



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 32/17 (2020.08); C01B 32/158 (2020.08); B82Y 40/00 (2020.08); B01D 12/00 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2019145361, 31.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.12.2019

Дата регистрации:
19.02.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.12.2019

(45) Опубликовано: 19.02.2021 Бюл. № 5

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. Бауманская 2-я, 5, стр. 1,
ООО "МИЦ МГТУ ИМ. Н.Э. БАУМАНА",
Комарову И.А.

(72) Автор(ы):

Нелюб Владимир Александрович (RU),
Калинников Александр Николаевич (RU),
Бородулин Алексей Сергеевич (RU),
Орлов Максим Андреевич (RU),
Комаров Иван Александрович (RU),
Ромашкин Алексей Валентинович (RU),
Стручков Николай Сергеевич (RU),
Левин Денис Дмитриевич (RU),
Поликарпов Юрий Александрович (RU),
Александров Евгений Витальевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
технический университет имени Н.Э.
Баумана (национальный исследовательский
университет)" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2430879 C2, 10.10.2011. CN
109997264 A, 09.07.2019. WO 2015034469 A2,
12.03.2015.

(54) Способ удаления остаточного растворителя из слоёв на основе углеродных нанотрубок

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу удаления остаточного растворителя из слоя на основе углеродных нанотрубок, полученного нанесением дисперсий углеродных нанотрубок в органическом растворителе или смеси растворителей, один из которых является производным γ -лактама, а именно N-метил-2-пирролидоном, N-этил-2-пирролидоном, N-октил-2-пирролидоном, N-циклогексил-2-пирролидоном, N-бутил-2-пирролидоном, N-бензил-2-пирролидоном, N-винил-2-пирролидоном, N-додецил-пирролидоном, либо циклическим производным мочевины, а именно N,N-диметилпропиленмочевиной, 1,3-диметил-2-имидазолидиноном, либо диметилформамидом,

либо N,N-диметилацетамидом, либо диметилсульфоксидом. Способ характеризуется тем, что слои промывают выдерживанием в промывочной жидкости от не менее 0,1 минуты и до не более 10 минут, а затем в воде, где в качестве промывочной жидкости используют следующие концентрированные карбоновые кислоты или их смесь: муравьиную кислоту, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, молочную кислоту, акриловую кислоту, щавелевую кислоту, малоновую кислоту, глутаровую кислоту, или водные растворы этих кислот или их смесей с концентрацией не менее чем 0,5 М, причем время выдерживания в промывочной жидкости, в качестве которой

выступает водный раствор этих кислот или их смесей, находится в диапазоне от не менее 3 минут до не более 10 минут. Техническим результатом изобретения является удаление растворителя из слоев на основе углеродных нанотрубок,

обеспечивающее, в случае проводящих слоев, снижение электрического сопротивления за счет улучшения электрического контакта между углеродными нанотрубками. 2 з.п. ф-лы, 2 пр., 4 ил.

R U 2 7 4 3 5 5 9 C 1

R U 2 7 4 3 5 5 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01D 12/00 (2006.01)*B82Y 40/00* (2011.01)*C01B 32/17* (2017.01)*C01B 32/158* (2017.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01B 32/17 (2020.08); C01B 32/158 (2020.08); B82Y 40/00 (2020.08); B01D 12/00 (2020.08)(21)(22) Application: **2019145361, 31.12.2019**(24) Effective date for property rights:
31.12.2019Registration date:
19.02.2021

Priority:

(22) Date of filing: **31.12.2019**(45) Date of publication: **19.02.2021 Bull. № 5**

Mail address:

**105005, Moskva, ul. Baumanskaya 2-ya, 5, str. 1,
OOO "MITS MGTU IM. N.E. BAUMANA",
Komarov I.A.**

(72) Inventor(s):

**Nelyub Vladimir Aleksandrovich (RU),
Kalinnikov Aleksandr Nikolaevich (RU),
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU),
Orlov Maksim Andreevich (RU),
Komarov Ivan Aleksandrovich (RU),
Romashkin Aleksej Valentinovich (RU),
Struchkov Nikolaj Sergeevich (RU),
Levin Denis Dmitrievich (RU),
Polikarpov Yurij Aleksandrovich (RU),
Aleksandrov Evgenij Vitalevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
tekhnicheskij universitet imeni N.E. Baumana
(natsionalnyj issledovatel'skij universitet)"
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)****(54) METHOD FOR REMOVING RESIDUAL SOLVENT FROM LAYERS BASED ON CARBON NANOTUBES**

(57) Abstract:

FIELD: industrial chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for removing residual solvent from a layer based on carbon nanotubes obtained by applying dispersions of carbon nanotubes in an organic solvent or a mixture of solvents, one of which is a derivative of γ -lactam, namely N-methyl-2-pyrrolidone, N-ethyl-2-pyrrolidone, N-octyl-2-pyrrolidone, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone, N-butyl-2-pyrrolidone, N-benzyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-2-pyrrolidone, N-dodecyl-pyrrolidone, or a cyclic urea derivative, namely N, N-dimethylpropylene urea, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, or dimethylformamide, or N,N-dimethylacetamide, or dimethylsulfoxide. The method is characterized in that the layers are washed by keeping them in a washing liquid from at least 0.1 minutes to not more than 10 minutes, and then in water,

where the following concentrated carboxylic acids or a mixture thereof are used as the washing liquid: formic acid, acetic acid, propionic acid, lactic acid, acrylic acid, oxalic acid, malonic acid, glutaric acid, or aqueous solutions of these acids or their mixtures with a concentration of not less than 0.5 M, and the holding time in the washing liquid, which is an aqueous solution of these acids or mixtures thereof, is in the range from not less than 3 minutes to not more than 10 minutes.

EFFECT: technical result of the invention is the removal of the solvent from the layers based on carbon nanotubes, providing, in the case of conducting layers, a decrease in electrical resistance by improving the electrical contact between carbon nanotubes.

2 cl, 2 ex, 4 dwg

Изобретение относится к нанотехнологии, и может быть использовано в процессе создания функциональных слоев на основе УНТ в устройствах микро- и наноэлектроники, оптоэлектроники, фотовольтаики, эмиссионной электроники, сенсорики, накопителях энергии, композитных материалах. Функциональные слои могут представлять собой УНТ, отдельно лежащих на какой-либо подложке, перколированные сетки УНТ с различной эффективной толщиной, а также являться нанокompозитным материалом, в котором УНТ выступают в роли одного из слоев или наполнителя. Слои формируют как путем роста УНТ непосредственно на целевых подложках, например, методом газофазного осаждения, так и путем предварительного синтеза (в газовом потоке, электродуговом разряде и др.), с последующим переносом на целевую подложку. В ряде случаев, реализация первого подхода ограничена стойкостью подложки к высоким температурам (полимерные подложки, биокompозитные материалы и др.), необходимым для газофазного роста УНТ, а также низким качеством получаемых УНТ. Помимо этого, нанесению может предшествовать предварительная обработка УНТ с целью очистки (удаления катализатора, аморфной фазы углерода и др.), модификации электрофизических свойств (разделение на полупроводниковые и металлические УНТ) и химических свойств (ковалентная и нековалентная функционализация, легирование различными атомами). Несмотря на дополнительные технологические операции, связанные с переносом предварительно синтезированных УНТ на целевую подложку, себестоимость изделий на их основе может оказываться существенно ниже, благодаря высокой производительности методов синтеза УНТ и применению жидкостных методов нанесения. К жидкостным методам относят закапывание, центрифугирование, аэрозольное распыление, накатывание и др. Для применения этих методов дисперсия УНТ должна обладать высокой стабильностью. Стабильные дисперсии УНТ в различных органических и неорганических растворителях получают путем использования поверхностно активных веществ (ПАВ) и полимеров [1], либо функционализацией поверхности УНТ различными группами. Использование ПАВ и полимеров является сложностью последующего их полного удаления. Методам удаления ПАВ и полимеров посвящено большое количество научных работ и патентов. В то же время значительно меньшее внимание уделяется удалению остаточного растворителя из осажденных УНТ. Наличие остаточного растворителя, как будет показано далее, существенно влияет на электрофизические свойства, например, ухудшает электрический контакт между УНТ. Для полного удаления из слоев УНТ ряда низколетучих растворителей, являющихся оптимальными с точки зрения стабильности образуемых дисперсий УНТ, необходимо проведение длительной высокотемпературной сушки в вакууме, что, либо значительно увеличивает время создания слоев на основе УНТ, либо технологически невозможно, например, при использовании подложек с низкой стойкостью к повышенным температурам.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является эффективное удаление остаточного растворителя из слоев на основе УНТ, сформированных путем осаждения дисперсий. В качестве УНТ могут применяться как одностенные, так и многостенные УНТ с произвольной длиной и диаметром. УНТ могут обладать как полупроводниковыми, так и металлическими свойствами, быть функционализированы различными функциональными группами, в частности, карбоксильными, гидроксильными, альдегидными, кетонными, эфирными, ангидридными, лактонными, тиольными, амидными, эфирными, силанольными, фторными, и быть легированы атомами азота, фтора, бора, серы, фосфора. Морфология, состав и концентрация функциональных групп определяет стабильность дисперсий УНТ в различных

органических и неорганических растворителях. Как функционализированные, так и нефункционализированные УНТ образуют наиболее стабильные дисперсии в органических растворителях, относящихся к классу γ -лактамов, а именно: (N-метил-2-пирролидон (НМП), N-этил-2-пирролидон, N-октил-2-пирролидон, N-циклогексил-2-пирролидон, N-бутил-2-пирролидон, N-бензил-2-пирролидон, N-винил-2-пирролидон, N-додецилпирролидон (CAS Number 2687-96-9)); а также циклические производные мочевины: (N,N-диметилпропиленмочевины (CAS Number 7226-23-5), 1,3-Диметил-2-имидазолидинон (CAS Number 80-73-9), а также диметилсульфоксиде, N,N-диметилформамиде, N,N-диметилацетамиде [2]. Для большинства перечисленных растворителей характерна высокая температура кипения (более 150-200°), что, в совокупности с высокой энергией взаимодействия с УНТ, хоть и обеспечивает высокую стабильность коллоидных дисперсий, снижает эффективность их последующего удаления из слоев УНТ. Остаточное содержание растворителя особенно велико в пучках и областях контактов между УНТ. Согласно данным компьютерного моделирования, полученного для наиболее часто применяемого растворителя из вышеперечисленных - НМП, высокая энергией взаимодействия растворителя с графеновой структурой стенок УНТ обуславливает образование мономолекулярного слоя на поверхности и в областях контактов между УНТ, препятствующего их агломерации в дисперсии [3]. Удаление этого слоя с открытых поверхностей УНТ как правило осуществляется термическим отжигом. Однако термический отжиг не позволяет достаточно эффективно удалять остаточный растворитель из контактов между УНТ, особенно в условиях ограниченности температуры и времени отжига. В настоящем изобретении предложен более эффективный метод удаления НМП и других растворителей с поверхности УНТ, объема слоев УНТ, а также из контактов между отдельными УНТ. Метод заключается в замещении остаточного растворителя молекулами кислот, путем окунания в промывочную жидкость, содержащую эти кислоты, с последующим их удалением. Под таким остаточным растворителем, который может быть эффективно удален из слоя с УНТ сформированного нанесением дисперсий УНТ по предлагаемому настоящим изобретением способу, имеют в виду один из растворителей или их смесь или смесь растворителей, содержащих указанные растворители: производные γ -лактама, а именно N-метил-2-пирролидон (НМП), N-этил-2-пирролидон, N-октил-2-пирролидон, N-циклогексил-2-пирролидон, N-бутил-2-пирролидон, N-бензил-2-пирролидон, N-винил-2-пирролидон, N-додецилпирролидон (CAS Number 2687-96-9)); а также циклические производные мочевины, а именно N,N-диметилпропиленмочевина (CAS Number 7226-23-5), 1,3-Диметил-2-имидазолидинон (CAS Number 80-73-9), а также диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид.

В качестве промывочной жидкости могут использоваться одноосновные и двухосновные карбоновые кислоты. Карбоновые кислоты эффективно перерастворяют НМП за счет образования водородных связей [4], и могут использоваться в качестве добавок к НМП для улучшения свойств растворителя [5]. Добавление малого количества (0.1 М/л) концентрированной муравьиной кислоты (простейшая одноосновная карбоновая кислот), в дисперсию в НМП функционализированных карбоксильными группами УНТ приводит к агломерации УНТ и образованию древовидных структур, взвешенных в растворителе (фиг. 1, позиции, 100 и 101), что свидетельствует о частичном замещении молекул НМП на поверхности УНТ молекулами муравьиной кислоты. Аналогичный эффект был описан и продемонстрирован на примере солей в работе [6]. Заявителем было продемонстрировано, что последовательная промывка слоев УНТ, осажденных из дисперсии в НМП, в концентрированной муравьиной кислоте и воде,

приводит к значительному снижению сопротивления сетки УНТ (в 10 раз) (фиг. 2 позиции 200 и 201). Снижение сопротивление значительно превосходит результат, полученный при вакуумном термическом отжиге УНТ при 200°C в течении нескольких часов (не более 30%). Дополнительный отжиг УНТ после выдерживания в муравьиной кислоте приводит к небольшому росту сопротивления (фиг. 2, позиция 202), что свидетельствует о наличии небольшого вклада нековалентной функционализации УНТ, возникающей вследствие остаточного содержания кислоты после обработки. Однако, вклад этого механизма мал на фоне общего падения сопротивления в результате удаления остаточного растворителя. Воздействие муравьиной кислоты не приводит к ковалентной функционализации УНТ [7], в отличие от сильных кислот (азотной, серной и др.) [8]. Функционализация слабыми кислотами возможна лишь в присутствии других веществ, модифицирующих кристаллическую решетку углерода, например, при открытии УНТ в присутствии щелочных металлов [9], что не является случаем, рассматриваемым в предлагаемом изобретении. Муравьиная кислота достаточно легко десорбируется из слоев УНТ, ввиду относительно низкой энергии взаимодействия кислоты с УНТ, время десорбции с поверхности составляет при нормальных условиях от единиц до десятков минут [10], однако для наиболее полного удаления остаточной кислоты, необходимо осуществить промывку водой, и, если необходимо, дополнительный быстрый термический отжиг. На изображениях, полученных посредством атомно-силовой микроскопии до и после выдерживания УНТ в кислоте, наблюдается снижение измеряемого диаметра УНТ, что связано с удалением растворителя с поверхности УНТ (фиг. 3 позиции 300 и 301, фиг. 4, позиции 400 и 401).

Помимо муравьиной кислоты для удаления остаточного растворителя могут быть использованы ближайшие гомологи муравьиной кислоты - уксусная и пропионовая кислоты. С увеличением молекулярной массы кислот происходит рост энтальпии их испарения, что затрудняет их последующее удаление кислот из слоев и требует проведения дополнительной термической сушки. Помимо одноосновных карбоновых кислот, могут использовать растворы простейших двухосновных карбоновых кислот (щавелевая, малоновая, глутаровая), обладающих достаточной растворимостью в воде для получения необходимой концентрации. Также могут использовать ненасыщенные карбоновые кислоты, среди которых приемлемыми физико-химическими свойствами обладают молочная и акриловая кислоты.

Согласно заявленному механизму удаления остаточного растворителя, основную роль в замещении растворителя играют не диссоциировавшие молекулы кислоты. Исходя из этого, наиболее эффективным является использование концентрированных кислот, что было проверено заявителем для муравьиной кислоты и НМП. В тоже время, перечисленные органические кислоты являются слабыми (константа диссоциации в воде >1 для щавелевой кислоты, и >3 для остальных), что обеспечивает высокую концентрацию недиссоциировавших молекул даже в водных растворах с концентрацией не менее 0,5 М. Однако, эффективность промывки снижается, с уменьшением концентрации, что при низких концентрациях кислоты требует увеличения времени выдерживания в промывочной жидкости до не менее 3-х минут. Также в качестве промывочной жидкости может использоваться смесь из нескольких вышеупомянутых кислот или раствор их смеси.

Пары карбоновых кислот токсичны, и могут вызывать тяжелые отравления, что требует минимизации поверхности испарения кислот при проведении обработки слоев на основе УНТ. Целесообразным является выдерживание слоев УНТ в емкости с промывочной жидкостью. Благодаря перастворению остаточного растворителя в

большом объеме промывочной жидкости, процесс может производиться большое количество раз без замены жидкости. Выдерживание в промывочной жидкости является более экологичным и экономичным методом, по сравнению, с нанесением струйными или капельными методами.

5 Время выдерживания в промывочной жидкости может составлять от 0,1 минут до 10 минуты, и возрастать с уменьшением концентрации кислоты в промывочной жидкости, росте толщины и плотности слоя. Толщина слоя на основе УНТ должна быть такова, чтобы промывочная жидкость свободно диффундировала в объем слоя, и свободна удалялась из объема. Таким образом толщина слоя может составлять до
10 100 мкм.

Последующая промывка водой необходима для удаления кислоты из слоев, при этом промывка должна осуществляться в очищенной воде, полученной дистилляцией либо деионизацией. Для снижения потребления воды, отмывка также может осуществляться выдерживанием в большом объеме воды в емкости.

15 Для полного удаления кислот из слоев может быть проведена сушка при температуре, не превышающей температуру разложения используемых кислот, температуру окисления УНТ или удаления с их поверхности функциональных групп (стабильность функционализированных УНТ значительно ниже). В общем случае, температура не должна превышать 200°C. Температура отжига может также быть ограничена сверху
20 температурной стабильностью подложки или другими компонентами слоев, помимо УНТ.

Наилучшим образом сущность предлагаемого изобретения может быть представлена при сравнении его с другими известными изобретениями. Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является способ удаления
25 ионогенных ПАВ из осажденных УНТ, посредством щавелевой кислоты [11], который и был выбран в качестве прототипа. Механизм действия карбоновых кислот на ионогенные вещества, заявленные в [11], однако, принципиально отличаются от механизма удаления полярных апротонных растворителей, предложенного в настоящем изобретении. Применение щавелевой кислоты, в качестве предварительного этапа
30 удаления недиссоциирующих ПАВ и полимеров с поверхности наноструктур, продемонстрировано в изобретении [12], однако в этом изобретении указанная процедура сама по себе не приводит к заявленному техническому результату, т.е. полному удалению ПАВ. И напротив, в предлагаемом изобретении растворитель удаляется наиболее полным образом выдерживанием в кислотах. Слабые кислоты
35 используют для очистки УНТ после синтеза, в т.ч. с целью удаления катализаторов [13]. Однако, полного удаления катализатора можно достигнуть только при использовании сильных кислот (азотной, серной и др.) [14]. Сильные кислоты также используют для удаления загрязнений различной природы: аморфного углерода, продуктов химических реакций, и в т.ч. остаточного растворителя [15-17].

40 Таким образом, способ, предлагаемый в изобретении, реализует эффективное удаление остаточного растворителя без применения сильных кислот, использование которых может приводить к изменению структуры УНТ, функциональных групп или подложки на которой нанесена пленка на основе УНТ, со сниженным (или вовсе без использования) высокотемпературной обработки подложек, пленок и слоев на основе
45 УНТ.

Краткое описание изображений

Графические материалы приведены с целью пояснения изложенного в описании и наглядной демонстрации сущности способа удаления остаточного растворителя из

слоев на основе УНТ согласно предлагаемому изобретению, и представляют собой следующее:

Фиг. 1. Фотография дисперсии одностенных углеродных нанотрубок, функционализированных карбоксильными группами, в НМП (100) и НМП с добавлением муравьиной кислоты в количестве 0.1 М/л (101).

Фиг. 2. Гистограмма значений поверхностного сопротивления сетки УНТ до (200) и после (201) выдерживания в промывочной жидкости (концентрированной муравьиной кислоте), и после дополнительного термического вакуумного отжига при 160° в течении 1 часа (202).

Фиг. 3 АСМ изображение (300) и профиль сечения УНТ (301) до выдерживания в промывочной жидкости (концентрированная муравьиная кислота).

Фиг. 4 АСМ изображение (400) и профиль сечения УНТ (401) после выдерживания в промывочной жидкости (концентрированная муравьиная кислота).

Примеры осуществления изобретения

Пример 1.

Слой УНТ со средней толщиной 30 нм нанесенный на подложку из полиэтилентерефталата, методом закапывания дисперсии УНТ в НМП. Для оценки эффективности обработки может быть проведено измерение поверхностного сопротивления пленки, 4-х зондовым методом, сопротивление составляет порядка 10^2 кОм/квадрат. Подложку со слоем УНТ выдерживают сначала в концентрированной муравьиной кислоте 0,1 минут, затем в деионизованной воде 0,5 минуты, затем высушивают при комнатной температуре в течение 10 минут. В результате достигают удаление остаточного содержания НМП, сопровождающееся снижением поверхностного сопротивления, что фиксируется, если это требуется, повторным измерением 4-х зондовым методом.

Пример 2.

Слой УНТ со средней толщиной 100 нм нанесенной на стеклянную подложку, методом центрифугирования дисперсии УНТ в диметилформамиде за несколько итераций. Измеряют поверхностное сопротивление пленки, 4-х зондовым методом, сопротивление составляет порядка 10^2 Ом/квадрат. Подложку со слоем УНТ выдерживают сначала - в водном растворе щавелевой кислоты с 1 М концентрацией 7 минут, затем в деионизованной или дистиллированной воде 5-10 минут, затем высушивают в условиях пониженного давления при температуре 200°С в течении 15 мин. В результате достигают удаления остаточного диметилформамида, сопровождающееся снижением поверхностного сопротивления, что фиксируется повторным измерением 4-х зондовым методом.

Источники информации.

1. Fatemi S.M., Foroutan M. Recent developments concerning the dispersion of carbon nanotubes in surfactant/polymer systems by MD simulation // Journal of Nanostructure in Chemistry. - 2016. - Т. 6. - №. 1. - С. 29-40.

2. Bergin, Shane D., et al. "Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube- solvent mixtures." ACS nano 3.8 (2009): 2340-2350.

3. Mac Kernan D., Blau W.J. Exploring the mechanisms of carbon-nanotube dispersion aggregation in a highly polar solvent //EPL (Europhysics Letters). - 2008. - Т. 83. - №. 6. - С. 66009.

4. Mu L. et al. [N-Methyl-2-pyrrolidone][C1-C4 carboxylic acid]: a novel solvent system with exceptional lignin solubility // Chemical Communications. - 2015. - Т. 51. - №. 70. - С. 13554-13557.

5. US 5049300 A

6. Frolov A.I. et al. Molecular mechanisms of salt effects on carbon nanotube dispersions in an organic solvent (N-methyl-2-pyrrolidone) // Chemical science. - 2012. - Т. 3. - №. 2. - С. 541-548.

7. Lin, S. and Swager, T.M., 2018. Carbon nanotube formic acid sensors using a nickel bis (ortho-diiminosemiquinonate) selector. ACS sensors, 3(3), pp. 569-573

8. WO 2008106629

9. WO 2013040356 A1

10. Chen, Y., Meng, F., Li, M. and Liu, J., 2009. Novel capacitive sensor: Fabrication from carbon nanotube arrays and sensing property characterization. Sensors and Actuators B: Chemical, 132(2), pp. 396-401.

11. WO 2015/034469 A2

12. US 2013/0178357

13. US 20100254886 A1

14. US 2013277618 A1

15. US 2017029634 A1

16. CN 109997264 A

17. TW 201932409 A

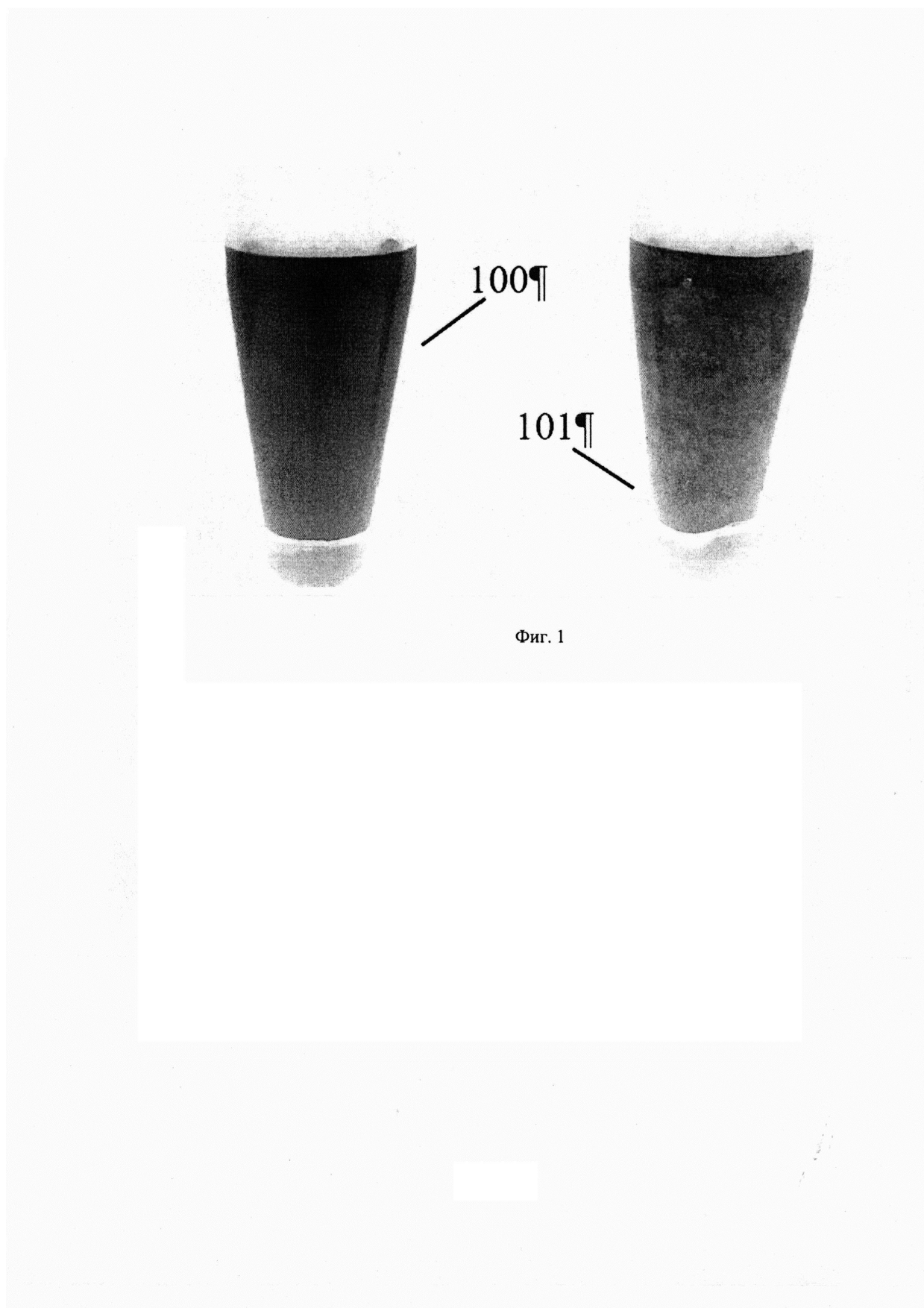
(57) Формула изобретения

1. Способ удаления остаточного растворителя из слоя на основе углеродных нанотрубок, полученного нанесением дисперсий углеродных нанотрубок в органическом растворителе или смеси растворителей, один из которых является производным γ -лактама, а именно N-метил-2-пирролидоном, N-этил-2-пирролидоном, N-октил-2-пирролидоном, N-циклогексил-2-пирролидоном, N-бутил-2-пирролидоном, N-бензил-2-пирролидоном, N-винил-2-пирролидоном, N-додецил-пирролидоном, либо циклическим производным мочевины, а именно N,N-диметилпропиленмочевиной, 1,3-диметил-2-имидазолидиноном, либо диметилформамидом, либо N,N-диметилацетамидом, либо диметилсульфоксидом, отличающийся тем, что слои промывают выдерживанием в промывочной жидкости от не менее 0,1 минуты и до не более 10 минут, а затем в воде, где в качестве промывочной жидкости используют следующие концентрированные карбоновые кислоты или их смесь: муравьиную кислоту, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, молочную кислоту, акриловую кислоту, щавелевую кислоту, малоновую кислоту, глутаровую кислоту, или водные растворы этих кислот или их смесей с концентрацией не менее чем 0,5 М, причем время выдерживания в промывочной жидкости, в качестве которой выступает водный раствор этих кислот или их смесей, находится в диапазоне от не менее 3 минут до не более 10 минут.

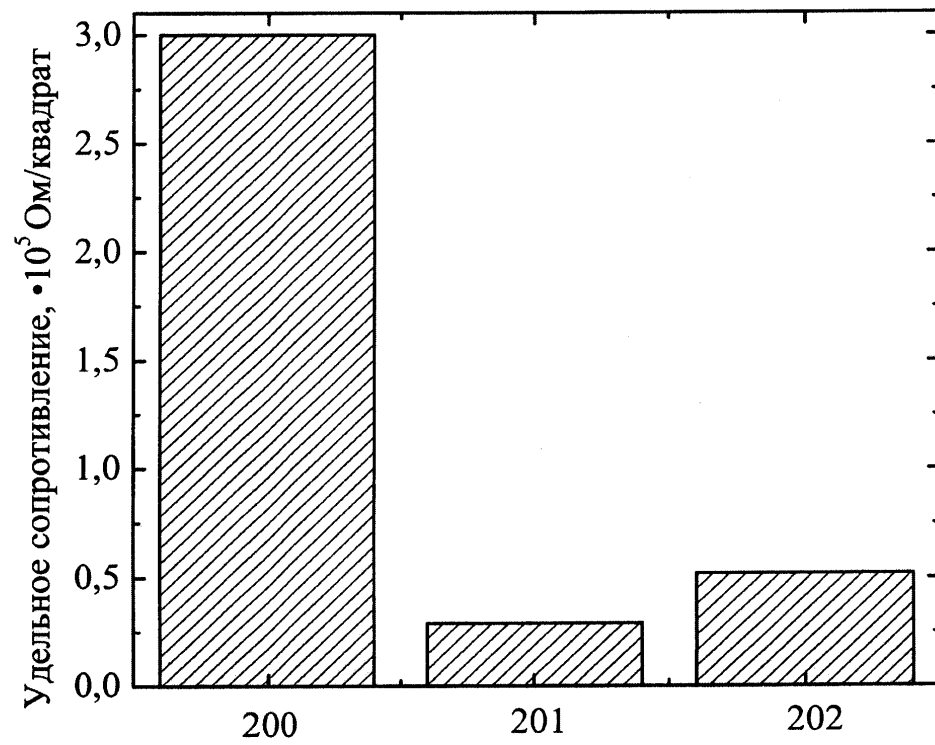
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что дополнительно после промывки в воде проводят термический отжиг при температуре не более 200°C.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что отжиг проводят при пониженном давлении.

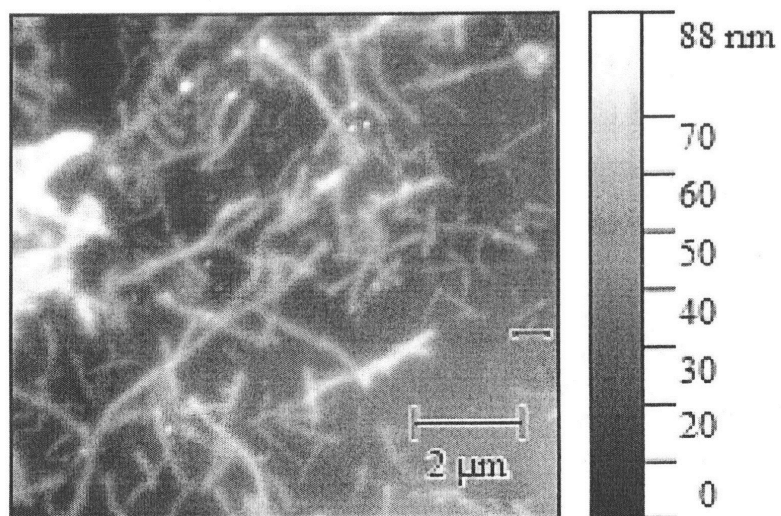
1



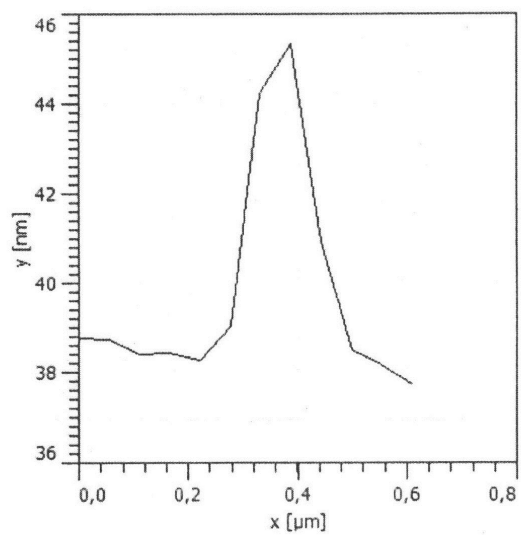
2



Фиг. 2

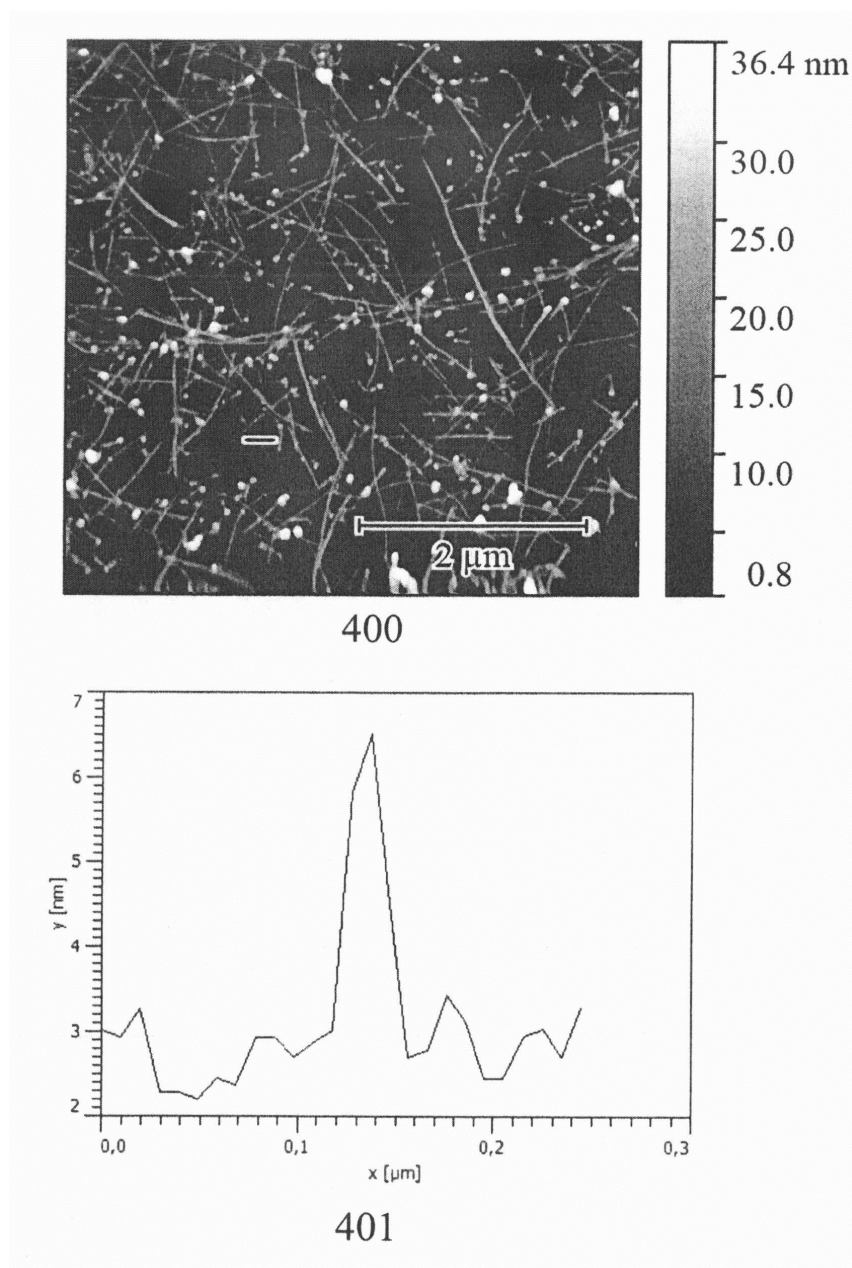


300



301

Фиг. 3



Фиг. 4