



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 146646

(13) U

(51) МПК

C01B 32/158 (2017.01)

C01B 32/15 (2017.01)

C25B 1/26 (2006.01)

C01F 11/28 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2020 04597	(72) Винахідник(и):	Панов Едуард Васильович (UA), Лапшин Володимир Феодосійович (UA), Давидов Андрій Михайлович (UA), Мальований Сергій Миронович (UA), Смаглій Олексій Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки:	20.07.2020	(73) Володілець (володільці):	ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ, просп. Палладіна, 32/34, м. Київ, 03142 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	11.03.2021		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	10.03.2021, Бюл.№ 10		

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ БАГАТОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ХЛОРУВАННЯМ КАРБІДУ КАЛЬЦІЮ В СОЛЬОВИХ РОЗТОПАХ**(57) Реферат:**

Спосіб отримання багатостінних вуглецевих нанотрубок хлоруванням карбіду кальцію в сольових розтопах включає взаємодію вуглецевмісного матеріалу (графіт) із основними солями перехідних металів в присутності відновника. Для усунення забруднюваності як вуглецевмісний матеріал використовують терморозширений графіт (ТРГ), а як відновник - карбід кальцію CaC_2 в евтектичній суміші ($\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$) і режимі електрохімічного відновлення, при наступному співвідношенні інгредієнтів (мас. %):

карбід кальцію, CaC_2

2

евтектоїдна суміш

 LiCl (55 % мол.)+ NaCl (9 % мол.)+ KCl

(36 % мол.)

98.

Режим електролізу: $A=\text{ТРГ}$, $K-\text{Cu}$, $I_{\text{кат}}=0,1\div 10 \text{ A/cm}^2$, температура ванни=350 °С, атмосфера аргону.

UA 146646 U

UA 146646 U

Корисна модель належить до виробництва, вуглецевих нанотрубок, зокрема до способів отримання циліндричних організованих структур нановуглецю діаметром від одного до декількох десятків нм, що є квазіоднорозмірними структурами і являють собою багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ) довжиною до декількох мікрометрів [1]. Особливістю прямого електролітичного способу є можливість отримання в процесі електролізу БВНТ, завдяки хлоруванню карбиду кальцію в сольовому розтопі. БВНТ при цьому проявляють свої електронні, фізичні та хімічні властивості вже при розмірах фрагментів наноструктури від 1 до 100 нм.

Вже відоме пряме електролітичне виробництво вуглецевих нанотрубок, що заповнені оловом в сольових розтопах $\text{LiCl} + 1\% \text{SnCl}_2$ при температурі електролітичної ванни 700°C , інертній аргонній атмосфері, густині катодного струму $5\div 10\text{A}$, де було використано катод із графіту у вигляді стержня розміром 70.25 мм і де було отримано вуглецеві нанотрубки $75\div 125\text{ нм}$ та довжиною $1\div 3\text{ мкм}$ [2], і де спостерігається інтеркаляція літію в структуру графіту.

Вагомою особливістю електролітичного методу є отримання в процесі електрохімічної взаємодії широкого набору БВНТ у еквімолярному розплаві KCl-NaCl при температурі електролітичної ванни 750°C , але на катоді із терморозширеного графіту (ТРГ) [3].

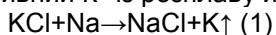
За найбільш близький аналог вибраний спосіб отримання БВНТ, дотованих оловом, завдяки електролізу розплавленої суміші евтектичного складу з домішкою хлористого олова: LiCl (62 мас. %)+ NaCl (37 мас. %)+ SnCl_2 (1 мас. %), при температурі 450°C і катоді у вигляді графітового стержня [4].

При електролізі розплаву, який відповідає складу найближчого аналога, отримані клубки БВНТ - організованих трубок $10\div 20\text{ нм}$ із домішками олова і оксиду олова SnO_2 . вміст олова в БВНТ складає 9 %. До недоліків найбільш близького аналога слід віднести високу температуру електролітичної ванни (450°C), а також наявність забруднення БВНТ у вигляді оксиду олова та металевих олова, що потребує додаткової промивки БВНТ у лугах та кислотах, дистильованій воді та додаткової промивки 1 % розчином бікарбонату амонію до майже повного зникнення хлорид-іонів (проба з AgNO_3).

Задачею корисної моделі є значне зниження температури електролітичної ванни при одночасному збільшенні швидкості утворення БВНТ, а також усунення забруднення БВНТ з покращеною морфологією, структурою та електрофізичними характеристиками.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому електролітичному ванну для отримання БВНТ, додатково вводять хлористий калій, що суттєво знижує температуру плавлення розтопу, а також вводять катод у вигляді ТРГ, із попередньо штучно збільшеними міжплощинними віддалями, що більш ефективно ніж у інші вуглецеві матеріали, інтеркалюються лужні метали, що виділяються при електролізі в хлоридному розтопі LiCl-NaCl-KCl в присутності іонної сполуки карбиду кальцію $\text{CaC}_2[\text{Ca}^{2+}\text{C}_2^{2-}]$. В сольовому розплаві LiCl-NaCl-KCl в присутності хлору має місце обмін електронів із реагентами:

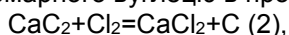
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^\circ$ з NaC_x , де x може бути 2; 4; 8. Більш активний Na^+ ніж Ca^{2+} приймає електрон і утворює Na° , який при цьому піднімається на поверхню розплаву і легко витісняє більш активний K° із розплаву його хлориду:



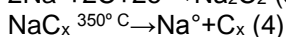
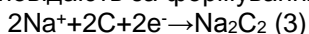
калій (Тпл 762°C) більш летючий, ніж натрій (Тпл 883°C) випаровується і вилучається із сфери реакції, і відповідно до принципу Ле-Шател'є рівновага вищенаведеної реакції (1) зміщується вправо. Тому інтенсивне виділення натрію на катоді із терморозширеного графіту стимулює ряд процесів, що йдуть паралельно, а саме утворення розчинів натрію в його хлориді послідовним розчиненням у цьому розчині графіту, а також електрохімічну інтеркаляцію натрію в ТРГ та утворення карбідів кальцію.

При проведенні електролізу в хлоридному фоні з нерозчинним анодом одночасно із основним продуктом БВНТ (катод) утворюється хлор (анод). Застосування вібрації катода за допомогою ексцентрика електродвигуна, дозволило значно збільшити густину струму і, завдяки цьому, ступінь хлорування карбиду кальцію в хлоридному розплаві.

Крім цього, у пропонований корисною моделлю "Спосіб" вводиться каталізатор у вигляді хлориду заліза FeCl_3 (1 мас. %), що сприяє інтенсивній катодній реакції у вигляді виділення атомарного вуглецю в процесі електролізу:



причому на катоді із терморозширеного графіту відбуваються важливі катодні реакції, які відповідають за формування нановуглецю:



Як наслідок, на катоді ТРГ при густині струму $0,1 \pm 20$ А/см² виділяється лужний метал, що сприяє його взаємодії з катодом, а саме, - утворенню карбідів та електрохімічному впровадженні (інтеркаляції) в матеріал катоду.

За результатами РФА осад, що утворився на катоді, складається з різних видів кристалічного нановуглецю, що забезпечував протікання електрохімічної реакції, а вихід частини сполук KC_x , NaC_x , LiC_x з міжплощинних каналів ТРГ відбувається з наступним розпадом цих сполук у розплаві солей і формуванням з атомарного вуглецю, що вивільняється, вуглецевих 5-, 6-, 7- членних кілець та утворенням з останніх графенових сіток з наступним закручуванням їх у трубки, що і призводять до захвату всередину трубок частини лужного металу та електроліту.

Доведено, що у розплавленій евтектоїдній суміші хлоридів літію, натрію, калію в присутності карбиду кальцію і хлориду заліза при температурі ванни 350 °С і катодній густині струму $0,1 \pm 20$ А/см² йде інтенсивний процес утворення БВНТ, що супроводжується безперервною вібрацією катоду ТРГ.

Використання корисної моделі "Спосіб отримання БВНТ хлоруванням CaC_2 в сольових розтопах" підтверджується випробуванням в лабораторних умовах при різноманітних співвідношеннях інгредієнтів. Для порівняння, в тих самих умовах, був випробуваний також і найбільш близький аналог (табл. 1 і 2).

Приготування розтопу ванн для способу, що заявлено, зводиться до засипання у корундовий контейнер шарами $NaCl$ (Тпл.800 °С), KCl (Тпл.768 °С), $LiCl$ (Тпл.606 °С), при цьому нижній і верхній шари у ванні засипали шарами $LiCl$ для швидкого і рівномірного плавлення суміші солей.

Остаточно, перемішуючи розтоп дерев'яною лопаттю, доводимо температуру у робочій ванні до 350 °С.

Вібрацію катода з ТРГ здійснювали за допомогою ексцентрика на валу електродвигуна СД-54 (60 об/хв) з редуктором, що дозволило інтенсифікувати процес хлорування карбиду кальцію в розплаві $(LiCl-NaCl-KCl)_{евт} + CaC_2(2 \text{ мас.}\%) + FeCl_3(1 \text{ мас.}\%)$ при катоді із терморозширеного графіту (брусок) і температурі 350 °С та захисній атмосфері із аргону.

Згідно наведених у табл. 1 і 2 прикладах лабораторного виконання вибраного складу способу корисної моделі і найближчого аналога 16 та прикладах складу пропонованого способу отримання БВНТ із пропонованим співвідношеннями компонентів та прикладами складу із пропонованими заграничними співвідношеннями компонентів, застиглий разом із сольовим осадом, електролітичний плав, послідовно розчиняли у дистильованій воді та бідистилляті.

Повторно вимивали БВНТ від залишків електролітичного продукту та солей літію, натрію, калію, а також повторно використовували попередню, декантацію із водно-вугільної суспензії мікронної фази з наступним багаторазовим розведенням і декантацію суспензії, що залишалась.

За допомогою бідистилляту, а також обробкою цього розчину ультразвуком і подальшим відділенням БВНТ зі суспензії методом центрифугування, остаточно усувалось електрохімічне забруднення. Для розділення та вилучення БВНТ з кінцевих розчинів, послідовно використовували їх екстракцію толуолом, ксилолом або бензолом шляхом додавання до водно-вугільної суспензії у розділювальній воронці толуолу у наступному співвідношенні: толуол:вода=1:10.

Таким чином, вибраний склад пропонованого способу отримання БВНТ є оптимальним та володіє каталітичною здатністю утворення (синтезу) незабруднених БВНТ у вигляді нановуглецевих волокон і джгутів.

Таблица 1

Приклади найбільш близького аналога, складу із пропонованими співвідношеннями компонентів та складу із пропонованими заграничними співвідношеннями інгредієнтів.

Найменування компонентів	Концентрація, мас.%					
	1	2	3	4	5	6
Карбід кальцію, CaC_2	-	2	1,9	2,1	2	2
Хлорид залізу, FeCl_3	-	1	1	1	0,9	1,1
Евтектійна суміш: LiCl (55 % мол.)+ NaCl (9 % мол.)+ KCl (36 % мол.)	100	97	97,1	96,9	97,1	96,9

Приклад 1 – склад найбільш близького аналога,
приклад 2 – склад із пропонованим співвідношенням компонентів,
приклади 3÷6 – склади із пропонованими заграничними співвідношеннями компонентів.

Таблица 2

Результати лабораторних випробувань БВНТ складу із пропонованими співвідношеннями компонентів, а також із пропонованими заграничними співвідношеннями інгредієнтів при густині струму $0,5 \text{ A/cm}^2$ ($K=\text{ТРГ}$; $T=350^\circ\text{C}$; атм. Ar), вібрація катода.

Приклад розплаву	Рентгенографія: РФА, ДРОН-4, Cu , K	Е-мікроскопія JEOL: JEM 100 CXII	Хіманаліз на C , Cl , Na , Li , K , Fe
1	Фази графіту, олова, оксиду олова	БВНТ розміром 100-200 нм, політрубки 10-20 нм	Домішки SnO_2 , олово $\leq 9\%$
2	Рефлекси нановуглецю	БВНТ у вигляді суміші округлої форми 5-10 нм	$\text{C}=97,7 \text{ ат. \%}$, $\text{Na}=0,4 \text{ ат. \%}$,
3	Кристалічний нановуглець	БВНТ у вигляді наночасток кристалічного нановуглецю, як домішки	Фази нановуглецю, продукт ерозії катода (9 ат. \%C)
4	Аморфний нановуглець	БВНТ у вигляді наночасток 510 нм, домішки нановуглецю	$\text{Cl}=40 \text{ ат. \%}$, $\text{O}=10 \text{ ат. \%}$
5	Фази нановуглецю, рефлекси заліза	БВНТ у вигляді суміші округлої форми 5-10 нм, домішки нанозаліза	$\text{C}=97,0 \text{ ат. \%}$, $\text{Na}=0,4 \text{ ат. \%}$, $\text{Fe} \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%}$
6	Фази нановуглецю, рефлекси заліза	БВНТ у вигляді суміші округлої форми 5-10 нм, домішки нанозаліза	$\text{C}=98,0 \text{ ат. \%}$, $\text{Na}=0,4 \text{ ат. \%}$, $\text{Fe} \leq 0,32 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%}$

Джерела інформації:

- Суздалев І.П. Нанотехнология: Физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов. Изд. 2-е. - М., Книжн. дом, "Либроком", 2009, с. 38.
- Huang Hui. Електрохімічне виробництво в розплавлених солях заповнених оловом вуглецевих нанотрубок. Trans Nonferrous metals Soc. China. 2004, 14, № 3, pp. 441-445.
- Волков С.В., Огенко В.М., Панов Э.В., Лапшин В.Ф., Малёваный С.М. Синтез в расплавленных солях углеродных наноматериалов (трубки, волокна, фуллерены) //Нано-структурные материалы - 2008: Беларусь-Россия-Украина. Материа-лы I Международной Конференции, Минск 22-25 апреля 2008г г. Минск, "Беларусская наука", 2008, с. 358.
- Xu Qian, Wang Li-Li. Electrochemical synthesis of tin-doped multi-walled carbon nanotubes and their application to lithium insertion for Li-battery. J. Mater. And met. 2006, 5, № 4, с. 271-275 (Англ.).

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб отримання багатостінних вуглецевих нанотрубок хлоруванням карбіду кальцію в сольових розтопах, що включає взаємодію вуглецевовмісного матеріалу (графіт) із основними солями перехідних металів в присутності відновника, який **відрізняється** тим, що для усунення забруднюваності як вуглецевмісний матеріал використовують терморозширений графіт (ТРГ), а як відновник - карбід кальцію CaC_2 в евтектичній суміші ($\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$) і режимі електрохімічного відновлення, при наступному співвідношенні інгредієнтів (мас. %):
- карбід кальцію, CaC_2 2
 евтектоїдна суміш
 LiCl (55 % мол.)+ NaCl (9 % мол.)+ KCl
 (36 % мол.) 98,
- 10 режим електролізу: $A=\text{ТРГ}$, $K-\text{СУ}$, $I_{\text{кат}}=0,1\div 10 \text{ А/см}^2$, температура ванни=350 °С, атмосфера аргону.