

# ГАЗОФАЗНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОЗОНОМ

Королева Елизавета Алексеевна,

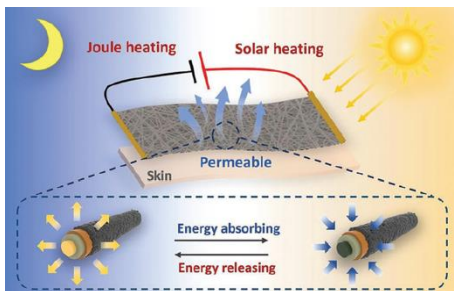
Д. В. Красников, А. Г. Насибулин

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

# Актуальность

## Преимущества

- Низкая плотность
- Высокая подвижность носителей заряда
- Механическая прочность, эластичность и теплопроводность
- Большая площадь поверхности



УНТ

## Ограничения

- Отсутствие функциональных групп на поверхности
- Химическая инертность
- Гидрофобность

**Низкие межфазные связи  
и дисперсность**

**Сложно интегрировать в существующие  
производственные процессы** 2

# Методы окисления

## Газофазная функционализация



Одностадийный процесс



Протекание при комнатной температуре

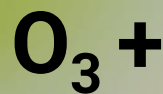
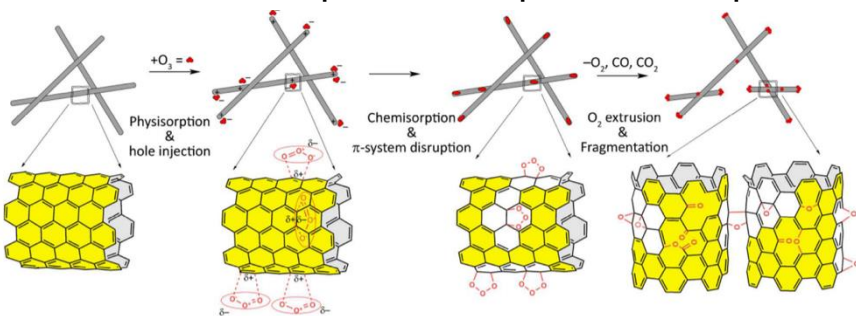


Минимизация отходов

## Процесс озонирования

Сохранение морфологии

Увеличение/сохранение пористости порошков



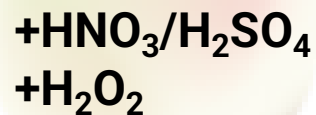
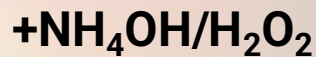
## «Мокрые» методы



Многоступенчатые промывка и сушка



Вредные жидкие и газовые отходы



формирование высокоупакованной пленки  
Снижение пористости порошков  
Образование новых пучков –  
нарушение электронной структуры

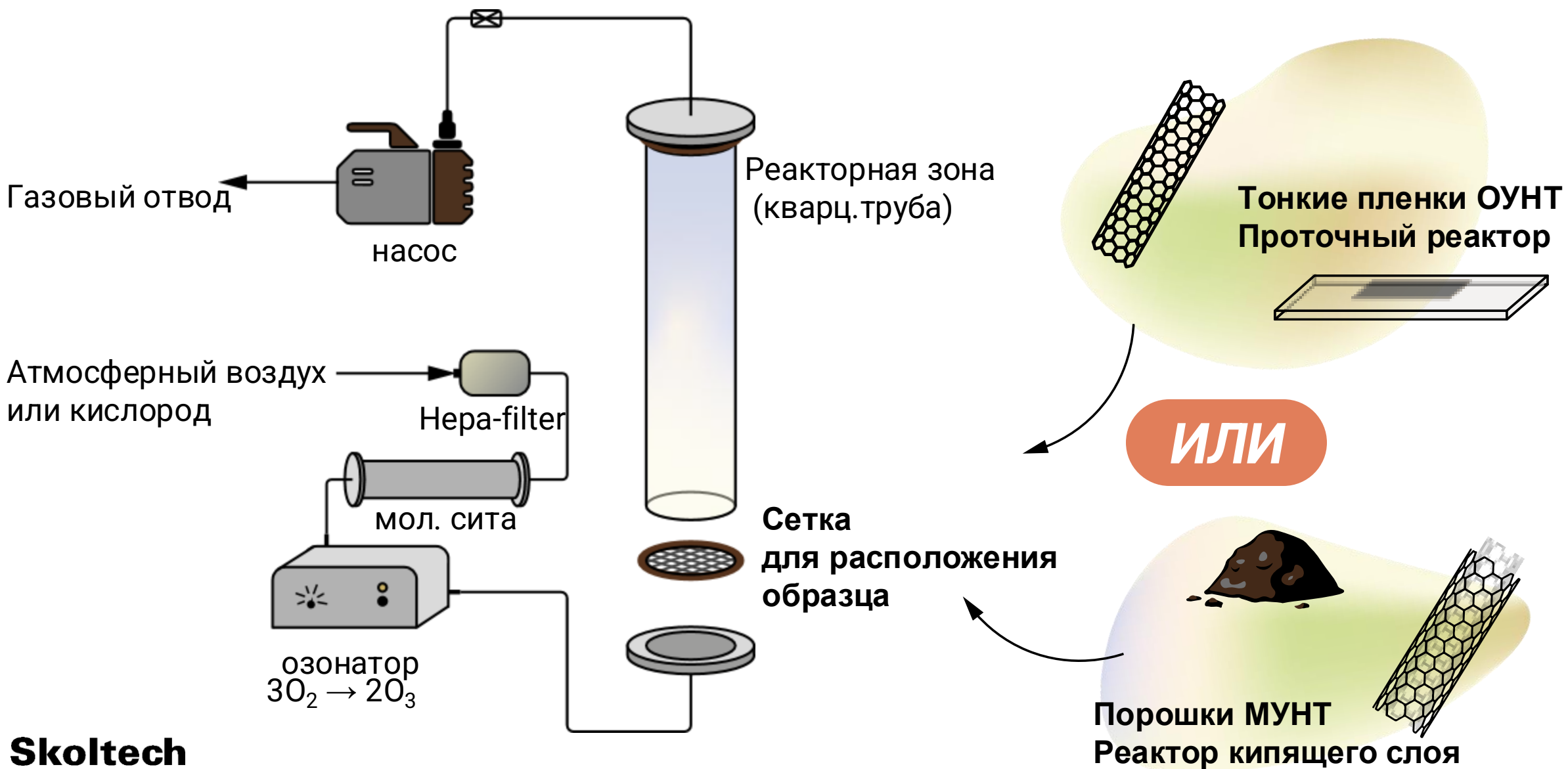
Pal, P.P. (2015). *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(49), 27821-27828.

**Skoltech**

Kausar, A., (2016). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(11), 1167-1191.

Morales-Lara, (2013). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(22), 11647-11655.

# Схема установки



# Обработка тонких пленок ОУНТ

Отжиг: 155°C, 25 min.

Параметры озонирования: скорость потока ~400 ссст, выход озона 100% от макс. мощности

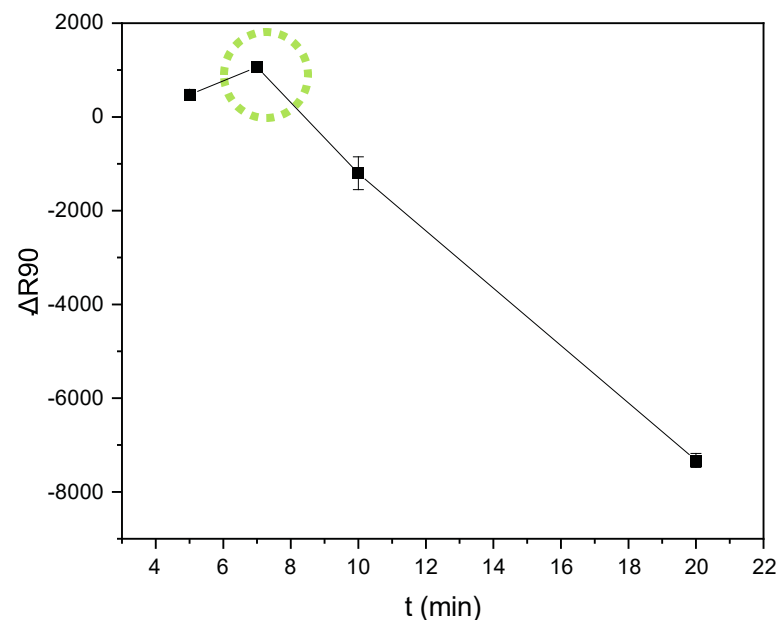
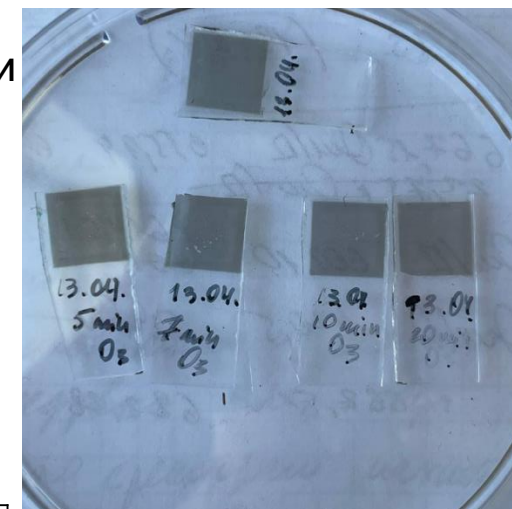
| Образец | Abs 550 нм | $R_s$ , Ом/□ | $R_{90}$ , Ом/□ | $\Delta R_{90}$ , Ом/□ |
|---------|------------|--------------|-----------------|------------------------|
| 5 мин   | 0.18       | 487          | 1883            | 474±114                |
| 7 мин   | 0.19       | 364          | 1480            | 1064±19                |
| 10 мин  | 0.19       | 945          | 4036            | -1203±350              |
| 20 мин  | 0.16       | 2825         | 9887            | -7329±150              |

$R_{90}$  - поверхностное сопротивление, которое было бы у такой плёнки, если бы её пропускание при 550 нм было 90%  
рассчитывается по формуле:

$$R_{90} = R_s \frac{A_{550}}{A_{550}(90\%)} = R_s \frac{A_{550}}{\log 10/9};$$

где  $R_s$  - удельное поверхностное сопротивление;

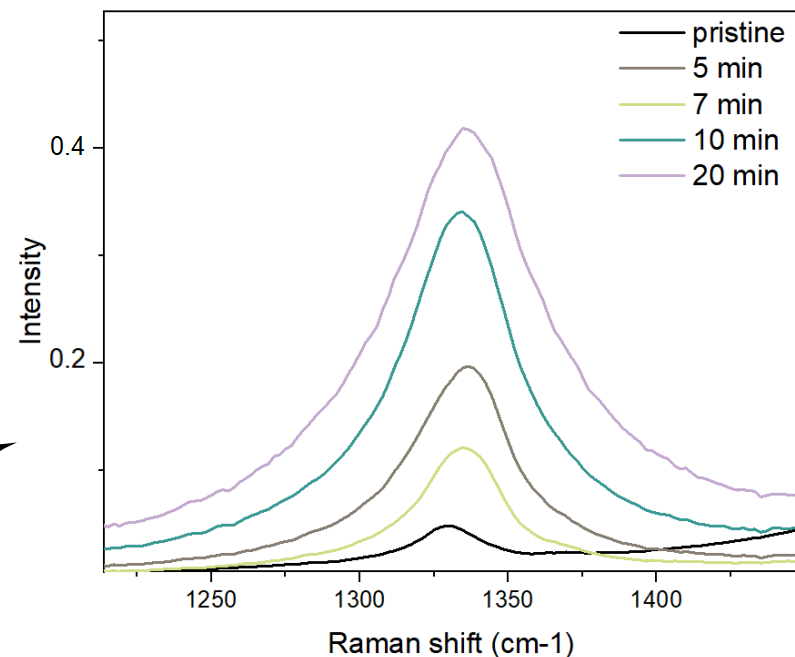
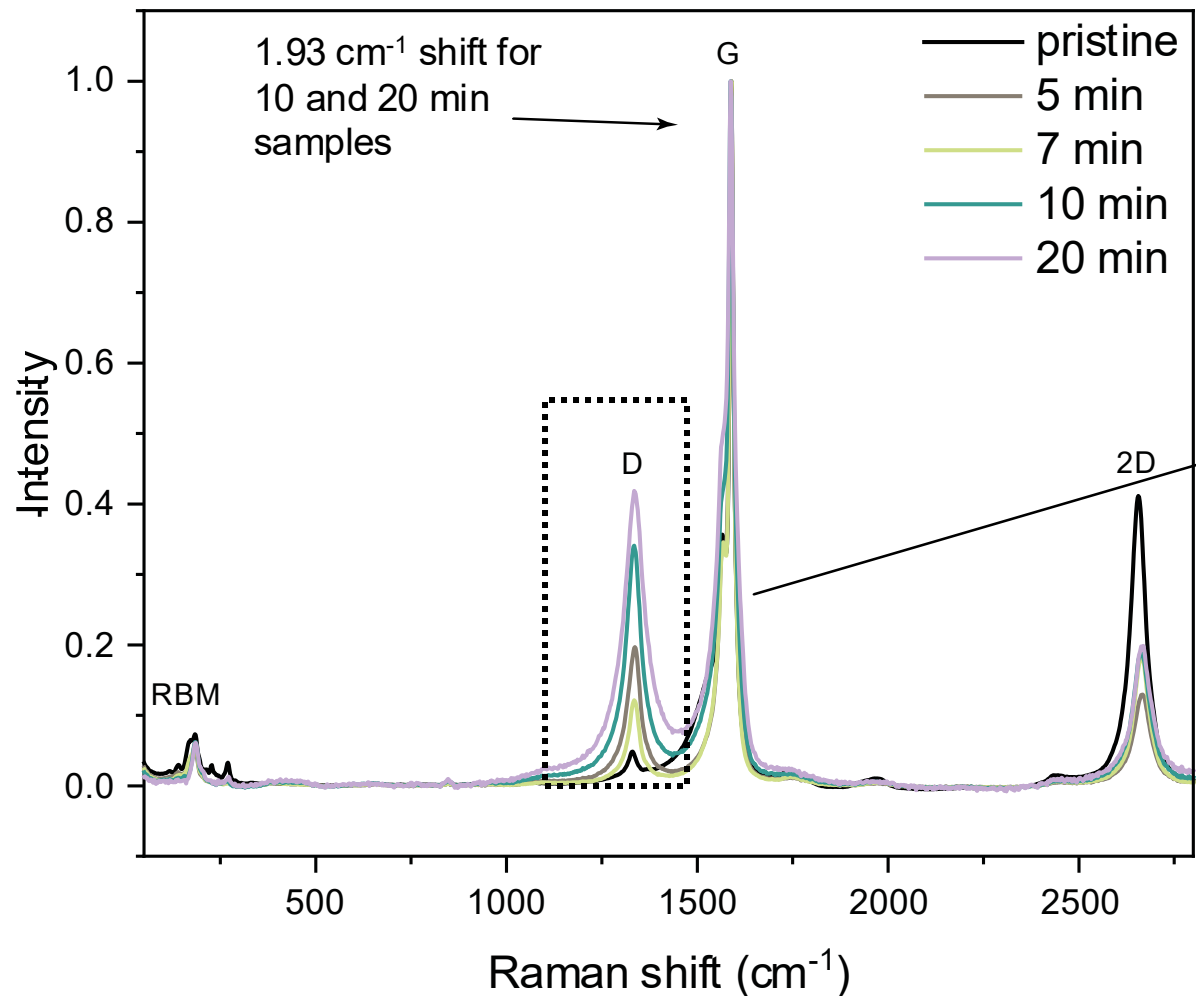
$A_{550}$  - поглощение тонкой пленки при пропускании 550 нм



Обработка ОУНТ более 10 и 20 мин приводит к образованию более крупных дефектов и выгоранию тонкой плёнки.  
**Наименьшим значением  $R_{90}$  обладает время озонирования 7 мин.**

# КР-спектроскопия

Соотношения  $I_G/I_D$  указывают на образование дефектов на их поверхности ОУНТ  
532 нм

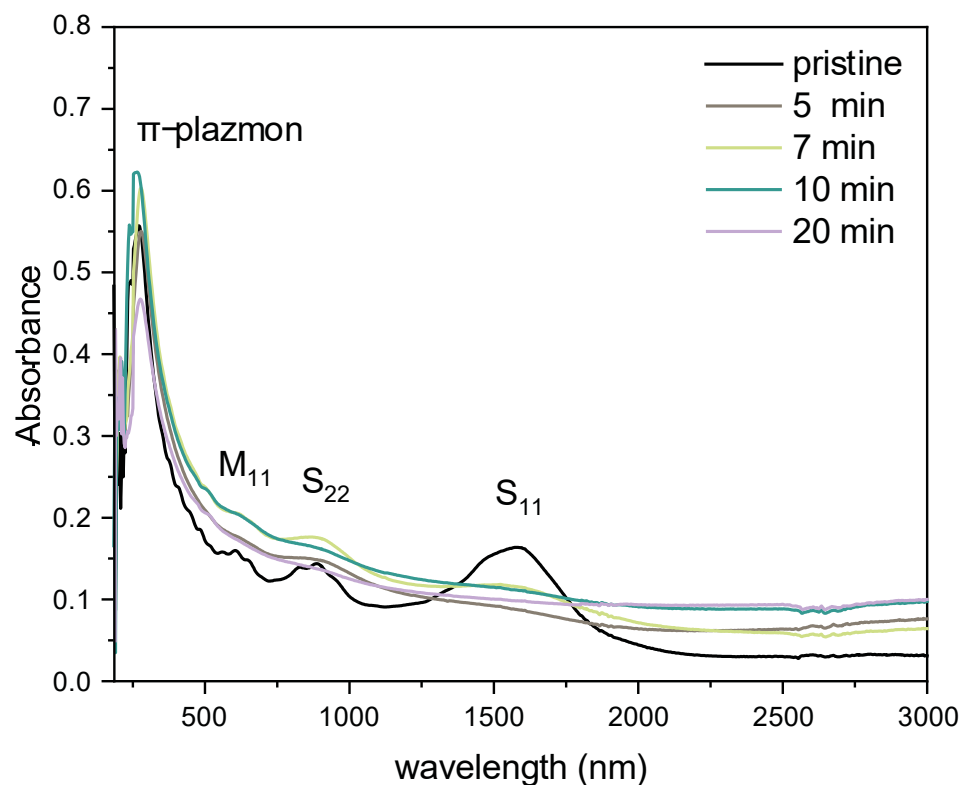


| Образец       | $I_G/I_D$      |
|---------------|----------------|
| Исходные ОУНТ | $23.2 \pm 3.3$ |
| 5 мин         | $5.1 \pm 0.5$  |
| 7 мин         | $8.3 \pm 0.1$  |
| 10 мин        | $2.9 \pm 0.1$  |
| 20 мин        | $2.4 \pm 0.1$  |

# Исследование спектроскопии ОУНТ

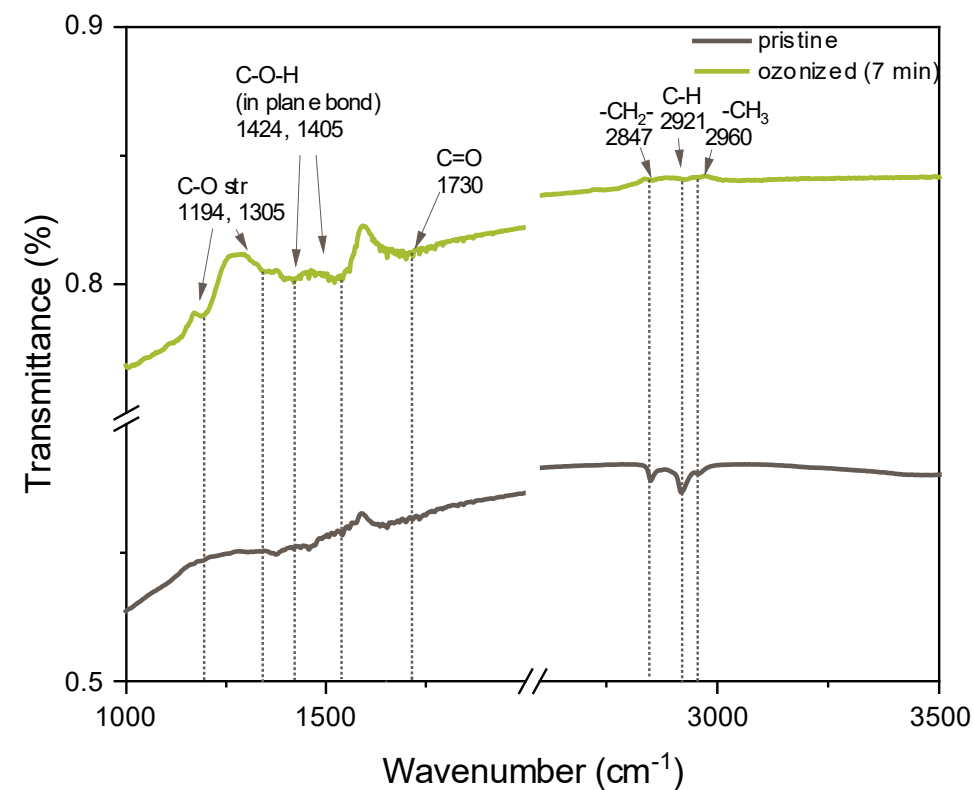
## УФ/ВИД/БИК

Уменьшение специфических пиков  $M_{11}$ ,  $S_{22}$ ,  $S_{11}$  определяется легированием озоном



## ИК

Наличие групп OH, C-O и C=O предполагает появление карбоксильных групп, а также гидроксильных, хинонных или карбонильных фрагментов на ОУНТ

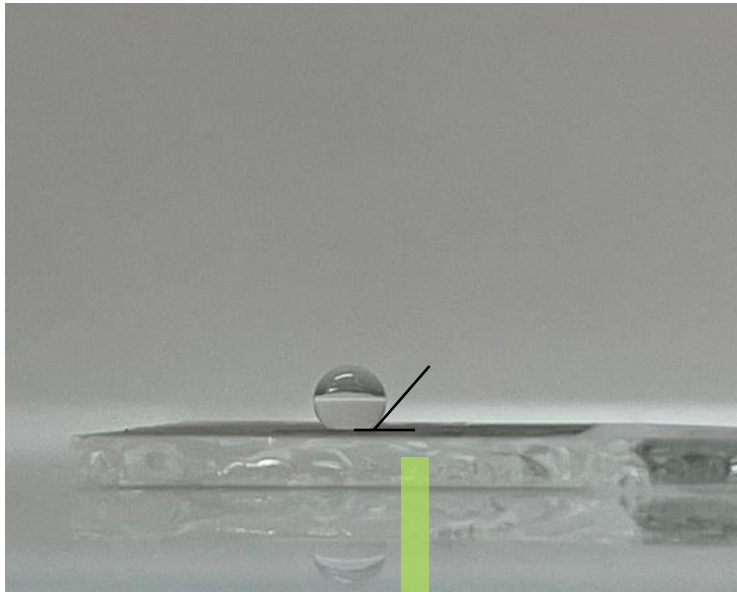


**Оптимальные параметры озонирования тонких пленок ОУНТ (70%):**



# Гидрофильные свойства

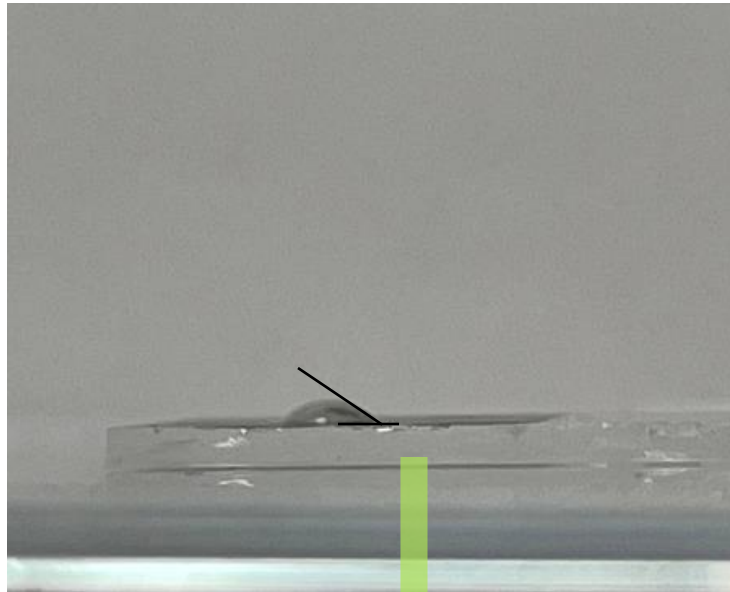
Исходные ОУНТ



136.8°  
19.7 мДж/м²

Озонированные ОУНТ

7 мин



61.3°  
107.3 мДж/м²

Работа адгезии на границе  
жидкость-твердое тело  
рассчитывалась по формуле:

$$W = \delta * (1 + \cos\theta),$$

где  $\delta$  - поверхностное  
натяжение воды при 22°C ( $\delta =$   
72.44 мДж/м²)

Малый контактный угол  
свидетельствует о наличии  
окисленных групп на  
поверхности ОУНТ и,  
следовательно, о более  
высокой гидрофильности.



# Обработка порошков МУНТ



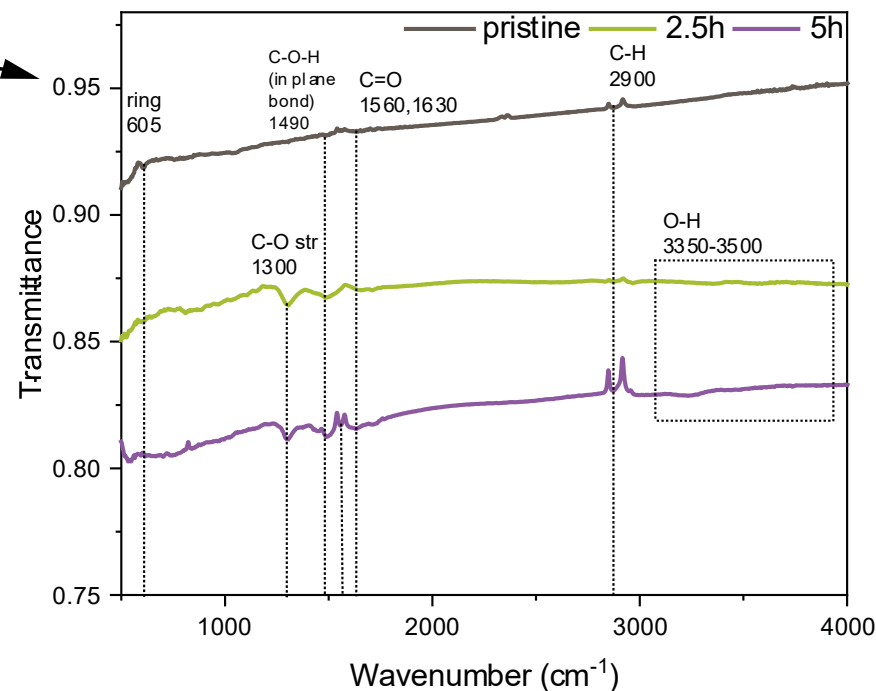
**Отжиг:** вакуумная сушка 50°C, 8 часов

**Параметры озонирования в реакторе кипящего слоя:** поток сухого воздуха, выход озона 100% от макс. мощности, при прерывании потока 1сек/1сек ON/OFF

| Образец       | $\zeta$ -потенциал, мВ | $S_{\text{surf}}$ , м <sup>2</sup> /г |
|---------------|------------------------|---------------------------------------|
| Исходные МУНТ | -9.6                   | 220.5                                 |
| 2.5ч          | 3.9                    | 192.7                                 |
| 5ч            | 18.7                   | 189.1                                 |

ИК

С увеличением времени озонирования интенсивность O-содержащих пиков на графике увеличивается, а также появляется C-H пик, вероятно свидетельствующий о разрыве структуры МУНТ



# Заключение

- Была продемонстрирована эффективная методика сухой функционализации тонких пленок ОУНТ и порошков МУНТ с использованием озона
- Оптимальные оптоэлектрические свойства тонких пленок ОУНТ (пропускание 70%) были достигнуты при 7-минутной обработке озоном со 100% мощностью его выхода при пропускании 300 см<sup>3</sup>/мин
- Обработка озоном тонких пленок ОУНТ снижает контактный угол от 136.8° до 61.3° и увеличивает проводимость порядка 10 раз

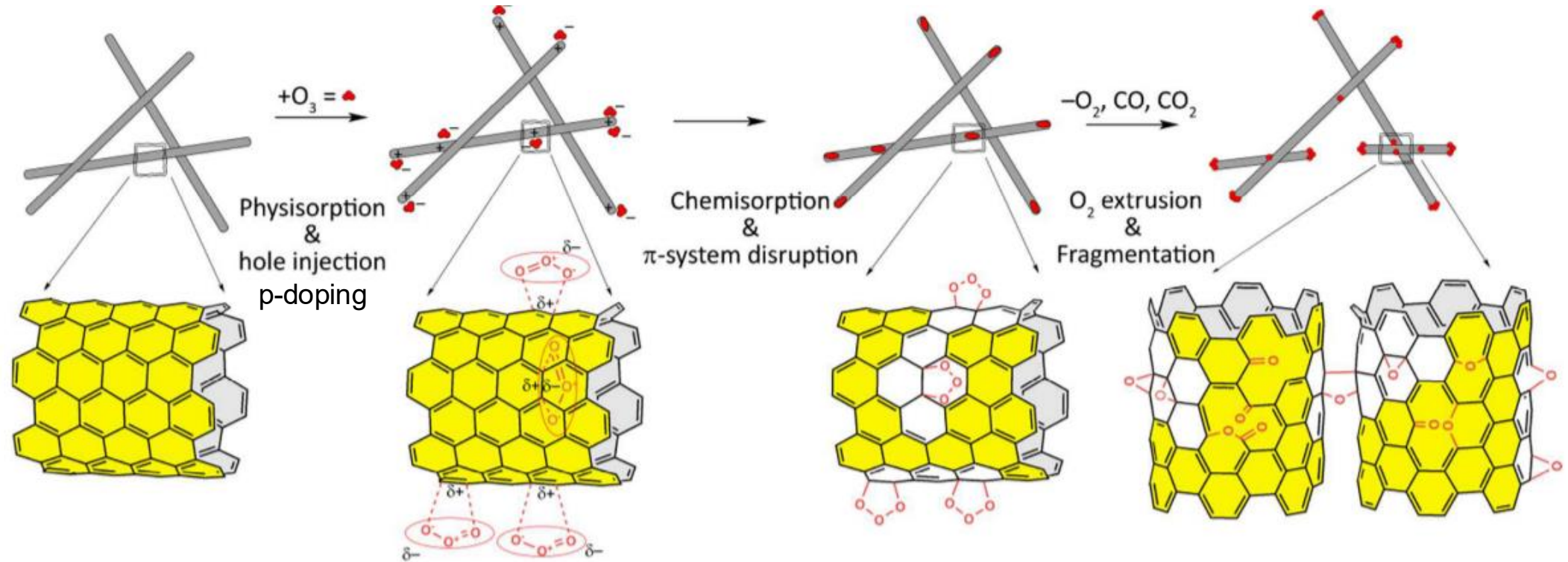
**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00436 (П))**

# Дальнейшие планы

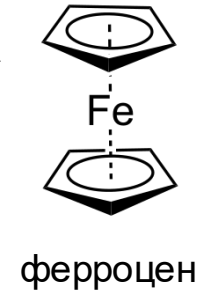
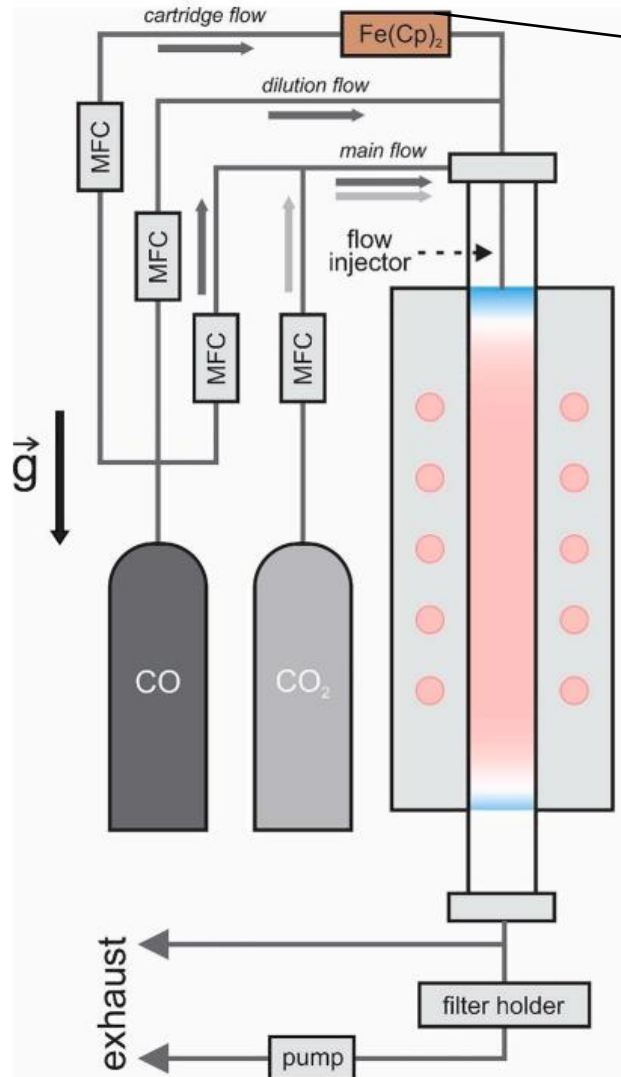
- Количественная оценка функциональных групп на поверхности УНТ
- Синтез полимерных композитов на основе полученных функционализированных материалов и их характеристика
- Внедрение в качестве материала для улавливания и детекции газообразных аналитов (летучие органические соединения)

Спасибо за внимание!

# Взаимодействие озона с УНТ



# CVD Синтез ОУНТ

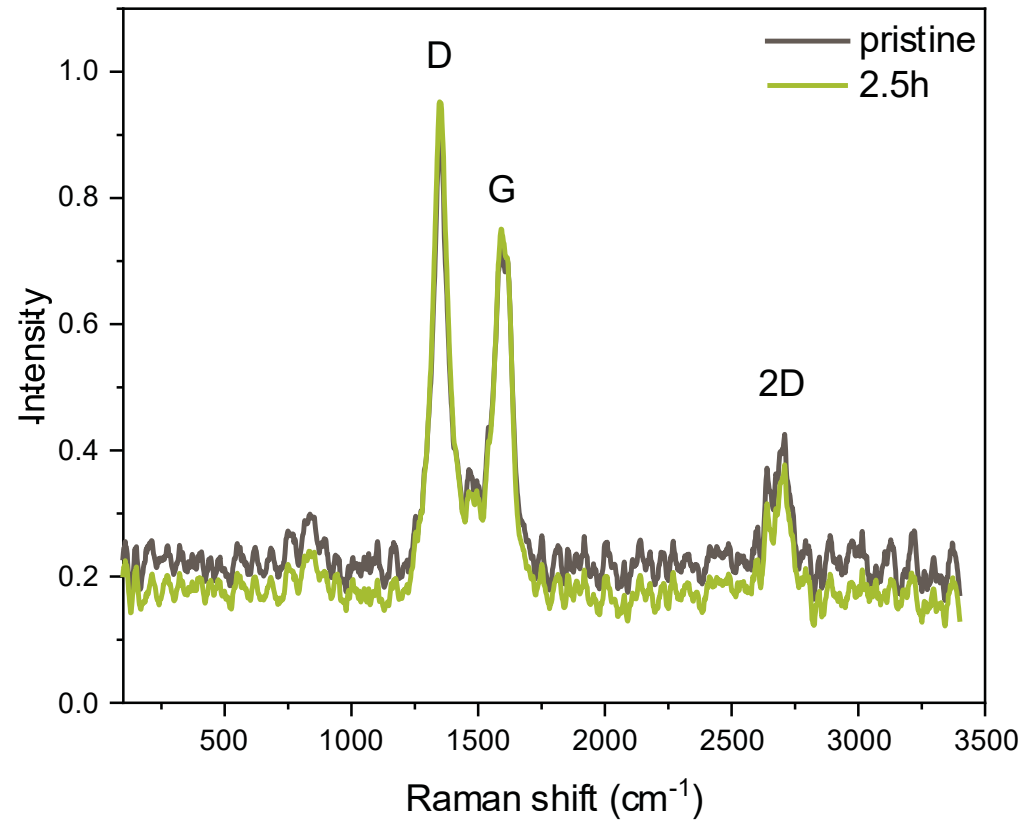


Реакция Будуара



# Исследование спектроскопии МУНТ

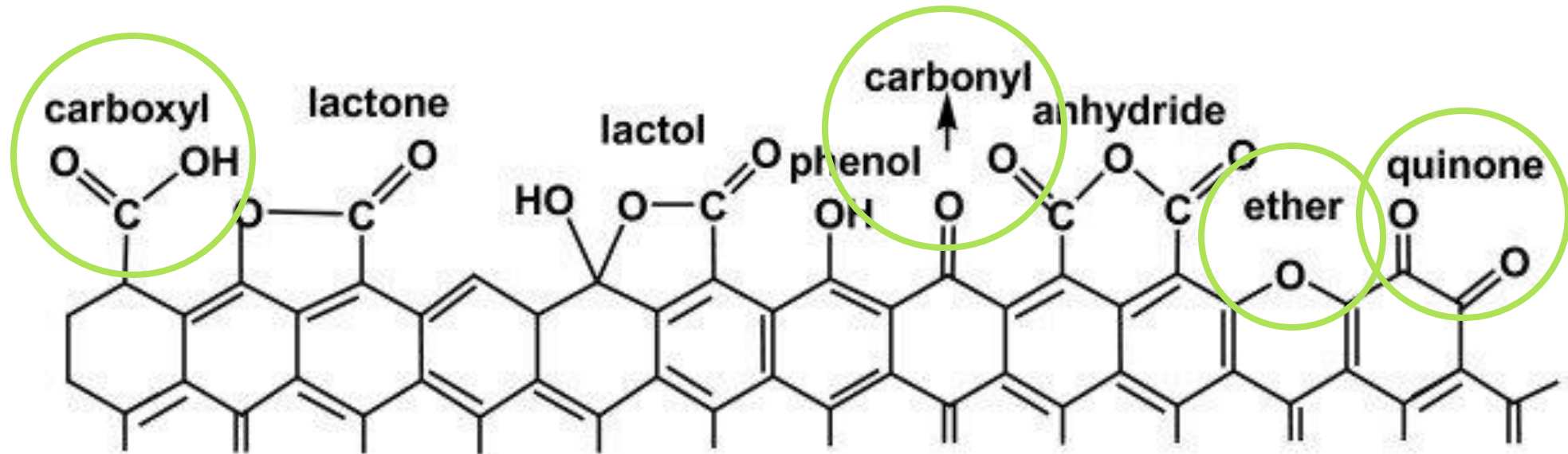
KP



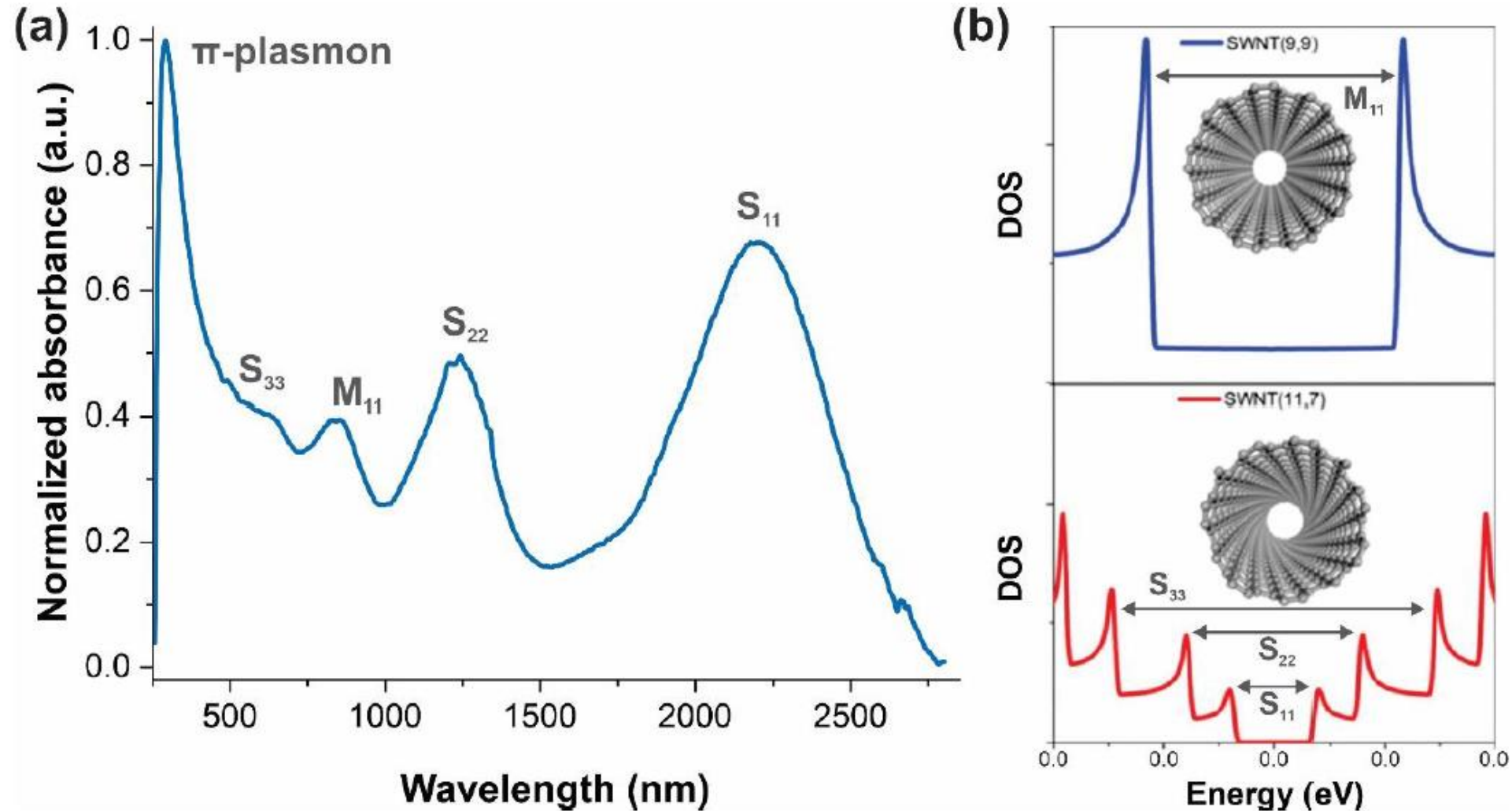


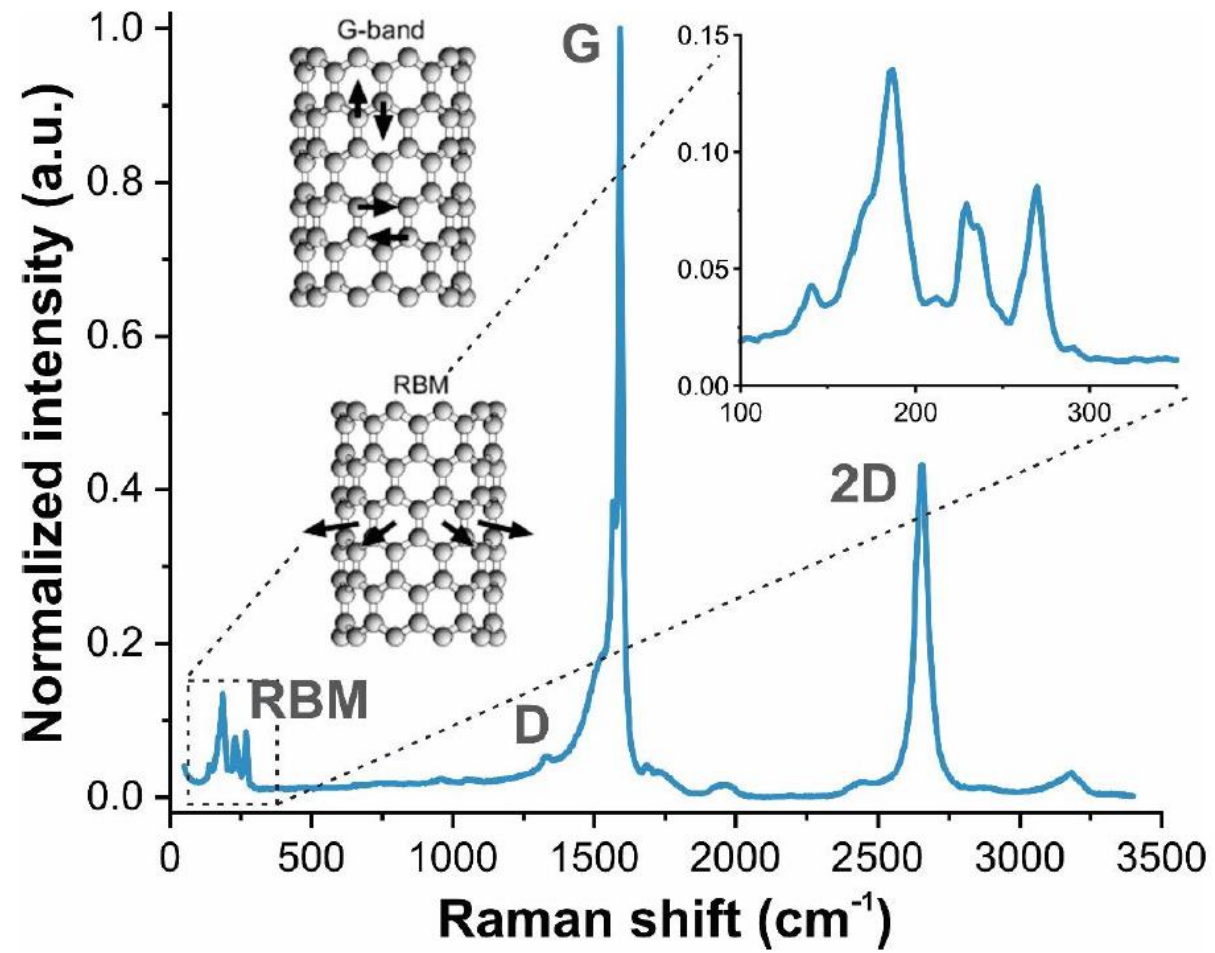
# Типы О-содержащих групп на поверхности УНТ

Presumably, carboxyl, carbonyl, ether and quinone groups were formed



# Оптический спектр поглощения разных типов УНТ





# optimum fluidization velocity determination

Ergun equation describes the drag force in a layer of particles and takes into the consideration the laminar and turbulent regimes:

$$\frac{150(1-\varepsilon)^2 * \mu * u}{\varepsilon^3 d^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon) * \rho_g * u^2}{\varepsilon^3 d} = g(\rho_{bulk} - \rho_g),$$

Where  $\rho_{bulk} = 0.097 \frac{g}{cm^3}$  – is SWCNT bulk density

$\rho_g = 1.275 \frac{kg}{m^3}$  – is air density at 20°C

$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{SWCNT}} = 1 - \frac{0.097 \frac{g}{cm^3}}{\sim 1.8 \frac{g}{cm^3}} \sim 0.95 - 0.92$  – is SWCNT porosity

$\mu = 1.74 * 10^{-5} Pa * s$  – is air viscosity at 20°C

$d$  – is particle diameter

$g = 9.8 m/s^2$

$u$  – fluidization velocity [m/s]

Let's derive  $u$  from  $d$

$$A * u + B * u^2 = C,$$

where  $B = \frac{1.75(1-\varepsilon) * \rho_g}{\varepsilon^3 d} = \frac{0.13}{d};$

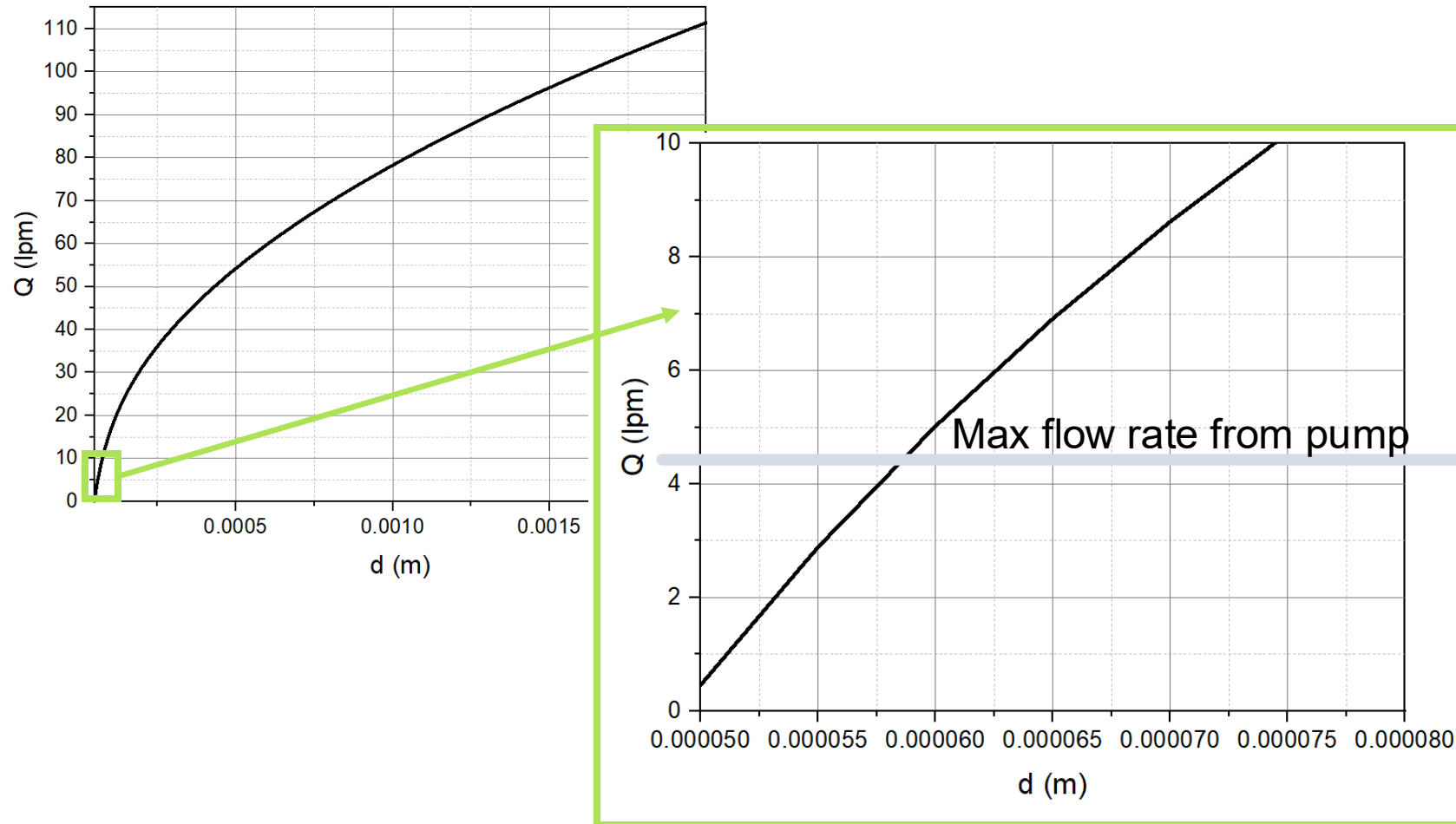
$$A = \frac{150(1-\varepsilon)^2 * \mu}{\varepsilon^3 d^2} = \frac{7.61 * 10^{-6}}{d^2};$$

$$C = g(\rho_s - \rho_g) = 939.06$$

$$\text{Then } u = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4BC}}{2B}$$

# optimum fluidization velocity determination

The linear fluidization velocity  $u$  was recalculated in the gas flow in the tube with diameter 25mm



Nomogram of particle fluidization velocity

