

Винахід відноситься до хімічної технології вуглецевих матеріалів, зокрема нанорозмірних волокнистих матеріалів. Вуглецеві нанотрубки, що одержуються згідно із заявлюваним винаходом, можуть бути використані як адсорбенти в побуті, хімічній технології, медицині, екології, носі каталізаторів, робочі середовища нелінійної оптики, компоненти матеріалів та пристроїв для поглинання та перетворення електромагнітної енергії, матеріали для зберігання речовин-енергоносіїв, елементи нанoeлектронних пристроїв, компоненти композиційних матеріалів, пігменти, компоненти електродних матеріалів для хімічних джерел струму, паливних елементів, конденсаторів подвійного електричного шару, і в інших галузях.

В тексті заявки використовуються терміни, прийняті в даній галузі техніки, але які потребують конкретного уточнення в контексті даної заявки.

Термін «вуглецева нанотрубка» означає волокноподібну частку, утворену графеновими шарами, згорнутими в циліндр, рулон чи декілька коаксіальних циліндрів. Вуглецеві нанотрубки, як правило, мають діаметр до 200 нм і довжину до десятків мікрометрів, іноді до кількох міліметрів. Центральна частина трубки має пустий простір вздовж осі, який може бути заповнений іншими речовинами. Хоч вуглецеві нанотрубки, за визначенням, складаються з атомів вуглецю, в їх структуру можуть входити в невеликій кількості і атоми інших елементів. Вуглецеві нанотрубки можуть утворювати агрегати у вигляді канатів, сітки, клубків, їжаків, і іншої форми. До поверхні та/або до кінців нанотрубок можуть бути приєднані ті чи інші функціональні групи, які, наприклад, забезпечують розчинність речовини в полярних чи неполярних розчинниках. Далі в тексті буде вживатися скорочення ВУГНТ (вуглецева нанотрубка).

Відомі різноманітні способи одержання ВУГНТ. Огляд відомих способів є, наприклад, в роботах [1, 2]. В патентній та науково-технічній літературі описані сотні варіантів способів одержання ВУГНТ, проте, розглянувши тут усі варіанти реалізації немає можливості. Тому далі ми розглянемо відомі способи в цілому, згрупувавши їх по сукупності найбільш загальних суттєвих ознак, без детального розгляду варіантів.

Відомі численні варіанти плазмохімічних способів одержання ВУГНТ [1, 2]. Ці способи включають дію того чи іншого джерела енергії (електричної дуги, джоулевого тепла, лазерного випромінювання, концентрованого сонячного світла, електронного або іонного променя, високочастотного розряду і інше) на твердий матеріал, що складається переважно з вуглецю (найчастіше графіту). Матеріал, як правило, містить домішки сполук металів, що виступають каталізаторами утворення ВУГНТ. Під дією джерела енергії вуглець і речовини-каталізатори випаровуються і пари вуглецю конденсуються з утворенням суміші структурних форм вуглецю, серед яких можуть бути фулерени, ВУГНТ, цибулеподібний вуглець, аморфний вуглець, графіт і інші форми вуглецю. Підбором режимів синтезу та каталізаторів процес спрямовують в бажаному напрямку. Іноді в плазму (вуглецевий пар) додатково вводять газоподібні вуглецевмісні речовини, наприклад, ацетилен. Далі з одержаної суміші речовин тим чи іншим способом виділяють бажану форму вуглецю і очищають її до потрібної чистоти. Методи розділення і очистки базуються на різній реакційній здатності форм вуглецю до кисню, вуглекислого газу, водню, азотної кислоти та інших реагентів у відповідних умовах. Найчастіше використовують відмінність у швидкості окислення різних форм вуглецю газоподібним киснем або вуглекислим газом при температурах 500-1000°C.

Спільними суттєвими ознаками вказаних вище та заявлюваного технічного рішення є використання в якості вихідної речовини для одержання ВУГНТ твердої вуглецьвмісної сполуки та підвід теплової енергії до реакційної суміші.

Причиною, яка перешкоджає досягненню технічного результату, що досягається заявлюваним технічним рішенням, є те, що плазмохімічні способи характеризуються дуже великими енерговитратами та малою продуктивністю. Крім того, структура одержуваних вуглецевих матеріалів залежить від великої кількості технологічних параметрів, і спрямувати процес в сторону утворення переважно ВУГНТ важко. Як правило, утворюються суміші речовин з невисоким вмістом цільового продукту, що вимагає багатостадійної очистки. Нерідко вартість очистки матеріалу перевищує вартість власне процесу плазмохімічного синтезу.

Відомі численні варіанти способів одержання ВУГНТ методом хімічного осадження з газової фази [1, 2]. Ці способи включають розклад парів вуглецьвмісних речовин, найчастіше метану, етилену, ацетилену, окису вуглецю, рідше кисень-, азот- та сірковмісних органічних сполук, при їх контакті з каталізаторами при температурі 500-1200°C. В якості каталізаторів використовують нерухомі газопроникні шари, перемішуваний шар або аерозоль твердих часток каталізаторів. В деяких варіантах частки каталізаторів утворюються безпосередньо в реакційній суміші при термічному розкладі легких речовин-попередників, наприклад, карбонілів металів. Каталітично активними металами в процесах хімічного осадження ВУГНТ з газової фази найчастіше є залізо, кобальт, нікель, молібден. Часто використовують також суміші каталітично активних металів або суміші каталітично активних та неактивних металів, з метою одержання ВУГНТ з тими чи іншими цільовими параметрами. Так, наприклад, часто використовують суміші металів 8 групи з молібденом, рідше з міддю, хромом. Каталітично активні частки можуть бути нанесені на поверхню дисперсних оксидів металів, наприклад, кремнію, алюмінію, олова та інших. Такі каталізатори, як правило, відзначаються підвищеною активністю.

Спільними суттєвими ознаками вказаних вище та заявлюваного технічного рішення є використання в якості вихідних речовин для одержання ВУГНТ вуглецьвмісних сполук та підвід теплової енергії до реакційної суміші.

Причиною, яка перешкоджає досягненню технічного результату, що досягається заявлюваним технічним рішенням, є те, що способи хімічного осадження з газової фази вимагають досить складного устаткування і точного контролю численних технологічних параметрів, а також те, що при збільшенні масштабу виникають важкопереборювані проблеми тепло- та масообміну, які суттєво знижують продуктивність процесу, а часто і якість продукту.

Відомі способи одержання ВУГНТ шляхом твердофазного перетворення карбідів та карбонітридів металів (наприклад кремнію) при високій температурі (біля 1400-1800°C) [1, 2]. При цьому відбувається розклад вказаних сполук з випаровуванням одного з елементів, і ріст ВУГНТ. Як правило, ріст ВУГНТ проходить на поверхні пластинки з вказаного матеріалу.

Спільними суттєвими ознаками вказаних вище та заявлюваного технічного рішення є використання в якості вихідних речовин карбідів металів та підвід теплової енергії.

Причиною, яка перешкоджає досягненню технічного результату, що досягається заявлюваним

технічним рішенням, є те, що вказані перетворення протікають досить повільно і вимагають дуже високих температур, що ускладнює апаратну реалізацію. Крім того, оскільки процес протікає на поверхні матеріалу, такий спосіб неефективний для одержання великих кількостей ВУГНТ.

Найбільш близьким до заявлюваного є спосіб одержання вуглецевих нанотрубок та наночастинок, описаний в [3]. В цьому патенті запропонований спосіб одержання ВУГНТ та вуглецевих наночастинок, що базується на реакції карбідів металів (фактично приводяться приклади реалізації з використанням ацетиленіду літію) з галогеновмісними органічними сполуками, наприклад, гексахлоретаном. Ця реакція сильно екзотермічна і йде з утворенням галогеніду (хлориду) літію та вуглецю. Реакція протікає в режимі горіння при підпалюванні суміші реагентів розжареним ніхромовим дротом. Максимальна розрахункова температура досягає 2000°C, або менше при розбавленні суміші інертними солями. Для утворення ВУГНТ необхідно введення в реакційну суміш каталізатора - хлориду кобальту. В продуктах реакції містяться різні форми вуглецю, у тому числі ВУГНТ. Як випливає з наведених в розглядуваному патенті даних, ВУГНТ не є переважним продуктом реакції. Автори розглядуваного винаходу стверджують, що даний процес легко масштабується, на відміну від інших методів.

Спільною суттєвою ознакою розглянутого вище та заявлюваного технічного рішення є проведення реакції карбиду металу з сполукою, що має властивості акцептора електрона.

Причиною, яка перешкоджає досягненню технічного результату, що досягається заявлюваним технічним рішенням, є по-перше те, що внаслідок високої екзотермічності процес за способом-прототипом важко контролювати, особливо при збільшенні масштабу синтезу. Є небезпека переходу процесу в режим вибуху. По-друге, дуже складно, особливо при проведенні процесу у великому масштабі, уникнути викидів парів галогеновмісних органічних сполук та продуктів їх піролізу, серед яких можуть бути дуже токсичні. Зниження температури за рахунок розбавлення реакційної суміші інертними солями може привести до зменшення виходу цільових продуктів, не усуваючи проблему викиду токсичних парів галогенорганічних сполук. Нами була проведена спроба провести аналогічну реакцію порошкоподібного карбиду кальцію з порошком фторопласту-4 в режимі горіння. Ця система, хоч і не описана в прикладах реалізації розглядуваного патента, але підпадає під його формулу. Виявилось, що така суміш (в кількості біля 10г) при підпалюванні у відкритій фарфоровій чашці горить, як порох, і збільшити масштаб синтезу без ризику вибуху дуже проблематично. При цьому чорний вуглець - продукт реакції розлітається навкруги. Таким чином, розглядуваний спосіб за патентом [3] важкий для контрольованого здійснення процесу і екологічно небезпечний. Крім того, ацетиленід літію, який використовувався в розглядуваному патенті, є речовиною дуже дорогою.

В основу заявлюваного винаходу поставлена задача у способі одержання вуглецевих нанотрубок шляхом зміни реагентів забезпечити можливість контролю за перебігом процесу, відсутність небезпеки вибуху і токсичних викидів, можливість проведення процесу при відносно невисокій температурі.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання ВУГНТ, який включає проведення реакції карбиду металу з електроноакцепторною сполукою, згідно з винаходом в якості карбиду металу використовують карбід кальцію, а в якості електроноакцепторної сполуки використовують сірку.

Згідно з винаходом, що сірку використовують у вигляді парів при температурі в реакторі 400-600°C.

Згідно з винаходом, вуглецевий матеріал очищають від побічного продукту реакції (сульфіду кальцію) шляхом обробки реакційної суміші розчином соди, а потім розчином соляної кислоти.

На Фіг.1-3 приведені знімки синтезованого вуглецевого матеріалу. Знімки одержані на просвічуючому електронному мікроскопі. На Фіг.4 приведена дифрактограма вуглецевого матеріалу.

Більш детально заявлюваний спосіб одержання вуглецевих нанотрубок буде описаний в конкретних прикладах реалізації.

Для реалізації винаходу були використані наступні вихідні речовини і матеріали.

Карбід кальцію виробництва Словачії, з виходом ацетилену 304-308л/кг, що відповідає масовому вмісту CaC_2 87-88%.

Аргон використовували вищого сорту по [ГОСТ 10157-79].

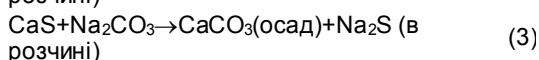
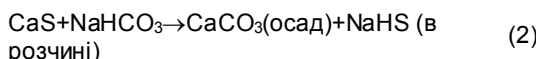
Питому поверхню зразків визначали стандартним методом теплової десорбції аргону [ГОСТ 23401-90].

Для визначення електропровідності (питомого опору) порошкоподібні зразки поміщали в скляну трубку діаметром 2,2мм і стискували між двома сталевими електродами, після чого вимірювали електричний опір. Тиск на зразок становив біля 150кГ/см², висота стиснутого циліндричного зразка біля 5-8мм. Дифрактограму знімали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (випромінювання $\text{CuK}\alpha$).

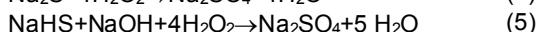
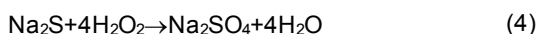
Заявлюваний процес описується реакцією:



Для очистки утвореного вуглецевого матеріалу від неорганічних домішок можуть бути використані методи, відомі з неорганічної хімії. Так, зручним (хоч і не єдино можливим) методом є обробка реакційної маси розчином питної або кальцинованої соди. При цьому відбуваються реакції:



Осад утвореного за реакціями (2) або (3) карбонату кальцію відфільтровують або відокремлюють декантацією, а розчин сульфідів натрію окислюють пероксидом водню, в результаті чого утворюється нетоксичний сульфат натрію:



Далі осад, що містить вуглецевий матеріал та карбонат кальцію, обробляють соляною кислотою, в результаті чого карбонат кальцію розчиняється. Вуглецевий матеріал промивають водою і висушують. При потребі очистки від нерозчинних у соляній кислоті неорганічних домішок, що містяться в технічному карбіді кальцію, вуглецевий матеріал може бути додатково оброблений розчином фтористоводневої кислоти або сумішшю розчинів біфториду амонію та соляної кислоти.

Як показали наші досліді, при використанні грубого порошку карбіду кальцію (розмір часток до 0,25мм) оптимальною температурою з точки зору швидкості реакції є 400-600°C. Проте, при зменшенні розміру часток карбіду кальцію реакція іде і при нижчій температурі, достатній для випаровування сірки. Перевищення температури понад 600°C недоцільне, оскільки не приводить до збільшення виходу продукту. Разом з тим, реакція може бути проведена і без контролю температури, в режимі горіння. При цьому температура суміші, що горить, може досягати порядку 1000°C. Враховуючи сказане вище, температурний режим не суттєвою ознакою заявлюваного технічного рішення, оскільки може бути вибраний виходячи з відомих в техніці даних про температуру випаровування і тиск парів сірки і враховуючи технічні можливості для тонкого розмолу карбіду кальцію.

Оскільки заявлюваний процес практично не супроводжується побічними реакціями, масове співвідношення сірки та карбіду кальцію може бути розраховане виходячи із стехіометрії реакції з врахуванням чистоти вихідних реагентів. Отже, співвідношення реагентів не є суттєвою ознакою заявлюваного технічного рішення.

Далі приводяться дані, що підтверджують можливість здійснення винаходу.

Приклад 1.

В літровий кварцовий реактор з горлом у вигляді труби довжиною 250мм, що закінчувалась шліф-муфтою НШ29, помістили 200г технічного карбіду кальцію (що відповідає 176г чистого CaC_2), подрібненого до розміру часток не більше 0,25мм. В шліф реактора вставили кварцову трубу внутрішнім діаметром 35мм і довжиною 1250мм, що відігравала роль зворотного холодильника для парів сірки. Зверху зворотній холодильник закрили насадкою, через яку пропускали струм аргону. Після продувки аргонем реактор помістили в піч з температурою 600°C. Через верхню насадку в реактор вкидали кусочки сірки порціями по 5г через кожні 12хв. Загальна маса введеної сірки 90г. Після введення усієї сірки реактор витримували при вказаній температурі ще 1 годину. Гази, що виходили з реактора (внаслідок слабкого піддуву аргонем через верхню насадку), знешкоджували як описано вище. Після закінчення процесу струм аргону послапили, щоб запобігти втягуванню повітря в реактор під час остигання, і реактор витягли з печі.

Продукт реакції у вигляді темно-сірого порошку перемістили в 4-літрову плоскодонну колбу, додали 2,5л дистильованої води, 270г бікарбонату натрію і перемішували до розчинення бікарбонату натрію. Колбу продули аргонем, закрили і залишили стояти протягом тижня при кімнатній температурі, періодично перемішуючи. Вказаний час, ймовірно, може бути зменшений. Осад відфільтрували і промили водою до нейтрального рН. До фільтрату додали 128г гідроксиду натрію, розбавили водою і поступово вводили розчин перекису водню до появи надлишку перекису водню в розчині. Відбувалося окислення сульфідів натрію до сульфату. Реакція сильно екзотермічна, тому розчин нагрівається. Розчин вилили в каналізацію.

Промитий осад суспендували в 300мл води і поступово додавали концентровану соляну кислоту до кислої реакції суміші. Спостерігалось виділення вуглекислого газу за рахунок розкладу карбонату кальцію. Чорний осад промили водою на фільтрі до нейтрального рН, відсмоктали на фільтрі водоструменевим насосом, продукт перенесли в поліетиленову банку, перемішали з 50г біфториду амонію і 50мл води і герметично закриту банку поставили в сушильну шафу при 80°C на 8 годин. Суспензію відфільтрували через пластмасовий фільтр, промили водою, відсмоктали водоструменевим насосом і сушили при 120°C до постійної маси. Продукт додатково прогріли протягом 2 годин у кварцовій трубі в потоці аргону при 600°C для видалення адсорбованої сірки.

Одержали 52,9г вуглецевого продукту у вигляді чорного порошку, що становить 80% від теоретичного виходу з 176г CaC_2 .

Продукт містив 3%мас. сірки і 3%мас. золи. Ймовірно, високий вміст золи зумовлений використанням технічного карбіду кальцію, в якому є нерозчинні в кислотах домішки. При потребі сірку можна видалити шляхом нагрівання продукту в струмі інертного газу при більш високій температурі (900-1000°C).

Одержаний вуглецевий продукт характеризувався питомою поверхнею 307м²/г і питомим електричним опором стиснутого порошку 0,02Ом.см.

На Фіг.1-3 приведені знімки одержаного вуглецевого матеріалу, зроблені за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа. На Фіг.1 і 2 видно вуглецеві нанотрубки діаметром 40-60нм, товщина стінок становить біля 8-12нм. На Фіг.3 видно, що в матеріалі також містяться вуглецеві структури нетрубчатого форми у вигляді зім'ятих листків. Можна припустити, що такі структури є пакетами конічно зігнутих графенових шарів. Разом з тим, дуже малий питомий електричний опір одержаного матеріалу свідчить про відсутність у ньому аморфного вуглецю.

На Фіг.4 приведена дифрактограма одержаного вуглецевого матеріалу. На ній спостерігається дещо уширений пік при $2\theta=26,0^\circ$ і широкий максимум при $18,4^\circ$. Перший пік відповідає міжплощинній відстані 3,44 Å у пакеті турбостратно-розвпорядкованих графенових шарів. Такий самий пік характерний і для багатостінних вуглецевих нанотрубок. Широкий максимум біля $18,4^\circ$ теж проявляється на дифрактограмах багатостінних вуглецевих нанотрубок.

Таким чином, в одержаному вуглецевому матеріалі спостерігаються переважно дві форми впорядкування графенових шарів - у вигляді багатостінних нанотрубок і у вигляді конічно зігнутих пакетів графенових шарів. Очистка вуглецевих нанотрубок від інших форм вуглецю може бути здійснена відомими в техніці методами, наприклад, дією окислюючих рідких або газоподібних реагентів [1].

Приклад 2.

Дослід був проведений подібно до прикладу 1, але при температурі 400°C. Очистка одержаного продукту проводилася аналогічно. Питома поверхня вуглецевого продукту становила 500м²/г, а питомий електричний опір стиснутого порошку - 0,07Ом.см.

Хоч реакцію карбіду кальцію з сіркою зручніше проводити в режимах, описаних вище у прикладах 1 і 2,

ця реакція може бути проведена і в режимі горіння.

Приклад 3.

В кварцову пробірку помістили суміш порошоків 8г карбіду кальцію і 4г сірки. Пробірку нагріли в одному місці газовим пальником до займання суміші. В результаті екзотермічної реакції температура піднялась до білого світіння, але кварц витримав. Продукт реакції був очищений аналогічно описаній вище методиці. Питома поверхня вуглецевого продукту становила $80\text{м}^2/\text{г}$, а питомий електричний опір стиснутого порошку - $0,03\text{Ом.см}$.

Таким чином, проведені досліді підтверджують можливість реалізації заявлюваного технічного рішення.

Заявлюваний спосіб характеризується контрольованістю, дешевизною, можливістю збільшення масштабу синтезу без небезпеки вибуху та викидів токсичних речовин, і може бути використаний для одержання вуглецевих нанотрубок.

Використані джерела інформації

1. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Киев, «Академкнига», 2001, 588 с. - С.283-342.
2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. Успехи физических наук, 2002, т.172, №4, с.401-438.
3. US Pat 6479028 (November 12, 2002).

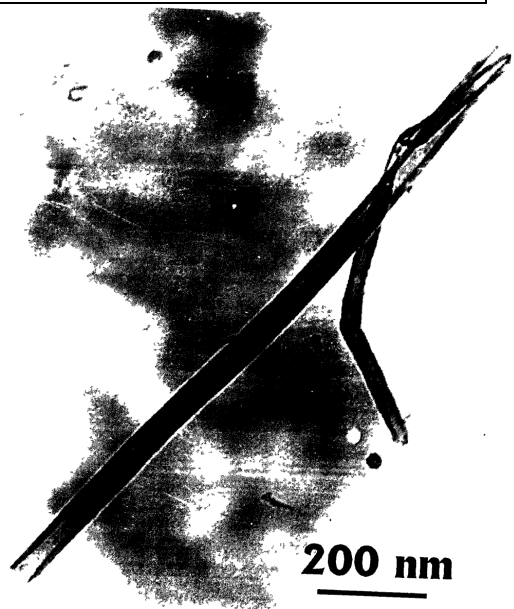
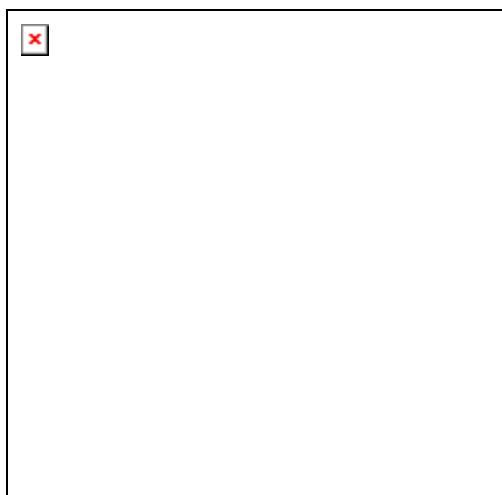


Fig. 2

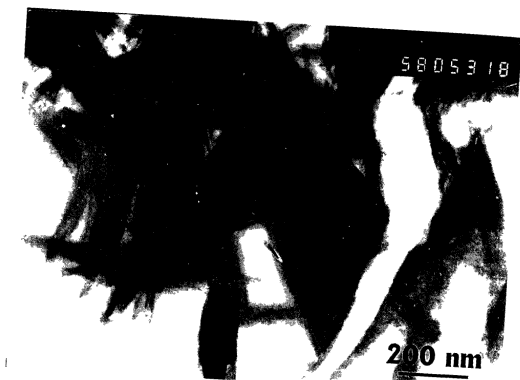


Fig. 3

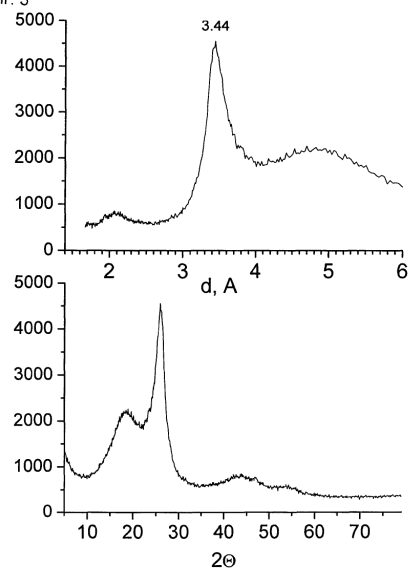


Fig. 4