

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ФУЛЛЕРИТОВ МЕТОДОМ ВЫСАЛИВАНИЯ

Щур Д.В.*, Дубовой А.Г., Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Добровольский В.Д.,
Пишук В.К., Тарасов Б.П.⁽¹⁾, Шульга Ю.М.⁽¹⁾, Мелешевич К.А.,
Помыткин А.П.⁽²⁾, Золотаренко А.Д.⁽²⁾

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

⁽¹⁾ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

⁽²⁾ Национальный Технический Университет Украины
"Киевский Политехнический Институт"
проспект Победы 37, Киев, Украина

ВВЕДЕНИЕ

На пути к массовому использованию фуллеренов и материалов на их основе предстоит решить две основные задачи. Во-первых, необходимо разработать эффективную технологию получения фуллереносодержащей сажи и, во-вторых, создать технологию дешевого выделения и разделения фуллереновой фракции. Одним из методов быстрого и дешевого выделения фуллеренов из их растворов является метод высаливания, изучению особенностей которого посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуллереносодержащую сажу получали электродуговым методом [1]. Графитовые стержни испаряли в среде гелия. Отделение фуллеренов от сажи проводили в непрерывном экстракторе типа Сокслета. Топографию образцов изучали с помощью оптического микроскопа МБД-1, имеющего 1350-кратное увеличение. Для фотографирования образцов использовали фотокамеру "Pentax-MZ-50". Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре типа "ДРОН" с использованием монохроматического CuK_α -излучения.

Растворы фуллеренов готовились экстракцией фуллереносодержащей сажи. В качестве экстрагентов использовались бензол и толуол. Для экспериментов брали растворы, содержащие 1.2-3.0 г/л фуллеренов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

а) Выпаривание

При выпаривании растворителей кристаллизация начиналась на границе газ-жидкость-твердое тело. При кристаллизации из толуольного раствора кристаллы растут по мере испарения растворителя от тройной границы к центру и имеют игольчатую геометрию (рис. 1, а). Из раствора в бензоле в аналогичных условиях на тройной границе растут кристаллы другого вида (рис. 1, б).

Рост кристаллов в объеме капли имеет некоторые особенности. Из раствора в бензоле выпадает множество кристаллов, размер которых зависит от времени их роста (рис. 2, а). При достаточной выдержке кристаллы постепенно переходят в сплошную пленку на поверхности подложки (рис. 3 а, б).

Из раствора в толуоле в объеме выпадают в основном игольчатые кристаллы, которые могут объединяться в конгломераты (рис. 2, б).

Многообразие геометрических форм кристаллов, растущих из растворов в углеводородах, в основном определяется природой растворителя, в частности, поверхностным натяжением и температурой кипения растворителя.

Если первый параметр ответственен за геометрию кристаллов, то второй – за скорость их роста. Эксперименты по изменению поверхностного натяжения толуола и бензола показали, что при добавлении бензина в толуольный раствор в объеме растут кристаллы в форме неправильных шестигранных и четырехгранных призм (рис. 2, в).

Добавление керосина в бензольный раствор не позволяет зародышам твердой фазы выпадать на тройной границе. При этом в объеме образуются осколочнообразные, прозрачные с розовым оттенком, незакрепленные на подложке (стекле) кристаллы. При испарении керосина в растворе выпадают такие же кристаллы темно-фиолетового цвета, как и при кристаллизации из раствора в бензоле без добавок углеводородов (рис. 1, б).

б) Высаливание

При проведении экспериментов по высаливанию фуллеренов из растворов в бензоле и толуоле использовали этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Двухатомные и трехатомные спирты фуллерены из углеводородов не высаливают.

При добавлении этилового спирта в бензольный раствор выпадает осадок в виде высокодисперсного порошка (рис. 4, а). Размер частиц колеблется от 1 до 10 мкм. Процесс седиментации длится 5-6 часов. В объеме растворителя во взвешенном состоянии остаются частицы размером не более 1-2 мкм.

После выпадения осадка в растворе мельчайшие частицы собираются в цепи, внешне напоминающие высокосшитый термореактивный полимер, но имеющие кристаллическую структуру (рис. 4, б, в).

При высаливании фуллеренов этиловым спиртом из их растворов в толуоле выпадающие кристаллы быстро объединяются в конгломераты, представляющие собой огромные "снежинки", которые постоянно уплотняются (рис. 4, г). Для таких образцов рентгеноструктурный анализ фиксирует кристаллическую структуру с ГЦК решеткой. На рис. 5, а представлен участок дифрактограммы

* Факс: 38 (044) 4440381

E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

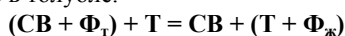
исследуемых образцов. Пики на дифрактограмме соответствуют пикам 220 и 311 фуллерита C_{60} [2]. На рис. 5, б представлен тот же участок дифрактограммы для порошка, выделенного из раствора в бензоле. Значительное уширение линий, а также появление на исследуемом участке интенсивного гало свидетельствует о высокодисперсном состоянии этого образца.

По-видимому, при добавлении C_2H_5OH в раствор смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} первыми выпадают в осадок C_{60} , а затем, при добавлении еще дополнительной порции спирта, выпадает C_{60} .

Используя результаты проведенных экспериментов, можно предложить следующую технологическую цепочку разделения и выделения фуллеренов из их растворов в углеводородах:

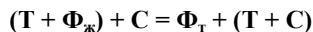
1. Экстракция

Фуллереносодержащую сажу заливают толуолом и в результате фильтрования получают сажу и раствор фуллеренов в толуоле.



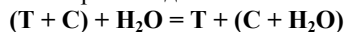
2. Высаливание

В раствор фуллеренов в толуоле добавляют спирт и получают смесь толуола и спирта и фуллерены в твердом состоянии.



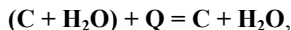
3. Экстракция

В смесь толуола со спиртом добавляют воду. Смесь разделяется на две несмешивающиеся фракции: толуол и смесь спирта с водой.



4. Ректификация

На этой стадии разделяются спирт и вода методом ректификации.



где T – толуол; Φ_T – фуллерит; C – этиловый спирт; CB – сажа; $(T + \Phi_{ж})$ – раствор фуллеренов в толуоле; Q – тепловая энергия.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе показана возможность использования метода высаливания фуллеренов этиловым спиртом из их растворов в углеводородах. Подбор концентрации фуллеренов в экстракте и количества высаливателя позволяет осуществить быстрое и дешевое их выделение из раствора и, возможно, разделение на фракции. Фуллериты, полученные методом высаливания, быстро растворяются в углеводородных растворителях, благодаря развитой поверхности (или высокой дисперсности порошков).

Предложенная технологическая цепочка может быть использована при получении фуллеренов в промышленных масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga NYu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C_{60} D 24 studied by XRD, IR and XPS, Journal of alloys and compounds, 314, 1, 296-300, 2001, Elsevier
2. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, HYDROGEN ENERGY PROGRESS, 2, 1221-1230, 1998
3. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in

metals, International journal of hydrogen energy, 19, 3, 265-268, 1994, Elsevier

4. Schur DV, Lavrenko VA; Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, Vacuum, 44, 9, 897-898, 1993, Elsevier
5. Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SY, Adejev VM, Voitovich VB; Phase transformations in metals hydrides, Hydrogen energy progress, 2, 1235-1244, 1996, UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA
6. Shul'ga Yu M, Martunenkov VM, Baskakov SA, Skokan EV, Arkhangel'skii IV, Schur DV, Pomytkin AP; Preparing of fullerenes by the method of fullerenes precipitation by alcohols from toluene solutions, Doklady AN, 363, 494, 1998,
7. Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Schur DV; The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon
8. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, Renewable energy, 16, 1, 757-760, 1999, Elsevier
9. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, Laboratory 67
10. Lytvynenko Yu M, Schur DV; Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal, Renewable energy, 16, 1, 753-756, 1999, Pergamon
11. Schur DV, Zaginaichenko SYu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1121-1124, 1996, Pergamon
12. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko SYu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
13. Isayev KB, Schur DV; Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon
14. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV; Hydrogen solubility in alloys under pressure, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon
15. Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu; Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, International journal of hydrogen energy, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier
16. Трефилов ВИ, Лавренко ВА, Щур ДВ, Нищенко ММ, Тикуш ВЛ, Морозова РА; Одно- и трехстадийное гидрирование сплавов цирконий-железо, Доклады АН УССР сер. А. физ-мат и техн. науки, 6, 21-24, 1987
17. Щур ДВ, Нищенко ММ, Лавренко ВА, Тикуш ВЛ; Исследование неоднородных гидрированных сплавов Zr-1% ат. % 5/Fe методом гамма резонансной спектроскопии, Металлофизика, 10, 21-24, 1988
18. Schur DV, Trefilov VI, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu; Investigation of metal-hydrogen systems for the purpose of their use for hydrogen storage, Proceedings of the Second int. Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal (Quebec), Canada, 601-609, 1997
19. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SYu; The behaviour of zirconium as a material for energy storage, Proceedings of Florence World Energy Research Symposium (FLOWERS 97) Clean Energy for the New Century, Florence, Italy, 487-494, 1997