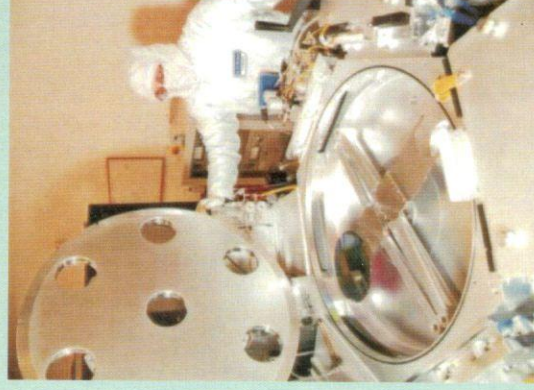


МИНОБРНАУКИ РОССИИ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ,
ОБОРУДОВАНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ
СИСТЕМЫ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

ТРУДЫ XIII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ



24–26 мая 2016 года

Часть 2

Курск 2016

ISBN 978-5-7681-1118-2



9 785768 111182

**Х. А. Абдуллин, М. Т. Габдуллин, Т. С. Рамазанов,
Д. Г. Батрышев, Д. В. Исмаилов, Д. С. Керимбеков,
К. М. Амирханова**

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
050040, Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

СИНТЕЗИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В ЭЛЕКТРОДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

В представленной работе рассматривается получение фуллеренов в электродуговом разряде. Оптимальные условия получения фуллеренов C₆₀ и C₇₀. Описано влияние изменения параметров на выход фуллеренов. Представлены результаты исследования на рамановской спектроскопии и на оптическом микроскопе. В итоге были получены фуллерены C₆₀ и C₇₀, о их наличии свидетельствуют результаты раман- и оптического микроскопа.

Ключевые слова: фуллерены, электродуговой синтез, металлофуллерены, гидроенизация, рамановская спектроскопия,

Фуллерены – это недавно открытая форма углерода, отличная от ранее известных графита и алмаза. Наиболее распространенным среди фуллеренов является фуллерен C₆₀, представляющий из себя молекулу из 60 атомов углерода, образующих замкнутую сферическую поверхность, составленную из правильных шести- и пятиугольников, – молекулярный аналог европейского футбольного мяча [1–3].

Существуют разные методы по получению фуллеренов [4–6]. Нами использовался метод, основанный на электродуговом разряде. Данный метод вызвал интерес производительно фуллеренов в большом объеме и не содержащие кислород, в отличие, например, от метода сжигания углеводородов, что является его достоинством. На рисунке 1 представлен общий вид установки электродугового синтеза фуллеренов.

В реактор помещали графитовые стержни марки МПГ-7, которые крепились в верхней части (анода) и нижней части (катода). Затем камера закрывалась, герметизировалась и откачивалась форвакуумным насосом до вакуума 0,5 торр. Корпус реактора, а также узлы анода и катода имели охлаждение проточной водой от перегрева.

После откочки системы графитовые стержни смыкались путем опускания катода, и через них пропускали небольшой ток для разогрева и обезгаживания электродов.

6. Haberey F., Kockel A., Kuncel K. Zur Polymorphie des BaFe₂O₄// Ber. Dtsch. Keram. Ges. – 1974. – Vol. 51, No 5. – P. 131–134.
7. Беназ Ж. Окисление металлов. Т.1. – М.: Металлургия, 1968. – 378 с.
8. Slossari G. Phase equilibrium in the subsystem BaO-Fe₂O₃, BaO6Fe₂O₃// J. Amer. Ceram. soc. – 1973. – Vol. 56, №9. – P. 489–490.
9. Yue G. C., Howard C. R. The synthesis of barium hexaferrite from iron oxide and barium carbonate // J. Appl. Chem. Biotechnol. – 1972. – Vol. 22, No 10. – P. 1053–1064.
10. Ткаченко Е. В., Аксельрод Н. Л., Леденцова И. В. Твердофазный синтез гексаферрита бария // Прикладная химия. – 1982. – Т.55, № 5. – С. 985–988.
11. Letuk L. M., Shipko M. N., Izgorodin A. K. Investigation of the mechanism of the BaFe₂O₄ crystal structure formation by employin the Mossbauer effect // Mater. Int. Conf. Appl. Mossbauer effect. – Srinagar, India, 1981. – P. 32.
12. Костишин В. Г., Андреев В. Г., Урусуляк Н. Д. Влияние технологических факторов и химического состава на термостабильность и электромагнитные свойства гексаферритов типа М // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – №12. – С. 68–73.
13. Goto J., Takada T. Phase diagram of the system BaO-Fe₂O₃// J. Amer. Ceram. Soc. – 1960. – Vol. 43, No 3. – P. 150–153.

**M. N. Shipko^{1,2}, V. V. Korovushkin¹, V. G. Kostishyn¹,
I. M. Isaev¹, A. I. Tikhonov², A. Yu. Adamtsov³**

¹National University of Science and Technology "MISIS",
Leninsky Pr., 4, 119049, Moscow, Russia

² Ivanovo State Power University, Rabfakoskaya ul., 34, 153003, Ivanovo, Russia

MOSSBAUER AND X-RAY DIFFRACTION RESEARCHES OF CRYSTAL STRUCTURE OF COMPOUNDS IN THE BaO:Fe₂O₃ SYSTEM

The work presents the conducted X-ray diffraction (using DRON-4 diffractometer) and Mossbauer (using Ms-1104 Em spectrometer) researches of nBaOmFe₂O₃ compounds. The samples have been synthesized in the air at the temperature 1300-1500 K during 150-200 hours. Mossbauer and X-ray diffraction phases investigations in BaO-Fe₂O₃ system, while these phases have been enriched by barium, testify about possibility of synthesis of BaFe₂O₄, Ba₂Fe₂O₅, Ba₃Fe₂O₆, Ba₇Fe₂O₁₃, Ba₇Fe₂O₈ compounds that are stable at room temperature. It is shown that forming of crystal structure of such compounds occurs as a result of the processes, among them diffusion of Ba²⁺ and O²⁻ ions in α-Fe₂O₃ lattice is the main one.

Key words: BaO-Fe₂O₃ system, Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction, crystal structure, ferrite types, solid phase reactions, vacancies, diffusion, synthesis.

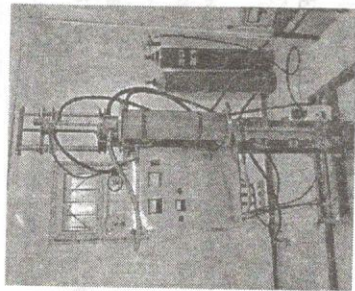


Рис. 1. Общий вид установки

После обезгаживания и повторной откачки в камеру напускали азот марки ОСЧ до отрицательного давления 0,3 атм. Затем электроды размыкались и токовый генератор включали на установленный ток 70 А, при этом напряжение на измерительной головке составляло около 70 В. При постепенном смыкании стержней добивались образования стабильного дугового разряда. После образования в реакторе дуги напряжение падало до 25 В и поддерживалось за счет постоянного отпускания штока катода.

В процессе эксперимента температура воды на выходе составляла порядка 28°C и не менялась в течение всего процесса эксперимента. Созданное давление в реакторе сохранялось постоянным. Весь плазмохимический процесс длился около 15 мин.

После завершения эксперимента выдерживалось некоторое время, необходимое для охлаждения электродов. Затем вакуумный насос отсекался от реактора, и в экспериментальную установку напускали воздух через выпускной кран. Узел анода снимался, и образовавшаяся на стенках реактора сажа (рис. 2) аккуратно собиралась для анализа и дальнейших обработок.

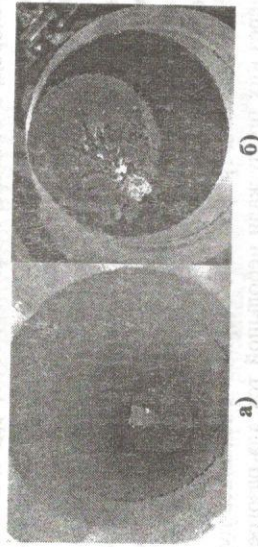


Рис. 2. Результат плазмохимического синтеза: а – образовавшаяся сажа на стенках реактора с графитовым стержнем; б – отколовшийся депозит на штоке катода

Нижний графитовый стержень полностью сжигается с образованием депозита, содержащего углеродные наноструктуры, в частности фуллерены. Тело образующегося депозита состоит из двух основных частей: сердцевины и оболочек. Оболочка депозита образуется из слоистых структур, плоскости которых располагаются перпендикулярно оси депозита и плотно уложены в единую конструкцию.

В ходе исследования было установлено, что сажа, осевшая на стенках реактора, содержит фуллерены и другие наноструктуры. Наноструктуры, составляющие ее имеют различные геометрические формы. Весь порошок из углеродной сажи собирался в емкость (рис. 3, а). Вес углеродной сажи определялся на аналитических весах OHAUSPipecr.

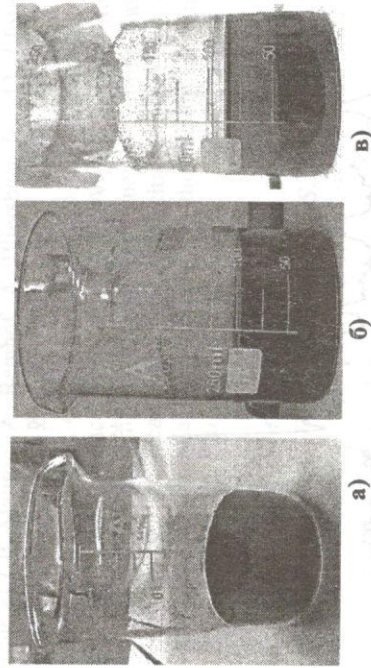
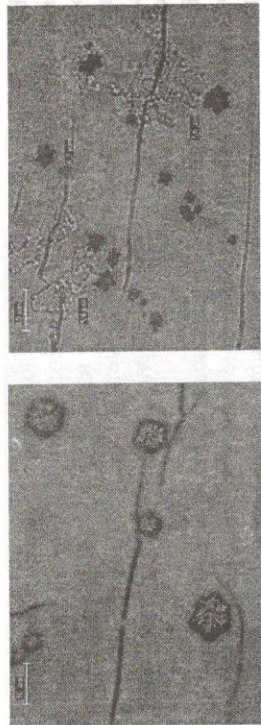


Рис. 3. Типичный вид сажевого продукта, получаемого в экспериментах (а), после растворения 1 г сажи в бензоле (б) и после декантации в течение 12 часов (в)

Для экстракции фуллеренов сажу растворяли в бензоле либо толуоле при комнатной температуре. На рисунке 3, б, в изображена фуллереновая сажа, растворенная в бензоле и после декантации в течение 12 часов. Получение коричневого раствора свидетельствует о наличии в нем фуллеренов, что и подтвердилось в дальнейших исследованиях.

На следующем этапе жидкость, оставшаяся после фильтрации, нанопорошок на стеклянную подложку и высушивали при комнатной температуре для дальнейшего исследования на аналитическом оборудовании. Его оптические снимки представлены на рисунке 4.

На рисунке 5 представлен результат анализа полученных кристаллов методом рамановской спектроскопии. Положение пиков в спектре исследуемых кристаллов – фуллеритов – соответствует пикам образца C_{70} , представленным в литературе [7; 8].



а) б)
Рис. 4. Кристаллы фуллерита C₇₀

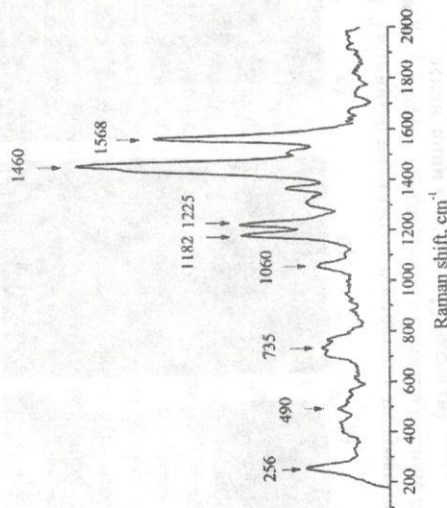


Рис. 5. Спектр кристаллов на основе фуллеренов C₇₀

Получаемые фуллерены разделяются по классу с помощью жидкостной хроматографии в зависимости от количества атомов углерода. В данное время ведутся большие исследования и проводится масштабная гидрогенизация фуллеренов для применения в водородной энергетике, а также для применения фуллеренов в качестве добавок к маслам улучшить их антифрикционные свойства. Ведутся совместные изучения с медицинским научным учреждением, для применения фуллеренов в качестве транспортировщика в зараженную область организма.

Список литературы

1. Popov A. A., Yang Sh., Dunsch L. Endohedral Fullerenes // Chem. Rev. – 2013. – Vol. 113. – P. 5989–6113.

2. Rüegg A., Coh S., Moore J. E. Corner states of topological fullerenes // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 88. – P. 155127.

3. Baoxing Xu, Xi Chen. Electrical-Driven Transport of Endohedral Fullerene Encapsulating a Single Water Molecule // Phys. Rev. Lett. – 2013. – Vol. 110. – P. 156103.

4. Synthesis, characterization, and reversible hydrogen sorption study of sodium-doped fullerene / D. A. Knight, Jr. J. A. Teprovich, A. Summers [et al.] // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24. – P. 455601.

5. Luzan S. M., Tsybin Y. O., Talyzin A. V. Reaction of C₆₀ with Hydrogen Gas: In Situ Monitoring and Pathways // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 11484–11492.

6. Reversible hydrogen absorption in sodium intercalated fullerenes [Electronic resource] / P. Mauron, A. Remhof, A. Bliersbach [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – URL:

7. Analysis of mixtures of C₆₀ and C₇₀ by Raman spectrometry / Brett Kimbrell J. [et al.] // Nanoscience Methods. – 2014. – Vol. 3(1). – P. 40–46.

8. Talyzin A. V. New Fullerene Materials Obtained in Solution and by High Pressure High Temperature Treatment // Acta Universitatis Upsaliensis. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 663. – Uppsala, 2001. – 54 p.

**Kh. A. Abdullin, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov,
D. G. Batryshev, D. V. Ismailov, D. S. Kerimbekov,
K. M. Amirkanova**

*Kazakh National University, al-Farabi, 050040,
Kazakhstan, Almaty, 71 al-Farabi ave*

In the present paper we consider the production of fullerenes in the electric arc discharge. Optimal conditions for obtaining fullerenes C₆₀ and C₇₀. Describe the effect of changing parameters on the fullerenes output. The results of studies on Raman spectroscopy and optical microscopy. As a result were obtained C₆₀ and C₇₀, as evidenced by their presence and Raman optical microscope.

Key words: fullerenes, electric arc synthesis Metallofullerenes, hydrogenation, Raman spectroscopy.