

08 Электродуговой синтез сажи с высоким содержанием высших фуллеренов в „параллельной“ дуге

© А.Е. Дутов,¹ В.М. Некрасов,¹ А.Г. Сергеев,¹ В.П. Бубнов,² И.Е. Кареев²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: kareev@icp.ac.ru

(Поступило в редакцию 3 ноября 2015 г. В окончательной редакции 27 января 2016 г.)

Впервые в „параллельной“ дуге при испарении чистых графитовых электродов синтезирована сажа с высоким содержанием высших фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} и др. Установлено, что при одновременном сжигании двух электродов в электродуговом реакторе содержание высших фуллеренов в экстракте сажи достигает 13.8 wt.% и сравнимо с результатом, полученным при испарении композитных графитовых электродов с добавками карбоната калия.

Введение

Высшие фуллерены — углеродные кластеры с числом атомов более 70. В настоящее время активно исследуются их реакционная способность [1–4] и физико-химические свойства [5,6]. Наиболее эффективным и управляемым методом синтеза высших фуллеренов является электродуговое испарение графитовых электродов в атмосфере газообразного гелия. Однако при испарении чистого графита содержание высших фуллеренов в синтезируемой саже низкое (1–3 wt.% в экстракте) [7,8]. Загадка эффективного образования сажи с высоким содержанием высших фуллеренов в электродуговом синтезе до сих пор остается в значительной мере не раскрытой. Известные методы повышения содержания высших фуллеренов в саже в основном связаны с использованием композитных графитовых электродов с различными добавками. В работах [9–11] было отмечено, что при испарении графитовых электродов с добавками (В, B_4C , Al_2O_3 , Si) содержание высших фуллеренов в фуллереновом экстракте возрастает, но при этом падает общий выход фуллеренов. Кроме того, анализ состава полученных экстрактов был выполнен на основании данных масс спектрометрии, которая не является методом количественного анализа для смесей фуллеренов, и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) без учета молярных коэффициентов экстинкций фуллеренов, что приводит к значительным ошибкам при оценке содержания высших фуллеренов в экстракте.

В [8] исследовано влияние добавок карбоната калия в графитовый электрод на выход высших фуллеренов в синтезируемой саже. Оптимизация параметров дуги и состава композитного электрода позволили существенно, в 3–4 раза по сравнению с чистыми графитовыми электродами, увеличить содержание высших фуллеренов в саже. Что особенно важно, впервые предложена методика объективной оценки [12] содержания высших фуллеренов в экстракте с учетом экспериментально уста-

новленных коэффициентов экстинкций фуллеренов C_{60} , C_{70} и высших фуллеренов.

В настоящей работе впервые предложен новый подход к синтезу сажи с высоким содержанием высших фуллеренов при испарении в „параллельной“ дуге спектрально чистых графитовых электродов. Проведен анализ влияния конструктивных особенностей электродуговой установки и параметров „параллельной“ дуги, повышающих содержание высших фуллеренов в саже.

Экспериментальная часть

Эксперименты по синтезу фуллеренсодержащей сажи проводили в электродуговом реакторе, подробно описанном нами в [13,14]. Модернизация установки (рис. 1) позволила одновременно испарять два графитовых электрода вместо одного, т.е. реализовать „параллельную“ дугу. Установка позволяет стабилизировать параметры дуги (ток, расстояние между электродами, скорость подачи стержня по мере его расходования и др.), поддерживая их в течение всего процесса испарения электрода на постоянном уровне. В установке можно изменять условия охлаждения поверхности, на которую конденсируется сажа, изменять расстояние от поверхности до „параллельной“ дуги и расположение электродов в пространстве (горизонтальная или вертикальная дуга), управлять процессом испарения электродов с помощью приборов контроля и визуально. Кроме того, установка позволяет проводить термообработку графитовых электродов непосредственно в электродуговом реакторе в вакууме перед их испарением. Электроды практически полностью очищаются от кислорода и других газов, адсорбированных в порах стержня, что способствует более стабильному горению „параллельной“ дуги и приводит к увеличению содержания высших фуллеренов в синтезируемой саже. Для получения сажи, содержащей высшие фуллерены, использованы чистые графитовые стержни для спектрального анализа марки О.С.Ч.-7-3.

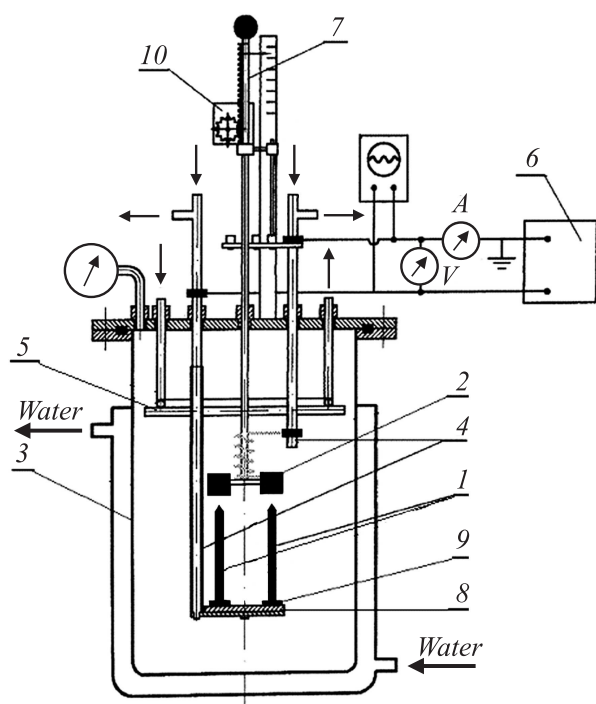


Рис. 1. Электродуговой реактор с двумя параллельными электродами.

Основой установки рис. 1 является емкость 3 из нержавеющей стали с водяной рубашкой. В качестве испаряемых электродов используются графитовые стержни — аноды 1. Неиспаряемые электроды 2 — катоды, диаметром 22 мм, изготовлены из графита марки МПГ-8. В качестве источника питания дуги постоянного тока используется сварочный генератор типа СГ-300, обмотка самовозбуждения которого отсоединена от генератора и запитана от независимого источника постоянного напряжения, что обеспечивает плавную регулировку тока (50–200 А) и более стабильные условия горения дуги. Скорость испарения стержня и длина дуги регулируются и поддерживаются на постоянном уровне с помощью управляемого двигателя РД-09 10. Неиспаряемые электроды (катоды) перемещаются с помощью реечной передачи через тонкий стержень 7 из нержавеющей стали по мере сжигания электродов. Такое расположение анода (снизу) и катода (сверху) позволяет создать условия для равномерного осаждения и конденсирования сажи на всю охлаждаемую поверхность реактора. Над электродами располагается охлаждаемый водой медный экран 5, увеличивающий холодную поверхность, на которую осаждается сажа, и защищающий резиновые уплотнения во фланце емкости 3 от перегрева. Токовводы 4 выполнены из медных трубок и также охлаждаются водой. Таким образом, вся поверхность, на которую может осажаться сажа, является охлаждаемой. Медный держатель испаряемых электродов, вблизи которых горит дуга, защищен от

оплавления графитовыми кольцами 9. Спектрально чистые графитовые электроды устанавливаются и закрепляются на медной штанге 8. Совмещение испаряемых электродов и катодов в собранном состоянии достигается точным закреплением их в параллельном положении 1. В такой конструкции за счет одновременного горения в замкнутом пространстве двух дуг, с температурой в каждой $\sim 3500^\circ$, энергия испаряемых частиц графита выше за счет дополнительной энергии от излучения, чем в конструкции с одним испаряемым электродом. Подготовка установки к синтезу сажи, сборка и разборка, очистка от сажи при испарении двух графитовых электродов требует затраты времени ~ 4 ч.

Наряду с оптимизацией процесса 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} и высших фуллеренов C_{76} – C_{90} и других использовали *o*-дихлорбензол (*o*-ДХБ), который показал высокую экстракционную способность полного выделения всех фуллеренов из сажи. Экстракцию фуллеренов проводили по следующей схеме. Навеску сажи 4–5 г загружали в экстракционный стаканчик из целлюлозы (Cellulose extraction thimbles, Whatman Int. Ltd.), который помещали в стеклянную колбу, содержащую 1 л *o*-ДХБ ($\geq 99\%$ (GC), Sigma-Aldrich). Экстракцию проводили в течение 3–4 ч в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя (178°C). Затем раствор фуллеренов фильтровали ($0.5\ \mu\text{m}$ PTFE, Phenomenex Filter Membranes) и концентрировали, отгоняя растворитель на ротормном 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 ($0.5\ \mu\text{m}$ 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 Вuckurgrep (10×250 мм) с учетом экспериментально установленных коэффициентов экстинкции фуллеренов C_{60} , C_{70} и высших фуллеренов по методике [8,12]. В качестве элюента использовали толуол, длина волны УФ-детектора составляла 310 нм. Такой подход вычисления содержания высших фуллеренов позволяет объективно провести оценку и проанализировать влияние условий испарения спектрально чистых графитовых электродов в „параллельной“ дуге на выход высших фуллеренов в саже, полученной в различных экспериментах.

Выход фуллеренового экстракта и его состав в зависимости от параметров электрической дуги (давления гелия, расстояния от дуги до охлаждаемой поверхности, расстояния между электродами) при испарении чистых графитовых электродов в „параллельной“ и одиночной дугах

Расстояние между электродами/расстояние до стенки, см	Давление гелия, 10^4 Pa	Выход фуллеренов от веса сажи, %	Состав экстракта, wt.%			
			C ₆₀	C ₇₀	C ₇₆ –C ₈₆	ΣC _{2n} *
0/9.0	1.2	10	85.0	11.9	2.1	3.1
0/9.0	3.0	7.2	69.6	21.1	6.2	9.3
0/6.0	3.0	7.9	70.6	19.5	6.6	9.9
3.0/7.5	3.0	3.4	66.8	21.1	8.1	12.1
4.0/7.0	3.0	5.0	64.8	22.4	8.5	12.8
5.0/6.5	3.0	4.5	64.0	22.1	9.3	13.9
6.0/6.0	0.8	5.9	77.8	18.7	2.3	3.5
6.0/6.0	1.2	9.9	73.3	19.3	4.9	7.4
6.0/6.0	1.8	6.7	68.1	21.5	6.9	10.4
6.0/6.0	3.0	7.4	67.0	19.2	9.2	13.8
6.0/6.0	4.0	8.2	65.6	22.8	7.8	11.6
7.0/5.5	3.0	5.7	66.1	20.8	8.7	13.1
9.0/4.5	3.0	4.7	65.1	22.5	8.1	12.4

Примечание: *ΣC_{2n} — смесь высших фуллеренов C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆, C₈₈, C₉₀ и др.

Обсуждение результатов

В таблице представлены результаты по влиянию расстояния между электродами в „параллельной“ дуге, расстояния от дуги до холодной стенки реактора и давления гелия на общий выход фуллеренов и высших фуллеренов (C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆ и др.) при одновременном испарении в установке двух графитовых электродов или одного электрода. Результаты получены в условиях оптимального испарения графитовых электродов. При оптимальном испарении электродов визуально наблюдается яркое свечение, и из зоны дуги истекает углеродный пар белого цвета, т.е. в дуге достигнута необходимая температура, при которой твердый графит превращается в жидкость и закипает. Отклонение от оптимальных условий, например, при токе дуги, превышающем оптимальный, приводит к изменению цвета пара на коричневый, а при токе меньше оптимального электрод не испаряется и пар отсутствует. Следует отметить, что на эффективность образования высших фуллеренов влияют три фактора: расстояние между электродами, расстояние от дуги до холодной стенки реактора и давление гелия.

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что при испарении одиночных электродов расположенных на расстоянии 9 и 6 см от холодной стенки реактора, приводит к незначительному увеличению содержания высших фуллеренов. Так, выход высших фуллеренов составил 9.3 и 9.9 wt.% при расстояниях 9 и 6 см соответственно и давление 3×10^4 Pa. В случае испарения двух электродов в „параллельной“ дуге, расположенных на расстоянии 6 см друг от друга, или одиночного электрода при давлении гелия $1.2 \cdot 10^4$ Pa содержание высших фуллеренов в экстракте увеличивается

в 2.4 раза и составляет 7.4 и 3.1 wt.%, соответственно а суммарный выход всех фуллеренов, равный $\sim 10\%$ от веса сажи, не изменяется. На рис. 2, а показана

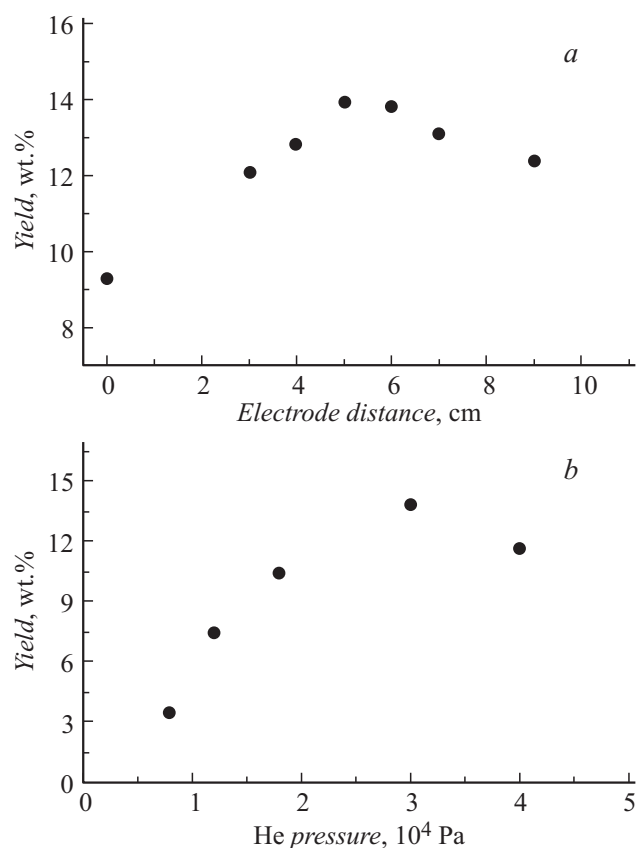


Рис. 2. Зависимость выхода высших фуллеренов от: а — расстояния между электродами в параллельной дуге, б — давления гелия.

зависимость содержания высших фуллеренов в саже от расстояния между электродами в „параллельной“ дуге при давлении гелия $3.0 \cdot 10^4$ Па. Видно, что с увеличением расстояния между электродами от 0 до ~ 6 см выход увеличивается до максимальной величины 13.9 wt.%, а затем при дальнейшем увеличении расстояния начинает уменьшаться. Установлено, что падение выхода высших фуллеренов при увеличении расстояния между электродами происходит в два раза медленнее, чем рост. Вероятно, при увеличении расстояния между электродами более 6 см начинает сказываться приближение к холодной стенке реактора, которая также влияет на эффективность образования высших фуллеренов. Таким образом (таблица), испарение графитовых электродов в „параллельной“ дуге способствует образованию высших фуллеренов и подавляет образование C_{60} .

Проведен анализ влияния давления гелия на выход высших фуллеренов в „параллельной“ дуге при расстоянии между электродами 6 см (рис. 2, *b*). Из таблицы видно, что оптимальным значением давления гелия, при котором содержание высших фуллеренов максимально, равно $3.0 \cdot 10^4$ Па. Увеличение или уменьшение давления от оптимального приводит к уменьшению выхода высших фуллеренов. В результате проведенных исследований экспериментально определены оптимальные параметры синтеза сажи в „параллельной“ дуге с высоким содержанием высших фуллеренов (до 13.9 wt.% в фуллереновом экстракте) и общим выходом фуллеренов 7.4 wt.%: расстояние между графитовыми электродами 6 см, расстояние до холодной стенки реактора 6 см, давление гелия — $3.0 \cdot 10^4$ Па; напряжение на дуге — 25 В; ток „параллельной“ дуги — 125 А).

Обобщенный анализ полученных результатов показывает, что увеличение выхода высших фуллеренов при испарении графитовых электродов в „параллельной“ дуге можно объяснить повышением энергии углеродных частиц C_1 , C_2 и C_3 , на которые распадается графит, от взаимного теплового облучения двух дуг. Углеродные частицы, обладая большей энергией, быстрее преодолевают зону с температурой конденсации фуллеренов C_{60} и C_{70} и достигают областей с более низкой температурой, где и образуются высшие фуллерены. Чем выше энергия возбужденных углеродных частиц в зоне дуги, тем больше образуется высших фуллеренов. В случае „параллельной“ дуги энергия углеродных частиц от взаимного излучения двух дуг выше энергии углеродных частиц в одиночной дуге. Следует также отметить, в установке с „параллельной“ дугой по сравнению с одиночной возрастает градиент температур между охлаждающей поверхностью и дугой, что приводит к увеличению скорости конденсации и также способствует образованию 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. Экспериментальные результаты (таблица) подтверждают качественное объяснение механизма эффективного образования высших фуллеренов при испарении графитовых электродов в „параллельной“ дуге. В случае испарения спектрально чистого графитового электрода при давлении гелия $1.2 \cdot 10^4$ Па содержание высших фуллеренов в экстракте составляет всего 3.1 wt.% и существенно меньше, чем в случае испарения двух электродов в „параллельной“ дуге при найденных оптимальных параметрах, и сопоставимо с результатом, полученным в работе [8] при испарении композитных электродов с добавками карбоната калия (11.4 wt.%).

Заключение

В настоящей работе показано, что при испарении чистых графитовых электродов в „параллельной“ дуге содержание высших фуллеренов в синтезируемой саже превышает в ~ 4 раза по сравнению с использованием таких электродов в одиночной дуге. Эффективное образование высших фуллеренов можно объяснить дополнительной энергией от двух дуг. Экспериментально установлено оптимальное расстояние между электродами в параллельной дуге, составляющее от 5 до 6 см, и давление гелия, равное $3 \cdot 10^4$ Па, при котором содержание высших фуллеренов в экстракте максимально и составляет 13.8 wt.%.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-03-01291-а, 14-08-00824-а и 16-03-00810-а).

Список литературы

- [1] *Kareev I.E., Popov A.A., Kuvychko I.V.* et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. N 40. P. 13 471–13 489.
- [2] *Kareev I.E., Kuvychko I.V., Shustova N.B.* et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. N 33. P. 6204–6207.
- [3] *Тамм Н.Б., Сидоров Л.Н., Троянов С.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. № 6. С. 411–427.
- [4] *Игнатьева Д.В., Иоффе И.Н., Троянов С.И.* и др. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 7. С. 663–678.
- [5] *Лобанов Б.В., Мурзаев А.И.* // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 4. С. 797–805.
- [6] *Zalibera M., Rapta P., Popov A.A.* et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. N 13. P. 5141–5149.
- [7] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [8] *Кареев И.Е., Некрасов В.М., Бубнов В.П.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 1. С. 104–108.

- [9] *Tohji K., Paul A., Moro L.* et al. // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 17 785–17 788.
- [10] *Kimura T., Sugai T., Shinohara H.* et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 246. P. 571–576.
- [11] *Cao B., Zhou L., Shi Z.* et al. // *Carbon.* 1998. Vol. 36. N 4. P. 453–456.
- [12] *Кареев И.Е., Некрасов В.М., Бубнов В.П.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2015. № 2. С. 391–394.
- [13] *Бубнов В.П., Краинский И.С., Лаухина Е.Э.* и др. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1994. № 5. С. 805–809.
- [14] *Кареев И.Е., Бубнов В.П., Федутин Д.Н.* // *ЖТФ.* 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 134–137.