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

05.17.8 - 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 характеризации 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 нано-трубок, 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 углерод¬ных 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 азот¬ной кислоты и перекиси водорода 91

4.5 Влияние объемной скорости подачи паров азотной кислоты на сте¬пень функционализации углеродных нанотрубок СООН-группами 93

4.6 Влияние обработки в парах азотной кислоты на морфологию и сте¬пень 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. Т ермогравиметрические 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 ОКИСЛИТЕЛЬНОЙФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ 119

5.1. Экспериментальные предпосылки: исследование процесса газофаз¬ной 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 «Т аунит-М» и «Т аунит-МД» 162

Приложение 2. Данные энергодисперсионного анализа образцов исходных и окисленных в парах перекиси водорода углеродных

нанотрубок «Т аунит-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 продуков фунционализации углеродных нанотрубок «Таунит-М»

и «Таунит-МД» в парах азотной кислоты 174

Приложение 7. Акты о внедрении результатов диссертационной работы 180

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

На основании анализа литературы показаны преимущества газофазной функционализации углеродных нанотрубок перед жидкофазным окислением кис¬лотами. Предложены технологические операции при реализации газофазной функционализации углеродных нанотрубок в производстве. Изготовлена экспе¬риментальная установка для проведения и исследования закономерностей хими¬ческих процессов газофазной функционализации углеродных нанотрубок различ¬ными окислителями.

Показана возможность применения паров перекиси водорода для окисли¬тельной функционализации углеродных нанотрубок и определен рациональный диапазон технологических параметров реализации процесса (температура 140 °С 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 функцио¬нализации различных типов углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты. Показана большая эффективность данного процесса по сравнению с традицион¬ным жидкофазным окислением УНТ в концентрированной азотной кислоте с по¬зиций скорости реакции, расхода окисляющего реагента и минимизации отходов отработанной кислоты. Проанализировано влияние режимных параметров про¬цесса на степень функционализации и степень дефектности поверхности углерод¬ных нанотрубок. Изучено влияние формы графеновых слоев нанотрубок и нали-чия примесей металлоксидных катализаторов в них на скорость окисления в дан¬ной системе. Рекомендовано осуществлять процесс при температуре 140°С, объ¬емной скорости подачи реагента не менее 17,8 м /(м • ч) и продолжительности до 5 часов.

Методом газохроматографического анализа установлено, что в состав газо¬образных 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 концен¬трации этих компонентов в ходе процесса функционализации очищенных и не¬очищенных 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 ре¬акции показано, что перепады температуры внутри слоя УНТ практически отсут¬ствуют и не могут повлиять на равномерность окисления материала, не содержа¬щего примеси металлоксидного катализатора, поскольку расчетная неравномер¬ность температурного поля по объему реакционной зоны установки в процессе прогрева не превышает 4 оС, а в рабочем режиме (без учета теплового эффекта целевой реакции) - 0,1 оС.

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