

## К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Аникина Н.С., Щур Д.В. \*, Симановский А.П., Золотаренко А.Д., Дубовой А.Г.,  
Иванченко Н.В

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

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно литературным данным синтез фуллеренов из графита в дуговом разряде является наиболее результативным методом. Однако механизм образования фуллеренов из фрагментов графита до сих пор не ясен, следовательно и потенциальные возможности этого метода раскрыты не полностью.

Установлено, что эффективность синтеза фуллеренов зависит от многих параметров процесса: плотности тока и напряжения, давления буферного газа и его природы, времени выдержки фуллереносодержащей углеродной плазмы при оптимальной температуре, от конструкции и геометрии камеры испарения, формы и размера графитовых электродов, скорости испарения электродов и расстояния между ними и т. д. Изменение конструкции камеры и параметров процесса ведет не только к изменению производительности процесса, но и к изменению состава фуллереновой фракции.

Свойства фуллеренов, которые отличают их от обычных органических веществ проявляются в том, что чистота и химическая устойчивость их зависят от условий кристаллизации в процессе которой фуллерены увлекают молекулы растворителя, небольшие примеси которого оказывают значительное влияние на различные свойства фуллеренов. Установлено [1], что молекулы растворителя фиксируются не только на поверхности кристаллов, но и в объеме кристаллов (особенно при повышенных температурах). По данным работы [2] свойства фуллеренов зависят от размеров кристаллов. При быстрой кристаллизации образуются высокодисперсные порошки коричневого цвета, которые, в отличие от крупных кристаллов черного цвета, содержат больше примесей благодаря развитой поверхности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе фуллереносодержащую сажу получали на установке состоящей из двух сообщающихся между собой камер дугового испарения графитовых анодов. В процессе синтеза каждые двадцать минут замеряли напряжение, подаваемое на графитовые электроды, силу тока в цепи для каждой пары электродов, давление гелия. Поскольку камеры синтеза соединены трубопроводом, давление в обеих камерах было одинаковым.

Целью настоящей работы является обсуждение влияния условий параметров синтеза на концентрацию фуллеренов  $Q$  в продукте синтеза.

Исследовано влияние на величину  $Q$  давления гелия, поддерживаемого в камере в процессе синтеза ( $P$ , тор), силы тока ( $I$ , А) и продолжительности синтеза ( $\Delta t$ , min).

При изменении исследуемого параметра, остальные поддерживались постоянными. Получены зависимости  $Q = f(\Delta t)$ ;  $Q = f(P)$  и  $Q = f(I)$ .

Проведен рентгеноструктурный анализ фуллеритов, полученных при разных температурных режимах.

Разработан метод экспресс анализа. Он позволяет достаточно быстро с высокой точностью на минимальном количестве аликвотной части определять содержание фуллеренов в саже.

Фуллереносодержащую сажу в количестве 0,05 г растворяли в 100 мл толуола при непрерывном перемешивании на вибраторе. Полная экстракция фуллеренов происходит в течение 1-1,5 часа. Концентрация фуллеренов в толуоле после полного извлечения их из сажи далека от насыщенной, поэтому растворение происходит с постоянной, близкой к максимальной, скоростью. В отдельных опытах определена динамика экстракции фуллеренов.

Концентрацию растворов после окончания экстракции определяли визуально, сравнивая их цвет с цветом эталонных растворов колориметра.

Концентрация эталонных растворов подобрана таким образом, что экспресс анализ позволяет определять выход фуллеренов с точностью до 0,5 %.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что с изменением давления гелия в реакторе в процессе синтеза на ~20 Тор (относительно оптимального) изменяется выход фуллеренов на  $2 \div 2,5$  %. Выход фуллеренов изменяется на 2-3% при изменении плотности тока на  $\sim 2 \div 3$  А/см<sup>2</sup>. Экспериментальные данные показали, что концентрация фуллеренов зависит от продолжительности синтеза.

Замечено, что в некоторых случаях (при оптимальных значениях плотности тока и давления, поддерживаемых в процессе синтеза) выход фуллеренов оказался низким. Авторы связывают это с недостаточной чистотой исходного графита. Понятно, некоторые выделяющиеся из графита примеси ингибируют формирование фуллеренов,

\* shurzag@materials.kiev.ua

что и приводит к уменьшению их содержания в саже.

Представляет интерес обнаруженное явление снижения давления гелия в процессе синтеза фуллеренов, которое начинается через 20 - 40 минут после зажигания дуги. Это явление наблюдалось во всех, без исключения, опытах.

Установлено, что чистота получаемых кристаллических фуллеренов зависит от температурных режимов при которых проводилась экстракция фуллеренов из фуллереносодержащей сажи и выпаривание растворов фуллеренов. Получены четыре вида кристаллов фуллеренов:

Кристаллы I: а) экстракция проводилась при  $t=12^{\circ}\text{C}$ , б) выпаривание - на ротационном испарителе под вакуумом при температуре 35 - 40  $^{\circ}\text{C}$ . Кристаллы II: а) экстракция - при температуре кипения в колбе с обратным холодильником, б) выпаривание раствора - при температуре кипения. Кристаллы III: а) экстракция в аппарате Сокслета, б) выпаривание - при температуре кипения. Кристаллы IV: а) экстракция - в аппарате Сокслета, б) выпаривание на ротационном испарителе при температуре 35 ÷ 40  $^{\circ}\text{C}$ .

Чистоту фуллеренов оценивали по результатам рентгеноструктурного анализа кристаллов фуллерена на рентгеновской установке ДРОН - 3

Наиболее чистыми были кристаллы фуллеренов I. Наибольшее количество примесей было в кристаллах II. Это можно объяснить тем, что при высоких температурах, особенно при кипячении, при атмосферном давлении, происходит образование аддуктов фуллеренов с молекулами растворителя и, возможно, с некоторыми примесями, а при выпаривании толуола происходит их адсорбция не только на поверхности кристаллов, но и в межкристаллитном пространстве и в объеме решетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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
2. Shul'ga YuM, Martunenko VM, Baskakov SA, Skokan EV, Arkhangelskii IV, Schur DV, Pomytkin AP; Preparing of fullerites by the method of fullerenes precipitation by alcohols from toluene solutions, *Doklady AN*, 363, 494, 1998,
3. 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
4. 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
5. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, Laboratory 67

6. 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
7. 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
8. 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
9. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV; Hydrogen solubility in alloys under pressure, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon
10. 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, EI
11. 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
12. 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
13. 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
14. 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
15. 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
16. 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
17. Schur DV, Lavrenko VA; Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, *Vacuum*, 44, 9, 897-898, 1993, Elsevier
18. 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
19. Isayev KB, Schur DV; Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, *International journal of hydrogen energy*, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon