



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **121357** (13) **U**

(51) МПК (2017.01)

C09C 1/44 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C01B 32/10 (2017.01)

C01B 32/15 (2017.01)

C07B 39/00

C07B 60/00

C07C 17/32 (2006.01)

C07C 43/12 (2006.01)

D01F 9/12 (2006.01)

B82Y 30/00

B82Y 40/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **а 2015 11416**

(22) Дата подання заявки: **19.11.2015**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **11.12.2017**

(41) Публікація відомостей **10.03.2016, Бюл.№ 5**
про заявку:

(46) Публікація відомостей **11.12.2017, Бюл.№ 23**
про видачу патенту:

(72) Винахідник(и):

**Задерко Олександр Миколайович (UA),
Діюк Віталій Євгенович (UA),
Прусов Василь Олексійович (UA)**

(73) Власник(и):

**Задерко Олександр Миколайович,
вул. Ревуцького, 44-б, кв. 36, м. Київ, 02140
(UA),
Діюк Віталій Євгенович,
вул. Семашка, 16, кв. 109, м. Київ, 03142
(UA),
Прусов Василь Олексійович,
вул. Курчатова, 11, кв. 22, м. Севастополь,
99015 (UA)**

(54) СПОСІБ ФТОРОАЛКІЛУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ В РІДКІЙ ФАЗІ

(57) Реферат:

Спосіб хімічного модифікування поверхні вуглецевих матеріалів включає їх хімічну взаємодію у рідкій фазі розчинника з фторовмісними сполуками. При цьому обробку поруватих вуглецевих матеріалів проводять похідними фторовуглеців або перфторетерів, що містять у своєму складі принаймні один атом іншого галогену або водню, що заміщують атом фтору, у присутності речовин-ініціаторів вільнорадикальних реакцій.

UA 121357 U

UA 121357 U

Фторовмісні вуглецеві матеріали (ВМ) викликають інтерес завдяки низці своїх унікальних властивостей, таких як висока гідрофобність та хімічна інертність. При цьому розрізняють два основних типи фторовмісних ВМ за станом фтору, що в них міститься: перший тип, "іонний", притаманний ВМ, що були оброблені вільним фтором або під дією фтору, що виділяється на аноді, виробленого з ВМ, під час електролізу фторидів, наприклад KHF_2 (EP2570517 A1); інший тип фтору "ковалентний" міститься у зразках, що було отримано за допомогою хімічного (пер)фтороалкілювання або за допомогою низькотемпературної плазми, отриманої з фторовуглеців. Ці два типи фтору досить сильно відрізняються за своїми властивостями та, відповідно, такі фторовмісні ВМ мають різні галузі застосування.

Іонний фтор хімічно, зокрема гідролітично, достатньо активний, що використовується, наприклад, для створення з таких матеріалів катодів літєвих акумуляторів - так званих літій-фторних елементів. Ковалентний фтор, навпаки, має високу хімічну інертність та термічну стабільність, що дозволяє використовувати такі ВМ як гідрофобні матеріали, носії каталізаторів чи специфічні сорбенти, або як матеріал носія анода літєвих батарей, що дозволяє покращити їхні електричні характеристики (Fluorinated Materials for Energy Conversion-Tsuyoshi Nakajima, Henri Groult-Elsevier, 2005-Science).

Спосіб належить до хімічної технології та стосується способів отримання фторовмісних поруватих та/або високодисперсних вуглецевих матеріалів із ковалентно зв'язаними, тобто, хімічно закріпленими на поверхні, (пер)фтороалкільними групами, шляхом хімічного модифікування таких матеріалів органічними фторовмісними сполуками за допомогою хімічної реакції в середовищі полярного розчинника та речовини-ініціатора вільнорадикальної реакції і виключає використання вільного фтору, вищих фторидів металів, інертних газів чи галогенів, важкодоступних специфічних речовин, та може бути застосований для створення носіїв каталізаторів, електродів в т.ч. літєвих акумуляторів, а також для гідрофобізації поверхні вуглецевих матеріалів.

Як вуглецеві матеріали можна використовувати поширені матеріали з високими значеннями питомої поверхні чи дисперсності, наприклад, такі як активоване вугілля, різноманітні карбонізати, чорну сажу, терморозширений графіт, вуглецеві волокна, нанотрубки, графен, (нано)алмази тощо. Як модифікуючі агенти, в свою чергу, можна використовувати такі малотоксичні сполуки як фреони R-12, R-13B1, R-23, R-134a або R-114B2.

Існуючий рівень техніки включає способи модифікування вуглецевих матеріалів фторпохідними в рідкій фазі, наприклад, шляхом УФ-опромінення наноалмазів з нанесеним на їхню поверхню перфторалкілідом (Functionalization of Diamond and Its Application in High Performance Liquid Chromatography and Solid Phase Extraction// Gaurav Saini// Brigham Young University-Provo, 2010), або реакція перфтордіацилпероксидів із нанотрубками у розчині (Polymers for advanced technologies-2005, vol. 16, p. 764-769). Автори документу RU02104695 пропонують отримувати подібні матеріали шляхом адсорбції ненасиченого фторпохідного на поверхні, в т.ч. вуглецевого матеріалу, із подальшим опроміненням γ -променями для ковалентного закріплення похідного на поверхні. Автори методу пропонують використовувати отриманий матеріал як гемосорбент, який має низький негативний вплив на компоненти крові. Недолік цього методу є очевидним - необхідність використання радіації.

Найбільш близьким способом, що відомий із рівня техніки, є взаємодія перфторалкіл- та перфторполіетерпероксидів із високодисперсними вуглецевими матеріалами на кшталт сажі (US8648217B2, EP2176162A1, US20110190544, WO2009019243A1), що є найбільш схожим способом. Автори вводять у контакт вуглецевий матеріал у важкому інертному розчиннику (наприклад $\text{CF}_3\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$) із пероксидом, витримують суміш при температурі розкладання пероксиду, відганяють розчинник у вакуумі та отримують кінцевий продукт.

Автори цього методу знайшли, що для сажі CABOT VULCAN® XC72R, що було модифіковано перфторетерпероксидом при температурі 150-200 °C, крайовий кут змочування становить 145°. В XPS та EDS спектрах цього матеріалу присутні сигнали, характерні для зв'язку вуглець-фтор. Автори відмічають, що для вихідної сажі неможливо визначити крайовий кут змочування, що говорить про високу ефективність гідрофобізації.

Недоліком цього методу є необхідність використання дорогих та важкодоступних речовин та розчинників, а також небезпека роботи із великими кількостями вибухонебезпечних органічних пероксидів, без використання яких метод не може бути реалізованим.

Технічним завданням при розробці нашого методу було знаходження такого способу отримання фторовмісних поруватих вуглецевих матеріалів, який би не вимагав використання небезпечних або важкодоступних чи дорогих речовин-модифікаторів та розчинників, був би простим у реалізації та дозволяв ефективно отримувати фторовмісні вуглецеві матеріали.

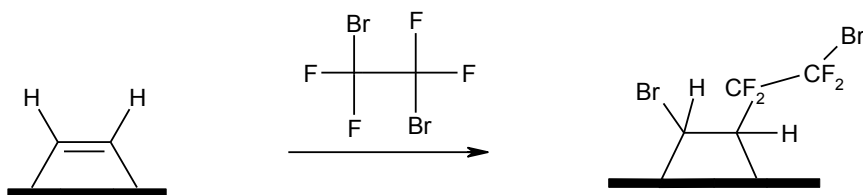
Шляхом проведення експериментів нами було встановлено, що деякі фторовмісні речовини - похідні фторовуглеців, що мають у своєму складі атом водню або галогену, відмінного від фтору, здатні у рідкій фазі під дією речовин-ініціаторів вільнорадикальних реакцій (таких як дитіоніти, персульфати, системи CuCl/амін або SO₂/амін) піддаватися гомолізу за рахунок відщеплення атома водню або галогену, з утворенням вільних радикалів-уламків, що містять фтор. Такі радикали здатні атакувати поверхню вуглецевого матеріалу, та ковалентно приєднуватися до неї. Ми вважаємо, що під дією речовин-ініціаторів, поверхня вуглецевого матеріалу також відщеплює атоми водню з утворенням вільних радикалів, що стабілізуються за рахунок делокалізації неспарених електронів. В подальшому радикали-уламки фторовмісної молекули взаємодіють із радикалами поверхні та рекомбінують із нею. Причому реакція відбувається переважно на краях графеноподібних шарів вуглецевого матеріалу, тобто по подвійних зв'язках -CH=CH- або на CH-центрах. Це підтверджується тим фактом, що окиснені форми активованого вугілля, наприклад Norit® 4×10, не взаємодіють із фтороорганічними сполуками у аналогічних умовах, або навіть в більш жорстких умовах безводного DMSO з прожареним поташем, тобто, у випадку, коли краї графеноподібних шарів ВМ вкриті шаром кисневмісних (фенольних) груп.

Слід зазначити, що наш метод, порівняно з описаним в US8648217B2, є більш гнучким та універсальним і допускає використання пероксидних сполук для ініціювання вільнорадикальної реакції гомолізу похідних фторовуглеців. Як речовини-ініціатори вільнорадикальних реакцій можна використовувати промислово поширені продукти, такі як дитіоніти, дитіонати, сульфіти, гіпофосфіти, пероксосульфати, пероксокарбонати, пероксоборати, систему нижчих галогенідів міді у присутності амінів, діазосполуки, пероксидні сполуки, метало-комплекси тощо. Основною ознакою речовини-ініціатора, за визначенням, є властивість такої речовини в умовах реакції самостійно або у взаємодії з фторовмісною сполукою чи іншими компонентами реакційної суміші генерувати достатню для перебігу процесу модифікування кількість вільних радикалів.

Розчинник або суміш розчинників підбирається таким чином, щоб така суміш мала здатність принаймні частково розчиняти речовину-модифікатор та речовину-ініціатор. Як правило така умова досягається у суміші нижчих спиртів, етерів, кетонів чи нітрילів та води, або у безводному середовищі, якщо як ініціатор використовуються метало-комплекси, органічні сполуки або метало-амінні системи.

Ми вважаємо, що попередня термічна обробка вихідного вуглецевого матеріалу у середовищі інертного газу або вакуумі сприяє десорбції фіз- та хемосорбованої води, інших кисневмісних речовин та груп з поверхні вуглецевого матеріалу, що звільняє місця для атаки вільними фторовмісними радикалами в умовах реакції. Термічна обробка ж вихідного вугілля воднем, парою метанолу, інших органічних речовин-відновників, або вуглеводнями, особливо метаном, сприяє відновленню поверхні, ефективній десорбції кисневмісних груп, та утворенню активних у заявленому процесі реакції CH-центрів, придатних до модифікування. Тому для підвищення ефективності модифікування та виходу доцільно проводити таку попередню обробку вуглецевого матеріалу безпосередньо перед проведенням синтезу.

Якщо активним центром ВМ виступає подвійний зв'язок, а модифікуючим реагентом Фреон R-114B2, то процес можна пояснити за допомогою наступної схеми:



Приклад 1.

У склянку із щільною термостійкою кришкою помістили 2 г активованого вугілля SCN, 15 мл води, 15 мл ацетонітрилу, 10 ммоль фреону R-114B2 (BrCF₂CF₂Br), 20 ммоль дитіоніту натрію та 20 ммоль бікарбонату натрію. Склянку щільно закоркували кришкою із фторопластовою прокладкою та автоклаували 9 годин при 70 °C та періодичному перемішуванні.

Після автоклаування вугілля відфільтрували, промили водою, метанолом і знов водою, та висушили при 120 °C. Отриманий вуглецевий матеріал за даними елементного аналізу містить 0.45 ммоль/г бром та 0.95 ммоль/г фтору.

На РФЕС-спектрі отриманого зразку наявний симетричний сигнал F 1s з максимумом при 687.0 eV та асиметричний сигнал Br 3d_{5/2} при 70.1 eV.

Приклад 2.

У склянку, ємністю 100 мл, із щільною термостійкою кришкою помістили 2 г багат шарових нанотрубок, (синтезованих методом CVD на нікель-залізнму каталізаторі, питома поверхня 250 м²/г), 30 мл ацетонітрилу, та охолодили до температури 0 °С. Після цього крізь розчин протягом 5 хвилин пропустили потік фреону R-134a (CH₂FCF₃, Forane®). При цьому розчин наситився фреоном і повітря із склянки було витіснене фреоном. Тоді 1 г азодіізобутиронітрилу (AIBN) було додано до розчину. Склянку щільно закоркували кришкою із фторопластовою прокладкою та автоклаували 9 годин при температурі 55 °С та періодичному перемішуванні.

Після автоклаування вугілля відфільтрували, промили водою, метанолом і знов водою, та висушили при 120 °С. Отриманий вуглецевий матеріал за даними елементного аналізу містить 0.89 ммоль/г фтору.

На РФЕС-спектрі отриманого зразку наявний асиметричний сигнал F 1s якій можна розкласти на дві компоненти з максимумами при 685.6 та 686.5 eV.

Приклад 3.

2 г чорної сажі, марки K-354 було оброблено аналогічно Прикладу 2, однак, замість фреону R-134a було використано фреон R-12 (CF₂Cl₂), а замість AIBN було використано 0.4 г перекису бензоїлу. Отриманий вуглецевий матеріал за даними елементного аналізу містить 0.43 ммоль/г фтору та 0.40 ммоль/г хлору.

В термодесорбційному MAC-спектрі зразку спостерігаються сигнали, що відповідають десорбції хлору у вигляді хлороводню (m/z 36 та більш інтенсивний 38) у широкому температурному інтервалі, починаючи з 380 °С, причому інтенсивність десорбції при збільшенні температури монотонно зростає; десорбція фтору спостерігається практично виключно у вигляді фтороводню, починаючи з температур, більших за 750 °С, і у всьому дослідженому інтервалі (до 1000 °С) відбувається з незначною швидкістю, що підтверджує термічну стабільність зразку та ковалентний характер фторовмісних залишків з вуглецевою поверхнею.

Приклад 4.

2 г вуглецевих волокон (вихідна речовина - целюлоза, питома поверхня 935 м²/г, об'єм пор 0.35 см³/г) було оброблено аналогічно Прикладу 2, однак, замість фреону R-134a було використано Isoflurane (C₃H₂ClF₅O, 1-chloro-2,2,2-trifluoroethyl difluoromethyl ether, Aldrich^{CPR}), але як розчинник використали 30 мл суміші ацетонітрилу й води (1:1 за об'ємом), а замість AIBN було використано суміш 2,5 г дитіоніту та 3 г бікарбонату натрію. Реакцію проводили при 65 °С. Отриманий вуглецевий матеріал за даними елементного аналізу містить 0.55 ммоль/г фтору та 0.06 ммоль/г хлору.

Приклад 5.

Процес проводили аналогічно Прикладу 1, але з тією різницею, що вихідне вугілля попередньо було прожарене 1 годину при температурі 650 °С в потоці аргону (30 мл/хв), якій було насичено метанолом при 0 °С, реакцію фтороалкілювання проводили у суміші диметилформаміду та піридину (у співвідношенні 10:2), насиченого SO₂ при 0 °С, у присутності йодиду тетрабутиламонію.

Отриманий вуглецевий матеріал за даними елементного аналізу містить 2.6 ммоль/г бром у та 5.51 ммоль/г фтору.

Приклад 6.

Процес проводили аналогічно Прикладу 5, але з тією різницею, що вугілля було прожарене у потоці аргону, насиченого оцтовою кислотою при 0 °С, причому, реакцію фтороалкілювання проводили у розчині ДМФА та у присутності 0.12 г N,N'-біс(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліден міді(І) хлориду.

Отриманий вуглецевий матеріал за даними елементного аналізу містить 2.0 ммоль/г бром у та 3.85 ммоль/г фтору.

Приклад 7.

Процес проводили аналогічно Прикладу 5, але з тією різницею, що вугілля було прожарене в потоці аргону, що містив метан з парціальним тиском 5 кПа, причому реакцію фтороалкілювання проводили у розчині ДМФА та у присутності 0.8 г суміші CuCl/Cu⁰ (у мольному співвідношенні 1:1).

Отриманий вуглецевий матеріал за даними елементного аналізу містить 2.63 ммоль/г бром у та 5.22 ммоль/г фтору.

Приклад 8.

Процес проводили аналогічно Прикладу 2, але з тією різницею, що вугілля було попередньо прожарене в потоці чистого аргону при 600 °С протягом 1 години, причому замість азодіізобутиронітрилу (AIBN) використали 3 г персульфату амонію. Отриманий вуглецевий матеріал за даними елементного аналізу містить 1.12 ммоль/г фтору.

Дані приклади пояснюють суть корисної моделі, але не обмежують обсяг прав, що з нього випливає.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

1. Спосіб хімічного модифікування поверхні вуглецевих матеріалів, що включає їх хімічну взаємодію у рідкій фазі розчинника з фторовмісними сполуками, причому обробку поруватих вуглецевих матеріалів проводять похідними фторовуглеців або перфторетерів, що містять у своєму складі принаймні один атом іншого галогену або водню, що заміщують атом фтору, у присутності речовин-ініціаторів вільнорадикальних реакцій.

10

2. Спосіб хімічного модифікування поверхні вуглецевих матеріалів за п. 1, який **відрізняється** тим, що вихідний вуглецевий матеріал піддають попередній термічній обробці в інертному середовищі або у присутності водню, нижчого вуглеводню, пари спирту та/або альдегіду.

15

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601