

Электродуговой синтез сажи с высоким содержанием высших фуллеренов

© И.Е. Кареев,¹ В.М. Некрасов,² В.П. Бубнов¹

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
e-mail: kareev@icp.ac.ru

(Поступило в редакцию 22 апреля 2014 г.)

Исследовано влияние добавок карбоната калия от 1 до 12 wt.% и изменение давления гелия на содержание в саже высших фуллеренов C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆ и др. Найдены оптимальные условия испарения композитных графитовых электродов, позволяющие получать сажу с высоким содержанием высших фуллеренов до 11.4 wt.% в экстракте.

Введение

Теоретически предсказанные независимо друг от друга в начале 70-х годов Е. Осавой [1], Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперн [2] фуллерены были открыты в 1985 г. Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керлом [3], которые в 1996 г. получили нобелевскую премию по химии за это открытие. Но возможность исследовать строение и свойства фуллеренов появились в 1990 г., когда для их получения стали использовать эффективный электродуговой метод синтеза, предложенный В. Крэчмером и Д. Хаффманом [4]. Благодаря этому методу фуллерены вскоре стали доступны для широкого круга ученых, что послужило началом „фуллеренового бума“ в научной среде. Тогда же появилась возможность исследований физико-химических свойств высших фуллеренов C₇₆, C₇₈, C₈₄, C₈₆, C₉₀ и др., которые также образуются в электродуговом синтезе, но в существенно меньших количествах по сравнению с фуллеренами C₆₀ и C₇₀. Содержание высших фуллеренов в фуллереновом экстракте обычно не превышает нескольких процентов [5,6] и для получения их в чистом виде используется трудоемкий метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Разнообразие высших фуллеренов и их изомеров существенно осложняет процедуру получения чистых соединений. Число изомеров высших фуллеренов, удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников [7], быстро возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле фуллерена. При $n = 78$ имеется 5 изомеров, при $n = 84$ — двадцать четыре изомера, а при $n = 90$ их уже 46. Поэтому чистые высшие фуллерены, хотя и являются коммерческим продуктом, но из-за высокой стоимости (1 мг фуллерена C₇₆ стоит ~ 300 \$ [80]) недоступны для широкого круга исследователей.

Несмотря на трудности, связанные с синтезом высших фуллеренов, эти объекты представляют научный интерес для изучения их физических свойств [9] и реакционной способности [10–12].

В настоящее время наиболее эффективным и управляемым методом синтеза высших фуллеренов является электродуговое испарение графитовых электродов в атмосфере газообразного гелия при пониженном давлении. Однако при испарении чистых графитовых электродов содержание высших фуллеренов в синтезируемой саже низкое (1–3 wt.% в экстракте) [5,6] [5, 6]. Загадка эффективного образования сажи с высоким содержанием высших фуллеренов в электродуговом синтезе до сих пор остается в значительной мере не раскрытой. В работе [13] было отмечено, что при испарении компаундированных различными добавками (B, B₄C, Al₂O₃, Si) графитовых электродов содержание высших фуллеренов в фуллереновом экстракте возрастает, но при этом падает общий выход фуллеренов. Анализ состава экстрактов был выполнен на основании данных масс спектрометрии, которая не является методом количественного анализа для смесей фуллеренов. Метод эффективной генерации высших фуллеренов при испарении в дуговом разряде электродов из графита, объемнолегированных бором, сообщается в [14]. Обнаружено, что относительное содержание высших фуллеренов (C₇₆–C₉₆) в пиридиновом экстракте, рассчитанное как отношение интеграла высших фуллеренов к интегралу всех фуллеренов, достигает 35–40% при легировании бором 1 wt.%. Эти расчеты выполнены без учета молярных коэффициентов экстинкции фуллеренов, что приводит к значительным ошибкам при оценке содержания высших фуллеренов в экстракте, поскольку молярный коэффициент экстинкции фуллерена C₆₀ в три раза меньше, чем молярный коэффициент экстинкции смеси высших фуллеренов C₇₆–C₈₆ на длине волны 312 nm [15], длина волны UV-детектора в работе [14]. Это привело к тому, что абсолютный выход высших фуллеренов в саже при добавках 1 wt.% бора увеличился до 5.6% от веса сажи и более чем в 2 раза превысил выход при испарении чистого графита (2–3% от веса сажи). Следует отметить, что результат, полученный при испарении чистого графита, явно завышен и почти на порядок превыша-