

(19) **KG** (11) **1080** (13) **C1** (46) **30.08.2008**ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПАТЕНТНАЯ СЛУЖБА
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ(51) *C01G 29/00* (2006.01)
C01G 30/00 (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ****к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)**

(21) 20070141.1

(22) 09.11.2007

(46) 30.08.2008, Бюл. №8

(71)(73) Институт химии и химической технологии НАН КР (KG)

(72) Маткасымова А.А., Маметова А.С., Сулайманкулова С.К. (KG)

(56) Wang D., Yu D., Peng Y., Meng Z., Zhang S. and Qian Y. // Nanotechnology 2003. 14. – P. 748-751, Yang B., Li C., Hu H., Yang X., LiQ. and Qian Y., // J. Inorg. Chem. 2003. – P. 3699-3702.

(54) Способ получения нанотрубок висмута и сурьмы

(57) Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов в частности, к способам получения нанотрубок висмута и сурьмы. Задача изобретения – ускорение, упрощение и удешевление технологического процесса. Поставленная задача решается в способе получения нанотрубок висмута и сурьмы в деионизированной водной среде, где висмут и сурьма диспергируются в импульсной плазме при энергии единичного импульса 0.05 Дж, частоте единичных импульсов – 70 гц, силе тока 6А, напряжении 220 В и в качестве диэлектрической среды используют дистиллированную воду при комнатной температуре.

1 н. п. ф-л, 2 табл., 2 пр., 5 ил.

Предлагаемое изобретение относится к химической технологии неорганических материалов, в частности, к способам получения нанотрубок висмута и сурьмы.

Известен способ получения углеродных нанотрубок путем термического распыления графитового электрода в плазме дугового разряда. Дуговой разряд зажигают между углеродными электродами в пределах благородного газа – гелия или аргона при напряжении около 20 В, поддерживают высокую температуру 2000-3000°C. [Ebbesen T. W., Ajayan P.M., Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes.//Nature. 1992.V.358. №6383. – P. 220-222., Елецкий А.В., Углеродные нанотрубки // Успехи физ. наук. – 1997. – Т. 167. – №9. – С. 945-972].

Недостатком известного способа является сложность оборудования и дороговизна применяемых материалов.

Прототипом является способ получения нанотрубок висмута и сурьмы, основанном на гидротермальном восстановительном синтезе: 0.003 молярный раствор аналитически чистого $SbCl_3$ или $BiCl_3$ был распылен в деионизированной воде при интенсивном размешивании рН суспензии был доведен до значений 7.0-8.0 разбавленным раствором NaOH. Далее после внесения 0.005 молей порошка цинка суспензия была помещена в контейнер из нержавеющей стали покрытый изнутри тефлоном, заполненный на 90% деионизированной водой. Система выдерживалась при 120°C в течение 48 часов. После завершения реакции продукт был собран и отмыт разбавленным раствором соляной кислоты и деионизированной водой, высушен в абсолютном спирте и хранился в нем же для предотвращения его окисления кислородом воздуха. Методом

(19) **KG** (11) **1080** (13) **C1** (46) **30.08.2008**

рентгенографического анализа было установлено, что грани нанотрубок сурьмы и висмута построены из кристаллических плоскостей (012) ромбоэдрических висмута и сурьмы, что является необычным при формировании стенок нанотрубок. [Wang D., Yu D., Peng Y., Meng Z., Zhang S. and Qian Y. // *Nanotechnology* 2003. 14. – P. 748-751, Yang B., Li C., Hu H., Yang X., LiQ and Qian Y., // *J. Inorg Chem.* 2003. – P. 3699-3702].

Недостатком прототипа является многостадийность и большая протяженность во времени процесса синтеза, достаточная сложность аппаратурно-технологического оформления.

Задачей изобретения является ускорение, упрощение и удешевление способа получения нанотрубок висмута и сурьмы.

Поставленная задача решается в способе получения нанотрубок висмута и сурьмы в деионизированной водной среде, где висмут и сурьма диспергируются в импульсной плазме при энергии единичного импульса 0.05 Дж, частоте единичных импульсов – 70 гц, силе тока 6А, напряжении 220 В и в качестве диэлектрической среды используют дистиллированную воду при комнатной температуре.

Получение нанотрубок висмута и сурьмы осуществляют по схеме (фиг. 1), где:

АС – источник постоянного тока;

R_1, R_2 – нагрузочные сопротивления;

С – батарея конденсаторов;

T_1, T_2 – тиристоры;

D – диод;

L – лампа;

электрод 1, подсоединенный к отрицательному полюсу источника питания; обрабатываемый электрод 2, подключенный к положительному полюсу; среда, дистиллированная вода.

Импульсная плазма в жидких диэлектриках возникает в результате пробоя межэлектродного пространства при высокой разности потенциалов между электродами и относительно небольшой мощности источника, недостаточной для возбуждения дугового разряда. Единичный импульс имеет чрезвычайно малую длительность (10^{-3} – 10^{-5} сек), высокую плотность тока (10^6 – 10^8 А/м²·10²) в зоне воздействия, очень высокую температуру в канале разряда (10^4 – 10^5 К) и давление – 3 – $10 \cdot 10^8$ Па. Энергия единичного импульса такова, что может превратить в пар и расплав любой токопроводящий материал. Далее из пара и расплава происходит формирование наночастиц диспергируемого материала.

Пример 1.

Два электрода из металлического висмута (чистотой 99.97 %) подсоединяют к источнику питания при напряжении 220 В, силе тока в цепи 6 А, энергии единичного импульса – 0.05 Дж, частоте единичных импульсов – 70 гц и помещают в емкость объемом 200 мл с дистиллированной водой при комнатной температуре.

В результате диспергирования висмута получают серый осадок, который отделяют декантацией и фильтрацией воды через плотный бумажный фильтр, выход продукта на лабораторной установке составляет 10 г/ч.

Просушенный осадок в виде дисперсного порошка подвергался рентгенофазовому анализу.

Дифрактограмма снималась на рентгеновском аппарате ДРОН-3 с Cu K α – излучением ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$).

На дифрактограмме продукта диспергирования висмута (фиг. 2) в воде обнаружены линии трех фаз: металлический висмут, оксид α -Bi₂O₃ и γ – Bi₂O₃. Частицы металлического висмута проиндексированы в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа R3m(166)) с параметрами решетки: $a = 4.538 \text{ \AA}$ и $c = 11.86 \text{ \AA}$, что совпадает с данными JCPDS № 44-1246, α – Bi₂O₃ имеет кристаллическую моноклинную решетку с псевдоромбической электронной ячейкой (тип структуры C⁵_{2h} - P2₁/b): $a = 5.850 \text{ \AA}$, $b = 8.166 \text{ \AA}$, $c = 13.827 \text{ \AA}$, $\beta = 113^\circ$, γ – Bi₂O₃ имеет объемноцентрированную кубическую решетку (тип структуры O⁴_h - Pn3m): $a = 10.76 \text{ \AA}$ согласно стандартной карте JCPDS (файл № 27-53 и № 6-0312). Оказалось, что металлические частицы висмута – это нанотрубки, так как результаты рентгенографического анализа совпали с данными для висмутовых нанотрубок в работе [Yang B., Li C., Hu H., Yang X., LiQ. and Qian Y., // *J. Inorg. Chem.* 2003. – P. 3699-3702].

Результаты анализа дифрактограммы приведены табл. 1. Из этой таблицы видно, что основная фаза в продукте диспергирования висмута – нанотрубки висмута с ромбоэдрической структурой.

Пример 2.

Два электрода из металлической сурьмы (чистотой 99.98 %) подсоединяют к источнику питания при напряжении 220 В, силе тока в цепи 6 А, энергии единичного импульса – 0.05 Дж, частоте единичных импульсов – 70 гц и помещают в емкость объемом 200 мл с дистиллированной водой при комнатной температуре.

В результате диспергирования сурьмы в дистиллированной воде при комнатной температуре получают темно-серый осадок, который был декантирован и отфильтрован от воды, просушен на воздухе и подвергнут рентгенографическому и электронно-микроскопическому анализу. Выход продукта на лабораторной установке составляет 10 г/ч.

Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы (фиг. 3) была также получена на рентгеновском аппарате ДРОН-3 с Cu K α , -излучением ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$).

В результате анализа дифрактограммы в продукте диспергирования сурьмы обнаружены линии трех фаз: металлическая сурьма, оксид Sb₂O₃ в двух модификациях (орторомбический валентинит и кубический сенармонтит). Частицы металлической сурьмы идентифицированы как нанотрубки в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа R3(-)m, 166) с параметрами решетки: $a = 4.301 \text{ \AA}$ и $c = 11.29 \text{ \AA}$, что совпадает с данными JCPDS № 35-732 и данными авторов [Wang D., Yu D., Peng Y., Meng Z., Zhang S. and Qian Y. // Nanotechnology 2003. 14. – P. 748-751]. Орторомбический Sb₂O₃ (симметрия D¹⁰_{2h}) имеет параметры решетки: $a = 4.914 \text{ \AA}$, $b = 12.471 \text{ \AA}$, $c = 5.422 \text{ \AA}$, кубический оксид Sb₂O₃ (симметрия O⁷_h): $a = 11.52 \text{ \AA}$ согласно стандартной карте JCPDS (файл №11-689 и №5-0534).

Результаты анализа дифрактограммы продукта диспергирования сурьмы приведены табл. 2.

Электронно-микроскопический анализ на сканирующем электронном микроскопе полученного образца (фиг. 4) показал присутствие трубчатых частиц, которые относятся к нанотрубкам металлической сурьмы, согласно [Wang D., Yu D., Peng Y., Meng Z., Zhang S. and Qian Y. // Nanotechnology 2003. 14. – P. 748-751]. Кроме нанотрубок сурьмы в образце присутствуют сферические наночастицы оксидов сурьмы.

Также был проведен количественный микроанализ продукта диспергирования сурьмы в воде на сканирующем электронном микроскопе (фиг. 5). Обнаружено, что образец на 88.39 % состоит из нанотрубок сурьмы.

Таким образом, при диспергировании висмута и сурьмы с использованием энергии импульсной плазмы в дистиллированной воде при комнатной температуре, энергии единичного импульса 0.05 Дж, частоте единичных импульсов – 70 гц, силе тока 6А и напряжении 220В, образуются нанотрубки металлического висмута и сурьмы.

Преимуществом предлагаемого способа по сравнению с прототипом является:

- ускорение процесса: в известном гидротермальном способе необходимо выдерживать системы с целью формирования нанотрубок висмута и сурьмы в стальном контейнере в течение 48 часов, в то время как в предлагаемом способе формирование нанотрубок висмута и сурьмы в импульсной плазме происходит в течение 10^{-3} - 10^{-4} секунд, т.е. во время протекания единичного импульса;

- быстротечность единичного импульса плазмы (10^{-3} - 10^{-4} сек) позволяет стабилизироваться нанотрубкам в том метастабильном состоянии, в котором они формируются;

- упрощение и удешевление аппаратного оформления процесса достигается за счет подключения установки с несложной электрической схемой в обычную электрическую сеть; импульсная плазма создается между двумя электродами в реакторе без водяной рубашки;

- наличие высокого давления - $3 \cdot 10^{10}$ Па и температуры (10^4 - 10^5 К) в зоне действия импульсной плазмы, необходимые для формирования нанотрубок висмута и сурьмы;

- высокие давления и температуры возникают лишь в около искровом пространстве (в объеме, не превышающем 10^{-4} - 10^{-5} см^3), а не во всем объеме реактора, в то время как дуговой разряд создается в объеме, на четыре-пять порядков большем, чем объем импульсной плазмы, т.е. диэлектрическая среда не нагревается и не разрушается в объеме реактора;

- производительность предлагаемой технологии может быть легко увеличена конструированием многоэлектродных установок.

Таблица 1

Результаты обработки дифрактограммы продукта диспергирования висмута в воде

№	θ	I/I^0	Дтеор.Å	Дэксп.Å	HKL нанотрубок Bi	HKL α -Bi ₂ O ₃ (моноклинный)	HKL γ -Bi ₂ O ₃ (ОЦК)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	22.50	8.024	3.9515	3.9515	003		
2	23.90	8.574	3.74	3.7231			220
3	25.8	9.131	3.456	3.4530		002	
4	27.30	100	3.2666	3.2666	012		
5	28.10	13.558	3.183	3.1754		012	
6	30.30	9.685	2.94	2.9497			321
7	33.30	33.481	2.694	2.6905		202	
8	35.20	6.918	2.54	2.5495			411
9	38.00	48.976	2.3678	2.3678	104		
10	39.70	38.904	2.2791	2.2703	110		
11	42.40	5.589	2.1317	2.139		032	
12	44.60	9.685	2.03590	2.03157	015		
13	46.0	13.558	1.97294	1.97294	006		
14	48.80	24.073	1.87185	1.86609	202		
15	50.0	4.150	1.8248	1.82408		114	
16	52.50	9.131	1.7454	1.74296		322	
17	54.80	5.645	1.6739	1.67512		241	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
18	56.15	16.325	1.63935	1.63827	024		
19	59.40	6.364	1.55117	1.55591	107		
20	62.30	35.695	1.49243	1.49027	116		
21	64.70	30.160	1.44028	1.44067	122		
22	67.50	10.791	1.38757	1.38757	018		

Параметры кристаллической решетки:

Bi- нанотрубки (ромбоэдрический) $a = 4.535\text{Å}$, $c = 11.86\text{Å}$ α -Bi₂O₃(моноклинный)

$a = 5.797\text{Å}$, $b = 8.321\text{Å}$, $c = 7.508\text{Å}$ γ -Bi₂O₃(ОЦК) $a = 10.80\text{Å}$.

Таблица 2

Результаты обработки дифрактограммы продукта диспергирования сурьмы в воде

№	θ	I/I^0	$D_{\text{теор.}} \text{Å}$	$D_{\text{эксп.}} \text{Å}$	HKL нанотрубок Sb	HKL Sb_2O_3 (Орто ром)	HKL Sb_2O_3 (Куб.)
1	23.70	5.97	3.7540	3.7540	003		
2	25.10	4.97	3.5477	3.5065	101		
3	27.65	51.85	3.218	3.2272			222
4	28.60	100	3.1210	3.1210	012		
5	32.00	17.85	2.788	2.7968			400
6	35.00	5.97	2.559	2.5636			331
7	36.60	4.39	2.456	2.4551		200	
8	40.06	41.86	2.2507	2.2485	104		
9	42.25	35.30	2.1394	2.1560	110		
10	46.00	17.79	1.972	1.97294			440
11	47.0	13.17	1.93327	1.93327	015		
12	48.50	9.07	1.87693	1.87693	006		
13	50.60	4.09	1.804	1.80385		161	
14	51.92	16.68	1.76105	1.77122	202		
15	54.50	16.68	1.681	1.68363			622
16	57.40	10.83	1.611	1.61041			444
17	59.98	26.63	1.54225	1.55591	024		
18	60.50	23.41	1.520	1.52113		321	
19	63.0	13.17	1.47539	1.47876	107		
20	65.0	4.68	1.43475	1.43869	205		
21	65.90	23.41	1.40711	1.41732	116		
22	66.10	6.14	1.416	1.41352		223	
23	68.60	28.98	1.36798	1.36798	122		

Параметры кристаллической решетки:

Sb – нанотрубки (ромбоэдрический) $a = 4.301 \text{ Å}$, $c = 11.29 \text{ Å}$

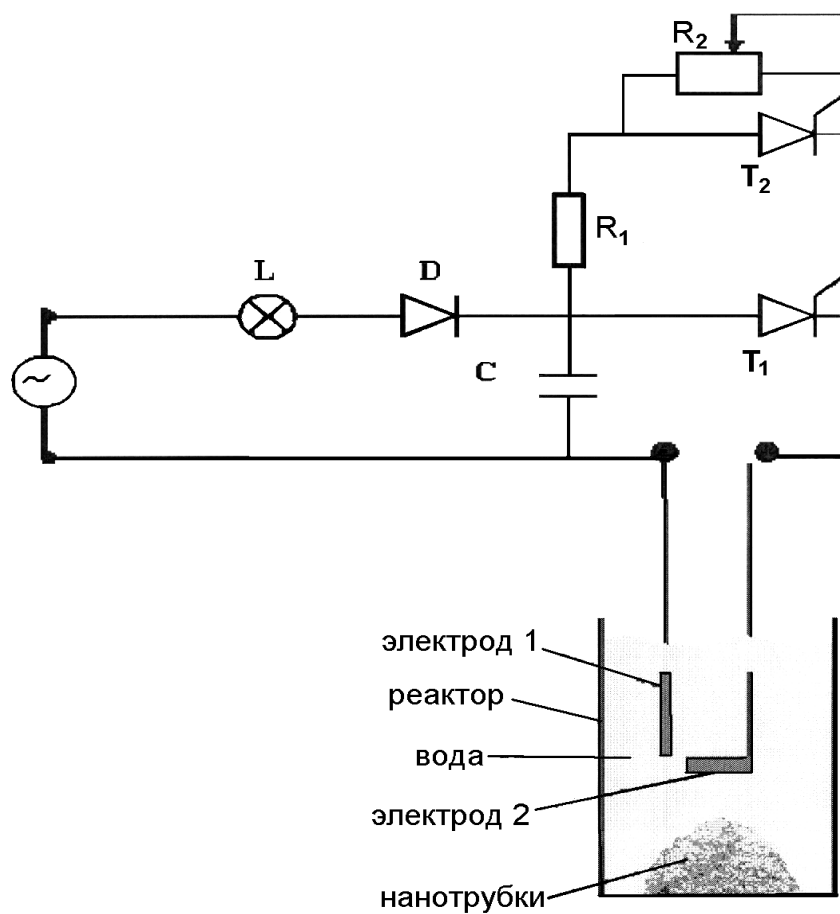
Sb_2O_3 (орт ромбический) $a = 4.914 \text{ Å}$, $b = 12.471 \text{ Å}$, $c = 5.422 \text{ Å}$

Sb_2O_3 (кубический) $a = 11.152 \text{ Å}$.

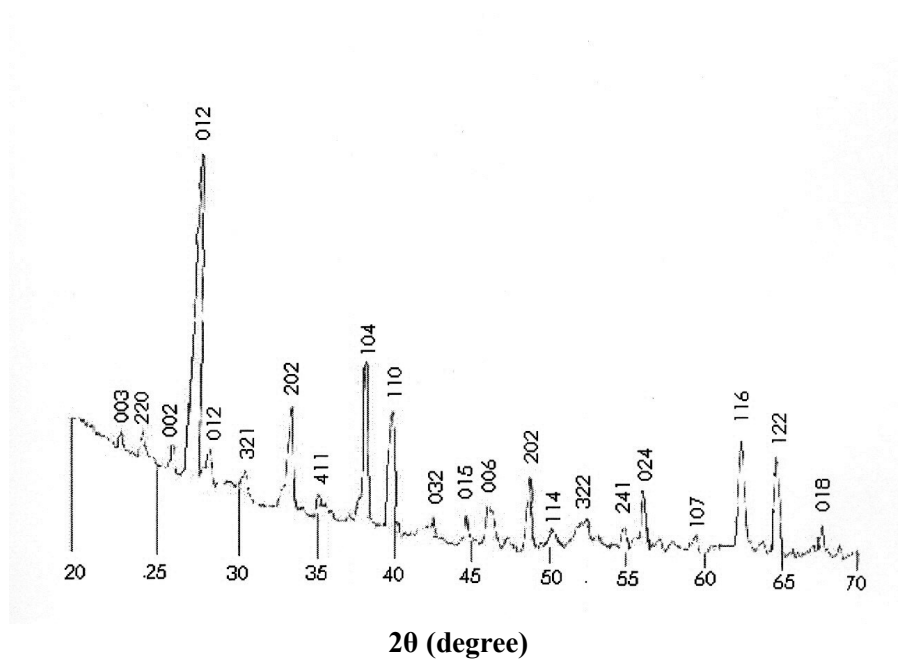
Формула изобретения

Способ получения нанотрубок висмута и сурьмы в деионизированной водной среде отличающийся тем, что висмут и сурьма диспергируются в импульсной плазме при энергии единичного импульса 0.05 Дж, частоте единичных импульсов – 70 гц, силе тока 6А, напряжении 220 В и в качестве диэлектрической среды используют дистиллированную воду при комнатной температуре.

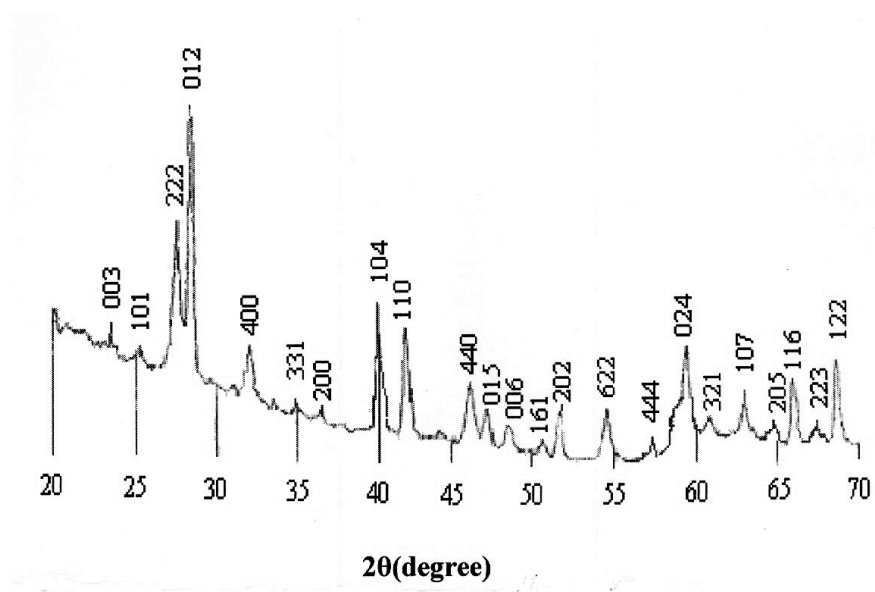
Способ получения нанотрубок



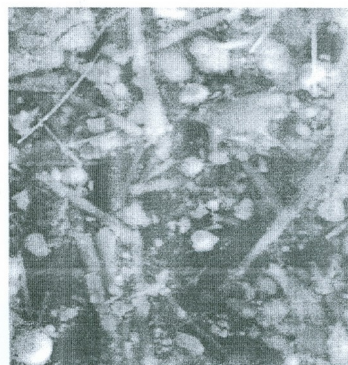
Фиг. 1



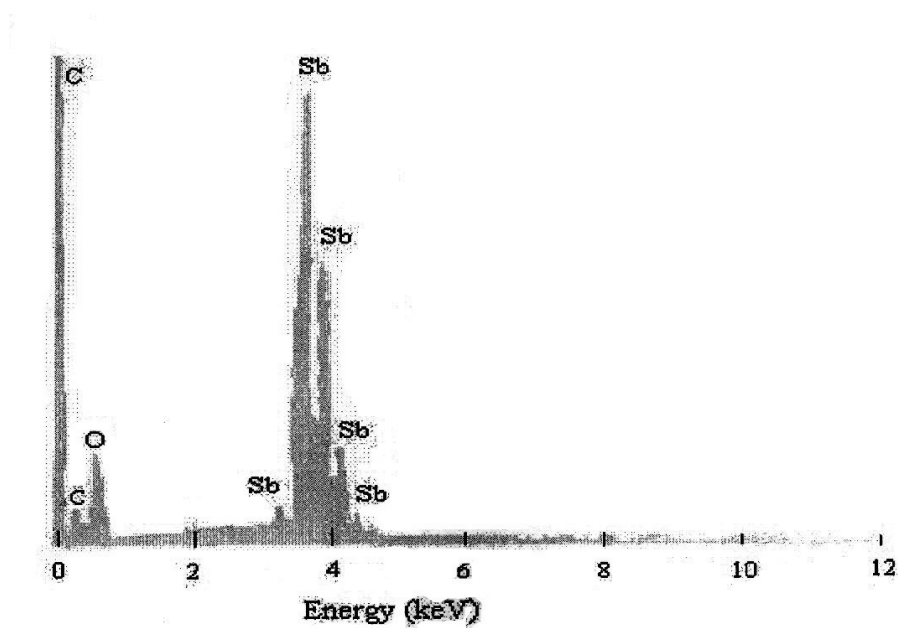
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

Составитель описания
Ответственный за выпуск

Усубакунова З.К.
Чекиров А.Ч.

Государственная патентная служба КР, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 680819, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03