І.А.Новоселова*, С.В.Кулешов

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ З СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВІВ. Частина 1*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*** e-mail: iness@ionc.kar.net*

На підставі аналізу напруг розкладання карбонатів (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , MgCO_3) з різними варіантами катодних продуктів (елементного вуглецю, монооксиду вуглецю, металу і його карбіду) встановлено термодинамічно переважний шлях протікання катодної реакції для кожного з вказаних карбонатів та діоксиду вуглецю в діапазоні температур 300–1900 К. Показано можливість управління потенціалом виділення вуглецю з цих карбонатів шляхом зміни кислотності розплаву. Встановлено критерії вибору матеріалу катода для генерації трубчастої структури графіту на основі аналізу фазових діаграм $\text{Me}-\text{C}$ і $\text{MeC}-\text{C}$ (де Me — метали-каталізатори).

К л ю ч о в і с л о в а: електровідновлення, електрохімічний синтез, розплави солей, фазові діаграми, вуглецеві наноматеріали.

ВСТУП. Розробка нових методів отримання матеріалів передбачає послідовне виконання наступних стадій досліджень: вивчення реакцій, що лежать в основі утворення нових фаз; відпрацювання методик і технологій їх синтезу; розробку ефективних методів їх очистки і розділення; всебічне дослідження властивостей (елементний і фазовий аналіз, морфологія і структура основних фаз і включень). Вуглецеві наноматеріали (ВНМ) — фулерени, трубки, оніони та інші — мають великий потенціал застосування у різних галузях техніки.

Не дивлячись на різноманітність існуючих способів отримання ВНМ, всі вони включають однакові технологічні стадії. Це деградація вихідної вуглецевмісної речовини (фізичними, хімічними, електрохімічними методами); взаємодія атомів чи кластерів вуглецю між собою або з третім тілом; утворення і ріст зародків нової вуглецевої фази; ріст нової структурної фази вуглецю; формування нанометрового вуглецевого продукту із заданими властивостями. Жоден відомий на сьогоднішній день метод

одержання ВНМ [1] не дозволяє отримувати однофазний продукт із заданими фізико-хімічними властивостями, тобто завжди відбувається утворення декількох структур вуглецевих фаз (вуглецеві композити), які слід синтезувати, розділяти, модифікувати (легувати), а якщо застосовуються каталізатори, то потрібно очищати продукт і від них. Число публікацій по електролітичному синтезу ВНМ складає малу частину загальних публікацій по їх одержанню і характеристиці. Перевагами електролітичного методу синтезу є: апаратна простота, можливість контролю синтезу режимами електролізу, низькі енергетичні витрати на електроліз, використання дешевих витратних матеріалів, можливість управління структурою і морфологією продукту, а також легування каркасної вуглецевої фази під час синтезу.

Засновниками (1995 р.) електролітичного отримання ВНМ з сольових розплавів вважають англійських вчених [2], хоча ще в середині 60-х років 20 століття в СРСР (ІЗНХ НАНУ, ІВТЕ УРВ РАН) і в інших лабораторіях світу отримували ВНМ з сольових розплавів.

© І.А.Новоселова, С.В.Кулешов, 2019

мували електролітичний ультрадисперсний вуглець електролізом карбонат-вмісних розплавів. Морфологія і структура вуглецевого продукту не була вивчена. Специфіка методу, запропонованого у Великобританії [2–5], полягає в електровиділенні лужного або двовалентного металу з розплавлених хлоридів на графітовому катоді з подальшим утворенням ВНТ у результаті взаємодії металу, що осаджується, з матеріалом катода. Під час електролізу відбувається ерозія вуглецевого катода, а продуктами є суміш ВНТ і великої кількості вуглецевих часток різної структури і дисперсності (залишки графітового катода). Останнім часом в різних лабораторіях світу проводилися дослідження по вдосконаленню цього і розробці інших варіантів електролітичного методу [6–11]. Проте на сьогоднішній день в літературі немає фізико-хімічного обґрунтування електролітичного методу синтезу з сольових розплавів, немає теоретичних і експериментальних даних по кореляції властивостей і структури вуглецевого продукту, що генерується, від умов і параметрів електролізу. Першим етапом стане термодинамічне обґрунтування вибору складу електролітичної ванни та матеріалу електродів для генерації вуглецевих наноструктур із сольових розплавів.

Термодинамічна оцінка можливих шляхів електрохімічних процесів за участю кисневих сполук вуглецю в сольових розплавах

На фоні великої кількості праць [12–18], що присвячені вивченню електровідновлення розплавів, які містять карбонат-іони, можна виділити роботу Бертлетта зі співавторами [16], де приведений попередній термодинамічний аналіз електрохімічних процесів за участю карбонат-аніона та вуглекислоти. Була проведена термодинамічна оцінка усіх можливих варіантів електровідновлення карбонатів лужних та лужноземельних металів і двоокису вуглецю на підставі розрахунків ЕРС наступних електрохімічних ланцюгів:

Відповідними струм-утворюючими реакціями у цих ланцюгах є реакції синтезу карбонатів та вуглекислоти за схемами:

При цьому, якщо анодний процес може бути представлений лише однією електрохімічною реакцією:

то на катоді можливо протікання щонайменш чотирьох процесів для карбонатів:

утворення вуглецю:

монооксиду вуглецю:

утворення металу:

карбіду:

та двох процесів для електровідновлення двоокису вуглецю:

утворення вуглецю:

монооксиду вуглецю:

Реакції, які мають найменші значення напружності розкладу, розглядалися як процеси, що мають найбільшу вірогідність протікання. На основі проведених розрахунків автори [16] зробили висновок, що склад катодних продуктів

Рис. 1. Температурні залежності напруг розкладання (E_p). а: K_2CO_3 з утворенням K_2O і C (1), K_2O і CO (2), K і CO_2 (3); б: Na_2CO_3 з утворенням Na_2O і C (1), Na_2O і CO (2), Na і CO_2 (3); CO_2 з утворенням C і O_2 (4), CO і O_2 (5); в: Li_2CO_3 з утворенням Li_2O і C (1), Li_2O і CO (2), Li і CO_2 (3), Li_2O і Li_2C (4); г: $BaCO_3$ з утворенням BaO і C (1), BaO і CO (2), Ba і CO_2 (3). Рис. 1 і 2 взято з роботи [16].

Рис. 2. Температурні залежності напруг розкладання (E_p). а: $CaCO_3$ з утворенням CaO і C (1), CaO і CO (2), Ca і CO_2 (3), CaO і CaC_2 (4); б: $MgCO_3$ з утворенням MgO і C (1), MgO і CO (2), Mg і CO_2 (3).

електровідновлення вказаних карбонатів буде залежати як від характеру катіонного оточення CO_3^{2-} , так і температури розплаву. На рис. 1, 2 приведені температурні залежності напруг розкладів карбонатів, які розглядалися. Так, для карбонату калію осадження лужного металу на катоді є енергетично найвигоднішим процесом при всіх температурах. Для Na_2CO_3 можливо отримання вуглецю при температурах, нижчих за 870 К. По мірі підвищення температури більш бажаним процесом буде відновлення лужного металу. Для Li_2CO_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$ переважними процесами стануть при низьких температурах (< 950 К) виділення вуглецю, а при більш високих — CO . Значення напруг розкладу CO_2 (реакції (18), (19)) у залежності від температури приведені на рис. 1, б (лінії 4, 5). Можна побачити, що ці реакції протікають при більш позитивних потенціалах по відношенню до карбонатних систем. Іншими словами, пряме відновлення CO_2 має бути енергетично вигіднішим. Однак низька активність CO_2 у карбонатах заважатиме значному вкладу цієї реакції до електродного процесу. У відповідності до викладених вище положень авторів роботи [16] розглянуто електровідновлення карбонатів по рівнянню (14) та двооксиду вуглецю по рівнянню (18). Багаточисельні експериментальні праці цих та інших авторів підтвердили зроблені висновки.

Для зручності ми спростили анодні процеси до безпосереднього розряду оксид-іона та провели розрахунок ЕРС наступного ланцюга:

струм-утворюючою реакцією якого є

Права частина приведеного ланцюга (20) — платино-кисневий електрод. Тому ми провели по суті розрахунок термодинамічного потенціалу виділення вуглецю з карбонатних розплавів відносно платино-кисневого електрода порівняння. Напругу розкладання відповідного карбонату лужного та лужноземельного ме-

Таблиця 1

Потенціали (В) виділення вуглецю з карбонатів натрію, літію, та лужноземельних металів при різних температурах

Сполука	Температура, К				
	298	900	1000	1100	1200
Li ₂ CO ₃	1.48	1.24	1.21	1.18	1.14
Na ₂ CO ₃	1.73	1.51	1.48	1.45	1.42
MgCO ₃	1.19	0.93	0.89	—	—
CaCO ₃	1.35	1.12	1.08	1.05	1.01
BaCO ₃	1.58	1.34	1.30	1.26	1.22
CO ₂	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03
CO	0.71	0.99	1.04	1.08	1.13

Примітка. Джерело термохімічних даних [19].

талу розраховували за формулою $E_p = -\Delta G^T / nF$, де ΔG^T — енергія Гіббса реакції (21) при температурі T ; n — число електронів, що беруть участь у катодній реакції відновлення карбонат-аніона; F — число Фарадея.

У табл. 1 приведені розрахункові потенціали виділення вуглецю з різних карбонатів. Представлені дані необхідні для вибору металів, що можуть виступати в якості легуючих компонентів при отриманні складних композиційних матеріалів на основі вуглецевих наноструктур. Так, якщо потенціал виділення металу-допantu рівний 1.2 В, то в якості вуглецевого джерела слід використовувати карбонат літію, оскільки вони мають майже однакові значення потенціалів виділення.

Особливості впливу кислотно-основних властивостей розплавів на потенціали розряду оксид-аніонів вуглецю

У приведеному вище термодинамічному розгляді розряду сполук вуглецю не враховувалися кінетичні особливості протікання електрохімічних процесів в іонних розплавах, розуміння яких полегшує управління потенціалом електродного процесу.

Ю.К.Делімарським, В.І.Шаповалом зі співробітниками [20, 21] розвинута концепція кис-

лотно-основних рівноваг для розплавів, які містять оксид-аніони WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_3^{3-} , NO_3^- , та описаний вплив на кінетику електровідновлення вказаних аніонів наступних рівноваг, що мають місце в іонних розплавах:

де M — W, Mo, Cr, C, S, P, N.

Авторами встановлена закономірність, у відповідності до якої при наявності таких рівноваг у першу чергу відновлюються частки з найбільш кислими властивостями, а саме M^{n+} та $MO_{n/2}$ у реакціях (22) та (23). Якщо реакція (23) та процес розряду електрофільної частки $MO_{n/2}$ за схемою

є оборотними, а кислотно-основна рівновага (23) характеризується константою

$$K = [MO_{n/2}] \cdot [O^{2-}] / [MO_{n/2+1}]^{2-}, \quad (25)$$

то рівняння Нернста для потенціалу електродного процесу (24) прийматиме вигляд:

$$E = E^0 + RT/nF \cdot \ln \{ K [MO_{n/2+1}]^{2-} / [O^{2-}]^{n/2+1} \cdot [M] \}. \quad (26)$$

Якщо допустити, що активність $[M]$ і $[MO_{n/2+1}]^{2-}$ рівна одиниці, то потенціал електродного процесу буде залежати лише від активності оксид-іона $[O^{2-}]$:

$$E = \text{const} - \{2.3(n/2 + 1) \cdot RT/nF\} \cdot \lg [O^{2-}]. \quad (27)$$

Кислотно-основні рівноваги типу (22), (23) у літературі часто називають Люксо-Флюдовськими, а основність виражають показником pO , рівним негативному логарифму активності оксид-іона. Показник pO є такою ж іонною характеристикою для розплавлених систем, що містять кисень, як pH для водних розчинів.

Передлогарифмічний коефіцієнт залежності рівноважного потенціалу для CO_3^{2-} від основності розплаву дорівнює:

$$E = E^0 + 1.725RT/F \cdot pO. \quad (28)$$

Таким чином, зміна основності розплаву повинна впливати на величини потенціалу розряду карбонат-іона. Нами були проаналізовані залежності потенціалу виділення вуглецю з карбонатних систем від основності розплаву при 900 К (рис. 3). За потенціал розряду окисолей вуглецю при нульовій основності розплаву приймалося значення розкладу цих сполук за схемою:

На рис. 3 видно, що, змінюючи основність розплаву, можна у широких межах змінювати значення потенціалів виділення вуглецю з карбонатних систем.

Рис. 3. Залежність потенціалів виділення вуглецю з оксиду і карбонатів від основності розплаву: 1 — CO_2 ; 2 — CaCO_3 ; 3 — Li_2CO_3 ; 4 — BaCO_3 ; 5 — Na_2CO_3 .

Великий вплив на потенціали виділення вуглецю має і форма електрохімічно активної частки (ЕАЧ). Як вже відмічалось раніше, дослідження кінетичних особливостей електровідновлення карбонат-іона з розплавлених хлоридів показали, що процес відбувається за СЕ-механізмом, тобто із попередньою хімічною реакцією кислотного-основного типу, яка спряжена з електродним процесом:

та наступним розрядом більш електрофільної частки — двооксиду вуглецю:

У даному випадку дії кислотних добавок полягають, по-перше, у зміщенні рівноваги

(30) праворуч та зростанні концентрації деполяризатора CO_2 , по-друге, у збільшенні швидкості самого електродного процесу за рахунок підкислення приелектродного шару. Це повинно перш за все впливати на струм розрядної хвилі, потенціал розряду при цьому змінюється не набагато. Так, десятикратне збільшення концентрації у розплаві повинно зміщувати потенціал розряду при 1023 К на 0.051 В. Форма ЕАЧ при цьому зміниться, що пов'язано з більшою стійкістю молекул CO_2 у галогенідних розплавах.

Вибір матеріалів катода для електролітичного синтезу ВНМ на основі бінарних діаграм стану вуглець–метал, вуглець–карбід металу

Дослідження фазового складу та морфології катодного продукту електролізу системи Na , $\text{K}|\text{Cl}-\text{CO}_2$ (під тиском), проведені нами раніше [22–24], показали, що вуглецевий осад містить металеві включення. Вони складаються з матеріалу катода (платини), а також фази аустеніту ($\gamma\text{-Fe}$, + Ni , Ti , Cr та ін.).

При електролізі (густина струму менше 0.05 mA/cm^2) спостерігалася ерозія та диспергування матеріалу катода (Pt) в об'єм електроліту і продукту. Джерелом фази аустеніту є стінки та кришка сталевого (жаростійка сталь) реактора, в якому здійснюється синтез. РФА вуглецевого продукту виявив, що при співвідношенні фаз вуглецю та аустеніту 1:1 продукт містить максимальну кількість ВНТ. Таким чином, металеві фази беруть участь у формуванні нової вуглецевої фази і впливають на особливості генерації його структури. Аналіз існуючих каталітичних методів синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та механізмів їх генерування [25, 26] показав, що для успішного формування трубчастої структури вуглецю кращими каталізаторами виступають $3d$ -метали (Fe , Co , Ni) та їх сполуки.

Для з'ясування фазової рівноваги, що визначає каталітичну здатність металів генерувати вуглецеві нанотрубки, проведено порівняльний аналіз бінарних фазових діаграм вуглець

Рис. 4. Бінарні діаграми стану кобальт—вуглець, нікель—вуглець, залізо—вуглець [27].

—метал. Встановлено, що бінарні фазові діаграми вуглецю з металами тріади заліза (Fe, Co, Ni), які успішно застосовуються як каталізатори генерування ВНТ у каталітичних методах їх отримання, мають помітну подібність (рис. 4).

На всіх представлених на рис. 4 діаграмах спостерігається досить висока розчинність вуглецю (~ 0.5–1.0 % мас.) у твердому розчині метал—вуглець в інтервалі температур 700–1000 °С. На межі розчинності вуглецю в залізі утворюється стабільний карбід Fe₃C. При повній насиченості карбідної фази Fe₃C вуглецем (при 6.67 % C) починає виділятися графенова форма вуглецю. При використанні нано-

розмірних часток каталізатора графіт може бути отриманий з трубчастою структурою. Результати розрахунків молекулярної динаміки методом потенційної енергії поверхні, проведені Дінгом [28], показали, що кластери заліза повинні досягти рівнів пересичення вуглецю до початку формування фази нанотрубок. Це насичення також описане в роботі Кузнецова з використанням фазових діаграм [26]. Швидка дифузія вуглецю в твердому розчині C—Fe сприяє швидкому формуванню карбідів і в подальшому — швидкому виділенню графітової фази з карбідної. У випадку діаграм з кобальтом та нікелем утворюються метастабільні карбідні фази (Co₃C, Co₂C та Ni₃C [29]) відразу після насичення вуглецем твердого розчину C—Me. В подальшому вуглець повинен дифундувати через карбідну фазу, наситити її, а вже потім графіт осаджується з генерацією трубчастої структури.

Такого типу діаграм вуглець—метал (Fe—Co—Ni) не має жоден елемент у даному інтервалі температур. Для неуспішних металів-каталізаторів характерні дві особливості: або немає достатньої розчинності ву-

Рис. 5. Фазова діаграма мідь—вуглець [27].

Рис. 6. Фазові діаграми стану хром—вуглець та марганець—вуглець [27].

гледю в металі, або утворюються багаточисельні стабільні карбіди при високих концентраціях вуглецю в металі. Так, у системах C—Cu; C—Zn; C—Gd та C—Cd межа розчинності вуглецю в металі дуже мала (наприклад, для міді вона дорівнює 0.0001 % мас. при 1100 °C [30], що вище температури плавлення міді). Вуглець не може дифундувати в значних кількостях у металевих каталізаторах, і тому ці частки не можуть виступати як центри нуклеації для утворення ВНТ (приклад діаграми — на рис. 5).

У інших потенційних металів-каталізаторів може спостерігатися досить висока розчинність вуглецю в металі. Проте при цьому утво-

Рис. 7. Фазові діаграми стану титан—вуглець [27].

рюються багаточисельні карбідні фази: $M_{23}C_6$, $M_{25}C_5$, M_7C_3 , M_3C_2 . Виділення графіту з металу не відбувається доти, поки протікає ут-

ворення усіх цих карбідних фаз. Тому потрібна велика концентрація вуглецю в системі. Час, необхідний для дифузії вуглецю та карбідоутворення, може уповільнювати або навіть інгібувати осадження графіту в такій мірі, що формування нанотрубок не відбувається. Таке карбідоутворення спостерігається на діаграмах з хромом, магнієм, ванадієм, титаном, цирконієм і лантаном (рис. 6, 7)

Проведений аналіз дозволив сформулювати наступні критерії для відбору катодного матеріалу на базі фазових діаграм вуглець—метал для генерації трубчастої структури графіту:

- утворення твердих розчинів С—Ме при температурі 700—900 °С та достатня розчинність вуглецю (до ~ 1 % ат.) у твердому розчині;
- після насичення твердого розчину вуглецем виділення (осадження) графіту з металу повинно відбуватися без утворення проміжних карбідних фаз;
- необхідно, щоб у разі утворення карбідів дифузія вуглецю в твердому розчині та в карбідній фазі протікала з великою швидкістю і найшвидше досягала концентрації пересичення вуглецем для виділення графіту.

ВИСНОВКИ. Аналіз напруг розкладання карбонатів літію, натрію, калію, кальцію, барію і магнію з різними варіантами катодних продуктів (елементного вуглецю, монооксиду вуглецю, металу і карбіду) в інтервалі 300—1900 К показав, що для K_2CO_3 осадження лужного металу на катоді є найбільш енергетично вигідним процесом при всіх температурах. Для Na_2CO_3 можливе отримання вуглецю при $T < 870$ °С. При підвищенні температури переважним процесом стає відновлення лужного металу. Для Li_2CO_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$ при $T < 950$ °С більш вигідними процесами будуть виділення вуглецю, а при високих температурах — СО. Розкладання CO_2 відбувається при більш позитивних потенціалах у порівнянні з карбонатними системами. Однак низька активність CO_2 у карбонатвмісних розплавах буде перешкоджати значному внеску цієї реакції в електродний процес.

Термодинамічними розрахунками залежності потенціалу виділення вуглецю з карбо-

нат-аніона від кислотності розплаву (концентрації оксид-іона) показана можливість зміщення цього потенціалу до 0.8 В шляхом зміни кислотно-основних властивостей розплаву.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ. Часть 1

И.А.Новоселова*, С.В.Кулешов

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: iness@ionc.kar.net

На основании анализа напряжений разложения карбонатов (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$) с различными вариантами катодных продуктов (элементного углерода, оксида углерода, металла и его карбида) установлен термодинамически предпочтительный путь протекания катодной реакции для каждого из перечисленных карбонатов и диоксида углерода в диапазоне температур 300—1900 К. Показана возможность управления потенциалом выделения углерода из этих карбонатов путем изменения кислотности расплава. Установлены критерии выбора материала катода для генерации трубчатой структуры графита на основе анализа фазовых диаграмм Ме—С и МеС—С (где Ме — металлы-катализаторы).

К л ю ч е в ы е с л о в а: электровосстановление, электрохимический синтез, расплавы солей, углеродные наноматериалы.

PHYSICO-CHEMICAL BASES OF ELECTROLYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS FROM MOLTEN SALTS. Part 1

I.A.Novoselova*, S.V.Kuleshov

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: iness@ionc.kar.net

An analysis of the decomposition potentials of lithium, sodium, potassium, calcium, barium, and magnesium carbonates with different versions of cathode products (elemental carbon, carbon monoxide, metal and carbide) in the range of 300—1900 K showed that for K_2CO_3 deposition of alkali metal on the ca-

thode is most energetically profitable process at all temperatures. For Na_2CO_3 it is possible to obtain carbon at $T < 1000 \text{ K}$. With temperature increase, the predominant process is the reduction of alkali metal. For Li_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , MgCO_3 at $T < 950^\circ\text{C}$ carbon deposition will be more advantageous, at higher temperatures reduction up to CO will be more advantageous. The decomposition of CO_2 flows at more positive potentials compared with carbonate systems. However, low activity of CO_2 in carbonate-containing melts will prevent the significant contribution of this reaction to the electrode process. Thermodynamic calculations of the dependence of the carbon deposition potentials from carbonate anion on the acidity of the melt (concentration of oxide ions) show the possibility of displacing this potential up to 0.8 V by changing the acid-base properties of the melt. On the basis of the analysis of binary phase diagrams, $\text{Me}-\text{C}$ and $\text{MeC}-\text{C}$, criteria for selecting the cathode material for generation of the tubular structure of graphite are established. The diagrams should contain: solid solutions of $\text{C}-\text{Me}$ at a temperature of $700\text{--}900^\circ\text{C}$ and sufficient solubility of carbon (up to ~1 % at.) in the metal should be observed; after saturation of the solid solution with carbon, the precipitation of graphite from the metal should occur without the formation of intermediate carbide phases; in the case of the formation of carbides, the diffusion of carbon in the solid solution $\text{C}-\text{Me}$ and in the carbide phase MeC should flow with high speed and quickly reach the concentration of carbon saturation for graphite deposition.

К е у в о р д s: electroreduction, electrochemical synthesis, molten salts, carbon nanomaterials.

ЛІТЕРАТУРА

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. -2001. -**70**, № 10. -С. 934–973.
2. Hsu W.K., Hare J.P., Terronnes M. et al. Condensed-phase nanotubes // Nature (London). -1995. -**377**. -P. 687.
3. Chen G.Z., Fray D. J. Recent Development in Electrolytic Formation of Carbon Nanotubes in Molten Salts // J. of Mining and Metallurgy. -2003. -**39** (1–2) B. -P. 309–342.
4. Kinloch I., Chen G., Howes J. Electrolytical, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl // Carbon. -2003. -**41**. -P. 1127–1141.
5. Bai J.B., Hamon A. L., Marraud A. Synthesis of SWNT and MWNT by molten salt (NaCl) method // Chem. Phys. Lett. -2002. -**365**, № 1–2. -P. 184–188.
6. Волков С.В., Огенко В.М., Панов Э.В. Электрохимический синтез углеродных нанотрубок в расплавах хлоридов щелочных металлов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2003. -**1**, вып. 1. -С. 261–266.
7. Панов Э.В., Огенко В.М., Волков С.В. Солевые расплавы как среды для синтеза наночастиц углерода // Вісн. Харків. нац. ун-ту. -2005. -№ 648. Хімія, вип. 12 (35). -С. 81–83.
8. Сычев Я.И., Борисенко Н.В., Каптай Д., Кушхов Х.Б. Интеркаляция натрия и лития в графит как первая стадия электрохимического способа получения углеродных нанотрубок // Электрохимия. -2005. -**41**, № 9. -С. 1079–1086.
9. Алексеев Н.И., Половцев С.В., Чарыков Н.А. О механизме образования углеродных нанотрубок в электрохимических процессах // Журн. техн. физики. -2006. -**76**, № 3. -С. 57–63.
10. Rezaei A., Kamali A.R. Green production of carbon nanomaterials in molten salts, mechanisms and applications // Diamond & Related Materials. -2018. -**83**. -P. 146–161.
11. Deng B., Tang Ju., Gao M. Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO_2 in molten $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CaCO}_3$: Critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance // J. Electrochim. Acta. -2018. -**259**. -P. 975–985.
12. Делимарский Ю.К., Городынский А.В., Грищенко В.Ф. Катодное выделение углерода из расплавленных карбонатов // Докл. АН СССР. -1964. -**156**, № 3. -С. 650–651.
13. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Грищенко В.Ф. Особенности катодного выделения углерода при электролизе расплавленных карбонатов // Там же. -1968. -**183**, № 6. -С. 1332–1334.
14. Van K.Le, Groult H., Lantelme F. Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates // J. Electrochim. Acta. -2009. -**54**. -P. 4566–4573.
15. Wu H., Li Zh., Ji D. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbon dioxide via electrolysis in molten carbonate salts // Carbon. -2016. -**106**. -P. 208–217.
16. Bartlett H.E., Johnson K.E. Electrolytic Reduction and Ellingham Diagrams for Oxy-Anion System // Canad. J. Chem. -1966. -**44**, № 8. -P. 2119–2129.
17. Kaplan V., Wachtel E., Lubomirsky I. CO_2 to CO electrochemical conversion in molten Li_2CO_3 is stable with respect to sulfur contamination // J. Electrochem. Soc. -2014. -**161**, № 1. -P. F54–F57.
18. Ingram M.D., Baron B., Jans J.E. The Electroly-

- tic Deposition of Carbon from Fused Carbonates // *J. Electrochem. Acta.* -1969. -**11**, № 11. -P. 1629–1639.
19. *JANAF Thermochemical Tables.* -2nd Ed. -Nat. Bureau Stand., USA, 1971.
20. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. -М.: Металлургия, 1978.
21. Шаповал В.И., Кушихов Х.Б., Соловьев В.В. Катионный катализ электровосстановления карбонат-иона на фоне расплавленных хлоридов // *Укр. хим. журн.* -1985. -**51**, № 12. -С. 1263–1266.
22. Novoselova I., Oliinyk N., Voronina A., Volkov S. Electrolytical Generation of Nano-Sized Carbon Phases with Frame Structures in Molten Salts on Metallic Cathodes // *Z. Naturforsch.* -2008. -**63a**, № 7/8. -P. 467–474.
23. Novoselova I., Oliinyk N., Volkov S. Electrochemical synthesis of carbon nanotubes from dioxide in molten salts and their characterization // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures.* -2008. -**40**, № 7. -P. 2231–2237.
24. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts // *Electrochim. Acta.* -2016. -**211**. -P. 343–355.
25. Deck Ch. P., Vecchio K. Prediction of carbon growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams // *Carbon.* -2006. -**44**. -P. 267–275.
26. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Бутенко Ю.В. Механизм образования углеродных отложений на поверхности металлических катализаторов // *Кинетика и катализ.* -2003. -**44**, № 5. -С. 791–800.
27. *Metallography, structures and phase diagrams.* Metals Park, OH: Amer. Soc. for Metals, 1973.
28. Ding F., Rose A., Bolton K. Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotubes growth // *J. Chem. Phys.* -2004. -**121**, № 6. -P. 2775–2779.
29. Baker H. Alloy phase diagrams. -ASM International, 1992.
30. Hansen M. Constitution of binary alloys. -2nd ed. -New York: McGraw-Hill, 1958.
3. Chen G.Z., Fray D. J. Recent Development in Electrolytic Formation of Carbon Nanotubes in Molten Salts. *J. Min. Metall.* 2003. **39** (1-2) B: 309.
4. Kinloch I., Chen G., Howes J. Electrolytical, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl. *Carbon.* 2003. **41**: 1127.
5. Bai J.B., Hamon A.L., Marraud A. Synthesis of SWNT and MWNT by molten salt (NaCl) method. *Chem. Phys. Lett.* 2002. **365** (1–2): 184.
6. Volkov S.V., Ogenko V.M., Panov E.V. Electrochemical synthesis of carbon nano-tubes in molten chlorides of alkali metals. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies.* 2003. **1** (1): 261.
7. Panov E.V., Ogenko V.M., Volkov S.V. Molten salts as medium for synthesis of carbon nanoparticles. *Visnyk Kharkiv. Nat. univ.* 2005. **648**. Chemistry. (12 (35)): 81.
8. Sychev J., Borisenko N.V., Kaptay G., Kushkhov Kh. B. Intercalation of sodium and lithium into graphite as a first stage in an electrochemical method for producing carbon nanotubes. *Russ. J. Electrochem.* 2005. **41** (9): 956.
9. Alekseev N.I., Charykov N.A., Polovtsev S.V. On the mechanism of carbon nanotube formation in electrochemical processes. *Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys.* 2006. **51**. (3): 349.
10. Rezaei A., Kamali A.R. Green production of carbon nanomaterials in molten salts, mechanisms and applications. *Diamond Relat. Mater.* 2018. **83**: 146.
11. Deng B., Tang Ju., Gao M., Mao X., Zhu H., Xiao W., Wang D. Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO₂ in molten LiCl–KCl–CaCO₃: Critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance. *Electrochim. Acta.* 2018. **259**: 975.
12. Delimarskiy Y.K., Gorodyskiy A.V., Grishenko V.F. Cathode evolution of carbon from molten carbonates. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1964. **156** (3): 650. [in Russian].
13. Delimarskiy Y.K., Gorodyskiy A.V., Grishenko V.F. Features of cathode carbon evolution in the electrolysis of molten carbonates. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1968. **183** (6): 1332. [in Russian].
14. Van K.Le, Groult H., Lantelme F. Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates. *Electrochim. Acta.* 2009. **54**: 4566.
15. Wu H., Li Zh., Ji D., Li L., Ren J., Licht S. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbon dioxide via electrolysis in molten carbonate salts. *Carbon.* 2016. **106**: 208.
16. Bartlett H. E., Johnson K. E. Electrolytic Reduction and Ellingham Diagrams for Oxy-Anion System. *Canad. J. Chem.* 1966. **44** (8): 2119.

REFERENCES

17. Kaplan V., Wachtel E., Lubomirsky I. CO₂ to CO electrochemical conversion in molten Li₂CO₃ is stable with respect to sulfur contamination. *J. Electrochem. Soc.* 2014. **161** (1): F54.
18. Ingram M.D., Baron B., Jans J.E. The Electrolytic Deposition of Carbon from Fused Carbonates. *Electrochim. Acta.* 1969. **11** (11): 1629.
19. *JANAF Thermochemical Tables. 2nd Ed.* (USA: Nat. Bureau Stand., 1971).
20. Delimarskiy Y.K. *Electrochemistry of ionic melts.* (Moscow: Metallurgia, 1978). [in Russian].
21. Shapoval V.I., Kushkhov H.B., Solovyov V.V. Cationic catalysis of electroreduction of carbonate ion against molten chlorides. *Ukr. Khim. Zh.* 1985. **51** (12): 1263.
22. Novoselova I., Oliinyk N., Voronina A., Volkov S. Electrolytical Generation of Nano-Sized Carbon Phases with Frame Structures in Molten Salts on Metallic Cathodes. *Z. Naturforsch.* 2008. **63a** (7/8): 467.
23. Novoselova I., Oliinyk N., Volkov S. Electrochemical synthesis of carbon nanotubes from dioxide in molten salts and their characterization. *Physica E: Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 2008. **40** (7): 2231.
24. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochim. Acta.* 2016. **211**: 343.
25. Deck Ch. P., Vecchio K. Prediction of carbon growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams. *Carbon.* 2006. **44**: 267.
26. Kuznetsov V.L., Usol'tseva A.N., Butenko Yu.V. Mechanism of Coking on Metal Catalyst Surfaces: I. Thermodynamic Analysis of Nucleation. *Kinet. Catal.* 2003. **44** (5): 726.
27. *Metallography, structures and phase diagrams.* (Metals Park, OH: American Society for Metals, 1973).
28. Ding F., Rose A., Bolton K. Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotubes growth. *J. Chem. Phys.* 2004. **121** (6): 2775.
29. Baker H. *Alloy phase diagrams.* (ASM International, 1992).
30. Hansen M. *Constitution of binary alloys. 2nd ed.* (New York: McGraw-Hill, 1958).

Надійшла 02.04.2019