

04;12

Повышение выхода фуллеренов в дуговом разряде под действием потока газа в полом электроде

© М.М. Касумов, В.В. Покропивный

Институт проблем материаловедения им И.Н. Францевича НАН Украины,
03142 Киев, Украина
e-mail: pokropivny@mail.ru

(Поступило в Редакцию 5 декабря 2006 г.)

Совмещением в разрядном устройстве турбулентного потока газа с полым электродом получен синергетический эффект: величина депозита уменьшилась в 5–6 раз, а фуллереносодержащая сажа растворилась в бензоле без осадка. Масс-спектры продуктов синтеза содержат линии фуллеренов C_{60} , C_{70} и серии C_{74+2n} , $n = 0–40$. Это свидетельствует о 100%-ном выходе смеси фуллеренов. В итоге производительность процесса синтеза фуллеренов возросла более чем в 10 раз.

PACS: 52.80.Mg, 61.48.+c

Синтез бакминстерфуллерена C_{60} в граммовых количествах методом дугового разряда Кречмером и др. [1] дал мощный толчок в исследовании фуллеренов, нанотрубок и других наноструктур. Выход фуллеренов из продуктов дугового синтеза после очистки в растворителе составляет от одного до нескольких десятков процентов, чего достаточно для лабораторных исследований. Однако широкомасштабное производство и применение фуллеренов сдерживается малой производительностью дуговых установок. Поэтому установки дугового разряда непрерывно совершенствовались во многих работах, среди которых отметим следующие. В работе [2] с помощью отверстий в катоде создавался радиальный поток рабочего газа в межэлектродном пространстве. Поток в значительной степени устранял образование на катоде депозита. Но величина выхода фуллеренов не превысила 17%. В работе [3] использовался трубчатый катод из графита, поэтому пространство дрейфа углеродного пара поддерживалось при достаточно высокой температуре, за счет чего достигался выход 33%, но длительность рабочего периода из-за образования на катоде депозита не превышала 5–10 мин. Эффекты, достигнутые в рассмотренных схемах дугового синтеза в отдельности, взаимнонепротиворечивы, поэтому можно было предположить возможность получения комбинированного эффекта при взаимодействии их в едином процессе.

Цель данной работы — исследовать новый путь увеличения производительности фуллеренов в дуговом разряде.

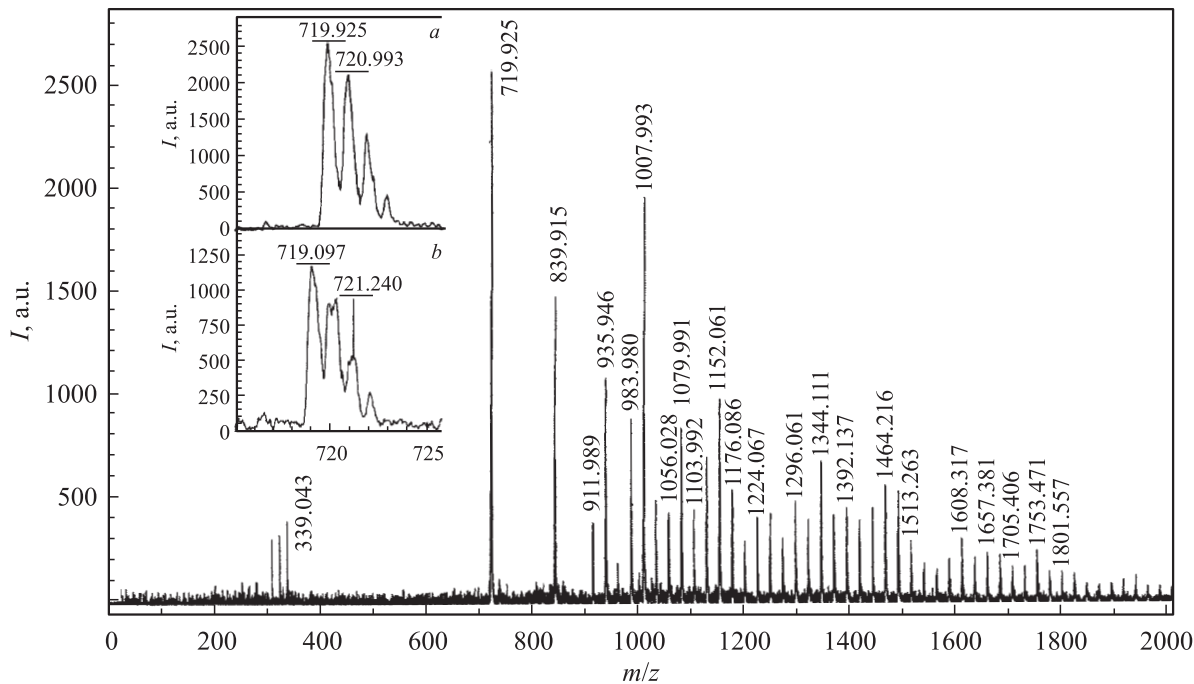
Синтез фуллеренов проводился в разрядной камере диаметром 70 и высотой 150 мм. Камера была подсоединена к вакуумной и газопитающей системам. Электроды разряда крепились на держателях, с помощью которых осуществлялись перемещения электродов в камере через вакуумное уплотнение из фторопласта и резины. Расходуемый электрод — стержень диаметром $\phi = 6$ мм из углерода для спектрального анализа. Второй электрод

из графита имеет диаметр 26 и высоту 25 мм. В электроде высверлена полость диаметром $\Phi = 15$ мм и глубиной $H = 15$ мм. В рабочем положении большой электрод на кольце из высокотемпературной керамики устанавливается в металлическом кожухе, соединенном каналом с системой газопитания. Через отверстия в электроде газ вводится в полость. Стена камеры, ввод электродов и частично металлический кожух охлаждаются водой. Электрическая схема питания дугового разряда имеет сварочный трансформатор промышленной частоты со стабилизатором дуги марки УСГД-4М.

После предварительной откачки в камеру подавался рабочий (He, Ar) газ под давлением 1.2 atm. Дуговой разряд включали на $t = 5$ и 7 мин при величине тока дуги $I = 70$ А с расходом газа $q = 0.3$ л/мин, напряжение на разряде выдерживали в пределах $V = 19–22$ В. При этом величина расхода электрода была $\nu = 0.4$ мм/мин, или по весу $\nu^* = 18$ мг/мин. В течение разряда в полости образовался депозит весом 8 и 12 мг. Это в 5–6 раз меньше обычного в данных условиях разряда. Депозит в течение $t_0 = 1–2$ мин удалялся без особых усилий, не нарушая целостности поверхности электрода. Фуллереносодержащая сажа, как обычно, снималась со стен камеры и погружалась в бензол. Неожиданным оказалось быстрое и полное растворение сажи. Приблизительно за полчаса раствор окрасился в красно-коричневый цвет, характерный для раствора фуллеренов дугового разряда, но не наблюдалось обычного нефилтруемого осадка из аморфной составляющей. По-видимому, это является доказательством того, что в процессе синтеза была достигнута минимальная концентрация непрореагировавшей сажи, а значит, и предельная величина выхода фуллеренов $Y = 100\%$.

Состав фуллеренов в саже исследовали на аппарате AUTOFLEX¹ по обычной методике — времяпролетный анализ продуктов высушенного осадка раствора, испа-

¹ Центр коллективного пользования прибором AUTOFLEX II, ИХП НАН Украины, Киев.



Масс-спектр отрицательных ионов при лазерной абляции продукта, полученного в дуговом разряде при токе $I = 70$ А с расходом газа $q = 0.3$ л/мин. На вставках приведены фрагменты спектра с главными линиями при большом увеличении по оси m/z : a — C_{60}^- , b — C_{60}^+ .

ренного и ионизованного под действием луча импульсного лазера (N_2 -лазер $\lambda = 337$ нм). Результат исследования наночастиц с отрицательным зарядом представлен на рисунке.

Как видно, масс-спектр (МС) состоит из различающихся по ширине полос фона, разделяющих линии кластеров: средние кластеры (протонированные — C_{26} , C_{27} , C_{28}), C_{60} , C_{70} и серия линий C_{74+2n} , где $n = 0-40$. В этой серии линии следуют с интервалом $\Delta(m/z) = 24$ а.е.м. = $2m_c$, обычным для спектра фуллеренов [1,4]. Это спектр фуллеренов, так как в спектре выделяются линии стабильных наноструктур, имеющих тенденцию к накоплению: C_{60}^- , C_{70}^- , C_{78}^- , C_{84}^- , C_{90}^- , C_{96}^- , C_{112}^- , ... C_{150}^- . (Положительный спектр оканчивается на C_{84}^+ .) В отличие от МС обычного дугового разряда в спектре (см. рисунок) отсутствуют линии димера C_2 и других легких молекул углерода; следующее отличие от обычного в том, что отсутствуют линии предшественников C_{60} и C_{70} . В положительном спектре предшественники C_{60} и C_{70} также не регистрировались.

На рисунке есть вставка. В верхней половине вставки (a) дается при большом увеличении по оси m/z фрагмент отрицательного спектра с C_{60}^- . В нижней половине (b) дан фрагмент положительного спектра с C_{60}^+ . (Расходимость осей m/z половинок на величину $\delta(m/z) 0.8$ — приборная ошибка). В половинах вставки фуллерен C_{60} имеет 4 изомера, отличающиеся по степени протонирования. Но спектры имеют различия. В положительном спектре (b), как видно при сравнении встанок, амплитуда фона относительно величины

линии C_{60}^+ больше в 2 раза, чем в отрицательном (a). Другое отличие состоит в том, что в положительном спектре регистрируются малые кластеры с амплитудой $C_2^+ - C_7^+$ — до 40%, C_3^+ до 120% и средние кластеры от 50 до 180% от амплитуды C_{60}^+ .

Фуллерены зарождаются в межэлектродном промежутке с высокой температурой $T > 3500$ К при столкновениях атомов и малых кластеров C , C_2 , ... C_5 [5]. Сборка наноструктур проходит по действием турбулентного потока испарения с поверхности электрода дугового разряда [6]. В полем электроде турбулентность усиливается вводимым потоком рабочего газа. При движении потока с кластерами в полости при высокой температуре (пространство формирования) продолжается рост малых кластеров → средние → большие кластеры-фуллерены ($C_{60} - C_{150}$). Преобразование частиц проходит преимущественно с участием атомов гелия через прямые и обратные реакции [7]. Промежуточные структуры (предшественники) в условиях усиленной турбулентности неустойчивы [4], поэтому распадаются на ближайший устойчивый фуллерен и димеры или при взаимодействии с малыми и средними кластерами дугового разряда „переплавляются“ в больший фуллерен с отжигом остаточных фрагментов [8,9]. Очевидно, что в обычном дуговом и в данном разряде предшественники C_{60} и C_{70} образуются, и в продуктах синтеза обычно присутствуют предшественники и аморфная составляющая, но в данных условиях эти структуры в процессе синтеза преобразуются в конечный устойчивый продукт (C_{60} , C_{70} и большие фуллерены C_{74+2n} , $n = 0-40$).

В типичных дуговых установках размер пространства формирования наноструктур с обычной геометрией плоских электродов оценивается величиной $l = (0.5-2.0)\Delta$, где Δ — межэлектродный зазор, при $\Delta = 1-4$ mm [9], $l = 0.5-8$ mm. В нашем устройстве размеры пространства взаимодействия паров углерода в полости определялись из равенства: $L = [H + (\Phi - \phi) \cdot 0.5]K$, где глубина полости H , диаметры полости Φ и стержня ϕ ; в равенство ввели коэффициент турбулентности потока газа $K > 1$ [10]. После подстановки известных величин получается $L > 20$ mm, т.е. $L > l$ — это объясняет полученную величину выхода. Кроме того, из расчета следует, что среднее время пребывания формируемых молекул углерода в полости с учетом геометрии пространства и расхода материалов τ 0.1 s. Оценочные расчеты для обычной геометрии плоских электродов дают длительность сборки фуллеренов $\tau_0 = 10^{-3}-10^{-4}$ s [11].

Производительность определяется из равенства: $P = 60\nu^*Yr$, где величины ν^* , Y были определены выше, а $r = t/(t + t_0)$ — отношение длительностей синтеза и цикла. При подстановке экспериментально полученных величин получаем $P = 60 \cdot 0.018 \cdot 1.0 \cdot 0.8 \cdot 0.9$ g/h. Но реально полученная масса продукта была меньше расчетной. Это стало возможным ввиду потерь. Полагаем, что выходящий из полости поток с продуктом синтеза „задевал“ некоторые участки поверхности электродов. На этих участках поверхности продукт оседал в процессе синтеза и адсорбировался. Потеря проявилась на электродах вне зоны синтеза, на участках электродов вне зоны синтеза, на участках электродов с пониженной температурой. Для уменьшения потерь проводится оптимизация геометрии электродов и потока газа.

Количественно комбинированный синергетический эффект разработки по сравнению с обычным дуговым методом определяется произведением выигрыша по депозиту и по выходу. Как отмечалось, уменьшение скорости образования депозита в $d = 5-6$ раз соответственно увеличивает длительность рабочей части, и при обычной величине выхода $Y_0 < 50\%$ производительность процесса синтеза больше в $N = dY/Y_0 > 10$ раз.

Таким образом, путем выбора геометрии электродов, потока газа и электрической схемы питания дугового разряда был достигнут комбинированный эффект: увеличена длительность рабочего периода с одновременным увеличением выхода смеси фуллеренов. Заметим, что теперь решение проблемы разделения различных фуллеренов и выделения чистых продуктов, намеченное в работе [12], упрощается.

Список литературы

- [1] Kratschmer W., Lamb L.D., Forstiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. Vol. 347 (6291). P. 354–358.
- [2] Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2004. Vol. 12. N 1–2. P. 17–24.

- [3] Sesli A., Cicek B., Oymael M. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2005. Vol. 13. N 1. P. 1–11.
- [4] Kroto H.W., Heath I.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162–163.
- [5] Бородин В., Трухачев В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 14. С. 53–55.
- [6] Ramakrishnan S., Stokes A.D. and Lowke J.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 11. P. 2267–2280.
- [7] Алексеев Н., Дюжнев Г. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 121–129.
- [8] Diener M., Alford J. // Nature. 1998. Vol. 393. P. 668–671.
- [9] Фуллерены: Уч. пос. / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская и др. М.: Издательство „Экзамен“, 2005.
- [10] Абрамович Г. Прикладная газовая динамика. Ч. 1. М.: Наука, 1991.
- [11] Алексеев Н., Дюжнев Г. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 130–134.
- [12] Волков С., Дыменко В., Касумов М., Огненко В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2005. Т. 3. № 1. С. 265–270.