

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

(51) Международная классификация изобретения⁶: C01B 31/00, 31/02	A1	(11) Номер международной публикации: WO 98/21146 (43) Дата международной публикации: 22 мая 1998 (22.05.98)
(21) Номер международной заявки: PCT/RU96/00317 (22) Дата международной подачи: 13 ноября 1996 (13.11.96) (71)(72) Заявители и изобретатели: ПЕТРИК Виктор Иванович [RU/RU]; 195426 Санкт-Петербург, Индустриальный пр., д. 20, кв. 137 (RU) [PETRIK, Viktor Ivanovich, St.Petersburg (RU)]. КИРИКОВ Андрей Дмитриевич [RU/RU]; 197341 Санкт-Петербург, Аллея Поликарпова, д. 5, кв. 572 (RU) [KIRIKOV, Andrei Dmitrievich, St.Petersburg (RU)]. (74) Агент: ОСКОЛКОВ Игорь Константинович; 109369 Москва, Новочеркасский бульвар, д. 55, кв. 240 (RU) [OSKOLKOV, Igor Konstantinovich, Moscow (RU)].	(81) Указанные государства: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), патент АРИПО (KE, LS, MW, SD, SZ, UG.), патент ОАПИ (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Опубликована <i>С отчетом о международном поиске.</i>	
(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING FULLERENES (54) Название изобретения: СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФУЛЛЕРЕНОВ (57) Abstract <p>The present invention pertains to the field of processes and equipment for the synthesis, purification and separation of fullerenes and may be used for producing large amounts of fullerenes without generating any waste. The method for producing fullerenes comprises heating by induction or using a magnetron, a laser or other means a carbon-containing solid preform having a special shape. The heating process is carried out under vacuum so as to form contacting or intersecting flows of carbonated clusters. The device for synthesising fullerenes comprises an emitter capable of displacement within the vacuum chamber as well as a system for heating said emitter. This device may also include soot receptors as well as collectors for the separation of fullerenes.</p>		

Изобретение относится к области процессов и аппаратуры для синтеза, очистки и разделения фуллеренов и обеспечивает высокопроизводительный и безотходный синтез фуллеренов. Способ производства фуллеренов заключается в резистивном, индукционном, магнетронном, лазерном и ином нагреве твердой углеродсодержащей заготовки специальной формы в вакууме с образованием встречных или пересекающихся потоков углеродных кластеров. Устройство для синтеза фуллеренов содержит эмиттер, установленный с возможностью перемещения в вакуумной камере, и средство для нагрева эмиттера. Устройство может также содержать сборники сажи и коллекторы для разделения фуллеренов.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
BY	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Мадагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

Способ и устройство для производства фуллеренов

Область техники

Изобретение относится к области процессов и аппаратуры для синтеза, очистки и разделения фуллеренов.

Предшествующий уровень техники

Впервые синтез фуллеренов был описан как процесс испарения графитовых электродов при резистивном нагреве или в дуге в атмосфере инертного газа (Kraetsmer, et. al., "Solid C₆₀: A new form of carbon", Nature, Vol. 247, p. 354-357, on Sep. 27, 1990; "Production, characterization, and deposition of carbon clusters", Y.K. Bae, et. al., Clusters cluster-assem.mater., 1991, p. 733-741(Mater.res.soc.symp.proc.,Vol. 206). Этот способ позволяет производить около 1 г смеси фуллеренов в час при содержании фуллеренов в саже до 15 %.

Известны и другие способы синтеза фуллереносодержащей сажи: лазерной абляцией ("The formation of hydrogenated carbon clusters by laser ablation", N. Zhang, et. al., Chem.Phys.Letters, 1993, Vol. 205, № 2/3, p. 178-182; "Laser ablation of carbonaceous materials: a method to produce fullerenes", E.Millon, et. al., C.R.Acad. Sci. 11, 1992, Vol. 315, № 8, p. 947-953; "Production of fullerenes by near-infrared laser", L.Laska, Czech. J. Phys.,1993, Vol 43,№ 2, p.193-195),

пиролизом и сжиганием ароматических углеводородов ("Calculated equilibrium yields of C₆₀ from hydrocarbon pyrolysis and combustion", J.T.McKinnon, J. Phys.Chem.,1991, Vol.95, № 22, p. 8941-8944; "Formation of C₆₀ by pyrolysis of naphthalene", R.Taylor, et. al., Nature, 1993, Vol. 366, № 6457, p.728-731; "Production of C₆₀ and C₇₀ fullerenes in benzene/oxygen flames", J.B. Howard, et. al., J. Phys.Chem., 1992,

Vol 96, № 16, p. 6657-6662; "Pyrolysis of KH carbon residues: a method of further production of fullerenes and specific formation of C_{84} ", J.V. Weber, et. al., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1994, Vol. 29, № 1, p. 1-14),

электрическим разрядом ("A simple technique for producing fullerenes from electrically discharged benzene and toluene", D.K. Modak, et. al., Indian J. Phys. A., 1993, Vol. 67, № 4, p. 307-310),

в плазме ("Formation of fullerenes in MeV ion track plasmas", G. Brinkmalm, et. al., Chem. Phys. Letters, 1992, Vol. 191, № 3/4, p. 345-350; "Novel method for C_{60} synthesis: a thermal plasma at atmospheric pressure", K. Yoshie, et. al., Appl. Phys. Letters, 1992, Vol. 61, № 23, p. 2782-2783),

в том числе лазерной ("Fullerenes from laser production plasma", P.S.R. Prasad, et. al., Phys. Stat. Sol. A., 1993, Vol. 139, № 1, p. K1-K5),

концентрированным солнечным светом ("Solar generation of fullerenes", L.P.F. Chibante, et. al., J. Phys. Chem., 1993, Vol. 97, № 34, p. 8696-8700).

Общим для всех этих методов является наличие атмосферы инертного газа.

Кроме того, известен способ, основанный на испарении графита электронным пучком в вакууме ("Electronic sputtering of fullerenes and the influence of primary ion charge state", G. Brinkmalm, et. al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B., 1994, Vol. 84, № 1, p. 37-42; "Fullerene formation in sputtering and electron beam evaporation processes", R.F. Bunshah, et. al., J. Phys. Chem., 1992, Vol. 96, № 17, p. 6866-6869).

Получаемая сажа во всех перечисленных способах либо соскребается со стенок испарительной камеры, а фуллерены экстрагируются из нее органическими растворителями ("Supercritical fluid extraction of fullerenes C_{60} and C_{70} from carbon soot", S. Saim, et. al., Sep. Sci. Technol., 1993, Vol. 28, № 8, p. 1509-1525) и разделяются хроматографическими ("Purification of gram quantities of C_{60} . A new inexpensive and facile method", W.A. Scrivens, et. al., J. Amer. Chem. Soc., 1992, Vol. 114, № 20, p. 7914-7919) или иными методами ("Separation of C_{60} and C_{70} with activated carbon", T. Rong, et. al., Yingyong Huaxue, 1994, Vol. 11, № 3, p. 112-114; "High-purity vapor phase purification of C_{60} ", R.D. Averitt, et. al., Appl. Phys. Letters, 1994, Vol. 65, № 3, p. 374-376). Либо сажа переносится из испарительной камеры дугового реактора потоком инертного газа в камеру с механическими фильтрами, отделяющими фуллерены от сажи, а затем происходит разделение фуллеренов на температурном градиенте в потоке газа

(“Production, characterization, and deposition of carbon clusters”, Y.K. Bae, et. al., Clusters claster-assem.mater., 1991, p. 733-741(Mater.res.soc.symp.proc., Vol. 206).

Все указанные выше технологии позволяют получать лишь малые количества фуллеренов, которые могут быть использованы только в экспериментальных целях. Получение фуллеренов в значительных количествах, удовлетворяющих потребности промышленности, указанными способами невозможно.

Сущность изобретения

Технической задачей изобретения является обеспечение возможности получения фуллеренов в количествах, удовлетворяющих потребности промышленности, путем повышения производительности синтеза фуллеренов, а также уменьшение отходов при производстве фуллеренов. Технической задачей изобретения является также обеспечение очистки и разделения фуллеренов в процессе их синтеза.

В основе изобретения лежит наблюдение, что непосредственно из алмаза фуллерены не образуются ни при каких условиях, и наоборот, чем больше в исходном веществе содержится кристаллических фрагментов “графитового” типа, т.е. плоских гексагонов C_6 , тем выше выход фуллеренов. Следовательно, первичным строительным материалом для фуллеренов являются не одиночные атомы или малоатомные кластеры с числом атомов менее шести, а плоские фрагменты кристаллической структуры графита. Такие фрагменты образуются при значительно меньших энергетических воздействиях на вещество, чем это требуется для атомизации. С этой точки зрения известные способы синтеза фуллеренов принципиально малоэффективны, так как в них значительная часть приложенной извне или образующейся в ходе реакции тепловой энергии расходуется именно на атомизацию углерода.

В то же время, как показали эксперименты на время-пролетном масс-спектрометре, время жизни τ крупных углеродных кластеров с числом атомов $n > 18$ составляет $\tau < 10$ нс (в вакууме). Следовательно, плотность кластеров должна быть достаточно мала, чтобы они успели за время менее 10 нс провзаимодействовать и образовать стабильную замкнутую структуру фуллерена.

Необходимые условия синтеза достигаются в вакууме, если организованы встречные потоки низкоэнергетических кластеров, эмитируемых с поверхности нагретого графитосодержащего твердого тела.

Таким образом, поставленная задача решается тем, что в способе производства фуллеренов, включающем образование углеродных кластеров с плоской гексагональной структурой путем нагревания твердой углеродосодержащей заготовки до температуры эмитирующей поверхности $4300 \pm 100^\circ\text{C}$, близкой к температуре плавления графита, и последующий синтез из них молекул фуллеренов, нагревание заготовки и синтез молекул фуллеренов осуществляют в вакууме, при этом синтез производят во встречно направленных или пересекающихся потоках углеродных кластеров.

При этом нагревание твердой углеродосодержащей заготовки производят резистивным, индукционным, магнетронным, лазерным или иным методом.

Для увеличения выхода фуллеренов заготовку приводят в колебания со звуковой или сверхзвуковой частотой, при этом оптимальный диапазон частот при нагреве составляет от 8 до 40 кГц. По-видимому, это явление обусловлено образованием стоячих волн в атмосфере паров углерода, что улучшает условия взаимодействия кластеров друг с другом.

Поставленная задача решается также тем, что образование встречно направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при нагревании заготовки достигается приданием твердой углеродосодержащей заготовке специальной формы. При этом параллельные или находящиеся под небольшими углами поверхности заготовки взаимно нагреваются излучением и температура их значительно превосходит температуру на внешних поверхностях, а в случае поверхностного нагрева - и температуру внутри объема.

Кроме того, одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят отделение их от сажи.

В частности, отделение фуллеренов от сажи производят путем испарения фуллеренов из сборников сажи при нагревании их до $700^\circ - 900^\circ\text{C}$.

Кроме того, после отделения фуллеренов производят сбор сажи, смешивают сажу с порошком графита, прессуют из этой смеси новую заготовку и просушивают ее в вакууме.

В частности, просушивание заготовки осуществляют посредством ее нагрева в вакуумной камере для синтеза фуллеренов.

Помимо отделения фуллеренов от сажи одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят их разделение на фракции по молекулярному весу.

В частности, разделение фуллеренов на фракции производят на коллекторах, нагретых с образованием температурного градиента от 400° до 480° С.

Поставленная задача решается также тем, что в устройстве для синтеза фуллеренов, включающем эмиттер, выполненный из твердой углеродосодержащей заготовки, помещенной в рабочую камеру, и средство нагрева эмиттера с источником энергопитания, рабочая камера выполнена вакуумной, эмиттер имеет форму, обеспечивающую образование встречно направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при его нагревании, при этом устройство дополнительно снабжено средством подачи и перемещения заготовки и блоком контроля и управления нагревом эмиттера.

Кроме того, устройство дополнительно снабжено сборником сажи, установленным в рабочей камере.

Кроме того, устройство дополнительно снабжено коллекторами фуллеренов, выполненными с возможностью разделения фуллеренов на фракции по молекулярному весу.

В частности, сборник сажи выполнен в виде двух емкостей, выполненных в виде колец из термостойкого металла, установленных концентрично относительно вертикально расположенного эмиттера, и разделенных между собой кварцевым кольцом, обеспечивающим нагрев емкостей до 1200° - 2000° С, при этом верхнее кольцо сборника закрыто сверху, а нижнее - снизу молибденовыми фильтрами с отверстиями.

В частности, коллекторы фуллеренов выполнены в виде двух колец из меди с вертикальными каналами, установленных непосредственно на верхнюю и под нижнюю емкости сборника сажи.

Для увеличения выхода фуллеренов источник энергопитания выполнен в виде источника переменного тока с частотой от 8 до 40 кГц.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 изображена схема процесса производства фуллеренов.

На фиг. 2 изображена схема молекулярных потоков при образовании фуллеренов в вакууме.

На фиг. 3 изображены возможные варианты углеродных эмиттеров и способы их возбуждения: а)резистивный и б)индукционный нагрев.

На фиг. 4 показана зависимость выхода фуллеренов от частоты переменного тока при а)резистивном и б)индукционном нагреве.

На фиг.5 изображено устройство для синтеза, отделения от сажи и разделения фуллеренов.

Варианты выполнения способа и устройства

Схема процесса производства фуллеренов изображена на фиг. 1.

Подготовка смеси включает гомогенизацию в миксере смеси из графитового порошка, сажи и остатков предыдущей заготовки.

Прессование заготовок в виде шайб осуществляется на прессе.

Сушка заготовок производится сначала в электропечи на воздухе при температуре 400°C , а затем непосредственно в рабочей камере установки при температуре 1000°C с откачкой выделяющихся газов вакуумным насосом.

Синтез фуллеренов в вакууме происходит между параллельными или находящимися под углом поверхностями нагреваемых заготовок. Эффективное эммитирование метастабильных кластеров C_n , где $n=2...18$ начинается при $T_{\text{крит}}=4300\pm 100^{\circ}\text{C}$, что близко к температуре плавления графита. Эммитирующие поверхности взаимно нагреваются излучением (фиг. 2) до температур T_1 , $T_2 > T_{\text{крит}} = 4300^{\circ}\text{C}$. Температура на них превосходит температуру как на наружных поверхностях заготовки (T_1), которые теряют тепло за счет излучения, так и внутри объема заготовки (T_0), куда не проникает нагревающая энергия. Во избежание полного разрушения эмиттера процесс синтеза фуллеренов должен проводиться достаточно быстро, чтобы средняя температура эмиттера не успела за счет теплопроводности сравняться с

температурами на эммитирующих поверхностях. Это требование достигается при условиях достаточно развитой поверхности эмиттера и достаточно большой мощности источника энергопитания. В результате происходит оплавление только эммитирующих поверхностей и превращение их в фуллерены, а менее нагретые части эмиттера сохраняются в твердом виде и могут быть использованы в качестве сырья для повторного синтеза. Конкретные значения подводимой мощности и времени синтеза определяются формой эмиттера и способом подвода энергии и могут варьироваться в пределах от 100 кВт и выше и от 10 до 60 с. При этом 10 - 70 % массы эмиттера может превратиться в фуллеренсодержащую сажу с содержанием полезного продукта 5 - 20% и выше. Указанные результаты иллюстрируются конкретными примерами выполнения способа производства фуллеренов.

Пример 1. Заготовка из реакторного графита весом 127,3 г, форма которой приведена на фиг. 3 б), диаметром 60 мм, высотой 30 мм была помещена в водоохлаждаемый индуктор в вакуумной камере. В камере был достигнут вакуум 10^{-5} Торр, после чего на индуктор было подано напряжение 700 В при токе 300 А с частотой 10 кГц. Через 10 с температура на наружной поверхности заготовки достигла 4000°C , а на внутренних поверхностях кольцевых канавок - 4350°C . Через 10 с источник питания был отключен и камера охлаждена, а затем развакуумирована и открыта. Вес остатка заготовки составил 64,7 г, а со стенок камеры было собрано механическим скребком 54,4 г порошка темно-коричневого цвета следующего состава: твердые нерастворимые в толуоле примеси 43,2 г, C_{60} -10,8 г, C_{70} - 0,13 г, сумма высших фуллеренов - 0,27 г.

Пример 2. Заготовка из реакторного графита весом 17,4 г, форма которой приведена на фиг. 3 а), диаметром 4 мм, высотой 100 мм после предварительного прогрева при 1000°C была помещена в вакуумную камеру при давлении 10^{-4} Торр. На заготовку через вакуумные контакты было подано напряжение 50 В при токе 400 А с частотой 50 кГц. Через 5 с температура на наружной поверхности заготовки достигла 4000°C , а на внутренних поверхностях кольцевых канавок - 4300°C . Через 10 с источник питания был отключен и камера охлаждена, а затем развакуумирована и открыта. Вес остатка заготовки составил 15,3 г, а со стенок камеры и токоподводов было собрано 1,5 г порошка черного цвета следующего состава: твердые нерастворимые в толуоле примеси 1,3 г, C_{60} -0,16 г, C_{70} - 0,11 г, сумма высших фуллеренов - 0,02 г.

На практике синтез может осуществляться в устройстве, изображенном на фиг. 5.

Основной частью устройства является водоохлаждаемая камера 1 из нержавеющей стали, в центре которой размещается нагревательный элемент 2, например, кольцевой водоохлаждаемый индуктор из меди. По оси нагревательного элемента - индуктора перемещается эмиттер 3, представляющий собой стержень, составленный из шайб - заготовок и фиксируемый сверху и снизу держателями 4. Перемещение осуществляется с помощью механизма 5 подачи заготовок. Камера вакуумируется, причем движение заготовок происходит без нарушения вакуума благодаря использованию сильфонов 6.

При включении нагревательного элемента, например, при подключении индуктора к мощному высокочастотному источнику тока происходит разогрев наружных поверхностей шайб, находящихся внутри нагревательного элемента, например, индуктора. Механизм 5 перемещения осуществляет движение заготовок с такой скоростью, чтобы внешние части шайб - заготовок почти полностью испарились, а внутренние не успели при этом расплавиться. В полостях, образованных выступающими краями шайб, происходит интенсивное образование фуллеренов и сажи.

После испарения 50 - 70 % вещества исходной заготовки источник энергопитания отключается и камера охлаждается и развакуумируется. Конечным продуктом в этом случае является фуллеренсодержащая сажа, которая удаляется из камеры механическим способом.

При необходимости получения чистой смеси фуллеренов отдельно от сажи, в камеру 1 устанавливают верхний 7 и нижний 8 сборники сажи, представляющие собой емкости из термостойкого металла, например, вольфрама, в виде колец. В целях снижения потерь электромагнитной энергии сборники не имеют между собой гальванического контакта, однако, нагреваются нагревательным элементом 2, например, индуктором, через кварцевое кольцо 9. Толщина кольца подбирается таким образом, чтобы в процессе синтеза сборники нагревались до 1200 - 2000°C. Верхний сборник 7 закрыт сверху, а нижний 8 - снизу молибденовыми фильтрами 10 с отверстиями 10 - 100 мкм.

При синтезе около 90% сажи скапливается в нижнем сборнике, остальная - в верхнем. При указанной температуре происходит сублимация фуллерена и его диффузия сквозь сажу к менее нагретым частям камеры. Таким образом происходит

накопление сажи в сборниках, тогда как фуллерены конденсируются на стенках камеры, откуда они могут быть удалены механическим способом. Конечным продуктом здесь является смесь фуллеренов C_{60} , C_{70} и высших, а также сажа, пригодная для дальнейшего использования, в том числе для следующего цикла синтеза.

При необходимости может быть произведено разделение фуллеренов на фракции по молекулярным весам. Для этого в камеру 1 на сборники сажи 7 и 8 устанавливаются верхние 11, 12, 13 и нижние 14, 15, 16 коллекторы фуллеренов, представляющие собой кольца из меди с вертикальными каналами. Коллекторы нагреваются за счет теплопроводности от сборников сажи, и вдоль их каналов образуется градиент от 480 до 400°C.

В процессе синтеза пары фуллеренов из сборников сажи проходят через каналы коллекторов фуллеренов и конденсируются в них в соответствии с их температурами сублимации, которые зависят от молекулярного веса. На ближних коллекторах 13 и 14 конденсируется смесь высших фуллеренов C_{76} , C_{82} и других, на коллекторах 12 и 15 - C_{70} , на коллекторах 11 и 16 - C_{60} . Конечными продуктами здесь являются сажа, которую можно использовать при последующем синтезе, и указанные фракции фуллеренов.

Работа устройства для производства фуллеренов иллюстрируется примерами.

Пример 3. Для синтеза была подготовлена смесь из 40% остатков заготовок от предыдущего синтеза, 40 % сажи, полученной при синтезе, и 20% особо чистого графитового порошка. Смесь была гомогенизирована в механическом миксере и из нее была спрессованы заготовки в виде шайб диаметром 80 мм, высотой 30 мм, весом 130 г каждая. Прессование осуществлялось на механическом прессе с усилием 30 т. Шайбы были прогреты в электрической печи при 400°C.

Из 16 шайб общим весом 2080 г был составлен стержень и помещен в камеру с индуктором диаметром 100 мм. Камера была закрыта и вакуумирована до 10^{-5} Торр.

Через 10 с после подключения источника энергопитания 100кВт, 10 кГц был приведен в движение механизм 5, который перемещал заготовку снизу вверх через нагревательный элемент - индуктор со скоростью 500 мм/мин. После прохождения всей заготовки через нагревательный элемент - индуктор источник энергопитания был отключен, камера была повторно откачана до 10^{-5} Торр и на нагревательный элемент - индуктор была подана мощность 250 кВт. Через 10 с с помощью механизма перемещения заготовка была вновь проведена через нагревательный элемент - индуктор

в направлении сверху вниз с той же скоростью. После прохождения всей заготовки через нагревательный элемент - индуктор источник энергопитания был отключен, камера охлаждена и развакуумирована.

Из камеры были извлечены остатки заготовки общим весом 810 г и фуллеренсодержащая сажа с мелкими обломками заготовки общим весом 1260г. Сажа состояла из 79% нерастворимых в толуоле твердых компонентов: 20,2% C_{60} , 0,4% C_{70} и 0,5% смеси высших фуллеренов.

Пример 4. Использовались те же заготовки, что и в примере 3, однако в камеру 1 были установлены сборники сажи 7 и 8. Синтез проводился в том же режиме, что и в примере 3.

После открытия камеры было извлечено 805 г остатков заготовки, из сборников сажи - 980 г сажи, не содержащей фуллеренов, а со стенок камеры и внутренних деталей - 290 г черно-коричневого порошка следующего состава: 9,2% нерастворимых в толуоле твердых компонентов, 86,4% C_{60} , 1,8% C_{70} и 2,6% смеси высших фуллеренов.

Пример 5. Использовались те же заготовки, что и в примере 3, однако в камеру 1 были установлены как сборники сажи 7 и 8, так и коллекторы фуллеренов 11 -16. Синтез проводился в том же режиме, что и в примере 3.

После открытия камеры было извлечено 807 г остатков заготовки, из сборников сажи - 978 г сажи, не содержащей фуллеренов, с коллекторов фуллеренов собраны препараты, вес и состав которых приведены в табл.1 Кроме того, с внутренних деталей и стенок камеры было собрано 10,6 г смеси из 50% фуллеренов, 45% сажи и 5% обломков.

Таблица 1

Коллектор№	Масса (г)	Состав (%)		
		C_{60}	C_{70}	$C_{\text{высш}}$
13,14	262	99	<0,5	<0,5
12,15	4,4	10	68	22
11,16	5,6	1	30	69

Промышленная применимость

Фуллерены, существование которых было установлено в середине 80-ых годов, а эффективная технология получения разработана в 1990г., имеют большое прикладное значение.

Интерес к исследованиям фуллеренов связан, с одной стороны, широким разнообразием новых физико-химических явлений, которые происходят при участии фуллеренов, а с другой стороны - многообразными перспективами прикладного использования этого нового класса веществ.

Результаты исследований, выполненных в последние годы, указывают на значительные перспективы использования фуллеренов и материалов на их основе в различных областях науки и технологии. Так, использование фуллеренов в качестве присадки к смазочному маслу существенно, до 10 раз, снижает коэффициент трения металлических поверхностей и соответственно повышает износостойкость деталей и агрегатов. Фуллерены могут использоваться также в качестве основы для производства аккумуляторных батарей, обладающих более высокой эффективностью, малым весом, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с современными аккумуляторами.

Активно разрабатываются также другие возможности коммерческих применений фуллеренов, связанные, в частности, с разработкой новых композиционных материалов, созданием красителей для копировальных аппаратов, фотоприемников, элементов памяти и оптоэлектронных устройств, алмазных и алмазоподобных пленок, лекарственных препаратов, сверхпроводящих материалов и др. Особого внимания заслуживает проблема использования фуллеренов в медицине и фармакологии, особенно идея создания противораковых препаратов на основе водорастворимых соединений фуллеренов.

В настоящее время широкое внедрение технологий, использующих фуллереносодержащие материалы, затруднено в связи с относительно высокой стоимостью этих материалов.

Предлагаемый способ производства фуллеренов не имеет принципиальных ограничений по производительности и обеспечивает безотходный и экологически чистый процесс синтеза фуллеренов.

Формула изобретения

1. Способ производства фуллеренов, включающий образование углеродных кластеров с плоской гексагональной структурой путем нагревания твердой углеродосодержащей заготовки до температуры эмитирующей поверхности $4300 \pm 100^\circ\text{C}$, и последующий синтез из них молекул фуллеренов, отличающийся тем, что нагревание заготовки и синтез молекул фуллеренов осуществляют в вакууме, при этом синтез производят во встречно направленных или пересекающихся потоках углеродных кластеров.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что нагревание твердой углеродосодержащей заготовки производят резистивным, или индукционным, или магнетронным, или иным методом.

3. Способ по п. п. 1 или 2, нагревание осуществляют с использованием переменного электрического тока с частотой от 8 до 40 кГц.

4. Способ по п. п. 1 или 2, отличающийся тем, что твердой углеродосодержащей заготовке придают форму, обеспечивающую образование встречно направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при ее нагревании.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят отделение их от сажи.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что отделение фуллеренов от сажи производят путем испарения фуллеренов из сборников сажи при нагревании их до $700^\circ - 900^\circ\text{C}$.

7. Способ по п.п. 5 или 6, отличающийся тем, что после отделения фуллеренов производят сбор сажи, смешивают сажу с порошком графита, прессуют из этой смеси новую заготовку и просушивают ее в вакууме.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что просушивание заготовки осуществляют посредством ее нагрева в вакуумной камере для синтеза фуллеренов.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что одновременно с синтезом молекул фуллеренов производят их разделение на фракции по молекулярному весу.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что разделение фуллеренов на фракции производят на коллекторах, нагретых с образованием температурного градиента от 400° до 480° С.

11. Устройство для синтеза фуллеренов, включающее эмиттер, выполненный из твердой углеродосодержащей заготовки, помещенной в рабочую камеру, и средство нагрева эмиттера с источником энергопитания, отличающееся тем, что рабочая камера выполнена вакуумной, эмиттер имеет форму, обеспечивающую образование встречно направленных или пересекающихся потоков углеродных кластеров при его нагревании, при этом устройство дополнительно снабжено средством подачи и перемещения заготовки и блоком контроля и управления нагревом эмиттера.

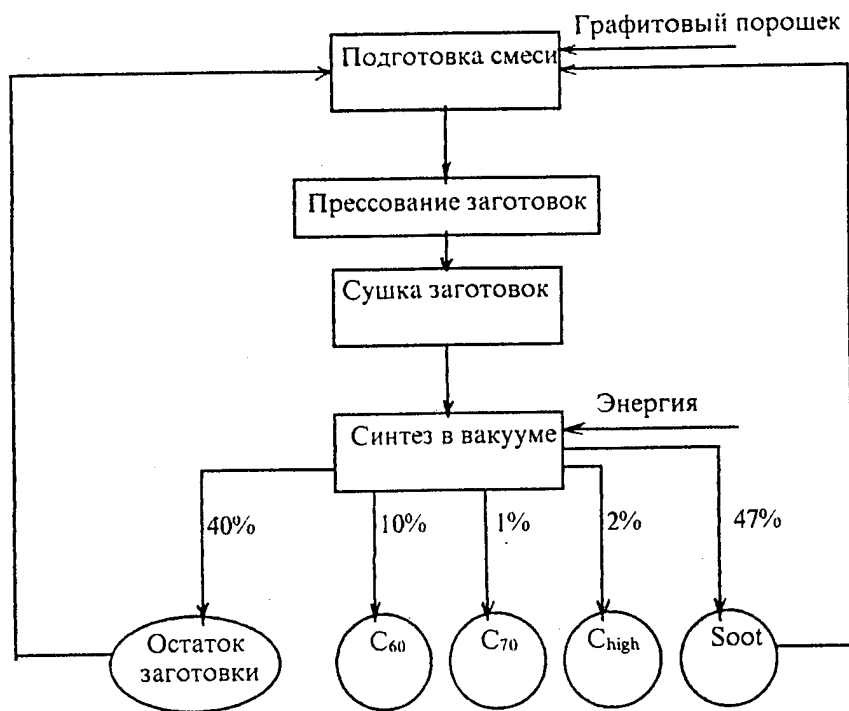
12. Устройство по п. 11, отличающийся тем, что оно дополнительно снабжено сборником сажи, установленным в рабочей камере.

13. Устройство по п. 12, отличающееся тем, что оно дополнительно снабжено коллекторами фуллеренов, выполненными с возможностью разделения фуллеренов на фракции по молекулярному весу.

14. Устройство по п. 12, отличающееся тем, что сборник сажи выполнен в виде двух емкостей, выполненных в виде колец из термостойкого металла, установленных концентрично относительно вертикально расположенного эмиттера, и разделенных между собой кварцевым кольцом, обеспечивающим нагрев емкостей до 1200° - 2000° С, при этом верхнее кольцо сборника закрыто сверху, а нижнее - снизу молибденовыми фильтрами с отверстиями.

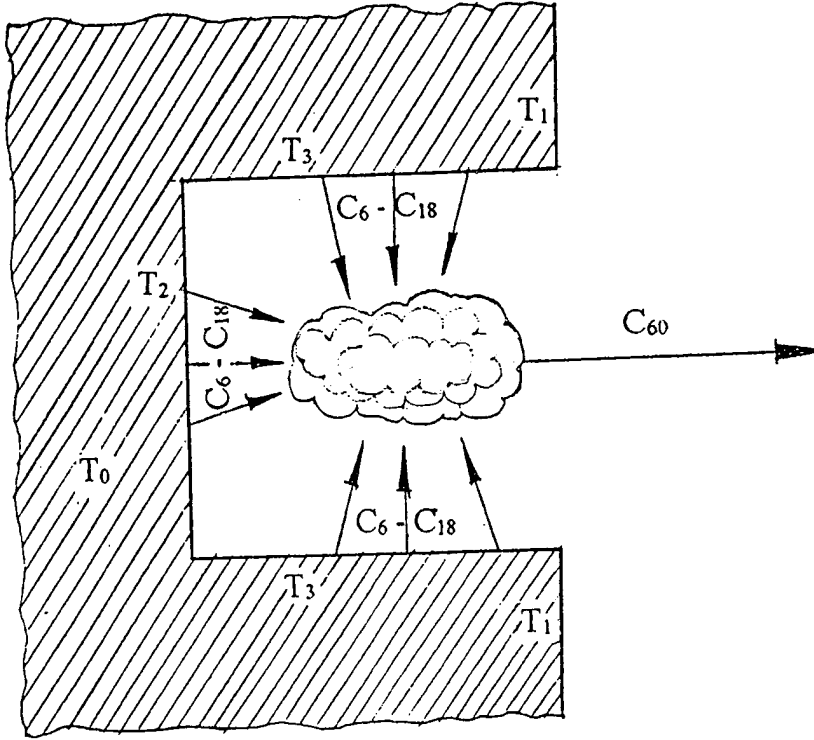
15. Устройство по п. 14, отличающееся тем, что коллекторы фуллеренов выполнены в виде двух колец из меди с вертикальными каналами, установленных непосредственно на верхнюю и под нижнюю емкости сборника сажи.

16. Устройство по любому из п. п. 11 - 14, отличающееся тем, что источник энергопитания выполнен в виде источника переменного тока с частотой от 8 до 40 кГц.

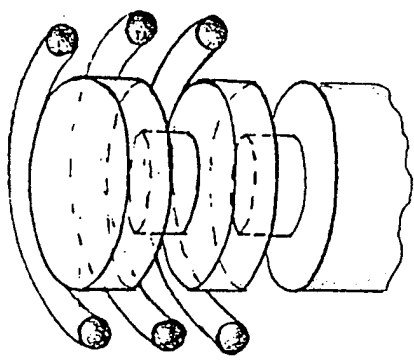
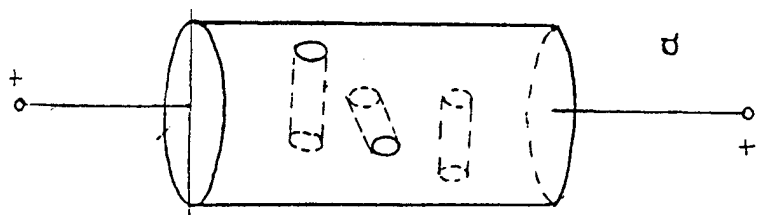


Фиг. 1

$$T_0 < T_1 < T_{crit} < T_2 < T_3$$



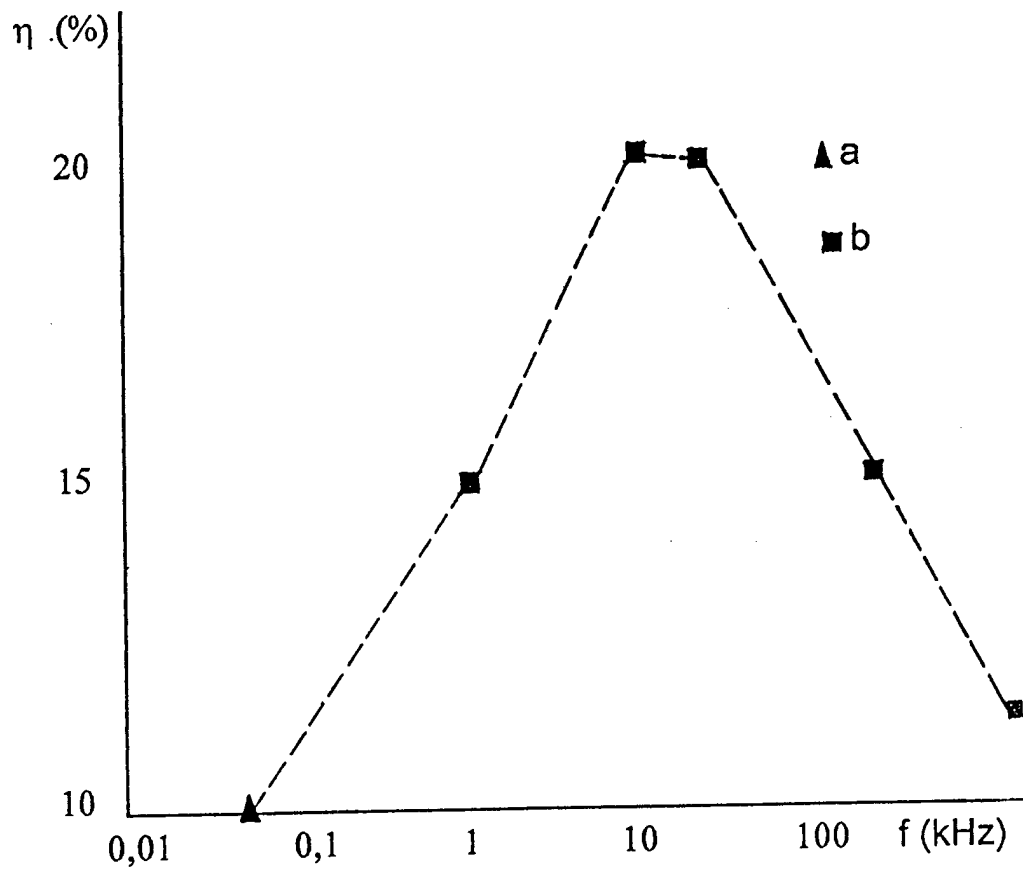
фиг. 2



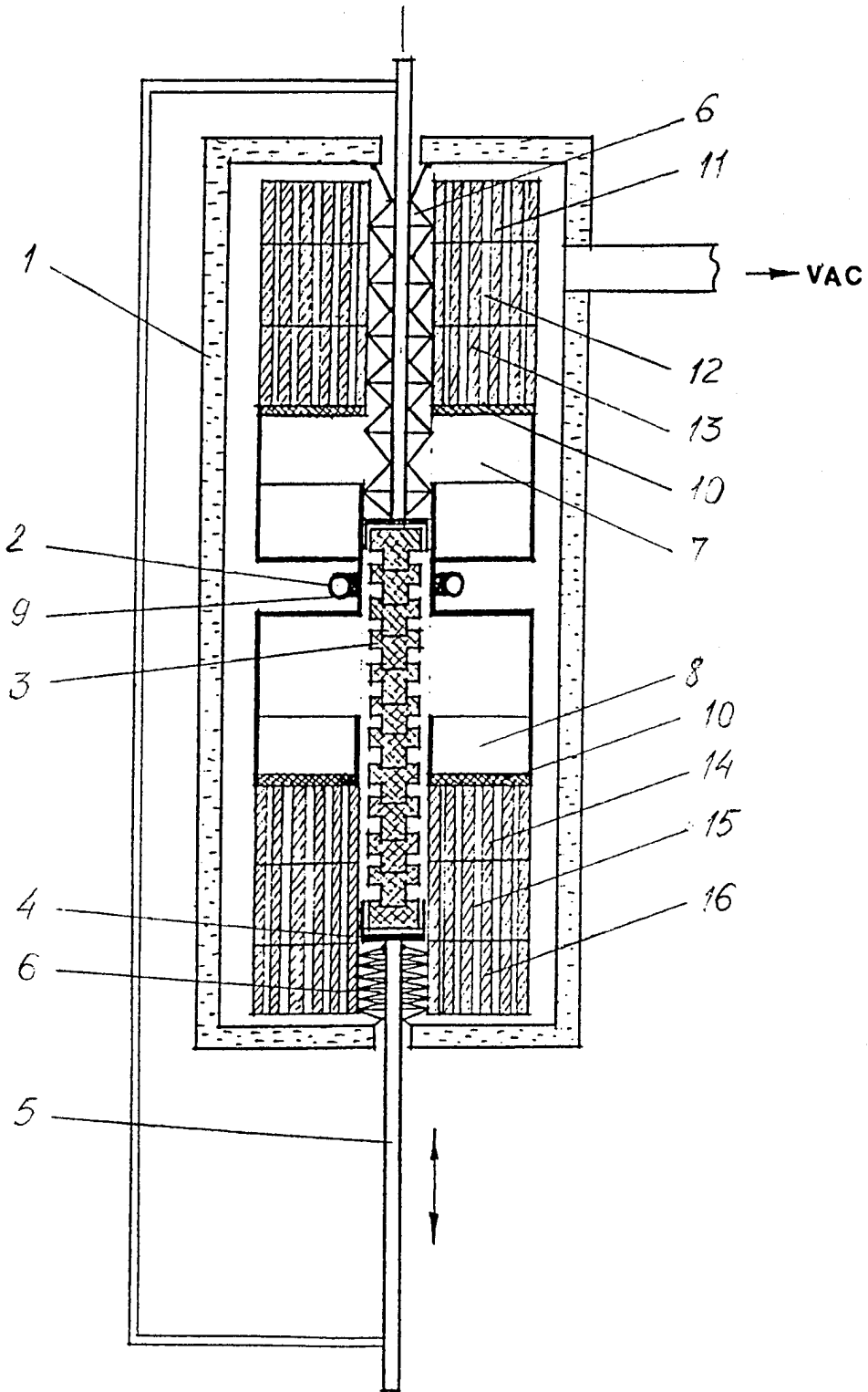
8

Фиг. 3

4/5



фиг. 4



Фиг. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 96/00317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B 31/00, 31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B 31/00-31/12, C09C 1/44-1/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SU, A1, 1587000 (V.V. LEVITSKY et al), 23 August 1990 (23.08.90)	1,5-10
A	US, A, 5300203 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY), 05 April 1994 (05.04.94)	1-16
A	US, A, 5510098 (UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA), 23 April 1996 (23.04.96)	1-16
A	EP, A1, 0646544 (KEESMANN, TILL), 05 April 1995 (05.04.95)	1-16
A	WO, A2, 94/02413 (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.), 03 February 1994 (03.02.94)	1-10
A	WO, A1 94/04461 (MATERIALS AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH CORPORATION), 03 March 1994 (03.03.94)	1-16
A	JP, A, 07237912 (UNIV NAGOYA), 12 September 1995 (12.09.95), the abstract	11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 1997 (15.04.97)

Date of mailing of the international search report

29 May 1997 (29.05.97)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 96/00317

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 07315819 (TOYO TANSO KK), 05 December 1995 (05.12.95), the abstract	1-4
A	JP, A, 08048510 (MIENO SATORU SANYO ALUM:KK), 20 February 1996 (20.02.96), the abstract	11
A	FULLERENES AND ATOMIC CLUSTERS, IW FAC-93, International Workshop, Abstracts of Invited lectures and Contributed Papers, October 4-9, 1993 (St. Peterburg, Russia): G.A. Dyuzhev et al "Fullerenes producing in an arc discharge", page 32	1-10
A	V.P. Bubnov et al "Production of fullerene-rich carbon soot by a D.C. and A.C. elect arc", page 60	1,5-10
A	V.L. Karnatsevich et al "The preparation of C ₆₀ fullerene from C ₆₀ /C ₇₀ extract by sublimation under vacuum", page 77	1,5-10
A	B.S. Kaverin et al "High-efficiency set for direct current arc synthesis of fullerene containing soot", page 78	1-16

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 96/00317

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C01B 31/00, 31/02 Согласно международной патентной классификации (МПК-6)			
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА: Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6 C01B 31/00-31/12, C09C 1/44-1/60			
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:			
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):			
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ			
Категория	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	
A	SU, A1, 1587000 (В.В. ЛЕВИЦКИЙ и др.), 23 августа 1990 (23.08.90)	1,5-10	
A	US, A, 5300203 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY), 05 апреля 1994 (05.04.94)	1-16	
A	US, A, 5510098 (UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA), 23 апреля 1996 (23.04.96)	1-16	
A	EP, A1, 0646544 (KEESMANN, TILL), 05 апреля 1995 (05.04.95)	1-16	
A	WO, A2, 94/02413 (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.), 03 февраля 1994 (03.02.94)	1-10	
A	WO, A1, 94/04461 (MATERIALS AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH CORPORATION), 03 марта 1994 (03.03.94)	1-16	
<input checked="" type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении			
* Особые категории ссылочных документов:			
"А"	документ, определяющий общий уровень техники	"Г"	более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
"Е"	более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее	"Х"	документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень
"О"	документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	"У"	документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории
"Р"	документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	"&"	документ, являющийся патентом-аналогом
Дата действительного завершения международного поиска	15 апреля 1997 (15.04.97)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске:	29 мая 1997 (29.05.97)
Наименование и адрес Международного поискового органа:	Всероссийский научно-исследовательский институт институт государственной патентной экспертизы, Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1	Уполномоченное лицо:	Н.Кодинец
Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Телефон №:	(095)240-5888

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 96/00317

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	JP, A, 07237912 (UNIV NAGOYA), 12 сентября 1995 (12.09.95), реферат	11
A	JP, A, 07315819 (TOYO TANSO KK), 05 декабря 1995 (05.12.95), реферат	1-4
A	JP, A, 08048510 (MIENO SATORU SANYO ALUM:KK), 20 февраля 1996 (20.02.96), реферат	11
	FULLERENES AND ATOMIC CLUSTERS, IWFAC-93, International Workshop, Abstracts of Invited lectures and Contributed Papers, October 4-9, 1993 (St.Peterburg, Russia):	
A	G.A. Dyuzhev et al "Fullerenes producing in an arc discharge", с.32	1-10
A	V.P. Bubnov et al "Production of fullerene-rich carbon soot by a D.C. and A.C. elect arc", с.60	1,5-10
A	V.L. Karnatsevich et al "The preparation of C ₆₀ fullerene from C ₆₀ /C ₇₀ extract by sublimation under vacuum", с.77	1,5-10
A	B.S. Kaverin et al "High-efficiency set for direct current arc synthesis of fullerene containing soot", с.78	1-16