

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15139**

(13) **С1**

(46) **2011.12.30**

(51) МПК

C 01B 31/02 (2006.01)

C 25B 3/02 (2006.01)

B 82B 3/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ АКТИВАЦИИ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(21) Номер заявки: а 20100505

(22) 2010.04.01

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дроздович Валерий Брониславович; Кубрак Павел Борисович; Жилинский Валерий Викторович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) US 2001/0051272 A1.

WO 2007/078082 A1.

JP 2004-043269 A.

WO 2008/152680 A1.

WO 2006/111051 A1.

US 2009/0093582 A1.

EP 1434901 A1, 2004.

EP 1226294 A1, 2002.

RU 2196731 C2, 2003.

US 6869583 B2, 2005.

(57)

Способ активации наноуглеродных материалов, включающий их электрохимическую обработку в концентрированном растворе кислоты, **отличающийся** тем, что проводят анодную электрохимическую обработку в концентрированном растворе серной кислоты при потенциале больше +3 В, а в качестве материала токоподвода используют свинец, легированный оловом в количестве 4 мас. % или сурьмой в количестве 6 мас. %.

Изобретение относится к способам активации наноуглеродных материалов (УНМ), которые используются в качестве компонентов электродных материалов топливных элементов, суперконденсаторов, литиевых аккумуляторов. Расширение всего спектра свойств УНМ, в особенности емкостных, водородосорбционных, электрокаталитических, требует дополнительной активации направленной на развитие поверхности УНМ, внесения дефектности, создания активных центров путем прививки функциональных групп, удаления аморфных структур углерода.

Традиционные способы активации УНМ реализуются при термической обработке УНМ при температуре от 100 до 800 °С в атмосфере воздуха или кислорода, химическом воздействии концентрированных растворов H₂SO₄, HNO₃, HCl и их смесей, окислителей (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, H₂O₂, OsO₄ и др. [1]).

В патенте [2] предложен способ очистки и карбоксильной функционализации одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), согласно которому прокаленные при 200-500 °С в окислительной атмосфере в течение 0,5-4 ч ОУНТ обрабатываются в кислотной смеси, содержащей 14 М HNO₃ и 7 М H₂SO₄. Следует отметить, что такая смесь подвержена саморазложению при стандартных условиях с выделением ядовитых нитрозных газов. Продолжительность обработки ОУНТ в данной смеси определяется скоростью реакций окисления ОУНТ и может достигать 3 ч, при этом выход конечного продукта не превыша-

ет 31 мас. %. Для увеличения эффективности обработки авторы патента [2] предлагают заменить травление в кислотной смеси двухстадийной кислотной обработкой: вначале травление в 37 % HCl в течение 1,5 ч, а затем выдержка в концентрированной серной кислоте в течение 1 ч и промывка 8 % H₂SO₄. Несмотря на то что стадийная обработка позволяет увеличить выход конечного продукта до 60-70 мас. %, окисление поверхности ОУНТ в данных условиях протекает менее интенсивно, чем в первоначальной смеси. В качестве заключительной стадии предлагается дорогостоящая последовательная промывка в дистиллированной воде, тетрагидрофуране, ацетоне, изопропанолу с сушкой при 80 °С.

В работе предлагается способ очистки УНМ [3]. Согласно этому способу УНМ для удаления аморфного углерода подвергают термопрограммируемому окислению сухим воздухом при 350-410 °С в течение 30 мин. При этом необходимо строго контролировать скорость нагрева, что требует использования специального оборудования. Примеси металлов катализаторов удаляются в 4 М HCl в течение 8 ч при температуре раствора 130 °С. Полученные таким образом УНМ погружаются в 2,6 М раствор HNO₃, нагретый до 130 °С. Следует отметить, что использование высокоагрессивных растворов при повышенной температуре требует применения специальных коррозионно-устойчивых материалов конструкций. Продолжительность обработки зависит от скорости протекания на поверхности УНМ малоуправляемых окислительных реакций, механизмы которых не изучены, и составляет 30 ч. Заключительной стадией обработки УНМ предложен нагрев в вакууме (10⁻⁸ Торр) до температуры 1000 °С, что делает данный способ технически сложным при промышленной реализации. Удельная поверхность обработанных таким образом материалов возрастала в 2-3 раза и составила 470 м²/г.

Авторами патента [4] предложен способ функционализации УНМ. Первым этапом функционализации является нагрев УНМ в атмосфере азота с 25 до 1160 °С со скоростью 20 °С/мин и последующим пятичасовым охлаждением до комнатной температуры. Следующим этапом функционализации УНМ является обработка в 5 М HNO₃ в течение 12 ч, которая сопряжена с выделением токсичных нитрозных газов. Затем осуществляется двенадцатичасовая обработка в агрессивной смеси KMnO₄ : H₂SO₄ : H₂O при мольном соотношении 1 : 0,01 : 0,003 при 90 °С. Нестабильность смесей перманганата калия с концентрированной серной кислотой, обусловленная процессом саморазложения перманганата калия, приводит не только к непостоянству состава смеси, но и к невозможности управления процессом функционализации. Более того, обработанные таким образом УНМ предлагается дополнительно выдерживать в 4 М HCl при 90 °С. Следует отметить, что HCl обладает достаточной летучестью, а ее растворы при нагревании разрушаются с образованием ядовитого газа хлороводорода. Массовое содержание кислорода в УНМ достигает 9 мас. %. Кроме того, в патенте [4] предложено заменить стадии окисления УНМ в азотной кислоте и перманганате калия двухдневной обработкой при 45 °С в смеси, содержащей 98 мас. % H₂SO₄ и 70 мас. % HNO₃ в соотношении объемов 3 : 1. Несмотря на то что последнее позволяет достичь 20 мас. % кислорода в УНМ, химическая устойчивость такого раствора значительно ниже, чем растворов азотной кислоты.

Окисление УНМ [4] в крайне нестабильном подверженном саморазложению растворе, содержащем 98 мас. % H₂SO₄ и 30 мас. % H₂O₂ в соотношении объемов 4 : 1, в течение 48 ч при 45 °С позволяет увеличить содержание кислорода в УНМ до 18 мас. %.

В патенте [5] предложено окисление УНМ 30 % H₂O₂ при молярном соотношении H₂O₂/C, равном 4. Процесс проводили при начальной температуре 35-40 °С в течение 2 ч. Смесь самопроизвольно разогревалась до 75-90 °С за счет разложения пероксида. Последнее указывает на каталитическое влияние УНМ на процесс саморазложения пероксида, при этом окисление УНМ затруднено. Содержание кислотных групп -COOH составляет 0,30 ммоль·эквивалент/г.

Более эффективным процессом окисления углеродных нанотрубок является обработка УНМ [5] в 1 М растворах дорогостоящих персульфатов, дихроматов, пероксимоносульфа-

тов, пероксидисульфатов натрия, калия, аммония в присутствии 1 М H_2SO_4 при температуре 5-150 °С. Несмотря на то что данные соединения также подвержены саморазложению, содержание кислотных групп -COOH после 48 ч окисления в смеси 1 М H_2SO_4 и 1 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ составляет 0,78 ммоль·эквивалент/г. Активированные углеродные нанотрубки электропроводны и могут быть использованы в электрохимических конденсаторах [5]. Электрическая емкость приготовленных из активированных УНМ электродов в 38 % H_2SO_4 составляла 46-50 Ф/г.

Таким образом, неуправляемые химические методы активации и окисления УНМ, как правило, малоперспективны при массовом производстве по сравнению с интенсивно развивающимися электрохимическими обработками. В работе [6] рассмотрено электрохимическое окисление в 0,5 М H_2SO_4 многостенных нанотрубок, осажденных на каталитически активную золотую подложку. Установлено, что анодная поляризация МУНТ при потенциалах меньших +1,0 В (н.к.э.) приводит к образованию веществ, похожих на итеркалированный бисульфат графита. КР-спектр таких МУНТ содержит радиальные моды при 120-240 cm^{-1} и D-полосу, что указывает на сохранение структур МУНТ. В то же время обработка при потенциалах больших +1,0 В (н.к.э.) приводит к разрушению МУНТ и образованию фрагментов различной длины (C_{70} , C_{84} , C_{114} и др.), на что указывает появление в КР-спектре G-полосы при 1494 cm^{-1} и исчезновение радиальных мод при 120-240 cm^{-1} . Недостатком предлагаемого способа активации УНМ является использование золотой подложки, которая к тому же при значительных анодных потенциалах в кислых средах подвержена растворению.

Наиболее близким к заявляемому способу является способ, описанный в патенте [7]. Согласно патенту [7], углеродные волокна, состоящие из углеродных фибрилл длиной до 50 нм, наматывали на платиновый катод диаметром 10 см и длиной 200 см, погружали в раствор концентрированной азотной кислоты. Катодную электрохимическую обработку проводили при напряжении 6-8 В и силе тока 1 А в течение 5 ч. В отличие от предыдущего способа на УНМ инициировали процессы восстановления в среде HNO_3 , что практически исключает окислительное воздействие HNO_3 , а следовательно, и окислительные процессы на поверхности УНМ. В связи с этим использование в качестве электролита раствора сильного окислителя HNO_3 мало оправдано. Кроме того, затрудняется растворение в кислой среде примесей металлов-катализаторов. Далее катод промывали водой и сушили на воздухе при температуре 200-1000 °С в течение 5 ч. Удельная поверхность обработанных таким образом УНМ составляет 220 m^2/g . Сравнительно длительная термическая обработка УНМ при высоких температурах, как правило, приводит к значительным потерям обрабатываемого материала.

Задачей настоящего изобретения является техническое упрощение активации УНМ, постоянный контроль процесса активации УНМ путем ее проведения, согласно предлагаемому способу, в экономически доступном серноокислом электролите с использованием типового электротехнического оборудования.

Сформулированная задача достигается тем, что предлагаемый способ активации нанотрубок углеродных материалов, включающий электрохимическую обработку в концентрированном растворе кислоты, отличается тем, что проводят анодную электрохимическую обработку в концентрированном растворе серной кислоты при потенциалах больше +3,0 В, а в качестве токоподвода используют свинец, легированный оловом в количестве 4 мас. %, сурьмой в количестве 6 мас. %.

Достижение положительного эффекта обеспечивается техническим упрощением активации УНМ за счет использования экономически доступного серноокислого электролита, электродных материалов, типового электротехнического оборудования. Необходимо отметить, что заявляемый способ может быть реализован в типовой гальванической ванне. Проведение активации при потенциалах более +3,0 В в серноокислом электролите гарантирует активное окисление и интеркаляцию УНМ в результате электросинтеза пероксосоединений серы, активного кислорода, озона и других сильных окислителей.

Изобретение поясняется фигурами.

На фиг. 1 изображена микрофотография активированных УНМ, которые представлены углеродными нанотрубками диаметром 30-50 нм. Видимого разрушения структур нанотрубок в процессе активации не произошло, в то время как фрагментов аморфного углерода и металлов катализаторов не наблюдается. ИК-спектры поглощения исходных (1) и активированных (2) УНМ, представленные на фиг. 2, отражают окислительную направленность активации. Активированные УНМ имеют более выраженные пики, соответствующие связям С-ОН (2850 см^{-1}), С=О (1716 см^{-1}) и фенольному кислороду (1200 см^{-1}), что указывает на большую степень окисленности поверхности данных материалов. Таким образом, предложенный способ активации позволяет удалять аморфный углерод, сохраняя структуры углеродных нанотрубок, и осуществлять направленное окисление УНМ в результате электросинтеза пероксосоединений серы, активного кислорода, озона и других сильных окислителей.

Изобретение также поясняется примерами.

Пример 1 (по прототипу)

Способ активации УНМ осуществляется в гальванической ванне объемом 1 л, в которую на глубину 80 мм погружают навеску УНМ массой 2 г во фторопластовой ячейке с графитовым токоподводом площадью 20 см^2 . Емкость заполняют концентрированным сернокислым электролитом проводимостью 12-13 см/м на 3/4 от общего объема. Титановый катод в виде перфорированной пластины размером $5\times 15\times 0,1\text{ см}$ с диаметром отверстий перфорации 0,3 см закрепляют на расстоянии 4 см от анода и погружают в электролит параллельно аноду. Электроды подключают к источнику постоянного тока. Электрохимическую обработку проводят при комнатной температуре в течение 1 ч при потенциале анода больше чем +3,0 В, обеспечивающем протекание процессов интеркалирования, окислительной деструкции УНМ, удаления неструктурированного углерода, примесей металлов-катализаторов в результате анодного электросинтеза активного кислорода, пероксосоединений серы, пероксида водорода, озона. Увеличение температуры в процессе электролиза до $40-45\text{ }^\circ\text{C}$ за счет выделения джоулевого тепла интенсифицирует анодные процессы. После электрохимической активации ячейку с УНМ извлекали из электролита, выдерживали в течение 1 мин над ванной для стекания электролита, затем промывали водой до нейтральной реакции. Активированные УНМ высушивали в атмосфере воздуха при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$. По данным просвечивающей электронной микроскопии (фиг. 1) морфология активированных УНМ представлена углеродными нанотрубками диаметром 30-50 нм.

Состав УНМ определяли с помощью системы химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). По данным энергодисперсионного химического анализа, после активации массовая доля углерода уменьшалась с 87 до 68 мас. %, содержание кислорода возросло с 11 до 30 мас. %. Появление серы после активации до 0,6 мас. % свидетельствует о процессах интеркаляции УНМ серной кислотой.

При анализе ИК-спектров поглощения наноматериалов наблюдаются выраженные пики при 2923 см^{-1} и 2850 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связей С-С и С-ОН (фиг. 2). Пик при 1716 см^{-1} соответствует связи С=О, которая может встречаться в кетонных, карбоксильных и лактонных группах. Для исходных материалов эта связь отсутствует. Выраженные пики при 1578 см^{-1} и 890 см^{-1} обусловлены деформациями ароматической структуры. Максимальный пик при 1200 см^{-1} , наиболее вероятно, соответствует кислороду фенольного типа. Пик при 1055 см^{-1} отражает присутствие связи С-ОН. Пик при 590 см^{-1} и 580 см^{-1} соответствует связи $\text{sp}^2\text{ C-H}$. Для всех случаев присутствует выраженный пик при 1630 см^{-1} , что указывает на значительное количество связей С=C. Пик при 610 см^{-1} обусловленный присутствием групп $-\text{OSO}_3$, наиболее выражен для УНМ после активации в концентрированной H_2SO_4 . Необходимо отметить, что активированные УНМ имеют более выраженные пики, соответствующие связям С-ОН, С=О и фенольному кис-

BY 15139 C1 2011.12.30

лороду. Последнее указывает на большую степень окисленности поверхности данных материалов.

Определение удельной поверхности УНМ осуществлялось с помощью метода БЭТ на приборе NOVA 2200. В качестве газа-адсорбата использовали азот. Определение удельной поверхности по методу БЭТ включает две стадии: оценку по изотерме адсорбции емкости монослоя и расчет удельной поверхности с использованием молекулярной площади газа. В области $P/P_0 < 0,4$ не должно быть петли гистерезиса, этот участок относится к мономолекулярному слою, при $P/P_0 = 0,3$ определяют удельную поверхность. Удельная поверхность активированных УНМ возросла более чем в 3-4 раза.

Емкостные свойства исходных и активированных УНМ оценивались по электрохимическим зарядно-разрядным характеристикам полупроводниковых элементов С, УНМ | 1М КОН | O_2 , (Ni) и С, УНМ | 1 М H_2SO_4 | O_2 , (PbO_2 , Pb) с неполяризуемым кислородным электродом. Заряд электрохимических систем осуществляли в гальваностатическом режиме в диапазоне удельных токов от 0,12 до 1,0 А/г. Разрядные токи активированных УНМ превышают фоновые токи разряда в 1 М H_2SO_4 более чем в 4 раза, а в 1 М КОН - более чем в 3 раза. Для этих условий разряда удельная электрическая емкость активированных УНМ составляет 280 Кл/г в 1 М H_2SO_4 и 245 Кл/г в 1 М КОН.

В процессе активации наблюдался износ графитового токоподвода в концентрированной серной кислоте со скоростью 0,25 г/А·ч.

Пример 2

Пример 2, согласно примеру 1, отличается тем, что в качестве токоподвода с целью интенсификации анодного синтеза окислителей и предотвращения загрязнения продуктами коррозии графитового токоподвода используют свинец, легированный оловом 4 мас. % или сурьмой 5 мас. %. Удельная электрическая емкость УНМ, активированных со свинцом легированным, составляет 320 Кл/г в 1 М H_2SO_4 и 267 Кл/г в 1 М КОН.

Пример 3

Пример 3, согласно примеру 2, отличается тем, что обработку проводят в течение 1 ч при потенциале анода +2,5 В. Удельная электрическая емкость активированных таким образом УНМ не превышала 150 Кл/г в 1 М H_2SO_4 и 110 Кл/г в 1 М КОН.

Пример 4

Пример 4, согласно примеру 2, отличается тем, что обработку проводят в течение 1 ч при потенциале анода +3,5 В. Удельная электрическая емкость активированных таким образом УНМ не превышала 327 Кл/г в 1 М H_2SO_4 и 273 Кл/г в 1 М КОН.

Поставленная задача решена за счет того, что необходимые для активации УНМ условия реализуются путем электрохимической анодной обработки в экономически доступном концентрированном растворе серной кислоты при потенциалах положительнее +3,0 В при использовании стандартного электротехнического оборудования.

Характеристики предлагаемого способа синтеза и прототипа представлены в таблице.

Сравнение характеристик различных способов активации УНМ

Характеристика процесса	Прототип [7]	Способ по п. 1	Способ по п. 2
Рабочая среда	концентрированный раствор HNO_3	концентрированный раствор H_2SO_4	
Материал токоподвода	платина	графит	свинец, легированный оловом до 4 мас. % или сурьмой до 6 мас. %
Потребность в дополнительной окислительной обработке	требуется	не требуется	

Продолжение таблицы

Характеристика процесса	Прототип [7]	Способ по п. 1	Способ по п. 2
Электросинтез активных окислителей	не происходит	электросинтез озона, кислорода, пероксида водорода, пероксосоединений серы	
Интеркалирование УНМ	не происходит	происходит	
Направленность электрохимической обработки	катодная обработка, исключая процессы окисления	анодная обработка, управляемое электрохимическое окисление УНМ	
Продолжительность полного цикла обработки	более 10 ч	1-1,5 ч	
Количество основных стадий	3	1	
Массовое содержание кислорода, мас. %	-	30	
Экономические преимущества по отношению к прототипу	-	снижение себестоимости активированных УНМ	

Из таблицы видно, что предлагаемый способ активации УНМ исключает использование нестабильного раствора HNO_3 , сопровождается направленным окислением УНМ, синтезом активных окислителей, что выражается в уменьшении продолжительности активации и в снижении себестоимости активированных УНМ по сравнению с себестоимостью УНМ, полученных согласно прототипу [7].

Активированные предлагаемым способом УНМ могут быть использованы в промышленности как эффективные сорбенты водорода, добавки в активные массы электродов литий-ионных аккумуляторов, в газодиффузионные электроды щелочных топливных элементов, как составная часть композиционных материалов, электролитических покрытий, обладающих высокими прочностными, электрокаталитическими, эмиссионными и другими свойствами.

Источники информации:

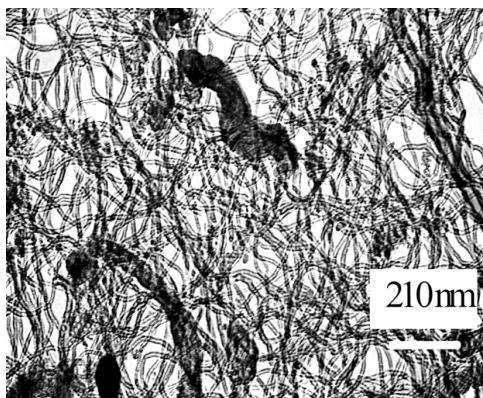
1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учеб. пособ. / Э.Г.Раков. - М.: Логос, 2006. - 376 с.
2. Transparent thin polythiophene films having improved conduction through use of nano-materials: заяв. US 2007/0246689 Н 01В 1/12; Ge Jiaxin, Singh Brij; заявитель - Ge Jiaxin, Singh Brij, заявл. 10.04.2007; опубл. 25.10.2007.
3. Purification of carbon filaments and their use in storing hydrogen: пат. US 6869583 С 01В 3/00; С 01В 31/02; D 01F 9/12; С 01В 31/00; D 01F 9/12; Harutyunyan Avetik, Pradhan Bhabendra, Eklund Peter C., Fujiwara Yoshiya, Goto Hajime; заявитель - The Penn State Research Foundation (University Park, PA, US), Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha (Tokyo, JP); заявл. 12.04.2002 - 10/120827; опубл. 22.03.2005.
4. Functionalization of carbon nanospheres by severe oxidative treatment: заяв. US 2009/0093582 С 08К 3/04; D 02G 3/02; С 01В 31/00; В 01J 9/10; Zhang Cheng, Zhou Bing; заявитель Headwaters Technology Innovation, LLC, заявл. 10.09.2007; опуб. 04.09.2009.
5. Modification of nanotubes oxidation with peroxygen compounds: пат. US 6872681 D 01F 11/12; D 01F 11/00; D 01F 9/12; Niu Chunming, Moy David, Ma Jun, Chishti Asif; за-

BY 15139 C1 2011.12.30

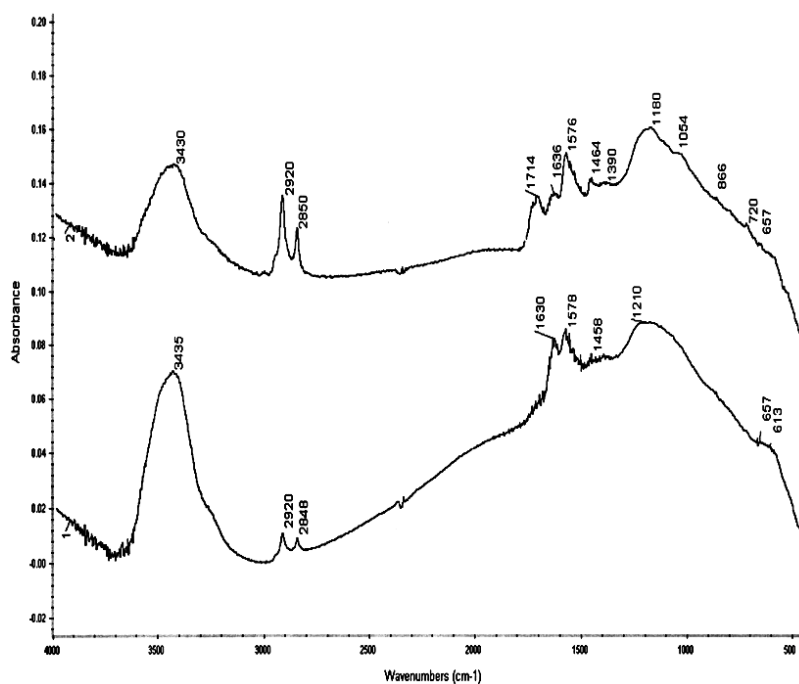
явитель - Hyperion Catalysis International, Inc.; заявл. 18.05.2001 - 09/861370; опубл. - 29.03.2005.

6. SERS spectroscopy studies on the electrochemical oxidation of single-walled carbon nanotubes in sulfuric acid solutions/ S. Lefrant [et al.] // Synthetic Metals. - 2004. - V. 144, N 2. - P. 133-142.

7. Multifibrous carbon fiber and utilization thereof: заяв. US 2001/0051272 В 32 В 009/00; Toyoda Masahiro, Sohda Yoshio, Kude Yukinori, Kihara Tsutomu, Katou Osamu; заявитель - Nippon Mitsubishi Oil Corporation, заявл. 22.01.2001; опубл. 13.12.2001 (прототип).



Фиг. 1



Фиг. 2