

15

Метод и установка для высокопроизводительного управляемого синтеза фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов

© Г.Н. Чурилов^{1,2}, А.А. Попов³, Н.Г. Внукова^{1,2},
А.И. Дудник¹, Г.А. Глуценко¹, Н.А. Самойлова³,
И.А. Дубинина^{1,2} У.Е. Гуляева^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³ Институт твердого тела и материаловедения им. Лейбница, Дрезден,
Германия

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 20 ноября 2015 г.

Представлена методика синтеза углеродных наноструктур в дуговом ВЧ-разряде в потоке гелия (3–4 л/мин). Показано, что плазмохимическим синтезом образования фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) можно управлять, изменяя давление гелия в камере. Температура и электронная концентрация вдоль перпендикуляра к оси разряда по мере удаления от оси к периферии уменьшаются и тем быстрее, чем больше величина давления в камере. На примере получения ЭМФ $Gd@C_{82}$, найдено оптимальное давление гелия в камере — 98 кПа, соответствующее максимальному количеству его образования — 5 wt%.

Благодаря своим уникальным свойствам фуллерены и эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) не только востребованы в электронике и медицине, но и необходимы для получения фундаментальных знаний в области квантовой механики [1]. Основная методика их синтеза — распыление графитовых электродов (в случае получения ЭМФ, содержащих допирующий металл в осевом отверстии, или с солевой пропиткой) в дуге постоянного тока, в атмосфере гелия при давлении 10–26 кПа [2–4]. Недостаток этой методики — это невозможность управления параметрами синтеза. Так, слишком большие и малые токи и давление, вне указанного выше диапазона, обычно приводят

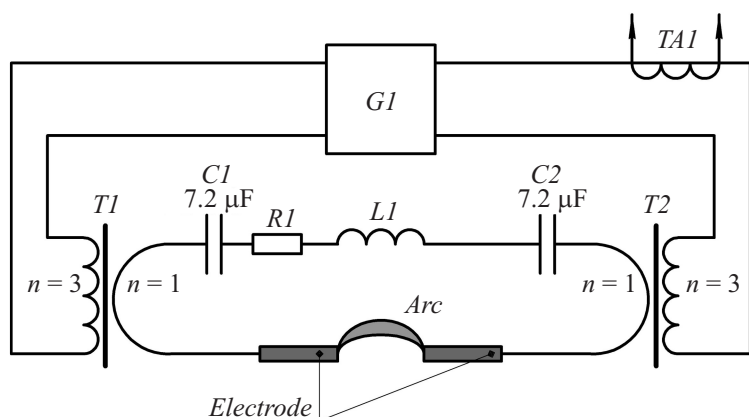


Рис. 1. Электрическая принципиальная схема установки.

к существенному снижению содержания фуллеренов в углеродном конденсате (УК). Методика распыления графитовых электродов в плазме дуги ВЧ-тока позволяет эффективно получать фуллерены в более широких диапазонах значений параметров синтеза [5].

В данной работе мы экспериментально показали, что путем изменения параметров ВЧ дугового разряда можно управлять процессом синтеза ЭМФ. Проведенные измерения распределения температуры и электронной концентрации вдоль перпендикуляра к оси дуги при разных давлениях однозначно показали, что возможность управления синтезом ЭМФ связана с возможностью изменения этого распределения, так же как и в случае синтеза обычных фуллеренов [5]. Для ЭМФ $Gd@C_{82}$ определены параметры, при которых его содержание в УК максимально.

Разряд осуществлялся между графитовыми электродами, в установке, описанной ранее [6]. Для синтеза были использованы графитовые электроды для эмиссионного спектрального анализа (ТУ 3497-001-51046676-2008) диаметром 6 mm и длиной 100 mm. В стержнях просверливались отверстия диаметром 3 mm и длиной 85 mm и заполнялись смесью графитового порошка и оксида металла в массовом отношении 1 : 1.

На рис. 1 приведена схема питания дугового разряда. Напряжение с двух синфазных выходов генератора $G1$ подавалось на первич-

ную обмотку трансформаторов $T1$ и $T2$. Вторичные обмотки этих трансформаторов, выполненные в виде объемных витков, вместе с последовательным колебательным контуром ($C1, R1, L1, C2$) и дуговым разрядом с графитовыми электродами включались последовательно. Дуговой разряд осуществлялся в герметичной камере, заполняемой гелием при разных давлениях с потоком 3–4 л/мин. ВЧ-ток в дуге поддерживался постоянным за счет управления скоростью подачи электродов. Регистрация тока осуществлялась трансформатором тока $TA1$. Когда ток уменьшался и становился меньше, чем заданный, электроды подавались вперед и при достижении заданного значения останавливались. Через кварцевое окно камеры регистрировался оптический спектр, и осуществлялось фотографирование разряда.

В диапазоне давлений гелия 30–360 кПа, при неизменных токе дуги и частоте 240 А и 66 кГц с увеличением давления наблюдалось уменьшение светящейся области разряда. Методом относительных интенсивностей спектральных линий определялись хордовые значения температуры и электронной концентрации плазмы для двух разных крайних давлений, достижимых в данной установке, 98 и 363 кПа при токе дуги 240 А и частоте 66 кГц.

Далее, в соответствии с теоремой Абеля вычислялись радиальные значения этих величин (рис. 2). В соответствии с приведенными графиками можно видеть, что с увеличением давления возрастают температура и электронная концентрация приосевой части дугового канала, а уменьшение значений этих параметров по мере удаления от оси разряда происходит существенно быстрее. Экстраполируя эти результаты на параметры, соответствующие оптимальной области сборки фуллеренов, можно сделать вывод, что толщина слоя с оптимальными параметрами с увеличением давления уменьшается [7]. Известно, что это приводит к уменьшению общего содержания фуллеренов в образующемся УК и к увеличению относительного содержания высших фуллеренов в выделенной фуллереновой смеси (ФС) [5].

Как показали наши исследования по влиянию давления на синтез ЭМФ, прямой количественной зависимости не наблюдается. Можно лишь утверждать, что при давлениях выше 98 кПа хорошо образуются ЭМФ с одним атомом металла внутри молекулы, а ниже — с двумя и более атомами. Определение количества образовавшихся ЭМФ в синтезированной и выделенной ФС — процесс чрезвычайно трудоемкий. Требуется выделение индивидуальной фракции, содержащей ЭМФ

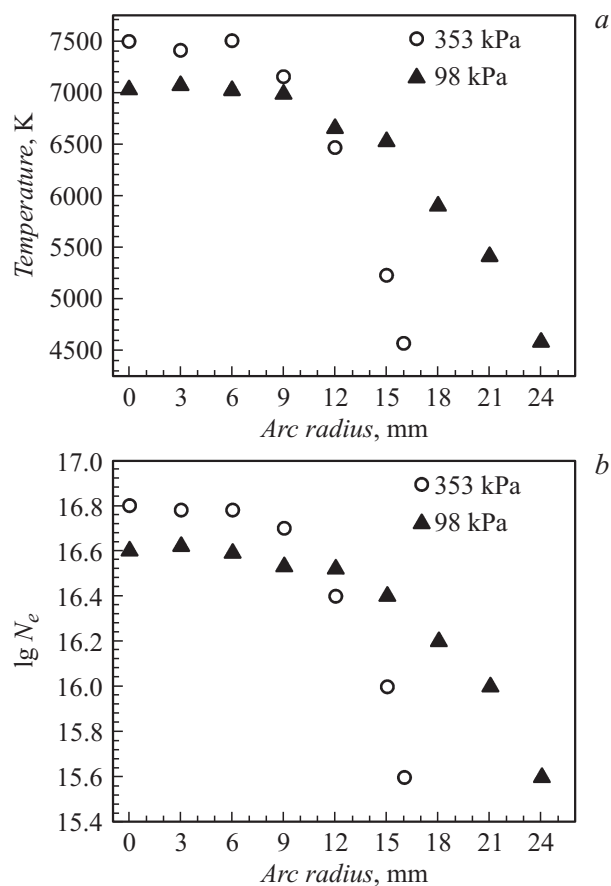


Рис. 2. Распределение в зависимости от расстояния до оси дуги, при давлении в камере 98 и 353 кПа, температуры (а) и электронной концентрации (b) плазмы дуги.

только одного вида с последующим взвешиванием и доказательством методом масс-спектрометрии, что фракция соответствует именно этому ЭМФ. Однако в случае, когда масс-спектральный метод показал, что введенный металл существует только в ЭМФ одного вида, а других химических соединений, содержащих этот металл, не существует в

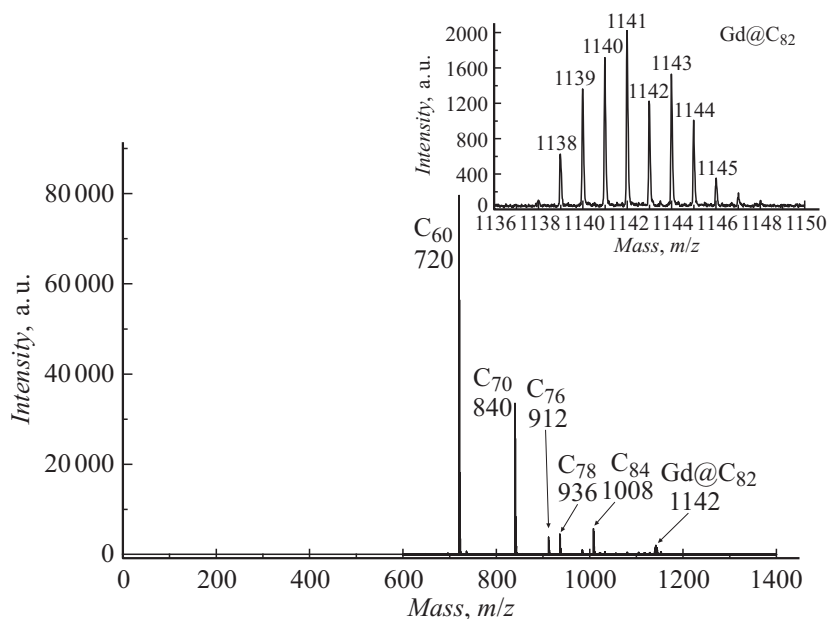


Рис. 3. Результаты масс-спектрального анализа ФС, полученной с введением Gd_2O_3 при давлении 98 кПа и выделенной пиридином (положительная мода).

фуллереновой смеси, то, определив содержание металла, мы определим и содержание этого ЭМФ. ФС, полученные при разных давлениях при введении Gd_2O_3 , кроме Gd, содержащегося в ЭМФ, не содержат его ни в свободном состоянии, ни в каких других его соединениях. Это позволило нам относительно просто исследовать зависимость образования $Gd@C_{82}$ от давления в камере.

УК, содержащий фуллерены и ЭМФ с гадолинием, был получен нами в плазме ВЧ дугового разряда. Выделение ЭМФ из синтезированного УК осуществлялось сероуглеродом в аппарате Сокслета. Масс-спектральные исследования были проведены на приборе Bruker BIFLEXTM III в Институте твердого тела и материаловедения им. Лейбница (Дрезден, Германия). Исследования показали, что в синтезированных при разных давлениях ФС Gd присутствует только в одном виде — $Gd@C_{82}$ (рис. 3).

Зависимость содержания $Gd@C_{82}$ в ФС, выделенной из УК, полученного при разном давлении гелия

Давление, кПа	Содержание Gd в ФС, wt %	Содержание $Gd@C_{82}$ в ФС, wt %
32.4	0.34	2.5
64.8	0.40	2.9
98	0.40	2.9
225.5	0.42	3.1
353	0.93	5

Образцы УК с Gd, полученные при давлениях 353, 225, 98, 64.8 и 32.4 кПа, подвергались экстракции. Экстракты высушивались, взвешивались и вновь растворялись в исходном растворителе с получением концентрации 1 mg/ml. Растворы образцов наносились в отверстия графитовых стержней и атомизировались в дуговом разряде в установке для эмиссионного анализа [8]. Предварительно таким же способом были приготовлены эталоны, где растворы с известной концентрацией Gd также наносились в отверстия графитовых стержней. Полученные значения были использованы для построения концентрационной кривой для анализа по методу эталонных образцов [9]. По интенсивности линии гадолиния ($\lambda = 335.86$ nm) и кривой концентрации определялось содержание гадолиния в анализируемой пробе. Исходя из масс-спектра, который показал, что гадолиний находится только в соединении $Gd@C_{82}$, мы определяем его весовое процентное содержание в фуллереновом экстракте. Результаты исследования зависимости содержания $Gd@C_{82}$ в смеси фуллеренов, выделенной из УК, который был получен при разных давлениях, представлены в таблице.

Таким образом, процессом образования ЭМФ в дуговом ВЧ-разряде в потоке гелия можно управлять, изменяя давление гелия в камере, которое приводит к изменению скоростей охлаждения плазмы. Температура и электронная концентрация вдоль перпендикуляра к оси разряда по мере удаления от оси к периферии уменьшаются. На примере получения $Gd@C_{82}$ показано, что существует оптимальное давление — 98 кПа, соответствующее максимальному количеству его образования — 5 wt %.

Работа выполнена при поддержке ID RFMEFI61314X0010 гранта Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.613.21.0010.

Список литературы

- [1] *Kaneko T.* et al. // *Phys. Plasmas*. 2007. V. 14. P. 110–705.
- [2] *Li N.* et al. // *Chem. J. Chinese Universities-Chinese*. 2009. V. 30. P. 1284–1286.
- [3] *Zhang Y.* et al. // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 475–479.
- [4] *Popov A., Yang S., Dunsch L.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 5989–6113.
- [5] *Churilov G.N.* et al. // *Carbon*. 2013. V. 62. P. 389–392.
- [6] *Churilov G.N.* // *Fuller. Nanotub. and Carbon Nanostruct.* 2008. V. 16. P. 395–403.
- [7] *Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V.* // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 173–178.
- [8] *Сыченко Д.П.* и др. // *ПТЭ*. 2004. № 3. С. 1–4.
- [9] *Терек Т., Мика Й., Гегуш Э.* Эмиссионный спектральный анализ. М.: Мир, 1982. 464 с. [*Torok T., Mika J., Gegus E.* Emission spectrochemical analysis. Budapest Akademia Kiado, 1978. 464 p.]