

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ФУЛЛЕРЕНОВ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ПРОДУКТОВ

Исследован температурный диапазон сублимации фуллеренов при нагреве в вакууме. Эксперименты, проведенные в диапазоне 100-300 °C при давлении 40 Торр, показали, что при 200 °C наряду с фуллеренами начинают испаряться и полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ). Термические методы воздействия на продукты горения в динамике, показали, что метод термической обработки продуктов на выходе из горелочного устройства позволяет снизить выход ПЦАУ. Исследован процесс разделения фуллеренов от ПЦАУ с применением сорбента на основе карбонизированного органического отхода – рисовой шелухи. Экспериментально показано, что сорбент на основе карбонизированной рисовой шелухи позволяет в некоторой степени отделить фуллерены от ПЦАУ, но в связи с их близкими сорбционными свойствами (например, время удерживания) необходима специальная подготовка этого сорбента.

Наряду с переворотом, который открытие фуллеренов произвело в фундаментальной науке, весьма многообещающим выглядит их промышленное применение в первую очередь в качестве новых высокотехнологичных материалов. Областью возможного применения фуллеренов может являться энергетика (источники тока, сверхпроводники, добавки в топливо), материаловедение (оптические, магнитные, фотоэлектрические и

изоляционные материалы, тонеры, композиты, мембранны), сенсорика, биология и медицина и др. Однако широкое применение фуллеренов сдерживается низкой производительностью методов их получения.

Получение фуллеренов в пламени является наиболее перспективным методом для решения проблемы масштабного производства по сравнению с испарением графита в дуговом разряде

[1, 2]. В связи с его отличительными особенностями (непрерывность, экономичность и технологичность) он интенсивно развивается именно в направлении увеличения масштабов производства [3]. Полученная в пламени сажа, наряду с фуллеренами, содержит поликлинические ароматические углеводороды (ПЦАУ). Из исходной сажи фуллерены могут быть выделены либо сублимацией, либо экстракцией органическими растворителями [4, 5]. Однако в состав экстракта наряду с фуллеренами входят и побочные продукты [6]. Последующее разделение фуллеренов хроматографическим методом с применением сорбентов, довольно трудоемкое и дорогостоящее мероприятие, на которое приходится почти 85 % стоимости фуллеренов.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является исследование различных способов очистки фуллеренов, получаемых при низком давлении в бензол/кислород/аргонном пламени при воздействии газового разряда.

Экспериментальная часть

Фуллеренсодержащую сажу получали при горении предварительно перемешанного бензол/кислород/аргонного пламени при следующих условиях: С/О=1,0, 10 % аргона, давление 40 Торр. Горелочное устройство было выполнено из кварцевого стекла (рис. 1), внутри которого размещалась горелка.

С целью интенсификации выхода фуллеренов, на пламя накладывалось электрическое поле, образующее тлеющий разряд между двумя электродами (см. рис. 1).

Полученная сажа исследовалась на предмет отделения фуллеренов от ПЦАУ методом сублимации. Колба, с помещенной в нее сажей, вакуумировалась до 40 Торр и нагревалась до температуры 100-300 °C с интервалом в 50 °C. Испаряющиеся вещества улавливались криогенной ловушкой и частично осаждались на стенках колбы. Сублимат, собранный со стенок колбы и уловленный криогенной ловушкой, растворяли в бензоле и исследовали на спектрометре ИК-Фурье фирмы «Perkin Elmer».

Термическое воздействие на продукты горения, с целью снижения образования ПЦАУ, осуществлялось двумя способами: непосредственно в горелочном устройстве, путем помещения над пламенем цилиндрического обогрева-



Рис. 1. Фотография горелочного устройства с тлеющим разрядом

теля (нагрев до 1200 °C) и организацией прохода продуктов горения через него, без воздействия электрического поля; вне горелочного устройства с использованием трубчатого обогревателя (нагрев до 600, 800 и 1000 °C) с воздействием на пламя электрического поля. Экстракти сажи, полученные в бензole, исследовали на спектрометре.

Для хроматографического разделения фуллеренов и ПЦАУ в качестве сорбента применялась предварительно карбонизованная рисовая шелуха (сорбент Института проблем горения, г. Алматы). Для получения исходного раствора образцы сажи в количестве $m_c = 100$ мг подвергались холодной экстракции в среде бензола в течение 72 часов. Полученный экстракт пропускали через предварительно подготовленный сорбент с последующей промывкой чистым элюентом под давлением. Пробы, взятые с различными интервалами времени, исследовали на спектрометре.

Результаты и их обсуждение

Выделение фуллеренов сублимацией. Для выделения фуллеренов из сажи методом сублимации были проведены эксперименты в температурном диапазоне 100-300 °C с интервалом в 50 °C при давлении 40 Торр. Анализ спектров поглощения сублимата сажи проводился в диапазоне длин волн, соответствующих фуллеренам и ПЦАУ (табл. 1).

ИК-спектроскопия испарившегося сажевого вещества, уловленного криогенной ловушкой и осевшего на стенках нагреваемой колбы (рис. 2), показала присутствие фуллеренов.

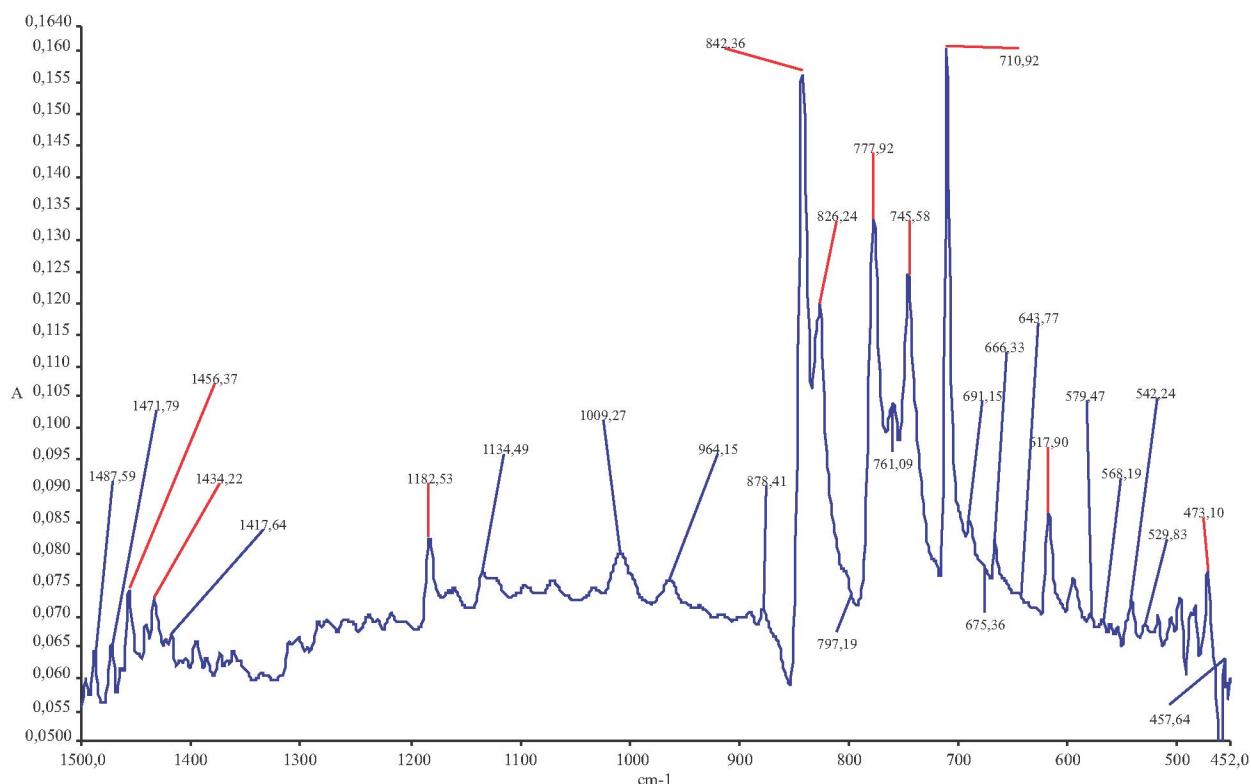


Рис. 2. ИК-спектр экстракта сублимата сажи со стенок колбы

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и эталонных волновых чисел спектров фуллеренов и ПЦАУ

Вещество	Величина волнового числа λ , см ⁻¹	
	экстракт	эталон
Фуллерен C ₆₀	528, 578, 1183, 1429	528, 577, 1183, 1429
Фуллерен C ₇₀	457, 538, 563, 578, 679, 798, 1136, 1414, 1430, 1460.	458, 535, 565, 578, 642, 674, 795, 1134, 1414, 1430, 1460.
Пирен	711, 755, 842, 1183	710, 750, 840, 1190
Флуорантен	618, 755, 775, 827	615, 750, 775, 825
Коронен	543, 842, 1314	545, 850, 1313
Антантрен	690, 775, 880	690, 762, 877
1,12-бензперилен	755, 775, 817, 842	645, 750, 765, 817, 845

При этом было отмечено значительное уменьшение количества ПЦАУ, содержащегося в веществе, уловленном криогенным ловушкой, по сравнению с содержанием ПЦАУ в исходной саже и в веществе, осевшем на стенках нагреваемой колбы. Эксперименты также показали, что температурный диапазон испарения некоторых ПЦАУ (в частности, пирена: λ - 710, 750, 840, 1190 см⁻¹) соответствует температурному диапазону испарения фуллеренов, что препятствует полному их выделению. Оптимизация метода сублимации фуллеренов показала, что наилучшее отделение фуллеренов с наименьшим содержанием

ПЦАУ находится в температурном диапазоне 200-250°C.

Оценка влияния термического метода на отжиг ПЦАУ. Эксперименты, проведенные с дополнительным прогревом продуктов горения при температуре 1200°C, позволили продлить время их нахождения в высокотемпературной зоне до 0,8 с. Однако это не привело к существенному уменьшению выхода ПЦАУ (рис. 3).

При этом практически отсутствуют пики, характеризующие фуллерены C₆₀ и C₇₀. Сажеобразование возрастает до величины 36,5 мг/мл, а выход ПЦАУ достигает значения 28,5 % от образующейся сажи. Так как воздействию высо-

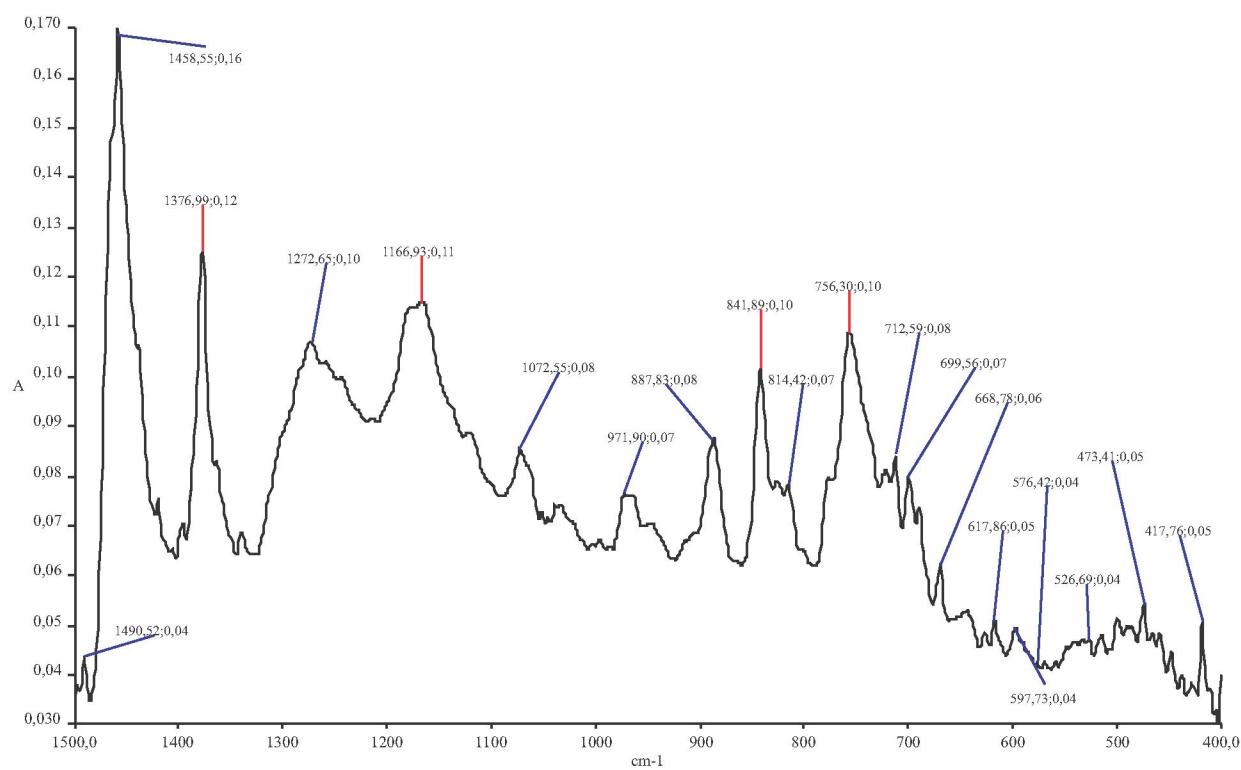


Рис. 3. ИК-спектр экстракта сажи (нагрев продуктов горения
внутри горелочного устройства без электрического поля)

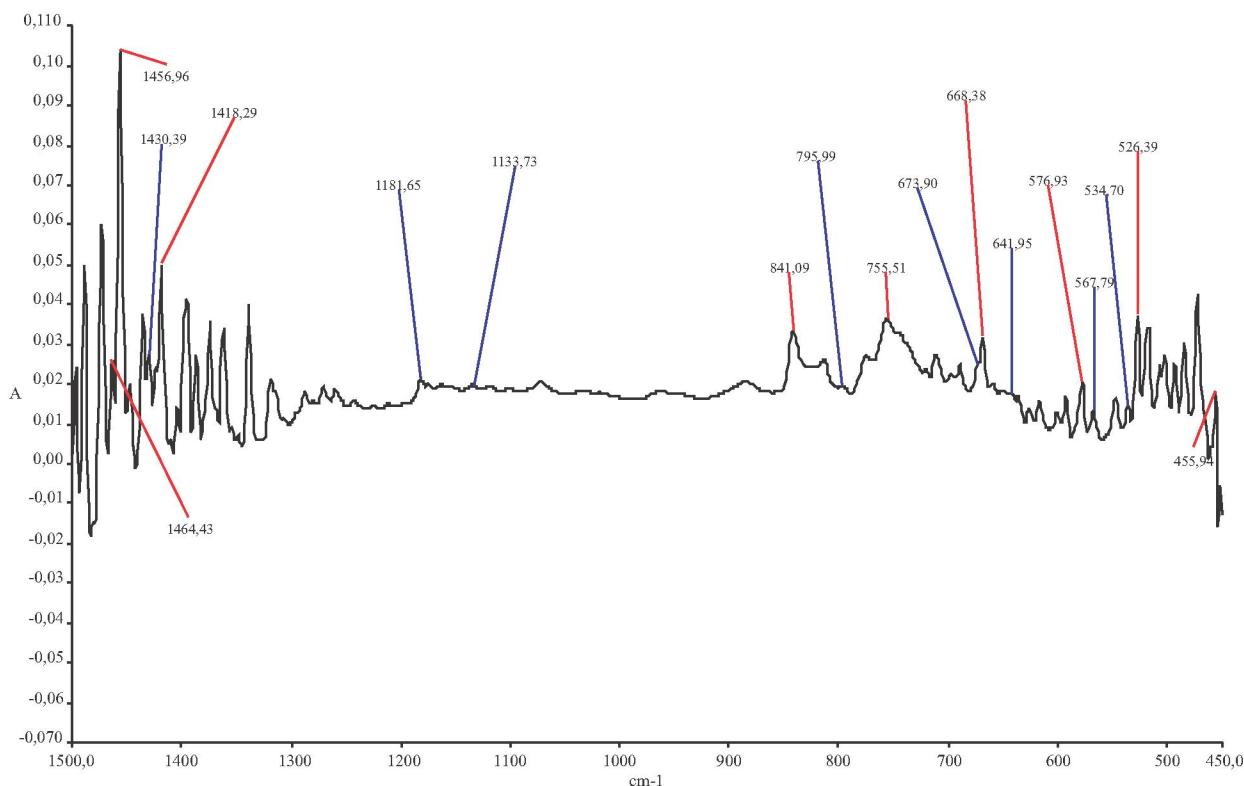


Рис. 4. ИК-спектр сухого экстракта сажи (нагрев продуктов горения до 1000°С вне горелочного устройства
с воздействием тлеющего разряда)

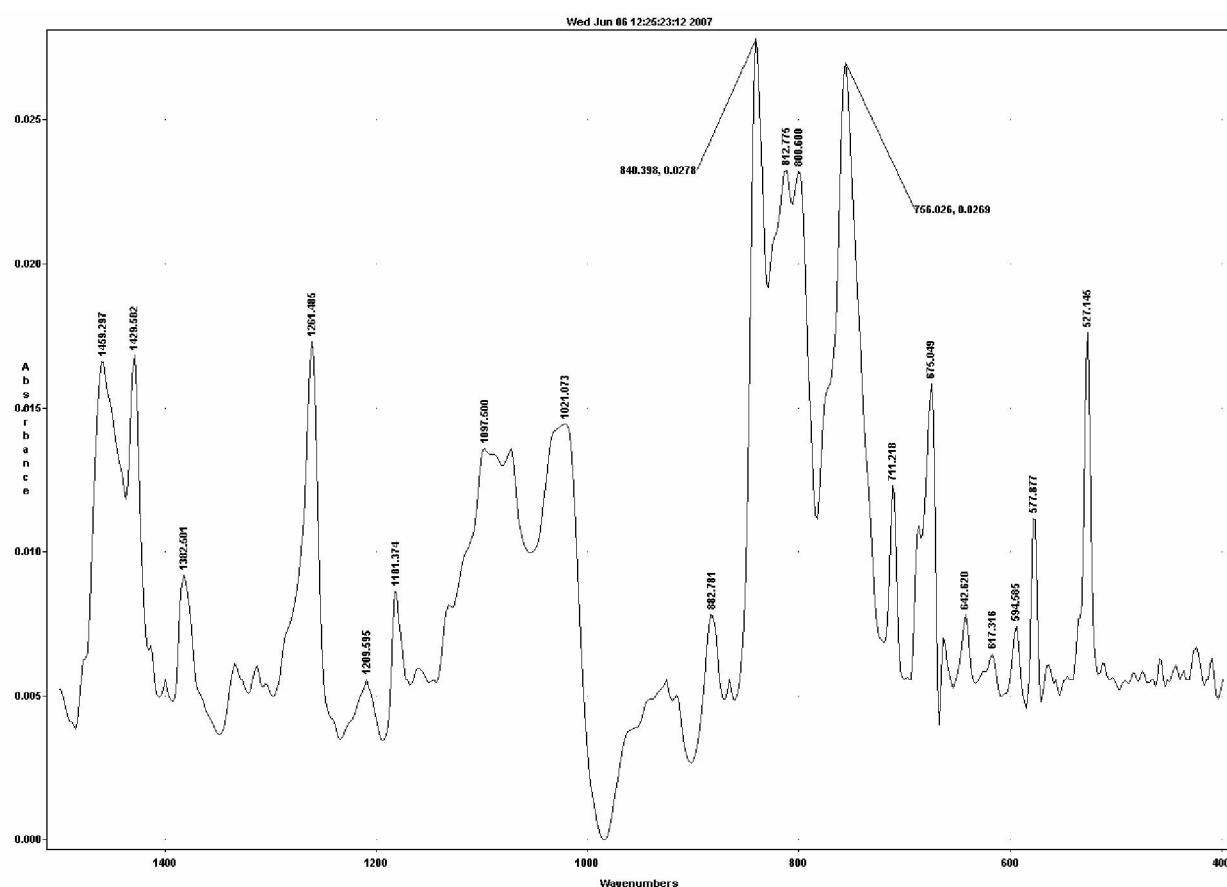


Рис.5. ИК-спектр экстракта сажи после разделения на сорбенте (рисовая шелуха), t=15 мин

кой температуры подвергаются практически сформировавшиеся продукты горения, то в дальнейшем происходит доокисление непрореагировавшей части топлива в сторону формирования сажевых частиц.

Дальнейший ход работы был направлен на использование метода термической обработки сажи после выхода из горелочного устройства. Проведенные эксперименты, с нагревом кварцевой трубки до температуры 600, 800 и 1000 °C, показали перспективность данного метода. Анализ ИК-спектров показал, что по мере повышения температуры содержание ПЦАУ уменьшается (рис. 4).

При этом с повышением температуры пики, соответствующие фуллерену C₆₀, проявляются более явно (см. рис. 4), а выход ПЦАУ снижается.

Выделение фуллеренов хроматографическим методом. Экстракт фуллеренов в бензole, получаемый из образцов сажи, содержит ПЦАУ, которые всегда присутствуют в ней и обладают хорошей растворимостью. Сухие экс-

тракты, после удаления растворителя методом выпаривания, представляют собой неокристаллизованное маслообразное вещество в отличие от фуллеренов, которые в данной ситуации образовали бы кристаллический порошок. Выделить фуллерены из данной смеси – довольно сложная задача и на сегодняшний день до конца нерешенная.

Присутствие значительного количества ПЦАУ, которые имеют близкие сорбционные характеристики с фуллеренами, приводит к большим ограничениям при выборе сорбента. Пробы, получаемые после определенного времени прокачивания элюента, исследовали на спектрометре (рис. 5).

Анализ ИК-спектров показал, что карбонизированная рисовая шелуха обладает некоторой задерживающей способностью. Однако разделение фуллеренов C₆₀ от ПЦАУ на этом сорбенте низкая, так как, например, пирен (см. рис. 5, λ - 710, 750, 840, 1190 см⁻¹) обладает практически таким же временем задерживания.

Заключение

1. Показано, что при сублимации фуллеренов испаряются также и ПЦАУ. Наилучшее отделение фуллеренов находится в температурном диапазоне 200-250 °C.

2. Термическая обработка продуктов горения на выходе из горелочного устройства, с одновременным воздействием электрического поля на пламя, влияет на выход ПЦАУ по сравнению с термическим воздействием на них внутри горелочного устройства. С повышением температуры нагрева содержание ПЦАУ уменьшается.

3. Показано, что ПЦАУ имеют близкие сорбционные свойства к фуллеренам (например, время удерживания). Для качественного отделения фуллеренов от ПЦАУ необходима специальная подготовка, как сорбента, так и элюента.

ЛИТЕРАТУРА

- Howard J.B., Lafleur A.L., Makarovskiy Y., Mitra S., Pope C.J., Yadav T.K. Fullerenes synthesis in combustion // Carbon. 1992. Vol. 30. N 8. Pp. 1183-1201.
- Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения (обзор) // Физика горения и взрыва, 2005, т. 41, №6, С. 137-156.
- Takehara H., Fujiwara M., Arikawa M., Diener M.D., Alford J.M. Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis // Carbon 2005. Vol. 43. Pp. 311-319.
- Фуллерены: Учебное пособие / Л.Н. Сидоров, М.Ю. Юровская и др. – М.: «Экзамен», 2005. 688 с.
- Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах. УФН. 1998, 168, с. 1195-1220.
- Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А. Сажеобразование при горении бензол-кислородной смеси в электрическом поле при давлении 40 Торр. // Горение и плазмохимия, 2004, Т.2, №1, с. 59-71.

Резюме

Фуллерендерді вакуумде қыздыру кезіндегі сублимациялаудың температуралық диапазоны зерттелді. 100–300 °C аралығында 40 Торр қысымда жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде 200 °C кезінде фуллерендермен бірге полипиклі ароматты қөмірсүтектер (ПЦАК) де булана бастайтыны анықталды. Жану өнімдеріне динамикада термиялық әсер ету әдістерін зерттеу барысында өнімдерді термиялық өндеу нәтижесінде жандыргы күрлігідан шығару кезінде өнім құрамындағы ПЦАК азаятындығы анықталды. Карбонизделген органикалық қалдық-күріш қауызының негізінде жасалған сорбент көмегімен фуллерендерді ПЦАК-ден бөлу процесі зерттелді. Тәжірибе жүзінде күріш қауызының негізінде жасалған сорбенттерді қолдану фуллерендерді ПЦАКтардан белгілі бір дәрежеге дейін бөлуге мүмкіндік беретіндігі анықталды. Алайда олардың сорбциялану қасиеттері жақын болғандықтан (мысалы, сорбентте ұстай уақыты), сорбентті қолдану алдында арнайы дағындықтан өткізу қажет.

Summary

The temperature range of sublimation of fullerenes when heated in vacuum is investigated. The experiments conducted in temperature range of 100-300 °C at pressure of 40 Torr have shown that at 200 °C the evaporation of fullerenes begins along with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Exposure of combustion products to thermal methods in dynamics has shown that the method of thermal treatment of the products outgoing from combustion chamber allows to lower yield of PAH. The process of fullerenes separation from PAH by application of the sorbent based on carbonized rice husk (vegetable raw material) has been investigated. It is experimentally shown that the sorbent based on carbonized rice husk allows, to some degree, to separate fullerenes from PAH, but because of their similar sorption properties (e.g.: retention time), the special pretreatment of this sorbent is essential.

РГП «Институт проблем горения»

г. Алматы

Поступила 25.01.10 г.