

Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т.,
Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г.,
Исмаилов Д.В., Щур Д.В.,
Дайнеко Е.А.

Синтез фуллеренов в дуговом разряде

Abdullin Kh.A., Gabdullin M.T.,
Ramazanov T.S., Batryshev D.G.,
Ismailov D.V., Schur D.V.,
Daineko Y.A.

The synthesis of fullerenes in an arc discharge

Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т.,
Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г.,
Исмаилов Д.В., Щур Д.В.,
Дайнеко Е.А.

Доғалық разрядта фуллерендерді синтездеу

В данной работе рассматриваются методы синтеза и очистки фуллеренов. Синтез фуллеренов проводится на установке дугового разряда в среде гелия. Очистку проводят известным методом – растворение фуллереновой сажи в бензоле с последующей фильтрацией и сушкой. Полученные образцы исследовались на оптическом DM 6000M (Leica, Sweden) и сканирующем зондовом микроскопах Ntegra Spectra. Полученные результаты подтверждают, что образцы кристаллов являются не что иными, как кристаллы фуллерита C_{60} и C_{70} . Для качественной оценки структуры кристаллов фуллерита была применена методика накопления рамановского сигнала при постоянно перемещающемся образце, поскольку длительное воздействие лазерным излучением может приводить к полимеризации фуллеренов.

Ключевые слова: фуллерен, Раман спектр, дуговой разряд в газовой фазе, гидрогенизация.

In this work the methods of fullerene synthesis and purification are considered. The fullerene synthesis is carried out on a setup of arc discharge in the medium of helium gas. The purification of fullerene was carried out by well-known method – dissolution of fullerene soot in benzene with subsequent filtration and drying. Obtained samples were studied on an optical DM 6000M (Leica, Sweden) and scanning electron microscopes Ntegra Spectra. The results obtained confirm that the samples of crystals are not that different from the crystals of C_{60} and C_{70} . The method of accumulation of Raman signals when the sample is constantly moving is used for quality estimation of fullerite structure, because prolonged exposure to laser radiation can lead to polymerization of fullerenes.

Key words: fullerene, Raman spectrum, arc discharge, hydrogenation.

Бұл жұмыста фуллерендерді синтездеу мен тазалау әдістері қарастырылған. Фуллерен синтезі гелий ортасында доғалық разряд көмегімен жүзеге асырылады. Фуллеренді тазарту белгілі, фуллерендердің тұнбасын бензолда еріту, соңынан сүзіп алу және кептіру әдісімен жүргізіледі. Алынған үлгілер DM 6000M (Leica, Sweden) оптикалық және NtegraSpectra сканерлік зондты микроскоптар көмегімен зерттелді. Алынған нәтижелер C_{60} және C_{70} фуллеритті кристалдар екенін дәлелдеді. Фуллерит кристалдың құрылымын сапалы бағалау үшін тұрақты түрде қозғалып отыратын үлгі әдісімен раман спектрлері алынды.

Түйін сөздер: фуллерен, Раман спектрі, газдық фазадағы доғалық разряд, сүтеутендіру.

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Введение

Огромный рост технологий и использования топливных элементов, особенно последние разработки в области топливных элементов на основе полимер-электролитных мембран (ПЭМ), показывают, что сейчас в мире активно развиваются технологии топливных элементов на водородном топливе. В последнее время фуллерены C_{60} рассматриваются как материал для применений в качестве водородных накопителей. Например, реакция фуллерена C_{60} с водородным газом была активно исследована в рамках программы спонсируемой министерством энергетики США [1].

Известно, что молекула C_{60} имеет шарообразную полую структуру. Водород может вступать в реакцию с фуллереном C_{60} через открытие двойной $C=C$ связи и формирования ковалентных связей $C-H$. В результате чего образуются гидрогенизованные фуллерены (так называемые фуллераны) с химической формулой $C_{60}H_x$, где x четное число атомов водорода.

Фуллераны могут быть синтезированы рядом методов, таких как гидроборирование, гидроцирконирование, электрохимическое восстановление, гидрогенизация вызванная водородными радикалами и другие. Однако, самым важным методом производства фуллеранов в больших количествах является прямая реакция фуллеренов C_{60} с водородным газом при повышенных температурах и давлении. Гидрогенизация C_{60} водородным газом в первый раз наблюдалась Петри и др. [2]. Поскольку считалось, что только ионизированные фуллерены могут вступать реакцию с водородным газом, то иодид этана был использован для ионизации C_{60} .

В последних работах было показано, что гидрогенизация C_{60} с помощью водородного газа не требует никаких катализаторов, только если реакция проходит при повышенных температурах и давлении. Типичная температура, требуемая для существенной гидрогенизации фуллерена C_{60} , составляет $350-450^\circ\text{C}$ при давлении водорода от 5 до 120 бар [3-5].

Таким образом, фуллерит имеет хорошие перспективы в водородной энергетике и методы их получения и очистки от примесей являются актуальными задачами.

Экспериментальная установка

На рисунке 1 представлена принципиальная схема установки дугового разряда в газовой фазе. Как видно из рисунка, установка состоит из следующих элементов: реактор дугового разряда, устройства перемещения электродов, столика для установки, систем вакуумногазовой и охлаждения, форвакуумный насос и генератор постоянного тока с серводвигателем.

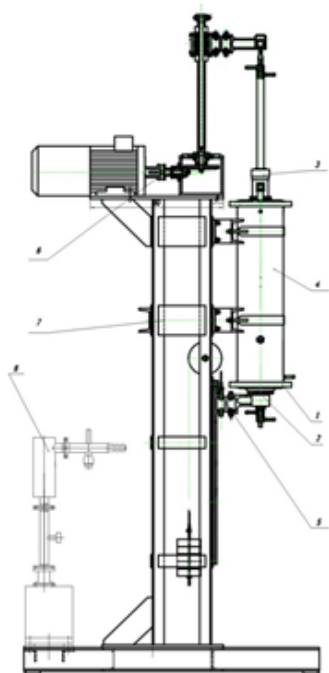


Рисунок 1 – Схема установки

Эксперимент

Дуговой метод синтеза наноструктурированных материалов является достаточно универсальным. Варьируя химическим составом электродов (легирование электродов металлами) и составом газовой среды, можно синтезировать наноматериалы различного рода и структуры. В ходе такого синтеза, образованные продукты осаждаются на стенках реактора и на плазмообразующих электродах. Дуговой метод достаточно прост и доступен в эксплуатации.

Продуктами синтеза являются – фуллерен, эндофуллерен, углеродные нанотрубки, графитовые плоскости и т.п. В процессе синтеза, углеродный пар в плазменном состоянии, имеющий температуру около 12 000 К, вырывается из области дуги (межэлектродного пространства) со скоростью

На рисунке 2 показана фотография общей конструкции установки для синтеза фуллеренов и их производных методом электродугового распыления графита в газовой фазе.

Все элементы установки, кроме основания, выполнены из нержавеющей стали. Реактор камеры состоит из двух коаксиальных стальных цилиндров с промежутком для водяного охлаждения.



Рисунок 2 – Установка дугового разряда в газовой фазе

~20-25 м/с и достигает стенки реактора за 0,003 секунды, охлаждаясь до комнатной температуры. В ходе этой закалки протекает ряд реакций, механизмы которых зависят от многих факторов.

В данной работе в ходе экспериментальных работ в среде гелия, методом электродугового распыления графита были получены продукты плазмохимической реакции при следующих параметрах разряда: $p = 300 \text{ Тор}$, $U = 30 \text{ В}$ и $I = 300 \text{ А}$. В качестве продуктов реакции были получены фуллереновая сажа (рисунок 3), осаждаемая на стенках реактора и депозит, образованный на катодном электроде.

Содержание аморфного углерода в фуллереновой саже вызывает резкое ухудшение их физико-химических свойств. Поэтому для получения фуллеренов с требуемыми свойствами необходимо очищать фуллереновую сажу от аморфного углерода и других примесей.

Для очистки фуллеренов от побочных продуктов реакции (в основном от аморфного углерода), полученную сажу растворяют в бензоле либо толуоле. На рисунке 4 показан раствор фуллереновой сажи в бензоле. Из полученных наблюдений установлено, что цвет черного раствора бензола с сажей, в процессе седиментации (осаждения частиц в растворе в зависимости от их масс) меняется с черного на красный или желтовато-коричневый. Такое изменение в цвете свидетель-

ствует о растворении фуллеренов в растворе бензола [6].

Для качественной растворимости фуллеренов в бензоле, полученный раствор отстаивали в течение одних суток при комнатной температуре. Далее полученный экстракт фильтровался и выпаривался при температуре кипения бензола под вытяжкой до полного испарения бензола и образования кристаллов частиц (фуллерита). Полученный образец кристаллов, осажденных на дне мензурки, представлен на рисунке 5.

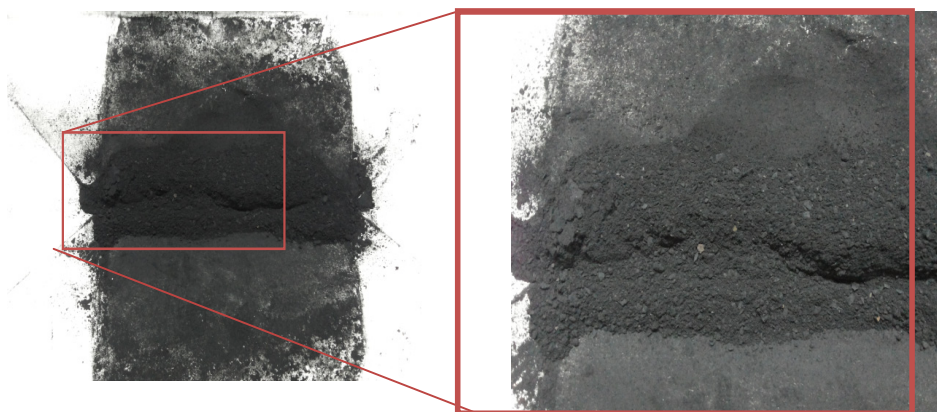


Рисунок 3 – Фуллереновая сажа



а

б

а – черный раствор бензола с фуллереновой сажей,

б – тот же раствор после 15 минут

Рисунок 4 – Раствор фуллереновой сажи в бензоле

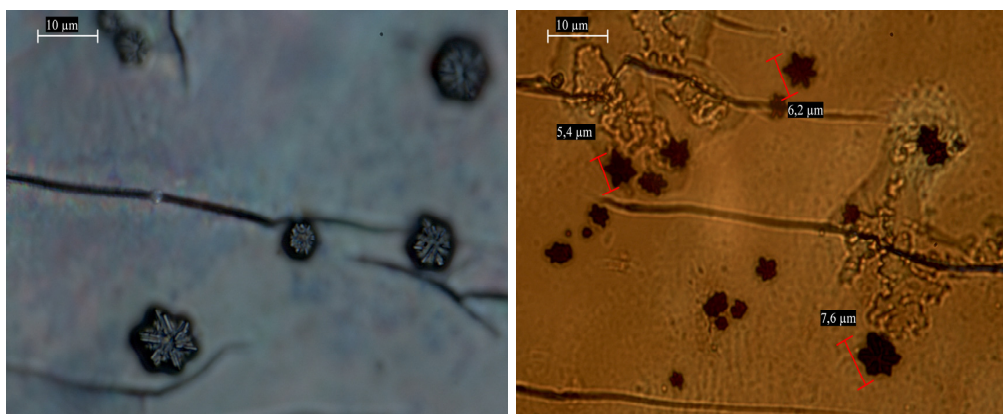


Рисунок 5 – Кристаллы фуллерита

Снимки представленные на рисунке 5 были получены на оптическом микроскопе DM 6000M (Leica, Sweden). Видно, что кристаллы фуллерита имеют интересную форму цветка.

Анализ образцов кристаллов проведен методом комбинационного рассеивания на зон-

довом сканирующем микроскопе. Были получены рамановские спектры рассеяния, которые приводятся на рисунке 6 и которые свидетельствуют о наличии фуллеренов C_{60} и C_{70} в составе полученных кристаллов после очистки сажи.

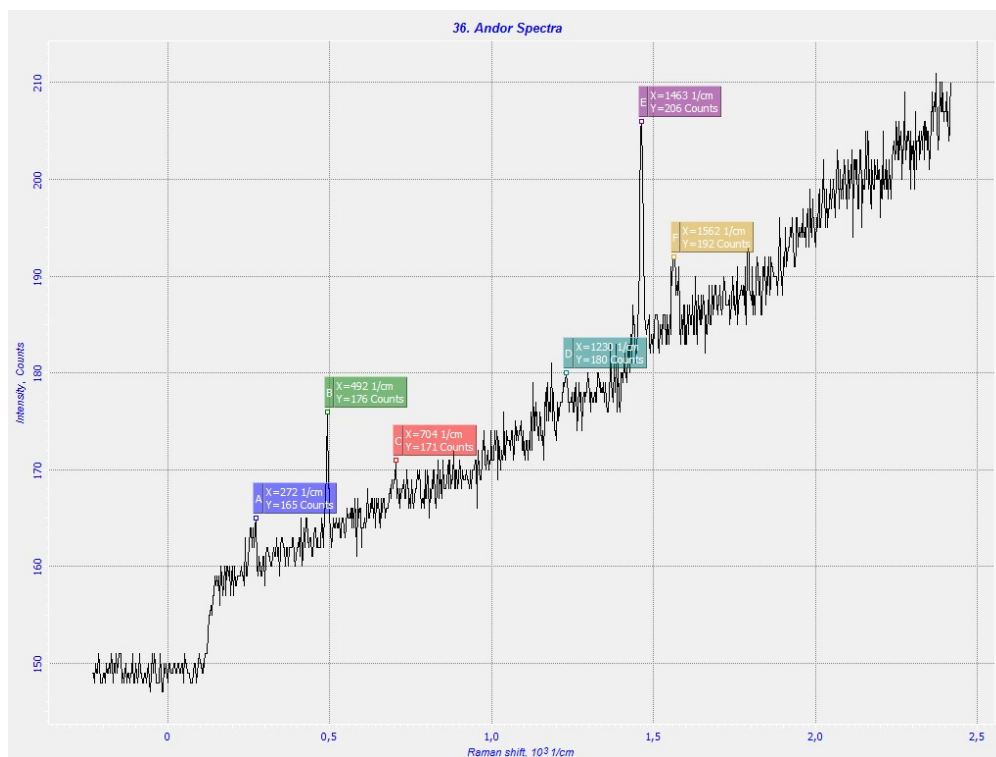


Рисунок 6 – Раман спектр фуллереновых частиц

Анализ рамановского спектра кристаллов фуллерита:

Пик на $272, \text{ см}^{-1}$ является четной модой симметрии H_g фуллерена C_{60} . Интенсивные пики при

$492, 1463 \text{ см}^{-1}$ и слабый пик 704 см^{-1} соответствуют пентагональным пинч модам фуллерена C_{60} .

Появление в спектре образцов наряду с фуллереном C_{60} дополнительных пиков (напри-

мер, интенсивный пик при 1567 см^{-1} и пик при 1230 см^{-1}), соответствуют модам колебания C_{70} .

Выводы

В данной работе был рассмотрен метод синтеза фуллеренов в дуговом разряде в среде гелия и очистка фуллереновой сажи от примесей. Для исследования образцов фуллереновой сажи и кристаллов фуллерита, а также для подтверждения о наличии фуллеренов в составе очищенных кристаллов были использованы следующие ме-

тоды: изучение геометрических размеров и формы кристаллов фуллерита – оптическая микроскопия, исследование структурной фазы – метод комбинированного рассеяния света, Рамановская микроскопия. Таким образом, полученные данные Рамановской микроскопии подтверждают, что полученные образцы после синтеза и очистки являются кристаллами фуллерита.

*Данная работа выполнена при поддержке
Министерства образования и науки
Республики Казахстан в рамках гранта 2501/ГФЗ.*

References

1. Loutfy R.O., Wexler E.M., Gas-phase hydrogenation of fullerenes // Perspectives of Fullerene Nanotechnology. –2002. –P. 281-287.
2. Petrie S., Javahery G., Wang J., Bohme D.K., Derivatization of the Fullerene Dications $C_{60}(2+)$ and $C_{70}(2+)$ by Ion Molecule Reactions in the Gas-Phase // Journal of the American Chemical Society. –1992. –V. 114. №. 23, –P. 9177-9181.
3. Talyzin A.V., Shulga Y.M., Jacob A., Comparative study of hydrofullerides $C_{60}H_x$ synthesized by direct and catalytic hydrogenation // Applied Physics a-Materials Science & Processing. –2004. –V. 78. №. 7, –P. 1005-1010.
4. Talyzin A.V., Tsybin Y.O., Peera A.A., Schaub T.M., Marshall A.G., Sundqvist B., Mauron P., Zuttel A., Billups W.E., Synthesis of $C_{59}H_x$ and $C_{58}H_x$ fullerenes stabilized by hydrogen // Journal of Physical Chemistry B. –2005. –V. 109. №. 12, –P. 5403-5405.
5. Talyzin A.V., Tsybin Y.O., Schaub T.M., Mauron P., Shulga Y.M., Zuttel A., Sundqvist B., Marshall A.G., Composition of hydrofullerene mixtures produced by go reaction with hydrogen gas revealed by high-resolution mass spectrometry // Journal of Physical Chemistry B. –2005. –V. 109. №. 26, –P. 12742-12747.
6. http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/FULLERENI.html Entsiklopediya Krugosvet, Razdel: Khimiya, Predmet: Fullereny.