

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ

Щур Д.В., Хотыненко Н.Г., Головки Э.И., Пишук О.В., Мильто О.В.,
Загинайченко С.Ю., Копылова Л.И., Власенко А.Ю.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина

Введение

Ранее была показана принципиальная возможность получения электрохимическим методом фуллереносодержащих покрытий на металлических электродах и зависимость их структуры от химического состава рабочего раствора и условий эксперимента [1].

В настоящей работе представлены результаты исследований термического окисления электроосажденных фуллереносодержащих анодных покрытий, показана зависимость параметров окисления от состава рабочего раствора. Проведены ИК-спектроскопические и рентгенофазовые исследования некоторых продуктов электролиза. Из сопоставления полученных результатов сделаны выводы о фазовом и химическом составе исследуемых веществ.

Условия эксперимента

Объектами исследований являлись анодные покрытия на Ni-электродах, полученные электрохимическим способом из раствора фуллеренов в толуоле (ТФ), фоновым электролитом к которому служил либо этанол (раствор ТФЭ), либо этанол с одной из добавок типа KOH, KBr, LiClO₄ или KCl (ТФЭ с добавками). Разность потенциалов между электродами зависела от состава рабочего раствора и соответствовала 600-1600 В для ТФЭ раствора и 10-80 В для ТФЭ раствора с указанными выше добавками.

Термогравиметрические исследования проводились с помощью дериватографа Q-1500D в условиях динамического нагрева покрытий на воздухе в диапазоне температур 20÷1000°C. ИК-спектры пропускания продуктов электролиза, механически отделенных от электродов (порошков), регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Specord 75-IR в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Окисление покрытий начинается при $T \geq 200$ °C. Температурный диапазон окисления, а также температура максимальной скорости процесса

окисления, зависят от состава рабочего раствора. При этом максимальная скорость окисления наблюдается при $T_{\max} = 435$ °C. Процесс окисления покрытия, полученного из ТФЭ раствора с добавкой KOH, характеризуется появлением на кривой DTG плеча при $T_1 = 350$ °C и острого пика при $T_{\max} = 470$ °C (рис.1, кр.2).

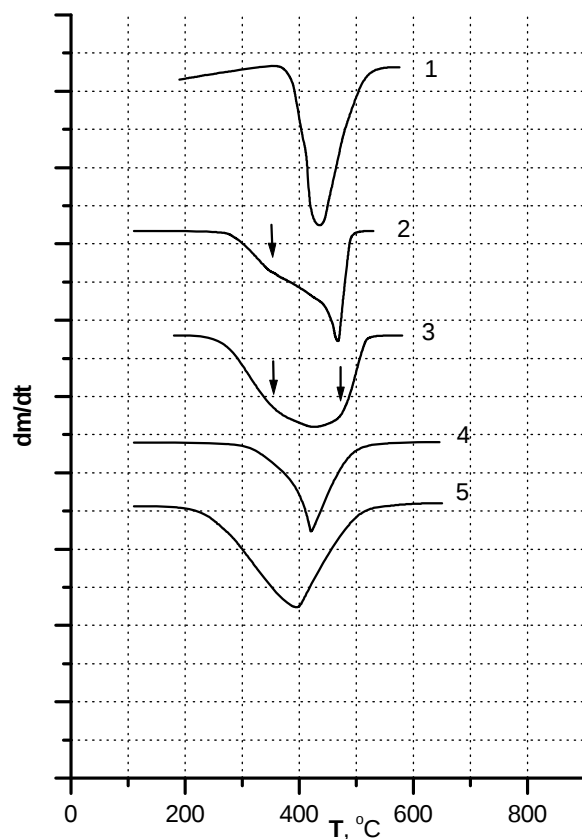


Рис.1. DTG-кривые окисления анодных покрытий на Ni-электродах, полученных при электролизе ТФЭ растворов с добавками и без них: 1–без добавок; 2–KOH; 3–KBr; 4–LiClO₄; 5–KCl.

Наблюдаемые особенности окисления анодных покрытий, полученных из ТФЭ растворов с добавками и без них, указывают на различие в их химическом составе. Согласно литературным данным [2,3] температура максимальной скорости окисления фуллеренов

находится в температурном интервале 420÷570 °С и зависит как от дисперсности, так и степени кристалличности фуллеренов [3-36].

Сопоставление экспериментальных термogravиметрических параметров с литературными данными окисления фуллеренов позволяет предположить, что анодное покрытие, полученное из ТФЭ раствора без добавок, состоит из фуллеренов с температурой окисления около ~435 °С, что подтверждается также ИК-спектроскопическими и рентгено-фазовыми исследованиями продуктов электролиза.

Таблица 1. Параметры окисления анодных продуктов электролиза ТФЭ растворов с добавками и без них.

№ п/п	Состав электр-ролита	Начало взаимод-действ., T, °С	DTG		
			T _{max} , °С	T ₁ , °С	T ₂ , °С
1	ТФЭ	200	435		
2	ТФЭ + КОН	280	470	350	
3	ТФЭ + КВг	240	419	350	470
4	ТФЭ + LiClO ₄	280	419		
5	ТФЭ + KCl	200	395		

Выводы

1. Приведены термические параметры окисления покрытий, полученных при электролизе ТФЭ растворов с добавками или без них. Установлена зависимость химического состава покрытий от вида добавки.
2. Показано, что при нагреве покрытия на воздухе, электроосажденного из ТФЭ раствора, происходит как возгонка фуллеренов, так и их графитизация.
3. Представлены ИК-спектры пропускания продуктов электролиза, полученных из ТФЭ растворов с добавками КВг или КОН и без них, а также дифрактограммы покрытий, электроосажденных из ТФЭ раствора без добавок и с добавкой КОН. Результаты анализа ИК-спектров пропускания и дифрактограмм подтверждают неоднородность химического состава покрытий, электроосажденных из ТФЭ раствора с добавкой КВг или КОН, представляющего собой смесь фуллеренов ГЦК-решетки и фуллереносодержащих соединений. Покрытие, электроосажденное из ТФЭ раствора без добавки, состоит из

фуллеренов ГЦК-решетки и является однофазной системой.

Литература

1. Matysina ZA, Schur DV, Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
2. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko SYu, Schur DV, The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
3. Schur DV, Dubovoy AG, Zaginaichenko SYu, Savenko AF, Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase, Extended Abstracts, An International Conference on Carbon Providence (Rhode Island, USA): American Carbon Society, 196-8, 2004,
4. Isayev KB, Schur DV, Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon
5. Zaginaichenko Svetlana Yu, Schur Dmitry V, Matysina Zinaida A, The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials, Carbon, 41, 7, 1349-1355, 2003, Elsevier
6. Shul'ga YuM, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga NYu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV, On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/Interperiodica
7. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV, Hydrogen solubility in alloys under pressure, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon
8. Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu, Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, International journal of hydrogen energy, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier
9. Nikolski KN, Baturin AS, Bormashov VS, Ershov AS, Kvacheva LD, Kurnosov DA, Muradyan VE, Rogozinskiy AA, Schur DV, Sheshin EP, Field emission investigation of carbon nanotubes doped by different metals, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 123-130, 2004, Springer Netherlands
10. Schur DV, Lavrenko VA, Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, Vacuum, 44, 9, 897-898, 1993, Pergamon
11. Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SY, Adejev VM, Voitovich VB, Phase transformations in metals hydrides, Hydrogen energy progress, 2,

1235-1244, 1996, UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA

12. Zaginaichenko SYu, Matysina ZA, Schur DV, The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon

13. Tarasov Boris P, Shul'ga Yuriy M, Lobodyuk Oleksander O, Onipko Oleksiy, Hydrogen storage in carbon nanostructures, International Symposium on Optical Science and Technology, 197-206, 2002, International Society for Optics and Photonics

14. Матысина ЗА, Загинайченко СЮ, Щур ДВ, Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах, 2006, Laboratory 67

15. Lytvynenko, Yu M, Schur, DV, Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal, Renewable energy, 16, 1, 753-756, 1999, Pergamon

16. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Baranowski, Bogdan, Shpak, Anatoliy P, Skorokhod, Valeriy V, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003, 172, 2006, Springer Science & Business Media

17. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Trefilov, VI, Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides, 82, 2002, Springer Science & Business Media

18. N.S. Anikina, S.Y. Zaginaichenko, M.I. Maistrenko, AD Zolotarenko, G.A. Sivak, D.V. Schur, L.O. Teslenko. Spectrophotometric Analysis of C 60 and C 70 Fullerenes in the Toluene Solutions / Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials // 2004, V. 172 NATO Science Series II. - P. 207-216

19. Чеховский А.А., Загинайченко С.Ю. Подсосонный В.И., Адеев В.М., Дубовой А.Г., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М.. Электросинтез фуллеритов / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП “Технопринт”, 2002, С. 214-218 (4-8 июня 2002 г., Минск).

20. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. Особенности процессов дугового синтеза углеродных наноматериалов. /

Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 121.

21. Залуцкий В.П., Дубовой А.Г., Щур Д.В., Золотаренко А.Д. Рентгеноструктурный метод исследования и диагностики углеродных наносистем / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 372.

22. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. К вопросу дугового синтеза углеродных наноматериалов / Сб.тезисов 3-ей Межд. конф-ции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», М.: Изд. МГУ, 2004, С.110.

23. В.М., Коваль А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Помыткин А.П., олотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Ориентированные углеродные нанотрубки, полученные каталитическим пиролизом ацетилена / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП “Технопринт”, 2002, С. 204-207 (4-8 июня 2002 г., Минск).

24. Каверина С.Н., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Матысина З.А., -Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Получение углеродных нанотрубок, заполненных переходными металлами / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП “Технопринт”, 2002, С. 208-211 (4-8 июня 2002 г., Минск).

25. Каверина С.Н., Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Золотаренко А.Д. Заполнение углеродных нанотрубок переходными металлами / Материалы 1-ой Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, 17-19 октября 2002 г., Москва: Изд. Ратмир-Вест, 2002, С. 213.

26. Савенко А.Ф., Боголепов В.А., Каверина С.Н., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Пишук В.К. Метод синтеза спиралеподобных углеродных нанотрубок / Труды 8-ой Международной конференции

“Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов”, Судак, Крым, Украина, сентябрь 14-20, 2003, С. 416-417.

27. Куций В.Г., Золотаренко А.Д., Боголепов В.А., Щур Д.В., Лысенко Е.А. Углерод-марганцевый электрод на основе наноструктурного углерода для источников тока / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 120.

28. Симановский А.П., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Щур Д.В. Синтез углеродных наноматериалов плазменнодуговым методом / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 127.

29. Майстренко М.И., Аникина Н.С., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Сивак Г.А., Щур Д.В., Определение коэффициентов экстинкции растворов C60 и C70 с помощью эвм, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 598-599, 2003

30. Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В. Щур Д.В., Количественный анализ толуольных растворов фуллеренов C60 и C70 спектрофотометрическим методом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 620-621, 2003

31. Золотаренко АД, Савенко АФ, Антропов АН, Майстренко МИ, Никуленко РН, Власенко АЮ, Пишук ВК, Скороход ВВ, Щур ДВ, Степанчук АН, Бойко ПА, Влияние природы материала стенки реактора на морфологию и

структуру продуктов дугового распыления графита, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 424-425, 2003

32. Щур Д.В., Астратов Н.С., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Защита ценных бумаг с помощью фуллеренов, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 832-833, 2003

33. Янкович В.Н., Золотаренко А.Д., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Особенности использования люминофоров в источниках света с холодным катодом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 853, 2003,

34. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, Т.И. Шапошникова, И.В. Ляху, Л.И. Копылова, А.Д. Золотаренко, Использование фуллеренов для защиты ценных бумаг, Труды VII Международной Конференции НАНСИС-2004, 124, 2004

35. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, И.В. Ляху, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга, А.Д. Золотаренко, Введение фуллеренов в ценные бумаги, Труды Международной Конференции Углеродные фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, Москва, Россия, 46, 2004

36. D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, A.F. Savenko, V.A. Bogolepov, S.N. Koverina, A.D. Zolotarenko, Helical carbon nanotubes, International conference Carbon "Carbon 04", Providence, Rhode Island, USA, 187, 2004