

04;06;12

Электродуговой высокопроизводительный реактор для синтеза сажи с высоким содержанием эндоэдральных металлофуллеренов

© И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Д.Н. Федутин

Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: kareev@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 8 декабря 2008 г.)

Разработан электродуговой реактор для синтеза сажи, содержащей эндоэдральные металлофуллерены, в котором можно испарять последовательно пять композитных графитовых электродов. Проведена оптимизация условий приготовления композитных графитовых электродов и параметров электродугового испарения, что позволило увеличить производительность реактора и повысить содержание эндоэдральных металлофуллеренов в саже.

PACS: 81.05.Tr, 52.80.-s

Введение

В настоящее время среди известных методов синтеза эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) наиболее эффективным является электродуговой. В этом методе используется традиционный способ синтеза фуллеренов, разработанный Кречмером и Хаффманом [1]. В результате термического распыления графитового электрода в электрической дуге, горящей в атмосфере гелия, образуется сажа, содержащая фуллерены, главным образом C_{60} и C_{70} .

ЭМФ образуются при добавлении небольшого количества паров металла в графитовую дугу. Наиболее простой способ введения паров металла в дугу основан на использовании композитного электрода (анода), изготовленного из графита с небольшой примесью порошка металла либо его соединений (оксида, карбида). В качестве электрода используется стержень с высверленным с торцевой части отверстием, заполненным смесью мелкодисперсного графита с порошком, содержащим металл. Содержание металла в материале анода обычно не превышает нескольких атомных процентов [2]. В работе [3] в графитовом стержне длиной 100 mm и диаметром 6 mm высверливалось отверстие, которое заполнялось смесью порошка La_2O_3 и аморфного графита. Доля лантана в материале анода составляла 1 at.%. Для упрочнения материала электроды подвергались термической обработке в вакууме при температуре 1800° C в течение 3 h. Катодом служил чистый графитовый стержень. Дуга горела в атмосфере гелия (давление $8 \cdot 10^3$ Pa) при токе 200 A. ЭМФ экстрагировались из сажи с помощью толуола или пиридина под высоким давлением и при высокой температуре в течение 5 h. Выход пиридинового экстракта составил 0.6% от веса сажи. Полученные толуольный и пиридиновый экстракты по данным масс-спектрометрии представляли смесь полых фуллеренов и ЭМФ.

В литературе известно большое количество работ, в которых детально описаны электродуговые реакторы для

синтеза сажи, содержащей ЭМФ [2–6]. Однако во всех работах, посвященных синтезу ЭМФ электродуговым методом, приводятся только параметры дуги и конкретные конечные результаты по выходу ЭМФ. Вместе с тем нам не удалось найти публикаций, в которых было бы уделено достаточно серьезное внимание вопросам оптимизации условий синтеза ЭМФ, основанной на изучении влияния параметров электрической дуги и конструктивных особенностей реактора на выход ЭМФ. Отсутствие такого анализа во многом объясняет относительно низкое содержание (0.6–1.5% от веса сажи) ЭМФ в получаемой саже [2–6]. Существенно более высокие показатели содержания ЭМФ в саже (5–6 wt.%) были достигнуты в электродуговом реакторе, разработанном нами [7,8]. К недостаткам установки следует отнести низкую производительность, поскольку конструкция позволяет испарять только один электрод и получать до 5 g сажи за один цикл испарения.

В настоящей работе предлагается новая конструкция электродугового реактора для синтеза ЭМФ-содержащей сажи, которая позволяет существенно повысить производительность реактора и выход ЭМФ в саже.

Конструкция установки

В основу конструкции электродугового реактора положены конструктивные и технологические решения, найденные нами ранее при синтезе полых фуллеренов и подробно описанные в [9]. Из-за различия условий в электрической дуге при синтезе ЭМФ и фуллеренов, которые во многом отличаются, установка была модернизирована. В ее конструкцию [7,8] были внесены изменения, которые предоставили широкие возможности для оптимизации условий испарения композитных электродов. Установка позволяет стабилизировать параметры дуги (ток, расстояние между электродами, скорость подачи стержня по мере его расходования), поддерживая их в течение всего процесса испарения

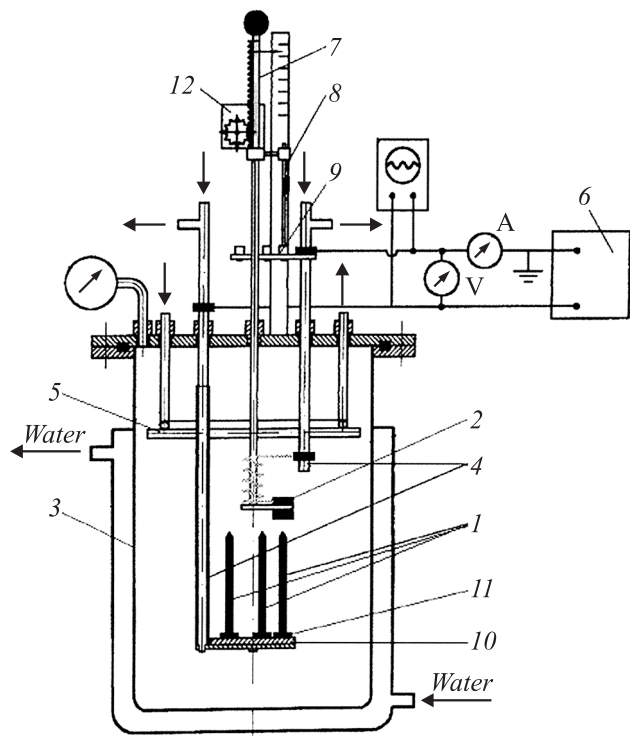


Рис. 1. Электродуговой реактор для получения сажи, содержащей ЭМФ.

электроды на постоянном уровне. В ней можно изменять условия охлаждения поверхности, на которую конденсируется сажа, изменять расстояние от поверхности до дуги, расположение электродов в пространстве (горизонтальная и вертикальная дуга) и управлять процессом испарения электродов с помощью приборов контроля и визуально. Однако подготовка установки к синтезу сажи, сборка и разборка, очистка от сажи при испарении одного композитного электрода требует затраты времени около 7 h. Количество синтезируемой сажи, содержащей ЭМФ, в этом случае не превышает 5 g. Увеличить количество сажи и существенно улучшить режим окончательной обработки композитных электродов удалось путем модернизации электродуговой установки. Разработана и реализована конструкция (рис. 1), позволяющая испарять последовательно пять, вместо одного, электродов.

Основой установки (рис. 1) является емкость 3 из нержавеющей стали с водяной рубашкой. В качестве испаряемого электрода используется композитный графитовый стержень — анод 1. Неиспаряемый электрод 2 — катод диаметром 22 mm изготовлен из графита марки МПГ-8. Установка может работать как на постоянном, так и на переменном токе. В качестве источника питания 6 дуги постоянного тока используется сварочный генератор типа СГ-300, обмотка самовозбуждения которого отсоединена от генератора и запитана от независимого источника постоянного напряжения, что обеспечивает плавную регулировку тока

(50–180 А) и более стабильные условия горения дуги. Скорость испарения композитного стержня и длина дуги регулируются и поддерживаются на постоянном уровне с помощью управляемого двигателя РД-09 12. Неиспаряемый электрод (катод) перемещается с помощью ременной передачи через тонкий стержень 7 из нержавеющей стали. Над электродами располагается охлаждаемый водой медный экран 5, увеличивающий холодную поверхность, на которую осаждается сажа, и защищающий резиновые уплотнения во фланце емкости 3 от перегрева. Тоководы 4 выполнены из медных трубок и также охлаждаются водой. Таким образом, вся поверхность, на которую может осаждаться сажа, является охлаждаемой. Медный держатель испаряемых электродов, вблизи которых горит дуга, защищен от оплавления графитовым кольцом 11.

Композитные электроды устанавливаются и закрепляются на медном фланце 10 толщиной 10 mm и диаметром 86 mm по окружности на расстоянии друг от друга 35 mm. Совмещение испаряемого композитного электрода и катода в собранном состоянии установки достигается за счет поворотного механизма 8 и ориентационных направляющих 9, расположенных снаружи установки. При последовательном испарении электродов обеспечивается дополнительная термообработка соседних стержней. В такой конструкции при испарении композитного электрода дополнительно по всей длине прогреваются и электроды, расположенные рядом с дугой, температура в центре которой составляет $\sim 3500^\circ\text{C}$. Найденные конструктивные решения позволяют увеличить в 5 раз количество получаемой сажи (до 25 g), сокращают в 4–5 раз время на получение 1 g сажи. Содержание ЭМФ в саже, синтезируемой в такой установке за счет дополнительной термообработки электродов, выше, чем в конструкции с одним испаряемым электродом.

Приготовление композитных графитовых электродов

Для получения сажи, содержащей ЭМФ $M@C_{82}$ ($M = Y, La, Ce$), использовали композитные графитовые стержни для спектрального анализа марки О.С.Ч.-7-3, содержащие иттрий или лантан, или церий. Введение металла в электрод создает неоднородности в графитовом стержне, что приводит к нестабильному горению дуги и снижению общего выхода фуллеренов в ЭМФ до 1–4% по сравнению с чистыми графитовыми электродами (до 25% от веса сажи). Кроме того, при испарении композитных электродов конвекционные потоки в дуге приводят к интенсивному разлетанию шихты крупными частицами, что резко снижает выход фуллеренов и полностью подавляет образование эндометаллофуллеренов. Эту проблему удалось решить путем введения в состав шихты графитового цемента, что позволило получить более однородные электроды,

центральная часть которых стабильно испаряется в дуге. Компаундированные редкоземельными металлами (La, Y, Ce) графитовые электроды изготавливались по следующей технологии. В стержне диаметром 6 mm и длиной 160 mm с двух сторон по центру высверливалось отверстие диаметром 2.9 mm. Металлические опилки или мелкодисперсные порошки гидридов металлов MH_3 ($M = Y, La, Ce$) смешивали с графитовой пудрой и графитовым цементом марки „GC“ (Dylon Industries Inc.), используемым в качестве связующего, в весовом соотношении 1 : 0.57 : 1.43, 1 : 0.56 : 1.11 и 1 : 0.56 : 1.11 для Y, La и Ce соответственно (содержание металла в композитных стержнях составляло ~ 1 at.%). Соотношение M/C ($M = Y, La, Ce$) в различных опытах варьировалось от 0.5 до 1.5 at.%. Тщательно перемешанная шихта набивалась в отверстие графитового стержня и прессовалась путем утрямывания с усилием, не приводящим к разрушению стержня. Компаундированный стержень термообработывался в вакуумной печи сначала при 130° C в течение 4–5 h, а затем 4 h при 1100° C.

На первой стадии термообработки происходит затвердевание графитового цемента. После этого стержень можно подвергать нагреву до высокой температуры (вплоть до 3000° C), не боясь его разрушения. Вторая стадия необходима для превращения связующего, входящего в графитовый цемент, в углерод. Использование графитового цемента позволяет получить твердую и более стабильно испаряющуюся в дуге центральную часть электрода. Для получения ЭМФ важное значение имеет заключительная термообработка компаундированных электродов при высокой температуре 1800–2000° C, которая проводилась непосредственно в установке, под вакуумом $\sim 10^{-1}$ Pa путем пропускания тока (180–200 A) в течение 30–60 min через компаундированный стержень. Режим термообработки электродов важен для получения карбидов металлов (LaC_2 , CeC_2 , YC_2), присутствие которых в парах дуги, кроме частиц углерода C_2 , является необходимым условием для образования ЭМФ. Было установлено, что для La-, Ce- и Y-электродов необходимы различные условия окончательной термообработки из-за разной температуры плавления этих металлов ($T_{La} = 920$, $T_{Ce} = 795$, $T_Y = 1500$ ° C). Оптимальная температура термообработки и время для La-электродов — 1800° C и 30 min, для Ce-электродов — 1700° C и 30 min, для Y-электродов — 1950° C и 60 min. Кроме того, при температуре 1700° C и выше электроды практически полностью очищаются от кислорода и других газов, адсорбированных в порах стержня, что также улучшает условия их испарения в дуге.

Оптимизация условий синтеза

Было проанализировано влияние различных параметров дуги (ток, напряжение, давление гелия) и конструктивных особенностей установки на общий выход

Оптимальные параметры электродугового синтеза и выход ЭМФ

Металл	P_{He} , Pa	I , A	U , V	Выход ДМФА-экстрактов $M@C_{2n}$ от веса сажи, * %
Y	$12 \cdot 10^3$	90	28–30	7–8
La	$12 \cdot 10^3$	80–85	28–29	6–7
Ce	$12 \cdot 10^3$	75–80	27–28	5–6

Примечание. Скорость испарения электрода — 4 mm/min, зазор между электродами — 5 mm, P_{He} — давление гелия в процессе электродугового испарения электродов в установке; I — ток дуги; U — напряжение на дуге; * экстракция проводилась по схеме: *o*-дихлорбензол (5 циклов) — *N,N*-диметилформамид (7 циклов).

фуллеренов и ЭМФ. Визуальное наблюдение за испарением композитных электродов в дуге и приборный контроль за ее параметрами (осциллограф, вольтметр и амперметр) позволили оптимизировать условия, при которых происходит стабильное испарение электродов и образование сажи с высоким содержанием в ней ЭМФ.

Изучено влияние давления гелия и тока дуги на выход ЭМФ $M@C_{2n}$ ($M = Y, La, Ce$) ($n = 40, 41$) (см. таблицу). Выход ЭМФ определяли по ДМФА-экстракту (6–7 циклов) после выделения из сажи полых фуллеренов экстракцией в ДХБ (до 5 циклов). При работе дуги на постоянном токе ($I_d = 70$ A) наибольший выход ЭМФ в саже 4 wt.% достигается при давлении гелия $12 \cdot 10^3$ Pa. При найденном оптимальном значении давления гелия изучали влияние тока дуги на выход ЭМФ. Оптимизация тока дуги позволила существенно увеличить выход ЭМФ, который при токе $I_d = 90$ A достигает 8 wt.% (ДМФА-экстракт $Y@C_{2n}$).

Обязательным условием при оптимизации параметров синтеза ЭМФ было поддержание стабильного испарения за счет регулирования длины дуги. Контроль осуществляли по осциллограммам напряжения, по величине напряжения на дуге и визуально. Оптимальная длина дуги составила 5 mm. Было проанализировано влияние количества металла от 0.5 до 1.5 at.%, содержащегося в композитных электродах. Установлено, что увеличение или уменьшение отношения La/C и Y/C от оптимального значения 1 at.% приводит к снижению выхода ЭМФ в саже.

В таблице представлены оптимальные параметры электродугового испарения электродов, позволившие получить сажу, содержащую ЭМФ с выходом ДМФА-экстрактов ЭМФ $M@C_{2n}$ ($M = Y, La, Ce$) до 8 wt.%.

По данным масс-спектрометрии (MALDI-TOF), основным компонентом ДМФА-экстрактов ЭМФ $M@C_{2n}$ ($M = Y, La, Ce$) является ЭМФ $M@C_{82}$ (~ 80 mol.%). В экстрактах также содержатся в небольших количествах ЭМФ $M@C_{80}$ и ди-ЭМФ $M_2@C_{80}$ ($M = Y, La, Ce$).

На рис. 2 представлен масс-спектр отрицательных ионов ДМФА экстракта $Ce@C_{2n}$. В спектре наблюдается только один основной пик $Ce@C_{82}$ с $m/z = 1124$ и два небольших пика $Ce@C_{80}$ с $m/z = 1100$ и $Ce_2@C_{80}$ с

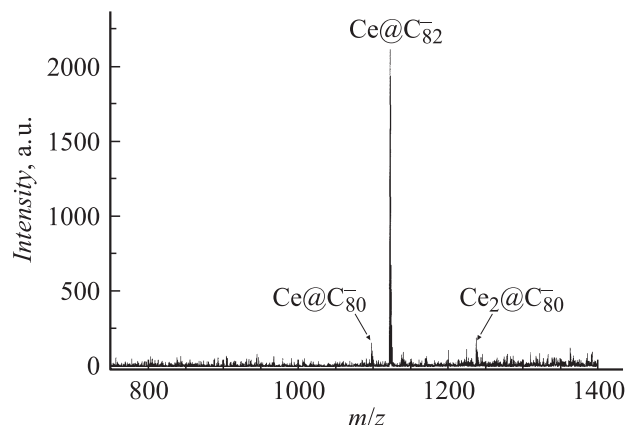


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектр отрицательных ионов ДМФА-экстракта сажи, содержащей ЭМФ с церием. В качестве матрицы использовали молекулярную серу.

$m/z = 1240$, а пики, соответствующие пустым фуллеренам (C_{60} , C_{70} , высшие фуллерены), вообще не видны или регистрируются на уровне шума. Аналогичная картина наблюдается в масс-спектрах ДМФА-экстрактов ЭМФ $Y@C_{2n}$ и $La@C_{2n}$.

Заключение

Разработан и изготовлен эффективный и производительный электродуговой реактор, позволяющий последовательно испарять 5 композитных электродов. Проанализировано влияние конструктивных особенностей установки, условий приготовления композитных графитовых электродов на выход ЭМФ. Найдены оптимальные условия испарения композитных графитовых электродов. Оптимизация условий электродугового испарения композитных электродов позволила получить рекордный выход ЭМФ (ДМФА-экстракты), достигающий для $Y@C_{2n}$ — 8, $La@C_{2n}$ — 7 и $Ce@C_{2n}$ — 6% от веса сажи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-03-91291-ИНИС-а, 09-03-01109-а, 09-03-01178-а), Американского фонда гражданских исследований и развития (грант N RUC2-2830-MO-06) и Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

- [1] Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354–358.
- [2] Lian Y., Shi Z., Zhou X., He X., Gu Z. // Carbon. 2000. Vol. 38. P. 2117–2121.
- [3] Sun D., Liu Z., Guo X., Xu W., Liu S. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 3927–3930.
- [4] Фуллерены: Уч. пос. / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская и др. М.: Изд-во „Экзамен“, 2005.

- [5] Huang H., Yang S. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 2715–2720.
- [6] Tran N.E., Lagowski J.J. // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 939–948.
- [7] Бубнов В.П., Кольтовер В.К., Лаухина Е.Э., Эстрин Я.И., Ягубский Э.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. Вып. 2. С. 254–258.
- [8] Bubnov V.P., Laukhina E.E., Kareev I.E., Koltover V.K., Prokhorova T.G., Yagubskii E.B., Kozmin Y.P. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. N 3. P. 1004–1008.
- [9] Бубнов В.П., Краинский И.С., Лаухина Е.Э., Ягубский Э.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. Вып. 5. С. 805–809.