



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012142503/28, 05.10.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.10.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.10.2012

(45) Опубликовано: 10.04.2014 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2397946 C2, 27.08.2010. RU
2379228 C1, 20.01.2010. RU 2296046 C1,
27.03.2007. US 6090363 A, 18.07.2000. WO 2006/
103710 A1, 05.10.2006. CN 1868870 A,
29.11.2006. CN 101306809 A, 19.11.2008

Адрес для переписки:

124482, Москва, Зеленоград, корп.317А, а/я 173
, ЗАО "Нанотехнологии и инновации"

(72) Автор(ы):

**Фастов Илья Сергеевич (RU),
Фастов Сергей Анатольевич (RU),
Бокарев Валерий Павлович (RU),
Бокарева Ольга Михайловна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Закрытое акционерное общество
"Нанотехнологии и инновации" (RU)**(54) СПОСОБ ЗАПОЛНЕНИЯ ВНУТРЕННЕЙ ПОЛОСТИ НАНОТРУБОК ХИМИЧЕСКИМ
ВЕЩЕСТВОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанотехнологий, а точнее к способам заполнения внутренних полостей нанотрубок химическими веществами, и может быть использовано для заполнения внутренних полостей нанотрубок необходимым веществом при использовании их в виде наноконтейнеров и для изготовления наноматериалов с новыми полезными свойствами. Техническим результатом изобретения является увеличение степени заполнения внутренних полостей нанотрубок необходимым веществом.

В способе заполнения внутренних полостей нанотрубок химическим веществом помещают нанотрубки в вакуумную камеру, прогревают их в вакууме для десорбции газообразных и жидких примесей, охлаждают под вакуумом, после чего производят напуск в вакуумную камеру жидкого либо газообразного химического вещества до полного покрытия жидким химическим веществом нанотрубок либо до заполнения вакуумной камеры газообразным химическим веществом до атмосферного давления. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)*C01B 31/02* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012142503/28, 05.10.2012**(24) Effective date for property rights:
05.10.2012

Priority:

(22) Date of filing: **05.10.2012**(45) Date of publication: **10.04.2014** Bull. № 10

Mail address:

**124482, Moskva, Zelenograd, korp.317A, a/ja 173 ,
ZAO "Nanotekhnologii i innovatsii"**

(72) Inventor(s):

**Fastov Il'ja Sergeevich (RU),
Fastov Sergej Anatol'evich (RU),
Bokarev Valerij Pavlovich (RU),
Bokareva Ol'ga Mikhajlovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoje obshchestvo
"Nanotekhnologii i innovatsii" (RU)**(54) **METHOD OF FILLING INNER CAVITY OF NANOTUBES WITH CHEMICAL SUBSTANCE**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to the field of nanotechnology, and particularly to methods for filling the inner cavities of the nanotubes with chemical substances, and can be used to fill the inner cavities of nanotubes with necessary substance when used in the form of nanocontainers and for manufacturing the nanomaterials with new useful properties. In the method of filling the inner cavities of nanotubes with chemical substance the nanotubes are placed in a vacuum cham-

ber, heated in vacuum for desorption of gaseous and liquid impurities, cooled under vacuum, after that the liquid or gaseous chemical substance is placed into the vacuum chamber up to complete coverage of the nanotubes with the liquid chemical substance or before filling the vacuum chamber with gaseous chemical substance up to atmospheric pressure.

EFFECT: increase in the degree of filling of inner cavities of nanotubes with the necessary substance.

1 tbl

Изобретение относится к области нанотехнологий, а точнее к способам заполнения внутренних полостей нанотрубок химическими веществами, и может быть использовано для заполнения внутренних полостей нанотрубок необходимым веществом при использовании их в виде наноконтейнеров и для изготовления наноматериалов с новыми полезными свойствами.

Известен способ направленного заполнения одностенных углеродных нанотрубок тугоплавкими полупроводниковыми соединениями путем проведения химической реакции в каналах нанотрубок с целью получения нанокompозитов полупроводников группы $A^{II}B^{VI}$ внутри каналов одностенных углеродных нанотрубок [1]. Способ основан на процессах предварительного открытия трубок и последующего формирования нанокompозита с помощью капиллярного внедрения галогенида металла внутрь углеродной нанотрубки при температуре, превышающей температуру плавления соответствующего внедряемого вещества не менее чем на 2К. К недостаткам данного способа относится низкая степень заполнения внутренней полости нанотрубки полупроводниковым соединением из-за большой вязкости расплава.

Известны также способы обработки углеродных нанотрубок с целью увеличения их сорбционной емкости при заполнении водородом [2-3]. Способы обработки углеродных нанотрубок предусматривают их нагрев при температуре 1500-1600°C в парах сульфида цинка в течение 20-30 мин и последующее заполнение водородом при температуре 25°C в течение 24 часов под давлением водорода 78-80 атм. Данные изобретения позволяют увеличить количество водорода, запасаемого в нанотрубках, но не эффективны при заполнении нанотрубок жидкими веществами.

Известен способ модифицирования неорганических нанотрубок согласно которому нанотрубки помещают в раствор химического вещества, производят механическое перемешивание и нагрев раствора с нанотрубками в вакуумированной камере либо на воздухе. [4]. Однако при таком виде обработок химическое вещество, в основном, адсорбируется на поверхности, а не во внутренней полости нанотрубок, т.к. полному заполнению внутренней полости препятствует газообразная или жидкая фракция, запечатанная с обеих сторон нанотрубки вошедшим под воздействием капиллярных сил раствором.

Для увеличения заполняемости внутренней полости нанотрубок необходимым веществом применяют способ, описанный в работе [5], согласно которому нанотрубки помещаются в раствор, содержащий химическое вещество, перемешивают, полученную суспензию помещают в вакуумную камеру и производят трехкратную откачку камеры с трехкратным напуском атмосферы. После чего нанотрубки извлекают из раствора, сушат и используют по назначению. Данный способ также не позволяет полностью заполнить внутреннюю полость нанотрубки из-за присутствия в исходных нанотрубках адсорбированных и удерживаемых капиллярными силами газообразных и жидких примесей.

Целью данного изобретения является увеличение степени заполнения внутренних полостей нанотрубок необходимым веществом.

Поставленная цель достигается в способе, состоящем из помещения нанотрубок в вакуумную камеру, прогрева их в вакууме для десорбции газообразных и жидких примесей и последующего заполнения внутренней полости нанотрубок химическим веществом под вакуумом, отличающемся тем, что помещенные в вакуумную камеру и прогретые под вакуумом для десорбции газообразных и жидких примесей нанотрубки охлаждают под вакуумом, после чего производят напуск в вакуумную камеру жидкого либо газообразного химического вещества до полного покрытия жидким химическим

веществом нанотрубок либо до заполнения вакуумной камеры газообразным химическим веществом до атмосферного давления.

При этом в результате удаления из вакуумной камеры паров посторонних веществ и термической обработки нанотрубок под вакуумом внутренняя полость нанотрубок очищается от адсорбированных газообразных и жидких веществ и затем заполняется только парами либо жидкой фракцией требуемого химического вещества.

Пример реализации способа

В 150 мл деионизированной воды растворили 180 г нитрата серебра и перемешали до полного растворения.

а. В 50 мл приготовленного раствора добавили 10 г природного нанотрубчатого минерала галлуазита и механически перемешали до образования суспензии. Сосуд с полученной суспензией поместили в вакуумную камеру на 3 часа и трижды откачали атмосферу до давления 350 Па с последующим трехкратным напуском атмосферы в камеру через каждый час. Затем камеру разгерметизировали, галлуазит отделили центрифугированием от раствора, промыли в деионизированной воде, обработали 50% раствором NaOH для превращения нитрата серебра в оксид серебра, промыли в деионизированной воде до нейтрального pH и высушили при 120°C в течение 3 ч. Из высушенного галлуазита приготовили три пробы и пикнометрически определили его плотность по методике, описанной в ИСО 5018-83 «Материалы огнеупорные. Метод определения истинной плотности». Полученные значения плотности представлены в таблице - а.

б. 100 мл раствора азотнокислого серебра налили в емкость, подсоединенную к игольчатому клапану напуска атмосферы в вакуумную камеру. На нагреваемый столик вакуумной камеры поместили сосуд с 10 г природного нанотрубчатого минерала галлуазита, расположили над ним трубку для подачи приготовленного раствора нитрата серебра от игольчатого клапана и загерметизировали камеру. Камеру медленно откачали до давления 350 Па, после чего, продолжая откачку, прогрели сосуд с галлуазитом при 100°C в течение 10 минут. Затем сосуд с галлуазитом охладил под вакуумом и каплями через игольчатый клапан стали обрабатывать раствором азотнокислого серебра до полного покрытия галлуазита раствором. Затем камеру разгерметизировали, галлуазит отделили центрифугированием от раствора, промыли в деионизированной воде, обработали 50% раствором NaOH для превращения нитрата серебра в оксид серебра, промыли в деионизированной воде до нейтрального pH и высушили при 120°C в течение 3 часов. Из высушенного галлуазита приготовили три пробы и пикнометрически определили его плотность по методике, описанной в ИСО 5018-83 «Материалы огнеупорные. Метод определения истинной плотности». Полученные значения плотности представлены в таблице - б.

в. Пикнометрически определили плотность трех навесок исходного природного нанотрубчатого минерала галлуазита по методике, описанной в ИСО 5018-83 «Материалы огнеупорные. Метод определения истинной плотности». Полученные значения плотности представлены в таблице - в.

В таблице приведены результаты измерения плотности галлуазита, обработанного по способам, приведенным в [4, 5] - а, обработанному по предлагаемому способу - б и в сопоставлении с плотностью исходного галлуазита - в.

Как видно из приведенных примеров, галлуазит, обработанный по предложенному нами способу, имеет среднюю плотность 2,696 г/см³, что превосходит среднюю плотность галлуазита, обработанного по способам, приведенным в [4, 5], равную 2,619 г/см³. Это свидетельствует о большей степени заполнения внутренней полости

нанотрубок химическим веществом.

Таблица			
Результаты измерения плотности (в г/см ³) исходного галлуазита и галлуазита, обработанного по способам, приведенным в [4, 5] и по предлагаемому способу.			
№ образца	а Галлуазит, обработанный по способу [4, 5]	б. Галлуазит, обработанный по предлагаемому способу	в Исходный галлуазит
Образец 1	2,621 г/см ³	2,698 г/см ³	2,562 г/см ³
Образец 2	2,618 г/см ³	2,694 г/см ³	2,563 г/см ³
Образец 3	2,619 г/см ³	2,697 г/см ³	2,560 г/см ³
Среднее значение	2,619 г/см ³	2,696 г/см ³	2,562 г/см ³

Источники информации

[1]. Способ направленного заполнения одностенных углеродных нанотрубок тугоплавкими полупроводниковыми соединениями путем проведения химической реакции в каналах нанотрубок. Елисеев А.А, Киселев Н.А., Киселева Е.А., Чернышева М.В., Жигалина О.М.// Заявка РФ на изобретение №2007148047/28 от 25.12.2007.

[2]. Способ заполнения углеродных нанотрубок водородом. Колесников Н.Н., Кведер В.В., Борисенко Д.Н.// Патент РФ на изобретение № 2379228.

[3]. Способ обработки углеродных нанотрубок. Колесников Н.Н., Кведер В.В., Борисенко Д. Н.// Патент РФ на изобретение №2296046.

[4]. Price R.R., Gaber B. P. Controlled release of active agents using inorganic tubules// US patent № 5,651,976.

[5]. Natural Tubule Clay Template Synthesis of Silver Nanorods for Antibacterial Composite Coating. Elshad Abdullayev, Keita Sakakibara, Ken Okamoto, Wenbo Wei, Katsuhiko Ariga, and Yuri Lvov 11 ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3 (10), pp. 4040-046.

Формула изобретения

Способ заполнения внутренней полости нанотрубок химическим веществом, состоящий из помещения нанотрубок в вакуумную камеру, прогрева их в вакууме для десорбции газообразных и жидких примесей и последующего заполнения внутренней полости нанотрубок химическим веществом под вакуумом, отличающийся тем, что помещенные в вакуумную камеру и прогретые под вакуумом для десорбции газообразных и жидких примесей нанотрубки охлаждаются под вакуумом, после чего производят напуск в вакуумную камеру жидкого либо газообразного химического вещества до полного покрытия жидким химическим веществом нанотрубок либо до заполнения вакуумной камеры газообразным химическим веществом до атмосферного давления.