

01;02;06

Углеродные наноструктуры в промышленном электролитическом производстве щелочных металлов

© Н.И. Алексеев,¹ Ю.Г. Осипов,² К.Н. Семенов,³ С.В. Половцев,² Н.А. Чарыков,¹ О.В. Арапов³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Российский научный центр „Прикладная химия“,
197198 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
199164 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aleks@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 25 апреля 2005 г.)

Впервые проведено исследование углеродной компоненты шламов электролитического производства щелочных металлов (лития) на предмет содержания наноструктур. Показано, что углеродная компонента, которая составляет около 10% шламов и отделяемая весьма мягкой химической обработкой, содержит 2–4% наноструктур. Эти структуры являются многостепенными нанотрубками или пучками многостенных нанотрубок, причем значительная часть нанотрубок открыта. Закрученных и одностепенных нанотрубок не наблюдалось.

PACS: 61.46.Fg, 81.07.-b

Введение

Электрохимический метод получения углеродных наноструктур [1,2], в частности углеродных нанотрубок УНТ, был обнаружен и исследован несколько позже открытия дугового метода [3] и практически одновременно с развитием химических методов — CVD (chemical vapor decomposition — химическое разложение углеродных носителей в присутствии катализатора [4,5]) и HIPCO [6]. В [2] была подробно исследована структура наноматериала в зависимости от используемой при электролизе соли, в [7] процесс был детально исследован для наиболее доступной из солей, эффективных при синтезе УНТ, — хлориде натрия. В частности, было установлено, что при подходящих условиях углеродная составляющая продукта, накапливающегося в электролитической ванне, может содержать до 50% наноуглеродного материала. При этом качество УНТ может соответствовать качеству нанотрубок, получаемых в дуге. Это значительно больше, чем процент многостенных нанотрубок, образующихся в дуге без использования катализатора [3], и соизмеримо с процентом УНТ в паутине, получаемой в дуге с использованием катализатора. Однако в отличие от последнего варианта синтез как многостенных нанотрубок МНТ, так и одностенных нанотрубок ОНТ при электролизе успешно протекает без участия катализатора и необходимость его последующего удаления, естественно, отсутствует.

К сожалению, электролиз как метод целенаправленного синтеза УНТ не получил развития. Это связано с тем, что электролиз сложно реализовать как непрерывный процесс, аналогичный дуговому синтезу [8]. Закорковывание ванны продуктами разрушения графитового электрода быстро приводит к пробое и необходимости чистки ванны от продуктов реакции. В экспериментах по

лабораторному электролизу время работы электролизера (фактически электрохимической ячейки) не превышает 10–15 мин.

В связи с этим привлекает внимание возможность получения нанотрубок в промышленном процессе производства щелочных металлов электролизом расплава их солей, когда острота проблемы закоковывания ванны резко уменьшается за счет увеличения всех размеров установки примерно на два порядка по сравнению с лабораторной. Идея синтеза УНТ в таких условиях была высказана еще в [1], однако о ее последующей реализации никакой открытой информации найти не удалось.

Эксперимент

В исследуемом производстве щелочных металлов (лития) исходным материалом является эвтектика хлоридов лития и калия. Анод представлял собой четыре графитовых блока суммарной площадью около 2.4 м², погруженных в расплав примерно на 1 м и работающих двумя параллельными плоскостями. Величина протекающего постоянного тока составляет 25 кА. За время компании электролизера (от 1 до 1.5 лет) каждый блок изнашивается примерно наполовину.

Противоположный электрод — катод в условиях промышленного производства является стальным. Материал же анода в процессе работы ванны быстро превращается в графитизированный кокс.

Для исследования были взяты пробы массой 5–100 г из нескольких точек ванны. По данным качественного химического анализа, до 20–30% массы образца составляют хлориды лития и калия, до 30–40% — карбонаты лития и бария. Для удаления растворимых хлоридов

материал кипятился в воде в течение 1 h при 60°C, перешивался далее на магнитной мешалке и фильтровался. Для последующего удаления карбонатов полученный материал обрабатывался в течение 13 h с перемешиванием в разбавленной соляной кислоте при комнатной температуре или кипятился в концентрированной HCl в течение 2 h. Масса образца, полученного в результате такой обработки, составляет 12–20% исходной массы шламов.

Полученные образцы анализировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100S (JEOL) при увеличении (10–100) 000 после ультразвукового диспергирования в толуоле.

Обсуждение результатов

Типичная TEM-фотография образца показана на рис. 1. Отчетливо видны пучки МНТ с диаметром $d = 50–70$ nm и отдельные НТ $d = 10–40$ nm и длиной $L \sim 1–2$ μ m. В отличие от электронных фотографий, приведенных в [1–2,7], значительная часть УНТ имеют открытые концы. Так, на рис. 2 видна МНТ с $d \sim 20$ nm, выступающая из пучка МНТ. Существование открытых УНТ тем более примечательно, что, по известным из литературы данным, при обработке материала с УНТ слабой кислотой при комнатной температуре открытия УНТ не наблюдается. Это позволяет предположить, что



Рис. 1.

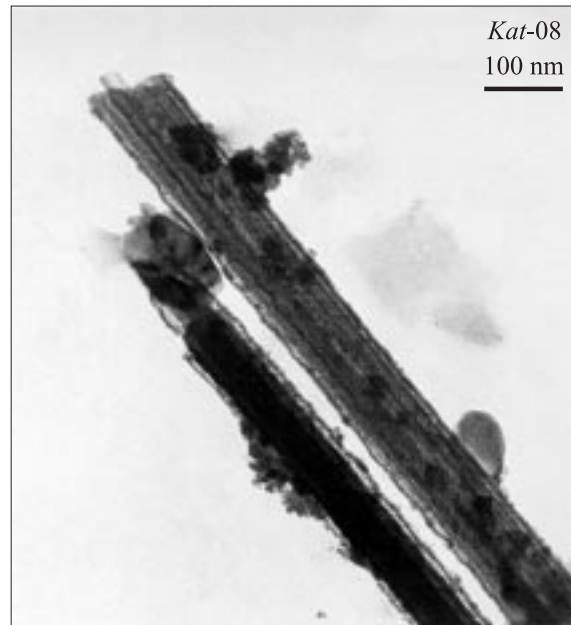


Рис. 2.

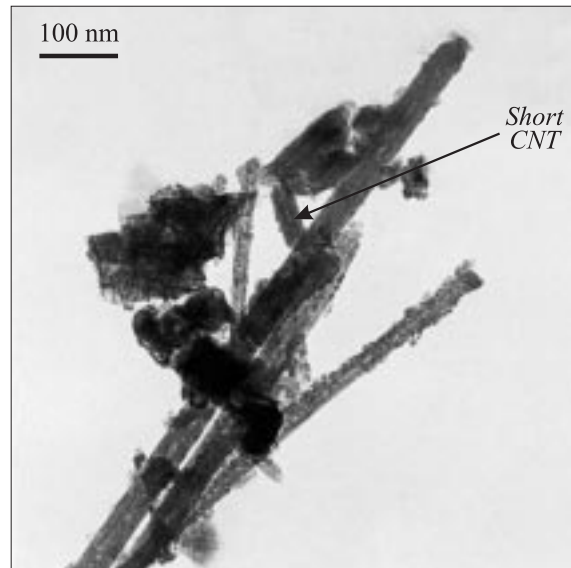


Рис. 3.

по крайней мере часть нанотрубок остается открытой в процессе роста.

Длина УНТ, представленных на рис. 1 и 2, порядка $L \sim 1–2$ μ m. Вместе с тем встречаются также короткие УНТ (стрелка на рис. 3 — с $L \sim 100$ nm). Однако их число относительно малое. Одностенных УНТ зарегистрировано не было. Не наблюдалось также спиральных структур, приведенных в [1–2,7]. Морфология нанотрубок в целом была схожа, скорее, с морфологией УНТ измельченного катодного депозита, полученного без участия катализатора [3]. Примерное соответствие измельченному депозиту наблюдается и по относительному количеству нанотрубок — около 5 mass% по отношению

к углеродной составляющей шламов. Однако в отличие от случая депозита ни разу не наблюдалось нанолуковиц, нанобаррелей и других сопутствующих наночастиц.

Оба указанных свойства делают углеродную составляющую шламов производства щелочных металлов после отделения растворимой и нерастворимой примесей, графитовой фракции и аморфного углерода весьма ценным материалом для использования в задачах создания эмитирующих покрытий, гетерогенного катализа и других, не требующих высокого качества отдельно взятой нанотрубки и ее идеальной воспроизводимости.

То обстоятельство, что углеродная компонента шламов производства щелочных металлов является в полной мере отходом производства, обуславливает ее высокую коммерческую привлекательность. В отличие от лабораторного электролиза, протекающего в течение очень короткого времени, время компании производственной солевой ванны, в которую регулярно добавляются новые количества солей, может достигать 1–1.5 лет. За это время в пределах одной солевой ванны накапливается до 300 kg углеродной составляющей, содержащей несколько килограммов нанотрубок.

С чисто научной точки зрения электрохимический синтез УНТ ставит ряд интересных теоретических задач. Прежде всего необычным с точки зрения имеющихся теоретических представлений выглядит синтез УНТ без участия катализатора. Правда, в условиях промышленной солевой ванны металлы группы железа обязательно присутствуют, синтез ОНТ протекает с тем же успехом и в условиях химически чистого электролита. С другой стороны, в случае катодного депозита, где синтез УНТ также идет без участия катализатора, несомненно привязка УНТ к катоду [9]. В частности, существует модель, согласно которой УНТ образуются на катоде в результате высокотемпературной твердотельной трансформации фуллеренов [10]. В случае электролитических УНТ, имеющих схожую морфологию, такая привязка неочевидна.

Другим интересным обстоятельством, не отмеченным в работах по электрохимическому синтезу НТ, является наблюдение значительного числа открытых нанотрубок. Это позволяет предположить существование весьма необычного механизма синтеза УНТ, реализующегося в условиях солевой ванны. Обсуждению этого вопроса будет посвящена работа [11].

Наконец, неожиданным представляется и сам факт весьма высокого содержания УНТ в условиях промышленной электролитической ванны. Несмотря на кажущуюся схожесть производственных условий с условиями лабораторного синтеза, есть и ряд существенных различий. Во всех лабораторных экспериментах глубина погружения разрушаемого электрода в расплав составляла менее 1 см и существенно влияла на характер наноматериала: при большей глубине погружения УНТ и другие наночастицы не наблюдались [1]. В случае промышленного производства глубина погружения электрода составляет около 1 м.

С точки зрения сравнения температуры данные лабораторного синтеза и условия промышленной ванны более сопоставимы: в области протекания тока температура промышленной ванны не превышает, как правило, 500°C, а в этих условиях выход УНТ и в лабораторных экспериментах падает до нескольких % по сравнению с температурой 900°C.

Выводы

1. В промышленной электролитической ванне производства щелочных металлов присутствует некоторое количество углеродных нанотрубок — около 1–2 mass% по отношению к общей массе шламов и до 5% по отношению к их углеродной составляющей.

2. Морфология наблюдаемых нанотрубок в основном соответствует данным, известным из литературы по лабораторному электролизу, однако имеются и определенные отличия: отсутствие спирально закрученных и одностенных УНТ, а также существование значительного количества открытых нанотрубок.

3. Последнее обстоятельство заставляет предположить возможность роста УНТ с открытым концом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой научно-технической программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 гг.“ (Государственный контракт № 02.467.11.7005 от 23 мая 2005 г.).

Список литературы

- [1] Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P. et al. // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 262. P. 161–166.
- [2] Chen G.Z., Fan X., Luget A. et al. // J. Electroanalytical Chemistry. 1998. Vol. 446. P. 1–6.
- [3] Ebbesen T.W. // Carbon Nanotubes: Preparation and Properties / Ed. T.W. Ebbesen. CRS Press, Boca Raton, 1997. P. 139.
- [4] Li W.Z., Xie S.S., Qain L.X. et al. // Science. 1996. Vol. 274. P. 1701–1703.
- [5] Fan S., Chapline M.G., Franklin N.R. // Science. 1996. Vol. 283. P. 512.
- [6] Dai H., Rinzler A.G., Nicolaev P. et al. // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 262. P. 161–166.
- [7] Bai J.B., Hamon A.L., Marraud A. // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 365. P. 184–188.
- [8] Dyuzhev G.A., Basargin I.V., Filippov B.M., Alekseyev N.I. et al. // Int. Appl. Publ. Under PCT, WO 02/096800, PCT/RU02/00083.
- [9] Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М., 2003. 336 с. (Harris P.J. Carbon Nanotubes and Related Structures. Cambridge University Press, 1999).
- [10] Harris P.J., Tsang S.C., Claridge J.B., Green L.N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. Vol. 90. P. 2799–2803.
- [11] Алексеев Н.И., Половцев С.В., Чарыков Н.А. // ЖТФ. Т. 76. Вып. 3.