

УДК 541.135

С.В. Волков, Е.В. Панов, В.М. Огенко, В.Ф. Лапшин

## ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОЧАСТОК ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ХЛОРИДНИХ І КАРБОНАТНИХ РОЗПЛАВІВ

Розглянуто можливості методів електрохімічного синтезу вуглецевих наночастинок у розплавах хлоридів і карбонатів лужних металів. Описано дві схеми електродних реакцій: утворення в хлоридних розплавах карбідів та інтеркаляційних сполук натрію на катоді з терморозширеного графіту, електровідновлення карбонат-йона на інертному катоді. Показано можливість формування у хлоридному розплаві чисельних нанотрубок та фулеренів, у карбонатних — зв'язок нановолокон. Охарактеризовано (ідентифіковано) морфологію, склад та кристалічність продуктів синтезу.

Серед відомих [1] методів синтезу вуглецевих наночастинок (ВНЧ) найменш вивчені електролітичні методи — синтез нановуглецю при катодному електролізі сольових розплавів. В існуючих публікаціях [2—4] розглянута головним чином препаративна частина електролізу та проблеми, що пов'язані з виділенням продуктів синтезу, його відмиванням, екстракцією з водно-вугільної суспензії наночастинок. Особливістю електролітичного методу є можливість отримання в процесі електролізу широкого набору ВНЧ: округлої форми, волокон, нанотрубок, багатостінних нанотрубок (ВНТ), пластин, аморфного вуглецю [5—8]. Розділення такого продукту на його складові являє собою серйозні труднощі, як і виділення тільки трубок [7, 8], тому головною проблемою електролітичного методу, вирішення якої може забезпечити його застосування, є з'ясування умов, при яких переважно синтезуються нанотрубки. Цьому питанню, а також оптимізації виділення ВНТ з продуктів синтезу, більш детально їх вивченню із застосуванням сучасних методів присвячена дана робота.

У роботі розглядаються дві схеми та механізми електрохімічного синтезу ВНЧ у розплавах солей лужних металів: утворення карбідів та інтеркаляція лужного металу (натрію) у терморозширений графіт у розплаві хлоридів (1), відновлення йона  $\text{CO}_3^{2-}$  до вуглецю в розплаві карбонатів (2).

Електролізер — герметична кварцева ємність з корундовим контейнером для розплаву і охолоджуваною металеву кришкою, через яку вводилися: графітовий (випадок 1), платиновий, скло-вуглецевий або молібденовий (випадок 2) катоди і вугільний анод, електрод порівняння, трубки

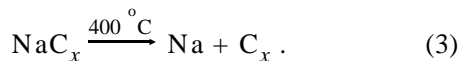
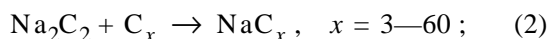
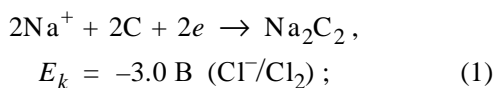
для подачі аргону і до вакуумного насоса, термopара Pt/PtRh. У випадку 1 використовували екві-мольний розплав  $\text{KCl—NaCl}$  ( $750^\circ\text{C}$ ), у випадку 2 — розплавлену суміш карбонатів натрію і калію ( $650^\circ\text{C}$ ). В якості катоду в розплаві  $\text{KCl—NaCl}$  застосовували так званий терморозширений графіт, тобто графіт з попередньо штучно збільшеними міжплоскостними відстанями (ТРГ).

Застиглий разом з осадом електроліт (плав) розчиняли у дистильованій воді. Складним є виділення наноматеріалу від залишку електролітичного продукту та солей натрію і калію. Для цього використовували попередню декантацію з водно-вугільної суспензії мікронної фази з наступним багаторазовим розведенням і декантацію суспензії, що залишилася, дистильованою водою, обробкою цього розчину ультразвуком і подальшим відділенням з суспензії центрифугуванням нанодисперсного осаду. Для розділення та вилучення вуглецевих трубок з кінцевих розчинів використовували їх екстракцію толуолом (ксілолом або бензолом) шляхом додавання до водно-вугільної суспензії у розділювальній воронці толуолу у співвідношенні толуол:вода 1:10.

Для вимірів вольтамперограм і електролізу при заданому потенціалі використовували потенціостат ПІ 1-50. Для ідентифікації продукту синтезу (встановлення індивідуальності отриманих фаз, домішкових фаз та аморфної фази, для вивчення морфології отриманого продукту) застосовували наступні методи: рентгенофазовий аналіз (РФА, Дрон-4, випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ ), хімічний аналіз (присутність  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), електронну спектроскопію для хімічного аналізу (ЕСХА, Kratos Anal. Serie

800), електронну спектроскопію (Specord UV VIS), трансмісійну електронну мікроскопію і дифракцію електронів (JEOL:JEM 100 CXII), маспектрометрію (MX 1320).

Осади на катоді з терморозширеного графіту в розплаві  $KCl-NaCl$ . У цьому випадку [5—7] на графітовому катоді при густині струму  $0.1-10 \text{ A/cm}^2$  виділяється лужний метал. Можливі два шляхи взаємодії його з катодом: утворення карбідів та інтеркаляція в матеріал катоду. Останній процес у випадку катода з ТРГ протікає у більш м'яких умовах, при більшій швидкості впровадження натрію у графіт, ніж для інших щільних видів графіту, для яких він ускладнений сильною ерозією катоду [2]. Можливі такі електродні реакції, які формують нановуглець:



Сама електродна реакція виділення натрію протікає без будь-яких обмежень при струмах обміну  $>1 \text{ A/cm}^2$ . Кінетичні обмеження виникають при утворенні розчинів вуглецю в натрії (інтеркаляційних сполук) і розпаду цих сполук у сольовому розплаві ((2) та (3) реакції). Форма нановуглецю в катодному осаді представлена на рис. 1. По даним РФА він складається з різних видів кристалічного нановуглецю та аморфного нановуглецю.

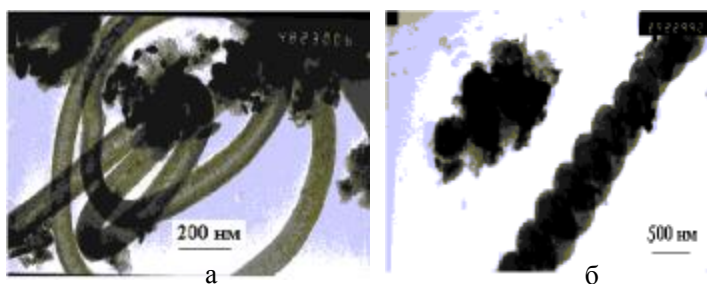


Рис. 1. Фрагменти вуглецевих нанотрубок (а) та "канати" (б) з них, одержані синтезом у розплаві  $NaCl-KCl$  при  $750^\circ\text{C}$ .

Непрямым свідченням механізму цих процесів є тип та місце формування осадів вуглецю. Спостерігали 3 види осаду — на катоді в області трьохфазної границі, у порах корундового контейнера і диспергований в об'ємі електроліту. Отримана з катодного продукту і продукту, диспергованого в розплаві, суспензія вуглецевих наночасток у воді, відміта від електроліту водою і осад-

жена з водного розчину у центрифугі нанофракція являла собою по даним мікроскопії суміш ВНЧ: округлої форми (5—10 нм), волокон ( $d=20-50 \text{ нм}$ ,  $l=1-20 \text{ мкм}$ ), многостінних нанотрубок (отвір 5—10 нм). Усі трубки вигнуті, частково заповнені лужним металом та сіллю з "шапочкою" на одному кінці.

Вигин трубок та „шапочка”, очевидно (згідно з [1]), обумовлені структурними дефектами та наявністю обуглецевих кілець із 5 і 7 атомами. Осад містить деяку кількість вуглецю з низькою електропровідністю. Як показали дифракція електронів і метод РФА, це аморфний вуглець. Проблемним є повне відмивання осадів від електроліту (хлоридів калію і натрію). Тому на рентгенівських дифрактограмах поряд з рефlekсами вуглецю ( $2\theta = 42.0^\circ$  і  $44.0^\circ$ ) спостерігали рефлекси  $2\theta = 29.0^\circ$  і  $41.4^\circ$ , характерні для твердих розчинів  $0.8 \text{ KCl} \cdot 0.2 \text{ NaCl}$ . По даним ЕСХА та хімічного аналізу синтезовані ВНТ мають наступний склад (% ат.): вуглець — 93.7, кисень — 5.9, натрій — 0.4. Кисень є складовою оксиду лужного металу, який утворюється при взаємодії лужного металу з водою і киснем, йон натрію — це залишки невідмитого електроліту (аналіз на СГ). Отримана екстракцією толуолом вуглецева фаза також вміщувала деяку кількість солей натрію і калію та мала рожевий колір, який свідчить про вміст у ній фулеренів.

На основі отриманих експериментальних даних і опублікованих [9] властивостей сполук вуглецю з лужними металами можна передбачити два паралельних процеса утворення ВНТ у хлоридних розплавах на терморозширеному графіті.

Натрій і калій вже при  $50^\circ\text{C}$  розчиняють графіт [9]. Відомо [9], що можуть утворюватися багаті вуглецем сполуки  $KC_x$  і  $NaC_x$ , де  $x=24, 36, 48, 60$ . Вони мають металеву провідність і ґратку графіту, у якій атоми лужного металу розташовані в порожнечках між шарами. При температурах більше  $600^\circ\text{C}$  ці сполуки розкладаються з виділенням металу. Цей процес стає більш швидким у присутності розплаву солей калію та натрію, у яких ці метали добре розчинні. Другий процес — це утворення карбідів лужного металу, який також нестабільний у розплаві при таких самих температурах. За першою схемою можна припустити наступний механізм утворення ВНТ за схемою реакцій (1). Вихід частини сполук  $KC_x$  і  $NaC_x$  з міжплощинних каналів графіту відбувається з наступним розпадом цих сполук у розплаві солей і формуванням з атомарного вуглецю, що вивільни-

вся, вуглецевих кілець (п'яти-, шести-, семичленних). Далі з них утворюється графенова сітка з наступним зкручуванням її у трубку. Останнє може приводити до захвату всередину трубок частини металу і електроліту.

Оскільки ВНТ утворюються таким способом і, головне, у конденсованому середовищі, вони багатостінні, на відміну від одностінних, одержуваних у газовій фазі [1] піролізом органічних сполук.

Рожевий колір толуолового екстракту з водно-вугільної суспензії означає, що, крім інших ВНЧ, за схемами (2), (3) синтезовані фулерени. Для ідентифікації фулеренів використали методи електронної спектроскопії та мас-спектрометрії. На електронних спектрах спостерігалися електронні переходи при 370 і 400 нм, характерні для кластерів  $C_{60}$  і  $C_{70}$ . На мас-спектрах (рис. 2) толуольної фракції спостерігаються лінії з масовими числами 305, 328, 334, 341, 342, 353, 359, 365, 370, 375, 386, 398, 413, що означає присутність у катодному продукті кластерів від  $C_{30}$  до  $C_{40}$ .

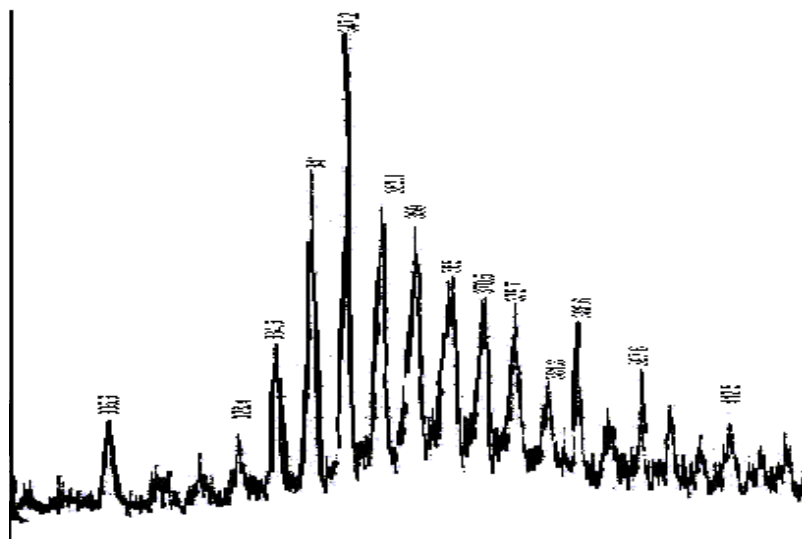


Рис. 2. Мас-спектр толуолового екстракту катодного осаду, отриманого при електролізі KCl—NaCl.

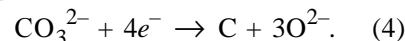
Застосування інших більш щільних (крім ТРГ, питома поверхня його —  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ ) вуглецевих матеріалів у якості катоду при інтеркаляції лужними металами істотно зменшує вихід цільового продукту (ВНТ) і його чистоту. Так, в роботі [3] виконаний електроліз розплаву LiCl з катодом із щільного промислового електродного графіту. Катодний осад містив 50 % продуктів ерозії катода, інша частина — мікронна фаза вуглецю, ВНЧ різної форми, ВНТ із отвором 50—100 нм. Склад синтезованих ВНТ (% ат.: вуглецю — 9, хлору — 40, кисню — 10) також свідчить про сильне забруднення тру-

бок адсорбованим LiCl і продуктами його гідролізу.

*Катодне відновлення карбонатних розплавів.* У 1964 році Ю.К. Делімарським зі співробітниками була показана можливість катодного виділення вуглецю в розплавах, що містять карбонат літію [10]. На вольт-амперній кривій цієї реакції для платинового електроду спостерігали граничний струм при потенціалах більш від'ємних, ніж  $-1.0 \text{ В}$  (у порівнянні з платиновим електродом). Катодний продукт був ідентифікований як дисперсний вуглець, морфологія і склад його не були вивчені.

Нами вивчена катодна реакція на Pt- і Mo- і скловуглецевому електродах у розплаві  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$  ( $700^\circ\text{C}$ ) з різним вмістом  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  і з додаванням у цей розплав до 2 % мол.  $\text{Ba}_2\text{CO}_3$ . Потенціодинамічна крива (рис. 3) для цього випадку має граничний струм при потенціалі  $-1.4 \text{ В}$  (по Pt-електроду). Величина струму  $i_{\text{п}}$  більше при високих швидкостях сканування потенціалу (у межах  $0.001\text{—}0.1 \text{ В/с}$ ) і перемішуванні електроліту, а також у випадку розплавів, що містять додатково  $\text{BaCO}_3$ . Це означає, що  $i_{\text{п}}$  має дифузійну природу, а електроактивною часткою не є  $\text{CO}_3^{2-}$ -йон, тому що по  $\text{CO}_3^{2-}$  граничний струм в умовах експерименту недосяжний.

*Катодні реакції.* При  $E \geq -1.4 \text{ В}$  за електродом порівняння Pt/ $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$  ( $700^\circ\text{C}$ ) можлива реакція:



При подальшій поляризації катоду можлива взаємодія металічного літію, що виділяється на ньому при цих потенціалах, з катодним вуглецевим осадом з утворенням карбідів та розчинів вуглецю в літії. Сумарною реакцією буде:

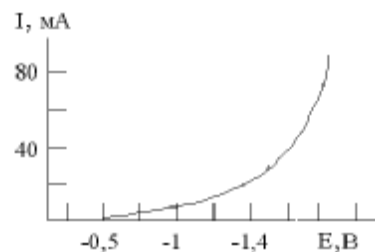
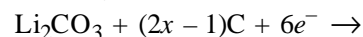
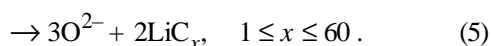
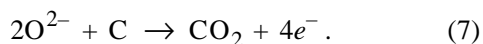
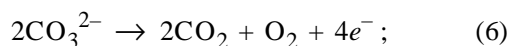


Рис. 3. Вольт-амперна характеристика системи Pt/ $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$  ( $650^\circ\text{C}$ ),  $0.01 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $S \sim 0.2 \text{ см}^2$ , ріст струму при  $E = -1.4 \text{ В}$  (за Pt/ $\text{CO}_2\text{—O}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ -електродом порівняння).



Як обговорювалось вище, розпад інтеркаляційних сполук  $\text{LiC}_x$  може призводити до утворення вуглецевих наночасток. Анодною реакцією при цьому електролізі є окиснення карбонат-йона за схемою (6) і взаємодія катодного вуглецю з оксидами за (7):



Реакції (6) і (7) створюють середовище для оптимальної роботи електрода порівняння Pt/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. За даними РФА вуглецеві нанопорошки, одержані електролізом карбонатів при потенціалах катоду вище -2 В і відділені від електроліту за описаною вище методикою, являють собою наночастки — вуглецеві волокна, зплетені у формі канатів (за даними ТЕМ) і аморфний вуглець, а також містять домішки солей і оксидів літію та калію (по даним хімічного аналізу). Екстраговані з водно-вуглецевої суспензії нановолокна мають склад (знайдений по лініям C1<sub>s</sub> 284.6 еВ; O1<sub>s</sub> 532.3 еВ; Li1<sub>s</sub> 55.3 еВ; Na1<sub>s</sub> 1072 еВ): вуглець 85.3 %, кисень 7.5 %, літій 7.7 %, натрій 0.3 %.

Таким чином, продукт, отриманий у розплаві карбонатів на платиновому електроді, значно чистіший, ніж продукт, одержаний у роботі [4].

Площа поверхні нановолокон, визначена за даними ВЕТ, становить 170 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

Отже, в роботі показані умови, в яких електролітичним методом у розплавах хлоридів та карбонатів можна отримати достатньо однородний за типами наночасток продукт синтезу. Різниця механізмів процесів утворення наночасток у хлоридних та карбонатних розплавах приводить до різниці продуктів синтезу у цих розплавах: у хлоридних розплавах це нанотрубки, фулерени, аморфний вуглець, у карбонатних розплавах — волокна та жгути волокон. Можливо, у хлоридних розплавах наночастки утворюються через розпад інтеркаляційних сполук лужного металу, процес якого каталізується хлоридним розплавом та стінками корундового контейнеру (домішкою заліза в них). У карбонатах має місце єдиний процес — утворення карбиду лужного металу при сумісному відновленні

ні карбонат-йона та йона натрію на платиновому або скловуглецевому електроді.

**РЕЗЮМЕ.** Рассмотрены возможности методов электрохимического синтеза углеродных наночастиц в расплавах хлоридов и карбонатов щелочных металлов. Описаны две схемы электродных реакций: образование в хлоридных расплавах карбидов и интеркаляционных соединений натрия на катоде из терморасширенного графита, электровосстановление карбонат-иона на инертном катоде. Показана возможность формирования в хлоридном расплаве многочисленных нанотрубок и фуллеренов, в карбонатных — пучков нановолокон. Охарактеризованы (идентифицированы) морфология, состав и кристалличность продуктов синтеза.

**SUMMARY.** The methods of electrochemical synthesis of carbon nanoparticles in molten chlorides and carbonates of alkali metals have been studied. Two schemes of electrode interactions have been described: formation of carbides and intercalation compounds of sodium on cathode of thermoexpanded graphite in molten chlorides, electroreduction of carbonate-ion on inert cathode. The possibility of formation of lots of nanotubes and fullerenes in molten chlorides and bunches of nanofibers in molten carbonates. The synthesis products were identified and characterized on morphology, composition and crystallinity.

1. Раков Э.Г. // Успехи химии. -2000. -**69**, № 1. -С. 41.
2. Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P. et al. // Chem. Phys. Lett. -1998. -**446**. -P. 161.
3. Dimitrov A.T., Chen G.Z., Kinloch I.A., Fray D.J. // Electrochim. acta. -2002. -**48**. -P. 91.
4. Kaplan B., Groult H., Barhoun A. et al. // J. Electrochem. Soc. -2002. -**149**, № 5. -P. 72—78.
5. Волков С.В., Огенко В.М., Панов Э.В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2003. -Т. 1, № 1. -С. 311.
6. Панов Э.В., Огенко В.М., Волков С.В. и др. // Тез. конф. "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии", 12–14 октября, 2004 г., Киев. -С. 151.
7. Панов Э.В., Огенко В.М., Волков С.В. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. -2005. -№ 648. Сер. Хим. -Вып. 12, № 35. -С. 81—83.
8. Volkov S.V., Panov E.V. // Proceed. 7<sup>th</sup> Int. Symp. on Molten Salts, Chemistry and Technology, 29 August/2 September 2005. -Toulouse, France. -P. 211—215.
9. Косолапова Т.Я. // Карбиды. -1968. -М.: Металлургия.
10. Делимарский Ю.К., Городынский А.В., Грищенко В.Ф. // Докл. АН СССР. -1964. -**156**. -С. 650.