

Синтез и исследование железо-фуллереновых кластеров

© Н.В. Булина, Э.А. Петраковская, А.В. Марачевский, И.С. Литяева*, И.В. Осипова*,
Г.А. Глушченко, W. Krätschmer**, Г.Н. Чурилов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Красноярский государственный технический университет,
660074 Красноярск, Россия

** Институт ядерной физики им. Макса-Планка,
D-69029 Гейдельберг, Германия

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 25 августа 2005 г.)

Приведены результаты плазмохимического синтеза и исследования методом электронного магнитного резонанса железо-фуллереновых кластеров. Показано, что такие кластеры можно получать как при плазменном синтезе фуллеренов с железом, так при смешивании раствора фуллеренов и порошка наночастиц железа, покрытых углеродной оболочкой. Приведена методика разделения железо-фуллереновых кластеров методом жидкостной хроматографии.

Работа выполнена при частичной поддержке фондов INTAS (проект N 01-2399), РФФИ (проект № 03-03-32326) и Министерства образования и науки (программа „Развитие научного потенциала высшей школы“), а также поддержана Советом по грантам Президента РФ.

PACS: 61.48.+c, 76.30.Mi

Наноразмерные и наноструктурные материалы обладают уникальными механическими, физическими и химическими свойствами [1,2]. Трудно переоценить их значение в области высоких технологий. С ними связывают решение актуальных задач в области электронной промышленности, энергетики, авиационной промышленности, машиностроения, химии, биологии и медицины. [3]. Однако решение прикладных задач напрямую зависит от уровня фундаментальных знаний. Имеющегося экспериментального материала по наноразмерным материалам не достаточно не только для построения теории, но и для выработки основополагающих концепций. Даже терминологию в области описания наноразмерных материалов нельзя считать устоявшейся. Одни исследователи предпочитают использовать термин наночастицы [4], другие кластеры [5]. В настоящей работе будем придерживаться термина „кластеры“, так как считаем, что он применим к частицам малого размера (менее 10^2 nm), формирующихся при синтезе, а не при измельчении массивных объектов.

Один из основных вопросов связан с зависимостью свойств кластеров от их размера. Как правило, трудность состоит в процессе выделения моноразмерных кластеров и еще большая трудность — в их стабилизации [2,6].

Проводя синтез фуллереновых производных с металлами, мы неоднократно замечали, что кроме фуллеренов экстрагируются и металлические частицы. Как показали исследования, проведенные методом электронной микроскопии, эти частицы покрыты непроводящей углеродной оболочкой [7].

Фуллерены имеют сравнительно большие размеры молекул (0.7–1 nm) и общую π -систему большого количества электронов, определяющих высокую поляри-

зуемость молекулы. Это должно приводить к возникновению Ван-дер-ваальсова взаимодействия как между самими фуллеренами, так и между фуллеренами и другими кластерами или молекулами. Мы использовали это свойство фуллеренов для выделения и разделения кластеров железа.

1. Экспериментальная часть

Для проведения сравнительного анализа был получен ряд образцов фуллеренов с железом, в коротких реакциях присоединения проводилось плазмохимическим методом (метод А) и простым смешиванием двух компонент (метод Б).

$(\text{Ful} + \text{Fe})^A$. Порошок железа распылялся в фуллереновой дуге переменного ВЧ тока (44 kHz) при атмосферном давлении [8]. Разряд осуществлялся между внешним электродом, выполненным в виде графитовой втулки, и внутренним — в виде графитового стержня с осевым отверстием, заполненным порошком карбонильного железа марки ОСЧ (размер частиц до $70 \mu\text{m}$). Испаренный углерод и железо конденсировались на стенках камеры в виде фуллереносодержащего сажевого конденсата, который собирался и заливался бензолом с целью выделения фуллереновой смеси. Фильтрация проводилась через бумажный фильтр марки ФС-III. Далее растворитель выпаривался при нормальных условиях до образования порошка — образец $(\text{Ful} + \text{Fe})^A$.

$(\text{C}_{60} + \text{Fe})^A$, $(\text{C}_{70} + \text{Fe})^A$ и $(\text{HFul} + \text{Fe})^A$. Методом жидкостной колоночной хроматографии на сорбенте для хроматографии Al_2O_3 LSL_{2545/40}, частицы которого покрыты слоем углерода при плазменной обработке [9], образец $(\text{Ful} + \text{Fe})^A$ разделен на три фракции.

Элюирование первой фракции (образец $(C_{60} + Fe)^A$) велось 50% смесью бензола и *n*-гексана, второй (образец $(C_{70} + Fe)^A$) и третьей фракций (образец $(HFul + Fe)^A$) — бензолом. Из полученных растворов растворитель выпаривался при нормальных условиях.

$(Ful + Fe)^B$. Распыление углеродного графитового стержня, осевое отверстие которого заполнено порошком карбонильного железа, проведено в условиях, когда фуллерены не образуются даже в незначительных количествах. Использовался дуговой разряд килогерцового диапазона частот в потоке гелия между центральным электродом — графитовым стержнем и внешним электродом — индуктором [10]. Полученный таким образом порошок углерода и железа заливался растворенными в бензоле чистыми фуллеренами, не содержащими каких-либо металлов. Раствор тщательно перемешивался, фильтровался и выпаривался.

$(C_{60} + Fe)^B$ и $(C_{70} + Fe)^B$. Образцы получались по той же методике, что и $(Ful + Fe)^B$, только вместо фуллереновой смеси использовались фуллерены C_{60} (99.98%) и C_{70} (99.5%) соответственно.

Структура и состав образцов исследовались методами порошковой рентгеновской дифракции (дифрактомер ДРОН-4), электронного магнитного резонанса (ЭМР) (спектрометр SE/X-2544 и РЭ1308), спектрального флуоресцентного анализа (спектрометр СПАРК-1), электронной спектроскопии (спектрофотометр Uvikon 943, диапазон 200–700 nm) и масс-спектроскопии (времяпролетный масс-спектрометр Bruker BIFLEX).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Метод А. Исследования, проведенные методом порошковой рентгеновской дифракции, показывают, что в саже, собранной со стенок камеры при распылении порошка железа в фуллереновой дуге, присутствует ~ 10% ОЦК железа с размером кристаллитов менее 1 μm . При анализе методом электронной микроскопии зарегистрированы частицы сажи с вкрапленными в них металлическими частицами, которые имеют средний размер 10 nm.

В образце $(Ful + Fe)^A$ методом спектрального флуоресцентного анализа установлено присутствие 0.12% железа. В масс-спектре образца какие-либо фуллереновые производные не зарегистрированы.

Методом ЭМР как в исходной смеси фуллеренов $(Ful + Fe)^A$, так и в компонентах хроматографическо-

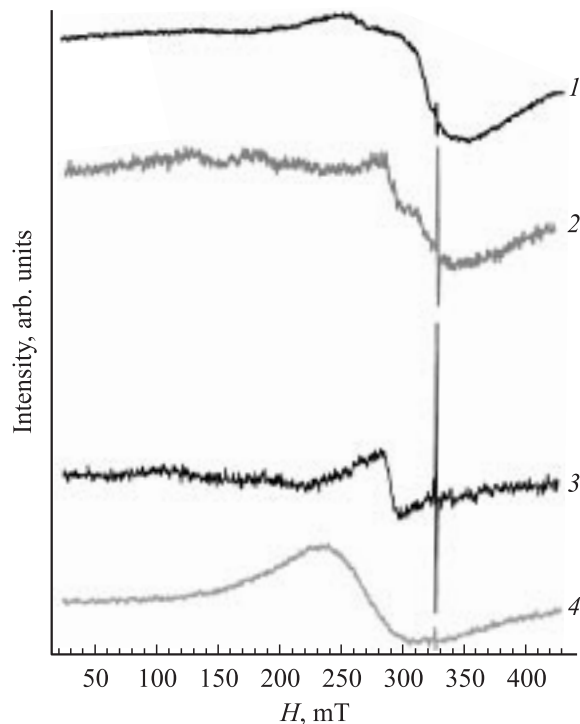


Рис. 1. Спектры магнитного резонанса в X-диапазоне для фуллеренов с железом, полученных методом А: 1 — $(Ful + Fe)^A$, 2 — $(C_{60} + Fe)^A$, 3 — $(C_{70} + Fe)^A$, 4 — $(HFul + Fe)^A$.

го разделения $(C_{60} + Fe)^A$, $(C_{70} + Fe)^A$ и $(HFul + Fe)^A$ зарегистрированы узкая линия фуллеренового радикала $g = 2.001$ [11] и линии кластеров оксида железа и изолированных кластеров железа (рис. 1, таблица). В спектрах образцов, полученных в процессе хроматографии, отчетливо просматривается разделение различных кластеров, присутствовавших в исходном веществе $(Ful + Fe)^A$. Индивидуальные фуллереновые компоненты содержат разные наночастицы, размер которых составляет не более 10 nm. В $(C_{70} + Fe)^A$ зарегистрирован только один тип кластеров, который также наблюдается в $(C_{60} + Fe)^A$ (см. таблицу). В ЭМР спектре образца $(HFul + Fe)^A$ присутствует широкая линия от кластеров значительно большего размера (10–50 nm).

Предполагаем, что во всех исследованных образцах содержатся кластеры типа $nC_x \cdot mFe_yO_z$, где $n > 1$; $m > 1$; $x > 60$; $y = 1, 2, 3$; $z = 0, 3, 4$. Молекулы фуллерена, вероятнее всего, соединены с кластерами оксида железа и чистого железа Ван-дер-ваальсовыми силами, так как в электронных спектрах смещения или появления новых полос поглощения не зарегистрировано.

В спектрах наблюдается зависимость интенсивности линии радикала от интенсивности линий ЭМР, относящихся к кластерам: чем больше содержание железа, тем меньше интенсивность радикала. Это свидетельствует в пользу того, что магнитная связь между атомами железа реализуется через молекулу фуллерена, что также отмечалось авторами [12].

Параметры линий ЭМР в образцах, полученных методом А

Образцы	Эффективный g -фактор	Ширина линии ΔH , mT
$(Ful + Fe)^A$	2.4; 2.24; ~ 2.1	83; 26; ~ 10
$(C_{60} + Fe)^A$	2.24; ~ 2.10	26; ~ 10
$(C_{70} + Fe)^A$	2.24	26
$(HFul + Fe)^A$	2.40	83

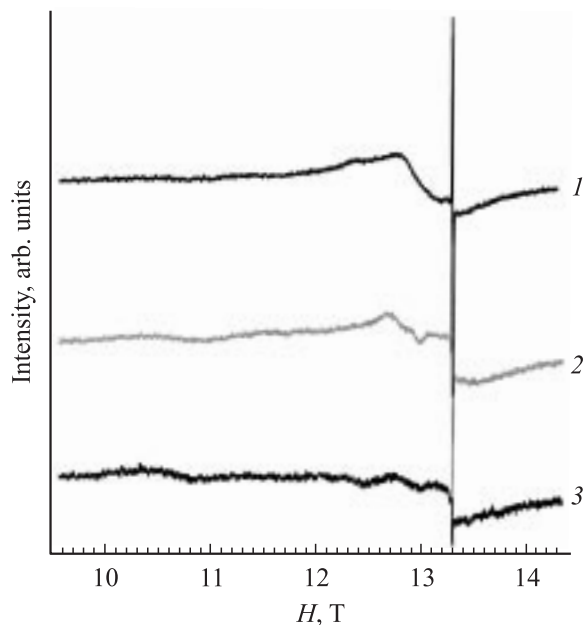


Рис. 2. Спектры магнитного резонанса в Q -диапазоне для фуллеренов с железом, полученных методом Б: 1 — $(\text{Ful} + \text{Fe})^B$, 2 — $(\text{C}_{60} + \text{Fe})^B$, 3 — $(\text{C}_{70} + \text{Fe})^B$.

2.1. Метод Б. Железо-углеродный порошок, полученный при распылении карбонильного железа в углеродно-гелиевой плазме, не содержит фракции, растворимой в бензоле. Однако при смешивании этого порошка с чистой фуллереновой смесью в бензольный раствор кроме фуллеренов переходит и железо: фуллереновый экстракт содержит 0.1% Fe (образец $(\text{Ful} + \text{Fe})^B$).

В ЭМР спектрах образцов $(\text{Ful} + \text{Fe})^B$, $(\text{C}_{60} + \text{Fe})^B$ и $(\text{C}_{70} + \text{Fe})^B$ так же, как и в случае метода А, кроме узкой линии фуллеренового радикала присутствуют линии, показывающие наличие кластерных образований, связанных с железом (рис. 2).

Объединение фуллеренов и исходного порошка карбонильного железа не приводит к подобным результатам. Фуллереновый экстракт в этом случае не содержит железо. Данный факт указывает на то, что присоединение фуллеренов к кластерам железа происходит за счет наличия у них углеродной оболочки.

3. Выводы

Проведенные исследования показали, что в бензольном растворе фуллерены и наночастицы железа, покрытые углеродом, образуют кластеры типа $n\text{C}_x \cdot m\text{Fe}_y\text{O}_z$, где $n > 1$; $m > 1$; $x > 60$; $y = 1, 2, 3$; $z = 0, 3, 4$. Размер кластеров составляет $1-10^2$ нм. Такие наноструктуры образуются как при плазмохимической реакции присоединения железа с фуллереном, так и при простом смешивании двух компонент: раствора фуллеренов и порошка наночастиц железа, покрытых углеродной оболочкой.

Впервые показано, что при хроматографическом разделении фуллереновой смеси, содержащей кластеры железа, возможно выделение индивидуальных фуллеренов, содержащих определенный тип кластеров.

В дальнейшем планируется провести более детальное исследование полученных веществ с целью определения структуры полученных соединений и их стабильности.

Список литературы

- [1] Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. Пер с англ. Мир, М. (2002). 292 с.
- [2] В.Д. Лахно. Кластеры в физике, химии, биологии. НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, Ижевск (2001). 256 с.
- [3] А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. Физика низкоразмерных систем. Наука, СПб. (2001). 160 с.
- [4] K.J. Klabunde. Free Atoms, Clusters and Nanosizes Particles. Academic Press, San Diego (1994). 311 p.
- [5] U. Kreibitz. Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Clusters **3**, 239 (1986).
- [6] Г.Б. Сергеев. Нанохимия. Изд-во МГУ, М. (2003). 288 с.
- [7] G.N. Churilov, E.A. Petrakovskaya, N.V. Bulina, S.G. Ovchinnikov, A.P. Puzyr'. Mol. Mat. **13**, 1-4, 105 (2000).
- [8] Г.Н. Чурилов. ПТЭ **1**, 5 (2000).
- [9] G.N. Churilov, E.A. Petrakovskaya, N.V. Bulina, A.V. Marachevsky, S.A. Gryaznova, N.G. Vnukova, P.V. Novikov. Int. symp. on carbon of catalysis. Lausanne (2004). P. 181.
- [10] Д.П. Сыченко, Н.Г. Внукова, В.А. Лопатин, Г.А. Глущенко, А.В. Марачевский, Г.Н. Чурилов. ПТЭ **3**, 1 (2004).
- [11] S. Kukulish, D. Huffman. Chem. Phys. Lett. **182**, 263 (1991).
- [12] E. Zybov, P. Byszewski, V. Chabanenko, E. Kowalska, L. Gladczuk, R. Kochkanjan. J. Magn. Magn. Mater. **222**, 1-2, 89 (2000).