. Газофазная обработка УНТ в парах азотной кислоты, очищенных от примесей металлоксидных катализаторов, возможна в стационарном насыпном слое во всем исследованном интервале температур. Однако при этом достигается более низкая степень функционализации продуктов, чем при окислении неочищенных УНТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.-H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*. 2010. P. 837–867.
2. Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 3124–3131.
3. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*. 2008. Vol. 46. P. 833–840.
4. Ajayan P.M., Ebbesen T.W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*. 1993. P. 522–555.
5. Yao V., Lordi S.X.C., Ma E., Dujardin A., Krishnan M.M.J., Ebbesen T. [et al.] Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes. *J. Mater. Res*. 1998. Vol. 13. P. 2432–2437.
6. Cataldo F. A Study on the Action of Ozone on Multiwall Carbon Nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. 2008. Vol. 16. P. 1–17.
7. Naeimi H., Mohajeri A., Moradi L., Rashidi A.M. Efficient and facile one pot carboxylation of multiwalled carbon nanotubes by using oxidation with ozone under mild conditions. *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 256. P. 631–635.
8. Peng K., Liu L.-Q., Li H., Meyer H., Zhang Z. Room temperature functionalization of carbon nanotubes using an ozone/water vapor mixture. *Carbon*. 2011. Vol. 49. P. 70–76.
9. Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M. A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor. *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 919–922.
10. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical Assessment. *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 145–149.
11. Горский С.Ю., Дьячкова Т. П., Ткачев А.Г. Шуклинов А. Исследование газофазного окисления углеродных нанотрубок. *Научное обозрение*. 2012. №6. С. 173–176.
12. Dyachkova T.P., Melezhyk A.V., Gorsky S.Yu., Anosova I.V., Tkachev A.G. Some aspects of functionalization and modification of carbon nanomaterials. *Nanosystems: Physics, Chemistry, mathematics*. 2013. Vol. 4, №5. P. 605–621.
13. Jeong H.J., Kim K.K., Jeong S.Y. [et al.] High yield catalytic synthesis of thin multiwalled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 46. P. 17695–17698.

REFERENCES

1. Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.-H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*. 2010. P. 837–867.
2. Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 3124–3131.
3. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*. 2008. Vol. 46. P. 833–840.
4. Ajayan P.M., Ebbesen T.W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*. 1993. P. 522–555.
5. Yao V., Lordi S.X.C., Ma E., Dujardin A., Krishnan M.M.J., Ebbesen T. [et al.] Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes. *J. Mater. Res*. 1998. Vol. 13. P. 2432–2437.
6. Cataldo F. A Study on the Action of Ozone on Multiwall Carbon Nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. 2008. Vol. 16. P. 1–17.
7. Naeimi H., Mohajeri A., Moradi L., Rashidi A.M. Efficient and facile one pot carboxylation of multiwalled carbon nanotubes by using oxidation with ozone under mild conditions. *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 256. P. 631–635.
8. Peng K., Liu L.-Q., Li H., Meyer H., Zhang Z. Room temperature functionalization of carbon nanotubes using an ozone/water vapor mixture. *Carbon*. 2011. Vol. 49. P. 70–76.
9. Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M. A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor. *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 919–922.
10. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical Assessment. *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 145–149.
11. Gorskiy S.Yu., Dyachkova T.P., Tkachev A.G. Shuklinov A. Issledovaniye gazofaznogo okisleniya uglerodnykh nanotrubok. *Nauchnoye obozreniye*. 2012. №6. S. 173–176;
12. Dyachkova T.P., Melezhyk A.V., Gorsky S.Yu., Anosova I.V., Tkachev A.G. Some aspects of functionalization and modification of carbon nanomaterials. *Nanosystems: Physics, Chemistry, mathematics*. 2013. Vol. 4. №5. P. 605–621.
13. Jeong H.J., Kim K.K., Jeong S.Y. [et al.]. Highyield catalytic synthesis of thin multiwalled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 46. P. 17695–17698.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГОРСКИЙ Сергей Юрьевич — аспирант ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; 392000, ул. Ленинградская, 1, Тамбов, Россия; e-mail: eshik_88@mail.ru

ДЬЯЧКОВА Татьяна Петровна — кандидат химических наук; Тамбовский государственный технический университет; 392000, ул. Ленинградская, 1, Тамбов, Россия; e-mail: mashtatpetr@mail.ru

БУРАКОВА Елена Анатольевна — кандидат технических наук; Тамбовский государственный технический университет; 392000, ул. Ленинградская, 1, Тамбов, Россия; e-mail: nanotam@yandex.ru

AUTHORS

GORSKY Sergey Y. — Tambov State Technical University; 1, Leningradskaya st., Tambov, 392000, Russia; e-mail: eshik_88@mail.ru

DYACHKOVA Tatyana P. — Tambov State Technical University; 1, Leningradskaya st., Tambov, 392000, Russia; e-mail: mashtatpetr@mail.ru

BURAKOVA Elena A. — Tambov State Technical University; 1, Leningradskaya st., Tambov, 392000, Russia; e-mail: mashtatpetr@mail.ru