



«Ресурстарды тиімді пайдалану және қоршаған ортаны қорғау –
тау-кен металлургиялық кешенді дамытудың түйінді мәселелері» атты
IX Халықаралық конференциясының
және

«Материалтануға және наноматериалға арналған
болашақты технологиялар, жабдықтар, талдамалық жүйелер»
атты XII Халықаралық ғылыми конференциясының

МАТЕРИАЛДАРЫ

20-23 мамыр

МАТЕРИАЛЫ

IX Международной конференции

«Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды –
ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса»

и

XII Международной научной конференции

«Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы
для материаловедения и наноматериалов»

20-23 мая

MATERIALS

of IX International conference

"Efficient use of resources and environmental protection - key issues
of mining and metallurgical complex development"

and

XII International science conference «Advanced technologies,
equipment and analytical systems for materials and nano-materials»

May 20-23

БӨЛІМ
ЧАСТЬ II
PART



PLAZMOHIMICHESKIY SINTEZ FULLERENOV V DUGOVOM RAZRJaDE I IH OChISTKA OT PRIMESEJ
[PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS OF FULLERENE IN ARC DISCHARGE AND THEIR PURIFICATION]

(Abdullin Kh.A.¹, Gabdullin M.T.¹, Ramazanov T.S.¹, Batryshev D.G.¹, Ismailov D.V.¹, Schur D.V.²)

¹ Al-Farabi Kazakh national university, The Republic of Kazakhstan

² I.N. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, Ukraine

Abstract

Purpose – Obtaining of carbon fullerenes by arc discharge evaporation method and their purification for hydrogen storage application as hydrogen fuel cell.

Methodology – The purification of fullerene soot was carried out by well-known method – dissolving of fullerene soot in benzene with following their filtration and drying. After purification process obtained sample was studied by DM 6000M optical and Ntegra Spectra scanning probe microscopies. 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.

Originality/value – Carbon nanomaterials are unique materials with excellent mechanical, electrical, adsorption properties. There are many allotropes of carbon nanomaterials such as graphite, diamond, nanotube, graphene, graphyne and etc. But only one of them so-called fullerene has higher adsorption property and high purity production comparatively with nanotube, which is the second carbon material for hydrogen storage application. In this work we present the arc discharge evaporation method for obtaining of fullerenes C₆₀ and C₇₀. The proposed method is simple and can be used for production of carbon fullerenes with high purities.

Findings – Two products were synthesized by arc discharge evaporation method, which are deposit material on cathode electrode and fullerene soot deposited on inner reactor wall. The using of fullerene soot purification method allows obtaining fullerite crystals. Investigation of crystals shows by Raman spectroscopy that fullerite crystals consist only of fullerene C₆₀ and C₇₀.

Keywords – fullerene, Raman spectra, arc discharge, hydrogenation.

Введение

Фуллерен является одной из четырех известных аллотропных модификаций углерода. Уникальность структуры фуллерена позволяет рассматривать его в качестве кандидата для хранения водорода. На сегодняшний день уже проводятся множество работ в этом направлении, например, в рамках программы спонсируемой министерством энергетики США были проведены работы по изучению процесса реакции фуллерена C₆₀ с водородным газом [1]. Полученные результаты исследования указывают, что фуллерены наряду с другими сорбентами имеют хорошие сорбционные свойства. Известно, что молекула C₆₀ имеет шарообразную полую структуру. Водород может вступать в реакцию с фуллереном C₆₀ через открытие двойные C=C связи и формировать ковалентные связи C-H. В результате чего образуются гидрогенизованные фуллерены (так называемые фуллераны) с химической формулой C₆₀H_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, основным методом производства фуллеранов в больших количествах является прямая реакция фуллеренов C₆₀ с водородным газом при высоких температурах и давлении. Гидрогенизация C₆₀ водородным газом в первый раз наблюдалась в работе Петри и др. [2]. Поскольку считалось, что только ионизированные фуллерены могут вступать реакцию с водородным газом.

В последних работах было показано, что гидрогенизация C₆₀ с помощью водородного газа не требует никаких катализаторов. Данный способ может быть осуществлен, только если реакция проходит при повышенных температурах и давлении. Типичная температура, требуемая для существенной гидрогенизации фуллерена C₆₀, составляет 350-450°C при давлении водорода от 5 до 120 бар [3-5].

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

Экспериментальная установка

Структура установки дугового разряда в газовой фазе представлена на рисунке 1. Как видно из рисунка, структура установка довольно не простая, в ней предусмотрены системы контроля давления газа, потока воды для охлаждения электродов и реактора, механизмы перемежения электродов вдоль оси реактора с генератором постоянного тока и серводвигателем для контроля постоянного тока плазмы. Данные меры необходимы для качественного синтеза фуллеренов и определения оптимальных условия плазмохимического процесса синтеза фуллеренов и их производных.

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.

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 2а), осажденная на стенках реактора и депозит (рисунок 2б), образованный на катодном электроде.

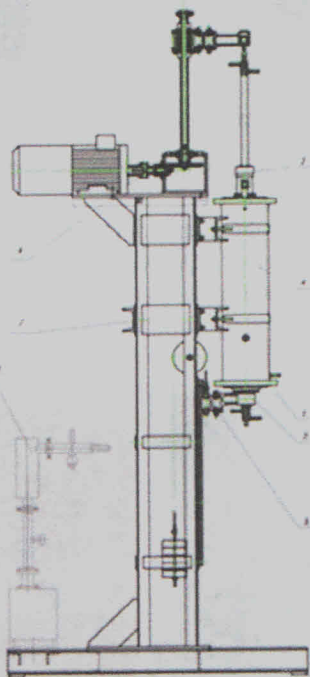
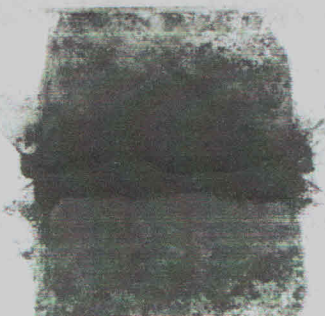
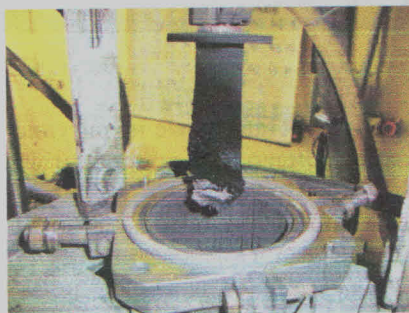


Рисунок 1 – Общая вид структуры установки электродугового распыления



а

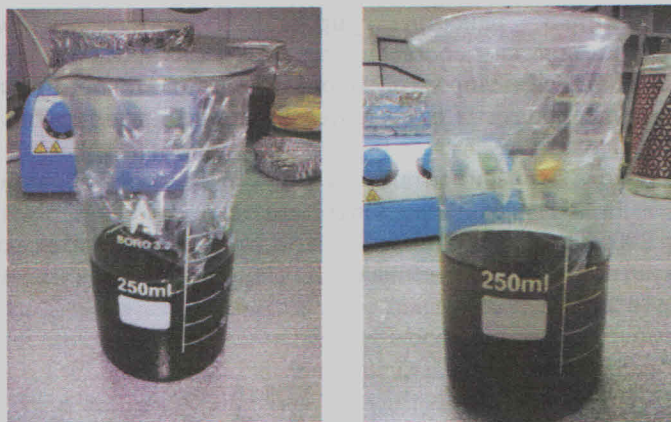


б

Рисунок 2 – Фуллереновая сажа (а) и депозитный материал на катоде (б)

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.

На рисунке 3 показан раствор фуллереновой сажи в бензоле. Из полученных наблюдений установлено, что цвет черного раствора бензола с сажой, в процессе седиментации (осаждения частиц в растворе в зависимости от их масс) меняется с черного на красный или желтовато-коричневый. Такое изменение в цвете свидетельствует о полном или частичном растворении фуллеренов в бензоле [6].



а – черный раствор бензола с фуллереновой сажой, б – тот же раствор после 15 минут

Рисунок 3 – Раствор фуллереновой сажи в бензоле

Для качественной растворимости фуллеренов в бензоле, 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 4.

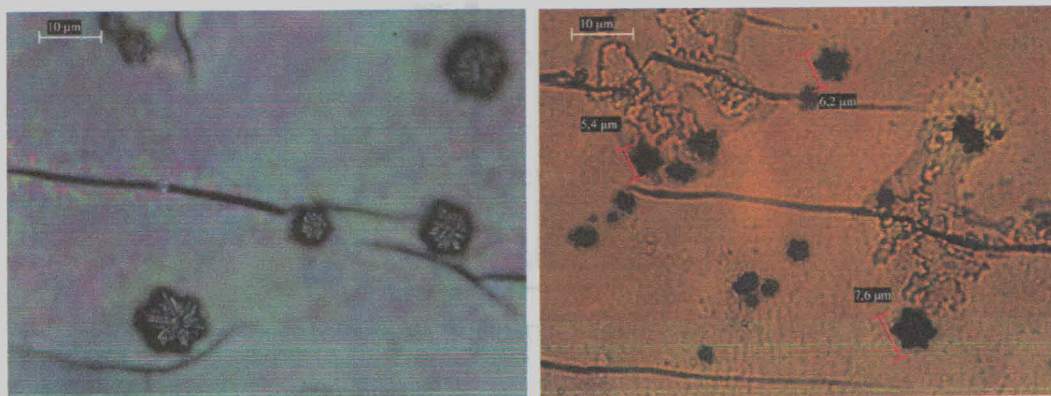


Рисунок 4 – Кристаллы фуллерита

Снимки, представленные на рисунке 4, были получены на оптическом микроскопе DM 6000M (Leica, Sweden). Видно, что кристаллы фуллерита имеют интересную форму цветка с размерами в несколько микрометров.

Исследование кристаллов методом зондовой микроскопии позволило идентифицировать структуру фуллерита. Рамановский спектр, представленный на рисунке 5, свидетельствует о наличии фуллеренов C_{60} и C_{70} в составе полученных кристаллов фуллерита.

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

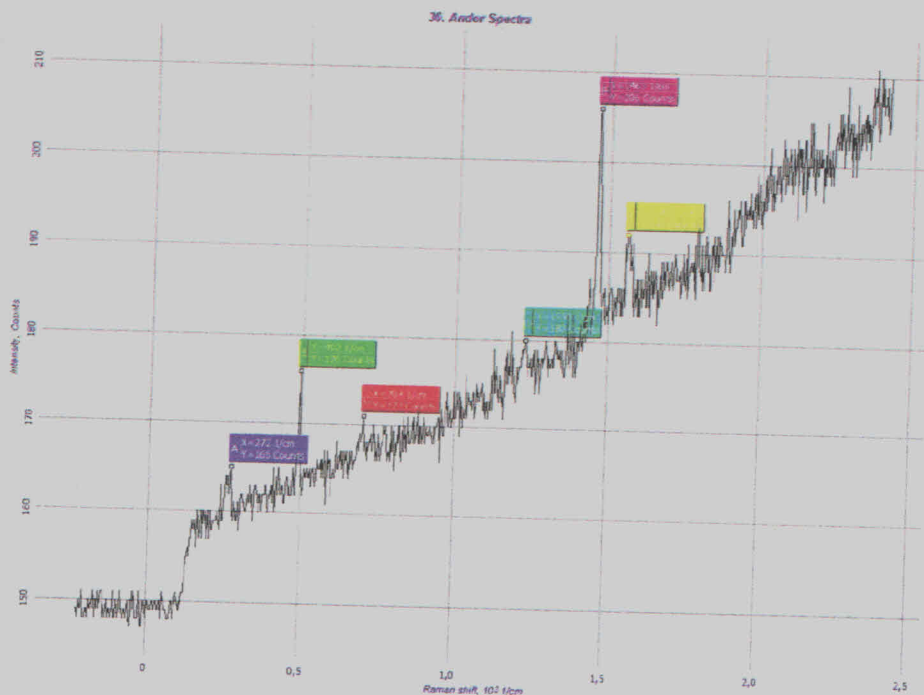


Рисунок 5 – Раман спектр фуллереновых частиц

Выводы

В данной работе был рассмотрен метод синтеза фуллеренов в дуговом разряде в среде гелия. В ходе плазмохимической реакции было обнаружено, что на стенках реактора осажается фуллереновая сажа, а на катодном электроде образуется депозитный материал. После очистки фуллереновой сажи были получены образцы кристаллов с интересными формами. Для определения структуры кристаллов был применен метод комбинационного рассеяния. Таким образом, полученные данные Рамановской спектроскопии подтверждают, что полученные образцы после синтеза и очистки являются кристаллами фуллерита с содержанием фуллеренов C_{60} и C_{70} .

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

Список литературы

- 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 Энциклопедия Кругосвет, Раздел: Химия, Предмет: Фуллерены. - http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/FULLERENI.html,