УДК 537.523/.527. 621.039.6
МРНТИ 29.27.43, 29.27.51

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНОВ

АХАНОВА Н.Е.[1], ГАБДУЛЛИН М.Т.[1], ЩУР Д.В.[2]

[1]Казахстанско-Британский технический университет
[2]Институт проблем Материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина

Аннотация: *Изучение особенностей синтеза фуллеренов даст возможность понимать процесс образования наноструктур этого класса. Увеличение выхода получения фуллеренов и чистота позволит приблизиться к созданию новых материалов экономичного класса. Данная работа посвящена экспериментальному методу получения фуллеренов методом дугового разряда. Установлено, что от параметров синтеза, в частности, давления газа, величин напряжения и силового тока, а также от подготовки электродов зависит чистота и выход фуллеренов. В данной работе показана десорбция графитовых электродов без использования вспомогательного оборудования. Для синтеза фуллеренов использован реактор, собранный по принципу Кретчмера, экстракция производилась раствором толуол.*

Ключевые слова: *фуллерены, плазмо-химический синтез, электродуговой разряд, экстракция, рамановский анализ, сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия*

ФУЛЛЕРЕНДЕРДІҢ ПЛАЗМА-ХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗДІК ПРОЦЕСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ

Аңдатпа: *Фуллерен синтезінің ерекшеліктерін зерттеу осы класстағы наноқұрылымдардың қалыптасу процесін түсінуге мүмкіндік береді. Толыққандылық пен тазалықтың өнімділігін арттыру бізге экономикалық сыныптың жаңа материалдарын жасауға жақындауға жағдай тудырады. Бұл жұмыс доғалық разряд әдісімен фуллерендер өндірудің тәжірибелік әдісіне арналған. Фуллерендердің тазалығы мен кірістілігі синтез параметрлеріне, атап айтқанда газ қысымына, кернеуге, ток күшіне, сондай-ақ электродтарды дайындауға байланысты екендігі анықталды. Аталған жұмыста графитті электродтардың десорбциясы қосалқы жабдықты пайдаланбай көрсетілген. Фуллерендерді синтездеу үшін Кретчмер принципі бойынша жиналған реактор қолданылды, толуол ерітіндісімен экстракция жүргізілді.*

Түйінді сөздер: *фуллерендер, плазма-химиялық синтез, электр доғасының разряды, экстракция, раман анализі, электронды сканерлеу, оптикалық микроскопия*

OPTIMIZATION OF THE PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS PROCESS OF FULLERENES

Abstract: *Studying the features of the synthesis of fullerenes will make it possible to understand the process of formation of nanostructures of this class. Increasing the yield of fullerenes and purity will allow us to approach the creation of new materials of an economic class. This work is devoted to the experimental method for producing fullerenes by the arc discharge method. It was found that the purity and yield of fullerenes depend on the synthesis parameters, in particular the gas pressure, on the voltage, on the current strength,*

and also on the preparation of the electrodes. This paper shows the desorption of graphite electrodes without the use of auxiliary equipment. For the synthesis of fullerenes, a reactor assembled according to the Kretchmer principle was used, extraction was carried out with toluene solution. (Must be supplemented with at least 150 words should be)

Key words: *fullerenes, plasma-chemical synthesis, electric arc discharge, extraction, Raman analysis, scanning electron microscopy, optical microscopy*

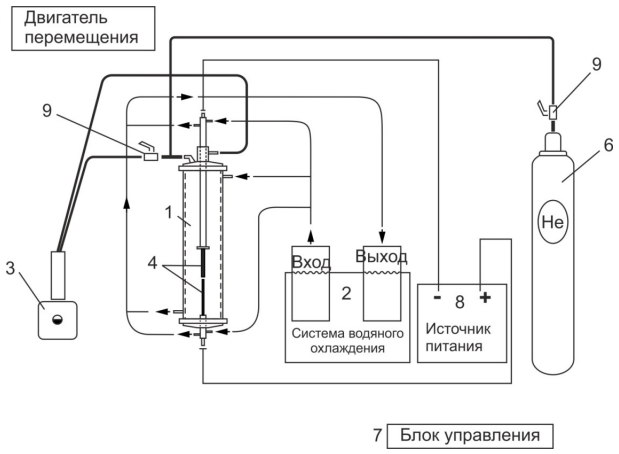
Введение

Фуллерен – одна из аллотропных модификаций углерода, состоящая из сферических молекул из 20 и более атомов углерода, образующих сетчатую оболочку из пяти- и шестиугольных колец. Со времён открытия фуллеренов в конце XX века и последующего изучения их свойств, они приобрели большой интерес для широкого практического применения в различных отраслях экономики. Многообещающие перспективы в применении фуллеренов на сегодняшний день выявлены в медицине для адресной доставки лекарств при использовании в качестве добавок в контрагентные вещества, в косметологии [1-7], в энергетике, для хранения водорода [8-11], в нефтегазовой отрасли, для создания пленкообразующих ингибиторов от водородной коррозии [12-14] и т.д. Одной из актуальных проблем, препятствующих массовому использованию фуллеренов, является достижение удовлетворительного качественного и количественного выхода конечного продукта. До настоящего времени среди существующих технологий синтеза фуллеренов, включая лазерный или ионный методы, наиболее эффективным для решения поставленной задачи по-прежнему остается электродуговой метод [15-16]. Преимуществом данного метода является возможность получения максимального количества не содержащих кислород фуллеренов. Данная работа посвящена оптимизации процесса плазмо-химического синтеза фуллеренов в электродуговом разряде. Определены оптимальные экспериментальные параметры получения качественного и количественного выхода конечного продукта.

Эксперимент

Синтез фуллеренов

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1. Как видно из рисунка, установка состоит из: реактора (1) в виде двухслойной цилиндрической камеры, изготовленной из нержавеющей стали; системы охлаждения (2), в которой между двумя стенками циркулирует проточная вода, обеспечивающая охлаждение камеры; форвакуумного насоса (3) для непрерывного откачивания реакционной зоны до давления $\leq 10^{-3}$ Торр; графитовых электродов (4); двигателя перемещения (5) для управления межэлектродным расстоянием; баллона гелия (6); блока управления (7) для контроля параметров плазмы; генератора тока (8); вентиля (9) для переключения газа.



1 – реактор, 2 – системы охлаждения, 3 – форвакуумный насос, 4 – графитовые электроды, 5 – двухполярный двигатель перемещения, 6 – баллон гелия, 7 – блок управления, 8 – генератор тока, 9 – вентиль для подачи и перекрывания газа

Рис. 1 – Экспериментальная установка для синтеза фуллеренов

Эксперимент проводили в следующем порядке. Графитовые стержни загружают в реакционную камеру 1, далее на специальных креплениях стрежни соосно фиксируются. Затем камеру закрывают, герметизируют и откачивают форвакуумным насосом до значения вакуума 10^{-3} Торр. Корпус реактора, а также узлы анода и катода имеют систему водяного охлаждения от перегрева. После откачки системы графитовые стержни замыкают путем опускания катодного электрода и пропускают постоянный ток для десорбции и испарения примесей.

Для десорбции графита электроды отжигают резистивным нагревом с непрерывной откачкой камеры до значения вакуума 10^{-3} Торр. При этом температура испаряемого электрода достигает до 1000К. При такой термической обработке из пор графитового электрода происходит десорбция остаточных газов. Для осуществления резистивного нагрева по графитовым электродам пропускается ток 100А при напряжении 10В в течение 10 минут. С ростом температуры происходят следующие процессы: при 393,15К испаряются молекулы воды; при 433,15К разлагаются кислородсодержащие группы и при 473.15К и выше удаляются остаточные примеси.

После процедуры резистивного нагрева электродов в камеру подается рабочий газ гелий марки ОСЧ до значения давления 200 Торр. Затем электроды размыкают и подают рабочее значение постоянного тока (90-200А) и напряжения (60-80 В). После образования электрической дуги напряжение стабилизируется до значения 20-30 В и поддерживается за счет регулирования межэлектродным расстоянием. Скорость подачи катодного стержня не должна превышать скорости эрозии анодного стержня, так как произойдет замыкание и поломка электродов.

В процессе эксперимента температура воды на выходе составила величину порядка 18°С и не менялась в течение всего процесса. Давление внутри реактора поддерживалось постоянным 200 Тор. Длительность плазмохимического синтеза составляла 15 мин.

После завершения синтеза выдерживалось время порядка 15 мин, необходимое для охлаждения электродов. Затем в камеру напускается воздух для разгерметизации. Далее анодный узел извлекается и образовавшаяся на стенках реактора сажа аккуратно собирается для анализа и дальнейших обработок (рисунок 2).

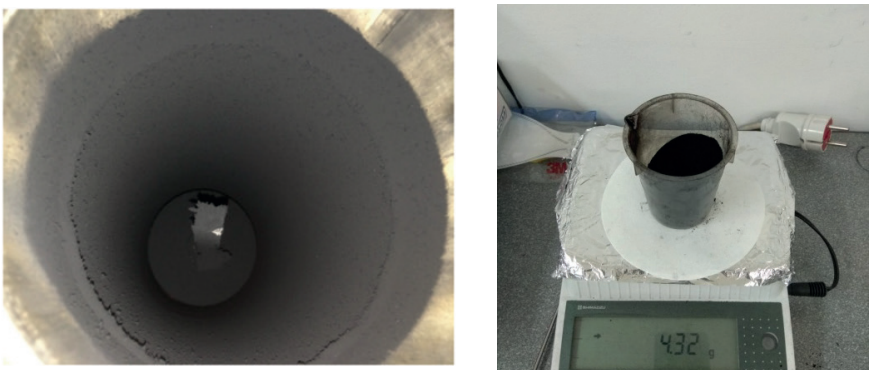
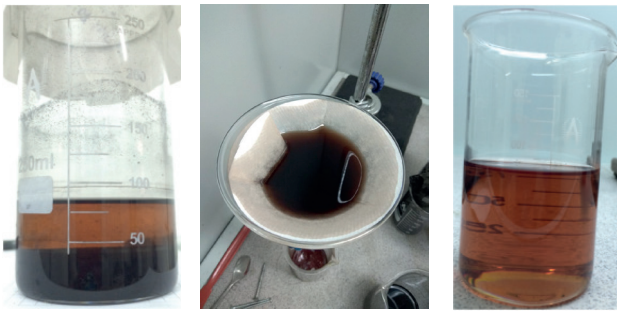


Рис. 2 – Фуллереновая сажа на стенках камеры реактора (а) и ее масса (б)

Экстракция фуллеренов

Содержание аморфного углерода в фуллереновой саже вызывает резкое ухудшение физико-химических свойств фуллеренов. В связи с этим, требуется очистка фуллеренов от побочных продуктов реакции (в основном, от аморфного углерода) после процесса синтеза. Полученная сажа экстрагируется в растворителях. На рисунке 3 показан раствор фуллереновой сажи в бензоле. Как видно из рисунка 3а, насыщенность экстракта свидетельствует о растворении фуллеренов в растворе бензола [17-18]. Далее экстракт фильтруется через фильтровальную бумагу (рисунок 3б) и



а б в

Рис. 3 – Последовательные процессы фильтрации фуллереновой сажи:
а) раствор фуллереновой сажи в бензоле;
б) фильтрация растворимой и нерастворимой фракции;
в) растворенный фуллерен в бензоле

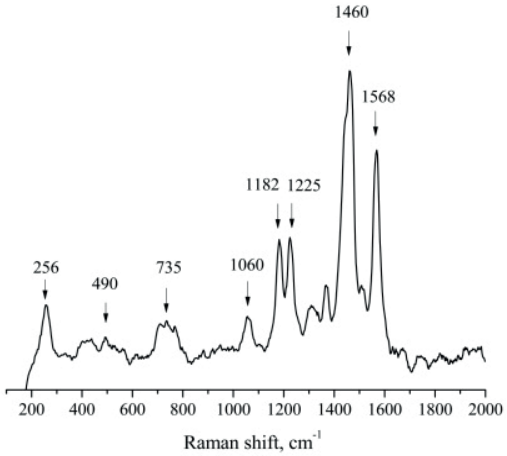


Рис. 5 – Спектр комбинационного рассеяния (КРС) полученного фуллеритового кристалла

направляется на выпаривание для получения кристаллической смеси фуллеренов.

На рисунке 4 представлены экстракты, соответствующие различным режимам плазмо-химического синтеза с разным содержанием фуллерена в растворе. Как видно из рисунка 4, экстракт, полученный при значении постоянного тока 180А, является наиболее насыщенным и свидетельствует о максимальном количестве фуллеренов в растворе по сравнению с остальными.



Рис. 4 – Ряд цветового изменения насыщенности растворов фуллеренов, полученных при значениях постоянного тока 110 – 200А

Результаты и обсуждение

Кристаллы фуллерита, полученные при постоянном токе 180А, были исследованы различными методами с помощью современного аналитического оборудования, включая двухлучевой сканирующий электронный микроскоп Quanta 3D (FEI Company, USA), комплекс NThegraSpectra с Рамановским спектрометром, оптический микроскоп Leica (Schweiz).

Результаты комбинационного рассеяния света идентифицируют типичный спектр фуллерена. На рисунке 5 представлен Рамановский спектр смеси фуллеренов C_{60} и C_{70}. Данный спектр был получен при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм. Для предотвращения разрушения структуры исследуемого материала применялся ND фильтр, который позволил уменьшить интенсивность лазера до значения мощности 0,35 мВт (1% от исходного значения). Анализ наиболее интенсивных пиков показал, что образцы представляют собой комбинированный кристалл, состоящий из C_{60} и C_{70}, с преобладанием C_{70}. Пики при 256, 490, 735 и 1460 $см^{-1}$ соответствуют характерным рамановским модам молекулы С60. Набор пиков 700, 1060, 1182, 1225, 1568 относятся к фуллерену C_{70}.

На рисунках 6 и 7 представлены оптические снимки и результаты СЭМ анализа, соответственно, от фуллерита, полученного при значении постоянного тока 180 А. Видно, что морфология кристаллов схожа с данными литературных источников [19-21]. Поверхность цветка состоит из пары фуллереновых цветков, выращенных на каждом кончике стебля.

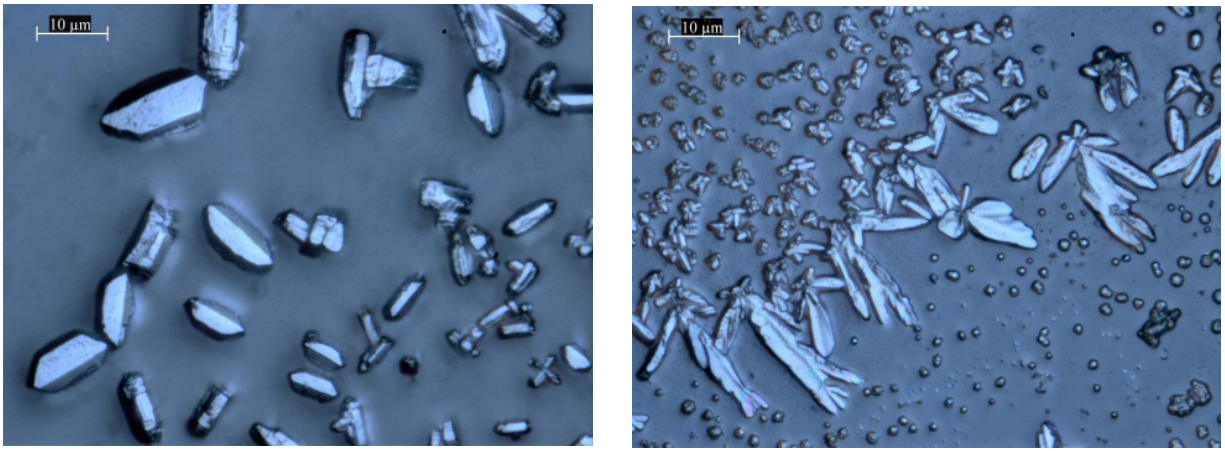


Рис. 6 – Оптические снимки фуллерита

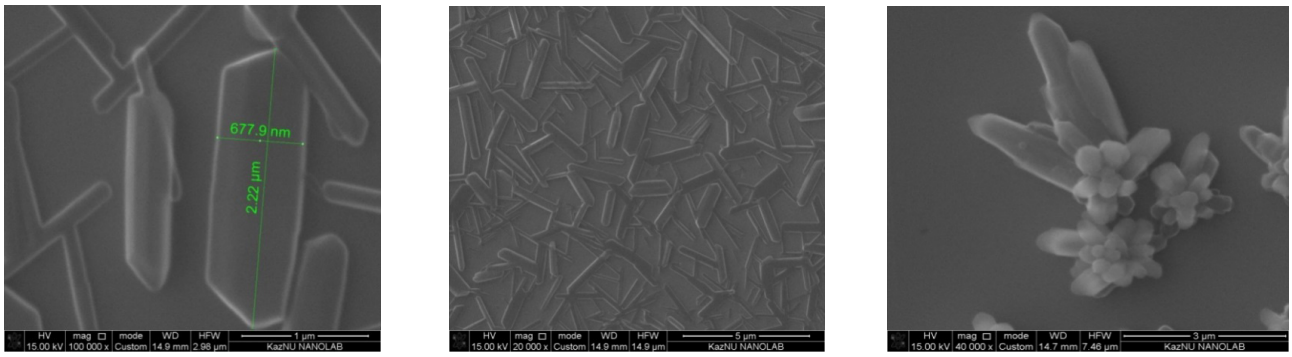


Рис. 7 – СЭМ изображения фуллерита

Заключение

В данной работе была проведена оптимизация процесса плазмо-химического синтеза фуллеренов, в частности, проведена предварительная автоматическая десорбция графитовых электродов, которая упрощает процесс синтеза. Методом рамановской спектроскопии однозначно показано, что кристаллы состоят как из С60, так и С70 типов фуллеренов. Использование различных типов режимов синтеза способствовало образованию разной формы кристаллов. Методами оптической микроскопии и СЭМ анализа показано, что поверхность цветка состоит из пары фуллереновых цветков, выращенных на каждом кончике стебля. Таким образом, управляя параметрами синтеза, можно получить различные виды фуллеренов.

REFERENCES

1. Edison Castro, Andrea Hernandez Garcia, Gerardo Zavala, and Luis Echegoye, Fullerenes in biology and medicine. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 32, 1-14.
2. H. Kataoka, T. Ohe, K. Takahashi, S. Nakamura and T. Mashino. Bioor. Med. Chem. Lett. 2016, 26, 4565-4567.
3. E. Castro, Z. S. Martinez, C. S. Seong, A. Cabrera-Espinoza, M. Ruiz, G. Hernandez, A, F. Valdez, M. Llano and L. A. Echegoyen. J. Med. Chem. 2016, 59, 10963-10973
4. Y. Zhang, T. Dai, M. Wang, D. Vecchio, L. Y. Chiang and M. R. Hamblin. Nanomedicine. 2015, 10, 603-614

5. M. Guan, J. Ge, J. Wu, G. Zhang, D. Chen, W. Zhang, Y. Zhang, T. Zou, M. Zhen, C. Wang, T. Chu, X. Hao and C. Shu. Biomaterials. 2016, 103, 75-85.
6. N. Shershakova, E. Baraboshkina, S. Andreev, D. Purgina, I. Struchkova, O. Kamyshnikov, A. Nikonova and M. Khaitov. J. Nanobiotechnol. 2016, 14, 8
7. J. Tang, Z. Chen, B. Sun, J. Dong, J. Liu, H. Zhou, L. Wang, R. Bai, Q. Miao, Y. Zhao, C. Chen and Y. Liu. Nanomedicine: NBM. 2016, 12, 945-954.
8. Zhang, X. R.; Cao, D. P.; Chen, J. F., Hydrogen adsorption storage on single-walled carbon nanotube arrays by a combination of classical potential and density functional theory. Journal of Physical Chemistry B 2003, 107, (21), 4942-4950.
9. A. M. El Mahdy, DFT study of hydrogen storage in Pd-decorated C60 fullerene, Molecular Physics. An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, 113:22, 3531-3544, 2015
10. Jin C., Hettich R., Compton R., Joyce D., Blencoe J., Burch T. Direct solid-phase hydrogenation of fullerenes// J. Phes. Chem. – 1994. – V.98. – P.4215.
11. Otarbay, Zh.E.,Gabdullin, M.T.,Abdullin, Kh.A.,Shur, D.V.,Ismailov, D.V., Yerlanuly, Y.,Kerimbekov, D.S., Hydrogenization of fullerene as a method of storage of hydrogen//Journal of Physics: Conference Series – 2018 – V.987, №1. – P.012025
12. Dan Liu, Wenjie Zhao, Shuan Liu, Qihong Cen, QunjiXue, Comparative tribological and corrosion resistance properties of epoxy composite coatings reinforced with functionalized fullerene C60 and grapheme// Surface & Coatings Technology – 2016 – Vol. 286 – P.354-364
13. Bogumił Eugeniusz Brycki, Iwona H. Kowalczyk, Adrianna Szulc, Olga Kaczerewska and Marta Pakiet, Organic Corrosion Inhibitors, December 20th 2017.
14. T.J.Behbahani , A. A. M.Beigi, Z. Taheri, B. Ghanbari, The effect of amino [60] fullerene derivatives on pour point and rheological properties of waxy crude oil// Journal of Molecular Liquids - 2015 – Vol. 58, – P. 308–314
15. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Nature, V.347, № 354 (1990)
16. Х.А. Абдуллин, М.Т. Габдуллин, Т.С. Рамазанов, Д.Г. Батрышев, Д.В. Исмаилов, Д.В. Щур. Синтез фуллеренов в дуговом разряде // ВестникКазНУ, серия физическая, 2015. – Т. 52. – №1. – С. 40-45.
17. Anabel Ruiz-Espinoza, Estrella Ramos, Roberto Salcedo, Theoretical description of benzene–fullerene and its organometallic derivative // Computational and Theoretical Chemistry, Volume 1016,15 July 2013, Pages 36-41
18. N. Jargalan, T. V. Tropin, M. V. Avdeev,V. L. Aksenov, Investigation of the dissolution kinetics of fullerene C60 in solvents with different polarities by UV-Vis spectroscopy, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, volume 9,pages12–16, 2015.
19. Saba Goodarzi, Tatiana Da Ros,JoãoConde,FarshidSefat,MasoudMozafari, Fulleren: biomedical engineers get to revisit an old friend, Materials Today Volume 20,Number 8 October 2017, 460-480.
20. Kasturi Vimalanathan, Rekha GoswamiS hrestha, Zhi Zhang, Jin Zou, Tomonobu Nakayama, and Colin L. Raston, Surfactant-free Fabrication of Fullerene C60 Nanotubules Under Shear, Published in AngewandteChemie 2017, 1-5.
21. Jahangir Ahmad Rather, AbirJumaa Al Harthi,Emad A. Khudaish,AhsanulhaqQurashi,Abdul Munam, Palanisamy Kannan, An electrochemical sensor based on fullerene nanorods for the detection of paraben, an endocrine disruptor, Analitical Methods,28, 2016.
22. Jungah Kim, Chibeom Park, Intek Song, Minkyung Lee, Hyungki Kim, HeeCheul Choi, Unique Crystallization of Fullerenes: Fullerene Flowers, Scientific Reports, volume 6, Article number: 32205, 2016.