

В. А. Лавренко, академик НАН Украины **В. В. Скороход**,
А. А. Чеховский

Особенности электрохимического получения нанопокровтий и нанопорошков металлов, оксидов и нитридов методом электролиза ацетонитрила при высоких напряженностях электрического поля

С использованием органического растворителя (ацетонитрила) методом активации в электрохимической ячейке при высоких напряженностях электрического поля (порядка 400–2000 В/см) при различных режимах неравновесного процесса на электродах (катодах и анодах) в системах Cd–Ni, Cu–Cu и Si–Si получены нанопокровтия и (или) нанопорошки CdO, Cd₃N₂, Cu, Cu₂O, α-C₃N₄, α-Si₃N₄ и β-Si₃N₄. Для объяснения механизмов катодных и анодных реакций с участием в качестве электролита муравьиной кислоты HCOOH применены представления Христиансена и Крамерса, относящиеся к классической кинетической теории Семенова–Хиншельвуда, а также проведенные авторами ранее экспериментальные исследования соответствующих превращений органических веществ и радикалов с помощью методов масс-спектрометрии и вторичной ионно-ионной эмиссии. Установлено, что в некоторых случаях параллельно с реакциями электролиза на соответствующих электродах могут также протекать вторичные реакции — по механизму гетерогенного катализа.

Электрохимическая активация практически неэлектропроводных сред с использованием высоких напряженностей электрического поля является сравнительно новым и редко применяемым направлением современной электрохимии. В частности, в [1, 2] установлено, что электролиз пресной, ультрапресной и даже дистиллированной воды возможен, только для этого требуется высокое напряжение постоянного тока между электродами, а сам процесс протекает при сравнительно низкой плотности тока. При этом все электрохимические реакции протекают со значительным отклонением от состояния равновесия, т. е. с позиций традиционной электрохимии катодные и анодные процессы при высоких напряженностях электрического поля можно считать неравновесными. Следует также отметить то существенное обстоятельство, что на границах раздела электрод–воздух и электрод–электролит здесь экспериментально обнаруживаются атомы кислорода и азота, а также химически активные молекулы озона O₃ и пероксида водорода H₂O₂.

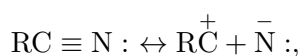
Указанная особенность электрохимических реакций в неравновесных условиях приводит к заключению, что в таких системах весьма производительными могут оказаться растворители, в частности, органические растворители, которые в традиционных условиях вообще не могли считаться электролитами.

Согласно представлениям Христиансена и Крамерса [3], относящимся к классической кинетической теории Семенова–Хиншельвуда [4], при высоких напряженностях электрического поля в среде воздуха могут осуществляться реакции диссоциации O₂ = O + O, N₂ = N + N, а также рекомбинации O + O₂ = 3O и N + N₂ = 3N. Таким образом, соответствующие цепи могут разветвляться, т. е. при простом бимолекулярном столкновении,

сопровождающемся исчезновением одной активной частицы, возникает несколько новых активных частиц — атомов кислорода или азота.

Сущность такого подхода состоит в том, что химические превращения в подобных неравновесных (в некоторых случаях — взрывных) реакциях осуществляются двумя последовательными процессами, в каждом из которых образуется молекула продукта, а временно исчезнувший один из активных центров замещается дополняющим его центром. При этом, если скорость, с которой образуются активные частицы, превышает скорость их исчезновения, то концентрация активных частиц возрастает экспоненциально со временем, вплоть до достижения определенного стационарного значения.

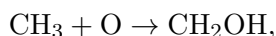
Что касается выбора органического растворителя, выполняющего роль электролита неравновесной электрохимической системы, в нашем случае предпочтительными являются нитрилы, электронное строение которых может быть представлено с помощью резонансных структур



где R — алифатический углеводородный радикал (в случае использования ацетонитрила — метильный радикал CH_3). При этом алкильные функциональные группы (так называемые +I группы) квалифицируются как электродонорные, смещающие электронную плотность к атому углерода, т. е. проявляющие положительный индуктивный эффект. В то же время аминогруппы по отношению к водороду являются электроноакцепторными (проявляют отрицательный индуктивный эффект и входят в состав — I групп).

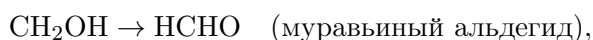
В соответствии с этим нитрилы вступают в реакции с электрофилами — по атому N — и нуклеофилами — по атому C. Таким образом, благодаря ненасыщенности и легкой поляризуемости цианогруппа активизирует связанный с ней органический радикал, в частности, облегчает диссоциацию связи C—N у α -углеродного атома ацетонитрила, а благодаря стерическому эффекту обеспечивает легкость реакции присоединения по связи $C \equiv N$. При этом необходимый для электролиза раствор муравьиной кислоты HCOOH образуется при напряженностях постоянного электрического поля порядка 400–2000 В/см вследствие того, что реакции здесь, по сути, аналогичны реакциям активации газов по типу “постоянной вспышки” — подобно цепным реакциям горения и фотохимическим реакциям [4, 5].

В нашем случае вследствие энергетического удара, прежде всего, разрываются связи CH_3-CN с отщеплением радикала CH_3 . Из-за непрочности связи C—N (энергия разрыва — 25,8 кДж /моль) в газовой среде также образуются другие углеводородные радикалы (CH_2 , CH) и атомы водорода. При этом, вследствие ударной диссоциации молекул кислорода $O_2=2O$, весьма вероятны реакции окисления радикала CH_3



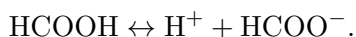
других углеводородных радикалов (CH_2 , CH) и атомов водорода [6]. Последние по реакции $2H + O = H_2O$ образуют молекулы воды.

При этом химически чрезвычайно активный радикал CH_2OH претерпевает дальнейшие превращения:





Таким образом, образующаяся муравьиная кислота является электролитом рассматриваемой электрохимической системы и диссоциирует в воде с образованием катионов водорода и анионов кислотного остатка НСОО^- :



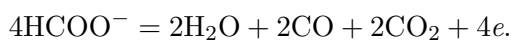
Следует отметить, что представленная выше последовательность реакций в органических средах с конечным образованием муравьиной кислоты в качестве электролита электрохимической ячейки с высокой напряженностью постоянного электрического тока (U) и ацетонитрилом в качестве органического растворителя практически совпадает с результатами работ, проведенных ранее коллективом сотрудников под руководством академика НАН Украины И. Н. Францевича [6–8]. При этом исследования соответствующих органических сред проводились как масс-спектрометрически на приборе МХ-1302 с высокотемпературной приставкой, так и методом вторичной ионно-ионной эмиссии на установке на базе масс-спектрометра МИ-1305.

В настоящей работе рассматриваются экспериментальные результаты, полученные при исследовании трех случаев (I, II и III) электролиза с участием ацетонитрила при значениях напряженности электрического поля в диапазоне $U = 450\text{--}2000$ В/см и использовании различных металлических (Cd, Ni, Cu) и полупроводниковых (Si) электродов электрохимической ячейки (катодов и анодов). При этом в системе I ($U = 800$ В/см) использованы Cd катод и Ni анод, в системе II ($U = 450$ В/см) — оба электрода из меди, в системе III ($U = 2000$ В/см) — оба электрода из кремния.

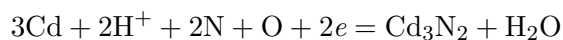
Состав фаз, образующихся в результате электролиза на соответствующих электродах, анализировался методом рентгенофазового анализа (прибор ДРОН-3); в ряде случаев — также методом петрографического анализа — по коэффициентам преломления соскабливаемых с поверхностей электродов порошков при использовании минералогического микроскопа МИН-7 и стандартного набора иммерсионных жидкостей.

Толщину образующихся на электродах слоев покрытий (избирательно) определяли методом количественной Оже-электронной спектроскопии (прибор Riber, France, 2000) при последовательной бомбардировке поверхности образцов с покрытиями ионами аргона Ar^+ (в камере спектрометра). В нашем случае при разных режимах электролиза толщина нанопокровов составляла от 50 до 100 нм (в зависимости от длительности электролиза). Удельная поверхность получаемых на электродах порошков (\sim десятков $\text{м}^2/\text{г}$) определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

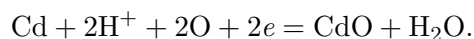
Было установлено, что в системе (–) Cd–Ni (+) со стандартными электродными потенциалами в равновесных условиях Cd ($E_0 = -0,403$ В) и Ni ($E_0 = -0,250$ В) в результате электролиза в неравновесных условиях на Cd катоде осуществляются реакции образования оксидного (CdO) и нитридного (твердый раствор азота в нитриде кадмия Cd_3N_2) нанопокровов толщиной $\sim 60\text{--}90$ нм; однако на его поверхности также наблюдаются и неокисленные участки. При этом поверхность другого (положительного Ni) электрода не претерпевает никаких изменений; на его поверхности осуществляется реакция окисления формиат-иона с образованием молекул воды и выделением равных количеств газов — CO и CO_2 :



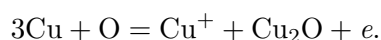
В то же время Cd катод характеризуется суперпозицией двух параллельных электродных реакций — с образованием на его поверхности как оксидного, так и нитридного покрытия:



и

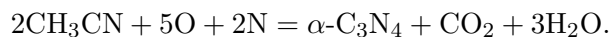


Что касается второй (II) электрохимической системы — с медью в качестве как катода, так и анода, — здесь на медном аноде параллельно осуществляются два процесса; при этом только один из них, приводящий к образованию нанопокрyтия низшего оксида меди, является электрохимическим:



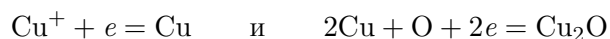
Вторая — конкурирующая — реакция окисления не является электрохимической; она протекает по механизму гетерогенного катализа и в данном случае оказалась термодинамически даже более предпочтительной:

Cu_2O — катализатор



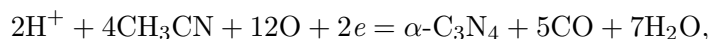
В результате этой реакции на аноде происходит образование покрытия α -фазы нитрида углерода; очевидно, низший оксид меди Cu_2O является катализатором этой реакции.

На катоде же перешедшие в раствор электролита ионы одновалентной меди восстанавливаются в соответствии со следующими реакциями:

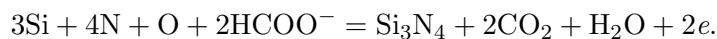


с образованием смеси нанопорошков меди и низшего оксида меди, причем выделение существенно большего количества Cu_2O , несомненно, связано с термодинамической предпочтительностью второй из реакций.

Что касается использования в среде ацетонитрила электродной пары (–) Si–Si (+), здесь на катоде в реакции восстановления образуется нанопорошок нитрида углерода $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ с высокой величиной удельной поверхности ($\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$) — в соответствии с реакцией



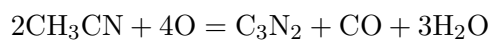
а на аноде — в реакции окисления — серо-желтое порошковое нанопокрyтие, представляющее собой смесь двух кристаллических фаз нитрида кремния: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$



В отличие от анодного стехиометрического порошкового покрытия, содержащего как α -, так и β -фазу нитрида кремния, порошковое покрытие $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ на кремниевом катоде не всегда соответствует стехиометрическому составу. По сути, оно представляет собой смесь трех нитридоуглеродных фаз: C_3N_4 стехиометрического состава, а также C_3N_x , где $x = 2$

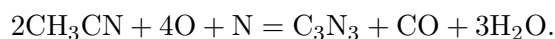
или 3. При этом механизмы образования на катоде стехиометрического и нестехиометрического покрытий различны: нестехиометрические фазы с недостатком азота образуются здесь не в результате электролиза, а во вторичных реакциях, протекающих по механизму гетерогенного катализа:

катализатор — Si



и

катализатор — Si



При так называемом ударном механизме катализа (механизме Ридила–Или) частицы O и N из газовой фазы на поверхности катализатора (Cu₂O или Si) реагируют с адсорбированной на поверхности поляризованной молекулой жидкости CH₃CN, образуя приведенные выше продукты реакций. В специальных опытах по методу “лежащей капли” нами было установлено полное смачивание поверхностей Cu₂O и Si ацетонитрилом (в обоих случаях краевые углы смачивания $\theta = 0$), что подтверждает возможность высокоадгезионной связи при их хемосорбции. Для гетерогенного катализа также необходимо, чтобы газовые частицы O и N перешли на поверхности в состояние “слабой адсорбции” [9] и продиффундировали к молекулам ацетонитрила (элементарной стадией катализа здесь является их поверхностная диффузия). При этом на последнем этапе простая десорбция осуществляется путем разрыва связи молекул продуктов — C₃N₂ и C₃N₃ — с поверхностью катализатора.

Следовательно, катализ в этом случае осуществляется по механизму окислительно-восстановительных реакций, где роль катализатора сводится к участию в переносе неспаренных электронов. По сути, мы наблюдаем окислительно-восстановительный гетерогенный катализ на поверхности полупроводников Cu₂O и Si — веществ, способных передавать или принимать неспаренные электроны от реагирующих молекул [10].

Следует еще раз подчеркнуть, что именно электрохимическим методом при высоких напряженностях электрического поля в среде ацетонитрила в неравновесных условиях на соответствующих металлических и полупроводниковых электродах удается получить эффективные нанопокрывтия, а также нанопорошки ряда металлов, оксидов и нитридов, в том числе кристаллический нитрид углерода α -C₃N₄ (синтетический конкурент алмазу). Отметим также, что с помощью неравновесного лазерноэлектроразрядного метода при воздействии температуры и сверхвысокого давления пиролизом тиоцианата цинка в МГУ им. М. В. Ломоносова были впервые получены объемные образцы и пленки кристаллического нитрида углерода [11, 12]. Подобные пленки обладают хорошей эластичностью, высокой твердостью и адгезией и поэтому перспективны для получения твердых покрытий, в частности, для жестких дисков компьютеров.

В заключение необходимо отметить, что процессы активации в описанных нами и других подобных неравновесных электрохимических системах с органическими растворителями происходят только в непосредственной близости к поверхности электродов, когда напряженность электрического поля в двойном электрическом поле достигает сотен и тысяч В/см. В данном случае двойной электрический слой имеет очень малую толщину (менее

100 нм, а во многих случаях — намного меньше), что, несомненно, является главной причиной получения на катодах и анодах продуктов взаимодействия (частиц металлов, оксидов, нитридов и других веществ) в нанодисперсном состоянии.

1. Кирпичников П. А., Бахир В. М., Гамер П. У. и др. О природе электрохимической активации сред // Докл. АН СССР. – 1986. – **286**, № 3. – С. 663–666.
2. Томилов А. П. Электрохимическая активация – новое направление прикладной электрохимии // Жизнь и безопасность. – 2002. – № 3. – С. 362–367.
3. Moelwyn-Hughes E. A. Physical Chemistry. – London: Pergamon Press, 1961. – 1065 p.
4. Семенов Н. Н. Цепные реакции. – Москва: Гостехиздат, 1934. – 219 с.
5. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – Москва: Изд-во АН СССР, 1958. – 243 с.
6. Лавренко В. А., Груев И. Д., Лясникова Р. Н. и др. Коррозия меди и золота в продуктах термической деструкции полимера на основе диметилсилоксанового каучука // Докл. АН УССР. Сер. А. – 1975. – № 6. – С. 67–71.
7. Лавренко В. А., Коваль А. Г., Климковский Ю. А. и др. Исследование коррозии серебряных покрытий продуктами термической деструкции полимерных материалов // Докл. АН СССР. – 1976. – **226**, № 1. – С. 122–124.
8. Lavrenko V. A., Koval' A. G., Gordienko S. P. et al. Corrosion of gold and silver coatings on copper in products of thermal destruction of polymers // Corrosion Science. – 1978. – **18**. – P. 809–818.
9. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхностях твердых тел. – Киев: Наук. думка, 1973. – 204 с.
10. Томас Д., Томас У. Гетерогенный катализ. – Москва: Мир, 1989. – 452 с.
11. Кравченко О. В., Бурдина К. П., Трашин С. А. и др. Термобарический синтез объемных образцов кристаллического нитрида углерода // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 2006. – **47**, № 4. – С. 266–268.
12. Ким Чжон Ил. Синтез кристаллического нитрида углерода в условиях лазерного и термобарического воздействия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 1999. – 24 с.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 08.05.2012

В. О. Лавренко, академік НАН України В. В. Скороход, А. О. Чеховський

Особенности электрохимического отримання нанопокриттів та нанопорошків металів, оксидів і нітридів методом електролізу ацетонітрилу при високих напруженостях электричного поля

З використанням органічного розчинника (ацетонітрилу) методом активації в електрохімічній коміріці при високих напруженостях электричного поля (400–2000 В/см) за різних режимів нерівноважного процесу на електродах (катодах та анодах) в системах Cd–Ni, Cu–Cu і Si–Si отримано нанопокриття та (або) нанопорошки CdO, Cd₃N₂, Cu, Cu₂O, α-C₃N₄, α-Si₃N₄ і β-Si₃N₄. При обговоренні механізмів катодних та анодних реакцій за участю мурашиної кислоти HCOOH як електроліту в роботі використано концепцію Христиансена і Крамерса, що відноситься до класичної кінетичної теорії Семенова–Хіншельвуда, а також отримані авторами раніше експериментальні дослідження відповідних перетворень органічних речовин та радикалів за допомогою методів мас-спектрометрії та вторинної іонно-іонної емісії. Встановлено, що в деяких випадках паралельно з реакціями електролізу на відповідних електродах можуть також відбуватися вторинні реакції — за механізмом гетерогенного каталізу.

V. A. Lavrenko, Academician of the NAS of Ukraine V. V. Skorohod,
A. A. Chehovskiy

Peculiarities of the electrochemical production of nanocoatings and nanopowders of metals, oxides, and nitrides by the electrolysis of acetonitrile at high electric field voltages

CdO, Cd₃N₂, Cu, Cu₂O, α-C₃N₄, α-Si₃N₄, and β-Si₃N₄ nanocoatings and (or) nanopowders have been obtained using the organic solvent (acetonitrile) as an electrolyte in the activated non-equilibrium electrochemical system with the use of Cd–Ni, Cu–Cu, and Si–Si as corresponding cathode–anode pairs at the high electric field voltages (400–2000 V). At the discussion of the mechanisms of cathodic and anodic reactions with the participation of HCOOH formic acid as an electrolyte, the Christiansen–Kramers conception of the Semenov–Hinshelwood classic kinetic theory and the results of previous investigations for the appropriate organic systems have been used, the latter being fulfilled by the authors in similar organic media using the methods of mass-spectroscopy and secondary ion-ion emission. It has been established that, in some cases in parallel to the electrolysis reactions, the secondary reactions run on the corresponding electrodes, the latter taking place according to the mechanism of heterogeneous catalysis.