

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ФУЛЛЕРЕНА В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ САЖЕ

Кириллов А.И.^{*}, Карнацевич В.Л., Раснецов Л.Д.⁽¹⁾

Институт металлоорганической химии РАН, ул. Тropicина 49, Нижний Новгород
603095 Россия ⁽¹⁾ ЗАО «Фуллерен – Центр»

^{*} Факс: (8312) 127-497 E-mail: kir@imoc.sinn.ru

Первая стадия процесса производства фуллереновых продуктов электродуговым методом заключается в получении фуллерен-содержащей сажи и показателем её качества является содержание в ней самих фуллеренов. При постоянных, оптимизированных по максимальному выходу фуллеренов для данной установки, параметрах электродугового процесса это содержание тоже должно быть постоянным. Однако, в силу изменения плохо контролируемых параметров – чистоты буферного газа, внешнего давления (при применении мановакуумметров сравнения), наличие натекания и др., содержание фуллеренов в саже может существенно меняться. Это изменение может быть обнаружено на последующих стадиях процесса – экстракции и разделении, но причиной тому могут быть изменения параметров уже этих процессов. Поэтому необходим контроль содержания фуллеренов в саже после выгрузки её из установки электродугового синтеза.

Общепризнанными методами определения концентрации фуллеренов считаются следующие:

1. Взвешивание выгруженной из установки сажи (или части её - пробы), экстракция из неё фуллеренов в сосуде Сокслета и их взвешивание.

2. Полное растворение предварительно взвешенной пробы и измерение её плотности на спектрофотометре.

При использовании для определения концентрации не всей сажи, а её части, надо иметь в виду, что содержание фуллеренов в саже по объёму установки может меняться на порядок. Равномерное же перемешивание сажи, состоящей из частиц с распределением по размерам от нанометров до долей миллиметра, вряд ли выполнимо. Поэтому для достоверного определения содержания надо либо прогонять через Сокслет (или растворять) всю выгруженную из установки сажу, либо делать пробоотбор из одной выбранной части установки. В последнем случае необходимо предварительно найти соотношения концентраций в полном объёме и в выбранной

пробе. Изменение параметров приводит к изменению концентрации фуллеренов в любой части установки, а неравномерность этого изменения можно считать незначительной. К достоинствам методов можно отнести сравнительно высокую точность измерения, как веса, так и плотности. Однако эти методы требуют больших затрат времени.

Нами предпринята попытка разработать методику количественного рентгенофазового анализа фуллеренсодержащей сажи. Суть метода заключается в следующем.

На дифрактограмме фуллеренсодержащей сажи чётко определяются три фазы: кристаллические графит и фуллерен плюс аморфная фаза. Последняя состоит из собственно сажи, то есть неструктурированного углерода. (Рис.1) Измеряя соотношения интегральных интенсивностей пиков графита и фуллерена в различных пробах, и находя в них содержание фуллерена с помощью промыва в сосуде Сокслета, необходимо построить градуировочный график в координатах – отношение интенсивностей и относительная концентрация. Для устранения неравномерности распределения фуллерена внутри проб, надо снимать несколько образцов из каждой пробы с последующим усреднением результата.

Для построения градуировочного графика нами отбирались пробы из разных частей реактора, а, значит, с разным содержанием фуллерена. Концентрация определялась взвешиванием осадка из сосуда Сокслета.

Съёмка велась на дифрактометре ДРОН-3М (компьютеризированном) на Cu-K α излучении в пошаговом режиме в узких интервалах углов под пиками фуллерена и графита. Такой график для четырёх образцов приведён на Рис. 2.

Из графика видно, что разброс значений интенсивностей не превышает 10%. График используется для всех последующих измерений.

К достоинству метода следует отнести следующее:

1. Отсутствует необходимость взвешивания пробы, так как от количества вещества в пробе

(плотности набивки кюветы) зависит лишь общая интенсивность дифрагированного пучка, отношение же интенсивностей, пропорциональных концентрациям фаз, остаются постоянными.

2. Время анализа с последующей обработкой результата составляет около часа, что на

порядок меньше перечисленных выше способов.

Нам представляется, что метод рентгенофазового анализа сажи является оптимальным в фуллереновой технологии, сочетая в себе необходимую точность и экспрессность.

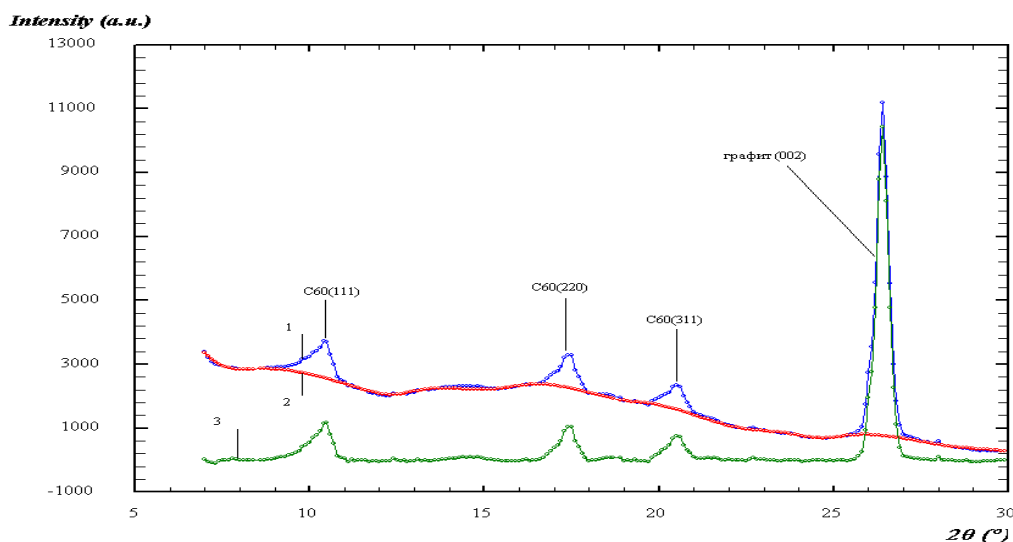


Рис. 1. Дифрактограмма фуллеренсодержащей сажи: 1 – исходная дифрактограмма, 2 – аморфная составляющая и 3 – кристаллическая.

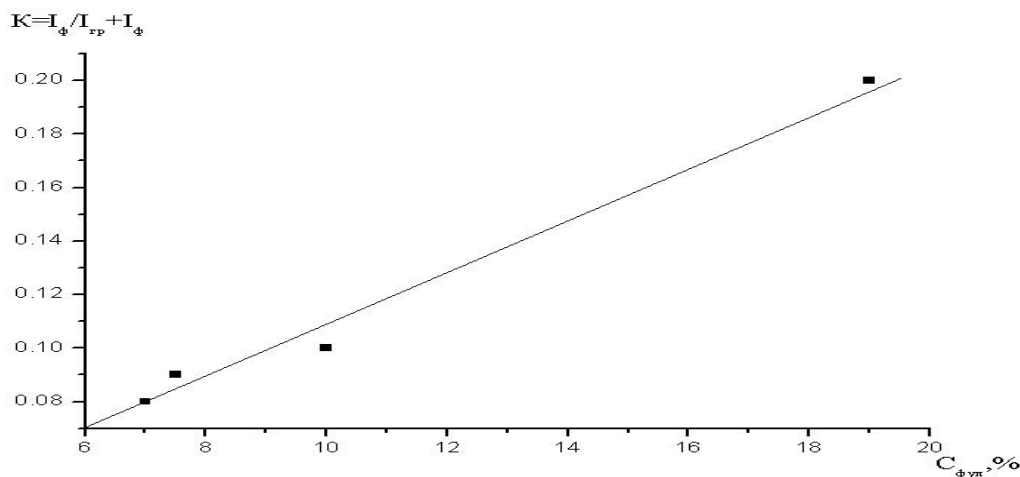


Рис. 2. Градуировочный график для определения содержания фуллерена в саже.

Работа частично выполнена при поддержке гранта МНТЦ 2511