

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 17247

(13) С1

(46) 2013.06.30

(51) МПК

B 82B 3/00 (2006.01)

C 01B 31/02 (2006.01)

B 82Y 30/00 (2011.01)

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(21) Номер заявки: а 20110497

(22) 2011.04.14

(43) 2012.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Шулицкий Борис Георгиевич; Табулина Людмила Васильевна; Русальская Тамара Георгиевна; Шаман Юрий Петрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) LIANG F. et al. Chem. Mater. - 2006. - V. 18. - No. 6. - P. 1520-1524.

RU 2006128163 A, 2008.

RU 2005111289 A, 2006.

US 7854914 B2, 2010.

US 2006/0014375 A1.

WO 2002/076888 A1.

(57)

Способ получения водорастворимых углеродных нанотрубок, включающий разрыхление материала углеродных нанотрубок и формирование ионогенных групп на их поверхности двумя окислительными обработками, **отличающийся** тем, что разрыхление материала углеродных нанотрубок перед первой и второй окислительными обработками осуществляют при 0 °С в течение 0,25-0,5 ч ультразвуковым воздействием мощностью 30-60 Вт/см², первую окислительную обработку осуществляют в 7,5 М растворе перекиси водорода в течение 2-3 ч при 100-120 °С, а вторую - в смеси концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот, взятых в объемном соотношении 1:1, 2:1 или 3:1, в течение 1,0-1,5 ч при 120-140 °С, при этом разрыхление материала углеродных нанотрубок перед первой окислительной обработкой осуществляют непосредственно в первом окислительном растворе, перед второй окислительной обработкой - в 0,01-0,1 % растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы C_nH_{2n+1}ОН, где n составляет 1-3.

Изобретение относится к технологии получения водорастворимых углеродных нанотрубок (УНТ) и может быть использовано при создании миниатюрных, чувствительных исполнительных и энергообеспечивающих устройств в медицине, биохимии, энергетике и наноэлектронике.

Известен способ получения водорастворимых углеродных нанотрубок (УНТ) [1], включающий очистку синтезированных УНТ от сопутствующих примесей, общая масса которых составляет 5-50 вес. % (в зависимости от способа синтеза УНТ). Очистка от этих примесей: аморфного углерода, оксидов каталитических металлов и их углеродных производных, графитовых включений, фуллеренов - производится жидкофазными или газофазными окислительными процессами. После этого следуют обработки для выделения массивов УНТ из очищенных материалов: центрифугирование, фильтрация при помощи органических фильтров, отмывание водой или органическими веществами (этиловым или метиловым спиртами). Затем очищенные УНТ подвергают обработке мочевиной в ее расплаве при температуре 130-180 °С в течение 1-60 мин. Время обработки УНТ зависит от

используемой температуры. Таким образом, на поверхности УНТ и их концах формируются гидрофильные группы, то есть осуществляется функционирование УНТ группами, способными преодолеть действие сил Ван-дер-Ваальса между индивидуальными УНТ и придавать им агрегативную устойчивость в полярных растворителях, в частности в воде. Избыток мочевины после проведения функционирования УНТ в ее расплаве удаляют экстракцией при помощи разбавленного раствора перхлората натрия. Обработанные по этому способу УНТ растворяют при помощи ультразвукового воздействия в течение нескольких секунд в воде, образуя высококонцентрированные суспензии с предельной концентрацией 10 мг/мл. К достоинствам этого способа относится быстрое получение водных суспензий из обработанных УНТ, высокая концентрация УНТ в них, а также простота обработки этим способом и ее экономическая безопасность. Слабое разрушающее воздействие обработки, описанной в [1], на поверхность и размеры УНТ не приводит к их аморфизации и резке, но при этом на их поверхности образуется достаточное количество гидрофильных групп, необходимых для быстрого суспензирования УНТ в воде. К недостаткам способа [1] относятся высокая зависимость результата функционализации УНТ от особенностей предварительно проведенного метода очистки от примесей, закапсулированных в конгломератах из УНТ (жгутах). В случае применения жидкофазных методов очистки это обусловлено гидрофобной природой УНТ. При использовании газофазных методов это связано с высокой инертностью УНТ к окисляющим реагентам. Кроме того, в последнем случае возникают сложности с необходимостью обеспечивать высокую однородность воздействия окисляющих реагентов на массив УНТ. Из-за возникающей неоднородности снижается выход обработанного материала, так как УНТ сгорают из-за значительного повышения температуры в реакторе вследствие протекания экзотермической реакции сгорания аморфного углерода [2]. В результате выход УНТ после окислительной газофазовой очистки не превышает 36 % от исходного материала даже при проведении этого процесса во вращающейся кварцевой трубе. Выход водорастворимых УНТ, прошедших полную комплексную обработку по способу [1], составляет 3,4-36,0 % от количества очищенного материала УНТ, т. е. является очень низким. Кроме того, методы очистки исходного материала от сопутствующих примесей, используемые в работе [1], не способствуют разрыхлению жгутов УНТ на индивидуальные составляющие, что вызывает последующие трудности в воздействии функционализирующих реагентов на стенки отдельных УНТ. Это снижает агрегативную устойчивость полученных водных суспензий при хранении. Финишный продукт материала УНТ загрязнен также продуктами термического разложения мочевины (циановой кислотой и такими продуктами ее полимеризации, как циануровая и изоциануровая кислоты) [3]. Последние плохо растворимы в воде, и их адсорбция на поверхности УНТ также снижает агрегативную устойчивость водных суспензий УНТ при хранении. К загрязнению финишного продукта приводит и способность мочевины образовывать комплексные соединения с производными металлов переменной валентности, использованных при синтезе УНТ, а также с неразветвленными углеводородными примесями, которые могут оставаться после очистки УНТ на поверхности. Мочевина участвует и в реакциях поликонденсации с возникающими на поверхности УНТ после стадий очистки альдегидными группами. Это, в целом, способствует образованию крупных несуспензируемых жгутов УНТ с закапсулированными в них молекулами мочевины, органическими и металлическими примесями, что не только загрязняет финишный продукт с УНТ и его водные суспензии, но и непредсказуемо влияет на электрические свойства этого материала. Вследствие этого он без дополнительной очистки не может быть использован в нанoeлектронике.

Известен способ получения водорастворимых УНТ [4], в котором очистку УНТ от сопутствующих примесей осуществляют газофазным способом при 492 °С в течение 40 мин в атмосфере сухого воздуха. Затем материал УНТ обратно-циркуляционным методом обрабатывают в концентрированной соляной кислоте в течение 2 ч. После этого для однородности химической природы функциональных групп, образующихся на поверхности

УНТ, материал подвергают термической обработке при 1000 °С в атмосфере гелия. Затем его подвергают функционализации в HNO_3 в течение 4 ч обратнo-циркуляционным методом, отмывают водой и выделяют в виде сухого вещества. Растворимость финишного материала в воде составляет 0,5 мг/мл после УЗ-воздействия в течение 10 мин.

К достоинствам способа [4] относятся невысокая зависимость гидрофильных свойств полученного материала от используемого метода очистки. Кроме того, продукты разложения реагента (HNO_3), используемого для функционализации поверхности УНТ, эффективно удаляют при отмывании водой финишного материала. К недостаткам способа [4] относится высокая длительность функционализации УНТ (4 ч) небезопасной для экологии концентрированной HNO_3 . В способе [4] отсутствует и комплексное сочетание метода очистки и функционализации поверхности УНТ гидрофильными группами. Метод очистки не предусматривает разрыхления жгутов УНТ на составляющие нанотрубки. В частности, после отжига при 1000 °С жгутов УНТ будет образовываться больше и они будут более объемными. Это затрудняет последующую функционализацию УНТ в HNO_3 и не способствует образованию достаточного количества гидрофильных групп на поверхности УНТ, которые необходимы для развития сил электрического отталкивания между ними при суспензировании в воде. В основном они будут образовываться на концах УНТ, что недостаточно для получения из них устойчивых водных суспензий. Вследствие этого полученный финишный водорастворимый материал образует водные суспензии, концентрация которых не превышает 0,5 мг/мл. Их устойчивость составляет 2-3 ч. Это не позволяет их использовать из-за быстрой склонности УНТ к агрегации в нанoeлектронике и биохимической технологии.

Ближайшим аналогом заявляемого способа получения водорастворимых УНТ является способ, описанный в работе [5], в котором синтезированные УНТ, не очищенные от аморфного углерода и металлических примесей, гомогенизируют в бензоле (C_6H_6) при объемном соотношении УНТ и бензола ~ 1:1. Полученную смесь затем смешивают с бензоилпероксидом в объемном соотношении (УНТ + бензол) : бензоилпероксид ~ 1:8 и гомогенизируют в течение 10 мин. Смесь нагревают в атмосфере аргона (Ar) до 80 °С и выдерживают при этих условиях в течение 2 ч. После охлаждения в полученную смесь добавляют бензол (100 мл), отфильтровывают на мембранном фильтре с диаметром пор 0,2 мкм и промывают хлороформом (CHCl_3). Затем модифицированные УНТ с бензильными группами на поверхности диспергируют в олеуме (концентрированная H_2SO_4 , содержащая свободный оксид серы (VI) в объемном соотношении 1:1). Обработку проводят при 80 °С в течение 4 ч в атмосфере аргона. В результате подобной функционализирующей обработки получают сульфонизированные производные бензола на поверхности УНТ. Полученную суспензию из них в олеуме осторожно охлаждают в воде со льдом. Затем материал УНТ отфильтровывают на поликарбонатном фильтре с диаметром 0,2 мкм, отмывают водой. После этого вещество обрабатывается 1 М раствором NaOH: сухое вещество смешивают с раствором NaOH и оставляют ~ 8 ч (ночной период времени) в атмосфере аргона. Затем вещество с УНТ отфильтровывают при помощи органического фильтра с диаметром 0,2 мкм и отмывают водой. К достоинствам способа, описанного в работе [5], относятся: возможность получения концентрированной водной суспензии ($\geq 0,5$ мг/мл), ее высокая устойчивость (хранится ~ 1 месяц) из-за высокой степени функционализации поверхности УНТ гидрофильными группами, тесная комплексная связь методов очистки, которые предусматривают разрыхление жгутов УНТ на составляющие, с методами функционализации.

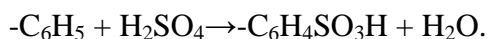
По способу [5] синтезированные УНТ гомогенизируют в бензоле для разрыхления гидрофобных жгутов УНТ и улучшения доступа обрабатывающих УНТ реагентов, затем полученную смесь гомогенизируют в бензоилпероксиде, в котором и проводят первую функционализирующую обработку УНТ. Бензоилпероксид, несмотря на свою опасность (вызывает ожоги кожи и слизистых оболочек), является традиционным источником формирования бензильных радикалов в органических веществах. Вместе с тем, как указыва-

ется в [6], смесь с бензоилпероксидом легко может воспламениться и горит с большой скоростью. В большой массе это может вызывать взрыв. Если же увеличить содержание воды в бензоилпероксиде выше 20 %, то он становится более устойчивым при ударе и трении, но присутствие в функционализирующей смеси воды значительно ухудшает гомогенизацию УНТ из-за их гидрофобных свойств. Из-за этого функционализацию УНТ в бензоилпероксиде осуществляют при строгом контроле нейтральности атмосферы (Ar) процесса, без дополнительного поступления кислорода и воды.

Известно, что с повышением температуры этого процесса происходит более эффективное введение бензильных радикалов на доступные поверхности УНТ. Вместе с тем период термического полураспада бензоилпероксида при 85 °С меньше 2,2 ч [6]. Кроме того, в [6] отмечают, что бензоилпероксид дополнительно разлагается под действием ионов переходных металлов, которые обязательно присутствуют при функционализации не очищенного от примесей материала УНТ, полученного методом парогазового осаждения (CVD-метод), в котором используют в качестве катализатора оксиды металлов VIII группы. Исходя из этого, УНТ в [5] выдерживают в бензоилпероксиде не более 2 ч при температуре, не превышающей 80 °С. К достоинствам способа [5] можно также отнести освобождение поверхности УНТ в процессе первого этапа функционализации от углеродной шелухи, которой поверхность УНТ покрыта после синтеза. Это позволяет увеличить доступ бензоилпероксида к поверхности УНТ, способствуя введению бензильных радикалов и разрыхлению УНТ.

После охлаждения смеси с бензоилпероксидом в нее снова добавляют бензол для отмывки УНТ от остатков не прореагировавшего с ними бензоилпероксида. Затем УНТ отфильтровывают от бензола на мембранном фильтре. УНТ не проходят через фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, а остаются на его поверхности, где их промывают хлороформом, низкокипящим веществом ($t^{\circ}_{\text{кипения}} = 61 \text{ }^{\circ}\text{C}$), чтобы убрать остатки загрязнения их поверхности, например бензолом, и одновременно подсушить массив из них. Освобождение УНТ от обрабатывающих жидких растворителей на фильтре приводит к значительным потерям количества УНТ, так как фильтры имеют сильно развитую поверхность, с которой трудно отделять функционализированные УНТ. Вместе с тем освобождение от низкомолекулярных органических растворителей подготавливает УНТ для второй функционализации, которая проходит в сильном агрессивном окислителе, олеуме, что является недостатком способа [5]. Окисление в нем проходит с вредным для здоровья газовой выделением при попадании остатков низкомолекулярных органических компонентов в обрабатываемую смесь. Кроме того, олеум чрезвычайно агрессивное вещество, поражает дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки, вызывает затруднение дыхания, кашель и т.д. [7].

В олеуме перед второй функционализацией модифицированные УНТ с бензильными группами на поверхности диспергируют. Затем в нем осуществляют сульфирование бензоил-радикалов, находящихся на поверхности УНТ, с образованием производных ароматической моносульфо кислоты:



Для проведения процесса при низких температурах требуется большой избыток серной кислоты, так как образующаяся при реакции вода разбавляет серную кислоту, а последняя при концентрации ниже 65 % перестает осуществлять процесс сульфирования [3]. Это затруднение можно преодолеть проведением процесса при нагревании для испарения воды. Вследствие этого в работе [5] процесс обработки УНТ в олеуме осуществляют при нагревании. Температура кипения олеума, в зависимости от соотношения в нем $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ и оксида серы, колеблется в пределах 61-90 °С. Для используемой в способе [5] смеси $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ и оксида серы, 1:1, температура 80 °С является приблизительно температурой ее кипения. При этой температуре из смеси УНТ/олеум отделяются пары воды, образующейся в процессе сульфирования, что не вызывает разбавления олеума и способствует протеканию процесса обработки с постоянной скоростью. Кроме того, обработку проводят в

атмосфере аргона, пропускаемого через зону реакции, который также выносит из системы образующиеся пары воды, вредные для здоровья газы и осуществляет перемешивание смеси УНТ с олеумом.

Обработку в атмосфере аргона проводят в течение 4 ч. Это время необходимо для получения сульфопроизводных УНТ. Вместе с тем обработка УНТ в таком сильном окислителе, как олеум, вызывает разрушение нанотрубок не только по их дефектным местам, но с уменьшением их длины. Сильное окисляющее воздействие этого окислителя на стенки УНТ приводит к разрушению их графеновой структуры т.е. вызывает развитие ее аморфизации (превращение УНТ в аморфный углерод). Это приводит к существенному уменьшению выхода материала УНТ после проведения второй функционализации. Вследствие этого проведение процесса обработки УНТ в олеуме не превышает 4 ч, т.к. более длительный период обработки приводит к очень значительному разрушению графеновой структуры УНТ, т.е. не является целесообразным. После функционализации суспензию из УНТ в олеуме осторожно охлаждают в воде со льдом для полного прекращения процесса функционализации УНТ. Затем материал УНТ отфильтровывают и отмывают водой. На фильтре опять остается значительное количество УНТ из-за адсорбции их на поверхности фильтра. После этого вещество обрабатывают раствором NaOH для образования натриевой соли сульфогрупп УНТ, что повышает растворимость УНТ в воде. Это обусловлено тем, что она имеет высокую степень ионизации, значительно выше, чем у сульфокислоты, которая слабо зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Все это способствует увеличению растворимости УНТ с натриевой солью сульфокислоты на поверхности в воде. Вместе с этим присутствие в структуре УНТ ионов натрия создает нестабильность при их использовании в нанoeлектронике из-за возникновения токов утечки.

Процесс обработки раствором NaOH проходит при 80 °С в аргоне для подсушивания массива УНТ, так как в процессе этой обработки выделяется вода, а также для того чтобы он проходил с постоянной скоростью и сокращалась длительность его протекания из-за одновременного перемешивания смеси с УНТ. Отрезок времени 8 ч является достаточным для преобразования сульфокислоты в ее натриевую соль.

Затем вещество с УНТ отфильтровывают при помощи органического фильтра и отмывают водой. Освобождение УНТ от раствора NaOH на фильтре приводит к дальнейшим значительным потерям массы УНТ.

К недостаткам этого способа относится высокая сложность осуществления способа, вызванная почти постоянным использованием инертной атмосферы в процессе обработки, длительный период обработки (очистка и функционализация ~ 12 ч), использование канцерогенных, экологически опасных реагентов (бензола, бензоилпероксида, олеума), загрязнение суспензий реагентами, плохо растворимыми в воде (бензол), использование фильтров для выделения промежуточного и финишного материала. Кроме того, процент выхода обработанных УНТ по отношению к исходному материалу после проведенных в [5] жестких деструктивных обработок $\leq 10\%$ (такой показатель процента выхода указан в [15]), но там осуществляли менее жесткую функционализирующую обработку, чем в [5]).

Технической задачей заявляемого способа является получение водорастворимых углеродных нанотрубок наиболее экологически безопасными и простыми обработками синтезированного материала УНТ с высоким процентом выхода обработанных УНТ по отношению к исходному материалу, из которых получают концентрированные и устойчивые при хранении водные суспензии.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в известном способе получения водорастворимых углеродных нанотрубок [5], включающем окислительную обработку гомогенизированных УНТ с бензолом (1:1) в бензоилпероксиде в объемном соотношении (УНТ + бензол) : бензоилпероксид ~ 1:8 в атмосфере аргона при 80 °С в течение 2 ч, затем вторую окислительную обработку диспергированных УНТ в олеуме (концентрированная H₂SO₄, содержащая свободный оксид серы (VI) в объемном соотношении 1:1) при 80 °С в

течение 4 ч в атмосфере аргона, последующее после каждой из окислительных обработок освобождение материала УНТ от бензоилпероксида, бензола или олеума при помощи фильтра (диаметр пор 0,2 мкм) и отмывание УНТ на фильтре хлороформом или водой, после второй окислительной обработки заключительную обработку 1 М раствором NaOH в течение ~ 8 ч в атмосфере аргона с последующим отделением УНТ на фильтре с диаметром пор 0,2 мкм и отмыванием их водой, разрыхление материала УНТ осуществляют при 0 °С в течение 0,25-0,5 ч ультразвуковым воздействием мощностью 30-60 Вт/см² перед первой и второй окислительной обработкой, первую окислительную обработку осуществляют в 7,5 М водном растворе перекиси водорода при температуре 110-120 °С в течение 2-3 ч, вторую окислительную обработку осуществляют в смеси из концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемном соотношении 1:1, 2:1 или 3:1 в течение 1,0-1,5 ч при 120-140 °С. Разрыхление материала УНТ до первой окислительной обработки осуществляют непосредственно в первом окислительном растворе, до второй окислительной обработки - в 0,01-0,1 % растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы C_nH_{2n+1}OH, где n составляет 1-3.

При выборе заявляемых реагентов в двух окислительных обработках, заявляемых температурных условий и длительности их воздействий решается техническая задача получения водорастворимых УНТ простыми, малотоксичными и слабо разрушающими УНТ видами обработок, т.к. графеновая структура УНТ практически не превращается при этих условиях в аморфный кремний. Кроме того, одновременно происходит освобождение материала УНТ от углеродных и металлических примесей и эффективное формирование ионогенных групп на освобожденной от примесей поверхности УНТ (превращение гидрофобных в гидрофильные УНТ).

Выбором процесса разрыхления материала УНТ, заявляемых для этого реагентов, температурных условий процесса и длительности его воздействия решается техническая задача эффективного свободного доступа компонентов водного окисляющего раствора перекиси водорода, азотной и серной кислот внутрь конгломератов из жгутов УНТ. Благодаря этому достигается, кроме всестороннего доступа к чистым поверхностям УНТ, удаление закапсулированных в жгутах примесей аморфного углерода и металлов (т.е. достигается эффективное освобождение материала УНТ от сопутствующих примесей), т.к. увеличивается доступ ионогенных реагентов к загрязненным поверхностям УНТ. После проведения процесса разрыхления жгутов структура УНТ сохраняется неразрушенной, а разрыхление жгутов проводится малотоксичными реагентами, в простом, легко осуществимом процессе.

Существенным признаком заявляемого технического решения является использование для получения водорастворимых УНТ комбинированного воздействия на них двух щадящих окислительных обработок: низкотоксичным 7,5 М раствором перекиси водорода при 110-120 °С 2-3 ч, а затем смесью концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемном соотношении 1:1, 2:1 или 3:1 в течение 1,0-1,5 ч при 120-140 °С. Это обеспечивает освобождение от углеродных и металлических примесей доступных поверхностей УНТ и эффективное формирование на них ионогенных групп. До первой окислительной обработки осуществляют разрыхление в первом окисляющем растворе в низкотоксичной 7,5 М перекиси водорода ультразвуковой обработкой мощностью 30-60 Вт/см² при температуре 0 °С в течение 0,25-0,5 ч. До второй окислительной обработки осуществляется разрыхление жгутов УНТ ультразвуковой обработкой мощностью 30-60 Вт/см² при температуре 0 °С в течение 0,25-0,5 ч в низкотоксичных спиртовых растворах додецилсульфата натрия (C₁₂H₂₅NaO₄S) с концентрацией 0,01-0,1 %, где растворителем является низкомолекулярный спирт общей формулы C_nH_{2n+1}OH, где n составляет 1-3. Это позволяет значительно повысить степень освобождения материала УНТ от углеродных и металлических примесей и осуществить максимальный доступ ионогенных реагентов к поверхности УНТ.

Сущность предлагаемого способа состоит в использовании для получения водорастворимых УНТ двух щадящих окислительных обработок, отличающихся по степени селективного воздействия используемых в них реагентов на графеновую структуру УНТ. Раствор перекиси водорода разлагается с образованием атомарного кислорода, который быстро объединяется в молекулы кислорода. Атомарный кислород вследствие своей окислительной активности и малых размеров разрыхляет структуру жгутов УНТ, покрытых "шубой" из аморфного углерода, проникает внутрь этих жгутов и освобождает УНТ от аморфного углерода с образованием углекислого газа. Так как окисляющая способность атомарного кислорода сохраняется недлительный период времени, то перекись водорода отличается высокой степенью селективного воздействия на структуру УНТ. Он воздействует, в основном, на существующие в структуре УНТ дефектные места и не разрушает графеновую структуру этого материала. Обработка УНТ в растворе перекиси водорода из-за невысокой реакционной устойчивости этого реагента преимущественно окисляет УНТ с образованием ОН-связей в дефектных местах структуры УНТ, а также карбонильных и альдегидных групп. Очищение поверхности УНТ в растворе перекиси водорода от частиц аморфного углерода и повышение степени ее гидрофильности содержащими кислород группами способствует более широкому последующему воздействию на их структуру смеси концентрированных азотной и серной кислот.

В отличие от перекиси водорода, деструктивное воздействие смеси концентрированной азотной и серной кислот на структуру УНТ характеризуется низкой степенью селективности. Эта смесь обладает высокой окислительной способностью, так как концентрированная серная кислота обладает высокой гидрофильностью. В процессе обработки материала УНТ она поглощает воду, что способствует смещению реакции разложения HNO_3 к образованию окисляющих компонентов, образующихся по реакции [8]:



В отличие от H_2O_2 , окисляющее воздействие этой смеси на структуру УНТ сохраняется в течение длительного времени. Вследствие этого она воздействует на всю поверхность структуры УНТ. При этом длительное ее воздействие на материал УНТ может вызвать разрушение УНТ с маленьким диаметром. Частично продукты разложения HNO_3 выходят в окружающую атмосферу, но также окисляют и сферические концы УНТ до карбоксильных групп. Кроме того, они способны преодолевать силы Ван-дер-Ваальса, действующие в конгломератах УНТ. Вследствие этого они проникают в рыхлые, неглубокие слои жгутов УНТ, окисляя их поверхность с образованием на ней карбоксильных групп. В целом, это способствует образованию отрицательного заряда, что вызывает развитие отталкивающих сил между ними. Одновременно это помогает материалу УНТ освобождаться от закапсулированных в конгломератах из них металлических примесей, остатков аморфного углерода, высвобождая поверхность УНТ для более глубокого окислительного воздействия.

При этом окисляются образованные после обработки УНТ в растворе перекиси водорода поверхностные ОН-связи, как менее устойчивые места в графеновой структуре УНТ, до карбоксильных групп ($\text{O} = \text{C}-\text{OH}$), а также атомы углерода в связях $\text{C} = \text{C}$ до карбонильных ($\text{C} = \text{O}$) и альдегидных групп ($\text{O} = \text{C}-\text{H}$). Присутствие на поверхности УНТ карбонильных и альдегидных групп придает ей гидрофильные свойства [9-10]. Комплексное сочетание двух выбранных для активирования структур УНТ окисляющих обработок при заявляемой длительности и температурных условиях их воздействия, выбранных в заявляемом способе, не является жестко разрушающим. При заявляемых температурных условиях и длительности воздействия обработка в смеси концентрированной азотной и серной кислот также не вызывает значительного разрушения графеновой структуры УНТ, т.е. не вызывает развития процесса ее аморфизации, что может происходить при более длительной обработке [11].

Дополнительное разрыхление ультразвуком в перекиси водорода и спиртовых растворах додецилсульфата натрия материала с УНТ соответственно перед первой и второй окисли-

тельными обработками способствует преодолению силы Ван-дер-Ваальса, действующей в конгломератах УНТ. Это помогает материалу освобождаться от углеродной и металлической примесей и обеспечивает доступ окисляющих реагентов к поверхности УНТ для образования после второй окислительной обработки ионогенных групп на поверхности УНТ.

Раствор перекиси водорода, в котором проводится ультразвуковая обработка материала с УНТ до первой окислительной обработки, является неустойчивым веществом и разлагается с образованием атомарного кислорода. Атомарный кислород разрыхляет структуру жгутов УНТ вследствие своих малых размеров, проникает внутрь этих жгутов и освобождает УНТ, покрытые "шубой" из аморфного углерода, с образованием углекислого газа, который, в свою очередь, дополнительно разрыхляет жгуты УНТ. Благодаря кавитационным эффектам, под воздействием ультразвука конгломераты из УНТ (жгуты) разрыхляются, что способствует проникновению внутрь них атомарного кислорода и увеличивает степень окислительного воздействия перекиси водорода на поверхность УНТ, т.е. окисляются не только концы УНТ, но и дефектные места на поверхности УНТ внутри разрыхленных ультразвуком жгутов из них.

В случае ультразвуковой обработки в спиртовых растворах додецилсульфата натрия в заявляемом режиме предложенного способа наблюдается ее мягкое бездефектное воздействие на графеновую структуру УНТ. Участие использованных спиртовых растворов додецилсульфата натрия в разрыхлении конгломератов с УНТ при ультразвуковом воздействии на них обусловлено тем, что агрегативная устойчивость (в отношении коагуляции) суспензий УНТ в спиртовом растворе обусловлена возникновением на поверхности УНТ электрического заряда и сольватной спиртовой оболочки [12]. Молекулы спирта характеризуются наличием в своей структуре гидроксильной группы и углеводородного радикала. Из-за своего дифильного строения (содержания разных по полярности групп) молекулы этого вещества способны глубоко проникать, под ультразвуковым воздействием, между отдельными УНТ в жгутах, преодолевая действие сил Ван-дер-Ваальса между ними, разрыхляют жгуты УНТ на более мелкие составляющие, создавая сольватную оболочку на них. Вслед за молекулами спирта внутрь жгутов проникают более крупные ионы додецилсульфата (органическая составляющая используемого анионогенного поверхностно-активного вещества), обладающие меньшей подвижностью и концентрацией. Они сорбируются на сольватированной поверхности УНТ, придавая ей отрицательный заряд. Благодаря кавитационным эффектам под воздействием ультразвука и приобретаемому заряду на своих поверхностях УНТ быстро суспензируются в заявляемых спиртовых растворах УНТ. После того как сушкой убирается спиртовой компонент суспензии, на поверхности УНТ остаются адсорбированные ионы додецилсульфата, которые не дают УНТ снова соединяться в жгуты и придают их поверхностям гидрофильные свойства. Это способствует тому, что УНТ в последующей окислительной обработке в смеси кислот больше контактируют с ними, что приводит к более эффективной ионогенной обработке графеновой структуры УНТ. Кроме того, при заявляемых температурных условиях, мощности ультразвукового воздействия и его длительности наблюдается мягкое бездефектное ультразвуковое воздействие на графеновую структуру УНТ, она не разрушается, что способствует более высокому выходу очищенного материала. Используемые при ультразвуковом разрыхлении додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) и низкомолекулярные спирты общей формулы $C_nH_{2n+1}OH$, где n составляет 1-3, малотоксичны и легко удаляются при окислительной обработке в смеси концентрированных азотной и серной кислот.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом. Материал УНТ суспензируют в 7,5 М растворе перекиси водорода при 0 °С в течение 0,25-0,5 ч ультразвуковым воздействием мощностью 30-60 Вт/см². Сосуды с соответствующими суспензиями во время ультразвуковой обработки перед первым и вторым окислениями материала УНТ для поддержания температуры 0 °С помещают в ванну со льдом. После суспензирования в перекиси водорода материал УНТ постепенно нагревают до температуры 100-120 °С и

ВУ 17247 С1 2013.06.30

выдерживают в ней в течение 2,0-3,0 ч. Обработанный в перекиси водорода материал промывают водой методом центрифугирования и высушивают. Затем материал УНТ подвергают ультразвуковой обработке с мощностью 30-60 Вт/см² в 0,01-0,1 % растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы $C_nH_{2n+1}OH$, где n составляет 1-3, при 0 °С в течение 0,25-0,5 ч. После высушивания материал помещают в круглодонную колбу со смесью концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемных соотношениях 1:1, 2:1 или 3:1 с обратным холодильником. В верхней части обратного холодильника имеется газоотводная трубка, соединенная с ним через шлиф, которую опускают в сосуд с водой. Это не позволяет двуокиси азота - продукту разложения азотной кислоты, хорошо растворяющемуся в воде, - выделяться в окружающую атмосферу, что обеспечивает проведение обработки в смеси концентрированной азотной и серной кислот в экологически безопасных условиях. Суспензия УНТ в смеси концентрированной азотной и серной кислот на песчаной бане нагревают до 120-140 °С. Материал УНТ обрабатывают этой смесью при указанной температуре в течение 1,0-1,5 ч. Затем обработанный в смеси концентрированной азотной и серной кислот материал УНТ промывают водой на центрифуге до рН, равного 5, и высушивают.

Очищенный продукт по предлагаемому способу очистки анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии при увеличении в 100000 раз, лазерного комбинационного рассеяния (КР-спектры) при длине волны 533 нм, спектров энергетических дисперсионных характеристик. В последнем случае вещество наносили на пластину кремния и анализировали на площади захвата (0,5 × 0,5) мкм² в трех местах. Процент выхода обработанных УНТ определяли соотношением веса обработанного по заявляемому способу материала с УНТ к весу исходного материала в процентах.

Заявляемый способ получения водорастворимых УНТ, включающий формирование ионогенных групп на поверхности УНТ двумя окислительными обработками и разрыхление перед ними, отличающийся химическими составами этих обработок, временными и температурными режимами их проведения и осуществлением разрыхления материала УНТ ультразвуковым воздействием в определенных растворах, температурных и временных режимах до каждой окислительной обработки, позволяет получить водорастворимые углеродные нанотрубки наиболее экологически безопасными и простыми обработками синтезированного материала УНТ с высоким процентом выхода обработанных УНТ по отношению к исходному материалу, из которых получают концентрированные и устойчивые при хранении водные суспензии. Выход обработанных УНТ, синтезированных CVD-методом, составляет (28 ± 4) вес. %. Водные суспензии обработанных по заявляемому способу УНТ с предельной концентрацией 1,4 мг/мл устойчивы в течение 3 месяцев. В дальнейшем из-за испарения растворителя УНТ концентрация суспензии увеличивается, поэтому происходит ее расслоение.

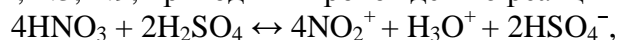
При функционализации УНТ первой щадящей окислительной обработкой в низкотоксичном 7,5 М растворе перекиси водорода при температуре ниже заявляемой, т.е. ниже 100 °С, не выделяется достаточного количества атомарного кислорода для эффективного удаления аморфного углерода, покрывающего "шубой" поверхность УНТ. Вследствие этого не выделяется и достаточное количество двуокиси углерода, вызывающее дополнительное разрыхление жгутов УНТ. Недостаточно бурное выделение газообразных продуктов разложения перекиси водорода на атомарный кислород и воду при температуре ниже 100 °С не способствует достаточному разрыхлению жгутов УНТ для проникновения внутрь них окисляющего атомарного кислорода. Из-за этого перекись водорода не может воздействовать на скрытые в жгутах и под аморфной "шубой" дефектные места в графеновой структуре УНТ и образовывать на ней ОН-связи, которые при этой температуре образуются только на открытых участках поверхности УНТ. Так как окисляющая способность атомарного кислорода сохраняется короткий отрезок времени (из-за этого перекись водорода отличается высокой степенью селективного воздействия на структуру

УНТ), то необходимо, чтобы разложение перекиси водорода происходило достаточно интенсивно для воздействия на дефектные места графеновой структуры УНТ. Температура ниже 100 °С этому не способствует. "Шуба" из частиц аморфного углерода на поверхности УНТ, остающаяся после низкотемпературной обработки в перекиси водорода, ограничивает воздействие азотной и серной кислот в последующей окислительной обработке.

Проведение окислительного процесса в растворе перекиси водорода при температуре выше 120 °С приводит к бурному выделению атомарного кислорода, что значительно уменьшает эффективность его воздействия на графеновую структуру УНТ из-за быстрого соединения атомов кислорода в молекулы кислорода. Кроме того, при нагревании перекиси водорода, при свете, в присутствии ионов тяжелых металлов, которые могут быть использованы в процессе синтеза УНТ, скорость распада перекиси водорода резко увеличивается, что может привести к взрыву [13].

Окисление материала с УНТ в растворе перекиси водорода меньше 2 ч уменьшает способность УНТ образовывать устойчивые водные суспензии с концентрацией 1,4 мг/мл. При длительности этой обработки продукта более 3 ч снижается выход финишного продукта, так как длительная обработка материала УНТ может вызвать деструктивное воздействие на графеновую структуру УНТ, вплоть до полного разрушения УНТ с малым диаметром (0,6-0,9 нм).

Последующее проведение окислительной обработки материала УНТ в смеси из концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот приводит к освобождению от остатков аморфного углерода и металлических примесей, которые удерживаются в жгутах УНТ. Добавление 17,9 М серной кислоты к 15 М азотной кислоте усиливает тенденцию образования на стенках УНТ карбоксильных групп [11]. Однако избыток серной кислоты относительно используемой в смеси азотной кислоты, который соответствует соотношениям $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:2, 1:3, 1:9$, приводит к прохождению реакции:



продукты которой селективно удаляют из массива УНТ с металлическими свойствами малого диаметра ($\leq 1,1$ нм), которые для наноэлектроники наиболее востребованы. Поэтому функционализирующую обработку УНТ проводят в смеси концентрированной 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемных соотношениях 1:1, 2:1, 3:1.

Проведение окислительной обработки материала УНТ в смеси из концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемных соотношениях 1:1, 2:1, 3:1 при температуре меньше 120 °С неэффективно, т.к. в таких условиях не образуется достаточного количества карбоксильных групп, обеспечивающих устойчивость водорастворимых суспензий из обработанных УНТ. Вместе с тем обработка УНТ при температуре выше 140 °С приводит к получению устойчивых водорастворимых суспензий, но при этом происходят значительные потери УНТ из-за их аморфизации, что снижает выход обработанных УНТ по отношению к исходному материалу.

При длительности обработки УНТ в смеси из концентрированных азотной и серной кислот меньше 1 ч на поверхности УНТ образуется недостаточное количество карбоксильных групп, что снижает устойчивость водорастворимых суспензий из них. При длительности обработки в ней больше 1,5 ч разрушаются УНТ малого диаметра (0,6-0,9 нм) [14], что уменьшает процент выхода обработанных УНТ по отношению к исходному материалу.

Ультразвуковая обработка материала УНТ в растворе перекиси водорода до первой окислительной обработки при любой температуре способствует разрыхлению жгутов УНТ. Температура 0 °С, поддерживаемая в ледяной ванне во время ультразвуковой обработки, препятствует агрегации УНТ, т.е. препятствует развитию процессов их коагуляции. Кавитационные эффекты в растворе перекиси водорода во время ультразвуковой обработки механически облегчают проникновение внутрь жгутов УНТ атомарного кислорода, что увеличивает степень воздействия H_2O_2 на поверхность УНТ и способствует получению более устойчивых водных суспензий из них.

Ультразвуковая обработка УНТ мощностью меньше 30 Вт/см^2 недостаточна для разрыхления материала УНТ и получения из него однородной взвеси. При мощности ультразвуковой обработки больше 60 Вт/см^2 обрабатываемая взвесь нагревается до $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ вблизи ультразвукового излучателя. Это приводит к коагуляции УНТ в этой области и не способствует проникновению атомарного кислорода в жгуты. Времени ультразвуковой обработки меньше 0,25 ч недостаточно для разрыхления жгутов УНТ. При длительности ультразвуковой обработки 0,5 ч приходят в равновесие процессы разрыхления материала УНТ и его коагуляции вследствие нагревания взвеси вблизи излучателя, поэтому дальнейшее увеличение времени процесса ультразвуковой обработки становится неэффективным, т.к. не приводит к большему разрыхлению обрабатываемого материала.

Ультразвуковая обработка УНТ мощностью меньше 30 Вт/см^2 в 0,01-0,1 % растворе додецилсульфата в низкомолекулярных спиртах, которая проводится до второй окислительной обработки, не осуществляет перемешивания используемых взвесей с образованием суспензий. При мощности ультразвуковой обработки больше 60 Вт/см^2 используемые взвеси, а затем суспензии нагреваются до $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ вблизи ультразвукового излучателя. Это приводит к коагуляции УНТ в этой области и не способствует проникновению молекул додецилсульфата в жгуты. Температура ванны, в которой находится раствор для ультразвуковой обработки, поддерживается равной $0 \text{ }^\circ\text{C}$ для сохранения УНТ в суспензированном состоянии. Времени ультразвуковой обработки меньше 0,25 ч недостаточно для образования суспензий УНТ. При длительности ультразвуковой обработки больше 0,5 ч процесс этой обработки становится неэффективным, т.к. в течение этого времени образуется суспензия в спиртовом растворе с додецилсульфатом натрия с предельной для данных условий концентрацией, и более длительная обработка не приводит к ее увеличению. Ультразвуковая обработка УНТ в спиртовом растворе меньше 0,01 % недостаточна для разрыхления жгутов УНТ из-за малого содержания в растворе молекул додецилсульфата натрия. В спиртовом растворе с концентрацией додецилсульфата натрия больше 0,1 % уменьшается степень ионизации этого компонента из-за превышения предельной концентрации его мицеллообразования. В результате, в таких растворах снижается степень проникновения ионов додецилсульфата внутрь жгутов УНТ. Это уменьшает растворимость УНТ в воде и снижает устойчивость соответствующих суспензий.

Пример 1.

УНТ для получения водорастворимых суспензий по заявляемому способу получены парогазовым осаждением (CVD-метод) с использованием в качестве носителя мелкодисперсного оксида магния. В качестве катализатора применяются металлы VI-VIII групп. Вначале для удаления носителя-катализатора (оксида магния) материал УНТ суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности $30\text{-}60 \text{ Вт/см}^2$ и $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 0,1 мг/мл. Затем в получаемую суспензию добавляется концентрированная соляная кислота в объемном соотношении 1:1. Это проводится для повышения концентрации УНТ в массиве. Смесь стоит ~ 12 ч. Отмывка материала от соляной кислоты осуществляется центрифугированием до $\text{pH} = 5$. Затем материал сушится. После этого приготавливается суспензия УНТ в 7,5 М растворе перекиси водорода (с концентрацией УНТ - 0,1 мг/мл) ультразвуковым воздействием при мощности $30\text{-}60 \text{ Вт/см}^2$ и $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 0,5 ч и нагревается до температуры $90 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой выдерживается в течение 0,5 ч. Затем обработанный в перекиси водорода материал УНТ промывается водой, высушивается и суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности $30\text{-}60 \text{ Вт/см}^2$ и $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 0,1 мг/мл, и снова полученная спиртовая суспензия материала УНТ заливается концентрированной соляной кислотой в соотношении 1:1 на 12 ч. Промывка материала от соляной кислоты осуществляется центрифугированием до $\text{pH} = 5$, и затем материал сушится (обработки материала с УНТ в соляной кислоте проведены для удаления из него носителя-катализатора). Затем проводится разрыхление материала ультразвуковым воздействием при мощности $30\text{-}60 \text{ Вт/см}^2$ и $0 \text{ }^\circ\text{C}$

ВУ 17247 С1 2013.06.30

0,5 ч в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,005 % в этиловом спирте. Сосуды с соответствующими взвесями и суспензиями УНТ во время ультразвуковой обработки для поддержания температуры 0 °С помещаются в ванну со льдом. Полученная спиртовая суспензия высушивается и после этого помещается в круглодонную колбу со смесью концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемном соотношении 1:3 с обратным холодильником. В верхней части обратного холодильника имеется газоотводная трубка, соединенная с ним через шлиф, которая опускается в сосуд с водой. Это не позволяет двуокиси азота - продукту разложения азотной кислоты, хорошо растворяющемуся в воде, - выделяться в окружающую атмосферу, что обеспечивает проведение обработки в этой кислоте в экологически безопасных условиях. Суспензия УНТ в смеси концентрированных азотной (HNO₃) и серной (H₂SO₄) кислот на песчаной бане нагревается до 100 °С. Материал УНТ обрабатывается этой смесью при указанной температуре в течение 0,5 ч. Обработанный в концентрированной азотной кислоте материал промывается в воде центрифугированием до pH = 5 и высушивается. В представленном примере созданы условия недостаточно эффективного функционирования материала УНТ из-за низкой температуры и длительности двух окислительных обработок, превышения объема серной кислоты в смеси концентрированной азотной и серной кислот, а также малой концентрации додецилсульфата натрия в этиловом спирте при ультразвуковой обработке перед второй функционализацией. В результате получения водорастворимых углеродных нанотрубок с представленными в данном примере условиями процент выхода обработанных УНТ составляет (40 ± 5) вес. %. Концентрация и срок хранения суспензий УНТ, обработанных в условиях данного примера, составляют соответственно 0,5 мг/мл и 0,5 месяца.

Пример 2.

УНТ для получения водорастворимых суспензий по заявляемому способу получены парогозовым осаждением (CVD-метод) с использованием в качестве носителя мелкодисперсного оксида магния. В качестве катализатора применяются металлы VI-VIII групп. Вначале для удаления носителя-катализатора (оксида магния) материал УНТ суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 0,1 мг/мл. Затем в получаемую суспензию добавляется концентрированная соляная кислота (HCl) в объемном соотношении 1:1. Смесь стоит ~ 12 ч. Отмывка материала от соляной кислоты осуществляется центрифугированием до pH = 5. Затем материал сушится. После этого приготавливается суспензия УНТ в 7,5 М растворе перекиси водорода (с концентрацией УНТ - 0,1 мг/мл) ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С 0,5 ч и нагревается до температуры 130 °С, при которой выдерживается в течение 4 ч. Затем обработанный в перекиси водорода материал УНТ промывается водой, высушивается и суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 0,1 мг/мл, и снова полученная спиртовая суспензия материала УНТ заливается концентрированной соляной кислотой в соотношении 1:1 на 12 ч. Промывка материала от соляной кислоты осуществляется центрифугированием до pH = 5, и затем материал сушится (обработки материала с УНТ в соляной кислоте проведены для удаления из него носителя-катализатора). Затем проводится разрыхление материала ультразвуковым воздействием при мощности 15 Вт/см² и 0 °С 0,5 ч в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,2 % в этиловом спирте. Сосуды с соответствующими взвесями и суспензиями УНТ во время ультразвуковой обработки для поддержания температуры 0 °С помещаются в ванну со льдом. Полученная спиртовая суспензия высушивается и после этого помещается в круглодонную колбу со смесью концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемном соотношении 1:1 с обратным холодильником. В верхней части обратного холодильника имеется газоотводная трубка, соединенная с ним через шлиф, которая опускается в сосуд с водой. Это не позволяет двуокиси азота - продукту разложения азотной кислоты, хорошо растворяющемуся в воде, - выделяться в окружающую атмосферу, что

ВУ 17247 С1 2013.06.30

обеспечивает проведение обработки в этой кислоте в экологически безопасных условиях. Суспензия УНТ в смеси концентрированных азотной и серной кислот на песчаной бане нагревается до 150 °С. Материал УНТ обрабатывается этой смесью при указанной температуре в течение 2 ч. Обработанный в концентрированной азотной кислоте материал промывается в воде центрифугированием до рН = 5 и высушивается. В представленном примере созданы условия низкого процента выхода обработанных УНТ из-за высокой температуры и длительности двух окислительных обработок. Кроме того, из-за низкой мощности ультразвуковой обработки и высокой концентрации додецилсульфата натрия в этиловом спирте при ее проведении срок хранения суспензий из обработанных УНТ меньше, чем ожидаемый по заявляемому способу. В результате обработанные по примеру 2 УНТ имеют процент выхода (15 ± 5) вес. %. Концентрация и срок хранения суспензий УНТ, обработанных по данному примеру, составляют соответственно 1 мг/мл и 1 месяц.

Пример 3.

УНТ для получения водорастворимых суспензий по заявляемому способу получены парогазовым осаждением (CVD-метод) с использованием в качестве носителя мелкодисперсного оксида магния. В качестве катализатора применяются металлы VI-VIII групп. Вначале для удаления носителя-катализатора (оксида магния) материал УНТ суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 0,1 мг/мл. Затем в получаемую суспензию добавляется концентрированная соляная кислота (HCl) в объемном соотношении 1:1. Смесью стоит ~ 12 ч. Отмывка материала от соляной кислоты осуществляется центрифугированием до рН = 5. Затем материал сушится. После этого приготавливается суспензия УНТ в 7,5 М растворе перекиси водорода (с концентрацией УНТ - 0,1 мг/мл) ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С 0,5 ч и нагревается до температуры 120 °С, при которой выдерживается в течение 2 ч. Затем обработанный в перекиси водорода материал УНТ промывается водой, высушивается и суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 0,1 мг/мл, и снова полученная спиртовая суспензия материала УНТ заливается концентрированной соляной кислотой в соотношении 1:1 на 12 ч. Промывка материала от соляной кислоты осуществляется центрифугированием до рН = 5, и затем материал сушится (обработки материала с УНТ в соляной кислоте проведены для удаления из него носителя-катализатора). Затем проводится разрыхление материала ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С 0,5 ч в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,1 % в этиловом спирте. Сосуды с соответствующими взвешиваниями и суспензиями УНТ во время ультразвуковой обработки для поддержания температуры 0 °С помещаются в ванну со льдом. Полученная спиртовая суспензия высушивается и после этого помещается в круглодонную колбу со смесью концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемном соотношении 2:1 с обратным холодильником. В верхней части обратного холодильника имеется газоотводная трубка, соединенная с ним через шлиф, которая опускается в сосуд с водой. Это не позволяет двуокиси азота продукту разложения азотной кислоты, хорошо растворяющемуся в воде, - выделяться в окружающую атмосферу, что обеспечивает проведение обработки в этой кислоте в экологически безопасных условиях. Суспензия УНТ в смеси концентрированных азотной и серной кислот на песчаной бане нагревается до 130 °С. Материал УНТ обрабатывается этой смесью при указанной температуре в течение 1 ч. Обработанный в концентрированной азотной кислоте материал промывается в воде центрифугированием до рН = 5 и высушивается. В этом примере представлены условия проведения процесса обработки УНТ по предлагаемому способу. В результате получения водорастворимых УНТ с представленными в данном примере условиями процент выхода обработанных УНТ составляет (28 ± 4) вес. %. Концентрация и срок хранения суспензий УНТ, обработанных в условиях данного примера, составляют соответственно 1,4 мг/мл и 3 месяца и более.

Представленные примеры иллюстрируют, что заявляемый способ получения водорасстворимых УНТ осуществляется в двух процессах: в первом при ультразвуковой обработке материала УНТ, предшествующей первой и второй окислительным обработкам, происходит неразрушающее разрыхление материала для доступа к УНТ и покрывающему их аморфному кремнию и металлическим примесям в конгломератах УНТ (жгутов); во втором процессе, при проведении двух окислительных обработок, отличающихся по своему селективному воздействию на графеновую структуру УНТ и покрывающие поверхность УНТ примеси, происходит полное освобождение поверхности УНТ от аморфного углерода и металлических примесей, эффективное активирование этой поверхности и формирование на ней ионогенных групп. При выборе двух процессов ультразвуковой обработки, заявляемых реагентов, условий их проведения и длительности их воздействия решается техническая задача эффективного разрыхления жгутов УНТ для формирования доступа к каждой поверхности УНТ в этих простых, экологически безопасных процессах с неразрушающим воздействием на графеновую структуру УНТ. Выбором заявляемых реагентов в двух окисляющих процессах, заявляемых температурных условий и длительности их воздействия решается комплексная техническая задача проведения процесса освобождения поверхности УНТ от аморфного углерода и металлических примесей, ее функционализации ионогенными группами в легкоосуществимых, малотоксичных процессах со слабым разрушающим воздействием на графеновую структуру УНТ. Для проведения окислительных обработок используются недорогие вещества, простые по исполнению и использованию установки и их комплектующие. В заявляемом способе УНТ на всех стадиях его осуществления не используются экологически опасные процессы. Оборудование для их проведения может быть изготовлено из химически стойких марок стекла или кварца, его техническая прочность не зависит от реакционных свойств используемых для выполнения заявляемого способа реагентов. Выход обработанного материала УНТ, полученного CVD-методом, составляет $\sim(28\pm 4)$ вес. %. При этом из УНТ, обработанных по заявляемому способу, получают концентрированные водные суспензии с предельной концентрацией 1,4 мг/мл, устойчивые при хранении (3 месяца и более).

Источники информации:

1. Патент US 7854914, 2010.
2. Peng-Xiang Hou, Chang Liu, Hui-Ming Cheng // Carbon. - 2008. - V. 46. - P. 2003-2025.
3. Карпер П. Курс органической химии. - Л.: Химическая литература, 1962. - 1216 с.
4. Vesali Naseh M., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Alizadeh O., Pourfaya F., Mosadegh S. Sedghi // World Academy of Science, Engineering and Technology. - V. 49. - 2009. - P. 177-178.
5. Feng Liang, Jonatan M. Beach, Pradeep K. Rai and et. al. // Chem. Mat. - 2006. - V. 18. - P. 1520-1524.
6. Химическая энциклопедия. Т. 1. - М.: Советская энциклопедия, 1988. - С. 265.
7. Химическая энциклопедия. Т. 4. - М.: Советская энциклопедия, 1988. - С. 328.
8. Химическая энциклопедия. Т. 1. - М.: Советская энциклопедия. 1988. - С. 63.
9. Lafi L., Cossement D., Chahine R. // Carbon. - 2005. - V. 43. - P. 1347.
10. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M. et.al. // Carbon. - 2003. - V. 41. - P. 224.
11. Cheol-Min Yang, Jin Sung Park et.al. // J. Phys. Chem. B. - 2005. - V. 109. - P. 1924.
12. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. - М., 1969. С. 509.
13. Химическая энциклопедия. Т. 1. - М.: Советская энциклопедия, 1988. - С. 780.
14. Yu Li, Xiaobin Lhang, junhang Luo and et.al. // Nanotechnology. - 2004. - V. 15. - P. 1645-1649.
15. Патент US 6936233, 2005.