

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 17246

(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 ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(21) Номер заявки: а 20110012

(22) 2011.01.04

(43) 2012.08.30

(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) US 7354563 B2, 2008.

US 2004/0057895 A1.

US 6972056 B1, 2005.

JP 10120409 A, 1998.

JP 2008-290886 A.

(57)

Способ очистки углеродных нанотрубок, при котором осуществляют первую окислительную обработку в 7,5 М растворе перекиси водорода в течение 1,0-1,5 ч при 100-120 °С, осуществляют разрыхление материала углеродных нанотрубок ультразвуковой обработкой с мощностью 30-60 Вт/см² в 0,01-0,1 % растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы C_nH_{2n+1}ОН, где n составляет 1-3, при 0 °С в течение 0,25-0,5 ч, а затем осуществляют вторую окислительную обработку в концентрированной 15 М азотной кислоте в течение 1,0-1,5 ч при 120-140 °С.

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

Известен способ очистки УНТ [1], в котором первоначально очистка проводится обратнo-циркуляциoнным методом в водном растворе перекиси водорода при 100 °С в течение 3 ч. Затем выделенный материал обрабатывается в соляной кислоте, после этого проводится обработка при помощи УЗ-воздействия в водном растворе гидроксида натрия с рН = 10-11 в течение 2 ч и, наконец, проводится финишная обработка в вакууме при 650 °С в течение 1 ч.

К недостаткам способа очистки УНТ, описанного в работе [1], следует отнести невысокую степень освобождения очищенных УНТ от металлических примесей в составе финишного материала (остается до 3 вес. % соединений металлов). В процессе данной очистки затруднен доступ используемых водных растворов реагентов внутрь плотных конгломератов (жгутов), образующихся при воздействии Ван-дер-Вальсовых сил между УНТ, вследствие присущих УНТ гидрофобных свойств. Поэтому внутри них будут сохраняться закапсулированные производные металлов в виде карбидных соединений, а также частицы аморфного углерода. В результате состав очищенного массива из УНТ будет характеризоваться высокой неоднородностью своего элементного состава.

ВУ 17246 С1 2013.06.30

Известен также способ очистки УНТ [2], в котором первоначально очистка проводится в водном растворе диметилформамида в соотношении 1:1, после этого обратноточуляционным методом - в концентрированной азотной кислоте при 110 °С в течение 10 ч и еще при 170 °С в течение 10 ч, затем остывшая до комнатной температуры смесь отмывается водой на центрифуге несколько раз до получения черной суспензии, которая повторно центрифугируется, но при более высокой скорости вращения. Затем материал сушится в вакууме и отжигается в атмосфере аргона при 250 °С в течение 1 ч.

К недостаткам способа очистки УНТ, описанного в работе [2], относится невысокая степень освобождения очищенных УНТ от металлических примесей (остается до 2 вес. % соединений металлов). Кроме того, длительная обработка, в течение 20 ч, в концентрированной азотной кислоте, являющейся сильным окисляющим реагентом, способна необратимо разрушать УНТ и, таким образом, значительно уменьшать выход очищенного продукта [3]. В массиве очищенных по этому способу УНТ также содержится много жгутов из разных по величине УНТ, в которых находится закапсулированный аморфный углерод и примеси соединений металлов. В результате степень очистки УНТ по способу, указанному в работе [2], в финишном материале колеблется от 90 до 98 %.

Ближайшим аналогом заявляемого технического решения является способ очистки [4], включающий первоначальную обработку материала-сырца с УНТ в водном растворе азотной кислоты с концентрацией 2-5 М при температуре 110-125 °С в течение, в зависимости от концентрации азотной кислоты, 6-15 ч. Затем УНТ освобождаются от кислоты при помощи фильтра с диаметром пор 3 мкм и отмываются раствором гидроксида натрия с концентрацией 1 мМ. В дальнейшем для более полного освобождения отфильтрованных УНТ от аморфного углерода и металлических примесей материал с УНТ предлагается подвергнуть второй окислительной обработке в течение 30 мин при 60 °С в смеси из концентрированных серной и азотной кислот в объемном соотношении 3:1. На этой стадии удаляются почти все углеродные и металлические примеси, остающиеся в материале с УНТ после первоначальной обработки в разбавленной азотной кислоте. Последующее отмывание УНТ от использованных для финишной окисляющей обработки смеси кислот проводится так же, как и на первой стадии, т.е. материал отфильтровывается и отмывается раствором гидроксида натрия с концентрацией 10 мМ. После этого полученный продукт выделяется при помощи фильтрации, или центрифугирования, или других известных методов выделения твердого вещества из суспензии.

По способу, описанному в [4], для очистки УНТ после первой стадии обработки в окисляющем растворе предложено дополнительно использовать для отмывания очищаемого материала воду с ПАВ, в частности с додецилсульфатом натрия ($C_{12}H_{25}NaO_4S$).

Наиболее высокая степень очистки синтезированного материала с УНТ достигается по способу, описанному в [4], при использовании двух последовательно проводимых стадий обработки в растворах, отличающихся своей окисляющей способностью, т.е. первоначально в разбавленной азотной кислоте, затем в смеси концентрированных азотной и серной кислот. В этом случае содержание УНТ составляет в очищенном материале 99 %, т.е. он содержит ~ 1 % примесей металлов.

Выбор интервала концентраций водного раствора азотной кислоты 2-5 М для первой окислительной обработки УНТ в [4] на основании данных [3] обуславливается неэффективным удалением примесей металлов при концентрации $HNO_3 \leq 2$ М, а также значительными потерями УНТ (до 50 %), вызванными их разрушением, при концентрации $HNO_3 \geq 5$ М в указанных температурном и временном интервалах [4].

Выбор пределов температурного интервала, 110-125 °С, при первоначальной окислительной обработке материала-сырца с УНТ [4] определяется температурой кипения используемых водных растворов HNO_3 (2-5 М), т.е. в процессе обработки достигается температура их кипения. Длительная обработка УНТ в течение 6-15 ч [4] при температуре

выше 125 °С, которая может достигаться в замкнутой системе для обработки, приводит к значительным потерям УНТ.

Проведение первоначальной окислительной обработки УНТ в течение 6-15 ч обуславливается также необходимостью эффективного удаления из исходного материала металлических примесей и аморфного углерода. В работе [3] выявлено, что обработка в растворах азотной кислоты, с концентрациями (2-5 М), приводит к значительному снижению присутствия аморфного кремния и металлических примесей в исходном материале. При этом если обработка проводится в течение 6 ч, в массиве остается ~ до нескольких единиц процента металлических примесей. Дальнейшее увеличение времени обработки УНТ не приводит к существенному снижению концентрации этих примесей в обработанном таким образом материале (остаются ~ те же единицы процента), но приводит к значительному разрушению УНТ: после 6 ч обработки остаются 80 % УНТ, 15 ч обработки - только 30 % (концентрация HNO_3 - 5 М). Поэтому верхний предел во временном интервале обработки не превышает 15ч.

Предложено освобождать УНТ от используемых при очистке кислот при помощи фильтра с диаметром пор 3 мкм [4]. Однако после обработки в азотной кислоте удаление УНТ, обладающих высокой сорбционной активностью, с поверхности фильтра после проведения фильтрации связано с рядом технологических трудностей. Фильтр со значительным для УНТ диаметром пор (3 мкм) будет необратимо задерживать на своей поверхности отфильтрованный после окисления материал из УНТ. Кроме того, фильтры с однородными порами таких размеров являются дорогостоящей оснасткой, так как в случае УНТ их можно использовать только одноразово вследствие того, что в процессе фильтрации этот материал необратимо загрязняет его поры. Это уменьшает и пропускающую способность фильтра в одном процессе фильтрации, что вызывает необходимость подключения к нему вакуумной системы.

Материал с УНТ на поверхности фильтра с диаметром пор 3 мкм, при помощи которого он выделяется, при отмывании подвергают воздействию нейтрализующего водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 М [4]. Величина концентрации NaOH обуславливается способностью этого раствора эффективно осуществлять нейтрализацию водных растворов HNO_3 (2-5 М). При этом нежелательно дальнейшее увеличение концентрации NaOH , т.к. поверхностно-активные УНТ загрязняются при этой обработке ионами натрия. Для удаления с поверхности фильтра материала из УНТ, отфильтрованных и обработанных NaOH , необходима специальная оснастка обратного газового обдува, чтобы удалить УНТ из пор фильтра и уменьшить потери этого материала.

В дальнейшем материал с УНТ предлагается подвергнуть второй окислительной обработке в смеси из концентрированных серной и азотной кислот в объемном соотношении 3:1 [4]. Обработка УНТ в смеси концентрированных серной и азотной кислот описана в [5]. Эта смесь обладает высокой окислительной способностью. Концентрированная серная кислота обладает высокой гидрофильностью, поэтому в смеси этих кислот она, поглощая воду, способствует смещению реакции разложения HNO_3 к образованию газообразного кислорода и двуокиси азота. 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-Вальса, действующие между УНТ в жгутах. Вследствие этого они проходят в рыхлые, неглубокие слои жгутов из УНТ и там окисляют их поверхность, создавая на ней карбоксильные группы. В целом это придает УНТ отрицательный заряд и вызывает развитие отталкивающих сил между ними. Это позволяет освобождать УНТ во второй окислительной обработке от закапсулированных в жгутах металлических примесей и аморфного углерода. В связи с тем, что после первой длительной окислительной обработки УНТ терпят значительные потери (до 70 %), вторая окислительная обработка проводится в относительно щадящем режиме, в течение 30 мин при 60 °С.

Последующее отмывание УНТ от использованных для финишной окисляющей обработки смеси концентрированных кислот проводится так же, как и после первого окисления на фильтре 3 мкм. Материал УНТ фильтруется от кислот, а затем отмывается раствором гидроксида натрия, но с более высокой концентрацией, 10 мМ, для нейтрализации концентрированных кислот. Загрязнение УНТ, которые после второй окислительной обработки становятся более поверхностно-активными, ионами натрия значительно увеличивается, что не способствует общей очистке УНТ от загрязнений.

По способу очистки УНТ, описанному в [4], после первой стадии обработки в окисляющем растворе, дополнительное использование для отмывания очищаемого материала, воды с ПАВ, в частности с додецилсульфатом натрия ($C_{12}H_{25}NaO_4S$), предпринято для уменьшения поверхностного натяжения между УНТ и водой, а также для того, чтобы поверхности УНТ приобретали отрицательный заряд. Все это в целом способствует развитию у очищаемого материала гидрофильных свойств, отделению его от фильтра, более сильному разрыхлению жгутов из УНТ. Последнее обстоятельство при второй окислительной обработке способствует освобождению УНТ от закапсулированного в жгутах аморфного углерода и методических примесей.

Таким образом, к недостаткам способа, описанного в [4], относятся невысокая степень очистки УНТ (он содержит примесей металлов ~ 1 %), большая длительность обработки материала в окисляющих растворах, которая приводит к разрушению УНТ и их потерям. При отмывке очищаемого материала использование растворов гидроксида натрия вызывает загрязнение его ионами щелочного металла, которое проведение последующего процесса нейтрализации с использованием раствора соляной кислоты не устраняет. Кроме того, происходят существенные потери УНТ при их освобождении от фильтров, использование которых существенно удорожает процесс очистки УНТ. В исходном материале с УНТ содержится много жгутов. Число УНТ в них колеблется от 5 до 5000. В процессе всех проводимых очистительных работ в способе, описанном в [4], жгуты разрыхляются в небольшой степени из-за большого кооперативного действия в них сил Ван-дер-Ваальса между УНТ. В результате доступ окисляющих компонентов из водных растворов внутрь жгутов происходит ограничено и приповерхностно, вследствие этого закапсулированные в них примеси аморфного углерода и металлов удаляются неполностью. Это приводит к получению после всех стадий очистки материала из УНТ, неоднородного по своему элементному составу, т.е. в одних местах содержание металлических примесей может превышать 1 %, а в других - оно меньше 1 %, ибо характеристика количества примесей металла, ~ 1 %, представленная в [4], является усредненной, полученной термическим анализом всего массива очищенного продукта. Из-за неоднородности элементного состава очищенного массива из УНТ, содержащего конгломераты из неразрыхленных жгутов, такой продукт не может быть использован в нанoeлектронике для серийного изготовления соответствующих изделий. Это происходит из-за невозпроизводимости физико-химических свойств небольших его порций, ~ 10 мг, а также необходимости использовать устойчивые водные суспензии с концентрацией ≤ 1 мг/мл, в которых УНТ должны находиться в изолированном состоянии, т.е. очищенный материал не должен включать плотные жгуты. Кроме того, длительный процесс окисления в азотной кислоте, протекающий в течение 6-15 ч, предусматривает и длительный, постоянный контроль за ним, более высокие требования к оснастке для его проведения и его экологической безопасности в связи с возможностью выделения в окружающую атмосферу двуокиси азота, токсичного вещества.

Технической задачей заявляемого способа очистки является высокая степень освобождения УНТ от углеродных и металлических примесей легкоосуществимыми, малотоксичными и слаборазрушающими видами их обработки с достижением однородности распределения остатков металлической примеси в очищенном массиве из них.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе очистки углеродных нанотрубок, включающем химическое освобождение УНТ от примесей комплексным воз-

действием разных по окисляющей способности обработок, химическое освобождение от УНТ осуществляют первой окислительной обработкой в 7,5 М растворе перекиси водорода в течение 1,0-1,5 ч при 100-120 °С, осуществляют разрыхление материала углеродных нанотрубок ультразвуковой обработкой с мощностью 30-60 Вт/см² в 0,01-0,1 % растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы C_nH_{2n+1}ОН, где n составляет 1-3, при 0 °С в течение 0,25-0,5 ч, а затем осуществляют вторую окислительную обработку в концентрированной 15 М азотной кислоте в течение 1,0-1,5 ч при 120-140 °С.

При выборе заявляемых реагентов в двух окислительных обработках, заявляемых температурных условий и длительности их воздействий решается техническая задача проведения процесса освобождения УНТ от углеродных и металлических примесей простыми, малотоксичными и слаборазрушающими УНТ видами обработок, т.к. графеновая структура этого материала при их использовании практически не претерпевает существенных деструктивных изменений. При этом достигается высокая степень освобождения УНТ от углеродных и металлических примесей. Выбором процесса разрыхления материалов с УНТ, заявляемых для этих реагентов, температурных условий и длительности его проведения решается техническая задача эффективного доступа раствора азотной кислоты внутрь жгутов из УНТ. Благодаря этому достигается удаление закапсулированных в них примесей аморфного углерода и металлов, т.е. полное освобождение УНТ от аморфного углерода, а также однородное распределение следовых остатков металлической примеси в очищенном массиве (они остаются только в полостях УНТ). После проведения процесса разрыхления жгутов структура УНТ сохраняется неразрушенной, а разрыхление жгутов из них проводится малотоксичными реагентами, в простом, легкоосуществимом процессе.

Существенными признаками заявляемого технического решения является использование для освобождения материала с УНТ от углеродных и металлических примесей комбинированного недлительного воздействия на него двух окислительных обработок: низкотоксичным 7,5 М раствором перекиси водорода при 100-120 °С в течение 1,0-1,5 ч, затем концентрированной 15 М азотной кислотой при 120-140 °С в течение 1,0-1,5 ч. Это обеспечивает высокую степень очистки массивов с УНТ от металлических и углеродных примесей. До второй окислительной обработки осуществляется разрыхление жгутов из 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 с концентрацией 0,01-0,1 %, в которых растворителем является низкомолекулярный, хорошо растворяющийся в воде спирт общей молекулярной формулы C_nH_{2n+1}ОН, где n составляет 1-3. Это позволяет значительно повысить степень освобождения материала с УНТ от углеродных и металлических примесей и достигнуть однородности распределения остатков металлической примеси в очищенном массиве.

Сущность предлагаемого способа состоит в использовании для освобождения материала с УНТ от углеродных и металлических примесей двух недлительных окислительных обработок, отличающихся по степени селективного воздействия на примеси и УНТ. Раствор перекиси водорода разлагается с образованием атомарного кислорода, который быстро объединяется в молекулы кислорода. Атомарный кислород вследствие своей окислительной активности и малых размеров слегка разрыхляет структуру жгутов из УНТ, покрытых «шубой» из аморфного углерода, проникает внутрь этих конгломератов и освобождает УНТ от аморфного углерода с образованием углекислого газа. Этот реагент отличается высокой степенью селективного воздействия на структуру УНТ, т.е. он воздействует, в основном, на существующие в структуре УНТ дефектные места и почти не разрушает графеновую структуру этого материала. Обработка УНТ в растворе перекиси водорода (H₂O₂) из-за невысокой реакционной устойчивости этого реагента преимущественно окисляет УНТ с образованием ОН-связей в дефектных местах структуры УНТ. Очищение поверхности УНТ в растворе перекиси водорода от основной массы образу-

ющихся в процессе их синтеза частиц аморфного углерода способствует более широкому последующему воздействию азотной кислоты на очищаемый материал с УНТ. В отличие от H_2O_2 окисляющее воздействие концентрированной азотной кислоты на структуру УНТ сохраняется в течение длительного времени. Азотная кислота - сильный окислитель [6], при нагревании разлагающийся на двуокись азота и кислород по реакции: $4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Образующиеся газообразные двуокись азота и кислород проникают вглубь жгутов из УНТ, разрыхляют их и производят окисление металлических примесей в виде карбидных соединений, остатков аморфного углерода, закапсулированных внутри этих жгутов. Однако азотная кислота оказывает сильное деструктивное воздействие на графеновую структуру УНТ [7]. При обработке в концентрированном растворе азотной кислоты происходит не только окисление образованных после обработки УНТ в растворе перекиси водорода поверхностных ОН-связей как менее устойчивых мест в графеновой структуре УНТ до карбоксильных групп ($\text{O} = \text{C}-\text{OH}$), но и окисление атомов углерода в связях $\text{C} = \text{C}$ до карбонильных ($\text{C} = \text{O}$) и альдегидных групп ($\text{O} = \text{C}-\text{H}$) [8]. Кроме того, возникают и дополнительные карбоксильные группы на поверхности УНТ [9] из-за высокой реакционной способности азотной кислоты. Диссоциация карбоксильных групп на поверхности УНТ на ионы в водной среде вызывает развитие сил отталкивания между УНТ. Присутствие на поверхности УНТ карбонильных и альдегидных групп придает ей гидрофильные свойства. Это увеличивает проникновение внутрь жгутов окисляющих компонентов, что увеличивает степень освобождения УНТ от углеродных и металлических примесей. При заявляемых температурных условиях и длительности воздействия обработка в концентрированной азотной кислоте не вызывает значительного разрушения графеновой структуры УНТ, т.е. не вызывает существенного развития процессов ее деструкции, что может происходить при более длительной обработке.

Дополнительное разрыхление ультразвуком в спиртовых растворах додецилсульфата натрия жгутов из УНТ позволяет значительно повысить степень освобождения материала с УНТ от углеродной и металлической примесей и достигнуть однородности распределения остатков металлических примесей в очищенном массиве. В этом случае наблюдается мягкое бездефектное воздействие используемого физико-химического способа 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 суспензий из УНТ в спиртовом растворе вызвана возникновением на поверхности УНТ электрического заряда и сольватной спиртовой оболочки [10]. Молекулы спирта характеризуются наличием в своей структуре гидроксильной группы и углеводородного радикала. Из-за своего дифильного строения (содержания разных по поляризуемым свойствам групп) молекулы этого вещества способны глубоко проникать при ультразвуковым воздействием между отдельными гидрофобными УНТ в жгутах, преодолевая действие сил Ван-дер-Ваальса между ними, разрыхляя жгуты из УНТ на более мелкие составляющие, и создают на поверхности УНТ сольватную оболочку. Вслед за молекулами спирта внутрь жгутов проникают более крупные ионы додецилсульфата (органическая составляющая используемого хорошо растворяющегося в воде анионогенного поверхностно-активного вещества), обладающие меньшей подвижностью и концентрацией. Они сорбируются в сольватированном спиртовом слое поверхности УНТ и придают 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 азотной кислоте больше контактируют с ней, что приводит к более эффективной очистке массива УНТ от примесей по всему его объему. 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 увеличению выхода очищенного материала. Используемые при ультразвуковом разрыхлении вещества малотоксичны и легко удаляются при дальнейшей сушке УНТ и их последующей окислительной обработке в азотной кислоте.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом: суспензия УНТ в 7,5 М растворе перекиси водорода нагревают до температуры 100-120 °С и выдерживают в этом растворе в течение 1,0-1,5 ч. Обработанный в перекиси водорода материал промывают водой методом центрифугирования и высушивают. Затем материал с УНТ подвергают ультразвуковой обработке при мощности 30-60 Вт/см² в 0,01-0,10 % растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы C_nH_{2n+1}ОН, где n составляет 1-3. При этом сосуды с соответствующими суспензиями во время ультразвуковой обработки в течение 0,25-0,5 ч помещают в ванну со льдом. После высушивания материал помещают в круглодонную колбу с 15 М концентрированной азотной кислотой 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 - продукта разложения азотной кислоты, хорошо растворяющегося в воде, выделяться в окружающую атмосферу, что обеспечивает проведение обработки в этой кислоте в экологически безопасных условиях. Суспензию УНТ в азотной кислоте нагревают до 120-140 °С на песчаной бане. Материал с УНТ обрабатывают этим реагентом при указанной температуре в течение 1,0-1,5 ч. Затем обработанный в концентрированной азотной кислоте материал с УНТ промывают водой на центрифуге до pH = 5 и высушивают. Очищенный продукт по предлагаемому способу очистки анализируют методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при увеличении в 100000 раз, лазерного комбинационного рассеяния (КР спектры) при длине волны 533 нм, спектров энергетических дисперсионных характеристик (ЭДХ). В последнем случае вещество наносят на пластину кремния и анализируют с площадью захвата (0,5×0,5) мкм² в трех местах.

На снимках ПЭМ наличие, кроме УНТ, крупных включений, отличающихся по периметру волокнистостью, свидетельствует о сохранении в массиве плотных жгутов из УНТ. Наличие включений, рельефных по периметру, но не отличающихся волокнистостью, свидетельствует о сохранении в массиве углеродных и металлических примесей. Когда на снимках ПЭМ включения, не отличающиеся волокнистостью, отсутствуют, то это свидетельствует об освобождении УНТ от основной массы углеродных и металлических примесей.

На спектрах КР наличие полосы с частотой 1340 см⁻¹ (D-полоса) свидетельствует о присутствии в массиве аморфного углерода, закапсулированного в жгутах, или о повышенной дефектности УНТ, возникшей в процессе предпринятых в заявляемом способе окислительных обработок. Полоса с частотой 1580 см⁻¹ (G-полоса) принадлежит графеновой структуре УНТ. Ее присутствие на спектрах КР, без комбинации с D-полосой, свидетельствует об освобождении УНТ от аморфного углерода [7].

На спектрах ЭДХ присутствие очень слабых по интенсивности полос, относящихся к металлическим примесям, характеризует их весовое количество в очищенном материале. При отсутствии включений на снимках ПЭМ это свидетельствует о размещении этих примесей в полостях УНТ.

Заявляемый способ очистки УНТ, включающий комплексное освобождение материала с УНТ от углеродных и металлических примесей в двух недлительных окислительных обработках, отличающихся по селективному их воздействию на примеси и УНТ, а также до второй окислительной обработки неразрушающее разрыхление материала ультразвуковым воздействием на него в спиртовом растворе анионогенного поверхностно-активного вещества, для доступа к закапсулированным в жгутах УНТ примесям окисляющих реагентов, при заявляемых температурных условиях и длительности всех используемых процессов

позволяет легкоосуществимыми, малотоксичными и неразрушающими структуру УНТ обработками эффективно очищать УНТ с достижением однородности распределения остатков металлической примеси в очищенном массиве из них. Содержание металлических примесей в очищенном материале в результате проводимого способа очистки материала составляет $(0,5 \pm 0,05) \%$. Выход очищенного материала для УНТ, синтезированных парогазовым осаждением (CVD-метод) с использованием катализатора на носителе [11], составляет (28 ± 4) вес. %.

При освобождении материала с УНТ от углеродных и металлических примесей при окислительной обработке в низкотоксичном 7,5 М растворе перекиси водорода при температуре ниже заявляемой, т.е. ниже 100°C , не выделяется достаточное количество атомарного кислорода для эффективного освобождения УНТ от аморфного углерода, покрывающего «шубой» их поверхность. Кроме того, недостаточно бурное выделение газообразных продуктов разложения перекиси водорода (температура ниже 100°C) не способствует достаточному разрыхлению жгутов УНТ для проникновения туда окисляющего атомарного кислорода. В результате в финишном продукте содержится аморфная фаза (по данным ПЭМ и спектров КР). Проведение окислительного процесса в растворе перекиси водорода при температуре выше 120°C приводит к развитию высокой структурной дефектности УНТ (по данным спектров КР). Окисление материала с УНТ в растворе перекиси водорода меньше 1 ч покидает на поверхности УНТ значительную часть аморфной углеродной «шубы» (по данным ПЭМ). При длительности этой обработки в заявляемом интервале температуры более 1,5 ч повышается дефектность УНТ (по данным спектров КР).

Проведение окислительной обработки материала-сырца с УНТ в концентрированной азотной кислоте (15 М) при температуре меньше 120°C не эффективно, т.к. не происходит кипение используемого раствора HNO_3 в используемой для этого процессе оснастке с образованием окисляющих газообразных реагентов: двуокиси азота и кислорода. Это повышает неоднородность распределения металлических примесей в очищенном материале (по данным спектров ЭДХ). Обработка УНТ (заявляемая длительность 1,0-1,5 ч) при температуре выше 140°C приводит к значительным потерям УНТ и повышению дефектности УНТ в финишном продукте (по данным спектров КР). При длительности обработки УНТ в концентрированной азотной кислоте меньше 1 ч не достаточно эффективно удаляются закапсулированные в жгутах металлические примеси, что повышает содержание металлических примесей в очищенном материале и снижает однородность их распределения в его массиве (по данным спектров ЭДХ). Обработка в концентрированной азотной кислоте при длительности больше чем 1,5 ч повышает дефектность УНТ (по данным спектров КР) и снижает их выход.

Ультразвуковая обработка УНТ мощностью меньше 30 Вт/см^2 в 0,01-0,1 % растворе додецилсульфата в низкомолекулярных спиртах не осуществляет перемешивание используемых взвесей с образованием суспензий, что приводит к сохранению большого количества жгутов в очищенном материале, сохранению аморфной фазы, повышению содержания металлических примесей в его массиве (по данным ПЭМ, спектров КР и ЭДХ). При мощности ультразвуковой обработки больше 60 Вт/см^2 используемые взвеси, а затем суспензии нагреваются до $\sim 50^\circ\text{C}$ вблизи ультразвукового излучателя. Это приводит к коагуляции УНТ в этой области, что не способствует проникновению ионов додецилсульфата к УНТ во всех жгутах, и не освобождает УНТ от аморфного углерода и металлических примесей (по данным ПЭМ). Температура ванны, в которой находится раствор для ультразвуковой обработки, поддерживается равной 0°C для сохранения УНТ в суспензированном состоянии, что способствует более эффективному влиянию ультразвукового воздействия на обрабатываемые УНТ. Времени ультразвуковой обработки меньше 0,25 ч не достаточно для разрыхления жгутов из УНТ и освобождения УНТ от аморфного углерода и металлических примесей (по данным ПЭМ). При длительности ультразвуковой обработки больше 0,5 ч процесс этой обработки становится неэффектив-

ным, т.к. в течение этого времени образуется устойчивая суспензия в спиртовом растворе с додецилсульфатом натрия. Ультразвуковая обработка УНТ в спиртовом растворе меньше 0,01 % недостаточна для разрыхления жгутов из УНТ из-за малого содержания в растворе молекул додецилсульфата натрия. В результате в очищенном материале УНТ остается много металлических примесей. 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 из УНТ, что повышает содержание металлических примесей в очищенном материале (по данным спектров ЭДХ).

Пример 1.

УНТ для очистки по заявляемому способу получены парогазовым осаждением (CVD-метод), самым дешевым способом синтеза малостенных и одностенных УНТ [11] с использованием в качестве носителя мелкодисперсного оксида магния. В качестве катализатора применяли металлы VI-VIII групп. Вначале для удаления носителя-катализатора (оксида магния) материал с УНТ суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 1 мг/мл. Затем в получаемую суспензию добавляли концентрированную соляную кислоту в объемном соотношении 1:1. Смесь оставляли стоять ~ 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 - 1 мг/мл) ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч и нагревается до температуры 90 °С, при которой выдерживается в течение 0,5 ч. Затем обработанный в перекиси водорода материал с УНТ промывается водой, высушивается и суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 1 мг/мл. Полученная спиртовая суспензия 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 (все использованные обработки материала с УНТ в соляной кислоте проведены для удаления из него носителя катализатора, т.е. его концентрирования). Затем проводится разрыхление материала ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,005 % в этиловом спирте. Полученная спиртовая суспензия высушивается и после этого помещается в концентрированную азотную кислоту, которая нагревается до 100 °С, и материал УНТ находится в ней 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 освобождения материала с УНТ от углеродных и металлических примесей из-за низкой температуры двух окислительных обработок, а также малой концентрации додецилсульфата натрия в этиловом спирте. В результате очистки материала с представленными в данном примере условиями в финишном материале содержится (3 ± 1) % металлических примесей. Выход очищенного материала составляет (40 ± 5) вес. %.

Пример 2.

УНТ для очистки по заявляемому способу получают парогазовым осаждением (CVD-метод) с использованием в качестве носителя мелкодисперсного оксида магния. В качестве катализатора по данному методу применяются металлы VI-VIII групп. Вначале для удаления носителя-катализатора (оксида магния) материал с УНТ суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 1 мг/мл. Затем в получаемую суспензию добавляется концентрированная соляная кислота в соотношении 1:1 на 12 ч. Промывка материала осуществляется центрифугированием до pH = 5, затем материал сушится. После этого

BY 17246 C1 2013.06.30

подготавливается суспензия УНТ в 7,5 М растворе перекиси водорода (с концентрацией УНТ - 1 мг/мл) ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч и нагревается до температуры 130 °С, при которой выдерживается в течение 2 ч. Обработанный в перекиси водорода материал с УНТ промывается водой, высушивается и суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 1 мг/мл. Полученная спиртовая суспензия материала с УНТ смешивается с концентрированной соляной кислотой в соотношении 1:1 и оставляется на 12 ч. Отмывка материала от соляной кислоты осуществляется центрифугированием до pH = 5, после этого материал сушится. Затем проводится разрыхление материала ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,15 % в этиловом спирте. Полученная спиртовая суспензия высушивается и после этого помещается в концентрированную азотную кислоту, которая нагревается до 160 °С, и материал УНТ находится в ней в течение 0,5 ч. Затем обработанный в концентрированной азотной кислоте материал УНТ промывается в воде центрифугированием до pH = 5 и высушивается. В представленном примере созданы условия недостаточно эффективного освобождения материала с УНТ от углеродных и металлических примесей из-за высоких температур двух окислительных обработок, а также высокой концентрации додецилсульфата натрия в этиловом спирте. В результате очистки материала с представленными в данном примере условиями в финишном материале содержится (2 ± 1) % металлических примесей. Выход очищенного материала составляет (15 ± 5) вес. %.

Пример 3.

УНТ для очистки по заявляемому способу получают парогозовым осаждением (CVD-метод) с использованием в качестве носителя мелкодисперсного С. В качестве катализатора по данному методу применяются металлы VI-VIII групп. Вначале для удаления носителя-катализатора (оксида магния) материал с УНТ суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 1 мг/мл. Затем получаемая суспензия материала УНТ заливается концентрированной соляной кислотой в соотношении 1:1 на 12 ч. Отмывка материала осуществляется центрифугированием до pH = 5, после этого материал сушится. Затем подготавливается суспензия УНТ в 7,5 М растворе перекиси водорода (с концентрацией УНТ - 1 мг/мл) ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч и нагревается до температуры 120 °С, при которой выдерживается в течение 1,5 ч. Обработанный в перекиси водорода материал с УНТ промывается водой, высушивается и суспензируется ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч в этиловом спирте, концентрация УНТ - 1 мг/мл. Полученная спиртовая суспензия материала с УНТ заливается концентрированной соляной кислотой в соотношении 1:1 на 12 ч. Отмывка материала от соляной кислоты осуществляется центрифугированием до pH = 5, после этого материал сушится. Затем проводится разрыхление материала ультразвуковым воздействием при мощности 30-60 Вт/см² и 0 °С в течение 0,5 ч в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,01 % в этиловом спирте. После этого материал снова высушивается и помещается в концентрированную азотную кислоту, которая нагревается до 130 °С, и материал с УНТ находится в ней в течение 1,5 ч. Обработанный в концентрированной азотной кислоте материал УНТ промывается в воде центрифугированием до pH = 5 и высушивается. В результате выполненных обработок по заявляемому способу очистки, а также при заявляемых условиях в данном примере содержание металлических примесей в очищенном материале составляет (0,5 ± 0,05) %. Выход очищенного материала для УНТ составляет (28 ± 4) вес. %.

Представленные примеры иллюстрируют, что заявляемый способ очистки УНТ включает два недлительных окислительных процесса, отличающихся по своему селективному воздействию на металлические примеси и примеси аморфного углерода в исходном мате-

ВУ 17246 С1 2013.06.30

риале, а также на графеновую структуру УНТ. В первом происходит освобождение материала с УНТ от основной массы аморфного углерода. Во втором происходит полное освобождение УНТ от углеродных и внешних металлических примесей. Предшествующее второй окислительной обработке разрыхление материала в спиртовых растворах додецилсульфата натрия способствует эффективному освобождению УНТ от аморфного углерода и металлических примесей. Выбором заявляемых реагентов в двух окисляющих процессах, заявляемых температурных условий и длительности их воздействия, условий разрыхления материала с УНТ до второй окислительной обработки решается техническая задача проведения процесса освобождения материала с УНТ от аморфного углерода и металлических примесей и достижения однородности распределения остатков металлической примеси в очищенном массиве. Заявляемый способ включает легкоосуществимые, малотоксичные процессы, сочетание которых позволяет освобождать УНТ от углеродных и металлических примесей без жесткого разрушающего воздействия их на графеновую структуру УНТ. Для проведения окислительных обработок, разрыхления жгутов из УНТ до второй окислительной обработки используются недорогие вещества, простые по исполнению и использованию установки и их комплектующие. В заявляемом способе очистки 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 очистки реагентов. Содержание металлических примесей в очищенном материале в результате заявляемого способа очистки материала составляет $(0,5 \pm 0,05) \%$, т.е. он отличается высокой однородностью распределения остатков металлической примеси в очищенном материале.

Источники информации:

1. Masashi Shiraishi, Taishi Takenobu, Atsuo Yamada and et al. // Chem. Phys. Lett. - 2002. - V. 358. - P. 213-218.
2. Houjin Huang, Hisashi Kajiura, Atsuo Yamada and et al. // Chem. Phys. Lett. - 2002. - V. 356. - P. 567-572.
3. Hui Hu, Bin Zhao, Mikhail E. Itkis and Robert C. Haddon // J. Phys. Chem. B. - 2003. - V. 107. - P. 13838-13842.
4. Патент US 7354563, МПК В 82В 3/00, 2008.
5. Esumi K., Ishigami M., Nakajima A., Sanada K. and Honda H. // Letters to the Editor. - 1995. - P. 279-281.
6. Химическая энциклопедия. Т. 1. - М.: Научн. из-во "Большая Российск. энциклопедия", 1998. - С. 101.
7. Lafi L., Cossement D., Chahine R. // Carbon. - 2005. - V. 43. - P. 1347.
8. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M. et.al. // Carbon. 2003. - V. 41. - P. 2247.
9. Cheol-Min Yang, Jin Sung Park et.al. // J. Phys. Chem. B. - 2005. - V. 109. - P. 19242.
10. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. - М., 1969. - С. 509.
11. Peng-Xiang Hou, Chang Liu, Hui-Ming Cheng // Carbon. - 2008.- V. 46. - P. 1347.