

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ ХЛОРИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Новоселова И.А.^{*}, Олийник Н.Ф., Волков С.В.

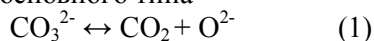
Институт общей и неорганической химии НАН Украины, пр. Палладина 32/34, Киев, 03142 Украина

^{*} Факс 38 0444243070, E-mail: iness@ionc.kar.net

Введение

Изучению особенностей электровыделения углерода из карбонатных и галогенидно-оксидных расплавов был посвящен цикл работ советских и зарубежных ученых [1 - 5]. Установлено, что при определенных условиях на катоде формируется твердая порошковая фаза углерода со 100 % выходом по току. Вопросы морфологии, структуры и дисперсности продукта остались не раскрытым из-за отсутствия в те годы высокоразрешающей техники анализа. Разными школами электрохимиков предлагались разные механизмы формирования углеродной фазы:

(1) – электролитическое выделение щелочного металла на катоде, который далее химически восстанавливал карбонат-анион до углерода; (2) – непосредственный разряд на катоде карбонат аниона до углерода; (3) – протекание предшествующей химической реакции кислотно-основного типа



с последующим разрядом на катоде диоксида углерода до углерода.

Цель данной работы – изучение особенностей выделения углерода из галогенидных расплавов, насыщенных диоксидом углерода под избыточным давлением до 20 атм. в диапазоне температур (500 - 800 °C).

Методы исследования - циклическая вольтамперометрия, электролиз с разными режимами контроля, химический и рентгенофазовый анализы, метод дифракции электронов, электронная микроскопия (трансмиссионная, сканирующая), КР- спектроскопия.

Результаты и обсуждение

Вольт-амперные исследования на игольчатом платиновом и золотом электродах показали, что при малых скоростях поляризации (меньше 0,2 В/сек) наблюдаются две хорошо выраженные волны восстановления CO_2 с предельными токами и потенциалами полуволн: (А) $E_{1/2} = -0,44$ В; (В) $E_{1/2} = -0,78$ В (рис. 1). На обратном ходе вольтамперограммы при потенциале возврата после первой волны анодный ток не наблюдается. Если возврат потенциала происходит после предельного

тока второй волны, на обратном ходе вольтамперограммы появляются две волны: (С) и (D). По мере сдвига потенциала возврата в отрицательную сторону ток первой волны (С) уменьшается тогда, как потенциал остается неизменным; потенциал пика второй волны (D) смещается в положительную область, а ток её растёт. Отличие I – E - кривых на золотом электроде состоит в наличии только одной волны (D) на обратном ходе вольтамперограммы, что связано, по-видимому, с отсутствием сплавообразования углерода с золотом.

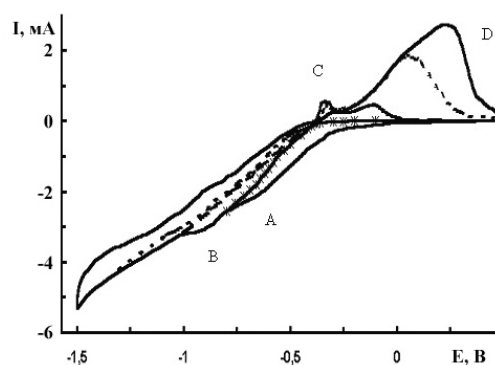


Рис.1 Циклические вольтамперограммы на платиновом игольчатом электроде при разных потенциалах возврата в расплаве NaCl-KCl (1:1) – CO_2 (10 атм.), $T = 750^\circ \text{C}$, скорость поляризации $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для раскрытия механизма катодных процессов были проведены электролизы в потенциостатическом (при потенциалах первой и второй волн) режимах. Электролиз при потенциале первой волны в качестве катодного продукта дал не сплошные серые покрытия с достаточно хорошей адгезией к платиновой подложке (рис. 2 а). Зондовый микроанализ показал, что они состоят из осажденных примесей (Ca, Mg, Si, Zn) и остатков расплава. При электролизе при потенциале второй волны получены чёрные покрытия, которые почти полностью обсыпались при остывании. Установлено, что чёрный продукт в основном состоит из углерода с незначительным количеством солей расплава. Исследование чёрного покрытия методом дифракции электронов на отражение показало, что оно

представляет собой поликристаллический графит (рис. 2 б, в).

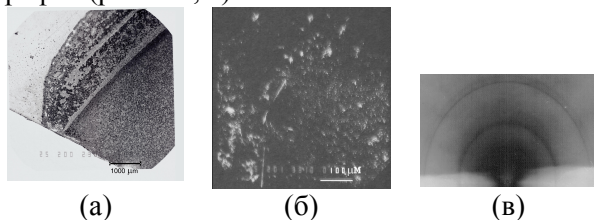
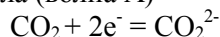


Рис. 2. Микрофотографии (а) серого покрытия, полученного из расплава NaCl-KCl-CO₂ (10 атм.), (E = - 0,6 В и T = 750°C) (б) черного покрытия (NaCl-KCl-CO₂ (5 атм.), E = - 1 В, T = 850°C) и его электронограмма (в).

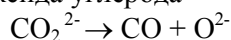
На основе анализа полученных данных предложен ЕСЕ (electrochemical-chemical-electrochemical) механизм электровосстановления CO₂:

Первая стадия – восстановление CO₂ до CO₂²⁻ радикала (волна А)

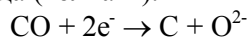


Образующийся радикал является неустойчивой и короткоживущей частицей, обладающей сильными восстановительными свойствами.

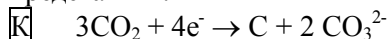
Вторая стадия – химическое образование монооксида углерода



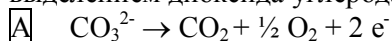
Третья стадия – необратимое электровосстановление СО до элементарного углерода (волна В).



Суммарную катодную реакцию можно представить:



На аноде происходит разряд карбонат-иона с выделением диоксида углерода и кислорода:



Итоговый процесс: CO₂ = C + O₂

С целью определения выхода по току катодного продукта и изучения его химического, фазового состава и структуры проведена его наработка при различных катодных плотностях тока ($i_k = 10 \div 200 \text{ mA/cm}^2$) в системе KCl-NaCl (1:1) – CO₂ (P_{CO2} = 5÷10 атм. и T = 750 °C). Установлено, что катодные осадки содержат углеродные наночастицы разных форм и структур: блоки аморфного углерода, кристаллический графит, углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна. Большинство УНТ являются многостенными, имеют изогнутую форму. Чаще всего они встречаются в виде клубков, реже – в виде отдельных трубок (рис.3). При этом один клубок состоит, как правило, из трубок одного

диаметра. Наружный диаметр трубок - от 5 до 250 нм, а внутренний от 2 до 140 нм. Почти все трубки частично заполнены солью. С увеличением плотности тока диаметр нанотрубок уменьшается (хотя в каждом продукте встречаются нанотрубки разных диаметров). При этом увеличивается общий выход по току продукта и доля нанотрубок относительно общей массы продукта.

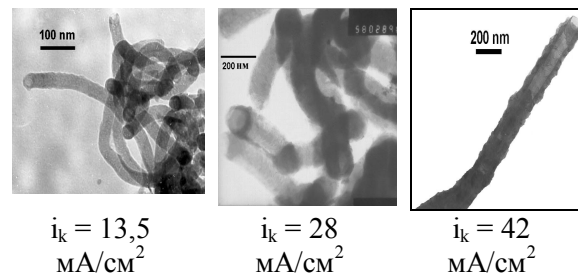


Рис.3 Микрофотографии катодных продуктов, полученные из расплава NaCl-KCl-CO₂(10 атм.) при разных плотностях тока.

Выводы. Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения нанодисперсных углеродных фаз (нанотрубок в том числе) методом электролизом солевых расплавов. Преимуществом метода является простота аппаратуры, экологическая чистота, экономичность, возможность управления структурой и морфологией продукта путем подбора оптимальных режимов электролиза.

Литература

- 1 Ingram M. D., Baron B., Janz G.J. The Electrolytic Deposition of Carbon from Fused Carbonates. *Electrochimica Acta*. 1966; 11(11): 1629-1639.
2. Bartlett H.E., Jonson K. E. Electrochemical Studies in Molten Li₂CO₃ - Na₂CO₃. *J. Electrochem. Society*. 1967; 144 (5): 457 – 461.
3. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И. и др. Особенности катодного выделения углерода при электролизе расплавленных карбонатов. *ДАН СССР*. 1968; 183(6): 1332 - 1334.
4. Смирнов М.В., Циковкина Л.А., Олейникова В.А. Катодные процессы на платиновом электроде в карбонатных расплавах. *Труды института электрохимии УФАН СССР*. 1970; 15: 135 - 139.
5. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Новоселова И.А. Электровосстановление углекислого газа под избыточным давлением в эквимольном расплаве KCl-NaCl. *Электрохимия*. 1987; 23 (7): 952 – 956.