

VARIABLES DE PROCESO EN LA FABRICACIÓN DE FULLERENOS. SEGUIMIENTO DEL RENDIMIENTO Y DE LA PROPORCIÓN DE C_{60}/C_{70} POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

E. Pasqualini, L. Pérez

Departamento de Materiales, División Elaboración de Elementos Combustibles, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida Libertador 8250, (1429) Capital Federal.

Uno de los métodos de fabricación de fullerenos es la descomposición de electrodos de grafito con un arco eléctrico en una atmósfera de gas inerte. Como resultado de esta descomposición se obtiene hollín del cual se extraen entre 1% y 14% de una mezcla de fullerenos que contiene mayoritariamente C_{60} y C_{70} en diversas proporciones. Se variaron una serie de condiciones de fabricación para obtener distintas muestras de hollín. Las variables de proceso analizadas adaptando un horno de arco comercial fueron: densidad de corriente, presión del gas inerte, velocidad de descomposición, diámetro y procedencia de los electrodos, apantallamientos de radiación emitida y configuraciones de los portaelectrodos. El rendimiento de fullerenos obtenidos del hollín por extracción con tolueno y la proporción C_{60}/C_{70} fue seguida a través de la evaluación de bandas características del C_{60} y del C_{70} puros en espectros ultravioleta de cada una de las muestras.

I. INTRODUCCIÓN

La cantidad de C_{60} y C_{70} extraídos del hollín obtenido por descomposición de grafito en una atmósfera inerte depende de determinadas condiciones, algunas de ellas conocidas. Para obtenerlos es necesaria una presión de gas inerte (He o Ar) entre 100¹ y 500 torr² a una temperatura de más de 1000 °C³. El grafito se tiene que calentar por encima de 2700 °C⁴.

Contribuyen en contra de estas condiciones el hecho de que existe una degradación del C_{60} en presencia de oxígeno y radiación ultravioleta⁵. A su vez, la presión de vapor del C_{60} y del C_{70} por encima de 600 °C son mayores de 10⁻² torr⁶.

Existen también indicios de que las proporciones de C_{60}/C_{70} varían en distintos reactores⁷.

2- Los procesos e interacción en el plasma y alrededores del arco eléctrico son de naturaleza compleja y también con algunos aspectos cualitativamente no resueltos¹⁰;

3- Algunas de las variables de interés práctico están correlacionadas entre sí.

En distintas condiciones se obtuvo hollín de la descomposición de electrodos de grafito de pureza espectrográfica y carbón amorfo. Cinco miligramos de este hollín son disueltos en 25 cm³ de ciclohexano. Una vez filtrado se analizaba la solución por espectroscopía ultravioleta en el rango de 300 a 430 nm

II. DESARROLLO

En el presente trabajo se utilizó un horno de arco comercial (Centorr 5SA) para estudiar la influencia de las siguientes variables de proceso en el rendimiento y la proporción de C_{60}/C_{70} : polaridad, densidades de corriente alterna, tipo de carbón, gas utilizado y distintas configuraciones de electrodos y portaelectrodos.

Tres razones fundamentales nos llevan a abordar el tema solamente en forma semicuantitativa:

1- Los mecanismos de formación de fullerenos no son totalmente conocidos⁸⁻⁹;

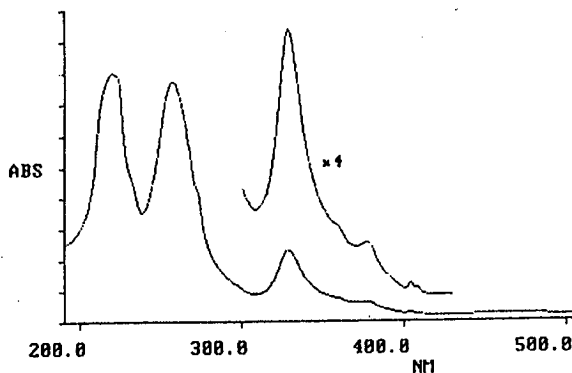


Fig. 1: Espectro UV de una mezcla C_{60}/C_{70} . La zona de análisis utilizada es la que esta ampliada cuatro veces.

(Fig. 1). El rendimiento de cada descomposición se lo analizaba en la banda de 328 nm que es la superposición de C_{60} (328 nm) y C_{70} (331 nm)¹¹. La presencia de C_{60} se detecta con la banda en 404 nm y la del C_{70} con la de 377 nm (Fig. 2).

III. RESULTADOS

Para cuantificar el rendimiento se utilizó un hollín del cual, por extracción de fullerenos con toluenos en un soxhlet, posterior evaporación y caracterización, se conocía que tiene un 4% de éstos y una relación de $C_{60}/(C_{70} + C_{70})$ menor de 13% (muestra 0, Fig. 3).

Las muestras 1 y 2 indican la descomposición de electrodos con distinta polaridad, catódica y anódica, respectivamente. Para la descomposición catódica son necesarias corrientes de 3 a 4 veces superiores a las utilizadas en la anódica.

Las muestras 3, 4 y 5 corresponden a densidades de corriente decrecientes (10,5; 3,5 y 1,9 A/mm²) con distancias entre electrodos menores a 5 mm.

A la muestra 6, en condiciones similares a la 5, se le agregó un apantallamiento que reducía la radiación del arco eléctrico sobre el hollín depositado.

Las muestras 7 y 8, con densidades de corriente de 7 A/mm², corresponden a distancias entre electrodos de 20 y 5 mm con velocidades de descomposición de 9 y 34 mm/min (electrodos de 3 mm de diámetro).

La muestra 9, con 7 A/mm² y corriente alterna, y distancia menor a 5 mm, tuvo una velocidad de descomposición siete veces inferior a la anterior (5mm/min).

Con respecto a la distancia entre electrodos se observó que es más favorable que los electrodos no se toquen.

Con grafitos de diversos usos, siempre que fueran pirolíticos, se obtuvo fullerenos. Cuando se trabajó con carbones amorfos, no se los obtuvo.

Distintas configuraciones geométricas de electrodos no evidenciaron que hubiesen cambios sustanciales en los rendimientos.

Para todos estos ensayos se utilizó helio a una presión de 150 torr debido a que con argón el arco eléctrico era menos estable y por lo tanto, menos controlable.

IV. DISCUSIÓN

Los rendimientos obtenidos oscilan entre el 1 y el 10%, similares a los reportados con detalle en

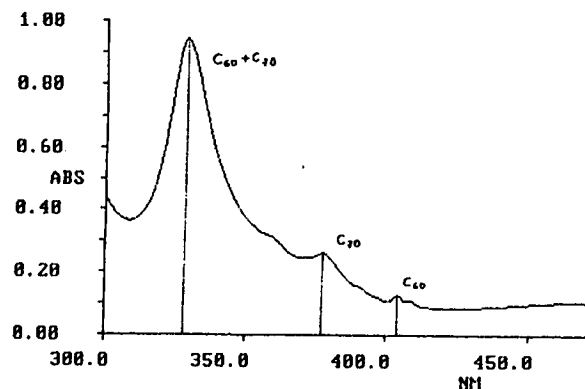


Fig. 2: Zona de análisis en el espectro UV. El rendimiento se siguió con la banda de 328 nm, el C_{70} con la de 377 nm y el C_{60} con la de 404 nm.

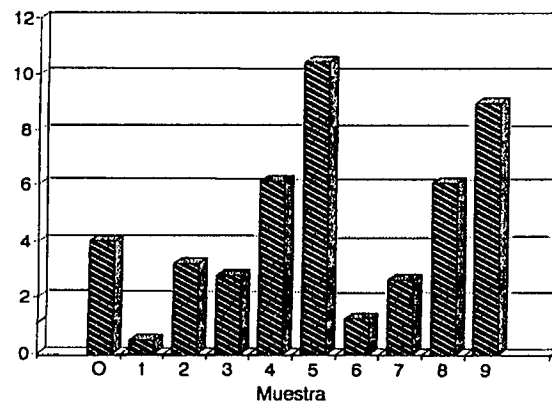


Fig. 3: Rendimientos en la obtención de fullerenos bajo distintos regímenes. 0 = Muestra de referencia (calibración del rendimiento); 1 y 2 = descomposición catódica y anódica, respectivamente; 3, 4 y 5 = densidades de corriente decrecientes; 6 = apantallamiento de la radiación (enfriamiento del gas); 7 y 8 = distancia entre electrodos (grande y pequeña respectivamente); 9 = corriente alterna.

la bibliografía.

Las condiciones de obtención de fullerenos son bastante críticas, pero una vez encontrado un régimen adecuado, son de fácil reproducibilidad.

Fueron utilizados diámetros de electrodos entre 3 y 6,3 mm sin que se notasen diferencias en los rendimientos.

Para una corriente dada y distancia entre electrodos, la velocidad de descomposición queda fijada.

Por nuestra experiencia, los regímenes de chisporroteo (electrodos tocándose) no son los más efi-

cientes y generan un depósito mayor en el cátodo. Este depósito suele tener nanotubos.

Las zonas circundantes a los electrodos, en general, tienen menor rendimiento que el hollín depositado en las paredes del reactor. Posiblemente esto se deba a la temperatura que llegan estas zonas que producen la sublimación y/o descomposición de los fullerenos que allí se depositan.

El resultado del apantallamiento de la radiación, muestra 6, se puede explicar en que la pantalla no permite que se caliente lo suficiente el helio circundante.

Con respecto a la proporción de C_{70} en las muestras se notaron pequeñas diferencias entre algunas muestras pero no se identificaron todavía correlación con las variables de proceso.

V. CONCLUSIONES

Del análisis de las experiencias realizadas surge que los mejores rendimientos se obtienen cuando se utilizan bajas corrientes (suficientes como para que exista descomposición, aproximadamente entre 1,5 y 2 A/mm²) y distancia entre electrodos entre 1 y 5 mm, con helio y régimen suave de descomposición.

La utilización de carbón grafitizado es imprescindible para la obtención de fullerenos. No son críticas las impurezas que puedan tener los de distinta procedencia y usos.

La ventaja de utilizar corriente continua (con descomposición del ánodo) frente a corriente alterna, radica fundamentalmente en las velocidades de descomposición, que llegan a ser 5 veces mayores,

a pesar de que es más crítico la obtención de un régimen suave.

Para cuantificar mejor el rendimiento y poder obtener la proporción obtenida de C_{60} y C_{70} en cada una de las muestras, es necesario calibrar las curvas de UV con los materiales puros y distintas mezclas de estos. Para los análisis semicuantitativos que aquí se realizan y debido a la no automatización del proceso, consideramos que nuestras apreciaciones son comparativas.

Es posible pensar que se puede llegar a superar los rendimientos del 10% -partiendo de grafito- en la medida que se pueda conocer algo más del proceso de formación de los fullerenos. De todas formas no están agotadas las disposiciones posibles de configuración del reactor y sus variables en base a los datos hasta ahora experimentados por decenas de laboratorios.

REFERENCIAS

1. D. Huffman. *Physics Today*, 22-29 (Nov. 1991).
2. T. Ebbesen, M. Ajayan. *Nature* 358, 220-222 (Jul. 1992).
3. R. Smalley. *Acc. Chem. Res.* 25 (3), 98-105 (Mar 1992).
4. G. Peters, M. Jansen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (2), 223-224 (1992).
5. H. Kroto *et al.* *Nature* 351, 277 (May 1991).
6. J. Abrefah *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 60 (11), 1313-1314 (Mar 1992).
7. T. Pradeep, N. Rao. *Mat. Res. Bull.* 26, 1101-1105 (1991).
8. R. Curl. *Nature* 363, 14-15 (May 1993).
9. V. Dravid *et al.* *Science* 259, 1601-1604 (Mar 1993).
10. *Applied Physics and Engineering. An International Series. Arc Physics.* M. Hoyaux. Springer-Verlag New York Inc. Vol. 8 (1968).
11. F. Diederich *et al.* *J. Phys. Chem.* 94, 8630-8633 (1990).