

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15341**

(13) **С1**

(46) **2012.02.28**

(51) МПК

*C 01B 31/02* (2006.01)

*B 82B 3/00* (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

(21) Номер заявки: а 20100213

(22) 2010.02.12

(43) 2011.10.30

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

(72) Авторы: Жилинский Валерий Вик-  
торович; Дроздович Валерий Бро-  
ниславович; Жданок Сергей Алек-  
сандрович; Жарский Иван Михай-  
лович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-  
зования "Белорусский государствен-  
ный технологический университет"  
(ВУ)

(56) WO 03/024585 A1.

WO 2007/046713 A1.

WO 2007/078082 A1.

US 5753088 A, 1998.

EP 1805348 A1, 2007.

EA 006194 B1, 2005.

WO 03/022739 A2.

RU 2196731 C2, 2003.

ВУ 10010 С1, 2007.

(57)

Способ получения углеродного наноразмерного материала, включающий создание дугового разряда постоянного тока при атмосферном давлении между погруженными в водный электролит графитовыми электродами, **отличающийся** тем, что дуговой разряд инициируют путем повышения напряжения до не более 6 В при осуществлении электролиза водного электролита сульфата натрия проводимостью 2-3 См/м.

Изобретение относится к способам синтеза углеродных наноразмерных материалов (УНМ), которые получили широкое распространение, начиная с открытия молекулы фуллерена  $C_{60}$  и углеродных нанотрубок диаметром 4-100 нм [1]. Наряду с углеродными нанотрубками синтезируется широкий перечень различных УНМ, в том числе сферические углеродные частицы с диаметром 6-500 нм, которые преимущественно состоят из вставленных друг в друга сферических оболочек - графеновых слоев атомов углерода. В центре таких образований (нанолуковиц) находятся молекулы фуллеренов [2].

В настоящее время углеродные наноразмерные материалы рассматриваются как основа электродов топливных элементов, добавки в активные массы, прежде всего, литиевых аккумуляторов, составная часть композиционных материалов и функциональных покрытий, обладающих высокими прочностными, электрофизическими, каталитическими, эмиссионными и другими свойствами [1]. Массовое применение УНМ сдерживается их изначально высокой стоимостью и эффективностью технологий производства.

Существующие способы получения УНМ реализуются при воздействии на аморфный углерод или графит лазерного, электронного излучения, дугowego или тлеющего разряда в вакууме [1, 3], при химическом осаждении углерода из газовой фазы [1], обработке удар-

ной волной углеродистой сажи, отжиге наноалмазов при 1100-1500 °С [3]. Эти способы получения УНМ имеют существенные недостатки, связанные с высокими капитальными, эксплуатационными затратами на содержание вакуумного оборудования и низким выходом УНМ. Кроме того, вакуумные процессы синтеза УНМ характеризуются присутствием в основном продукте значительного количества нежелательных примесей, таких как аморфный углерод, агломераты УНМ [3], что требует выполнения длительных и дорогостоящих стадий очистки, активации. Поэтому создание эффективной технологии производства УНМ, исключающей использование вакуумных систем, позволит не только снизить их стоимость, но и значительно расширить технологические приложения использования таких материалов.

В патенте [4] описан способ получения многостенных углеродных нанотрубок, который не требует использования вакуумного оборудования. Дуговой разряд генерируется в жидком азоте (гелии, водороде) между двумя угольными электродами. Несмотря на то что этот способ более прост, чем описанные ранее способы, получаемые на катоде продукты являются смесью углеродных нанотрубок, нанолуковиц и аморфного углерода (более 60 %) [4]. Кроме того, интенсивное испарение дорогостоящего жидкого азота в условиях дугового разряда приведет к значительному его расходу. Особо необходимо отметить техническую сложность оборудования для использования жидкого азота и реализации данного способа синтеза УНМ.

Авторами патента [5] описан способ производства фуллеренов, нанотрубок и наночастиц углерода. Способ основывается на разложении жидких углеводородов (бензол, толуол) и образовании под действием дугового разряда синтез-газа - смеси водорода и углеродсодержащего газа ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), который впоследствии преобразуется в прекурсоры фуллеренов, нанотрубок или наночастиц. Дуговой разряд между графитовыми либо металлическими электродами, погруженными в углеводородную жидкость (бензол, толуол), инициировали путем принудительного продува газа ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) через межэлектродное пространство и подачи на электроды необходимого напряжения пробоя до 1 кВ. Эти условия существенно усложняют оборудование и требуют дополнительных затрат. Кроме того, для работы такой установки необходимо поддержание постоянного давления от 200 до 800 торр, которое достигается путем постоянной подачи и откачки газов. Последнее значительно усложняет конструкцию аппарата, который по своим параметрам близок к вакуумным системам синтеза УНМ. Следует отметить, что для поддержания оптимального режима дугового разряда между многочисленными парами электродов в предлагаемом способе [5] необходимо использование технической сложной системы блокировки. Во время работы такого аппарата происходит уменьшение межэлектродного расстояния за счет образования УНМ на поверхности электродов, что приводит к короткому замыканию и выходу из строя электродов. В связи с этим принципиально невозможно организовать непрерывный процесс синтеза. Синтез осуществляется при общем падении напряжения 20 В для постоянного и 56 В для переменного тока промышленной частоты. Однако запуск процесса дугового разряда требует использования высоковольтного источника тока. Следует отметить необходимость принудительного охлаждения аппарата водой ввиду опасности взрыва рабочей камеры в процессе дугоразрядного синтеза УНМ.

Наиболее близким к заявляемому способу является способ [6] получения наноразмерных углеродных материалов при фиксированном давлении от 0,5 до 2 атм в условиях дугового разряда между графитовыми электродами, погруженными в дистиллированную воду или раствор хлорида калия, натрия. Реализация этого способа при давлении, отличном от атмосферного, требует использования оборудования для его поддержания и герметизации рабочей камеры. К недостаткам способа также следует отнести сложный процесс зажигания дугового разряда путем короткого замыкания электродов и последующего их развода на строго фиксированное расстояние, равное 1 мм, что требует применения пре-

цизионных технически сложных механизмов перемещения электродов. Особо следует отметить, что разряд с графитовыми электродами осуществляется при напряжении 18 В, длится не более 2 мин ввиду быстрого расхода электрода. Недостатками описанного способа являются использование воды повышенной чистоты и непрерывная ее подача в рабочую камеру. Кроме того, при использовании водных растворов хлоридов натрия или калия рабочая камера должна обладать повышенной коррозионной стойкостью.

Задачей настоящего изобретения является снижение себестоимости УНМ путем их получения, согласно предлагаемому способу, в экономически доступном, экологически безопасном солевом электролите с использованием типового электротехнического оборудования.

Сформулированная задача достигается тем, что предлагаемый способ синтеза УНМ, включающий создание дугового разряда постоянного тока при атмосферном давлении между погруженными в водный электролит графитовыми электродами, отличается тем, что дуговой разряд инициируют путем повышения напряжения до не более 6 В при осуществлении электролиза водного электролита сульфата натрия проводимостью 2-3 См/м.

Достижение положительного эффекта обеспечивается снижением себестоимости УНМ за счет использования экономически доступного, экологически безопасного водного электролита сульфата натрия, типового электротехнического оборудования. Необходимо отметить, что заявляемый способ позволяет использовать в качестве реактора типовую гальваническую ванну. Периодическое добавление водного электролита сульфата натрия в гальваническую ванну позволяет поддерживать необходимый уровень электролита, тем самым избежать механической прецизионной подачи расходомерного электрода и осуществлять непрерывный синтез УНМ. Ввиду того что синтезированные УНМ преимущественно находятся на поверхности электролита, их извлечение из гальванической ванны достигается за счет перелива верхнего слоя электролита в карман гальванической ванны, последующего отстаивания, промывки и сушки.

Изобретение поясняется примерами.

### **Пример 1** (по прототипу).

Способ получения УНМ (до 10 г) осуществляется в гальванической ванне с карманом, объемом 1 л, в которую на глубину 20 мм погружен графитовый катод площадью 30 см<sup>2</sup> в виде пластины, параллельной дну ванны. Емкость заполняют водным электролитом сульфата натрия проводимостью 2-3 См/м на 2/3 от общего объема. Графитовый анод в виде стержня диаметром 6 мм, длиной 200 мм закрепляется над катодом и погружается в жидкость таким образом, чтобы обеспечить межэлектродное расстояние 1-2 мм. Электроды подключаем к источнику постоянного тока. Поджиг разряда осуществляют путем электролиза в течение 5 мин при напряжении не более 3 В. При электролизе происходит выделение следующих газов: Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>, СО, СО<sub>2</sub>, которые частично заполняют межэлектродное пространство. Увеличение напряжения приводит к воспламенению газовой смеси, что инициирует дуговой разряд между электродами при напряжении 6 В и силе тока до 5 А. Для стабильной работы системы поддерживали постоянный уровень электролита путем периодического добавления водного раствора сульфата натрия. Синтез УНМ протекает со скоростью 0,1 г/А·ч при температуре электролита 95 °С. Полученные УНМ отстаивали, промывали водой и высушивали в атмосфере воздуха при температуре 100 °С. Морфология полученных УНМ представлена вытянутыми овальными структурами углерода размером до 100 нм.

Поставленная задача решена за счет того, что необходимый для синтеза УНМ дуговой разряд постоянного тока между погруженным в жидкость графитовым анодом и противоэлектродом инициируется путем электролиза экономически доступного, экологически безопасного водного электролита сульфата натрия с выделением газообразных продуктов при использовании стандартного электротехнического оборудования (стабилизированный источник постоянного тока), а также при поддержании необходимого уровня электролита

# ВУ 15341 С1 2012.02.28

путем периодического добавления экологически безопасного водного электролита сульфата натрия в гальваническую ванну.

Характеристики предлагаемого способа синтеза и прототипа представлены в таблице.

## Сравнение характеристик способов получения УНМ

Характеристика процесса	Прототип[6]	Способ по п. 1
Рабочее давление, атм	0,2-2	1
Наличие системы микрометрической регулировки электродов	требуется	не требуется
Потребность в непрерывной подаче дистиллированной воды	требуется	не требуется
Наличие принудительного охлаждения	требуется	не требуется
Использование специального высоковольтного электротехнического оборудования	требуется	не требуется
Экономические преимущества по отношению к прототипу	-	снижение себестоимости УНМ

Из таблицы видно, что предлагаемый способ получения УНМ не требует наличия систем микрометрической регулировки электродов, принудительного охлаждения, потребности в непрерывной подаче дистиллированной воды, специального высоковольтного электротехнического оборудования, что в итоге выражается в снижении себестоимости полученных УНМ по сравнению с себестоимостью УНМ, полученных согласно прототипу [6].

Полученные предлагаемым способом УНМ могут быть использованы в промышленности как эффективные 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. - М.: Логос, 2006. - 376 с.
2. Sano N. Synthesis of carbon "onions" in water // Nature. - 2001. - Vol. 414. - P. 506-507.
3. Yun Y.H. Nanotube electrodes and biosensors // Nanotoday. - 2007. - Vol. 2. - No. 6. - P. 30-37.
4. Патент US 5753088, МПК С 01В 031/00, 1998.
5. Патент WO 03/022739 A2, МПК С 01В 31/02, В 01J 19/08, 2003.
6. Патент WO 03/024585 A2, МПК С 01В 31/02, В 01J 19/08, 2002 (прототип).