На правах рукописи

Coney

## Сычев Ярослав Игоревич

· -- —

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

02.00.05 - электрохимия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на сонскание ученой степени кандидата химических наук

> Красподар 2006

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского Госуниверситета им. Х.М. Бербекова.

Научный руководитель:

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

доктор химических наук, профессор КУШХОВ Хасби Билялович доктор химических наук, профессор БЕРЕЗИНА Нинель Петровна доктор химических наук, профессор ЗАЙКОВ Юрий Павлович Северо-Кавказский Государственный Технический Университет

Защита диссертации состоится 2 ноября 2006 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.101.10 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Авторсферат разослан 28 сентября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук, доцент

Hury

Киселева Н.В.

Актуальность темы. Углеродные напотрубки обладают комплексом ушикальных физико-химических свойств, что позволяет применять их для изготовления сенсоров, электрохимических конденсаторов, катодов люминесцентных осветительных ламп и дисплеев, полупроводниковых приборов (транзисторы, диоды), а также элементов компьютерных процессоров. УНТ могут применяться в качестве катализаторов (носителей катализаторов) химических реакций, армирующего компонента при выращивании нанокомпозитных структур и во многих других областях науки и технологии.

Одним из перспективных методов синтеза углеродных нанотрубок является электрохимический метод, который был разработан в 1995 году Хсу с сотрудниками (Суссекский Университет, Великобритания). Позднее этой проблемой стали заниматься группы Фрея с сотрудниками в Кембриджском Университете (Великобритания) и Баи с сотрудниками (лаборатория MSS/MA'Г, CNRS UMR, Париж, Франция).

Преимущество электрохимического синтеза по сравнению с другими способами получения углеродных нанотрубок заключается в TOM. что электросинтез возможен при относительно низких температурах. Это позволяет снизить эпергозатраты и, соответственно, стоимость конечного продукта. Следует дещевизну исходных материалов, используемых процессе отметить в электрохимического синтеза, а также возможность регенерации использованного электролита, что позволяет создать непрерывную технологию производства УНТ, т.е. технологию практически безотходную и экологически безопасную.

Однако, несмотря на интенсивные исследования процесса электрохимического синтеза УНТ, данная проблема не может считаться решенной, т.к. пока не предложены эффективные способы управления процессом синтеза, что позволило бы получать нанотрубки с заданными характеристиками.

Было установлено, что применение в качестве материала катода графита вместо аморфного углерода также приводит к образованию углеродных нанотрубок. Также было найдено, что нанотрубки можно получить не только осаждением металлического лития на графит, но и других щелочных и щелочноземельных металлов, таких как натрий и кальций. В настоящее время нет единого мнения о механизме образования углеродных напотрубок. Так, Хсу с сотрудниками предложили карбидный механизм образования УНТ, а Фрей с сотрудниками – интеркаляционный механизм.

Цель работы состояла в поиске методов эффективного управления характеристиками синтезируемых электрохимическим методом углеродных нанотрубок, т.е. в нахождении зависимости между параметрами электрохимического синтеза (состав электролита, температура, время электролиза, катодная плотность тока и т.д.) и свойствами получаемых УНТ.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- 1. Исследование многостадийного механизма образования углеродных нанотрубок при электрохимическом способе их получения.
- 2. Изучение процесса электровосстановления ионов щелочных и щелочноземельных металлов из расплавов их хлоридов и выявление влияния условий

3

электроосаждения на процесс интеркаляции указанных металлов в решетку графита.

- 3. Исследование зависимости морфологии и физико-химических свойств синтезированных нанотрубок от параметров электролиза (температура, состав электролита, катодная плотность тока, время и т.п.).
- 4. Поиск новых расплавленных систем (электролитов) для синтеза УНТ с прогнозируемыми свойствами.

Научная новизна. Введено понятие обратимости материального баланса, которое было применено для описания процессов электрохимического восстановления щелочных (натрий, литий) и щелочно-земельных (кальций) металлов из соответствующих им хлоридных расплавов.

С помощью электрохимических методов исследования, применяя понятие обратимости материального баланса, было подтверждено наличие интеркаляции атомов натрия, лития и кальция в структуру графита при электроосаждении данных металлов на поверхность графитового катода. Показано влияние температуры на процесс интеркаляции атомов лития.

Впервые в экспериментальной практике углеродные нано- и микротрубки синтезированы в расплаве гидроксида натрия, а также в двух- и трехкомпонентных хлоридных расплавах NaCl-CaCl<sub>2</sub>(5 мол. %), NaCl-MgCl<sub>2</sub>(5 мол. %) и NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>(5 мол. %).

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть взяты за основу при разработке технологии электрохимического синтеза углеродных нанотрубок в хлоридных и щелочных расплавах, а также технологии получения композитов, армированных УНГ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были иредставлены на евронейских конференциях по расплавленным солям (Карребексминде, Дания, 2000), (Пиеховице, Польша, 2004), на XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Екатеринбург, 2004), на VII-м международном симпозиуме по химии и технологии расплавленных солей (Тулуза, Франция, 2005) и на 8-м международном Фрумкинском симпозиуме (Москва, 2005).

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 10 печатных работах, в том числе в 5 статьях и 5 тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 123 страцицах машинописного текста, включает 10 таблиц и 60 рисунков.

Во введении дается обоснование целесообразности и актуальности выбранной темы. Сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приводятся сведения о строении, свойствах, методах получения и областях применения углеродных нанотрубок. Представлено современное состояние проблемы электрохимического способа получения углеродных нанотрубок галогенидных в расплавах. Огмечается его перспективность с точки зрения снижения затрат на производство нанотрубок. На основании проведенного литературы анализа сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе обоснован выбор элсктрохимических и физико-химических методов исследования, приведены методики проведения экспериментов и подготовки реактивов, дано описание конструкции электрохимической ячейки и электродов, охарактеризованы использованные в работе приборы и оборудование.

Для решения поставленных задач были выбраны следующие методы; циклическая хроновольтамперометрия с линейной разверткой потенциала при стационарных и нестационарных режимах поляризации, потенцио- и гальваностатический электролиз, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия.

Вольтамперные измерения проводили с помощью комплекса VoltaLab 40 с потенциостатом типа PGZ-301 в интервале скоростей развертки потенциала 0,01 B/c – 20,0 B/c, а электролиз – с помощью потенциостата, а также с помощью импульсного программируемого источника тока типа Konstanter SSP 120-40. Эксперименты проводились в специально сконструированной электрохимической ячейке в атмосфере инсртного газа. Анализ полученных образцов наногрубок производился с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа марки Hitachi S-570, оснащенного анализатором EDS марки Rontee M5 (Rontee GmbH), и атомно-силового микроскопа марки Nanoscope IIIa Dimension<sup>™</sup> 3100 (Digital Instruments).

Исследование процессов интеркаляции натрия, лития и кальция в решетку графита проводилось в расплаве хлорида соответствующего щелочного (щелочноземельного) металла. Помимо вышеуказанных солевых расплавов, для синтеза углеродных нанотрубок также применялся расплавленный гидроксид натрия и следующие солевые смеси: NaCl-CaCl<sub>2</sub>(5 мол. %), NaCl-MgCl<sub>2</sub>(5 мол. %), NaCl-NiCl<sub>2</sub>(5 мол. %), NaCl-MgCl<sub>2</sub>(5 мол. %).

Третья глава посвящена исследованию процесса интеркаляции щелочных (натрий и литий) и щелочно-земельных (кальций) металлов в решетку графита, который принято считать первой и основной стадией электрохимического синтеза углеродных нанотрубок.

В четвертой главе описаны результаты исследования процесса электрохимического синтеза, а также морфологии полученных углеродных нанои микротрубок в щелочных и хлоридных расплавах.

В выводах сформулированы основные результаты диссертационного исследования.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Типичные вольтамперограммы, снятые в расплаве хлорида натрия при скоростях развертки потенциала 3,0 и 0,3 В/с и потенциале возврата -1,5 В на молибденовом, стеклоуглеродном (СУ) и графитовом электродах соответственно, представлены на рис. 1-3. Видно, что заряд, переносимый в анодной части кривой, значительно меньше, чем в катодной части, т.е. часть металла, осажденного на поверхности электрода, электрохимически не окисляется в анодной части вольтамперных кривых. Это может быть связано с исчезновением металлического

5

натрия с поверхности электрода в результате его диффузии в объем электролита либо материала электрода, т.е. графита.

Типичные вольтамперные кривые, снятые на стеклоуглеродном и графитовом электродах в расилаве хлорида лития при скоростях развертки потенциала 3,0 и 0,3 В/с и потенциале возврата -1,5 В приведены на рис. 4 и 5. Видно, что соотношение между площадями, ограничиваемыми катодной и анодной ветвью вольтамперных кривых изменяется в зависимости от скорости развертки потенциала. При скорости 3,0 В/с площадь под катодными ветвями вольтамперных зависимостей больше, чем под анодными. Однако при 0,3 В/с эта разница не так значительна, особенно на графитовом электроде.

На рис. 6-8 представлена зависимость параметра обратимости *Rev*, рассчитанного на основании компьютерной обработки снятых в расплаве хлорида натрия вольтамперных кривых, от десятичного логарифма скорости развертки потенциала. На основании полученных зависимостей можно сделать следующие выводы:

- Для молибденового рабочего электрода зависимость Rev lg v (рис. 6) имеет Sобразный вид. Значение параметра обратимости для большинства кривых при v > 1,0 B/c составляет порядка 50% и стремится к нулю при v < 0,1 B/c. Такое поведение может быть объяснено быстрой диффузией осажденного натрия в объем расплава. При очень низких скоростях развертки потенциала практически 100% натрия покидает поверхность электрода, т.е. незначительная доля осажденного металла окисляется электрохимически в анодном полуцикле. Однако при высоких скоростях развертки потенциала теряется лишь часть натрия, осажденная в катодном полуцикле, а часть натрия, осажденная в начале анодного полуцикла, окисляется электрохимически в конце анодного иолуцикла.
- 2. В случае стеклоуглеродного рабочего электрода (рис. 7) значения параметра обратимости составляют 50-60% при наибольшей скорости развертки потенциала (20,0 В/с). Однако при уменьшении скорости развертки все больше и больше осажденного натрия окисляется электрохимически, т.е. все меньшее его количество теряется в объеме расплава хлорида натрия вследствие диффузии. Вероятно, это вызвано способностью натрия к адсорбированию на поверхности стеклоуглерода с образованием стабильного соединения NaC<sub>x</sub>. Однако скорость адсорбции ниже скорости диффузии в объем расплава хлорида натрия; поэтому стабилизация осажденного натрия на поверхности электрода болсе выражена при низких скоростях развертки потенциала.
- 3. Для графитового электрода (рис. 8) значения параметра обратимости при наибольшей скорости развертки потенциала (20,0 В/с) приблизительно те же самые, что и для стеклоуглеродного электрода. При скорости развертки порядка 3,0 В/с параметр обратимости проходит через максимум. В этой точке значения параметра обратимости для графитового электрода значительно выше таковых для стеклоуглеродного электрода. Это означает, что на поверхности графита атомы натрия стабилизируются в большей степени, нежели на поверхности стеклоуглерода. Вероятно, это вызвано большей шероховатостью, т.е. более высокой площадью специфической поверхности графита по сравнению со стеклоуглеродом, что приводит к увеличению количества адсорбированного натрия. Однако при понижении скорости развертки

потенциала значение параметра обратимости резко падает до нуля в противоположность тому, что наблюдалось в случае стеклоуглеродного рабочего электрода. Очевидно, это вызвано диффузией атомов натрия в графит и стабилизацией патрия в графите за счет образования интеркаляционного соединения.

Обнаруженные эффекты адсорбции и интеркаляции подтверждаются формой и характеристиками приведенных вольтамперограмм. На рис. 1-3, при переходе от молибденового к стеклоуглеродному и далее к графитовому электроду, наблюдается тенденция к уширению анодного пика, а также к сдвигу его потепциала в область положительных значений. Обычно такое поведение имеет место в случае, если процесс восстановления осложняется адсорбцией либо образованием соединения. Таким образом, форма и парамстры представленных вольтамперных кривых могут служить свидетельством того, что адсорбция в случае стеклоуглеродного электрода и адсорбция/интеркаляция – в случае графитового – играют важную роль в процессе восстановления натрия.

Параметр обратимости, рассчитанный для вольтамперограмм, снятых в расплаве хлорида лития на молибденовом, стеклоуглеродном и графитовом электродах, представлен в виде зависимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала на рис. 9-11.

Как видно из зависимости рис. 9, значения параметра обратимости для случая молибденового рабочего электрода составляют 55-65% при v > 1,0 В/с и 10-20% при v < 0,1 В/с, что несколько выше значений параметра обратимости, наблюдаемых при электровосстановлении натрия на молибденовом электроде. Однако характер зависимости параметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки остается прежним. Таким образом, можно утверждать, что при электровосстановлении латрия его хлорида также имеет место диффузия металла в объем электролита, хотя и менее выраженная, чем в случае электровосстановления натрия, т.к. значения параметра обратимости в случае электровосстановления лития несколько выше.

Из зависимости рис. 10 следует, что для случая стеклоуглеродного электрода значение параметра обратимости составляет порядка 50% при скорости развертки потенциала 20,0 В/с, тогда как при 0,03 В/с значение параметра обратимости – 75-85%. Это может быть объяснено адсорбцией атомов лития на поверхности электрода с образованием поверхностного соединения  $\text{LiC}_x$ , т.е. аналогично тому, что наблюдалось в случае натрия. Это подтверждается наличием на вольтамперных кривых (рис. 4) широких анодных пиков. Следует отметить, что атомы лития в большей степени склонны к адсорбции к углероду в сравнении с атомами натрия, т.к. параметр обратимости в случае лития выше, чем в случае натрия при низких скоростях развертки потенциала (см. рис. 7 и 10). Это согласуется с атомными радиусами данных щелочных металлов (0,155 нм для лития и 0,189 нм для натрия, соответственно).

В случае графитового электрода параметр обратимости *Rev* для большинства кривых находится в пределах 75-90% (рис. 11), что несколько выше, чем для стеклоуглеродного электрода, и объясняется более высокой степенью стабилизации лития на графите по сравнению со стеклоуглеродом, т.е. аналогично тому, как это было объяснено для натрия. В отличие от натрия, для лития не наблюдается падения значений параметра обратимости при низких скоростях развертки потенциала (ниже 3,0 B/c). Это объясняется тем фактом, что литий имеет значительно меньший атомный радиус, чем натрий (см. выше). Атомы лития, интеркалировавшие в пространство между слоями графита (расстояние между последними составляет 0,335 нм), могут свободно выходить из графита и электрохимически окисляться при обращении направления развертки потенциала, т.е. интеркаляция лития в решетку графита является обратимым процессом, тогда как интеркаляция натрия – необратимым. Следовательно, большая по сравнению с натрием часть металлического лития, осажденного на электроде, окисляется электрохимически, что приводит к росту значения параметра обратимости при скоростях развертки потенциала ниже 3,0 B/c.





1 – съемка при v = 3,0 B/c, 2 – при v = 0,3 B/c; E = (+0,2; -1,5) B; T = 1123 K Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве хлорида натрия на молибденовом электроде



1 – съемка при v = 3,0 В/с, 2 – при v = 0,3 В/с; E = (+0,2; -1,5) В; T = 1123 К Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы, сиятые в расплаве хлорида натрия на графитовом электроде



E, B

1 – съемка при v = 3,0 B/c, 2 – при v = 0,3 B/c; E = (+0,2; -1,5) B; T = 1123 K Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве хлорида натрия на стеклоуглеродном

электроде



1 – съемка при v = 3,0 B/c, 2 – при v = 0,3 B/c; E = (-0,4; -1,5) B; T = 973 К Рисунок 4 – Циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве хлорида лития на стеклоуглеродном электроде

<sup>1</sup> Для удобства идентификации кривые 2 на рис. 1-5 и 12-14 «приподняты» по оси илотности тока относительно своих истинных значений на 1 А/см<sup>2</sup>



E, B

1 – съемка при v = 3,0 B/c, 2 – при v = 0,3 B/c; E = (-0,4; -1,5) B; T = 973 К Рисунок 5 – Циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве хлорида лития на графитовом электроде



Рисунок 6 – Зависимость параметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала для вольтамперных кривых, снятых на молибденовом электроде в расплаве хлорида натрия. T = 1123 К



обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала для вольтамперных кривых, снятых на стеклоуглеродном электроде в расплаве хлорида натрия. T = 1123 К







Рисунок 9 – Зависимость параметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала для вольтамперных кривых, снятых на молибденовом электроде в расплаве хлорида лития. *T* = 973 К



Рисунок 10 – Зависимость нараметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала для вольтамперных кривых, снятых на стеклоуглеродном электродс в расплаве хлорида лития. *T* = 973 К



Рисунок 11 – Зависимость параметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала для вольтамперных кривых, снятых на графитовом электроде в расплаве хлорида лития. T = 973 К

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Типичные вольтамперные кривые, снятые на молибденовом, стеклоуглеродном и графитовом электродах в расплаве хлорида кальция при скоростях развертки потенциала 3,0 и 0,3 В/с и потенциале возврата -1,5 В приведены на рис. 12, 13 и 14 соответственно. Следует отметить, что в случае молибденового электрода заряд, переносимый в анодной части кривой, значительно меньше заряда, переносимого в катодной части, что может быть вызвано переходом части осажденного кальция в объем электролита. Однако в случае стеклоуглеродного и графитового электродов столь значительного различия всличин зарядов, переносимых катодной и анодной частях в вольтамперных кривых, не наблюдается.

Параметр обратимости, рассчитанный для вольтамперограмм, спятых в расплаве хлорида кальция на молибденовом, стеклоуглеродном и графитовом электродах, представлен в виде зависимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала на рис. 15-17.

Как видно из зависимости рис. 15, значения параметра обратимости для случая молибденового рабочего электрода составляют 45-55% при v > 1.0 В/с и стремятся к нулю при понижении скорости развертки потенциала, т.е. характер зависимости параметра обратимости от десятичного логарифма скорости характеру подобной развертки аналогичен зависимости: ДЛЯ случая электровосстановления натрия на молибденовом электроде. Из литературных источников известно, что растворимость металлического кальция в расплаве хдорида кальция при 1173 К составляет 3,9 мол. %. Таким образом, можно утверждать, что при электровосстановлении кальция из расплава его хлорида также имеет место диффузия осажденного металла в объем электролита, как и в случае электровосстановления щелочных металлов. Следует отметить, что значения параметра обратимости в случае восстановления кальция и патрия приблизительно одинаковы, что говорит о близких значениях скоростей диффузии этих двух металлов в объем электролита.

Из зависимости рис. 16 следует, что для случая стеклоуглеродного электрода значение параметра обратимости составляет порядка 50-60% при скорости развертки потенциала 20,0 В/с и несколько уменьшается, а затем растет при уменьшении скорости развертки. Увеличение значения параметра обратимости объясняется адсорбцией атомов кальция на поверхности электрода с образованием поверхностного соединения CaC<sub>x</sub>, т.е. аналогично тому, что наблюдалось в случае щелочных металлов. Это подтверждается наличием на вольтамперных кривых (рис. 13) широких анодных пиков. Следует отметить, что атомы кальция и натрия в одинаковой степени склонны к адсорбции к углероду, т.к. значения параметра обратимости электровосстановления данных двух металлов при низких скоростях развертки потенциала практически совпадают (см. рис. 7 и 16). Это согласуется с атомными радиусами данных металлов (0,197 нм для кальция и 0,189 нм для натрия, соответственно).

Для графитового электрода (рис. 17) значения параметра обратимости при наибольшей скорости развертки потенциала (20,0 В/с) приблизительно те же самые, что и для стеклоуглеродного электрода. При скорости развертки порядка 3,0 В/с параметр обратимости проходит через максимум, т.е. при данной скорости атомы кальция стабилизируются на поверхности графита в большей степени, нежели на поверхности стеклоуглерода. Однако при понижении скорости развертки обратимости потенциала параметр резко уменьшается противоположность тому, что наблюдалось в случае стеклоуглеродного рабочего электрода. Очевидно, это вызвано диффузией атомов кальция в графит и стабилизацией кальция в графите за счет образования интеркаляционного соединения. Сравнивая характер зависимости параметра обратимости электровосстановления натрия и кальция от десятичного логарифма скорости развертки потенциала (рис. 8 и 17 соответственно), можно сделать вывод, что процесс интеркаляции кальция в графит, также как и натрия, является необратимым.



E, B

1 – съемка при v = 3,0 В/с, 2 – при v = 0,3 В/с; E = (-0,2; -1,5) В; T = 1123 К Рисунок 12 – Циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве хлорида кальция на молибденовом электроде



E, B

1 – съемка при v = 3,0 В/с, 2 – при v = 0,3 В/с; E = (-0,2; -1,5) В; T = 1123 К Рисунок 13 – Циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве хлорида кальция на стеклоуглеродном элсктроде





1 – съемка при v = 3,0 B/c, 2 – при v = 0,3 B/c; E = (-0,2; -1,5) B; T = 1123 K Рисунок 14 – Циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве хлорида кальция на графитовом электроде



Рисунок 15 – Зависимость параметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала для вольтамперных кривых, снятых на молибденовом электроде в расплаве хлорида кальция. T = 1123 К



Рисунок 16 – Зависимость параметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала для вольтамперных кривых, снятых на стеклоуглеродном электроде в расплаве хлорида кальция. T = 1123 К



Рисунок 17 – Зависимость параметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала для вольтамперных кривых, снятых на графитовом электроде в расплаве хлорида кальция. T = 1123 К

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ

На рис. 18-20 представлены типичные трехмсрные зависимости параметра обратимости процесса электровосстановления лития от десятичного логарифма скорости развертки потенциала и температуры на молибденовом, стеклоуглеродном и графитовом электродах соответственно.

Как следует из рис. 18, параметр обратимости материального баланса несколько уменьшается при повышении температуры. Выше говорилось о влиянии диффузии осажденного щелочного металла в объем электролита. Известно, что диффузия является активационным процессом, скорость которого возрастает с увеличением температуры в силу увеличения кинетической энергии диффундирующих частиц. Это означает, что с повышением температуры большее количество металлического лития успевает перейти в расплав за один и тот же промежуток времени, что приводит к уменьшению параметра обратимости процесса. Таким образом, полученная температурная зависимость параметра обратимости представляется закономерной.

Значения параметра обратимости для случая стеклоуглеродного рабочего электрода также уменьшаются с увеличением температуры (рис. 19). Выше обсуждалось влияние на процесс электровосстановления адсорбции осажденного на поверхности стеклоуглеродного и графитового электродов металлического лития. Особенно данный эффект выражен при скоростях развертки потенциала ниже 1,0 В/с. Как известно, действие адсорбционных сил уменьшается с ростом температуры из-за усиления колебательного движения адсорбированных частиц, что приводит к понижению степени адсорбции. Следовательно, большее количество осажденного на электроде лития оказывается несвязанным, и переходит в объем расплава под влиянием диффузии, что приводит к уменьшению параметра обратимости.



Рисунок 18 – Зависимость параметра обратимости от десятичного ногарифма скорости развертки потенциала и температуры для вольтамперных кривых, снятых на молибденовом электроде в расплаве хлорида лития при потенциале возврата -1,6 В



Рисунок 19 – Зависимость параметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала и температуры для вольтамперных кривых, снятых на стеклоуглеродном электроде в расплаве хлорида лития при потенциале возврата -1,6 В



Рисунок 20 – Зависимость параметра обратимости от десятичного логарифма скорости развертки потенциала и температуры для вольтамперных кривых, снятых на графитовом электроде в расплаве хлорида лития при потенциале возврата -1.6 В

В случае графитового рабочего электрода параметр обратимости также уменьшается с увеличением температуры (рис. 20). Это объясняется тем, что, помимо усиления диффузии металлического лития и ослабления адсорбции, также имеет место усиление процесса интеркаляции лития в решетку графита. Интеркаляция щелочных и щелочно-земельных металлов в графит является, по сути, диффузионным процессом, поэтому следует ожидать увеличения его скорости с повышением температуры. Иными словами, большее количество металлического лития внедряется в решетку графита за единицу времени (и, вероятно, на большую глубину), что приводит к возникновению затруднений при выходе атомов лития на поверхность раздела электрод/электролит при изменении направления развертки потенциала. Таким образом, меньшее количество металла окисляется электрохимически в анодной части вольтамперных кривых, что приводит к понижению параметра обратимости процесса.

Следуст отметить, что под влиянием подобного рода «ускоренной» интеркаляции щелочного металла возможно ускоренное разрушение графитового катода, используемого при электрохимическом синтезе углеродных нанотрубок, что, в свою очередь, может привести к понижению эффективности процесса электролиза, т.е. к уменьшению количества синтезированных трубок.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, полученных электрохимическим методом

Электронно-микроскопические снимки образцов УНТ, полученных электролизом расплавленного хлорида лития при катодных плотностях тока 2,50 А/см<sup>2</sup> и 2,00 А/см<sup>2</sup>, представлены на рис. 21 и 22 соответственно. Следует отметить, что в данном случае трубки были обнаружены лишь в объеме электролита, но не на поверхности графитового катода. Средний днаметр трубок в образце 1 (рис. 21) составляет 50 пм, тогда как в образце 2 (рис. 22) - 150 нм. В первом эксперименте электролиз проводился после съемки большого числа вольтамперных кривых, поэтому электролит к моменту начала электролиза мог быть насыщен металлическим литием или, по крайней мере, содержать некоторое его количество, что могло повлиять на ход процесса синтеза и диаметр синтезированных трубок. Однако для установления влияния щелочного металла, расплаве своего хлорида, требуются дальнейшие в растворенного экспериментальные исследования. Установить длипу полученных УНТ не представляется возможным, т.к. трубки видны лишь частично. Согласно результатам элементного анализа трубки состоят главным образом из углерода с небольшой примесью нерастворенного хлорида литня. Оба образца были также проанализированы с помощью метода АСМ, однако трубок с диаметром менее 50 нм обнаружить в них не удалось. and the share of



Рисунок 21 - Электронномикроскопический (SEM) снимок углеродных нанотрубок, полученных в углеродных нанотрубок, полученных в расплаве хлорида лития  $(j_{\kappa am} = 2,50 \text{ A/cm}^2, \tau = 20 \text{ MMH.},$ *T* = 973 K)



Рисунок 22 - Электропномикроскопический (SEM) снимок расплаве хлорида лития  $(j_{\kappa am} = 2,00 \text{ A/cm}^2, \tau = 18 \text{ мин.},$ T = 973 K)

Электролиз в расплаве хлорида лития при катодной плотности тока 4,50 А/см<sup>2</sup> приводит к полному разрушению активной части катода уже на 5-й минуте. В образце углеродного материала, извлеченного из застывшего электролита, были обнаружены нанотрубки диаметром 100-120 нм, однако их количество было значительно меньшим по сравнению с предыдущими образцами. При этом образец УНТ был сильно загрязнен частицами аморфного углерода. Вероятно, это вызвано высокой скоростью интеркаляции металлического лития в решетку графита, что приводит к высокой степени фрагментации последней.

Было обнаружено, что повышение температуры электролита приводит к уменьшению выхода УНТ и одновременному увеличению выхода аморфного углерода, что также можно объяснить увеличением скорости интеркаляции металлического лития в графит.

На рис. 23 представлен электронно-микроскопический снимок образца углеродных нанотрубок, полученного электролизом расплава хлорида натрия при катодной плотности тока 0,71 A/cm<sup>2</sup>. Внешний диаметр полученных нанотрубок составляет 100-120 нм и практически не изменяется при увеличении катодной плотности тока до значения 1,27 A/cm<sup>2</sup>.



микроскопический (SEM) снимок углеродных нанотрубок, полученных в расплаве хлорида натрия (*j<sub>kam</sub>* = 0,71 A/см<sup>2</sup>, *T* = 1123 K)



Рисунок 24 – Электронномикроскопический снимок углеродных нанотрубок, полученных в расплаве хлорида кальция ( $j_{kom} = 0,39$  A/см<sup>2</sup>,  $\tau = 20$  мин., T = 1123 K)

На рис. 24 представлен электронно-микроскопический снимок образца углеродных нанотрубок, полученный электролизом расплава хлорида кальция при катодной плотности тока 0,39 А/см<sup>2</sup>. Диаметр нанотрубок, представленных на рисунке, составляет около 200 нм и также практически не зависит от плотности тока.

На рис. 25 показан электронно-микроскопический снимок образца углеродных нанотрубок, полученных электролизом расплава гидроксида натрия при катодной плотности тока 0,69 А/см<sup>2</sup>. Видно, что диаметр нанотрубок, представленных на рисунке, составляет около 120 нм.

На вышеприведенных фотографиях видно, что основная масса углеродных нанотрубок, синтезированных в однокомпонентных расплавах хлоридов лития, натрия, кальция, а также гидроксида натрия представляет собой изогнутые трубки. При этом на рис. 22 и 24 отчетливо видно, что, по крайней мере, один из концов нанотрубок заканчивается вершиной, напоминающей по форме полусферу.



Рис. 25. Электронно-микроскопический (SEM) снимок углеродных нанотрубок, полученных в расплаве гидроксида натрия ( $j_{kum} = 0,69 \text{ A/cm}^2$ ,  $\tau = 20 \text{ мин.}$ , T = 673 K)

Анализ образцов углеродного материала, полученного непрямым осаждением натрия, а также кальция на графит (данные металлы в процессе электролиза растворялись в расплаве соответствующего хлорида и затем уже попадали на поверхность графитового образца) показал наличие в нем углеродных наночастиц, а также частиц с размерами более 5 мкм. В то же время углеродные нано- и микротрубки в данных образцах отсутствуют. Таким образом, можно предположить, что при данных условиях интеркаляция атомов натрия (кальция) в решетку графита происходит с высокой скоростью, что приводит к высокой степени фрагментации графитовых слоев либо к отделению и переходу в солевой расплав целых графитовых «блоков».

Электролиз в расплаве NaCl-NiCl<sub>2</sub> при плотностях тока ниже предельной для никеля не приводит к образованию углеродных нано- и микротрубок. И хотя металлический радиус атома никеля составляет 0,124 нм, интеркаляции его атомов в решетку графита, вероятно, не происходит. Это является доказательством того, что процесс интеркаляции обусловлен строением электронных оболочек интеркалирующих атомов, а не только их размерами. Именно интеркаляция играет ключевую роль в образовании углеродных панотрубок при электролизе расплавленных солей.

Интеркаляционный механизм, предложенный Фреем с сотрудниками, в целом представляется более реалистичным по сравнению с карбидным механизмом, предложенным Хсу с сотрудниками. Однако следует отметить, что более вероятным процессом является интеркаляция не ионов, а атомов щелочного либо щелочно-земельного металла. Т.е. атом металла, образующийся в результате электродного процесса, под действием градиента концентрации проникает внутрь кристаллической решетки графита, вызывая возникновение механического напряжения и деформацию графитовых слоев. Под действием деформирующих сил происходит отделение слосв графита и переход их в расплав. Движущей силой процесса образования нанотрубок являются силы притяжения между краями графитовых слоев, находящихся в расплаве и имеющих разорванные связи. Процессу формирования трубок могут способствовать пузырьки хлора, образующиеся на дне и стенках стеклоуглеродного тигля, являющсгося анодом. Поднимаясь сквозь расплавленную соль, они вызывают конвективные потоки в расплаве, что может способствовать изгибанию плавающих в нем графитовых слоев.

Вероятность протекания процесса интеркаляции катионов в решетку графита (по крайней мере, на значительную глубину) мала по причине разделения зарядов, электрод/электролит поверхности раздела вследствие возникающего на относительно большого размера анионов хлора (их радиус составляет 0,181 нм), что затрудняет интеркаляцию последних в графитовую решетку вслед за катионами металла. С другой стороны под воздействием катодного потенциала хлорид-ионы будут стремиться отойти от поверхности катода вглубь электролита, при этом увлекая за собой катионы металла, интеркалировавшие в решетку графита. Экспериментальным доказательством отсутствия интеркаляции катионов шелочного либо щелочно-земельного металла в решетку графита является отсутствие сколько-нибудь значительных изменений поверхности графитового образца либо расплава хлорида щелочного или щелочно-зсмельного металла (либо их смеси) при выдержке образца в расплаве без пропускания электрического тока. Более того, для расплава хлорида лития было обнаружено наличие порогового значения катодной плотности тока, которое при температуре 973 К составляет 0,23 А/см<sup>2</sup>. При более низких плотностях катодного тока образования углеродных трубок не происходит.

На рис. 26 показан электронно-микроскопический снимок образца, извлеченного из солевого электролита. Материал, извлеченный из смеси NaCl-MgCl<sub>2</sub>, содержит большое количество аморфного углерода, а также отдельные углеродные трубки (волокна) диаметром около 100 нм и длиной до 10 µм. Согласно результатам энергорассеивающей спектроскопии (EDS) образцы состоят главным образом из углерода, но также в образцах обнаружены следы хлоридов.

На рис. 27 показан АСМ-снимок образца (площадь сканирования 2,5х2,5 µм), полученного с поверхности катода, использованного для электролиза в расплаве NaCl-CaCl<sub>2</sub>. На снимке видна структура, невидимая на электронномикроскопическом снимке. В пространстве между кластерами углерода (вероятно аморфного) мы можем видеть длинную прямую нанотрубку.

На рис. 28, в 3D-изображении на поверхности подложки видны цепь сферических тел малого размера, а также торы, происхождение которых па данный момент не ясно. Они присутствуют главным образом в образце, полученном с поверхности электрода, использованного для электролиза в расплаве NaCl-MgCl<sub>2</sub>. Образование данных структур в других образцах выражено значительно меньше.

Торы, представленные на рис. 29, были найдены при большем увеличении в образцах, полученных с поверхности электродов, использованных как для электролиза в расплаве NaCl-MgCl<sub>2</sub>, так и в NaCl-CaCl<sub>2</sub>. В большинстве своем торы имеют одинаковые размеры: их диаметр составляет 300-400 нм, а высота – 10-15 нм. Особенностью полученных тор является их способность к адсорбции на поверхности кремниевой подложки, используемой при приготовлении образца для исследования методом ACM.

Другой интересной особенностью углеродных образцов, полученных электролитически, является цепная структура, представленная на рис. 28, происхождение которой на данный момент не ясно и требует дальнейших объяснений.



Рисунок 26 – Электронномикроскопический (SEM) снимок образца нанотрубок, извлеченного из электролита NaCl-MgCl<sub>2</sub>  $(j_{\kappa am} = 0,20 \text{ A/cm}^2, \tau = 10 \text{ мин.}, T = 1123 \text{ K})$ 



Рисунок 28 – Торы, образовавшиеся на поверхности графитового электрода в процессе электролиза в расплаве NaCl-MgCl<sub>2</sub> ( $j_{kam} = 0,20 \text{ A/cm}^2$ ,  $\tau = 10 \text{ мин.}, T = 1123 \text{ K}$ )



Рисунок 27 – Снимок (ACM) участка поверхности катода, использованного для электролиза в расплаве NaCl-CaCl<sub>2</sub>  $(j_{\kappa am} = 0,37 \text{ A/cm}^2, \tau = 10 \text{ мин.}, T = 1123 \text{ K})$ 



Рисунок 29 – Торы, образовавшиеся на поверхности графитового электрода в процессс электролиза в расплаве NaCl-CaCl<sub>2</sub> ( $j_{kam} = 0,37 \text{ A/cm}^2$ ,  $\tau = 10 \text{ мин.}, T = 1123 \text{ K}$ )

Электронно-микроскопический (SEM) снимок углеродной микротрубки, найденной в образце NaCl-MgCl<sub>2</sub>, представлен на рис. 30. Можно видеть, что диаметр трубки составляет около 1 µм. К сожалению, оценить длину трубки не представляется возможным, т.к. на снимке она видна лишь частично.

Электронно-микроскопический снимок поверхности катода, использованного для электролиза в расплаве NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>, показан на рис. 31. В центре снимка видна микротрубка диаметром порядка 0,5 и длиной около 2 µм. Результаты элементного анализа показывают, что данная структура образована практически чистым углеродом. Согласно принятым представлениям углеродные напо- и микротрубки образуются в объеме расплава путем изгибания и замыкания слоев графита, отделившихся от графитового катода в результате интеркаляции атомов щелочного или щелочно-земельного металла. Рис. 27 и 31 могут служить свидетельством того, что образование нано- и микротрубок может происходить также и на поверхности катода в результате частичного отделения слоев графита от основного «блока». При этом условием замыкания графитового слоя (слоев) в трубку является его размер, достаточный для изгибания под действием сил притяжения между атомами углерода, находящимися на краях графитовых слоев, а также под действием конвективного потока электролита.



Рисунок 30 – Электронномикроскопический (SEM) снимок углеродной микротрубки диаметром порядка 1  $\mu$ m, синтезированной в расплаве NaCl-MgCl<sub>2</sub> (E = -1, 1 B,  $\tau = 10$  мин., T = 1123 K)



Рисунок 31 – Электронномикроскопический (SEM) снимок углеродной микротрубки, найденной на поверхности графитового катода, использовавшегося для электролиза в расплаве NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> (E = -1,3 B,  $\tau$  = 15 мин., T = 1123 K)

#### выводы

- 1. Выявлены и исследованы следующие стадии процесса электрохимического синтеза углеродных нанотрубок: электроосаждение щелочного/щелочноземельного металла из ионного расплава на поверхность графитового катода, интеркаляция атомов соответствующего металла в решетку графита, фрагментация решетки графита и образование трубчатых наноструктур.
- 2. Для количественной оценки ключевой стадии синтеза УНТ процесса интеркаляции щелочных/щелочно-земельных металлов в решетку графита – введен параметр обратимости материального баланса процесса электровосстановления металла, анализ зависимости которого от условий съемки вольтамперных кривых позволил подтвердить наличие интеркаляции.
- 3. Установлено, что при повышении температуры от 973 до 1173 К скорость интеркаляции металлического лития в графит увеличивается, а выход нанотрубок при этом снижается.
- 4. Выявлены оптимальные токовые режимы образования углеродных нанотрубок в расплаве хдорида лития при температуре 973 К (*j<sub>кат</sub>* = 0,23-4,5 A/см<sup>2</sup>).
- 5. Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии исследованы морфологические особенности УНТ и установлено, что в расплавах хлоридов натрия и кальция диаметр синтезированных нанотрубок практически не зависит от величины катодной плотности тока во всем исследованном интервале.
- 6. Впервые показана возможность электрохимического синтеза УНТ в двух- и трехкомпонентных солевых расплавах NaCl-MgCl<sub>2</sub>, NaCl-CaCl<sub>2</sub>, а также NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> при потенциалах выделения шелочно-земельных металлов (в

потенциостатическом режиме электролиза), а также при плотностях тока ниже предельной для данных щелочно-земельных металлов (в гальваностатическом режиме).

7. Предложен новый класс электролитов для синтеза углеродных нанотрубок – расплавы гидроксида натрия, что позволило существенно снизить рабочую температуру процесса.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. Kaptay G., Sytchev I., Miklósi J., Nagy P., Póczik P., Papp K., Kálmán E. Electrochemical synthesis of carbon nanotubes and microtubes from molten salts // Progress in Molten Salt Chemistry 1. Paris, Elsevier. 2000. P.257-262.
- 2. Miklósi J., Póczik P., Sytchev I., Kaptay G., Nagy P., Kálmán E. Atomic force microscopy investigation of electrochemically produced carbon nanotubes // Applied Physics A: Materials Science and Processing. Vol. A72. 2001. P.S189-S192.
- Borisenko N., Sytchev J., Kaptay G. Electrochemical study of the electrodeposition and intercalation of sodium into graphite from sodium chloride as the first step of carbon nanotubes formation // Journal of Mining and Metallurgy. Vol.39 (1-2) B. 2003. P.369-381.
- 4. Sytchev J., Borisenko N., Kaptay G., Some aspects of the electrolytic formation of carbon nanotubes in molten alkali chlorides // Proceedings of the EUCHEM 2004 Conference on Molten Salts. Piechowice, Poland, 2004. Abstract # OP30.
- Сычев Я.И., Каптан Д., Кушхов Х.Б., Миклоши Й., Поцик П., Папп К., Надь П., Калман Э. Электрохимический синтез углеродных нанотрубок в расплавах NaCl-MgCl<sub>2</sub> и NaCl-CaCl<sub>2</sub> // Тезисы докладов XIII Российской конференции но физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 2004. Т.1. 284 с.
- 6. Сычев Я.И., Борисенко Н.В., Каптаи Д., Кушхов Х.Б., Исследование процесса интеркаляции натрия и лития в графит как первой стадни электрохимического метода получения углеродных нанотрубок // Тезисы докладов XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 2004. Т.1. 284 с.
- 7. Sytchev J., Borisenko N., Kaptay G. Intercalation of lithium into graphite as the first step to produce carbon nanotubes in an electrochemical way // Materials Science Forum. Vol.473-474. 2005. P.147-152.
- Sytchev J., Borisenko N., Kushkhov H.B., Kaptay G. On the temperature dependence of lithium intercalation into graphite as the first step of carbon nanotubes electrolytic production // Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium on Molton Salts Chemistry & Technology. Toulouse, France, 2005. P.237-240.
- 9. Сычев Я.И., Борисенко Н.В., Каптаи Д., Кушхов Х.Б. Интеркаляция натрия и лития в графит как первая стадия электрохимического способа получения углеродных нанотрубок // Электрохимия. 2005. Т.41, № 9. С.1079-1086.
- 10.Sytchev J., Borisenko N., Kaptay G., Kushkhov H.B. Comparative study of alkali, alkaline-earth metals and aluminum intercalation into graphite as a first step of carbon nanotubes electrolytic production in molten salts // "Kinetics of electrode

processes". Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Frumkin Symposium. Moscow, 2005. P.161.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность и признательность профессору Д. Каптаи (Мишкольцкий Университет, г. Мишкольц, Венгрия) за помощь в подготовке диссертационной работы, а также профессору Э. Калман и ее группе (И. Лукович, П. Надь, К. Папи, Й. Миклоши, П. Поцик, Т. Габор) из Химического Исследовательского Центра Академии Наук Венгрии (г. Будапешт) за помощь в подготовке и проведении микроскопического анализа образцов нанотрубок.

end y

22

.

· · . . . .

Бумага тип. №2. Печать трафаретная Тираж 100 экз. Заказ № 463 от 26.09.06 г. Кубанский государственный университет.

.

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, Центр "Универсервис", тел. 21-99-551.