

06  
**Электродуговой синтез сажи с высоким содержанием высших фуллеренов**

© И.Е. Кареев,<sup>1</sup> В.М. Некрасов,<sup>2</sup> В.П. Бубнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: kareev@icp.ac.ru

(Поступило в редакцию 22 апреля 2014 г.)

Исследовано влияние добавок карбоната калия от 1 до 12 wt.% и изменение давления гелия на содержание в саже высших фуллеренов C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>86</sub> и др. Найдены оптимальные условия испарения композитных графитовых электродов, позволяющие получать сажу с высоким содержанием высших фуллеренов до 11.4 wt.% в экстракте.

## Введение

Теоретически предсказанные независимо друг от друга в начале 70-х годов Е. Осавой [1], Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперн [2] фуллерены были открыты в 1985 г. Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керлом [3], которые в 1996 г. получили нобелевскую премию по химии за это открытие. Но возможность исследовать строение и свойства фуллеренов появились в 1990 г., когда для их получения стали использовать эффективный электродуговой метод синтеза, предложенный В. Крэчмером и Д. Хаффманом [4]. Благодаря этому методу фуллерены вскоре стали доступны для широкого круга ученых, что послужило началом „фуллеренового бума“ в научной среде. Тогда же появилась возможность исследований физико-химических свойств высших фуллеренов C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>86</sub>, C<sub>90</sub> и др., которые также образуются в электродуговом синтезе, но в существенно меньших количествах по сравнению с фуллеренами C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Содержание высших фуллеренов в фуллереновом экстракте обычно не превышает нескольких процентов [5,6] и для получения их в чистом виде используется трудоемкий метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Разнообразие высших фуллеренов и их изомеров существенно осложняет процедуру получения чистых соединений. Число изомеров высших фуллеренов, удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников [7], быстро возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле фуллерена. При  $n = 78$  имеется 5 изомеров, при  $n = 84$  — двадцать четыре изомера, а при  $n = 90$  их уже 46. Поэтому чистые высшие фуллерены, хотя и являются коммерческим продуктом, но из-за высокой стоимости (1 мг фуллерена C<sub>76</sub> стоит ~ 300 \$ [80]) недоступны для широкого круга исследователей.

Несмотря на трудности, связанные с синтезом высших фуллеренов, эти объекты представляют научный интерес для изучения их физических свойств [9] и реакционной способности [10–12].

В настоящее время наиболее эффективным и управляемым методом синтеза высших фуллеренов является электродуговое испарение графитовых электродов в атмосфере газообразного гелия при пониженном давлении. Однако при испарении чистых графитовых электродов содержание высших фуллеренов в синтезируемой саже низкое (1–3 wt.% в экстракте) [5,6] [5, 6]. Загадка эффективного образования сажи с высоким содержанием высших фуллеренов в электродуговом синтезе до сих пор остается в значительной мере не раскрытой. В работе [13] было отмечено, что при испарении компаундированных различными добавками (B, V<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si) графитовых электродов содержание высших фуллеренов в фуллереновом экстракте возрастает, но при этом падает общий выход фуллеренов. Анализ состава экстрактов был выполнен на основании данных масс спектрометрии, которая не является методом количественного анализа для смесей фуллеренов. Метод эффективной генерации высших фуллеренов при испарении в дуговом разряде электродов из графита, объемнолегированных бором, сообщается в [14]. Обнаружено, что относительное содержание высших фуллеренов (C<sub>76</sub>–C<sub>96</sub>) в пиридиновом экстракте, рассчитанное как отношение интеграла высших фуллеренов к интегралу всех фуллеренов, достигает 35–40% при легировании бором 1 wt.%. Эти расчеты выполнены без учета молярных коэффициентов экстинкции фуллеренов, что приводит к значительным ошибкам при оценке содержания высших фуллеренов в экстракте, поскольку молярный коэффициент экстинкции фуллерена C<sub>60</sub> в три раза меньше, чем молярный коэффициент экстинкции смеси высших фуллеренов C<sub>76</sub>–C<sub>86</sub> на длине волны 312 nm [15], длина волны UV-детектора в работе [14]. Это привело к тому, что абсолютный выход высших фуллеренов в саже при добавках 1 wt.% бора увеличился до 5.6% от веса сажи и более чем в 2 раза превысил выход при испарении чистого графита (2–3% от веса сажи). Следует отметить, что результат, полученный при испарении чистого графита, явно завышен и почти на порядок превыша-

ет известные в литературе значения по содержанию высших фуллеренов в саже. Кроме того, пиридин как растворитель для экстракции фуллеренов, извлекает из сажи мелкие сажевые частицы, которые практически невозможно отфильтровать.

Влияние введения различных примесей, изменения давления и соотношения гелия и азота при испарении композитных электродов было проанализировано в работе [16]. Однако оценка содержания в саже высших фуллеренов проведена по масс-спектрам и некорректна из-за различной ионизационной способности высших фуллеренов и фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

В работе впервые исследовано влияние добавок карбоната калия в графитовый электрод и давления гелия на выход высших фуллеренов в синтезируемой саже, а оценка содержания высших фуллеренов проведена с учетом экспериментально установленных коэффициентов экстинкций фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и высших фуллеренов.

## Экспериментальная часть

Электродуговой реактор для получения фуллерен-содержащей сажи подробно описан нами в [17,18]. Установка позволяет стабилизировать параметры дуги (ток, расстояние между электродами, скорость подачи стержня по мере его расходования и др.) и поддерживать их в течение всего процесса испарения электрода на постоянном уровне. Кроме того, установка позволяет проводить термообработку графитовых электродов непосредственно в электродуговом реакторе в вакууме перед их испарением. В результате электроды практически полностью очищаются от кислорода и других газов, адсорбированных в порах графитового стержня, что способствует более стабильному горению дуги и приводит к увеличению содержания фуллеренов в синтезируемой саже.

Для получения сажи, содержащей фуллерены, использовали композитные графитовые стержни для спектрального анализа марки О.С.Ч.-7-3, легированные карбонатом калия. Использование карбоната калия в виде добавки в графитовые стержни обосновано тем [19], что присутствие в углеродосодержащей плазме малых количеств примесей с низким потенциалом ионизации, какими в нашем случае являются атомы калия, способствует более эффективному образованию больших углеродных кластеров. С другой стороны, карбонат калия обладает высокой устойчивостью к температурному воздействию и разлагается при температуре выше  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Для приготовления композитных электродов в графитовом стержне ( $6 \times 160 \text{ mm}$ ) с двух сторон по центру высверливали отверстия диаметром  $2.9 \text{ mm}$ . Карбонат калия смешивали с графитовой пудрой и графитовым цементом марки „GC“ (Dylon Industries Inc.), используемого в качестве связующего, в весовых соотношениях  $0.13/(1/2)$ ,  $0.27/(1/2)$ ,  $0.4/(1/2)$ ;  $0.8/(1/2)$  и  $1.6/(1/2)$ . Содержание карбоната калия в композитных стержнях

составляло 1, 2, 3, 6 и 12 wt.% соответственно. Приготовленную шихту тщательно перемешивали, набивали в отверстие графитового стержня и осторожно пресовали. Модифицированные таким образом графитовые стержни затем подвергали термообработке в три стадии: 1) обработка в вакуумной печи ( $\sim 10^{-1} \text{ Pa}$ ) в течение 4 h при температуре  $130^{\circ}\text{C}$ , при этой температуре происходит затвердевание графитового цемента, после этого стержень можно нагревать до высоких температур (вплоть до  $3000^{\circ}\text{C}$ ), не боясь его разрушения, 2) термообработка при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 4 h в вакууме ( $\sim 10^{-1} \text{ Pa}$ ), эта стадия необходима для превращения связующего, входящего в графитовый цемент, в углерод, 3) термообработка непосредственно в электродуговом реакторе в вакууме ( $10^{-1} \text{ Pa}$ ) в течение 20 min при температуре  $1800\text{--}1900^{\circ}\text{C}$ . Необходимая температура достигалась, пропуская через электрод постоянного электрического тока 180 A. В результате последней термообработки карбонат калия в композитных электродах разлагается. Электроды практически полностью очищаются от кислорода и других газов, адсорбированных в порах стержня, что способствует более стабильному горению дуги и приводит к увеличению содержания фуллеренов в синтезируемой саже.

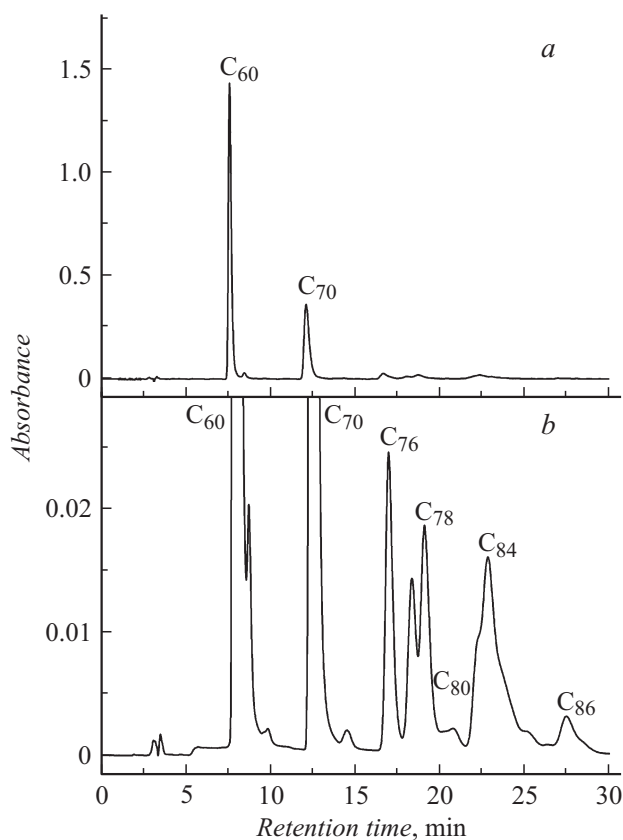
Наряду с использованием новых подходов электродугового синтеза сажи с высоким содержанием высших фуллеренов принципиально важным является вопрос их полного выделения из сажи. Выбор растворителя для экстракции высших фуллеренов важен и позволяет оптимизировать условия синтеза сажи. Для экстракции фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}\text{--}C_{86}$  и др. опробованы два растворителя: *o*-ксилол и *o*-дихлорбензол (*o*-ДХБ), которые показали высокую экстракционную эффективность для полного выделения всех фуллеренов из сажи. Экстракцию фуллеренов проводили по следующей схеме. Навеску сажи 2–3 g загружали в экстракционный стаканчик из целлюлозы (Cellulose extraction thimbles, Whatman Int. Ltd.), который помещали в стеклянную колбу, содержащую 1 l *o*-ДХБ ( $\geq 99\%$  (GC), Sigma-Aldrich). Экстракцию проводили в течение 3–4 h в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя ( $178^{\circ}\text{C}$ ). Затем раствор фуллеренов фильтровали ( $0.5 \mu \text{ PTFE}$ , Phenomenex Filter Membranes) и концентрировали, отгоняя растворитель на ротационном испарителе. Экстракцию продолжали до тех пор (обычно 2–3 цикла) пока свежая порция растворителя практически не окрашивалась. Фуллереновый экстракт выделяли из *o*-ДХБ высаливанием ацетоном, отфильтровывали на фильтре с тефлоновым покрытием ( $0.5 \mu \text{ PTFE}$ , Phenomenex Filter Membranes), промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Полученный образец собирали, взвешивали и определяли выход фуллеренового экстракта от веса сажи.

Анализ состава фуллереновых экстрактов проводили методом ВЭЖХ на колонке Cosmosil Buckyprep ( $10 \times 250 \text{ mm}$ ). В качестве элюента использовали толуол, длина волны УФ-детектора составляла 310 nm. По-

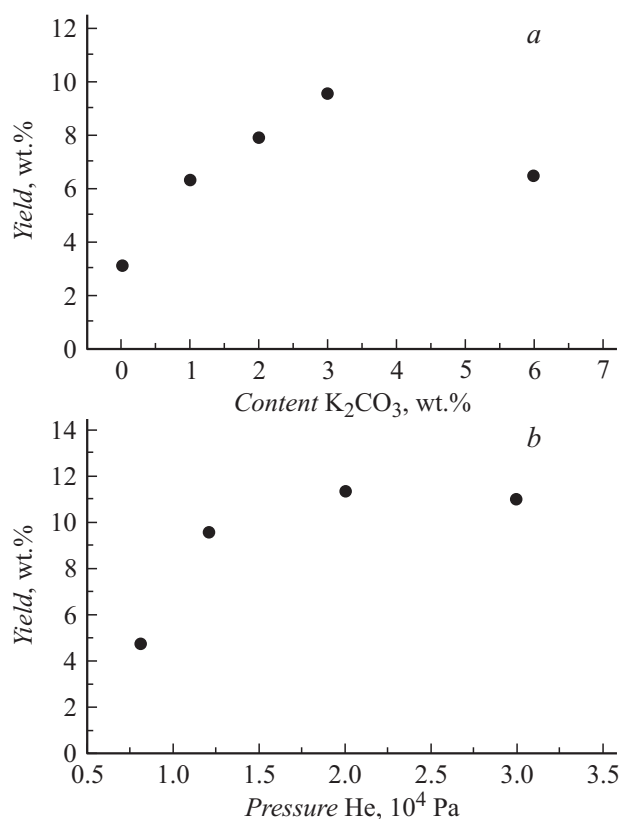
ведение фуллеренового экстракта на колонке Cosmosil Вискургер к настоящему времени хорошо изучено, что позволяет соотносить пики на хроматограмме с индивидуальными молекулами фуллеренов и их изомеров без привлечения масс спектрометрии [20,21]. Содержание фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{86}$  в экстракте оценивалось по ВЭЖХ хроматограммам путем интегрирования пиков отдельных компонентов с учетом молярных коэффициентов экстинкции фуллеренов  $C_{60}$  ( $\epsilon_{310\text{nm}} = 18\,900\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $C_{70}$  ( $\epsilon_{310\text{nm}} = 29\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) и суммарного молярного коэффициента экстинкции высших фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{86}$  ( $\epsilon_{310\text{nm}} = 58\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [15]. А количество фуллеренов  $C_{88}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{92}$ ,  $C_{94}$ ,  $C_{96}$  и др. рассчитывалось, как было показано в [15] из условия, что они составляют 1/3 от суммарного содержания всех высших фуллеренов в экстракте.

## Обсуждение результатов

В результате экстракции саж *o*-ДХБ получены смеси фуллеренов, количественный анализ которых проводили методом ВЭЖХ. На рис. 1, *a* представлена типичная общая хроматограмма *o*-ДХБ экстракта фуллерен-



**Рис. 1.** ВЭЖХ-хроматограмма экстракта *o*-ДХБ фуллерен-содержащей сажи на колонке Cosmosil Вискургер, инъекция образца  $20\ \mu\text{L}$ , скорость элюента  $4.5\ \text{mL}/\text{min}$ , элюент — толуол, длина волны детектирования  $310\ \text{nm}$ , температура колонки  $30^\circ\text{C}$ . На рисунке *b* хроматограмма увеличена в 30 раз.



**Рис. 2.** Зависимость выхода высших фуллеренов от: *a* — содержания добавок карбоната калия в графитовом электроде, *b* — давления геля.

содержащей сажи, на которой два первых пика соответствуют фуллеренам  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . На рис. 1, *b* показана хроматограмма *o*-ДХБ экстракта, увеличенная в 30 раз для детального отображения области от 15 до 30 min, соответствующей высшим фуллеренам от  $C_{76}$  до  $C_{86}$ .

В таблице представлены результаты по влиянию давления геля на общий выход фуллеренов и высших фуллеренов ( $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{86}$  и др.) при испарении композитных графитовых электродов с различным содержанием карбоната калия и спектрально чистых графитовых электродов. Из представленных данных (см. таблицу и рис. 2) видно, что выход высших фуллеренов при испарении композитных электродов с увеличением содержания карбоната калия от 1 до 12 wt.% возрастает и достигает максимума 11.4% от веса экстракта при 3 wt.% карбоната калия. При этом, что особенно важно, общее суммарное содержание всех фуллеренов изменяется незначительно по сравнению с испарением чистого графита при увеличении карбоната калия до 3 wt.%, а затем падает до 5% от веса сажи при дальнейшем возрастании доли карбоната калия до 12 wt.%. Одновременно наблюдается, что содержание в экстракте высших фуллеренов и фуллерена  $C_{70}$  возрастает, а фуллерена  $C_{60}$  уменьшается. Таким образом, при испарении композитных графитовых электродов присут-

Выход фуллеренового экстракта и его состав, полученный при различных добавках карбоната калия и давления гелия

| Содержание $K_2CO_3$<br>в графитовом электроде, wt.% | Давление гелия,<br>$10^4$ Pa | Выход фуллеренов<br>от веса сажи, % | Состав экстракта, wt.% |          |                 |                   |
|--|------------------------------|-------------------------------------|------------------------|----------|-----------------|-------------------|
|  |                              |                                     | $C_{60}$               | $C_{70}$ | $C_{76}-C_{86}$ | $\Sigma C_{2n}^*$ |
| 0  | 1.2                          | 10                                  | 85.0                   | 11.9     | 2.1             | 3.1               |
| 1  | 1.2                          | 7.9                                 | 75.0                   | 18.7     | 4.2             | 6.3               |
| 2  | 1.2                          | 7.4                                 | 72.5                   | 19.6     | 5.3             | 7.9               |
| 3  | 1.2                          | 7.4                                 | 73.7                   | 16.7     | 6.4             | 9.6               |
| 3  | 0.8                          | 5.5                                 | 76.7                   | 18.5     | 3.2             | 4.8               |
| 3  | 2                            | 6.6                                 | 66.7                   | 21.9     | 7.6             | 11.4              |
| 3  | 3                            | 5.7                                 | 66.9                   | 22.0     | 7.4             | 11.1              |
| 6  | 2                            | 5.2                                 | 79.1                   | 14.4     | 4.3             | 6.5               |
| 12   | 2                            | 5.0                                 | 80.6                   | 13.1     | 4.2             | 6.3               |

Примечание: \* $\Sigma C_{2n}$  — смесь высших фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{86}$ ,  $C_{88}$ ,  $C_{90}$  и др.

стве в дуге атомов калия способствует образованию высших фуллеренов и подавляет образование  $C_{60}$ .

Проведен анализ влияния давления гелия на общий выход фуллеренов и высших фуллеренов при испарении композитных электродов с оптимальным содержанием 3 wt.% карбоната калия (см. таблицу). Из рис. 2 видно, что оптимальным значением давления гелия, при котором содержание высших фуллеренов максимально, равно  $2 \cdot 10^4$  Pa. Увеличение или уменьшение давления от оптимального приводит к уменьшению выхода высших фуллеренов. В случае испарения спектрально чистого графитового электрода при давлении гелия  $1.2 \cdot 10^4$  Pa содержание высших фуллеренов в экстракте составляет всего 3.1 wt.% и существенно меньше по сравнению с испарением композитных электродов, а суммарный выход всех фуллеренов, равный 10% от веса сажи, лишь незначительно отличается. В результате проведенных исследований экспериментально определены оптимальные параметры электродугового синтеза сажи с высоким содержанием высших фуллеренов (до 11.4 wt.% в экстракте) и общим выходом фуллеренов 6.6 wt.%: графит/ $K_2CO_3$  (3 wt.%), давление гелия —  $2 \cdot 10^4$  Pa, напряжение на дуге — 25 V, ток дуги — 80 A).

Анализ полученных результатов показывает, что увеличение выхода высших фуллеренов при испарении допированных калием композитных графитовых электродов можно объяснить присутствием в зоне дуги дополнительных положительно заряженных атомов калия и повышением температуры. Таким образом, наши результаты подтверждают гипотезу сформулированную в работе [19], что присутствие в дуге малых количеств примесей с низким потенциалом ионизации, способствует более эффективному образованию больших углеродных кластеров. Также установлено, что необходимая мощность для стабильного горения дуги при испарении композитных графитовых электродов в  $\sim 1.5$  раза превышает мощность при испарении чистого графита. В результате возбужденные углеродные частицы  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ , на которые распадается графит, обладая большей энергией, быстрее преодолевают зону с температурой конденсации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и достигают об-

ластей с более низкой температурой, где образуются высшие фуллерены. Чем выше энергия возбужденных углеродных частиц в зоне дуги, тем больше образуется высших фуллеренов. Существует оптимальное давление буферного газа — гелия, который гасит вращательные движения углеродных частиц, способствуя конденсации фуллеренов. При повышении давления в определенных пределах конденсация в зонах образования разных фуллеренов протекает быстрее, что приводит к повышению выхода всех фуллеренов. При повышении давления свыше некоторого максимально допустимого значения уменьшается общий выход фуллеренов, но при этом доля в экстракте высших фуллеренов возрастает. Также чувствительным параметром к общему выходу фуллеренов и его составу является расстояние от дуги до охлаждаемой поверхности установки. С уменьшением расстояния возрастает градиент температуры и уменьшается время пролета углеродных частиц до зон, где формируются фуллерены. Эти выводы подтверждают результаты, полученные в работе [22], где показано, что при расстоянии от дуги до охлаждаемой поверхности, равном 1 см, фуллерены вообще не образуются, а при расстоянии 4 см выход фуллеренов максимален. Экспериментальные результаты (см. таблицу) подтверждают качественное объяснение механизма образования фуллеренов при испарении компаундированных электродов и влияния давления гелия.

## Заключение

В работе показано, что введение добавок карбоната калия в графитовые электроды позволяет повысить более чем в 3 раза содержание высших фуллеренов в синтезируемой саже по сравнению с использованием чистых графитовых электродов. Эффективное образование высших фуллеренов можно объяснить присутствием в зоне дуги дополнительно положительно заряженных атомов калия и увеличением в 1.5 раза электрической мощности в дуге, требуемой для испарения композитных электродов. Экспериментально установлено оптимальное содержание карбоната калия в композитном электроде,

равное 3 wt.%, и давление гелия, равное  $2 \cdot 10^4$  Па, при котором содержание высших фуллеренов в экстракте максимально и составляет 11.4 wt.%.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-08-00824-а и № 13-03-01291-а).

## Список литературы

- [1] *Osawa E.* // *Kagaku* (Kyoto). 1970. Vol. 25. P. 854–863.
- [2] *Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 610–612.
- [3] *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C.* et al. // *Nature*. 1985. Vol. 318. P. 162–163.
- [4] *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K.* et al. // *Nature*. 1990. Vol. 347. P. 354–358.
- [5] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [6] Sigma-Aldrich. 572497 Aldrich. Fullerene soot (as produced) // URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/572497?lang=en&region=RU>.
- [7] *Fowler P.W., Manolopoulos D.E.* // *An Atlas of Fullerenes*. Clarendon, Oxford, 1995. P. 392.
- [8] Sigma-Aldrich. 482951 Aldrich. Fullerene-C<sub>76</sub> 98% // URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/482951?lang=en&region=US>.
- [9] *Лобанов Б.В., Мурзашев А.И.* // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 4. С. 797–805.
- [10] *Kareev I.E., Popov A.A., Kuvychko I.V.* et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 13471–13489.
- [11] *Kareev I.E., Kuvychko I.V., Shustova N.B.* et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. N 33. P. 6204–6207.
- [12] *Тамм Н.Б., Сидоров Л.Н., Троянов С.И.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2009. Т. 50. № 6. С. 411–427.
- [13] *Tohji K., Paul A., Moro L.* et al. // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 17785–17788.
- [14] *Kimura T., Sugai T., Shinohara H.* et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 246. P. 571–576.
- [15] *Кареев И.Е., Бубнов В.П., Некрасов В.М.* // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2014. (в печати)
- [16] *Sao B., Zhou L., Shi Z.* et al. // *Carbon*. 1998. Vol. 36. N 4. P. 453–456.
- [17] *Бубнов В.П., Краинский И.С., Лаухина Е.Э.* и др. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 1994. № 5. С. 805–809.
- [18] *Кареев И.Е., Бубнов В.П., Федутин Д.Н.* // *ЖТФ*. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 134–137.
- [19] *Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станциц Л.К.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29. Вып. 22. С. 10–15.
- [20] *Кареев И.Е., Бубнов В.П., Ягубский Э.Б.* // *Изв. АН, Сер. хим.* 2007. № 11. С. 2067–2071.
- [21] *Richter H., Labrossa A.J., Grieco W.J.* et al. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. N 9. P. 1556–1560.
- [22] *Дюжев Г.А., Каратаев В.И.* // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 9. С. 2795–2798.