

03;12

## Экстракционные равновесия в фуллеренсодержащей системе $C_{60}$ – $C_{70}$ –о-ксилол–и–бутиламин– $H_2O$

© О.В. Арапов, Н.А. Чарыков, В.И. Серегин, К.В. Некрасов,  
В.И. Герасимов, К.Б. Стрельников, А.А. Пронкин, В.В. Клепиков

С.-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)

Поступило в Редакцию 22 апреля 2002 г.

Впервые изучены экстракционные равновесия жидкость (I) — жидкость (II) в системах, содержащих легкие фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . В качестве объекта изучения выбрана пятикомпонентная система фуллерен  $C_{60}$ –фуллерен  $C_{70}$ –о-ксилол–и–бутиламин– $H_2O$  при  $25^\circ C$ . Получены изотермические диаграммы распределения фуллереновых компонентов между расслаивающимися жидкими фазами, причем коэффициенты распределения фуллеренов (концентрации  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в „ксилольной фазе“ по отношению к их концентрации в „аминовой фазе“) были практически постоянными, приблизительно равными для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и составляли  $\approx 16.1$ .

**Введение.** В настоящее время основная масса фуллереновой сажи, содержащей от нескольких до одного-двух десятков mass.% смеси  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , синтезируется методом эрозии графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия в условиях низкотемпературной плазмы. Затем фуллереновая смесь выделяется из сажи экстракцией сероуглеродом, толуолом или в основном о-ксилолом. Для разделения и очистки фуллеренов в промышленных целях в настоящее время используется практически исключительно хроматографический метод. Весьма высокая трудоемкость последнего в существенной степени определяет сравнительно высокую рыночную стоимость фуллеренов, в связи с чем приобретают актуальность поиски альтернативных методов разделения и очистки фуллеренов. Настоящая работа посвящена проверке принципиальной возможности использования для разделения и очистки фуллереновых компонентов экстракционных методов, основанных на реализации двухфазных равновесий жидкость (I) —

жидкость (II). Насколько нам известно, ранее работ, посвященных исследованию подобных равновесий в фуллеренсодержащих системах, не проводилось.

**Постановка задачи.** Для решения поставленной задачи нам необходимо было выбрать систему, обладающую следующими свойствами.

1. Необходимо, чтобы основные компоненты системы (растворители) образовывали диаграмму расслаивания с достаточно широкой концентрационной областью несмешиваемости, для того чтобы физико-химические свойства сосуществующих фаз различались значительно и можно было обоснованно предполагать, что коэффициенты распределения фуллереновых компонентов между фазами будут значимыми.

2. Абсолютно необходимо для технологических целей, чтобы растворимость фуллеренов —  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в обеих равновесных фазах была значимой и составляла не менее 50–100 мг фуллеренов в литре раствора.

3. Желательно, чтобы растворители не образовывали слишком прочных соединений с растворенными фуллеренами, таких, например, как комплексы с переносом заряда в соединениях  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с антраценом. В любом случае реакции образования таких соединений должны быть обратимыми или эти соединения должны легко разлагаться с выделением чистых фуллереновых компонентов.

Анализ литературных данных по растворимости  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в индивидуальных растворителях (см., например, работы [1–5]) показывает, что класс таких соединений довольно узок. Им может быть одно из ароматических соединений (бензол, толуол, один из: ксилолов, галогенпроизводных бензола, нафталинов, антраценов, фенантронов, гетероциклических соединений (например, пиридин) и т.п.);  $CS_2$ ;  $CCl_4$ ,  $CH_2$ ; некоторые амины; декалин и другие немногочисленные соединения. Анализ справочных данных по фазовым равновесиям жидкость (I) — жидкость (II) [6] показывает, что подавляющее большинство пар компонентов из ряда, приведенного выше, смешиваются при температурах, близких к комнатным, в любых соотношениях, а если и удастся получить расслаивание (например, в системах с антраценом при повышенных температурах), то практически всегда в фазах необратимо образуются слишком прочные соединения фуллеренов с растворителями.

В качестве двух растворителей-макрокомпонентов нами выбраны о-ксилол и и-бутиламин, прекрасно растворяющие фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (несколько грамм в литре при  $25^\circ\text{C}$ ) и абсолютно растворимые друг в друге, а в качестве третьего компонента —  $\text{H}_2\text{O}$ , практически не растворимая в о-ксилоле ( $\approx 0.015 \text{ mass. \%}$  при  $25^\circ\text{C}$ , согласно [6]) и смешивающаяся с и-бутиламином в любых соотношениях, что создает прекрасные возможности для расслаивания.

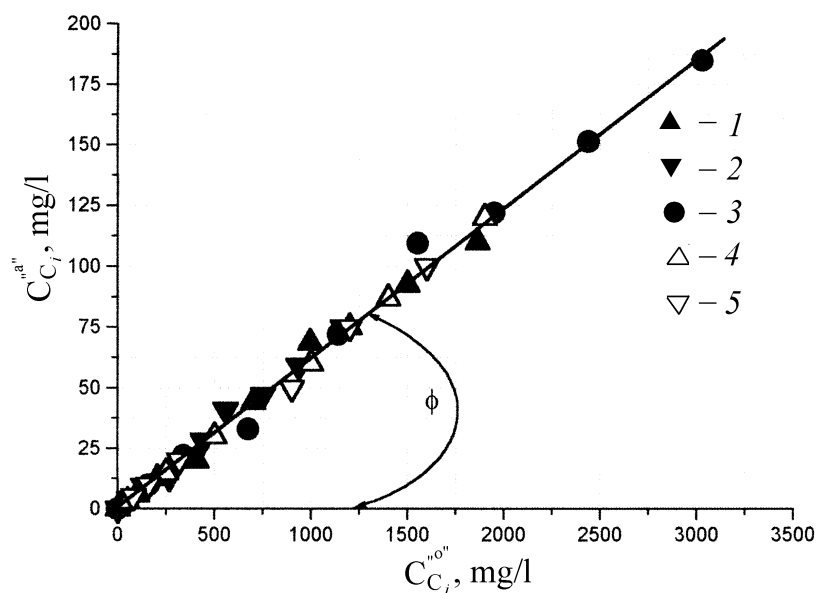
**Методика эксперимента.** Вначале готовились расслаивающиеся жидкие фазы смешением о-ксилола, и-бутиламина и  $\text{H}_2\text{O}$  в объемных соотношениях 2:2:0.6, фазы встряхивались в шейкере при комнатной температуре в течение 3 h, а затем разделялись. После этого в „нижней“, преимущественно „аминовой“ фазе растворялись различные количества индивидуальных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также фуллеренового твердого раствора состава  $(C_{60})_{0.61}(C_{70})_{0.39}$ , синтезированного ранее при температуре  $80^\circ\text{C}$  [7]. Строго говоря, твердый раствор  $(C_{60})_{0.61}(C_{70})_{0.39}$  диффузионно неустойчив и на самом деле представляет собой гетерогенную смесь двух твердых растворов  $(C_{60})_{0.21}(C_{70})_{0.79}$  и  $(C_{60})_{0.82}(C_{70})_{0.18}$ , получаемую при изотермическом упаривании невариантного эвтонического раствора [7]. Далее, к аликвоте „нижней“ фазы добавлялась аликвота „верхней“, преимущественно ксилольной фазы; полученная гетерогенная смесь встряхивалась в течение 6 h в шейкере при температуре  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , а затем термостатировалась в течение 14 суток при той же температуре. Далее отбирались аликвоты сосуществующих фаз для анализа.

Анализ фаз на содержание фуллереновых компонентов —  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , проводился следующим образом. Отобранные пробы упаривались досуха при температуре  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 10 mm Hg. Затем „сухие пробы“ растворялись в аликвотах о-ксилола. Концентрации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в пробах определялись спектрофотометрически по оптическим плотностям растворов на длинах волн поглощения  $\lambda_1 = 335.7 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 472.0 \text{ nm}$  [8]. Концентрации макрокомпонентов растворителя (о-ксилола, и-бутиламина и воды) в сосуществующих фазах определялись хроматографически. Остановимся еще на одном моменте. Сразу после приготовления (в шейкере) расслаивающиеся системы представляли собой эмульсии, интенсивно рассеивающие свет в видимой области. В течение первых 4–6 h происходило визуальное полное жидкофазное разделение, светорассеяние в видимой области исчезало и несколько ослабевало в ближней УФ-области (на длине

волны  $\lambda \approx 360$  nm). Указанное рассеяние сохранялось в течение первых суток, что свидетельствовало о существенной неоднородности (а значит, и неравновесности сосуществующих фаз). Рентгеновское малоугловое рассеяние в этих разделенных фазах также показывало наличие микрон неоднородностей радиусом 5–30 nm в течение 2–3 суток (методика измерений подробно изложена в работах [9,10]). Сами фуллереновые компоненты растворов, а тем более компоненты растворителей, согласно спектральным данным, не образуют агломератов таких гигантских размеров [9,10], и, таким образом, мы предполагаем наличие в жидких фазах системы медленно разрушающихся микроколлоидных частиц. Переход фуллеренов в о-ксилольную фазу (вплоть до стационарных значений концентраций) наблюдался нами в течение первых 10 суток. В качестве примера мы на рис. 1 и 2 показываем равновесную диаграмму распределения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (через 14 суток) и динамическую неравновесную (полученную через сутки). Как видно из рисунков, диаграммы резко отличаются друг от друга, коэффициенты распределения на них для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  различаются практически в десять раз (последняя диаграмма к тому же характеризуется высоким разбросом данных).

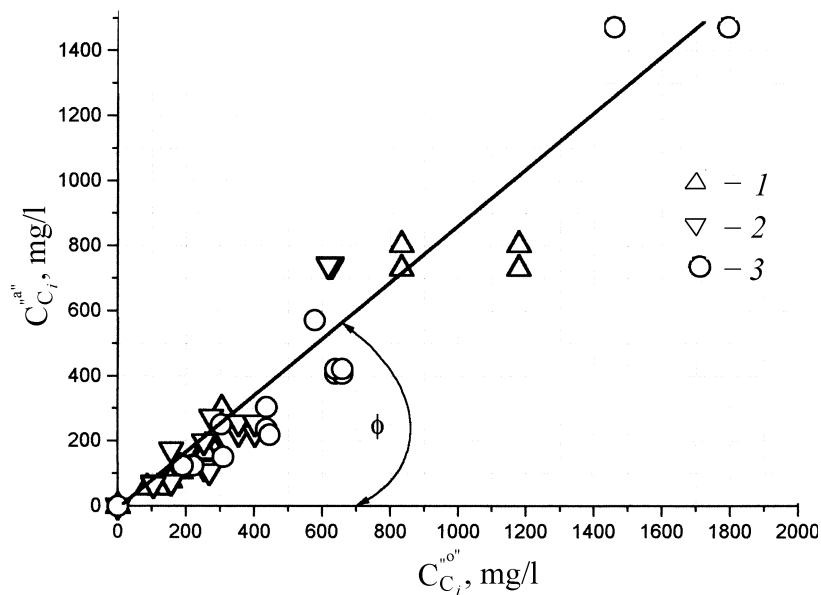
**Обсуждение результатов.** Хроматографический анализ сосуществующих фаз на содержание основных компонентов растворителя: о-ксилола, и-бутиламина и  $H_2O$  — дает следующие результаты: для „аминовой“ фазы:  $C_{o-C_6H_4(CH_3)_2} \approx 34.6$  mass.%,  $C_{i-C_4H_9NH_2} \approx 42.0$  mass.%,  $C_{H_2O} \approx 23.4$  mass.%; для „ксилольной“ фазы:  $C_{o-C_6H_4(CH_3)_2} \approx 85.3$  mass.%,  $C_{i-C_4H_9NH_2} \approx 10.2$  mass.%,  $C_{H_2O} \approx 4.5$  mass.%. Состав фаз по этим компонентам практически не зависит от содержания в них фуллеренов. Это неудивительно, так как сосуществующие фазы крайне разбавлены по фуллереновым компонентам.

Изменить содержание макрокомпонентов в сосуществующих фазах удобнее всего добавлением (или удалением)  $H_2O$  в первично приготовляемую гетерогенную смесь растворителей. При добавлении даже нескольких vol.%  $H_2O$  к такой смеси происходит довольно резкое распределение компонента между фазами (переход воды практически целиком в „аминовую“ фазу), ноды жидкость (I) — жидкость (II) удлиняются, различие между фазами по физико-химическим свойствам также возрастает, а время полного расслаивания — сокращается. Одна-



**Рис. 1.** Равновесная диаграмма распределения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  между „аминовой“ и „о-ксилольной“ фазами в системах  $C_{60}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$ ,  $C_{70}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$  и  $C_{60}$ - $C_{70}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$  при  $25^\circ C$  (пояснения — в тексте). 1 —  $C_{60}$ ; 2 —  $C_{70}$ ; 3 —  $C_{60}+C_{70}$ ; 4 —  $C_{60}$  в системе  $C_{60}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$ ; 5 —  $C_{70}$  в системе  $C_{70}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$  равновесное состояние (14 суток после смешения фаз).

ко в результате происходит критическое понижение растворимости  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в „аминовой“ фазе (при практически неизменной растворимости в „ксилольной“ фазе), и коэффициенты распределения начинают очень резко возрастать — вплоть до сотен и тысяч отн. ед. При обратном процессе (уменьшение брутто-содержания  $H_2O$ ) наблюдается обратная картина — ноды жидкость (I) — жидкость (II) резко укорачиваются, различие между фазами быстро исчезает, а при дальнейшем уменьшении содержания  $H_2O$  (например, до 15–20 vol.%) образуется гомогенная жидкая фаза (иными словами, мы пересекаем изотермо-изобарическую



**Рис. 2.** Динамическая неравновесная диаграмма распределения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  между „аминовой“ и „ксилольной“ фазами в системах  $C_{60}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$ ,  $C_{70}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$  и  $C_{60}$ - $C_{70}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$  при  $25^\circ C$ . 1 —  $C_{60}$ , 2 —  $C_{70}$ , 3 —  $C_{60}+C_{70}$  в системе  $C_{60}$ - $C_{70}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$  в неравновесном состоянии (24 h после смешения фаз).

бинодаль расщавления [11]). Уменьшение длины ноды, в свою очередь, приводит к резкому уменьшению коэффициентов распределения  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , которые становятся тождественными 1 в критической точке расщавления [11]. Однако время полного расщавления при этом катастрофически растет — фазы не расщавляются полностью в течение первых месяцев наблюдения.

На рис. 1 представлены диаграммы распределения фуллереновых компонентов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  между „аминовой“ и „о-ксилольной“ фазами для четырехкомпонентных систем  $C_{60}$ -о-ксилол-н-бутиламин- $H_2O$ ;

$C_{70}$ -о-ксилол-н-бутиламин- $H_2O$  и пятикомпонентной системы  $C_{60}$ - $C_{70}$ -о-ксилол-н-бутиламин- $H_2O$  при  $25^\circ C$  (в миллиграмме фуллеренов на 1 литр раствора). При этом содержание макрокомпонентов — о-ксилола, и-бутиламина и  $H_2O$  — на диаграммах было закреплено, так же как и брутто-состав используемой смеси фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в пятикомпонентной системе. Полученные диаграммы распределения оказались неожиданно очень простыми — прямолинейными во всей изученной области изменения концентраций (концентрации фуллеренов на диаграммах распределения изменялись практически в 100 раз!). Коэффициенты распределения  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (отношение концентраций в „о-ксилольной“ фазе к концентрации в „аминовой“ фазе) во всех трех изученных системах оказались неизменными и приблизительно равными друг другу (!) и составили  $K_{distr} \approx 16 \pm 5$  а.е. вне зависимости от того, присутствовал в растворе только один из фуллеренов или они оба одновременно (т.е. никакой конкуренции между фуллеренами при экстракции не наблюдалось и они экстрагировались независимо друг от друга). Равенство коэффициентов экстракционного распределения для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  указывает на невозможность экстракционного разделения в рамках системы фуллерен  $C_{60}$ -фуллерен  $C_{70}$ -о-ксилол-и-бутиламин- $H_2O$ .

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (код проекта 00-15-99334).

## Список литературы

- [1] *Sivaraman N., Dhamodaran R., Kallippan I.* et al. // J. Electroch. Soc. Recent Adv. in the Chem. & Phys. of Fuller. & relat. Mater. Ed.: R.S. Rouff. 1994. V. 94-24. P. 156-165.
- [2] *Kushch N.D., Majchrzak I., Ciesielski W.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 215. P. 317-321.
- [3] *Zhoe X., Gu Z.* // Chin Bull. 1993. V. 38. P. 175-181.
- [4] *Zhou X., Gu Z., Wu J.* et al. // Carbon. 1994. V. 32. P. 935-938.
- [5] *Ceolin N., Agafonov V., Andre D.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 208. P. 259-263.
- [6] *Smite P.B.* Liquid-Liquid Phase Equilibria. N.Y.: P.P., 1976. V. I-III. 714 p.
- [7] *Пономарев А.Н., Аксельрод Б.М., Чарыков Н.А.* и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 2031-2033.

- [8] *Ponomarev A.N., Yudovich M.E., Charykov N.A. et al. // Optics and Spectroscopy. 2000. V. 88. P. 195–197.*
- [9] *Голубков В.В., Шахматкин Б.А., Чарыков Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 1819–1821.*
- [10] *Голубков В.В., Шахматкин Б.А., Чарыков Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 561–564.*
- [11] *Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: ЛГУ, 1967. Ч. I, II. 467 с.; 1969. Ч. III. 189 с.*