

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 17242

(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 РЕЗКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(21) Номер заявки: а 20101125

(22) 2010.07.23

(43) 2012.02.28

(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; Дежкунов Николай Васильевич (ВУ)

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

(56) US 7029646 B2, 2006.

US 6946410 B2, 2005.

WO 98/039250 A1.

US 7641829 B2, 2010.

(57)

Способ резки углеродных нанотрубок, включающий химическое активирование графеновой структуры углеродных нанотрубок и последующую их резку высокотемпературным пиролизическим методом по сформированным активированным местам, **отличающийся** тем, что химическое активирование осуществляют первоначально в 30 %-ном растворе перекиси водорода в течение 1-3 ч при 100-120 °С, а затем в концентрированной 65 %-ной азотной кислоте в течение 1-2 ч при 120-140 °С, последующую резку осуществляют пиролизической обработкой в инертной атмосфере в течение 2-3 ч при 800-1000 °С, а затем ультразвуковой обработкой мощностью 30-60 Вт/см² в этиленгликоле или 30-40 %-ном растворе глицерина в течение 0,5-1,0 ч при 0 °С.

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

Известен способ резки УНТ [1] в смеси из концентрированной серной кислоты и 30 %-ного водного раствора перекиси водорода в объемном соотношении соответственно 4:1, который из-за своей высокой окисляющей активности и бурного разложения назван «пиранья».

К недостаткам метода жидкофазной резки, описанной в работе [1], следует отнести высокую токсичность используемого раствора, длительное время обработки материала с УНТ при его применении (для получения максимальной эффективности резки процесс необходимо проводить при 70 °С в течение 9 ч), невысокая степень уменьшения исходной длины УНТ (приблизительно в 2 раза), низкая воспроизводимость получаемых результатов из-за быстрого изменения состава раствора.

Известен также способ резки УНТ [2] растиранием их водной взвеси с такими органическими веществами, как γ - и β -циклодекстрины (высокомолекулярные производные крахмала), который назван «мягким» способом резки УНТ.

Существенным недостатком его является необходимость очищать материал после резки от циклодекстринового компонента, химически очень устойчивого вещества, количе-

ство которого ~ в 80 раз превышает массу материала с УНТ. В результате финишные материалы нужно очищать от обильного количества примеси, плохо растворимой в известных как полярных, так и неполярных органических растворителях. Это усложняет процесс получения коротких УНТ и значительно снижает их выход.

Ближайшим аналогом заявляемого технического решения является способ резки [3], включающий первоначальное активирование исходного материала при помощи таких реагентов, как F_2 или ClF_3 , BrF_3 , IF_5 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , HF , а также смесью из них в той или иной комбинации с целью химического активирования графенового слоя УНТ. Давление этих реагентов при обработке поддерживается в диапазоне от 1 мТорр до 1000 Торр, температура находится в интервале 50-400 °С. Длительность обработки составляет от 1 до 12 ч в зависимости от реакционной способности выбранных реагентов.

Затем фторированный материал подвергается пиролитической обработке в инертной атмосфере при температуре, относящейся к интервалу 600-1000 °С, от 1 до 4 ч для осуществления резки УНТ по активированным участкам на более короткие УНТ. Подобную двухстадийную резку, как отмечено в работе [3], проводят несколько раз до получения УНТ желаемой длины со средней величиной порядка 0,05 мкм.

Выбор температурного интервала процесса фторирования, описанного в работе [3], обусловлен эффективностью проникновения фтора в материал с УНТ. При температуре процесса ниже 50 °С происходит неполное развитие его фторирования, что препятствует эффективному протеканию процесса резки УНТ [4]. При температуре выше 400 °С, как отмечено в работе [5], образуются летучие фториды металлов, что разрушительно влияет на состояние используемого оборудования. Кроме того, при верхнем пределе температурного интервала фторирования (400 °С) для проникновения достаточного количества фтора в исходный материал с УНТ длительность обработки выбирается от 1 ч и более. Это является следствием того, что внутри пучков на глубине порядка 1,5 нм степень фторирования материала существенно уменьшается [4], что значительно снижает эффективность процесса резки. Из данных работы [4] следует также, что при фторировании вещества с УНТ в атмосфере газообразного фтора в образцах массой 5-10 мг возникает проблема, связанная с неполным развитием процесса фторирования, необходимым для эффективного протекания резки УНТ в объеме массива, из-за высокой поверхностной адсорбции реагента. Кроме того, степень фторирования и скорость диффузии фтора в объем используемого материала зависит и от наличия в его составе фракции из тяжелых пучков из УНТ. Чтобы нивелировать эти эффекты, длительность процесса фторирования материала с УНТ следует, как отмечено в работе [4], увеличивать до 10 ч и более. В работе [3] предельная длительность подобной обработки составляет 12 ч. Ко всему прочему, установлено, что при фторировании УНТ трубчатая структура их углеродного каркаса сохраняется, если стехиометрия продукта фторирования не превышает $CF_{0,5}$ [4]. Это достигается при температурах фторирования не выше 250-300 °С. При более высоких температурах происходят частичная аморфизация нанотрубок, объединение жгутов из них в более многослойные группировки из-за развития в процессе активации высокой дефектности нанотрубок. Для оптимизации условий фторирования фтор, как отмечено в работе [4], следует разбавлять гелием, а температуру этого процесса не поднимать выше 250 °С. В работе [3] из-за особенностей протекания процесса фторирования материала с УНТ, выявленных в работе [4], предложено использовать или высокие длительности этого процесса, или повышать его температуру выше 250 °С, до 400 °С.

Пиролитическая обработка фторированного вещества в инертной атмосфере при 600 °С и выше вызывает удаление функциональных групп, включающих фтор, с поверхности УНТ. При этом в работе [6] установлено, что в вакууме эти функциональные группы полностью удаляются ~ при 800 °С. Вследствие этого верхний предел температурного интервала пиролитической обработки УНТ в инертной атмосфере в работе [3] составляет 1000 °С.

Таким образом, данные работ [4-6] свидетельствуют о том, что главным недостатком способа [3] является проведение жесткого деструктивного воздействия атомов фтора на

стенки УНТ, что обусловлено повышенными температурными и временными условиями проведения этого процесса. Это будет приводить к разрушению графеновой структуры УНТ и ее сильной аморфизации. К недостаткам метода резки, описанного в работе [3], следует отнести и использование чрезвычайно токсичных окисляющих химических реагентов, применение дорогостоящего оборудования, а также необходимость поддержания требуемых газофазных условий обработки материала с УНТ длительное время, что трудно осуществимо из-за использования чрезвычайно токсичных и химически активных газообразных фторсодержащих реагентов. Температурный интервал регулирования фторирования невелик из-за образования при более высоких температурах летучих фторидов металлов, что сильно не только портит и удорожает оборудование, требует частой замены его комплектующих, но и значительно повышает стоимость финишного продукта. Кроме того, при избытке F_2 многие реакции при участии этого реагента переходят в горение [5]. При попадании в систему влаги из воздуха это может приводить к воспламенению частей оборудования. Это создает дополнительные сложности при использовании оборудования для процесса фторирования УНТ, требует создания жестких мер по обеспечению экологической и противопожарной безопасности протеканий всех стадий способа резки УНТ, описанного в работе [3], что значительно увеличивает затраты на его осуществление.

Технической задачей заявляемого способа резки углеродных нанотрубок является осуществление его путем использования малотоксичных, легкоосуществимых видов обработки этого материала с высокой избирательностью их воздействия на места резки с сохранением графеновой структуры коротких углеродных нанотрубок.

Решение этой задачи достигается тем, что в способе резки УНТ, включающем активирование графенового слоя УНТ фторированием исходного материала F_2 или ClF_3 , BrF_3 , IF_5 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , HF , а также смесью из них в той или иной комбинации при давлении этих реагентов 1 мТорр – 1000 Торр, температуре 50-400 °С, длительности 1-12 ч, затем резку УНТ на более мелкие УНТ пиролитической обработкой в инертной атмосфере при температуре 600-1000 °С в течение 1-4 ч, химическое активирование осуществляют первоначально в 30 %-ном растворе перекиси водорода в течение 1-3 ч при 100-120 °С, а затем в концентрированной 65 %-ной азотной кислоте в течение 1-2 ч при 120-140 °С, последующую резку осуществляют пиролитической обработкой в инертной атмосфере в течение 2-3 ч при 800-1000 °С, а затем ультразвуковой обработкой мощностью 30-60 Вт/см² в этиленгликоле или 30-40 %-ном растворе глицерина в течение 0,5-1,0 ч при 0 °С.

При выборе заявляемых реагентов в двух окисляющих процессах для активирования поверхностей УНТ, заявляемых температурных условий и длительности их воздействий решалась техническая задача: с одной стороны, проведение процесса активирования УНТ в простых, малотоксичных процессах для последующей резки исходных УНТ на более короткие по длине, с другой стороны, осуществление высокой избирательности деструктивного воздействия использованных реагентов на поверхность УНТ в местах их последующей резки. Выбор процессов, заявляемых температурных условий и длительности воздействия для резки УНТ на более короткие УНТ определялся также двумя факторами. Это эффективное разрушение графеновой структуры в сформированных после активирования деструктивных местах УНТ и сохранение структуры коротких УНТ.

Существенными признаками заявляемого технического решения является использование для активирования поверхности УНТ комбинированного воздействия из двух обработок: в низкотоксичном 30 % растворе перекиси водорода при 100-120 °С в течение 1-3 ч, а затем в концентрированной 65 % азотной кислоте при 120-140 °С в течение 1-2 ч, что обеспечивает высокую избирательность окисления поверхности графеновой структуры УНТ в местах их последующей резки; осуществление финишного процесса резки комбинацией двух видов обработок: пиролитической обработкой в инертной атмосфере при температуре 800-1000 °С в течение 2-3 ч и ультразвуковой - мощностью 30-60 Вт/см² в таких низко токсичных и хорошо растворимых в воде веществах, как этиленгликоль или

30-40 % водный раствор глицерина при температуре 0 °С в течение 0,5-1,0 ч, что позволяет избирательно разрушать УНТ в местах их предварительного окисления без существенного развития аморфизации этого материала.

Сущность предлагаемого способа состоит в использовании для активирования графеновой структуры УНТ двух окисляющих процессов, отличающихся по степени селективного воздействия используемых в них реагентов на графеновую структуру УНТ. В частности, раствор перекиси водорода, разлагающийся с образованием атомарного кислорода, который быстро объединяется в молекулы кислорода, кратковременно воздействует на дефектные места в структурах УНТ, возникших при синтезе этого материала. Вследствие этого этот реагент отличается высокой степенью селективного воздействия на структуру УНТ, т.е. он воздействует в основном на существующие в структуре УНТ дефектные места. В отличие от него деструктивное воздействие концентрированной азотной кислоты на структуру УНТ характеризуется низкой степенью селективности. Окисляющая способность этого реагента сохраняется в течение длительного времени. Вследствие этого он воздействует на всю поверхность структуры УНТ. Длительное его воздействие на материал с УНТ вызывает полное окислительное разрушение УНТ с маленьким диаметром.

Комплексное сочетание двух выбранных для активирования структур УНТ окисляющих реагентов при заявляемой длительности и температурных условиях их воздействия, выбранных в заявляемом способе, не является жестко разрушающим. Оно вызывает увеличение ширины полосы с частотой 1560 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния, соответствующей колебаниям связей между атомами углерода в графеновой структуре УНТ, что, как отмечено в работе [7], обусловлено частичным преобразованием ее связей $\text{C}=\text{C}$ в карбонильные ($\text{C}=\text{O}$) и карбоксильные группы ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$). Обработка УНТ в растворе перекиси водорода (H_2O_2) из-за невысокой реакционной устойчивости этого реагента преимущественно окисляет УНТ в дефектных местах изгибов по периметру с образованием OH -связей, а также вызывает очищение поверхности молекул этого материала от образующихся в процессе его синтеза частиц аморфного углерода. Последний фактор способствует более широкому воздействию азотной кислоты, обработка в которой проводится после перекисной, на поверхность молекул УНТ. При обработке в концентрированном растворе азотной кислоты происходит окисление образованных после обработки материала с УНТ в растворе перекиси водорода поверхностных OH -связей как менее устойчивых мест в графеновой структуре УНТ до карбоксильных групп ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$), а также атомов углерода в связях $\text{C}=\text{C}$ до карбонильных ($\text{C}=\text{O}$) и альдегидных групп ($\text{O}=\text{C}-\text{H}$). Кроме того, возникают и дополнительные подобные группировки на поверхности УНТ [8] из-за высокой реакционной способности азотной кислоты. При заявляемых температурных условиях и длительности воздействия обработка в концентрированной азотной кислоте еще не вызывает значительного разрушения графеновой структуры УНТ, т.е. не вызывает развития процесса ее аморфизации, что может происходить при более длительной обработке [9].

Пиролитическая обработка разрушает УНТ в окисленных местах, где локализуются карбоксильные ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$), карбонильные ($\text{C}=\text{O}$) и альдегидные ($\text{O}=\text{C}-\text{H}$) группы или по периметру, при этом возникает отделение УНТ друг от друга из-за удаления соответствующих атомов углерода или в отдельных изолированных друг от друга местах. В последнем случае в результате пиролитической обработки образуются неглубокие разрывы связей между атомами углерода в графеновой структуре УНТ. При последующей ультразвуковой обработке в высококипящих органических веществах (глицерин, этиленгликоль) происходит «доламывание» УНТ в этих дефектных местах без существенного развития аморфизации графенового слоя коротких УНТ, т.е. в этом случае наблюдается мягкое бездефектное воздействие используемого физико-химического способа на графеновую структуру УНТ, подвергнутых резке. Участие использованных жидких веществ в резке УНТ при ультразвуковом воздействии на структуру УНТ обусловлено тем, что из-за высокой их вязкости в соответствующих суспензиях с УНТ развиваются мощные кавитаци-

онные эффекты, разрушающе воздействующие на УНТ в дефектных местах. Эти вещества экологически безопасны и легко удаляются водой после завершения процесса резки УНТ.

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом: суспензия УНТ в 30 % растворе перекиси водорода нагревается до температуры 100-120 °С и выдерживается в этом растворе в течение 1,0-3,0 ч. Затем обработанный в перекиси водорода материал с УНТ промывается водой, высушивается и помещается в круглодонную колбу с 65 % 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. Суспензия УНТ в азотной кислоте на песчаной бане нагревается до 120-140 °С. Материал с УНТ обрабатывается этим реагентом при указанной температуре в течение 1,0-2,0 ч. Затем обработанный в концентрированной азотной кислоте материал с УНТ промывается водой, высушивается и загружается в кварцевую трубку пиролитической установки. Трубка этой установки нагревается с использованием инертной атмосферы (при помощи газообразного азота или аргона) до температуры 800-1000 °С. Материал с УНТ при заявляемой температуре находится в ней в течение 2,0-3,0 ч. Затем нагрев пиролитической установки отключается и материал с УНТ постепенно охлаждается в инертной атмосфере. После охлаждения до комнатной температуры материал с УНТ извлекается из кварцевой трубы и подвергается ультразвуковой обработке при мощности 30-60 Вт/см² в этиленгликоле или в 30-40 % растворе глицерина. При этом сосуды с соответствующими суспензиями во время ультразвуковой обработки в течение 0,5-1,0 ч помещаются в ванну со льдом. Полученные УНТ в результате проведения всего цикла обработок по заявляемому способу резки анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектров лазерного комбинационного рассеяния. Содержание аморфной фазы в финишном продукте оценивали методом центрифугирования суспензий, содержащих 0,1 мг вещества в растворе из воды и изопропилового спирта (объемное соотношение 1:1) при скорости 11000 об/мин. Аморфная фаза отделялась при этом в виде осадка.

Заявляемый способ резки УНТ, включающий комплексное активирующее воздействие на структуру молекул этого материала двух отличающихся по селективному воздействию окисляющих растворов, а также последующее разрушающее термическое и физико-химическое воздействие на них в сформированных активированных местах, при заявляемых температурных условиях и длительности всех используемых процессов, позволяет без больших энергетических затрат и значительного развития процессов аморфизации УНТ, в экологически приемлемых и легкоосуществимых условиях эффективно резать молекулы этого вещества. Достижимая средняя длина УНТ после проведения одного цикла резки равна 0,2-0,5 мкм, количество аморфной фазы в финишном материале составляет 7 %, после проведения двух циклов резки средняя длина УНТ равна 0,05-0,10 мкм, а количество аморфной фазы - 30-40 %.

При проведении активирования структуры УНТ окислением в низкотоксичном 30 % растворе перекиси водорода при температуре ниже заявляемой, т.е. ниже 100 °С, не образуется достаточное количество ОН-связей на поверхности молекул этого вещества, которые необходимы для эффективного протекания последующих процессов, и получения после проведения одного полного цикла осуществляемого способа резки УНТ с длиной 0,20-0,50 мкм. Кроме того, не происходит эффективное удаление аморфного углерода с поверхности УНТ, что не только препятствует протеканию дальнейших процессов активирования и резки УНТ, но повышает ~ в 2,5 раза содержание аморфной фазы в финишном продукте. Проведение окислительного процесса в растворе перекиси водорода при температуре выше 120 °С приводит к развитию высокой структурной дефектности у УНТ, что в 2-3 раза повышает содержание аморфной фазы в финишном продукте. Окисление

УНТ в растворе перекиси водорода при длительности меньше 1 ч не позволяет получать УНТ после проведения всех операций, в заявляемом способе резки в оптимальных режимах – с длиной меньше 1 мкм. При длительности этой обработки в заявляемом интервале температуры более 3 ч повышается содержание аморфной фазы в финишном продукте ~ в 2,5 раза.

Проведение активирующего окисления УНТ в концентрированной азотной кислоте при температуре меньше 120 °С не позволяет получать, после проведения всех других видов обработок заявляемого способа резки УНТ, в заявляемых режимах, длиной меньше 1,0 мкм. Проведение этого процесса при температуре выше 140 °С приводит к значительному повышению аморфной фазы (в 3,0-3,5 раза) в финишном продукте. При длительности обработки УНТ в концентрированной азотной кислоте меньше 1 ч, при проведении всех других видов обработок заявляемого способа резки УНТ в заявляемых режимах, не образуются УНТ с длиной меньше 0,2 мкм. Обработка в концентрированной азотной кислоте при длительности больше чем 2 ч повышает содержание аморфной фазы в финишном продукте (в 2-3 раза).

Пиролитическая обработка при температуре ниже 800 °С неэффективна для удаления достаточного количества атомов углерода с дефектных мест в графеновой структуре УНТ, что при последующей ультразвуковой обработке не позволяет получать УНТ с длиной меньше 1 мкм. Температура пиролитической обработки выше 1000 °С не повышает эффективность резки УНТ, но повышает энергетические затраты при осуществлении заявляемого способа. Кроме того, эта температура приводит к рекристаллизации кварцевых трубок в установке пиролиза. На них адсорбируются УНТ с малой длиной, что значительно уменьшает выход финишного продукта. Такие трубки в пиролитической установке необходимо часто менять, что повышает стоимость финишного продукта. Времени пиролитической обработки меньше 2 ч не достаточно для разрыва структур УНТ в дефектных местах, что не позволяет получать УНТ с длиной меньше 0,2 мкм. Пиролитическая обработка при длительности больше 3 ч не способствует оптимизации процесса резки УНТ, но увеличивает энергетические затраты на проведение заявляемого способа.

Ультразвуковая обработка УНТ мощностью меньше 30 Вт/см² в 30-40 % растворе глицерина или в этиленгликоле, в основном, осуществляет перемешивание используемых взвесей с образованием суспензий, но не способствует развитию эффекта резки УНТ на более короткие УНТ. При мощности ультразвуковой обработки больше 60 Вт/см² используемые взвеси, а затем суспензии нагреваются до ~ 50 °С вблизи ультразвукового излучателя. Это приводит к коагуляции УНТ в этой области, что не способствует их резке. Температура ванны, в которой находится раствор для ультразвуковой обработки, поддерживается равной 0 °С для сохранения УНТ в суспензированном состоянии, что способствует более эффективному влиянию ультразвукового воздействия на обрабатываемые УНТ и их резке с образованием УНТ с длиной 0,2 мкм и ниже. Время ультразвуковой обработки меньше 0,5 ч не достаточно для резки УНТ в надломленных после пиролитической обработки деструктивных местах. При длительности ультразвуковой обработки больше 1 ч процесс этой обработки становится неэффективным, т.к. это не увеличивает процент выхода коротких УНТ по сравнению с обработкой в ультразвуке 0,5-1,0 ч. Ультразвуковая обработка УНТ в водном растворе глицерина с концентрацией глицерина меньше 30 %, т.е. при более высоком содержании воды в этом растворе, не приводит к получению коротких нанотрубок с длиной ниже 1,5 мкм. В водном растворе глицерина с концентрацией глицерина больше 40 % происходит значительное увеличение температуры соответствующей суспензии с УНТ вблизи ультразвукового излучателя, что приводит к коагуляции УНТ и снижению воздействия ультразвука на молекулы этого вещества. Это увеличивает среднюю длину формируемых УНТ, которая превышает 1 мкм. В этиленгликоле, вязкость которого ~ равна вязкости 30 %-ного водного раствора глицерина, эффект резки УНТ идентичен возникающему в глицериновом растворе.

Пример 1.

Суспензия УНТ в 30 % растворе перекиси водорода нагревается до температуры 90 °С и выдерживается в течение 0,5 ч. Затем обработанный в перекиси водорода материал с УНТ промывается водой, высушивается и помещается в концентрированную азотную кислоту, которая нагревается до 100 °С. Материал УНТ находится в ней в течение 0,5 ч. Затем обработанный в концентрированной азотной кислоте материал УНТ промывается в воде, высушивается и загружается в кварцевую трубу пиролитической установки, которая нагревается до температуры 700 °С при использовании инертной атмосферы, создаваемой газообразным азотом. Материал с УНТ находится в ней в течение 1,5 ч. Затем нагрев пиролитической установки выключается и материал УНТ постепенно в инертной атмосфере охлаждается. После охлаждения пиролитической установки до комнатной температуры материал с УНТ извлекается из кварцевой трубы и подвергается ультразвуковой обработке мощностью 25 Вт/см² в 25 % растворе глицерина, который помещается в ванну со льдом на время ультразвуковой обработки 0,3 ч. Затем обработанный в ультразвуке материал УНТ промывается в воде, высушивается. В представленном примере созданы условия, приводящие к недостаточно эффективному активированию графеновой структуры УНТ и неинтенсивному развитию процесса резки УНТ в подготовленных в процессе активирования деструктивных местах. В результате представленных в данном примере длительностей и температурных условий стадий использованного способа резки УНТ получены УНТ со средней длиной ~ 1,5-2,0 мкм. Аморфизация полученных УНТ составляет 5-10 %.

Пример 2.

Суспензия УНТ в 30 % растворе перекиси водорода нагревается до температуры 130 °С и выдерживается в нем в течение 4 ч. Затем обработанный в перекиси водорода материал УНТ промывается в воде, высушивается и помещается в концентрированную азотную кислоту, которая нагревается до 145 °С. Материал с УНТ находится в ней в течение 2,5 ч. Затем обработанный в концентрированной азотной кислоте материал с УНТ промывается в воде, высушивается и загружается в кварцевую трубу пиролитической установки, которая нагревается до температуры 1000 °С при использовании инертной атмосферы, создаваемой газообразным азотом. Материал УНТ находится в ней в течение 3,5 ч в атмосфере газообразного азота. Затем нагрев пиролитической установки выключается и материал УНТ постепенно охлаждается пропусканием газообразного азота. После охлаждения до комнатной температуры материал УНТ извлекается из кварцевой трубы и подвергается ультразвуковой обработке мощностью 75 Вт/см² в 30 % растворе глицерина, который помещается в ванну со льдом на время ультразвуковой обработки в течение 1,5 ч. Затем обработанный в ультразвуке материал УНТ промывается в воде, высушивается. В представленном примере созданы условия, приводящие к жесткому активированию графеновой структуры УНТ и интенсивному разламыванию УНТ в подготовленных в процессе активирования деструктивных местах. В результате представленном в данном примере заявляемом способе резки УНТ получены короткие УНТ со средней длиной ≈ 0,05 нм. Аморфизация полученных УНТ составляет 60-70 %.

Пример 3.

Суспензия УНТ в 30 % растворе перекиси водорода нагревается до температуры 120 °С и выдерживается в нем в течение 2 ч. Затем обработанный в перекиси водорода материал с УНТ промывается в воде, высушивается и помещается в колбу с концентрированной азотной кислотой, которая нагревается до 130 °С. Материал с УНТ находится в ней в течение 3 ч. Затем обработанный в концентрированной азотной кислоте материал с УНТ промывается в воде, высушивается и загружается в кварцевую трубу пиролитической установки, которая нагревается до температуры 1000 °С при использовании инертной атмосферы, создаваемой газообразным азотом. Материал УНТ находится в ней в течение 2 ч. Затем нагрев пиролитической установки выключается и материал с УНТ постепенно охлаждается в инертной атмосфере. После охлаждения до комнатной температуры материал

УНТ извлекается из кварцевой трубы и подвергается ультразвуковой обработке мощностью 60 Вт/см^2 в 40 % растворе глицерина, который помещается в ванну со льдом на время ультразвуковой обработки 1 ч. Затем обработанный в ультразвуке материал УНТ промывается в воде, высушивается. В представленном примере созданы условия, приводящие к эффективному активированию графеновой структуры УНТ и интенсивной резке УНТ в подготовленных в процессе активирования деструктивных местах. В результате выполненных процессов по заявляемому способу резки в данном примере получены УНТ со средней длиной $\approx 0,05 \text{ нм}$. Аморфизация полученных УНТ составляет 30 %.

Представленные примеры иллюстрируют, что заявляемый способ резки УНТ осуществляется в два этапа: на первом при проведении двух процессов, отличающихся по своему селективному деструктивному воздействию на графеновую структуру УНТ, происходит химическое активирование поверхности УНТ; на втором при пиролитической и ультразвуковой обработках материала с УНТ происходит резка УНТ на более короткие части в активированных местах графеновой структуры. Подбором заявляемых реагентов в двух окисляющих процессах, заявляемых температурных условий и длительности их воздействий решается техническая задача проведения процесса активирования УНТ в простых малотоксичных процессах и осуществления высокой избирательности деструктивного воздействия их в местах предполагаемой резки. При выборе процессов пиролитической и ультразвуковой обработок, заявляемых температурных условий и длительности их воздействий для резки УНТ решается техническая задача эффективного разрушения графеновой структуры в сформированных активированных местах УНТ и сохранения структуры коротких УНТ. Для проведения процессов окислительного активирования УНТ используются недорогие вещества, простые по исполнению и использованию установки и их комплектующие. Их протекания не сопряжены с необходимостью применять жесткие меры по обеспечению противопожарными условиями безопасности. В заявляемом способе резки 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 резки, реагентов. Средняя длина УНТ, полученных по заявляемому способу резки, идентична образующейся при резке УНТ по способу, описанному в работе [3], т.е. она равна $0,05\text{-}0,10 \text{ мкм}$. Вместе с тем при резке УНТ по заявляемому способу не происходит сильное развитие процесса их аморфизации. Содержание аморфной фазы в финишном материале после двух циклов резки составляет 30-40 %.

Источники информации:

1. Ziegler J.K., Peng Z.H. and et.al. // J. Am. chem. Soc. - 2005. - V. 127. - P. 1541.
2. Chen J., Dyer M.J., Min-Feng Yu // J. Amer. Chem. Soc. - 2001. - V. 123. - P. 6201.
3. Патент США 7029646, МПК D 01F 9/12, 2006
4. Крестинин А.В., Харитонов А.П., Шульга Ю.М. и др. // Российск. нанотехнологии. - 2009. - Т. 4. - № 1-2. - С. 115.
5. Химическая энциклопедия. Т. 5. – М.: Большая Российск. Энциклопедия, 1998. - С. 198.
6. Kuznetsova A., Mawhinney D.B., Naumenko V. et.al. // Chem. Phys. Lett. - 2000. - V. 321. - P. 292.
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.