

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22163**

(13) **С1**

(46) **2018.10.30**

(51) МПК

B 82B 3/00 (2006.01)

C 01B 32/168 (2017.01)

B 82Y 30/00 (2011.01)

(54)

**СПОСОБ ГИДРОФИЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

(21) Номер заявки: а 20150113

(22) 2015.02.25

(43) 2016.10.30

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

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

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

(56) ВУ 17247 С1, 2013.

ВУ 17246 С1, 2013.

CN 102649846 А, 2012.

CN 102505449 А, 2012.

RU 2006128163 А.

(57)

Способ гидрофильной функционализации углеродных нанотрубок, включающий предварительное разрыхление материала углеродных нанотрубок ультразвуковым воздействием и формирование ионогенных групп на их поверхности окислительной обработкой, **отличающийся** тем, что предварительное разрыхление материала углеродных нанотрубок осуществляют в две стадии ультразвуковым воздействием мощностью 30-60 Вт/см² при температуре 0 °С, при этом на первой стадии осуществляют обработку в течение 0,25-0,5 ч в 0,01-0,1 %-ном растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы C_nH_{2n+1}ОН, где n составляет 1-3, а на второй стадии осуществляют обработку в течение 0,25-0,5 ч в 0,8-1,2 %-ном водном растворе додецилсульфата натрия, а окислительную обработку осуществляют 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 температуре 145-155 °С.

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

Известен способ гидрофильной функционализации УНТ [1], который включает их предварительную очистку от сопутствующих примесей при синтезе. Это осуществляют газофазным отжигом исходного материала в атмосфере сухого воздуха при 492 °С в течение 40 мин, затем обратно-циркуляционным методом его обрабатывают в концентрированной соляной кислоте в течение 2 ч. После этого для однородности химической природы поверхности молекул УНТ материал подвергают термической обработке при 1000 °С в ат-

мосфере гелия. Для гидрофильной функционализации УНТ после очистки подвергают окислительной обработке в азотной кислоте (HNO_3) обратно-циркуляционным методом в течение 4 ч, отмывают водой и выделяют в виде сухого вещества. Растворимость финишного материала в воде составляет 0,5 мг/мл после ультразвукового (УЗ) воздействия в течение 10 мин.

К достоинствам способа [1] относятся: невысокая зависимость гидрофильных свойств полученного материала от используемого метода очистки, высокая чистота финишного продукта, обусловленная хорошей растворимостью в воде окисляющего реагента (HNO_3), продуктов его разложения и взаимодействия с УНТ.

К недостаткам способа [1] относятся: высокая длительность обратно-циркуляционной гидрофильной функционализации УНТ (4 ч) окисляющим реагентом (HNO_3), небезопасным для экологии и технологической надежности используемого оборудования. Это токсичное вещество, способствующее интенсивному развитию коррозии металлического оборудования и его комплектующих. В способе [1] отсутствует комплексное сочетание метода очистки и гидрофильной функционализации поверхности молекул УНТ, не предусмотрено проведение до окисляющей обработки разрыхление жгутов из УНТ на составляющие молекулы этого материала, что снижает эффективность его обработки при воздействии HNO_3 . Этому не способствует и отжиг очищенного материала при 1000 °С, который вызывает увеличение гидрофобности жгутов из молекул УНТ из-за удаления с их поверхности ОН, альдегидных, карбонильных и карбоксильных групп. В результате, это затрудняет последующую окислительную гидрофильную функционализацию молекул УНТ в HNO_3 , которая выполняется для формирования карбоксильных групп (COOH) на их поверхности, что способствует возникновению сил электрического отталкивания между ними при диспергировании в воде. Вследствие этого полученный финишный материал образует водные суспензии, концентрация которых не превышает 0,5 мг/мл, а их устойчивость составляет 2-3 ч. Это не позволяет материал из УНТ, подвергнутый гидрофильной функционализации по способу [1], применять в биохимической технологии. Кроме этого, этот способ осуществляется только для многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), но не реализуется для материалов из одностенных и малостенных углеродных нанотрубок, соответственно ОУНТ и МлУНТ, которые из-за высокой поверхностной энергии наиболее склонны к агрегации в плотные, трудно разрыхляемые жгуты. Особенно это относится к ОУНТ - стратегически важного материала для нанoeлектроники.

Известен способ гидрофильной функционализации УНТ, описанный в работе [2], в котором материал из ОУНТ после синтеза, т.е. не очищенный от углеродных побочных продуктов синтеза и каталитических примесей, гомогенизируют в бензоле (C_6H_6) при объемном соотношении ~ 1:1. Полученную смесь смешивают с бензоилпероксидом ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$) в объемном соотношении ~ 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). Модифицированные бензильными радикалами УНТ диспергируют в олеуме (концентрированная H_2SO_4 , содержащая свободный оксид серы (VI) в объемном соотношении 1:1). В этой среде их обрабатывают в атмосфере Ar при 80 °С в течение 4 ч. В результате подобной гидрофильной функционализирующей обработки получают сульфонизированные производные бензола на поверхности УНТ. Полученную дисперсию из них в олеуме осторожно охлаждают в воде со льдом. Затем материал из УНТ отфильтровывают на поликарбонатом фильтре с диаметром 0,2 мкм и отмывают водой. После этого вещество обрабатывается 1 М раствором NaOH , для этого сухое вещество смешивают с раствором NaOH и оставляют ~ на 8 ч (ночной период времени) в атмосфере Ar , затем отфильтровывают при помощи органического фильтра с диаметром 0,2 мкм и отмывают водой.

ВУ 22163 С1 2018.10.30

К достоинствам способа, описанного в работе [2], относятся: возможность получения концентрированной водной суспензии ($\geq 0,5$ мг/мл), ее высокая устойчивость (хранится ~ 1 месяц), тесная комплексная связь методов очистки, которая предусматривает разрыхление жгутов УНТ на составляющие, с методами последующей гидрофильной функционализации. К достоинствам этого способа можно отнести также освобождение поверхности УНТ от углеродной шелухи, покрывающей их после синтеза, в процессе первого этапа его реализации (при гомогенизации в бензоле). Это позволяет увеличить доступ бензоилпероксида к поверхности молекул УНТ, что способствует формированию на их стенках бензильных радикалов и разрыхлению УНТ. Способ, описанный в работе [2], обладает высокой универсальностью, так как позволяет осуществлять гидрофильную функционализацию не только МУНТ, но и всех структурных видов УНТ, из-за высокой активности двух использованных окисляющих реагентов: бензоилпероксида и олеума.

Недостатком способа [2] является использование бензоилпероксида. Это токсичное вещество, вызывающее ожоги кожи и слизистых оболочек. Оно легко воспламеняется и горит с большой скоростью. Из-за контакта с органическими веществами (например, УНТ, бензолом), при нагревании, механических воздействиях (например, при гомогенизации), вследствие каталитического воздействия на протекание окислительных процессов ионов переходных металлов (например, катализаторов синтеза УНТ) его горение может вызывать взрыв реакционной системы. Более устойчивым бензоилпероксид становится при содержании в своей массе воды (выше 20 %), но разбавление его водой значительно ухудшает гомогенизацию в этой смеси УНТ из-за гидрофобных свойств этого материала после синтеза [3]. Вторым окисляющим реагентом - олеумом - также является чрезвычайно агрессивным, экологически опасным веществом. Из-за обильного выделения газообразного SO_3 он поражает дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки, вызывает затруднение дыхания, кашель и т.д. [4], способствует интенсивному коррозионному разрушению металлических комплектующих оборудования и деструкции полимерных его частей. К недостаткам способа [2] относится использование для гомогенизирующего разрыхления жгутов из УНТ (до обработки материала с УНТ бензоилпероксидом) такого канцерогенного реагента, как бензол, а также общая сложность его осуществления, вызванная периодическими, длительными обработками материала в инертной атмосфере (общая продолжительность ~ 12 ч), очистки УНТ (от исходных примесей и продуктов обработки окисляющими реагентами) при помощи фильтров, что приводит к значительным потерям массы финишного материала. Процент выхода обработанных УНТ по отношению к исходному материалу после проведения используемых в способе [2] обработок составляет ~ 10 %, что в случае ОУНТ не приемлемо из-за высокой стоимости этого материала.

Ближайшим аналогом заявляемого способа гидрофильной функционализации УНТ является способ, описанный в работе [5], в котором синтезированный материал, т.е. не очищенный от органических и неорганических примесей - побочных продуктов синтеза УНТ, каталитических включений, разрыхляют при $0^\circ C$ в течение 0,25-0,5 ч ультразвуковым (УЗ) воздействием мощностью 30-60 Вт/см² перед первой и второй окислительными обработками. Первую окислительную обработку осуществляют в 7,5 М водном растворе перекиси водорода при температуре 110-120 $^\circ C$ в течение 2-3 ч, вторую - 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 $^\circ C$. Это обеспечивает эффективное формирование на поверхности стенок молекул УНТ ионогенных карбоксильных групп, а также освобождение их от углеродных и металлических примесей. Разрыхление материала УНТ до первой окислительной обработки осуществляют непосредственно в первом окислительном растворе, до второй окислительной обработки - в 0,01-0,1 %-ном растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$, где n равно 1-3. Это в комплексе способствует преодолению вандерваальсовых сил, действующих между молекулами УНТ в жгутах, и освобождению материала с УНТ от углеродных и металли-

ческих примесей, что обеспечивает увеличение степени доступа окисляющих реагентов к поверхности молекул УНТ.

Раствор перекиси водорода, в котором проводятся первые разрыхлительная и окислительная обработки материала с УНТ, является неустойчивым веществом. При предварительном УЗ-разрыхлении он разлагается с образованием атомарного кислорода, который вследствие своих малых размеров проникает внутрь жгутов из молекул УНТ, освобождая их поверхность от "шубы" из аморфного углерода. Это сопровождается образованием углекислого газа, который способствует дополнительному разрыхлению жгутов из молекул УНТ.

В случае УЗ-обработки в спиртовых растворах додецилсульфата натрия (анионогенный ПАВ), используемой до второй окислительной обработки, наблюдается мягкое бездефектное воздействие этого раствора на графеновую структуру молекул УНТ. При этой обработке возникает разрыхление жгутов из молекул УНТ из-за проникновения в их объем спиртового растворителя ПАВ. Это обусловлено тем, что молекулы спирта отличаются наличием в своей структуре гидроксильной группы и углеводородного радикала. Из-за своего дифильного строения (содержания разных по полярности групп) они под УЗ-воздействием, преодолевают действие вандерваальсовых сил между отдельными молекулами УНТ в жгутах, которые в результате этого разрыхляются на более мелкие составляющие, и создают на их поверхности рыхлые сольватные оболочки [6]. Более крупные анионы додецилсульфата (органическая составляющая используемого анионогенного ПАВ), обладающие меньшей подвижностью и концентрацией, проникают в жгуты из УНТ, предварительно разрыхленные спиртом. Они адсорбируются на сольватированной поверхности УНТ и придают ей отрицательный заряд. Благодаря кавитационным эффектам при УЗ-воздействии на систему УНТ/спиртовой раствор с анионогенным ПАВ и приобретаемому поверхностному заряду молекулы УНТ быстро диспергируются в этих спиртовых растворах. После того как сушкой убирается спиртовой компонент суспензии, на поверхности УНТ остаются адсорбированные анионы ПАВ, которые препятствуют агрегации молекул УНТ в жгуты и придают их поверхностям гидрофильные свойства. Это способствует эффективной финишной гидрофильной функционализации материала из УНТ в смеси из азотной и серной кислот ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$). Кроме того, слои ПАВ на поверхности стенок УНТ защищают молекулы этого вещества от деструктивного разрушения агрессивной окисляющей кислотной смесью в процессе термической обработки, что повышает выход финишного материала.

В способе, описанном в работе [5], осуществлено комплексное сочетание двух окисляющих методов обработки материалов с УНТ, отличающихся по своей окисляющей активности и химической устойчивости, обеспечивающих проведение гидрофильной функционализации материала с УНТ без развития эффектов деструкции молекул УНТ и одновременно очищающих УНТ от органических и неорганических примесей при синтезе. Это обусловлено тем, что раствор перекиси водорода, используемый при первой окислительной обработке, воздействует, преимущественно из-за своей невысокой реакционной способности на дефектные места структуры молекул УНТ, что вызывает образование в этих местах ОН, карбонильных и альдегидных групп. При этом очищение поверхности УНТ в растворе перекиси водорода от частиц аморфного углерода повышает степень воздействия этого реагента на дефектные места стенок молекул этого материала, что увеличивает степень развития их гидрофильности. В результате интенсифицируются воздействия последующих обработок на УНТ: в спиртовом растворе с ПАВ, а затем смесью 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 высокими окислительной и гидрофильной активностями [5]. Ее окисляющее воздействие на структуру УНТ сохраняется в течение длительного време-

ни, вследствие этого она воздействует на всю поверхность структуры УНТ. Однако при использованных температурных условиях и длительности обработки (120-140 °С, 1,0-1,5 ч) действие этой смеси реагентов концентрируется в основном на образованные после обработки УНТ в растворе перекиси водорода поверхностные кислородосодержащие группы, как наименее устойчивые места в графеновой структуре УНТ и отличающиеся своей гидрофильностью. При этих условиях не происходит развитие процесса аморфизации структуры УНТ, возникающего при более высокой температуре и длительности обработки этого материала в смеси концентрированных азотной и серной кислот.

Следовательно, к достоинствам способа, описанного в работе [5], относятся: УЗ-методы разрыхления материала из УНТ (их мощность, длительность, температура УЗ-воздействия, физико-химические свойства используемых жидких сред), использование двух окисляющих обработок при их комплексном сочетании (их химический состав, температурные условия и длительность обработок), которые в комплексе не проявляют жестко разрушающих воздействий на структуру молекул УНТ. Они позволяют получать из материалов с УНТ, синтезированных CVD-методом, первоначально гидрофобных и сильно загрязненных органическими и неорганическими примесями, УНТ, которые диспергируются в воде с образованием водных суспензий, имеющих предельную концентрацию 1,4 мг/мл. Длительность их устойчивости составляет 3 месяца и более. Содержание неорганических примесей в финишном материале из УНТ не превышает 0,5 мас. %. Кроме того, используемые при УЗ-воздействиях реагенты (раствор перекиси водорода, додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}NaO_4S$), низкомолекулярные спирты (с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$, где n равно 1-3) не токсичны и легко удаляются: первый (перекись водорода) непосредственно водой, последующие (органические) при окислительной обработке в смеси концентрированных азотной и серной кислот. К достоинствам этого способа относятся также и простота установки для обработки материалов из УНТ в смеси концентрированной азотной и серной кислот, которая позволяет проводить ее в экологически безопасных условиях. Это происходит благодаря использованию газоотводной трубки, соединенной с обратным холодильником через шлиф и опущенной в сосуд с водой, что создает возможность для растворения двуокси азота - продукта разложения азотной кислоты в воде. Для проведения всех обработок в данном способе используются недорогие вещества, применяются простые по исполнению и использованию установки и их комплектующие. Кроме того, на всех стадиях осуществления этого способа не используются экологически опасные процессы.

К недостаткам способа, описанного в работе [5], относится его слабая реализуемость для ОУНТ. Молекулы этого материала из-за низких значений диаметра (0,7-2,0 нм) плотно агрегированы в жгуты, которые почти не разрыхляются методами, используемыми в этом способе. Вследствие этого не осуществляется доступ в объем жгутов окисляющих реагентов, что значительно снижает очистку материала из ОУНТ от примесей при синтезе и степень развития гидрофильной функционализации соответствующих молекул. Выделяемый в этом случае финишный продукт не диспергируется в воде до образования суспензий, но образует мелкодисперсные взвеси, которые расслаиваются через 3 ч после их получения. Кроме того, данный способ включает перекись водорода для проведения первичных стадий разрыхления и окисления УНТ. Этот реагент при температуре ≥ 90 °С вызывает в массиве из ОУНТ разрушение молекул этого материала с полупроводниковым типом проводимости [7]. Сильное деструктивное воздействие на молекулы ОУНТ оказывает и смесь из концентрированных азотной и серной кислот, которая вызывает разрушение в них фракции молекул, имеющих диаметр $\leq 1,1$ нм. Это особенно свойственно молекулам ОУНТ с металлическим типом проводимости [8]. Для нанoeлектроники фракции молекул ОУНТ с диаметром $\leq 1,1$ нм, имеющие разный тип электронной проводимости, чрезвычайно важны.

Технической задачей заявляемого способа гидрофильной функционализации углеродных нанотрубок является разработка универсального по воздействию на материалы из УНТ, относящегося ко всем структурным видам, в том числе ОУНТ, экологически безопасного и простого по используемым методам обработок способа получения водорастворимых УНТ с высокими характеристиками чистоты и выхода финишного материала.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в известном способе получения водорастворимых углеродных нанотрубок, включающем формирование ионогенных групп на поверхности УНТ двумя окислительными обработками: в 7,5 М растворе перекиси водорода при 110-120 °С 2-3 ч, а затем в смеси концентрированной 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, а также метод разрыхления материала из УНТ УЗ-обработками мощностью 30-60 Вт/см² при температуре 0 °С в течение 0,25-0,5 ч: до первой окислительной обработки непосредственно в 7,5 М перекиси водорода, до второй окислительной обработки в низкомолекулярном спиртовом растворе додецилсульфата натрия (C₁₂H₂₅NaO₄S) с концентрацией 0,01-0,1 %, где растворителем является спирт с общей формулой C_nH_{2n+1}ОН, где n равно 1-3, формирование ионогенных групп на поверхности углеродных нанотрубок проводят предварительным разрыхлением материала углеродных нанотрубок в две стадии УЗ-воздействием мощностью 30-60 Вт/см² при температуре 0 °С, при этом на первой стадии в течение 0,25-0,5 ч в 0,01-0,1 %-ном растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы C_nH_{2n+1}ОН, где n составляет 1-3, а на второй стадии осуществляют обработку в течение 0,25-0,5 ч в 0,8-1,2 %-ном водном растворе додецилсульфата натрия, а окислительную обработку осуществляют в смеси концентрированной 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 145-155 °С.

При выборе заявляемых условий окислительной обработки, т.е. химического состава реагирующей смеси, заявляемых временных и температурных условий ее гидрофильного функционализующего воздействия, решается техническая задача получения устойчивых водных суспензий из УНТ любого структурного вида (одностенных, малостенных и многостенных) экологически безопасным, простым и слабо разрушающим структуру молекул УНТ методом. Этот метод способствует в процессе обработки материала из УНТ и эффективному освобождению молекул этого материала от органических и неорганических примесей, что не только увеличивает степень формирования ионогенных групп на их поверхности, но обеспечивает получение чистого финишного материала.

Выбор метода разрыхления материала из УНТ, состоящего из двух последовательно осуществляемых УЗ-обработок в заявляемых средах: первоначально в низкомолекулярной спиртовой, с низкой концентрацией додецилсульфата натрия (0,01-0,1 %), затем в водной, с концентрацией додецилсульфата натрия значительно более высокой (0,8-1,2 мас. %), обеспечивает решение технической задачи пространственного расширения жгутов (из любых структурных видов УНТ) для эффективного доступа к молекулам УНТ компонентов окисляющей кислотной смеси и развития вследствие этого гидрофильной функционализации их поверхности. Метод разрыхления жгутов, предложенный в заявляемом способе, значительно повышает доступ окисляющих кислотных реагентов (концентрированных азотной и серной кислот) к закапсулированным в жгутах из молекул УНТ каталитическим примесям и их производным при синтезе аморфного углерода, а также молекулам додецилсульфата натрия, возникающим в их объеме в процессе разрыхления. Это обеспечивает эффективную очистку молекул УНТ от всех видов примесей и одновременно способствует формированию карбоксильных групп в дефектных местах поверхности их стенок, т.е. обеспечивает получение чистого финишного материала из УНТ, способного диспергироваться в воде с образованием устойчивых, концентрированных водных суспензий из любых структурных видов УНТ, в том числе из ОУНТ, т.е. обеспечивает эффективное развитие гидрофильной функционализации УНТ любого структурного вида. После осуществления метода разрыхления жгутов УНТ в заявляемом способе структура молекул

УНТ сохраняется, т.е. разрушению не подвергается. Этот метод разрыхления жгутов из УНТ является простым, легко осуществимым и экологически безопасным, так как основан на применении доступных и нетоксичных веществ - низкомолекулярного спирта, воды, додецилсульфата натрия. Кроме того, в финишном массиве из ОУНТ, после обработки его заявляемым способом, сохраняются фракции молекул с диаметром $\leq 1,1$ нм. Он диспергируется в воде с образованием суспензии, имеющей концентрацию 1,4 мг/мл. Длительность хранения ее составляет 3 месяца и более (зависит от температуры окружающей среды).

Существенным признаком заявляемого технического решения является использование для гидрофильной функционализации УНТ предварительного разрыхления материала углеродных нанотрубок в две стадии УЗ-воздействием мощностью 30-60 Вт/см² при температуре 0 °С, при этом на первой стадии в течение 0,25-0,5 ч в 0,01-0,1 %-ном растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы $C_nH_{2n+1}OH$, где n составляет 1-3, на второй стадии осуществляют обработку в течение 0,25-0,5 ч в 0,8-1,2 %-ном водном растворе додецилсульфата натрия, а окислительную обработку осуществляют в смеси концентрированной 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 145-155 °С.

Окислительная обработка обеспечивает формирование только в дефектных местах поверхности УНТ ионогенных карбоксильных групп и эффективно освобождает массив из УНТ от углеродных и металлических примесей, возникающих в нем при синтезе, а также и от адсорбированных на стенках молекул УНТ полимолекулярных слоев додецилсульфата натрия.

До окислительной обработки осуществляют разрыхление жгутов из УНТ методом, основанным на применении двух последовательно выполняемых УЗ-обработок мощностью 30-60 Вт/см² при температуре 0 °С в течение 0,25-0,5 ч: первоначально в низкомолекулярном спиртовом растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,01-0,1 %, в котором растворитель имеет общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$, где n равно 1-3, затем в водном растворе, содержащем 0,8-1,2 % додецилсульфата натрия. Это позволяет повысить степень освобождения материала УНТ от углеродных и металлических примесей и осуществить максимальный доступ окисляющих гидрофильных реагентов к поверхности молекул УНТ, что способствует эффективному развитию на ней гидрофильной функционализации, которая не переходит в стадии деструктивных разрушений молекул УНТ.

Сущность предлагаемого способа состоит в использовании для гидрофильной функционализации УНТ предварительного разрыхления материала углеродных нанотрубок в две стадии УЗ-воздействием мощностью 30-60 Вт/см² при температуре 0 °С, при этом на первой стадии в течение 0,25-0,5 ч в 0,01-0,1 %-ном растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте общей формулы $C_nH_{2n+1}OH$, где n составляет 1-3, а на второй стадии осуществляют обработку в течение 0,25-0,5 ч в 0,8-1,2 %-ном водном растворе додецилсульфата натрия, а окислительную обработку осуществляют в смеси концентрированной 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 145-155 °С.

Обработка в смеси концентрированных азотной и серной кислот характеризуется высокими окислительными, гидрофильными свойствами и низкой степенью селективности при воздействии на структуру молекул УНТ. В этой смеси между молекулами азотной и серной кислот развивается реакция: $HNO_3 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$ [8]. Скорость образования такого ее продукта, как NO_2^+ , атакующего π электроны ароматических колец в структуре УНТ и разрушающего молекулы этого материала, зависит от объемного соотношения азотной и серной кислот в смеси и температуры, при которой проводят обработку. В заявляемом способе гидрофильной функционализации УНТ используемые составы смеси из концентрированных азотной и серной кислот, температуры и длительности ее использования обеспечивают очистку стенок молекул УНТ от органических и неорганических примесей, в том числе полимолекулярных адсорбированных слоев из молекул

ПАВ, а также окисление освобождающихся дефектных участков на поверхности молекул УНТ с образованием карбоксильных групп. Последний процесс при используемых температурных условиях обработки УНТ и их длительности не затрагивает основную часть структуры УНТ, т.е. не вызывает разрушения молекул этого материала. Этому способствует формирование на стенках молекул УНТ полимолекулярных адсорбционных слоев ПАВ, возникающих в процессах разрыхления жгутов из УНТ, используемых в заявляемом способе.

Две последовательные проводимые ультразвуковые, разрыхляющие обработки исходного материала из УНТ, включенные в заявляемый способ гидрофильной функционализации УНТ, позволяют последовательно преодолевать вандерваальсовыи силы между гидрофобными (после синтеза) молекулами УНТ в жгутах и придавать их поверхностям гидрофильные свойства. Первая обработка в низкомолекулярном спиртовом растворе с низкой концентрацией додецилсульфата натрия благодаря поверхностно-активным свойствам небольших молекул спиртового растворителя и более высокой их подвижности по сравнению молекулами додецилсульфата натрия способствует разрыхлению жгутов и образованию в них каналов для проникновения молекул додецилсульфата натрия. В результате у молекул УНТ склонность к агрегации при последующей сушке снижается, а их поверхность приобретает некоторую гидрофильность. Следующая обработка в водном растворе со значительно более высокой концентрацией додецилсульфата натрия благодаря ранее сформировавшимся гидрофильным свойствам некоторых участков поверхности УНТ способствует дополнительному и более эффективному разрыхлению жгутов из молекул УНТ вследствие проникновения в их объем вначале молекул воды, обладающих аномально высокой подвижностью в гидрофильных системах, а затем молекул додецилсульфата натрия. Последние, адсорбируясь на поверхности молекул УНТ, вследствие своей высокой концентрации в водном растворе, создают на них полимолекулярные ионогенные слои. Это способствует разрыхлению жгутов из УНТ на отдельные молекулы и придает им высокую устойчивость к агрегации при сушке. В результате комбинации разрыхляющего действия двух растворов с разными по поверхностной активности растворителями и концентрациями идентичного анионогенного ПАВ метод разрыхления жгутов из УНТ, используемый в заявляемом способе гидрофильной функционализации УНТ, способствует получению финишных водорастворимых УНТ вне зависимости от их исходного структурного типа. При этом при заявляемых температурных условиях, мощности ультразвукового воздействия и его длительности наблюдается мягкое бездефектное ультразвуковое воздействие растворов с ПАВ на графеновую структуру УНТ, что способствует более высокому выходу финишного материала. Используемые при ультразвуковом разрыхлении додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) и низкомолекулярные спирты с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$, где n равно 1-3, малотоксичны и легко удаляются при окислительной обработке в смеси концентрированных азотной и серной кислот.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом: материал из УНТ подвергают ультразвуковой обработке мощностью $30-60 \text{ Вт/см}^2$ в 0,01-0,1 %-ном растворе додецилсульфата натрия в низкомолекулярном спирте с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$, где n равно 1-3, при 0°C в течение 0,25-0,5 ч. После высушивания материал УНТ подвергают еще одной ультразвуковой обработке мощностью $30-60 \text{ Вт/см}^2$ в 0,8-1,2 %-ном водном растворе додецилсульфата натрия при 0°C в течение 0,25-0,5 ч. Затем после высушивания этот 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 концентрированных азотной и серной кислот в экологически безопасных условиях. Взвесь УНТ в смеси концентрированных азотной и серной кислот на песчаной бане нагревают до

145-155 °С и обрабатывают в течение 1,0-1,5 ч. Затем обработанный материал с УНТ промывают водой на центрифуге до pH = 5 и высушивают.

Очищенный продукт по заявляемому способу анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии при увеличении в 100; 190-270 тыс. (увеличение в 100 тыс. использовали, как обзорный вариант) при помощи рентгеновских энергодисперсионных спектров (РЭДС) для изучения его элементного состава, спектров комбинационного рассеяния лазерного излучения (КР-спектры) при длинах волн 514 и 633 нм для изучения структурных особенностей УНТ. В частности, по КР-спектрам в области 100-300 см⁻¹ (RBM-область) определяли диаметры молекул ОУНТ (d) по формуле:

$$\omega(\text{см}^{-1}) = 233/d(\text{нм}) + 14, \text{ где } \omega - \text{значение частоты полосы [8].}$$

Для получения спектров РЭДС вещество наносили на кремниевую пластину и анализировали его качественный и количественный элементные составы на площади захвата (0,5 × 0,5) мкм², в трех местах. Выход материала из УНТ, обработанного по заявляемому способу, определяли в процентах относительно массы исходного материала.

Заявляемый способ гидрофильной функционализации УНТ, включающий предварительное разрыхление материала углеродных нанотрубок УЗ-воздействием и формирование ионогенных групп на поверхности УНТ окислительной обработкой, отличается тем, что предварительное разрыхление материала углеродных нанотрубок осуществляют в две стадии УЗ-воздействием в растворах с идентичным ионогенным поверхностно-активным веществом, растворители которых отличаются поверхностной активностью к гидрофобным поверхностям УНТ, а окислительная обработка осуществляется в смеси концентрированных азотной и серной кислот и создает возможность последовательно увеличивать концентрацию ионогенного поверхностноактивного вещества на стенках молекул УНТ и при окислительной обработке осуществлять гидрофильную функционализацию углеродных нанотрубок любой структурной разновидности (ОУНТ, МсУНТ, МУНТ) простыми и экологически безопасными методами. Выход обработанных по заявляемому способу УНТ, синтезированных CVD-методом, т.е. очень загрязненных при синтезе неорганическими и органическими примесями, составляет 28 ± 4 вес. %. Водные суспензии, полученные из обработанных по заявляемому способу УНТ, независимо от их структурного вида, имеют предельную концентрацию 1,4 мг/мл. Они устойчивы в течение 3 и более месяцев.

Проведение окислительной обработки материала из УНТ любого структурного вида при температуре ниже 145 °С не освобождает финишный материал от органических и неорганических примесей. Он содержит органические включения от не полностью окисленного додецилсульфата натрия, которые плохо растворяются в воде, т.е. от них обработанный материал почти не отмывается. Обработка УНТ при температуре выше 155 °С приводит к значительным потерям УНТ из-за аморфизации молекул этого материала, что снижает выход обработанных УНТ по отношению к исходному материалу.

Проведение окислительной обработки материала из УНТ в смеси из концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемных соотношениях: 1:1, 2:1 или 3:1 в заданных температурных режимах и длительности приводит к эффективному освобождению УНТ от всех органических примесей, в том числе и от адсорбированных молекул ПАВ, и от неорганических примесей, относящихся к каталитическим составляющим синтеза, вследствие воздействия на них азотной кислоты, которая интенсивнее, чем серная кислота, растворяет неорганические примеси. В очистке УНТ от органических примесей принимают участия и такие продукты разложения азотной кислоты, как NO₂ и NO₂⁺. NO₂⁺, образующиеся в смеси концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот, которые способствуют образованию в дефектных местах структуры УНТ карбоксильных групп, обеспечивающих агрегативную устойчивость молекул УНТ в водных суспензиях, вследствие образования на поверхности стенок молекул УНТ ионов COO⁻. Отклонения состава смеси концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот от объемных соотношений: 1:1, 2:1 или 3:1 вызывают в случае более низкого содержания азотной кисло-

ВУ 22163 С1 2018.10.30

ты загрязнение финишного материала органическими и неорганическими примесями, в случае более высокого содержания этого реагента в смеси аморфизацию структуры молекул УНТ.

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 соответствующих водных суспензий. Кроме того, этот материал загрязнен продуктами неполного окисления додецилсульфата натрия, которые на стенках УНТ находятся в виде студенистых включений.

При длительности обработки в ней больше 1,5 ч разрушаются одностенные УНТ с диаметром 0,7-1,1 нм.

УЗ-обработка УНТ мощностью меньше 30 Вт/см² в растворах, используемых в методе разрыхления жгутов из УНТ в заявляемом способе, которая проводится до окислительной гидрофильной обработки, не осуществляет перемешивание используемых взвесей с образованием суспензий. При мощности ультразвуковой обработки больше 60 Вт/см² используемые взвеси, а затем и суспензии нагреваются вблизи ультразвукового излучателя до ~ 50 °С. 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 °С для диспергирования материалов из УНТ с образованием суспензий в растворах с додецилсульфатом натрия: в низкомолекулярном спиртовом, с низкой концентрацией этого компонента, затем в водном, с высокой. При длительности ультразвуковой обработки меньше 0,25 ч не достигается образования суспензий из материалов с УНТ в используемых средах, т.е. не происходит разрыхления жгутов из УНТ до молекулярного состояния. При длительности ультразвуковой обработки больше 0,5 ч процесс становится неэффективным, т.к. не приводит к дальнейшему увеличению степени разрыхления жгутов из УНТ в растворах, используемых в заявляемом способе.

Разрыхление материала УНТ ультразвуковой обработкой в низкомолекулярном спиртовом растворе додецилсульфата натрия, которое проводится до второй ультразвуковой обработки, позволяет частично разрыхлить жгуты из УНТ. После освобождения от спиртового растворителя материал из УНТ, независимо от их структурного вида, приобретает некоторые гидрофильные свойства из-за адсорбции на поверхности стенок УНТ молекул додецилсульфата натрия. Это позволяет УНТ диспергироваться при второй разрыхлительной обработке в водном растворе со значительно более высокой концентрацией додецилсульфата натрия с образованием суспензий, т.е. до их молекулярного состояния.

УЗ-обработка УНТ в спиртовом растворе с концентрацией додецилсульфата натрия меньше 0,01 % не приводит к приемлемому разрыхлению жгутов из ОУНТ в последующей разрыхлительной обработке в водном растворе и, вследствие этого, к эффективному протеканию окислительной гидрофильной функционализации ОУНТ. Это не позволяет получить водные суспензии из этих видов УНТ. В спиртовом растворе с концентрацией додецилсульфата натрия больше 0,1 % уменьшается степень распределения этого компонента в растворителе до молекулярного состояния из-за превышения критической концентрации его мицеллообразования. В результате в таких растворах из-за уменьшения количества диссоциирующих молекул додецилсульфата натрия снижается степень проникновения анионов додецилсульфата внутрь жгутов из УНТ. Это уменьшает доступ к поверхностям УНТ реагентов во время окислительной обработки и эффективность протекания процессов гидрофильной функционализации молекул УНТ, особенно для ОУНТ, из которых невозможно получить устойчивые водные суспензии с концентрацией > 0,1 мг/мл.

Вторая УЗ-обработка УНТ (после разрыхления в спиртовом растворе додецилсульфата натрия), высушенных от растворителя, в водном растворе с концентрацией додецилсульфата натрия меньше 0,8 %, т.е. с содержанием этого компонента ниже концентрации, предложенной в заявляемом способе, не позволяет разъединить жгуты из ОУНТ и МсУНТ

для эффективного последующего доступа к молекулам этих материалов концентрированных азотной и серной кислот в процессе окислительной гидрофильной обработки. Это не позволяет из соответствующих финишных материалов получать устойчивые водные суспензии с концентрацией $> 0,1$ мг/мл. В водном растворе с концентрацией додецилсульфата натрия больше 1,2 % из-за превышения критической концентрации мицеллообразования этого компонента жгуты из ОУНТ и МсУНТ не разрыхляются до молекулярного состояния. Это снижает степень гидрофильной функционализации поверхности молекул УНТ, что не позволяет получать из финишного материала, как с МлУНТ, так и с ОУНТ, устойчивые водные суспензии с концентрацией УНТ $> 0,1$ мг/мл. Кроме того, финишный материал в этом случае загрязнен примесями из производных серы, ионов натрия вследствие большого содержания в материале, подвергнутом разрыхлению, додецилсульфата натрия.

Пример 1.

Для гидрофильной функционализации использованы одностенные УНТ диаметром 0,7-1,4 нм, изготовленные фирмой ALDRICH. Исходный материал получали методом парогазового синтеза (CVD-метод). Он включает примеси каталитической фазы - оксидов молибдена, кобальта, алюминия. Содержание металлических примесей в исходном материале соответственно составляет 2,8; 0,4; 0,1 мас. % (по данным РЭДС). Для удаления некоторой доли их, не закапсулированных в жгутах (для повышения концентрации УНТ в массиве), исходный материал диспергируют при помощи УЗ-воздействия (мощностью 30-60 Вт/см², при 0 °С, 0,5 ч) в этиловом спирте (концентрация дисперсии 0,1 мг/мл). В полученную смесь добавляют концентрированную соляную кислоту в объемном соотношении 1:1. Эту смесь выдерживают ~ 12 ч (ночной период времени). Затем материал отмывают от спирта и соляной кислоты водой до pH = 5 при помощи центрифуги при 8 тыс. об/мин, и высушивают. Эту обработку исходного материала осуществляют как подготовительную для последующей обработки его методами, включенными в заявляемый способ.

При обработке материала с УНТ по заявляемому способу его подвергают разрыхлению при помощи УЗ-воздействия мощностью 30-60 Вт/см², при температуре 0 °С в течение 0,5 ч первоначально в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,1 % в этиловом спирте. Сосуды с используемыми веществами во время ультразвуковой обработки для поддержания температуры 0 °С помещают в ванну со льдом. Затем материал с УНТ высушивают и подвергают второй разрыхляющей обработке. Для этого его диспергируют при помощи УЗ-воздействия (мощность 30-60 Вт/см², 0 °С, 0,5 ч) в водном растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,6 % и высушивают. Полученный материал помещают в круглодонную колбу со смесью концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемном соотношении 2:1 с обратным холодильником (на 1 г материала используется 100 мл кислотной смеси). В верхней части обратного холодильника размещена газоотводная трубка, соединенная с ним через шлиф, которую опускают в сосуд с водой. Взвесь материала с УНТ в смеси концентрированных азотной (HNO₃) и серной (H₂SO₄) кислот нагревают до 140 °С на песчаной бане и обрабатывают при указанной температуре в течение 1 ч. Обработанный в смеси концентрированной азотной и серной кислот материал промывают водой, используя центрифугирование, до pH = 5 и высушивают. В представленном примере созданы условия для недостаточно эффективной гидрофильной функционализации материала УНТ из-за низкой температуры окислительной обработки и малой концентрации додецилсульфата натрия в водном растворе на второй стадии метода разрыхления. В результате гидрофильной функционализации углеродных нанотрубок с представленными в данном примере условиями получен материал с ОУНТ, процент выхода которого составляет (40 ± 5) мас. %. Концентрация водной суспензии из него и срок ее хранения соответственно равны 0,1 мг/мл и не более 10 дней. В финишном материале содержится ~ 1 % неорганических примесей, относящихся к молибдену, кобальту, сере. Кроме того, в составе финишного материала не выявлена фракция молекул ОУНТ с диаметром 0,7-1,0 нм.

В целом, характеристики финишного материала хуже, чем в случае обработки УНТ при соблюдении условий, относящихся к заявляемому способу.

Пример 2.

Для гидрофильной функционализации использован материал с ОУНТ, идентичный используемому в примере 1. Он также идентично предварительно обработан соляной кислотой, отмыт и высушен. При обработке этого материала по заявляемому способу проводят его первую стадию разрыхления диспергированием при помощи УЗ-воздействия (в условиях, идентичных примеру 1). После первой стадии разрыхляющей обработки материал с УНТ высушивают. Высушенный материал подвергают второй разрыхлительной обработке при помощи ультразвукового воздействия с мощностью 30-60 Вт/см², при 0 °С, 0,5 ч в водном растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 1,5 %. Затем материал высушивают и помещают в круглодонную колбу со смесью концентрированных 15 М азотной и 17,9 М серной кислот в объемном соотношении 2:1 с обратным холодильником, снабженным газоотводной трубкой, опущенной в сосуд с водой. Взвесь материала с УНТ в смеси концентрированных азотной (HNO₃) и серной (H₂SO₄) кислот нагревают до 160 °С на песчаной бане и обрабатывают при указанной температуре в течение 1 ч. Затем материал промывают водой до pH = 5 при помощи центрифуги и высушивают. В представленном примере созданы условия обработки материала с ОУНТ по заявляемому способу, но температура окислительной обработки выше предложенной. Кроме того, использована более высокая концентрация додецилсульфата натрия в водном растворе при второй разрыхлительной обработке материала с УНТ перед его окислительной ионогенной обработкой. Из полученного в этом случае финишного материала можно получить водную суспензию с концентрацией ОУНТ ~ 0,05 мг/мл, срок хранения ее не превышает 1 месяца. Выход его составляет (10 ± 5) %, и он не содержит фракцию ОУНТ с диаметром 0,7-1,0 нм. В составе материала содержатся примеси из молибдена, серы, натрия (~ 1,5 мас. %). Все эти характеристики финишного материала ниже достигаемых при выполнении условий, относящихся к заявляемому способу.

Пример 3.

Для гидрофильной функционализации использован материал с ОУНТ, идентичный используемому в примере 1. Он также идентично предварительно обработан соляной кислотой, отмыт и высушен. При обработке этого материала по заявляемому способу проводят его первую стадию разрыхления диспергированием при помощи УЗ-воздействия (в условиях, идентичных примеру 1). Затем высушенный материал подвергают второй ультразвуковой обработке при мощности 30-60 Вт/см², 0 °С, 0,5 ч в водном растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 1,0 %. После этого его высушивают и помещают 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 которого имеется газоотводная трубка, соединенная с ним через шлиф и опущенная в сосуд с водой. Взвесь УНТ в смеси концентрированных азотной (HNO₃) и серной (H₂SO₄) кислот на песчаной бане нагревают до 150 °С и обрабатывают в течение 1 ч. Затем материал с УНТ промывают водой при помощи центрифуги до pH = 5 и высушивают. В этом примере представлены условия проведения процесса обработки УНТ по заявляемому способу. В результате гидрофильной функционализации УНТ с представленными в данном примере условиями процент выхода обработанных УНТ составляет 28 ± 4 мас. %. Этот материал не содержит неорганических примесей, и в его массиве сохраняются молекулы ОУНТ с диаметром 0,7-1,0 нм. Концентрация и длительность хранения приготовленной из него водной суспензии составляют соответственно 1,4 мг/мл и 3 месяца и более (длительность хранения зависит от температуры окружающей среды).

Представленные примеры иллюстрируют, что заявляемый способ гидрофильной функционализации УНТ осуществляют одной окислительной обработкой в смеси концентрированных азотной и серной кислот. До окислительной обработки материал с УНТ под-

BY 22163 C1 2018.10.30

вергают процессу разрыхления, состоящему из двух последовательно выполняемых стадий УЗ-обработки в средах, отличающихся растворителем и концентрацией анионогенного поверхностно-активного вещества (додецилсульфата натрия). Выполнение двухстадийного метода разрыхления жгутов из УНТ в определенных условиях: средах, отличающихся свойствами растворителей и концентрацией ионогенного поверхностно-активного вещества, - позволяет осуществить последовательное повышение концентрации ионогенного поверхностно-активного вещества в массиве из УНТ, т.е. осуществить сильное разрыхление жгутов из УНТ - необходимое для эффективного последующего развития, в определенных температурных условиях, одностадийной, не оказывающей деструктивного воздействия на структуру УНТ любого типа, окислительной гидрофильной функционализации молекул этого материала растворами из двух неорганических кислот, характеризующимися сильными окисляющими свойствами.

Таким образом, выбором заявляемых реагентов в окисляющем процессе гидрофильной функционализации УНТ, при предварительном разрыхлении жгутов из молекул этого материала, составов используемых растворов, заявляемых температурных и временных условий проведения этих процессов, последовательностью их осуществления решается комплексная техническая задача гидрофильной функционализации молекул УНТ, не зависящей от их структурного типа, и получения из финишного материала, не загрязненного неорганическими и органическими примесями, концентрированных и устойчивых при хранении водных суспензий. Все обработки УНТ, используемые в заявленном способе, осуществляются в простых, экологически безопасных процессах, не оказывающих разрушающего воздействия на графеновую структуру УНТ. Для проведения всех обработок в заявляемом способе гидрофильной функционализации УНТ используются недорогие вещества, простые по исполнению и использованию установки и их комплектующие. Выход обработанного по заявляемому способу материала из ОУНТ, с диаметром 0,7-1,4 нм, синтезированного CVD-методом, составляет $\sim 28 \pm 4$ мас. %. Соответствующие водные суспензии характеризуются значением предельной концентрации 1,4 мг/мл. Они устойчивы при хранении в течение 3 месяцев и более.

Источники информации:

1. 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.
2. Feng Liang, Jonatan M. Beach, Pradeep K. Rai and et al. // Chem. Mat. - 2006. - V. 18. - P. 1520-1524.
3. Химическая энциклопедия. - Т. 1. - М.: Советская энциклопедия, 1988. - С. 265.
4. Химическая энциклопедия. - Т. 4. - М.: Советская энциклопедия, 1988. - С. 328.
5. BY 17247, 2011.
6. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. - М., 1969. - С. 780.
7. Yasumitsu Miyata, Yutaka Maniwa, Hiromichi Kataura// J. Phys. Chem. B. - 2006. - V. 110. - P. 25.
8. Cheol-Min Yang, Jin Sung Park, Kay Hyeok An et al. // J. Phys. Chem. B. - 2005. - V. 109. - P. 19242.