

Л.З. Богуславский, И.П. Гук, Н.И. Кускова, А.С. Хайнацкий, А.Н. Щербак

### ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский 43 А, г. Николаев, 54018, Украина*

#### **Введение**

Открытие фуллеренов – новой аллотропной формы углерода, реализованной в виде сфероидальной полой молекулы, стало ярким явлением конца XX века. Многие лаборатории мира в последнее время занимаются проблемой синтеза фуллеренов и изучением их физических и химических свойств. Хотя фуллерены имеют небольшую историю, это научное направление быстро развивается.

Единственным способом получения фуллереносодержащей сажи для промышленности является метод Хаффмана-Кретчера [1], в котором сажу получают в электрической дуге с графитовыми электродами в атмосфере гелия. Смесь фуллеренов выделяют из сажи экстракцией с помощью органических растворителей, а чистые фуллерены получают с использованием жидкостной хроматографии [1–3]. Наибольшую долю в себестоимости фуллереновых продуктов вносит фуллереносодержащая сажа. Однако экспериментальных исследований, которые помогли бы усовершенствованию метода получения сажи и соответственно снижению себестоимости фуллеренов, пока явно недостаточно.

Указанный способ применяют также для получения фуллеренов, легированных атомами металлов. Альтернативные методы получения фуллерен- и металлосодержащих веществ также не исследованы.

Из анализа работ [2, 3], посвященных исследованию электродугового распыления графита с целью получения фуллереносодержащей сажи, известно, что для синтеза фуллеренов необходимо сначала получить углеродный пар, затем высокотемпературную плазму, разлет и охлаждение которой в условиях низкого давления ( $\sim 10^3 - 10^4$  Па) приводит к образованию замкнутых кластеров углерода  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$  и т.д. Указанные процессы, как следует из результатов экспериментальных исследований высоковольтного электрического разряда в конденсированных средах [4–6], могут быть реализованы и при некоторых режимах электрического взрыва (ЭВ) цилиндрических графитовых проводников.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения фуллеренов в процессе высоковольтного электрического разряда в графитовых материалах.

#### **Экспериментальные результаты**

Нами была проведена серия экспериментальных исследований электрического разряда в графитовых материалах, помещенных в воздух, воду или жидкие диэлектрики и имеющих длину  $l = 0,04$  м и разные диаметры ( $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $7 \cdot 10^{-4}$  м), при различных режимах (начальные напряжения изменяли от 9,8 до 40 кВ, емкости конденсаторов – от 1 до 6 мкФ, индуктивность  $L = 3 \cdot 10^{-6}$  Гн). Исследуемые образцы обладали различной электропроводностью – от  $2 \cdot 10^3$  до  $7 \cdot 10^5$  См/м и плотностями – от  $1,4 \cdot 10^3$  до  $3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Импульсы высокого напряжения микросекундной длительности подавали на электроды, замыкаемые тонкими графитовыми проводниками цилиндрической формы. Разряд, в зависимости от параметров источника напряжения и проводимости графитовых материалов, развивался в виде электрического пробоя (ЭП), электрического взрыва (ЭВ), за которым с паузой или без паузы тока следовал пробой, или ЭВ без последующего пробоя. После реализации серии разрядов одного вида жидкость вместе с продуктами ЭВ или ЭП сливали из разрядной камеры, а при ЭВ графитовых

проводников в воздухе полученную сажу соскабливали со стенок. Одним из преимуществ описываемого способа может быть использование в качестве рабочей среды неполярного растворителя (бензол, толуол и др.)

Был проведен качественный химический (по характерному изменению окраски раствора полученной сажи в толуоле) анализ образцов сажи, позволивший быстро исключить режимы и среды (воздух или жидкости), при которых фуллерены не образуются. В таблице приведены запасенные энергии  $W_0$ , виды разряда, используемые среды, а также цвет раствора сажи в толуоле.

#### Результаты качественного анализа продуктов ЭВ

$W_0$ , kJ	Вид разряда	Среда	Цвет раствора
0,20–0,40	ЭВ с паузой тока	соляровое масло	красно-коричневый
0,20	ЭП	соляровое масло	светло-коричневый
0,20	ЭВ без пробоя	соляровое масло	бесцветный
0,66	ЭВ без паузы тока	соляровое масло	то же
0,86	ЭВ согласованный	соляровое масло	то же
0,20–0,40	ЭВ с паузой тока	толуол	красно-коричневый
0,20–0,40	то же	вода	бесцветный
0,20–0,40	то же	воздух	то же

Исходя из результатов качественного анализа, можно утверждать, что сажа, полученная электровзрывным способом при режимах, соответствующих ЭВ с паузой тока графитовых проводников, погруженных в толуол, соляровое масло или в другой неполярный растворитель, является фуллеренсодержащей. При ЭВ в воде или воздухе фуллерены не образуются.

Образцы сажи были исследованы также спектрофотометрическим методом, позволяющим анализировать смеси веществ без предварительного их разделения и обладающим высокой чувствительностью, селективностью и большой скоростью анализа. Проведенные исследования поглощения света в видимой и ультрафиолетовой областях материалами, полученными в результате ЭВ или ЭП графитовых проводников при различных режимах, позволили получить спектры поглощения, характеризующие их состав. Спектрограммы представляют собой кривые с большим числом максимумов и слабо выраженной структурой в результате блендирования полос. Для выявления составляющих компонент спектров было проведено их разложение на полосы с использованием метода наименьших квадратов. Экспериментальную кривую аппроксимировали суммой гауссовых кривых, задаваемых формулами

$$G(\lambda) = S \exp\left(\left(\lambda - \lambda_{\max}\right) / \sigma\right)^2,$$

где  $\lambda$  – длина волны,  $S$  – интенсивность,  $\lambda_{\max}$  – положение максимума полосы,  $\sigma$  – ширина полосы.

На рис. 1 представлен спектр поглощения сажи (сплошными линиями, для разных интервалов длин волн ( $a, b$ )), полученной при одном из режимов ЭВ с паузой тока графитовых проводников в толуоле, и результат его разложения указанным выше способом (пунктирными линиями). Сравнивая положения максимумов рассчитанных спектральных полос с известными данными [2], можно утверждать, что в продуктах ЭВ с паузой тока действительно содержатся фуллерены:  $C_{60}$  ( $\lambda_{\max} = 218, 263, 354$  нм);  $C_{70}$  ( $\lambda_{\max} = 225, 248, 333, 355, 375$  нм);  $C_{76}$  ( $\lambda_{\max} = 230, 286, 328, 350, 378$  нм) и  $C_{84}$  ( $\lambda_{\max} = 280, 320, 380, 393$  нм). Сравнение со спектрами высших фуллеренов не проводили. На спектрограммах продуктов ЭП, согласованного режима или ЭВ с паузой тока положения максимумов составляющих полос не совпадают с фуллереновыми. Результаты спектрофотометрического и качественного анализов согласуются.

Использование электровзрывного метода синтеза фуллеренов предоставляет также возможность получения химических соединений металлов с фуллеренами  $M_mC_n$  или эндодральных молекул, в которых атом металла содержится в центре полрой молекулы фуллерена, для обозначения которых применяется формула  $M_mC_n$ . Для получения указанных материалов могут быть использованы графитовые проводники с напыленными на поверхность металлическими слоями. Нами был реализован ЭВ графитовых проводников с напыленным медным слоем. Спектрограммы материалов, содержащих медь и углерод, приведены на рис. 2. Из спектрограмм видно, что полученный при ЭВ в соляровом масле и в воде материал содержит фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{76}$ . Остальные максимумы характерны для меди. Использование при напылении более тугоплавкого металла,

температура испарения которого сравнима с температурой испарения графита, позволит, по-видимому, получить эндодральные молекулы фуллеренов, содержащие атомы металла.

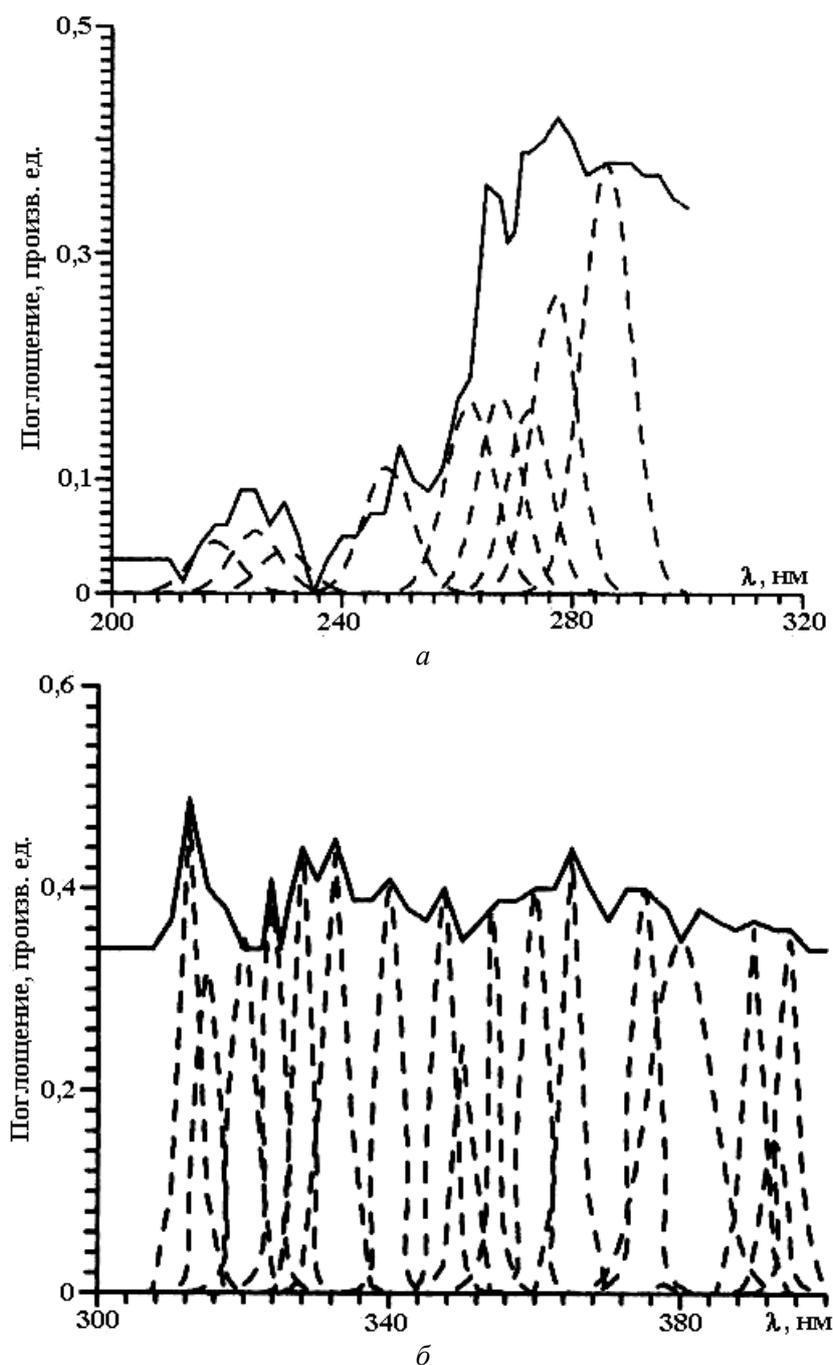


Рис. 1. Спектр поглощения сажи, полученной в процессе ЭВ с паузой тока графитовых проводников в толуоле (сплошная кривая) для разных интервалов длин волн (а, б), и результат его разложения на составляющие полосы (пунктирные кривые).

### Обсуждение результатов

Рассмотрим механизм синтеза фуллеренов в процессе ЭВ графитовых проводников в жидком растворителе. Режимы ЭВ с паузой тока обеспечивают однородное испарение графита, причем на испарение стержня расходуется только часть запасенной энергии.

Максимальное давление к моменту взрыва проводника достигает величин  $P = (10-20)$  МПа, а температура  $T = 4200$  К. Пары графита не проводят ток, поэтому далее следует пауза тока. Продукты испарения в виде кластеров углерода сначала находятся в парогазовой полости, окруженной жидким растворителем. По мере расширения парогазовой полости плотность паров и давление уменьшаются, что создает условия для ионизации паров электрическим полем, то есть

электрического пробоя. Образование углеродной плазмы приводит к быстрому росту тока, и температура в плазменном канале возрастает до  $T \sim 10^4$  К. После выделения всей запасенной энергии импульс тока прекращается. В дальнейшем происходит остывание и рекомбинация плазмы. Углеродный газ продолжает расширяться, давление в газовом пузыре при расширении резко падает и согласно расчету порядка 100 Тор, при которых, как показано в экспериментах по электродуговому способу получения фуллеренов [2], и происходит синтез фуллеренов. Так как при слиянии легких кластеров углерода в фуллереновые кластеры выделяется энергия, то углеродный газ на этом этапе необходимо интенсивно охлаждать. Охлаждение газа происходит на границе горячего газа с окружающей жидкостью – растворителем. Возникающее в дальнейшем интенсивное перемешивание с окружающей средой, способствующее их быстрому охлаждению, необходимость которого связана с экзотермичностью реакции образования фуллеренов, происходит за времена порядка десятков миллисекунд.

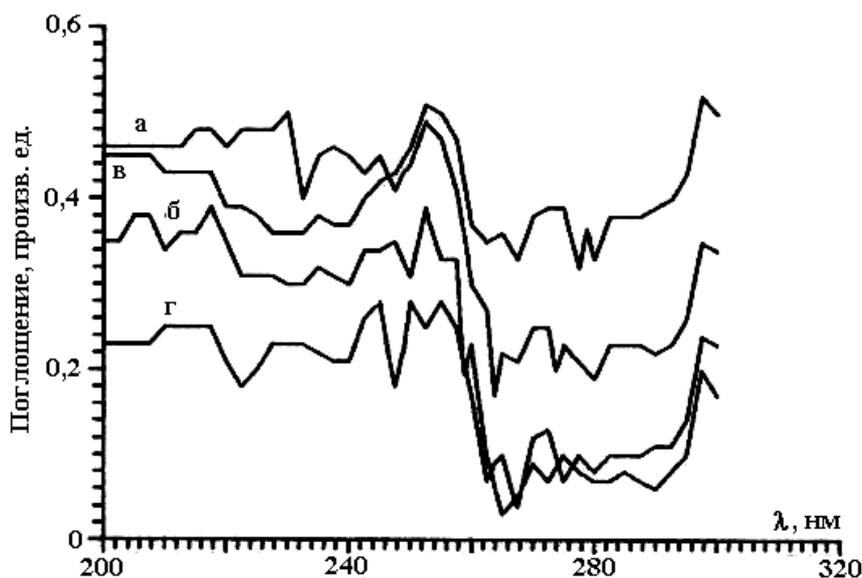


Рис. 2. Спектры поглощения материалов, полученные в процессе ЭВ графитовых проводников с медным слоем: а – ЭВ в соляровом масле; б – ЭВ в воде; в и г – для крупной и мелкой фракций сажи, полученной при ЭВ в воздухе.

Одним из основных преимуществ предлагаемого метода является то, что фуллерены после ЭП находятся непосредственно в растворе, не смешиваясь и не соединяясь с сажей. Так как, графит и сажа нерастворимы, то в растворе содержатся только синтезированные фуллерены и легкие кластеры, причем тут же происходит слияние и агрегация последних. Сажа и неиспарившиеся или графитизированные частицы углерода представляют собой нерастворимый осадок, который удаляют из камеры после завершения процесса.

После насыщения раствор, содержащий только фуллерены разного вида, сливают из камеры и фильтруют для удаления нерастворимого осадка (сажи и графита). Для разделения фуллеренов на кластеры одного вида применяют методы жидкостной хроматографии.

#### **Заключение**

Таким образом, показано, что существуют режимы ЭВ графитовых проводников, при реализации которых образуются фуллерены. Так как синтез фуллеренов происходит в процессе ЭВ с паузой тока, при котором запасенная энергия меньше энергии сублимации графитового проводника [2], то можно сделать вывод об определяющей роли умеренного режима испарения графита, не приводящего к разложению углерода на отдельные атомы, и необходимости генерации и нагрева разреженной углеродной плазмы при пробое.

Согласно проведенным оценкам, синтез фуллеренов в процессе ЭВ с паузой тока происходит при температурах  $T = (2-2,5) \cdot 10^3$  К и давлении  $P \sim 10^4$  Па. При меньших температурах, по-видимому, образуются сажевые частицы.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Kraetschmer W., Lamb L.D., Fosioripoulos K., Huffman D.R. Solid  $C_{60}$  – a new form of carbon// Nature. 1990. V. 347. P. 354–358.

2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.
3. Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжев Г.А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып.2. С. 125–128.
4. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
5. Кускова Н.И. Искровые разряды в конденсированных средах // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 120–124.
6. Богуславский Л.З., Хайнацкий С.А. Условия зажигания импульсного коронного разряда в водных растворах электролитов // Современные проблемы электрофизики и электродинамики жидкостей: Сб. докладов VI междунар. науч. конфер. Санкт-Петербург, 2000. С.171–175.

*Поступила 27.12.01*

### Summary

The presence of fullerenes in soot obtained under influence of high-voltage discharges on graphite materials has been studied with the methods of qualitative and spectrum photometric analyses. The fullerene synthesis is shown to take place during current pause modes of graphite wires electrical explosion in a non-polar solvent.

---

И.Н. Сергеева, Ю.В. Титова, А.И. Максимов

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ТЛЕЮЩЕГО И ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОР МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

*Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия*

### Введение

Газоразрядная активация растворов электролитов является перспективным методом инициирования разнообразных гомогенных и гетерогенных взаимодействий в растворах. Возможные направления ее практических применений включают модифицирование природных и синтетических полимерных материалов [1], стерилизацию растворов и изделий [2], очистку воды [3–7]. Рациональное применение плазменно-растворных систем требует знания механизма и эффективности активирования, так же как химизма иницируемых реакций при разных типах используемых разрядов. Целью настоящего исследования было сопоставление действий тлеющего разряда атмосферного давления и диафрагменного разряда на водный раствор красителя метиленового синего.

### Методика эксперимента

Тлеющий разряд атмосферного давления постоянного тока возбуждали между металлическим электродом (анодом) и поверхностью раствора красителя. Электрическая схема и принципиальная схема установки приведены на рис. 1,а. Катод изготавливался из медной проволоки, анод – из нержавеющей стали. Ток разряда в зависимости от условий эксперимента составлял 20–50 мА, напряжение на электродах – до 10 кВ.

Схема установки для исследований диафрагменного разряда приведена на рис. 1,б. В стеклянную ячейку помещали электроды из нержавеющей стали, один из которых находился в кварцевой ампуле. В нижней части ампулы имелось отверстие диаметром  $\approx 2$  мм – диафрагма. Приложение внешнего напряжения между электродами вызывает протекание тока электролиза, замыкающегося через диафрагму. При возрастании плотности тока в области диафрагмы возникает перегревная неустойчивость и образуется паровой пузырь, перекрывающий отверстие диафрагмы.