

02;03;04;12

## Образование фуллеренов в дуговом разряде в присутствии водорода и кислорода

© Д.В. Афанасьев,<sup>1</sup> А.А. Богданов,<sup>1</sup> Д. Дайнингер,<sup>2</sup> Г.А. Дюжев,<sup>1</sup> В.И. Каратаев,<sup>1</sup> А.А. Кругликов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт инновационных технологий,  
Кетен, Германия

(Поступило в Редакцию 3 сентября 1998 г.)

Исследуется образование фуллеренов в дуге с графитовыми электродами в смесях гелия с кислородом и водородом, а также в чистом кислороде и водороде. Зарегистрированы спектры излучения дуги, масс-спектры сажи, полученной в дуге; определено содержание фуллеренов в саже. Показано, что даже в чистом водороде фуллерены образуются в заметных количествах ( $\sim 1\%$ ).

После открытия фуллеренов прошло уже достаточно много времени, однако загадка эффективного образования фуллереновых молекул в дуговом разряде до сих пор остается в значительной мере не раскрытой. В этой ситуации может оказаться полезной информация о синтезе фуллеренов в дуге в условиях, сильно отличающихся от оптимальных. Целью настоящей работы является изучение влияния водорода и кислорода на образование фуллеренов в дуговом разряде.

### Эксперимент

Дуговые разряды изучались в водоохлаждаемой вакуумной камере диаметром 180 мм. Вертикально расположенные графитовые электроды диаметром  $d_{el} = 6$  мм крепились к подвижным водоохлаждаемым держателям, которые вводились в камеру через торцевые фланцы с помощью уплотнений Вильсона. Объем камеры составлял 16 л. Перед разрядом камера откачивалась до давления меньше 0.1 Тортг и промывалась гелием. Затем в нее напускались исследуемые газы и смеси. В камере имелись смотровые окна для вывода излучения разряда. Излучение в диапазоне 360–700 нм регистрировалось с помощью монохроматора МДР-23 и фотоэлектронного умножителя или с помощью спектрографа ИСП-51 (со стеклянной призмой) на фотопленке.

При фотографической регистрации спектра использовалась короткофокусная линза и призма Дове, что позволяло регистрировать излучение разряда из областей, расположенных на разном расстоянии по радиусу от оси разряда. При высоте щели 8–10 мм можно было зарегистрировать излучение из разрядной области диаметром примерно 40 мм.

После разряда сажа собиралась со стенок камеры. Навеска сажи (50 мг) смешивалась с толуолом (25 см<sup>3</sup>), после чего происходила экстракция растворимых компонентов сажи в толуол. Спектры поглощения полученных растворов регистрировались на спектрофотометре в диапазоне 300–600 нм. Для ряда режимов были получены

масс-спектры летучих компонент сажи на времяпролетном масс-спектрометре типа масс-рефлектрон. Пары исследуемой смеси вводились в ионизационную камеру масс-рефлектрона с помощью нагрева микронавески сажи в печке.

### Полученные результаты

а) Смеси гелий + водород. Как правило, исследовались режимы с давлением гелия 70 Тортг и током 80 А. Добавка водорода составляла от 0.1 до 30 Тортг. Некоторые разряды проводились в атмосфере чистого водорода при давлении 20 и 70 Тортг.

Регистрция линии атомарного водорода  $H_{\alpha}$  (656.28 нм) во время разряда показала, что интенсивность свечения этой линии уменьшается и через некоторое время  $\tau_H$  свечение полностью исчезает. Зависимость  $\tau_H$  от начального давления гелия показана на рис. 1. Особенно наглядно исчезновение водорода из камеры можно видеть в экспериментах с разрядом в чистом водороде. Давление в таком разряде плавно падает до нуля (рис. 2). Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что гелий сильно замедляет уход водорода. Очевидно, что водород, соединяясь с парами углерода, образует разнообразные углеводороды, которые высаживаются на стенки камеры вместе с сажей. Это подтвердили масс-спектры сажи, полученной в таких разрядках. Они состоят из множества пиков в области до 400–500 и с периодичностью 14 и 20 и. В этой области максимальные пики зарегистрированы на 152, 178, 202, 226, 252 и. Положение этих пиков совпадает с ранее обнаруженными пиками полиароматических углеводородов (ПАУ) в условиях лазерного испарения графита в смеси аргон–водород [1]. Суммарное количество таких ПАУ в саже даже для разряда в чистом водороде не превышает 1%.

В исследованных режимах скорость эрозии анода  $\approx 3$  мг/с, тогда как средняя скорость "выгорания" водорода на порядок меньше. Поскольку соотношение углерода

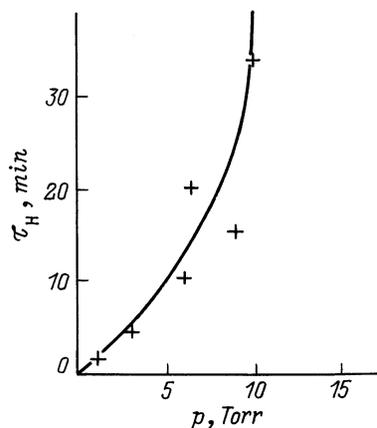


Рис. 1. Зависимость времени  $\tau_H$  исчезновения свечения линии  $H_\alpha$  от начального давления при  $p_{He} = 70$  Torr,  $I = 80$  А.

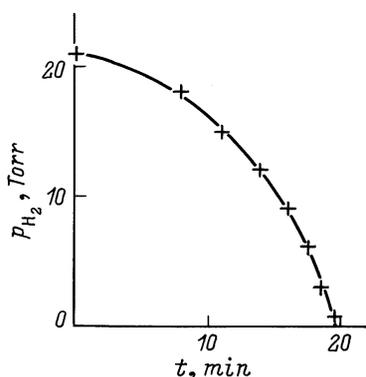


Рис. 2. Изменение давления в разряде в чистом водороде при  $I = 80$  А.

и водорода в ПАУ составляет примерно 2:1, а масс-спектрометрия обнаруживает очень небольшое количество гидрогенизированных фуллеренов  $C_{60}H_x$ , где  $x < 3$ , то, следовательно, подавляющая часть водорода входит в состав нелетучих компонент сажи с очень большой массой.

В отличие от предыдущих работ [1,2] с помощью масс-спектропии было обнаружено, что в небольших количествах фуллерены образуются даже в разрядах, горящих в атмосфере чистого водорода.

Содержание фуллеренов в саже  $\alpha$  увеличивается при уменьшении примеси водорода в смеси и при увеличении времени горения разряда  $\tau_p$ . Очевидно, что при  $\tau_p \gg \tau_H$  содержание фуллеренов  $\alpha$  должно практически сравняться со значением  $\alpha = 14\%$  для разряда в чистом гелии. Это подтвердили масс-спектры и измерения  $\alpha$  с помощью спектров поглощения растворов.

Следует отметить, что для таких режимов спектры поглощения (рис. 3) могут отличаться от стандартных спектров растворов фуллеренов, поскольку из сажи в раствор переходят все растворимые углеводороды, которые образовались в разряде. Особенно большие отличия видны для разрядов в чистом водороде (кривые 4 и 5),

где от сильного максимума фуллеренового поглощения на  $\lambda = 335$  nm осталась лишь особенность в виде ступеньки на плавно растущей кривой поглощения. Естественно, что эти отличия уменьшаются с уменьшением давления водорода и увеличением  $\tau_p$ .

Хотя стандартный метод определения  $\alpha$  по поглощению растворов здесь неприменим, с помощью масс-спектропической методики было показано, что содержания фуллеренов в режимах, соответствующих зависимостям 2, 3 и 5 на рис. 3, относятся как 10:5:1. Несмотря на столь значительную разницу в абсолютных значениях  $\alpha$ , относительное содержание фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в этих трех режимах очень близко и составляет 84:16. Во всех режимах сажа содержит также высшие фуллерены (до  $C_{84}$ ) общим количеством 3–5%.

При интерпретации результатов регистрации излучения разряда следует иметь в виду, что из спектров, полученных на фотопленке с экспозицией в несколько секунд, можно определять лишь усредненные по колебаниям в пространстве токового канала интенсивности атомных или молекулярных линий.

В спектре разряда в чистом гелии зарегистрированы только сильные молекулярные полосы системы Свана, молекулы  $C_2$  и фиолетовой системы молекулы CN, а также атомарные линии HeI и CI [3,4]. Внутри межэлектродного промежутка свечение атомарных линий усиливается к катоду, а молекулярных полос — к аноду. В радиальном направлении свечение атомарных линий сосредоточено в достаточно узком канале диаметром 1–1.5  $d_{el}$ . Атомарные линии фиксируют в дуге область максимальных температур, которая совпадает с токовым каналом. Молекулярные полосы светят и на дальней периферии разряда (в области 40 mm и более). На некоторых снимках светимость молекулярных полос имеет два максимума, расположенных непосредственно по обе стороны от области, где наблюдается свечение атомарных линий.

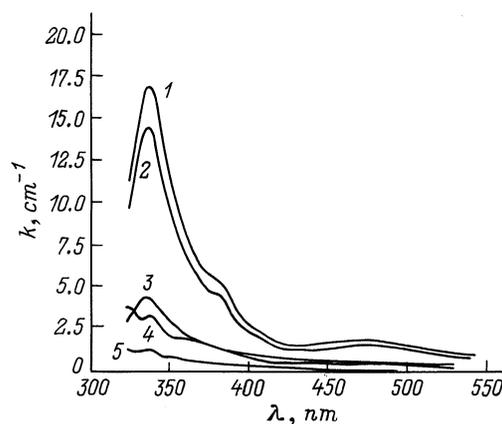
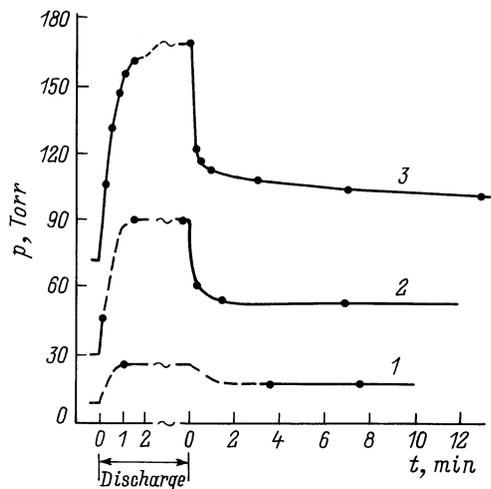


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения толуольного раствора экстракта сажи от длины волны.  $I = 80$  А;  $p_{He}$ , Torr: 1–3 — 70; 4, 5 — 0;  $p_{H_2}$ , Torr: 1 — 0; 2, 3 — 1.5; 4 — 70; 5 — 20;  $\tau_p$ , min: 2 — 30; 3 — 10; 4, 5 — 20.



**Рис. 4.** Зависимость полного давления в камере от времени в разряде и после разряда.  $p_{O_2}$ , Torr: 1 — 9.0, 2 — 30.0, 3 — 31.5;  $p_{He}$ , Torr: 1, 2 — 0; 3 — 39.6;  $\tau_p$ , min: 1, 3 — 50; 2 — 16.

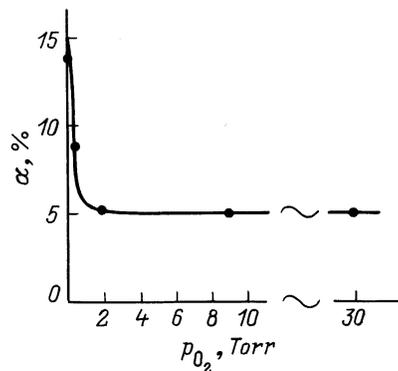
При добавке водорода в спектре появляются линии атомарного водорода серии Бальмера, которые светят только в пределах токового канала. Число этих линий с ростом парциального давления водорода в смеси возрастает. При  $p = 9$  Torr видны три линии от  $H_\alpha$  (656.28 nm) до  $H_\gamma$  (434.05 nm), а в разряде в чистом водороде при  $p = 70$  Torr — пять линий до  $H_\epsilon$  (397.00 nm). В спектре проявляется молекулярная полоса радикала CN (314.2 nm). Она очень слаба даже при добавке 30 Torr водорода к 40 Torr гелия. Судя по почернению на фотопленке ее интегральная интенсивность на несколько порядков меньше, чем суммарная интенсивность во всех полосах молекул  $C_2$  и CN. В спектре разряда в чистом водороде ( $p = 70$  Torr) видна также вращательная структура молекулярной полосы CN 388.90–387.13 nm очень слабой интенсивности. Эта полоса в отличие от полосы 314.2 nm оттенена в красное и не имеет столь сильно выраженной "головы". В радиальном направлении свечение полосы CN заканчивается раньше, чем у полос  $C_2$  и CN.

б) Смеси гелий + кислород. В этом случае, так же как и в водороде, исследовались режимы с давлением гелия 70 Torr и током 80 А. Добавка кислорода к гелию составляла от 0.3 до 30 Torr. Проводились также разряды в чистом кислороде ( $p$  от 10 до 300 Torr).

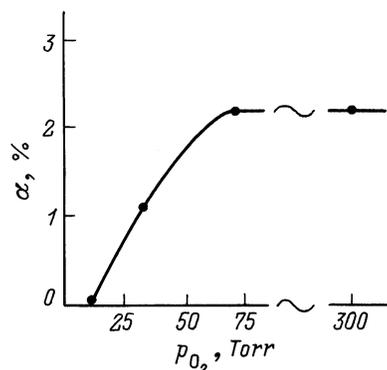
Некоторую информацию о поведении кислорода можно получить из анализа зависимости полного давления в камере от времени как в разряде, так и после него (рис. 4). Давление измерялось деформационным вакуумметром с точностью до 0.5 Torr.

При включении разряда давление начинало увеличиваться и выходило на стационарное значение через 1–2 min. После окончания разряда электроны, арматура и газ в камере охлаждались, при этом давление уменьшалось, и через несколько минут устанавливалось конечное значение давления  $p_k$ . Оказалось, что во всех исследованных режимах разность  $p_k$  и начального давления гелия с точностью до 5–10% равна удвоенному начальному давлению кислорода. Такое увеличение давления можно объяснить только тем, что из каждой молекулы кислорода  $O_2$  в разряде образовались две стабильные молекулы окиси углерода CO. Оценка минимального времени связывания кислорода при средней эрозии анода 3 mg/s дает 1 min, что хорошо коррелирует с экспериментальным изменением давления в начале разряда.

Спектры поглощения толуольных экстрактов сажи, полученной из разрядов в смеси гелий + кислород и в чистом кислороде, по форме практически совпадают со спектрами экстракта из разряда в чистом гелии. Это говорит о том, что в таких экстрактах содержатся только фуллерены, причём соотношение  $C_{60}$  и  $C_{70}$  практически не зависит от добавки кислорода. Это подтвердил масс-спектр сажи, полученной из разряда в смеси  $p(He) = 70$  Torr,  $p(O_2) = 9$  Torr. В этом масс-спектре наблюдались только группы пиков, соответствующих фуллеренам  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с соотношением 84:16. В масс-спектре отсутствует пик  $C_{60}O$ . Поэтому в данных условиях можно использовать для определения содержания фуллеренов в саже  $\alpha$  метод оптического поглощения экстрактов.



**Рис. 5.** Зависимость содержания фуллеренов в саже  $\alpha$  от начального давления кислорода в камере при  $p_{He} = 70$  Torr,  $I = 80$  А.



**Рис. 6.** Зависимость содержания фуллеренов в саже  $\alpha$  от начального давления кислорода в камере в разрядах в чистом кислороде при  $I = 80$  А.

На рис. 5 приведена зависимость  $\alpha$  от давления кислорода в смеси гелий–кислород. Видно, что при введении всего 1 Torr кислорода  $\alpha$  падает почти в 3 раза с 14 до 5%, а далее остается практически неизменным при увеличении  $p(\text{O}_2)$  до 30 Torr.

На рис. 6 приведена зависимость  $\alpha$  от  $p(\text{O}_2)$  для разрядов в чистом кислороде. Даже в чистом кислороде (точнее, как было показано выше, в окиси углерода) фуллерены образуются и отнюдь не в малом количестве. При уменьшении давления кислорода наблюдается уменьшение  $\alpha$ , что характерно и для других буферных газов (He, Ar, Ne и их смеси [4,5]). Максимальное значение  $\alpha$  в кислороде  $\sim 2.3\%$ . Эта величина близка к значению  $\alpha$ , полученному нами в Ar и Ne [4].

В спектре разряда в чистом кислороде и его смесях с гелием было зарегистрировано свечение сильной линии атомарного кислорода  $\text{OI } \lambda = 777.19 \text{ nm}$ , которое слабо менялось в течение довольно длительного времени. Например, при добавке 1.5 Torr кислорода ослабление линии  $\text{OI}$  происходило после 30 min горения разряда. При добавке 10 Torr кислорода никакого заметного спада свечения не было зарегистрировано за 50 min разряда. При добавке 10 Torr кислорода к гелию (70 Torr) практически исчезли атомарные линии HeI и CI. Молекулярные полосы стали более четкими и их регистрируется большее число. Дополнительно видны секвенции полос молекулы  $\text{C}_2$ : 619.1 nm (из системы Свана) и 361.7 nm (из системы Деландра–Д'Азамбуя); молекулы CN: 460.6 nm. Молекулы CO и  $\text{O}_2$ , которые имеют сильные молекулярные полосы во всем оптическом диапазоне, никак не проявились в спектре.

## Заключение

Конечно, дать детальную кинетику системы гелий + водород весьма сложно, но можно сделать правдоподобные предположения, которые учли бы приведенные выше экспериментальные факты и хотя бы частично прояснили ситуацию. В канале дуги водород и углерод находятся в атомарном состоянии. По мере удаления от канала при уменьшении температуры газа сначала происходит образование малых чисто углеродных молекул, так как энергия связи C–C значительно больше, чем C–H. На тех расстояниях от канала дуги, где и водород начинает успешно связываться с углеродом, основная часть углерода уже объединена в молекулы со средним числом атомов 10. При этом водород, по видимому, включается в растущую молекулу так, что это препятствует ее дальнейшей трансформации как в фуллерен, так и в ПАУ с массой до 400–500 u. Именно поэтому пока водород присутствует в камере образования фуллеренов малоэффективно ( $\alpha \leq 1\%$ ).

Растущие углеродные молекулы с включениями водорода служат ядрами частиц сажи, вместе с которой водород высаживается на стенку. После ухода водорода из объема камеры эффективность образования фуллеренов конечно восстанавливается до уровня, характерного

для разряда в чистом гелии. Поэтому при производстве фуллеренов в непроточной системе даже сравнительно большие примеси водорода к гелию 1–2 Torr практически не сказываются на выходе фуллеренов. Этот вывод относится и к другим углеводородным загрязнениям гелия.

В отличие от водорода кислород быстро реагирует с парами углерода, так как для связывания одного атома кислорода требуется только один атом углерода. Скорость реакции лимитируется в исследованных режимах только притоком парообразного углерода (эрозией анода). В этой реакции образуется окись углерода CO, которая остается в объеме камеры на протяжении всего разряда, повышая давление. Однако присутствие молекул  $\text{O}_2$  и CO совершенно не проявляется в спектре излучения разряда и в масс-спектре сажи. Тем не менее введение кислорода в разряд уменьшает выход фуллеренов до 5%. Можно предположить, что вне канала дуги рекомбинация атомов C и O и образовавшиеся молекулы CO, которые можно рассматривать как молекулярный буферный газ, меняют распределение температуры газа, что, безусловно, должно сказаться на процессе образования фуллеренов.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98056) и при частичной финансовой поддержке фирмы "Фуллереновые технологии" (Санкт-Петербург).

## Список литературы

- [1] *De Vries M.S., Reihls K., Wendt H.R. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. Vol. 57. P. 933–938.*
- [2] *Tai I., Inukai K., Osaki T. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 224. P. 118–122.*
- [3] *Afanas'ev D.V., Bogdanov A.A., Dyuzhev G.A. et al. // Mol. Mat. 1996. Vol. 7. P. 93–96.*
- [4] *Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжев Г.А. и др. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 125–128.*
- [5] *Афанасьев Д.В., Блинов И.О., Богданов А.А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–91.*