

ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ И НАНОТРУБ В УГОЛЬНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ КИЛОГЕРЦЕВОГО ДИАПАЗОНА ЧАСТОТ

© Г.Н. Чурилов, А.Я. Корец, Я.Н. Титаренко

Институт физики им. Л.В. Кириенского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия
(Поступило в Редакцию 26 декабря 1994 г.)

Установка дугового разряда, предложенная в [1], генерирует 10 г/ч фуллереносодержащей сажи и является наиболее распространенной для производства фуллеренов в настоящее время. Однако маловероятно, что этот способ синтеза удовлетворит все возрастающие потребности промышленности и науки в фуллеренах. Поэтому ведутся поиски новых, более производительных способов получения фуллереносодержащих полупродуктов.

Для синтеза фуллеренов нами применена угольная плазменная струя килогерцевого диапазона частот. Некоторое время назад мы наблюдали эффект спонтанного выдувания самофокусирующейся угольной плазменной струи [2]. Высота струи достигала 1 м. На рис. 1 представлена струя коаксиального плазмотрона при атмосферном давлении. Дуга являлась нагрузкой вторичной обмотки (объемного витка) выходного трансформатора генератора и зажигалась между двумя коаксиальными электродами, расстояние между которыми составляло 6–7 мм. Внешний электрод представлял собой графитовую аксиально-симметричную конструкцию с отверстием в виде усеченного конуса. В качестве внутреннего электрода использовался угольный стержень. Температура, измеренная методом относительных интенсивностей спектральных линий, составила приблизительно 5000 К. Дуга имела мощность 10–30 кВт при токе 150–1000 А и частоте 20–300 кГц. Угольный конденсат, который в результате самовыдувания струи конденсировался в воздух, имел в своем составе нанотрубы (рис. 2).

Конструкция коаксиального плазмотрона приведена на рис. 3. Внутренний угольный электрод 1 подавался через графитовые контакты 2 в камеру сверху. Внешний электрод 3 закреплялся в камере стационарно. Струя выдувалась вниз. На дне камеры располагался стержень с конусом 4 наверху, через который пропусклась вода. Высоту расположения конуса можно было менять винтом с внешней стороны дна камеры. Таким образом добивались конденсации продуктов синтеза на конус в зонах с различной температурой струи. Вакуум создавался под колпаком с двойными стенками из нержавеющей стали, между которыми пропусклась вода. Давление гелия мы изменяли в диапазоне 200–600 Тор.

Угольный конденсат продуктов синтеза, который в результате самовыдувания струи образовывался под колпаком, имел в своем составе фуллерены, присутствие которых зарегистрировано в бензольных и толуольных экстрактах угольного конденсата по спектрам электронного поглощения. Зависимости выхода фуллерена от давления и высоты

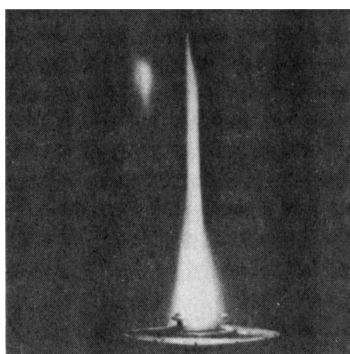


Рис. 1. Угольная плазменная струя.

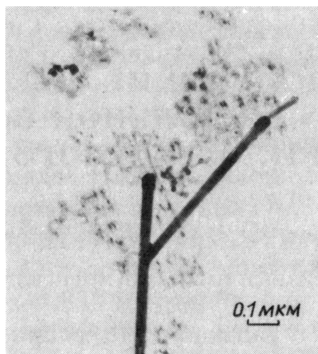


Рис. 2. Угольный конденсат под электронным микроскопом JEM-100С (Япония). Ускоряющее напряжение 80 кВ.

расположения водоохлаждаемого конуса не замечено. Увеличение выхода сажи происходило только при росте тока от 150 до 300 А. При токе 300 А выход составил 20 г/ч фуллереносодержащей сажи.

Качественный анализ экстрактов из образующейся в струе сажи, проведенный по электронным спектрам поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, свидетельствует о присутствии фуллеренов типа C_{60} и C_{70} . Количественный анализ концентраций фуллереновых монофракций C_{60} и C_{70} в экстрактах, переведенных в гексановые растворы, проводился также по оптическим спектрам электронного поглощения методом трех аналитических волн [3]. Концентрация по оптическим данным определяется в этом методе по формуле

$$C = \frac{D\lambda_2 - nD\lambda_1 - (1-n)D\lambda_3}{[\varepsilon\lambda_2 - n\varepsilon\lambda_1 - (1-n)\varepsilon\lambda_3]l},$$

где C — концентрация (моль/м³); n — безразмерный параметр; $n = (\lambda_3 - \lambda_2)/(\lambda_3 - \lambda_1)$; l — толщина кюветы (м); $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — три ана-

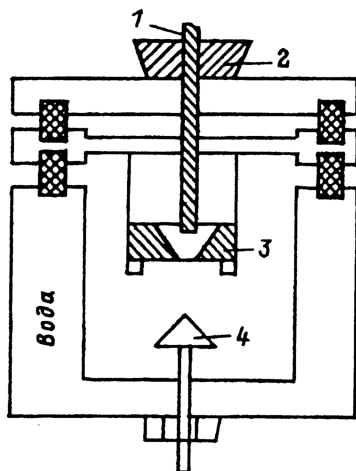


Рис. 3. Конструкция коаксиального плазмотрона.

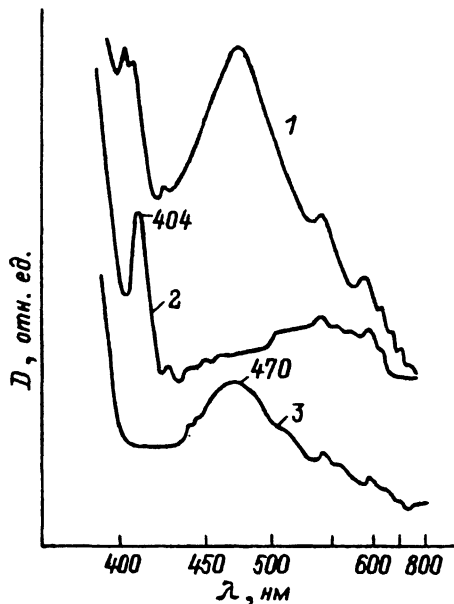


Рис. 4. Спектр поглощения экспериментальной пробы (1), спектры чистых C_{60} (2) и C_{70} (3).

литические длины волн (нм); D_{λ_1} , D_{λ_2} , D_{λ_3} — оптические плотности анализируемых растворов при соответствующих длинах волн; ϵ_{λ_1} , ϵ_{λ_2} , ϵ_{λ_3} — молярные экстинкции эталонных растворов монофракций при тех же длинах волн ($\text{м}^2/\text{моль}$).

Определение концентраций экстрагированных продуктов в гексановых растворах проводилось в кварцевых кюветках толщиной $l = 0.05$ м при следующих длинах волн: $\lambda_1 = 401$ нм, $\lambda_2 = 404$ нм, $\lambda_3 = 423$ нм (для C_{60}); $\lambda_1 = 420$ нм, $\lambda_2 = 470$ нм, $\lambda_3 = 524$ нм (для C_{70}). Эти длины волн являются оптимальными по чувствительности к каждому определяемому компоненту смеси $C_{60} + C_{70}$: в области аналитического максимума 404 нм наблюдается максимум поглощения C_{60} и минимум поглощения C_{70} , а в области аналитического максимума 470 нм наблюдается максимум поглощения C_{70} и почти минимум поглощения C_{60} . Значения экстинкций для эталонных гексановых растворов C_{60} и C_{70} при указанных длинах волн были взяты из литературных источников [4,5].

На рис. 4. представлены образец спектра поглощения гексанового раствора экспериментальной пробы (1), полученной в описанной установке на основе угольной плазменной струи, и эталонные спектры таких же растворов чистых C_{60} (2) и C_{70} (3), зарегистрированные в единицах оптической плотности D в области 300–700 нм на приборе Specord UV-Vis. Были измерены соответствующие значения оптических плотностей при указанных трех длинах волн гексановых растворов экстрактов синтезированных продуктов. По приведенной выше формуле рассчитывались концентрации C_{60} и C_{70} в гексановом растворе. Для экспериментальной пробы эти концентрации при наибольшем выходе составляли $C_{60} = 4.4 \cdot 10^{-3}$ моль/ м^3 , $C_{70} = 3.4 \cdot 10^{-3}$ моль/ м^3 . Суммарная ошибка определения концентрации составляла 20%. Рассчитанные концентрации для C_{60} в смеси с C_{70} никогда не превосхо-

дили значений концентраций насыщенного гексанового раствора C_{60} , имеющего значение 0.056 моль/м^3 при комнатной температуре [6]. Для гексанового раствора C_{70} концентрация насыщенного раствора нам не известна. Соотношение неравенства рассчитанной концентрации и концентрации насыщения для гексановых растворов C_{60} не опровергает справедливости результатов по определению концентраций оптическим методом трех волн для смеси $C_{60} + C_{70}$. Такой метод использовался нами для оптимизации синтеза фуллеренов C_{60} и C_{70} в угольной плазменной струе по технологическим параметрам горения.

Выводы

1. В настоящей работе предложен новый способ синтеза фуллереновых продуктов C_{60} и C_{70} , а также нанотруб в угольной плазменной струе килогерцового диапазона частот.

2. Выход конденсированной сажи при использовании установки на основе коаксиального плазмотрона при 300 А составил 20 г/ч, что в 2 раза производительней метода Кретчмера по получению фуллерено-содержащей сажи.

3. Апробирован спектрально-оптический метод фракционного определения концентраций C_{60} и C_{70} в угольном конденсате (фуллерено-содержащем полупродукте) без предварительной хроматографической очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки и РФФИ по гранту № 95-03-09115А.

Список литературы

- [1] *Kratschmer W., Huffman D.R. et al. // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 170. P. 167.*
- [2] *Игнатьев Г.Ф., Чурилов Г.Н., Пак В.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. Т. 4. С. 93-95.*
- [3] *Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 421 с.*
- [4] *Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R. // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 177. P. 394.*
- [5] *Sun Y., Bunker C.E. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 6772-6775.*
- [6] *Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455-464.*