

УДК 53.06, 53.092, 53.096, 544.23.022.522, 544.723.212  
DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-2-459-463

## **ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КРЕКИНГОМ ИЗ РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

**© А.И. Шевченко, К.В. Работягов, Е.М. Максимова,  
И.А. Наухацкий, Л.А. Батиашвили**

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского  
295007, Российская Федерация, Республика Крым, г. Симферополь, пр-т акад. Вернадского, 4  
E-mail: shevshenkoai@cfuv.ru

Переработка резиносодержащих изделий представляет собой интерес с экологической точки зрения. Кроме того, показано, что метод низкотемпературного каталитического крекинга позволяет получить из резиносодержащих отходов фуллеренсодержащий материал, что открывает перспективы к удешевлению производства фуллеренов. Такой углеродный материал был получен по технологии, разработанной в 2009–2011 гг. С помощью рентгенофазового анализа обнаружено, что в нем содержится около 3 % фуллерена  $C_{60}$ . Данное вещество характеризуется высокой пористостью и неплохими сорбционными свойствами, для исследования которых была проведена его активация гидротермическим методом. Особенно хорошо сорбент показал себя в случае поглощения нитрата железа. Порошок фуллеренсодержащего материала был спрессован при давлениях от 20 до 50 атм. Удельные сопротивления полученного материала в зависимости от давления сжатия составляют 3–10 Ом·см. После исследования вольт-амперных характеристик спрессованного вещества выяснилось, что его удельное сопротивление сначала увеличивается (при давлениях прессования 20–40 атм), а затем уменьшается. Изменения электропроводности наряду с высокой сорбционной способностью позволяют предположить о возможности использования углеродного материала в составе датчиков и сенсорных устройств. Энергии активации составили 0,06–0,15 эВ для неспрессованного вещества и 0,02–0,04 эВ – для спрессованного под давлением 40 атм.

**Ключевые слова:** фуллерены; фуллеренсодержащий материал; низкотемпературный синтез; сорбционная емкость; вольт-амперные характеристики

### **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время достаточно остро стоит вопрос об экологическом состоянии почвы, атмосферы и водных ресурсов. Рассматриваются и уже успешно решаются вопросы об утилизации отходов и использовании вторичного сырья. В 2009–2011 гг. была разработана технология переработки изношенных резиносодержащих изделий (автомобильных шин) [1]. Результатом переработки явилось получение следующих компонентов: горючий газ, бензин, мазут и углеродный твердый остаток, который содержит фуллерен  $C_{60}$ .

Как известно, фуллерены обладают рядом свойств, которые позволяют применять их в разных отраслях физики, химии и биологии. Высокий коэффициент поглощения оптического излучения фуллеренами представляет перспективы создания оптоэлектронных приборов толщиной в сотни нанометров [2]. В качестве других преимуществ фуллеренов и фуллеренсодержащих материалов (ФСМ) для оптоэлектроники можно отметить высокую адгезионную способность, устойчивость к внешним физическим и химическим факторам и термическую стабильность. Также данные углеродные компоненты применяются в качестве композитных материалов, позволяющих улучшить такие свойства, как модуль упругости, электрическую проводимость и уменьшить силу трения [3]. Кроме того, высокая сорб-

ционная емкость углеродных веществ представляет перспективы для использования ФСМ и фуллеренов в качестве сорбентов [4–5].

### **МЕТОД НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КРЕКИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФСМ**

Впервые полученные в 1985 г. воздействием лазера на графит [6], на сегодняшний день фуллерены  $C_{60}$  извлекают из фуллеренсодержащей сажи несколькими методами. Наиболее распространенным из них является использование дугового разряда [7–8]. Для данного метода характерен достаточно большой расход энергии. Сжигание углеродсодержащих материалов является несложным методом производства саж, однако оно не относится к экологически безвредным [8]. Более сложным способом является использование СВЧ-разряда [9]. Кроме того, применяется пиролиз, но для него используются не отходы, а относительно чистые вещества [10]. В целом все вышеупомянутые методы являются достаточно затратными уже на промежуточной стадии получения ФСМ порошка. Основных причин высокой стоимости две: относительно чистые исходные материалы и высокая температура формирования фуллеренов.

Решая экологическую и материальную задачу, разработанный метод представляет собой низкотемпера-

турный крекинг изношенных резиновых изделий при температуре 450–500 °C в присутствии катализатора на основе железа, меди и цинка. В результате проведения физико-химической реакции после отделения металлической части образовывается пористый углеродный фуллеренсодержащий материал. Его свойства характерны для туннельных и газовых саж, однако материал приближен к аморфному углероду пиролизного типа. Данное высказывание можно сделать, если проанализировать параметры, являющиеся основными для активных углей, а именно, удельную поверхность и сорбционную емкость, которая может быть оценена по поглощению газообразных и растворенных веществ.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФУЛЛЕРНОВ В ПОЛУЧЕННОМ ФСМ

Рентгенофазовый анализ показал наличие аморфного углерода, а также фуллерены  $C_{60}$  (рис. 1). Фуллерены  $C_{70}$  обнаружены не были.

Состав полученного материала представлен в табл. 1.

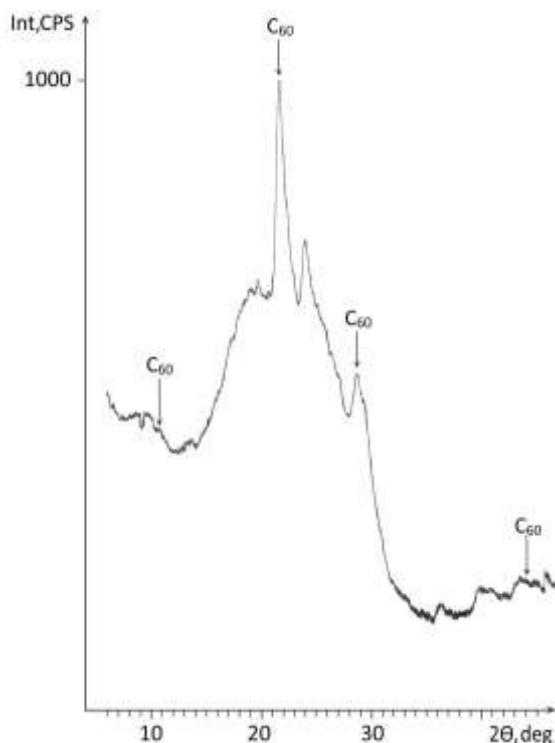


Рис. 1. Характерные пики  $C_{60}$  на рентгенограмме полученного углеродного материала

Таблица 1

#### Основные компоненты ФСМ

№ карточки	Состав	Международное название	Массовая доля, %
1100004	$C_8$	Carbon	28,9
9012588	C	Carbon	13,2
2101499	C	Carbon	12,9
9014004	C	Carbon	12,2
1101021	C	Carbon Graphite 3R	9,7
9012594	C	Carbon	7,7
9011073	$C_{60}$	Buckminsterfullerene	2,7
9012241	C	Supercubane	2,2
9012593	C	Carbon	2,0
9012592	C	Carbon	0,7

#### СОРБИОННЫЕ СВОЙСТВА

Тестовыми веществами для определения полной сорбционной емкости (СЕ) служили фенол, йод как неполярное неорганическое вещество, бриллиантовый зеленый (БЗ), нитрат железа (III) как полярное неорганическое вещество и смесь ароматических и алициклических углеводородов. Для определения исходных и остаточных концентраций веществ применялись стандартные методики, в то время как для БЗ также использовался метод калиброванных растворов, а для  $C_6H_5OH$  – фотометрическое определение оптической плотности комплекса фенолята железа(III).

По сравнению с активными углями значение СЕ для исследуемых образцов составило около 0,4 для фенола и 0,1 для бриллиантового зеленого (табл. 2). Относительно малые значения СЕ могут быть объяснены низкой поверхностной активностью.

Для увеличения активности поверхности ФСМ была осуществлена активация гидротермическим методом. При поглощении углеводородных материалов в результате проведения активации наблюдалась подобная неактивированному материалу сорбционная способность. По отношению к активированным углём марок БАУ-А и БАУ-Ац полученный материал поглощает 67 % йода. Очень хорошие характеристики наблюдались у ФСМ при адсорбции нитрата железа, сопоставимые с сорбентами на основе алюмоシリкатов и вдвое лучше кремнеземов и бентонитов.

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Полученный ФСМ был спрессован при различных давлениях (0–50 атм). После этого были исследованы его

Таблица 2

#### Полная СЕ (моль/кг)

Тип углеродного материала	Сорбируемое вещество	Полная СЕ (моль/кг)				
		$I_2$	$C_6H_5OH$	БЗ	$Fe(NO_3)_3$	$C_xH_y$
Молотый неактивированный	0,58	0,96	0,07	0,09	9,40	
Молотый активированный	2,70	3,82	0,94	1,70	9,61	
Комовый активированный	1,65	–	–	1,07	6,58	

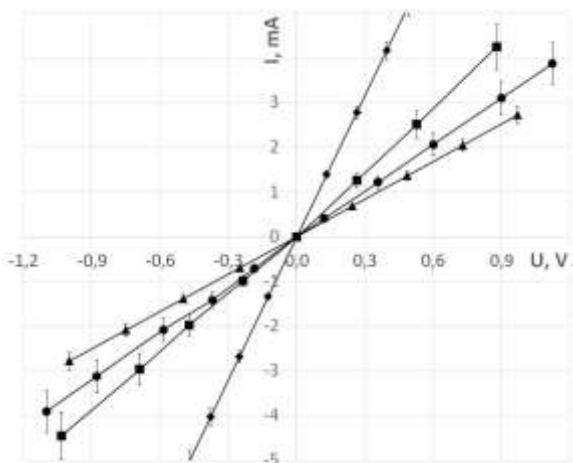


Рис. 2. Зависимость ВАХ ФСМ от давления. ■ – 20 атм; ● – 30 атм; ▲ – 40 атм; ♦ – 50 атм

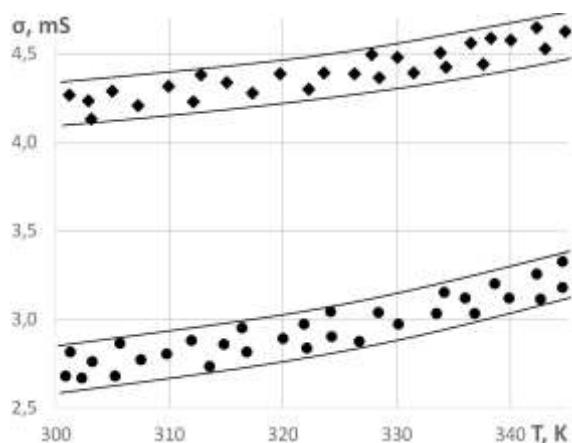


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости для несжатого (●) и сжатого при давлении в 40 атм (♦) ФСМ

вольт-амперные характеристики (ВАХ), представленные на рис. 2. Для измерений ВАХ формировались структуры металл – образец – металл.

Выше 20 атм и до 40 атм удельное сопротивление ФСМ увеличивается; в результате возникает предположение о том, что углеродные глобулы при сжатии разрушаются, их площадь соприкосновения становится меньше. При дальнейшем увеличении давления удельное сопротивление снижается. Это обусловлено опресовыванием разрушенных глобул и увеличением площади их контакта.

В целом, удельное сопротивление исследованного материала составляет около 3–10 Ом·см.

Температурные зависимости проводимости для ФСМ показали схожую тенденцию с полупроводниковыми материалами (рис. 3).

Для несжатого углерода энергии активации, полученные из температурных зависимостей проводимости, составили 0,06–0,15 эВ, для сжатого под давлением 40 атм – 0,02–0,04 эВ.

## ВЫВОДЫ

Низкотемпературный каталитический крекинг как метод производства ФСМ позволит утилизировать резиновые отходы, с одной стороны, и ущемить получение фуллеренов – с другой.

Также хорошие сорбционные свойства, особенно после активации, представляют возможность использования полученного ФСМ в качестве сорбентов, в частности для очистки воды. Удельное сопротивление исследованных порошковых ФСМ составляет порядком единиц Ом на сантиметр, а при прессовании меняется более чем в 3 раза. Удельные проводимости с увеличением температуры показали рост. Энергии активации полученных веществ лежат в диапазоне 0,02–0,15 эВ. Столь обширные изменения свойств исследованного материала могут быть использованы в различных датчиках, выстраиваемых на основе их физико-химических свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Работягов К.В., Сай Е.В., Максимова Е.М., Науhaцкий И.А., Карпенко Н.И., Шевченко А.И., Мазинов А.С. Исследование структуры и физико-химических свойств пористых углеродных материалов, полученных низкотемпературным крекингом // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». 2015. Т. 1 (67). № 3. С. 125-131.
- Vella E., Li H., Grégoire P., Tuladhar S.M., Vezie M.S., Few S., Bazán C.M., Nelson J., Silva-Acuña C., Bittner E.R. Ultrafast decoherence dynamics govern photocarrier generation efficiencies in polymer solar cells // Scientific Reports. 2016. V. 6. DOI: 10.1038/srep29437.
- Ma J., Guo Q., Gao H.-L., Qiu X. Synthesis of C<sub>60</sub>/graphene composite as electrode in supercapacitors // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2015. V. 23. № 6. P. 477-482.
- Muñoz J., Gallego M., Valcárcel M. Solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry using a fullerene sorbent for the determination of inorganic mercury(II), methylmercury(I) and ethylmercury(I) in surface waters at sub-ng/ml levels // Journal of Chromatography. 2004. V. 1055. № 1-2. P. 185-190.
- Aleksieva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V. Sorption of heavy metal ions by fullerene and polystyrene/fullerene film compositions // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 52. № 3. P. 443-447.
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162-163.
- Chilingarov N.S., Troyanov S.I. Unstable isomer of C<sub>90</sub> fullerene isolated as chloro derivatives, C<sub>90</sub>(Cl)<sub>10/12</sub> // Chemistry – An Asian Journal. 2016. V. 11. № 13. P. 1896-1899.
- Dunk P.W., Niwa H., Shinohara H., Marshall A.G., Kroto H.W. Large fullerenes in mass spectra // Molecular Physics. 2015. V. 113. № 15-16. P. 2359-2361.
- Hetzell R., Manning T., Lovingood D., Strouse G., Phillips D. Production of fullerenes by microwave synthesis // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2012. V. 20. № 2. P. 99-108.
- Chen Y., Zhang H., Zhu Y., Yu D., Tang Z., He Y., Wu C., Wang J. A new method of fullerene production: pyrolysis of acetylene in high-frequency thermal plasma // Materials Science and Engineering: B. 2002. V. 95. № 1. P. 29-32.

Поступила в редакцию 21 февраля 2017 г.

Шевченко Алексей Иванович, Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация, ассистент кафедры радиофизики и электроники Физико-технического института, e-mail: shevshenkoai@cfuv.ru

Работягов Константин Васильевич, Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и физической химии Таврической академии, e-mail: rabotyagov@simfi.net

Максимова Елена Михайловна, Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической физики и физики твердого тела Физико-технического института, e-mail: lenamax112@rambler.ru

Наухацкий Игорь Анатольевич, Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация, зав. лабораторией рентгеноструктурного анализа Физико-технического института, e-mail: nauhatsky@gmail.com

Батиашвили Лали Алексеевна, Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация, студентка Физико-технического института, e-mail: laliko2208@gmail.com

UDC 53.06, 53.092, 53.096, 544.23.022.522, 544.723.212  
DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-2-459-463

## FULLERENE-CONTAINING MATERIAL RECEIVED BY LOW-TEMPERATURE CRACKING FROM RUBBER-CONTAINING WASTES

© A.I. Shevchenko, K.V. Rabotyagov, E.M. Maksimova,  
I.A. Naukhatskiy, L.A. Batiashvili

V.I. Vernadsky Crimean Federal University  
4 Academician Vernadskiy Ave., Simferopol, Republic of Crimea, 295007  
E-mail: shevshenkoai@cfuv.ru

The processing of rubber-containing products has an interest from an ecological point of view. In addition, it has been shown that the method of low-temperature catalytic cracking makes it possible to obtain fullerene-containing material from rubber-containing wastes, which opens up prospects for improving of the production of fullerenes. Such carbon material was obtained using the technology developed in 2009–2011. Using X-ray diffraction analysis, it was found that it contains about 3 % C<sub>60</sub> fullerene. This substance is characterized by high porosity and good sorption properties, for the study of which it was activated by the hydrothermal method. Especially good sorbent showed itself in the case of absorption of iron nitrate. The powder of the fullerene-containing material was compressed at the pressures from 20 to 50 atm. The resistivities of the resulting material, depending on the compression pressure, are 3–10 Om·cm. After studying of the current-voltage characteristics of the pressed substance, it was found out that its resistivity first increases (at pressures of 20–40 atm), and then decreases. Changes in specific conductivity, along with high sorption capacity, suggest the possibility of using of the carbon material in sensors and sensory devices. The activation energies were 0.06–0.15 eV for the uncompressed substance and 0.02–0.04 eV for the compressed at the pressure of 40 atm.

**Key words:** fullerenes; fullerene-containing material; low-temperature synthesis; sorption capacity; current-voltage characteristics

## REFERENCES

1. Rabotyagov K.V., Say E.V., Maksimova E.M., Naukhatskiy I.A., Karpenko N.I., Shevchenko A.I., Mazinov A.S. Issledovanie struktury i fiziko-khimicheskikh svoystv poristykh uglerodnykh materialov, poluchennykh nizkotemperaturnym krekingom [Investigation of the structure and physicochemical properties for porous carbon materials obtained by low-temperature cracking]. *Uchenye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Seriya «Biologiya, khimiya» – Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, 2015, vol. 1 (67), no. 3, pp. 125-131. (In Russian).
2. Vella E., Li H., Grégoire P., Tuladhar S.M., Vezie M.S., Few S., Bazán C.M., Nelson J., Silva-Acuña C., Bittner E.R. Ultrafast decoherence dynamics govern photocarrier generation efficiencies in polymer solar cells. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6. DOI: 10.1038/srep29437.
3. Ma J., Guo Q., Gao H.-L., Qin X. Synthesis of C<sub>60</sub>/graphene composite as electrode in supercapacitors. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2015, vol. 23, no. 6, pp. 477-482.
4. Muñoz J., Gallego M., Valcárcel M. Solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry using a fullerene sorbent for the determination of inorganic mercury(II), methylmercury(I) and ethylmercury(I) in surface waters at sub-ng/ml levels. *Journal of Chromatography A*, 2004, vol. 1055, no. 1-2, pp. 185-190.

5. Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V. Sorption of heavy metal ions by fullerene and polystyrene/fullerene film composites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, vol. 52, no. 3, pp. 443-447.
6. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, vol. 318, pp. 162-163.
7. Chilingarov N.S., Troyanov S.I. Unstable isomer of C<sub>90</sub> fullerene isolated as chloro derivatives, C<sub>90</sub>(1)Cl<sub>10/12</sub>. *Chemistry – An Asian Journal*, 2016, vol. 11, no. 13, pp. 1896-1899.
8. Dunk P.W., Niwa H., Shinohara H., Marshall A.G., Kroto H.W. Large fullerenes in mass spectra. *Molecular Physics*, 2015, vol. 113, no. 15-16, pp. 2359-2361.
9. Hetzel R., Manning T., Lovingood D., Strouse G., Phillips D. Production of fullerenes by microwave synthesis. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2012, vol. 20, no. 2, pp. 99-108.
10. Chen Y., Zhang H., Zhu Y., Yu D., Tang Z., He Y., Wu C., Wang J. A new method of fullerene production: pyrolysis of acetylene in high-frequency thermal plasma. *Materials Science and Engineering: B*, 2002, vol. 95, no. 1, pp. 29-32.

Received 21 February 2017

Shevchenko Alexey Ivanovich, V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Republic of Crimea, Russian Federation, Assistant of Radiophysics and Electronics Department of Physics and Technology Institute, e-mail: shevshenkoai@cfuv.ru

Rabotyagov Konstantin Vasilyevich, V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Republic of Crimea, Russian Federation, Candidate of Chemistry, Associate Professor of General and Physical Chemistry Department of Taurida Academy, e-mail: rabotyagov@simfi.net

Maksimova Elena Mikhaylovna, V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Republic of Crimea, Russian Federation, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Associate Professor of Theoretical Physics and Solid State Physics Department of Physics and Technology Institute, e-mail: lenamax112@rambler.ru

Naukhatskiy Igor Anatolyevich, V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Republic of Crimea, Russian Federation, Head of X-ray Crystallography Laboratory of Physics and Technology Institute, e-mail: nauhatsky@gmail.com

Batiashvili Lali Alexeyevna, V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Republic of Crimea, Russian Federation, Student of Physics and Technology Institute, e-mail: laliko2208@gmail.com

#### Информация для цитирования:

Шевченко А.И., Работягов К.В., Максимова Е.М., Науходский И.А., Батиашвили Л.А. Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным крекингом из резиносодержащих отходов // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2017. Т. 22. Вып. 2. С. 459-463. DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-2-459-463

Shevchenko A.I., Rabotyagov K.V., Maksimova E.M., Naukhatskiy I.A., Batiashvili L.A. Fullerensoderzhashchiy material, poluchenny nizkotemperaturnym krekingom iz rezinosoderzhashchikh otkhodov [Fullerene-containing material received by low-temperature cracking from rubber-containing wastes]. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, 2017, vol. 22, no. 2, pp. 459-463. DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-2-459-463 (In Russian).