

# Электрохимическое получение углеродных нанотрубок в расплаве $KCl - NaCl$ при избыточном давлении диоксида углерода

Х. Б. Кушхов, М. Н. Адамокова, Е. Ю. Аппаева, Ф. Ю. Кучмезова

---

Исследовано электрохимическое получение углеродных наноструктур — нанотрубок в галогенидно-оксидных ионных расплавах. Изучен механизм электрохимического восстановления диоксида углерода при избыточном давлении в галогенидно-оксидном расплаве методами циклической вольтамперометрии, потенциостатического и электростатического электролиза и трансмиссионной электронной микроскопии. Представлены оптимальные условия электрохимического получения углеродных наноструктур из ионных галогенидно-оксидных расплавов без использования графитовых электродов.

**Ключевые слова:** ионные расплавы, углеродные наноструктуры, углеродные нанотрубки, электрохимический синтез.

---

This work is devoted to researches of carbon nanosized structures and carbon nanotubes electrochemical synthesis in halide-oxide ionic melts. The mechanism of carbon dioxide electrochemical reduction under excess pressure in in halide-oxide ionic melts is investigated by the cyclic voltammetry, electrolysis and transmission electronic microscopy. The optimum conditions of electrochemical synthesis of carbon nanosized structures and nanotubes in ionic halide-oxide ionic melts without using graphite electrodes are presented in the work.

**Keywords:** ionic melts, carbon nanosized structures, carbon nanotubes, electrochemical synthesis.

---

## Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) образуются в результате химических превращений углеродсодержащих материалов при повышенных температурах. Условия, способствующие подобным превращениям весьма разнообразны. Были предложены различные методы получения углеродных нанотрубок [1] — испарение графита в электрической дуге, химическое осаждение из паровой фазы, абляция графита посредством лазера и т.д. Однако в объемных количествах их главным образом получают с помощью двух методов — электродугового распыления графита и химического осаждения из паровой фазы.

Однако стоимость продукции получаемой обоими методами, довольно высока, что ограничивает получение нанотрубок в промышленных масштабах. Кроме того, особенностью каталитического метода является относительно высокая

стоимость исходного сырья, а электродугового — высокие энергозатраты. В обоих случаях продукт образуется в газовой фазе, что создает дополнительные трудности для усовершенствования технологического процесса.

В настоящее время весьма перспективным может стать электрохимический способ синтеза углеродных нанотрубок. В электрохимии расплавов известны способы получения углеродных нанотрубок электрохимическим синтезом из расплавленных электролитов [2], где в качестве электролита для получения углеродных нанотрубок используют хлорид лития, а в качестве источника углерода — графитовый катод.

Известен и другой способ получения углеродных нанотрубок электрохимическим синтезом из расплавленных электролитов, где в качестве электролита использовали хлориды натрия, лития, олова и их смеси, а в качестве источника углерода — также графитовый катод [3].

В данных методах источником углеродных нанотрубок является высокочистый графит, который подвергается электрохимической коррозии, а в представленных в настоящей работе исследованиях источником углеродных нанотрубок является диоксид углерода, который электрохимически восстанавливается в расплавах солей.

На наш взгляд, перспективными являются исследования именно по электровосстановлению углерода из его соединений, так как при этом возможно контролировать параметры синтезируемых углеродных наноструктур.

Цель работы — получение углеродных нанотрубок в галогенидных расплавах при избыточном давлении диоксида углерода.

### Методика проведения эксперимента

В работе использовали следующие методы исследования: вольтамперметрию, при различных скоростях поляризации (стационарный и нестационарный режим); циклическую вольтамперметрию с быстрым изменением потенциала; потенциостатический и гальваностатический электролиз; рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов; трансмиссионную электронную микроскопию (ТЭМ).

Вольтамперные исследования проводили на электрохимическом комплексе Autolab PGSTAT30 согласованном с компьютерной системой управления.

В качестве фоновых электролитов использованы галогенидные расплавы —  $KCl-NaCl-CsCl-NaF$  (2,5 – 10 масс.%). Отдельные соли предварительно перекристаллизовывали и сплавляли в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Используемые в качестве фонового электролита хлориды калия и натрия марки “о.с.ч.” просушивали при температуре 300°C, затем переплавляли в платиновом тигле в вакууме. Фторид натрия просушивали в течение 7 – 8 ч при температуре 250°C. Качество фонового электролита определяли измерением остаточных полярографических токов. Малая величина остаточного тока ( $i_k = 0,1 \text{ мА/см}^2$ ) при потенциале значительно более отрицательном потенциала электровыделения исследуемых деполаризаторов указывала на чистоту фонового электролита.

Вольтамперные измерения электровосстановления диоксида углерода в галогенидно-оксидных расплавах проводили в высокотемпературной кварцевой ячейке (рис. 1). Основная ее часть — электролизер из нержавеющей жаропрочной стали с крышкой, которая крепится к стакану с помощью

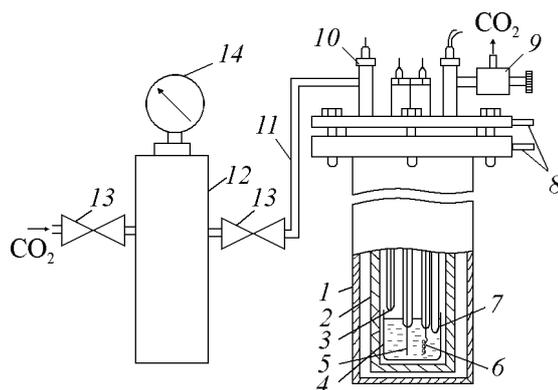


Рис. 1. Высокотемпературная ячейка для электрохимических исследований под избыточным давлением  $CO_2$ : 1 — стакан из нержавеющей стали; 2 — кварцевый стакан; 3 — токоподвод к аноду; 4 — платиновый тигель и одновременно анод; 5 — игольчатый индикаторный электрод; 6 — электрод сравнения; 7 — термопара; 8 — водяное охлаждение; 9 — газовый кран; 10 — накидная гайка электродного ввода; 11 — вентили регулировки газа; 12 — емкость для очистки диоксида углерода; 13 — соединительные шланги; 14 — манометр.

шести болтов. Использование кольца из листовой вакуумной резины между стаканом и зажимающимися болтами крышкой обеспечивает герметичность ячейки при создании избыточного давления газа в системе до  $20 \cdot 10^5$  Па. В крышке электролизера предусмотрены специальный отвод, куда подведена подача диоксида углерода в ячейку, пять отверстий: четыре из которых для электродов, а пятое — для термопары. Контакт между электродами и стенками электролизера исключался за счет применения чехлов из алунда и пробок из вакуумной резины, уплотняемых накидными гайками. В верхней части стакана электролизера и на его крышке имелось водяное охлаждение.

Диоксид углерода из баллона первоначально поступал в промежуточную емкость 12 ресивер объемом 7 л, в которой происходило обезвоживание газа натриевым цеолитом. На крышке ресивера прикреплен манометр 14, также как и на самом баллоне с  $CO_2$ . Съемку поляризационных кривых и электролиз проводили после выдержки системы не менее 1 ч.

В качестве индикаторного электрода применяли полупогруженные игольчатые платиновые, серебряные электроды. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электродов сравнения использовали квазиобратимые стеклоуглеродный и платиновый электроды.

Рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентные анализы и ТЭМ были применены нами как вспомога-

тельные наряду с основным электрохимическим методом исследования для идентификации продукта электродной реакции. Таким образом, получена достоверная информация об элементном и фазовом составе синтезированных посредством электролиза соединений.

### Результаты и обсуждение

Проведены исследования по электрохимическому синтезу УНТ из хлоридных расплавов, где источником углерода для синтеза является диоксид углерода.

На рис. 2 представлены вольтамперограммы хлоридного расплава на платиновом электроде при различных давлениях диоксида углерода. Циклическая вольтамперограмма фоновых электролита (рис. 2,

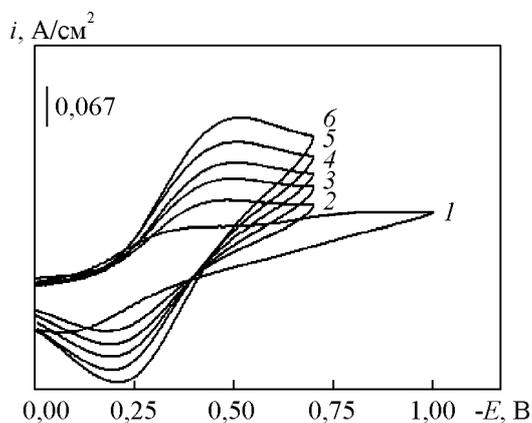


Рис. 2. Вольтамперные кривые электровосстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CsCl}$  при различных давлениях диоксида углерода,  $P(\text{CO}_2) \cdot 10^5$ , Па: 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 12; 6 – 14. Скорость поляризации – 5,0 В/с.  $T = 550^\circ\text{C}$ .

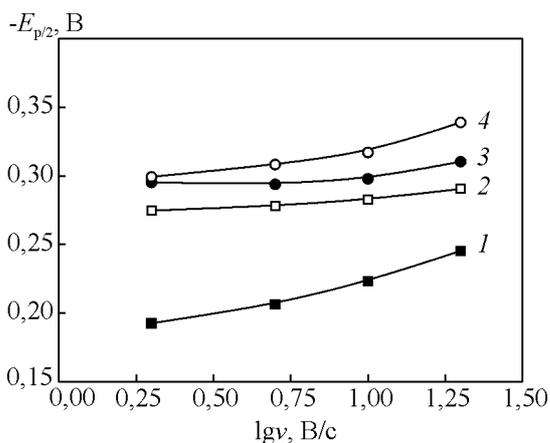


Рис. 3. Зависимость потенциала полупика волны  $E_{p/2}$  восстановления  $\text{CO}_2$  в расплаве  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CsCl}$  от скорости поляризации при различных давлениях газа,  $P(\text{CO}_2) \cdot 10^5$  Па: 1 – 4; 2 – 6; 3 – 10; 4 – 14.  $T = 550^\circ\text{C}$ .

кривая 1) свидетельствует о его чистоте и отсутствии в расплаве каких-либо деполяризаторов.

При давлении диоксида углерода более  $4 \cdot 10^5$  Па на вольтамперных кривых появляется хорошо воспроизводимая волна при потенциале  $-(0,3 - 0,5)$  В относительно платино-карбонатного электрода сравнения (кривая 1). Повышение давления диоксида углерода приводит к увеличению высоты волны. Циклические вольтамперограммы показывают наличие волны анодного окисления продукта катодного цикла, высота которой в полтора раза меньше высоты катодной волны.

Характер стадии переноса заряда определяли по общеизвестным диагностическим критериям — по величине полуширины пика (критерий Мацуды-Аябе), по зависимости потенциала пика от скорости поляризации (критерий Делаксэ), а также по разности между потенциалами пиков катодного и анодного процессов. На рис. 3 представлена зависимость потенциала полупика от скорости поляризации, показывающая смещение  $E_{p/2}$  в отрицательную

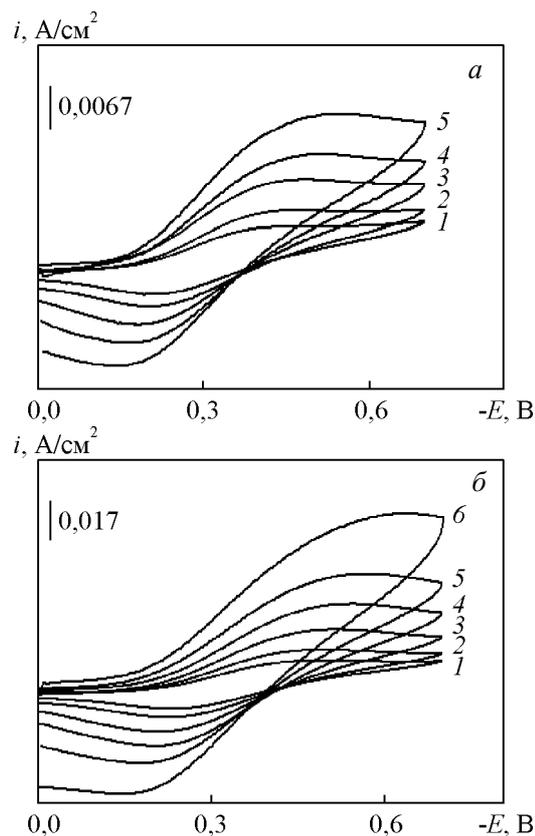


Рис. 4. Вольтамперные кривые электровосстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CsCl}$  при различных скоростях поляризации:  $v$ , В/с: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 5,0; 4 – 10; 5 – 20,0; 6 – 50,0.  $T = 550^\circ\text{C}$ . Давление диоксида углерода, Па: а –  $6 \cdot 10^5$ , б –  $14 \cdot 10^5$ .

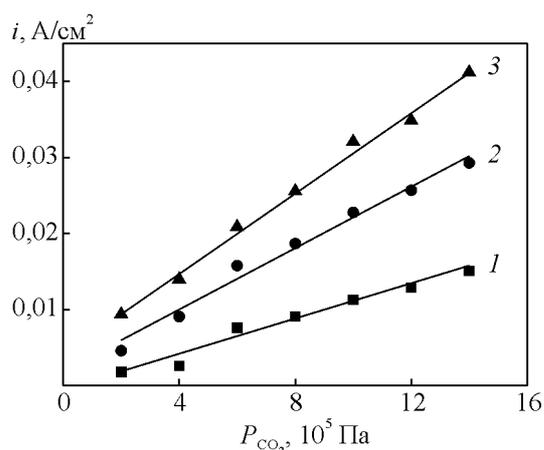


Рис. 5. Зависимость тока пика от давления  $\text{CO}_2$  при различных скоростях поляризации:  $v$ , В/с: 1 – 1,0; 2 – 5,0; 3 – 10,0.

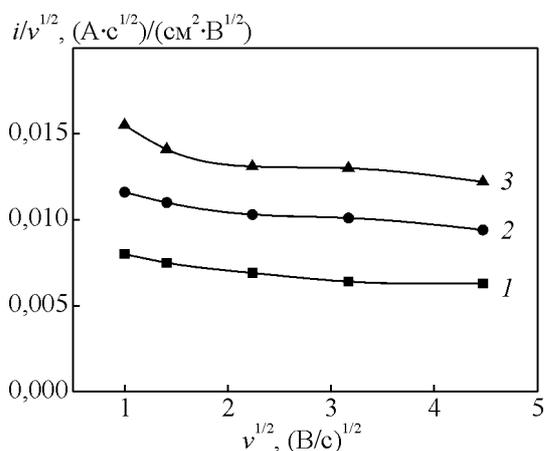


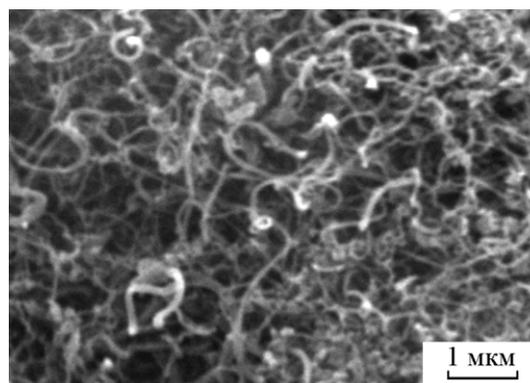
Рис. 6. Зависимость тока пика от скорости поляризации при различных давлениях  $\text{CO}_2$ ,  $P(\text{CO}_2) \cdot 10^5 \text{ Па}$ : 1 – 6; 2 – 10; 3 – 14.  $T = 550^\circ\text{C}$ .

сторону с увеличением скорости развертки потенциала.

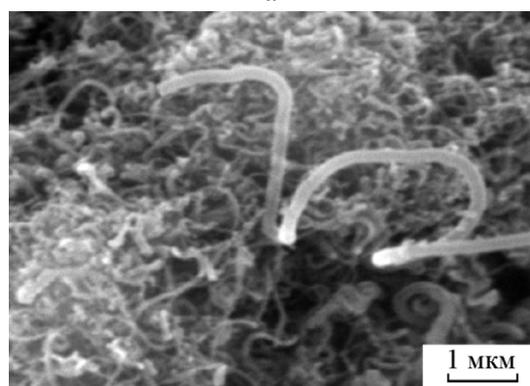
Как видно из рис. 4 разность катодного и анодного пиков зависит от скорости поляризации. Эти данные указывают на необратимый характер стадии переноса заряда.

Представленная на рис. 5 зависимость тока пика от давления свидетельствует о прямо пропорциональном росте тока с давлением  $\text{CO}_2$ .

На рис. 6 представлена зависимость тока от скорости поляризации. С увеличением скорости поляризации наблюдается уменьшение соотношения  $i_p/v^{1/2}$  от  $v^{1/2}$ . Данный экспериментальный факт в сочетании с прямо пропорциональной зависимостью тока пика от давления диоксида углерода, а также с зависимостью потенциала полупика от скорости



а

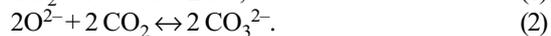


б

Рис. 7. ТЭМ УНТ, полученных потенциостатическим электролизом расплава  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CsCl}$  (эвтектика) –  $\text{NaF}$  (2,5 – 10 масс.%), при избыточном давлении диоксида углерода.  $P(\text{CO}_2) = 14 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .  $T = 550^\circ\text{C}$ .  $E = -2,8 \text{ В}$  (относительно платино-карбонатного электрода сравнения).

поляризации указывают на замедленность как стадии диффузионной доставки, так и стадии переноса заряда.

На основании анализа вольтамперных кривых, рентгенофазового анализа продуктов гальвано- и потенциостатического электролиза суммарный процесс электровосстановления диоксида углерода в расплаве  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CsCl}$  можно представить следующими схемами:



Для осуществления электрохимического синтеза необходимо, чтобы растворимость диоксида углерода в расплаве была высокой, поэтому используют избыточное давление над расплавом  $(12 - 14) \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Порошки УНТ получают при плотности тока  $3,0 - 7,0 \text{ A/cm}^2$ . С помощью ТЭМ было установлено, что катодный продукты содержат наночастицы углерода, УНТ и аморфный нанодисперсный углерод (рис. 7).

## **Выводы**

Исследован механизм электрохимического восстановления диоксида углерода при избыточном давлении в галогенидно-оксидном расплаве.

Реализован принципиально новый способ получения углеродных нанотрубок электрохимическим синтезом из ионных расплавов при избыточном давлении диоксида углерода без использования угольных катодов.

Оптимальные условия электрохимического получения углеродных наноструктур из ионных расплавов — давление диоксида углерода над расплавом —  $(12 - 14) \cdot 10^5$  Па, и плотности катодного тока 3,0 – 7,0 А/см<sup>2</sup>.

*Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы” (Мероприятие 5.2 – II очередь). Госконтракт № 16.552.11.7045.*

## **Литература**

1. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. Успехи физических наук, 1997, т. 167, № 9, с. 945 – 972.
2. Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P., Terrones H., Kroto H.W., Walton D.R.M. Electrochemical formation of carbon nanostructures. Chemical Physics Letters, 1996, v. 262, p. 161 – 166.
3. Fray D.J. Intercalation from molten salts. Advances in Molten Salts – from Structural Aspects to waste Processing. New York, Begell House Inc., 1999, p. 196 – 207.

*Статья поступила в редакцию 10.10.2011 г.*

**Кушхов Хасби Билялович** — Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой. Специалист в области высокотемпературной физической химии и электрохимии ионных расплавов, электрохимического получения тугоплавких и редкоземельных металлов, электрохимического синтеза наноматериалов конструкционного и функционального назначения, электрохимического модифицирования и металлизации сверхтвердых материалов. E-mail: hasbikuschhov@yahoo.com.

**Адамокова Марина Нургадиевна** — Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), кандидат химических наук, старший преподаватель. Специалист в области высокотемпературной электрохимии тугоплавких металлов, углеродных и композиционных наноматериалов. E-mail: lab126@mail.ru, adatokovam1@yahoo.com.

**Аппаева Елена Юрьевна** — Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), магистр химии. Специалист в области углеродных наноматериалов. E-mail: Alena\_07\_87@mail.ru

**Кучмезова Фатимат Юсуповна** — Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), магистр химии, инженер. Специалист в области высокотемпературной электрохимии тугоплавких металлов. E-mail: fatima\_kuchmезova\_86@mail.ru.