

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В СТАЦИОНАРНОМ НАСЫПНОМ СЛОЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Т. П. Дьячкова

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; dyachkova_tp@mail.ru*

Ключевые слова: газофазный процесс; модель температурного поля; окисление; степень функционализации; стационарный насыпной слой; углеродные нанотрубки.

Аннотация: Исследовано протекание газофазной функционализации в насыпном стационарном слое углеродных нанотрубок при использовании в качестве окисляющего реагента паров азотной кислоты. Доказан каталитический эффект включений металлоксидных частиц. Обнаружены колебания значений степени функционализации по высоте слоя, усиливающиеся по мере увеличения массовой доли включений частиц катализаторов в углеродных нанотрубках. Разработана модель температурного поля реакционной зоны при газофазной функционализации, расчеты по которой показали, что перепады температуры внутри насыпного слоя углеродных нанотрубок незначительны и не являются причиной неравномерности окисления материала.

Введение

Многочисленные исследования показали эффективность функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве модификаторов полимерных материалов [1]. В области технологий углеродных наноматериалов в настоящее время стоит задача разработки способов функционализации, допускающих реализацию в промышленном масштабе. Причем наиболее часто применяемый метод окисления УНТ концентрированной азотной кислотой не всегда позволяет получать материалы с необходимыми свойствами. В частности, оказывается ограниченным применение функционализированных материалов в составе композитов, обладающих повышенными электропроводящими и радиозранизирующими свойствами, поскольку при данном способе обработки происходит укорочение нанотрубок и удаление включений металлоксидных катализаторов.

С этих позиций более приемлемыми представляются способы газофазной функционализации углеродных нанотрубок, например, кислородом воздуха при повышенных температурах [2], озоном [3] или его смесью с водяным паром [4]. Однако достичь наиболее высоких значений степени функционализации УНТ кислородсодержащими группами при сохранении первоначальной морфологии материала позволяет обработка в парах азотной кислоты [5]. В предыдущих работах [6, 7] показана более высокая эффективность газофазной функционализации УНТ по сравнению с жидкофазным процессом в ряде случаев и необходимость выбора оптимального времени процесса. Установлено, что наиболее целесообраз-

но проводить обработку УНТ в парах HNO_3 при 140°C , а также обнаружено каталитическое действие частиц металлоксидных катализаторов на этот процесс и возможная неравномерность в степени функционализации полученного материала в насыпном слое [8].

В настоящей работе проанализировано влияние массового содержания металлоксидного катализатора в УНТ на равномерность протекания функционализации парами HNO_3 в стационарном насыпном слое. Методом математического моделирования температурного поля проведена оценка возможных перепадов температуры в реакционной зоне.

Результаты и обсуждение

В работе использованы УНТ «Таунит-М» (производства ООО «НаноТех-Центр», Тамбов), диаметр которых $8\text{--}15\text{ нм}$, длина – около 2 мкм , удельная поверхность – $300\text{--}320\text{ м}^2/\text{г}$. Содержание примесей металлоксидного катализатора (Co/Mo/Mg/Al) составляет $4,5\%$ масс. Очистку от катализатора осуществляли обработкой в концентрированной HCl, с последующей отмывкой дистиллированной водой и высушиванием полученной пасты УНТ в вакуумном шкафу при 60°C . Также использованы УНТ «ТК-1» и «ТК-2», экспериментально полученные CVD-методом [9], характеризующиеся повышенным содержанием примесей металлоксидного катализатора ($9,6$ и $7,7\%$ соответственно) с геометрическими параметрами, аналогичными с УНТ «Таунит-М».

Газофазную функционализацию УНТ осуществляли в парах HNO_3 при 140°C в течение 2 ч. Объемная скорость подачи паров HNO_3 составляла $17,8\text{ см}^3$ (в пересчете на н.у.) в час на 1 см^3 насыпного слоя УНТ. Описание лабораторной установки приведено в [8].

Степень функционализации УНТ карбоксильными группами (в ммоль/г) определялась титриметрически [10]. Элементный состав образцов УНТ анализировался по данным энергодисперсионных спектров, полученных с помощью встроенного в сканирующий электронный микроскоп JSM 6380LA рентгеноспектрального анализатора JED 2300 (JEOL).

Образцы УНТ после обработки УНТ в парах HNO_3 при указанных условиях послойно извлекались из верхней (0), серединной ($h_{1/2}$) и нижней (h) частей насыпного слоя и анализировались. По данным энергодисперсионного анализа, содержание элементного кислорода в образцах окисленного «Таунит-М» в слоях «0», « $h_{1/2}$ » и «h» составило соответственно $11,50$; $8,28$ и $10,18\%$ масс., то есть в серединной части насыпного слоя процесс протекает наименее эффективно. Эти данные находятся в полном соответствии с результатами титриметрического определения степени функционализации УНТ карбоксильными (Df) УНТ COOH-группами (рис. 1). Практически во всех случаях наименьшими значения Df характеризуются образцы, извлеченные с уровня « $h_{1/2}$ ». По мере увеличения массовой доли металлоксидного катализатора в УНТ наблюдается как увеличение степени функционализации, так и усиление неравномерности в ее значениях по зонам насыпного слоя. Окисление при тех же условиях очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-М» степень функционализации практически не изменяется по слоям и составляет $0,10\text{--}0,15$ ммоль/г.

Таким образом, можно считать доказанным каталитическое действие частиц металлоксидного катализатора на процесс газофазной функционализации УНТ в парах HNO_3 , что может являться следствием разной доступности зон насыпного слоя УНТ действию реагента, неравномерного прогрева материала и возникновения локальных участков перегрева в результате протекания экзотермических реакций. Однако в присутствии таких частиц неравномерность процесса усиливается, а вопрос о причинах этого явления остается открытым.

Степень функционализации, ммоль/г

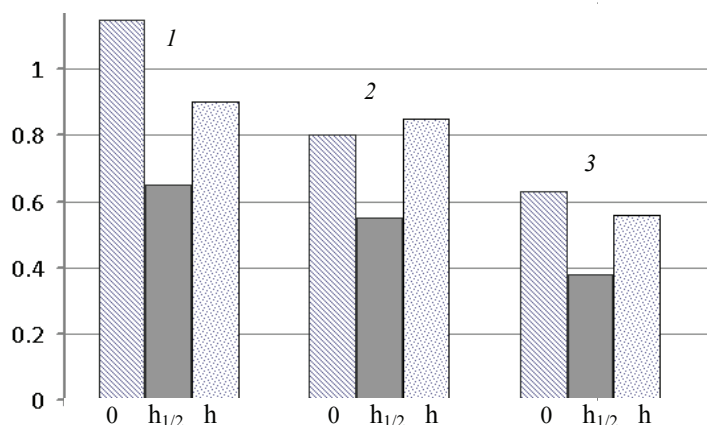


Рис. 1. Степень функционализации УНТ СООН-группами после газофазной функционализации в парах HNO_3 в различных по высоте зонах стационарного насыпного слоя:
1 – УНТ «ТК-1»; 2 – УНТ «ТК-2»; 3 – УНТ «Таунит-М»

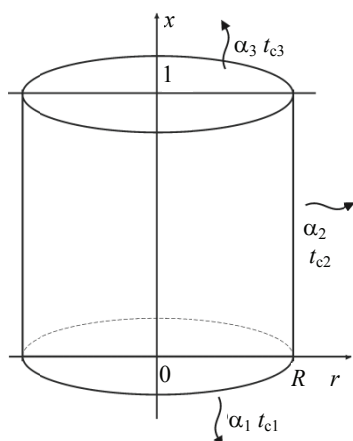


Рис. 2. Конечный цилиндр

Примем

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

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

$$t(x, r, 0) = f(x, r) - t_{c2}; \quad (2)$$

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

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

Для последующего масштабирования процесса важно исключить из перечня возможных причин неравномерности температурного поля в зоне реакции при предлагаемом способе его организации.

Установление причины неравномерного протекания процессов окисления УНТ в объеме реактора является актуальным. В частности в качестве таковой может выступать неравномерность температурного поля, в связи чем разработана математическая модель температурного поля внутри слоя УНТ, которая представляет собой задачу нестационарной теплопроводности для конечного цилиндра (рис. 2), и записывается со стороны его боковой поверхности, что позволяет использовать граничные условия.

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

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

Аналитическое решение данной задачи получено методом конечных интегральных преобразований, выполненным одновременно по координатам x и r .

Использование данного метода для решения задач теплопроводности многомерных и многослойных тел канонической формы подробно описано в работе [11].

Решение задачи (1) – (6) имеет вид

$$t(x, r, \tau) = t_{c2} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{N_{mn}} \left(\frac{S_{mn}}{\mu_{mn}} + \left(F_{mn} - \frac{S_{mn}}{\mu_{mn}} \right) \exp(-\mu_{mn}^2 a \tau) \right) \times \sin(v_n x + \varphi_n) J_0(\gamma_m r). \quad (7)$$

Компоненты, входящие в решение:

$$N_{mn} = \frac{R^2}{4} \left(J_1^2(\gamma_m R) + J_0^2(\gamma_m r) \right) \times \left(l + \frac{1}{v_n} (\sin(\varphi_n) \cos(\varphi_n) - \sin(v_n x + \varphi_n) \cos(v_n x + \varphi_n)) \right); \quad (8)$$

$$S_{mn} = \frac{R}{\gamma_m} J_1(\gamma_m R) \left(\frac{\alpha_3}{\lambda} (t_{c3} - t_{c2}) \sin(v_n l + \varphi_n) - \frac{\alpha_1}{\lambda} (t_{c1} - t_{c2}) \sin(\varphi_n) \right); \quad (9)$$

$$F_{mn} = \int_0^l \int_0^R (f(x, r) - t_{c2}) \sin(v_n x + \varphi_n) r J_0(\gamma_m r) dr dx; \quad (10)$$

$$\mu_{mn}^2 = \gamma_m^2 + v_n^2, \quad (11)$$

v_n – n -й последовательный положительный корень уравнения;

$$\operatorname{tg}(v l + \varphi) = -\frac{\lambda v}{\alpha_3}, \quad (12)$$

γ_m – m -й последовательный положительный корень уравнения

$$\frac{\lambda \gamma}{\alpha_2} J_1(\gamma R) - J_0(\gamma R) = 0; \quad (13)$$

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

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.

Таким образом, колебания температуры в стационарном слое УНТ практически отсутствуют и не могут повлиять на равномерность процесса газофазной функционализации. Данные математического моделирования полностью подтверждают экспериментально полученные результаты. В случае обработки в парах HNO_3 , не содержащих примесей металлоксидного катализатора УНТ, когда на поверхности формируется небольшое число функциональных групп, а следовательно и тепловой эффект невелик, процесс протекает равномерно по объему слоя.

Заключение

Примеси оксидов переходных металлов катализируют процесс газофазной функционализации углеродных нанотрубок в парах HNO_3 , способствуя достижению более высоких значений степени функционализации. Однако при этом процесс протекает неравномерно в объеме стационарного насыпного слоя УНТ.

Методом математического моделирования температурного поля реакционной зоны установлено, что перепады температуры внутри слоя УНТ незначительны и не могут являться причиной неравномерности окисления материала. В связи с этим, газофазная окислительная функционализация очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ возможна при неподвижном (стационарном) насыпном слое.

В случае окисления УНТ, содержащих частицы оксидов переходных металлов, для обеспечения равномерности протекания процесса необходим учет тепловых эффектов протекающих реакций и, возможно, организация подвижного (псевдо- или виброоживленного слоя) УНТ.

Автор выражает благодарность д-ру техн. наук профессору Е. Н. Туголукову за помощь при разработке математической модели температурного поля и интерпретации результатов.

Работа выполнена в рамках государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений, государственных научных учреждений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства, осуществляемой в соответствии с постановлением Правительства РФ от 9.04.2010 г. № 218 (договор № 02.G25.31.0123 от 14.08.2014 г.).

Список литературы

1. Sahoo, N. G. Polymer Nanocomposites Based on Functionalized Carbon Nanotubes / N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, S.-H. Chan // Progress in Polymer Science. – 2010. – P. 837 – 867.
2. Yao, V. Structure and Oxidation Patterns of Carbon Nanotubes / V. Yao // J. Mater. Res. – 1998. – Vol. 13. – P. 2432 – 2437.
3. Efficient and Facile one Pot Carboxylation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Using Oxidation with Ozone under Mild Conditions / H. Naeimi [et all.] // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 256. – P. 631 – 635.
4. Peng, K. Room Temperature Functionalization of Carbon Nanotubes Using an Ozone/Water Vapor Mixture / K. Peng, L.-Q. Liu, H. Li, H. Meyer, Z. Zhang // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P. 70 – 76.
5. 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. – Vol. 47. – P. 919 – 922.
6. Исследование газофазного окисления углеродных наноматериалов / С. Ю. Горский [и др.] // Научное обозрения. – 2012. – № 6. – С. 173 – 176.

7. Some Aspects of Functionalization and Modification of Carbon Nanomaterials / T. P. Dyachkova [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, mathematics*. – 2013. – Vol. 5. – P. 605 – 621.

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

9. Some Aspects of Carbon Nanotubes Technology / A. V. Melezhyk [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2013. – Vol. 4, No. 2. – P. 247 – 259.

10. Discriminating the Carboxylic Groups from the Total Acidic Sites in Oxidized Multi-Wall Carbon Nanotubes by Means of Acid-Base Titration / A.B. Gonzalez-Guerrero [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 462. – P. 256 – 259.

11. Туголуков, Е. Н. Математическое моделирование технологического оборудования многоассортиментных химических производств : монография / Е. Н. Туголуков. – М. : Машиностроение, 2004. – 100 с.

Features of Gas-Phase Functionalization Process in a Stationary Bulk Layer of Carbon Nanotubes

T. P. Dyachkova

*Department "Equipment and Technologies of Manufacturing Nano Products"
"TSTU"; dyachkova_tp@mail.ru*

Keywords: carbon nanotubes; degree of functionalization; gas-phase process; model of temperature field; oxidation; stationary bulk layer.

Abstract: The paper explores the process of gas-phase functionalization in a stationary bulk layer of carbon nanotubes using vapors of nitric acid as oxidizing reagent. The catalytic effect of the metal oxide particle inclusions was proved. It was found that variation in the degree of functionalization in elevation of the layer increase with increasing mass fraction of particulate inclusions of catalysts in carbon nanotubes. A model of the temperature field of the reaction zone in gas-phase functionalization was developed; the calculations showed that temperature differences within the bulk layer of carbon nanotubes were small and were not the cause of non-uniformity of the material oxidation.

References

1. Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.-H. *Progress in Polymer Science*, 2010, pp. 837-867.
2. Yao V. *J. Mater. Res.*, 1998, vol. 13, pp. 2432-2437.
3. Naeimi H., Mohajeri A., Moradi L., Rashidi A.M. V., Yao, S.X.C. Lordi, E. Ma, A. Dujardin, M.M.J. Krishnan [et al.] *Applied Surface Science*, 2009, vol. 256, pp. 631-635.
4. Peng K., Liu L.-Q., Li H., Meyer H., Zhang Z. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 70-76.
5. Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M. *Carbon*, 2009, vol. 47, pp. 919-922.
6. Gorskii S.Yu., D'yachkova T.P., Tkachev A.G., Shuklinov A.V. *Nauchnoe obozreniya*, 2012, no. 6, pp. 173-176.
7. Dyachkova T.P., Melezhyk A.V., Gorsky S.Yu., Anosova I.V., Tkachev A.G. *Nanosystems: Physics, Chemistry, mathematics*, 2013, vol. 5, pp. 605-621.

8. Gorskii S.Yu., D'yachkova T.P., Burakova E.A. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*, 2014, issue. 1(190), pp. 108-112.

9. Melezhyk A.V., Rukhov A.V., Tugolukov E.N., Tkachev A.G. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2013, vol. 4, no. 2, pp. 247-259.

10. Gonzalez-Guerrero A.B., Mendoza E., Pellicer E., Alsina F., Fernandez-Sanchez C., Lechuga L.M. *Chem. Phys. Lett*, 2008, vol. 462, pp. 256-259.

11. Tugolukov E.N. *Matematicheskoe modelirovanie tekhnologicheskogo oborudovaniya mnogoassortimentnykh khimicheskikh proizvodstv: monografiya* (Mathematical modeling of process equipment mnogoassortimentnyh chemical plants: monograph), Moskva: Mashinostroenie, 2004, 100 p.

Besonderheiten des Durchfließens des Prozesses der Gasphasenfunktionalisierung in der stationären aufgeschütteten Schicht der Kohlenstoffnanoröhren

Zusammenfassung: Es ist das Durchfließen der Gasphasenfunktionalisierung in der aufgeschütteten stationären Schicht der Kohlenstoffnanoröhren bei der Nutzung als Säurereagens der Dämpfe der Salpetersäure untersucht. Es ist der katalytische Effekt der Einschlüsse der Metalloxydteilchen bewiesen. Es sind die Schwingungen der Stufe der Funktionalisierung nach der Höhe der Schicht, die je nach der Vergrößerung des Massenanteils der Einschlüsse der Teilchen der Katalysatoren in den Kohlenstoffnanoröhren sich steigern, aufgedeckt. Es ist das Modell des Temperaturfeldes der reaktionären Zone bei der Gasphasenfunktionalisierung entwickelt, die Berechnungen nach deren vorgeführt haben, dass die Gefälle der Temperatur innerhalb der aufgeschütteten Schicht der Kohlenstoffnanoröhren unbedeutend sind und sind kein Grund der Ungleichmäßigkeit der Oxydierung des Materials.

Particularités du déroulement du processus de la fonctionnalisation de phase gazeuse dans une couche rapportée stationnaire des nanotubes carboniques

Résumé: Est étudié le déroulement du processus de la fonctionnalisation de phase gazeuse dans une couche rapportée stationnaire des nanotubes carboniques lors de l'utilisation en qualité du réactif oxydant des vapeurs d'acide nitrique. Est prouvé l'effet catalytique des inclusions des particules métalloxydes. Sont découvertes les vibrations de degré de la fonctionnalisation par la hauteur de la couche, qui se renforcent avec l'augmentation de la fraction massive des inclusions de particules des catalyseurs dans les nanotubes carboniques. Est développé le modèle du champ de température de la zone réactionnaire lors de la fonctionnalisation de phase gazeuse, dont les calculs ont montré que les variations de la température à l'intérieur de la couche rapportée des nanotubes carboniques sont faibles et ne sont pas la cause de l'irrégularité de l'oxydation du matériel.

Автор: *Дьячкова Татьяна Петровна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Першин Владимир Федорович* – доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Управления фундаментальных и прикладных исследований, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».