

Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т.,
Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г.,
Исмаилов Д.В., Щур Д.В.

**Синтез фуллеренов
и их производных
в дуговом разряде**

В данной работе рассматривается метод синтеза фуллеренов и их производных в дуговом разряде в инертной среде гелия. Описаны механизм процесса синтеза и физика роста фуллеренов, углеродных нанотрубок и графитовых плоскостей. Необходимо отметить, что действия электрического и магнитного полей являются ключевым фактором при образовании фуллеренов, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и графитовых плоскостей. Подтверждением достоверности предлагаемого механизма роста наноструктур в дуговом разряде в газовой фазе являются полученные результаты анализа продуктов плазмохимической реакции на сканирующем и просвечивающем электронном микроскопах (FEI, USA). Обнаружено, что состав депозита осажденного на катоде состоит из многостенных углеродных нанотрубок в центре и графитовых плоскостей и колец по краям. Исследование сажевого продукта осажденного на стенках реактора позволило оценить размеры кристаллов фуллерита.

Ключевые слова: фуллерен, дуговой разряд в газовой фазе, графитовая плоскость, углеродная нанотрубка.

Abdullin Kh.A., Gabdullin M.T.,
Ramazanov T.S., Batryshev D.G.,
Ismailov D.V., Schur D.V.

**The synthesis of fullerenes
and their derivatives in an arc
discharge**

In this work the synthesis of fullerene and their derivatives in the helium plasma of arc discharge is considered. The mechanism of synthesis processes and physics of fullerenes, carbon nanotubes and graphite planes growth were described. It was mentioned, that the main role in formation of fullerenes, multiwalled carbon nanotubes and graphite planes play electrical and magnetic fields of plasma of arc discharge. The obtained results of analysis of samples on a scanning and transmission electron microscopes (FEI, USA) confirm the reliability of suggested nanostructure growth mechanism in the plasma of arc discharge. It was found, that the composition of the deposit on the cathode consists multi-walled carbon nanotubes at the center and graphite rings and planes at the edges. The study of carbon black products allowed us to estimate the size of the crystals of fullerite.

Key words: fullerene, arc discharge, graphite plane, carbon nanotube.

Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т.,
Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г.,
Исмаилов Д.В., Щур Д.В.

**Доғалық разрядта
фуллерендер мен олардың
туындыларын синтездеу**

Аталған жұмыста гелий инертті газдық ортада доғалық разрядта фуллерендер мен олардың туындыларын синтездеу әдістері қарастырылған. Фуллерендер, көміртегі нанотүтікшелер мен графит беттердің синтездеу механизмі мен өсу физикасы жазылған. Фуллерендер, көпқабырғалы көміртегі нанотүтікшелер (КҚНТ) мен графит беттердің пайда болуына электрлік және магниттік өрістердің әсері басты ролді атқаратындығын айта кеткен жөн. Ұсынылып отырған доғалық разрядта газдық фазадан нанокұрылымдардың өсу механизмінің шыншылдығы сканерлеуіш және жарықтандырғыш электрондық микроскопының (FEI, USA) көмегімен алынған плазмалы-химиялық реакциялар негізінде алынған өнімдерді анализдеу нәтижелерінде дәлелденді. Катодта қонған депозиттің құрамы зентрінде және графит бетте көпқабырғалы көміртегі нанотүтікшедер тұратындығы анықталды. Ал, реактордық қабырғасында қондырылған өнімдерді зерттеу фуллерит кристалдардың өлшемдерін анықтауға мүмкіндік берді.

Түйін сөздер: фуллерен, газдық фазадағы доғалық разряд, графиттік беттер, көміртегі нанотүтікшелер.

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

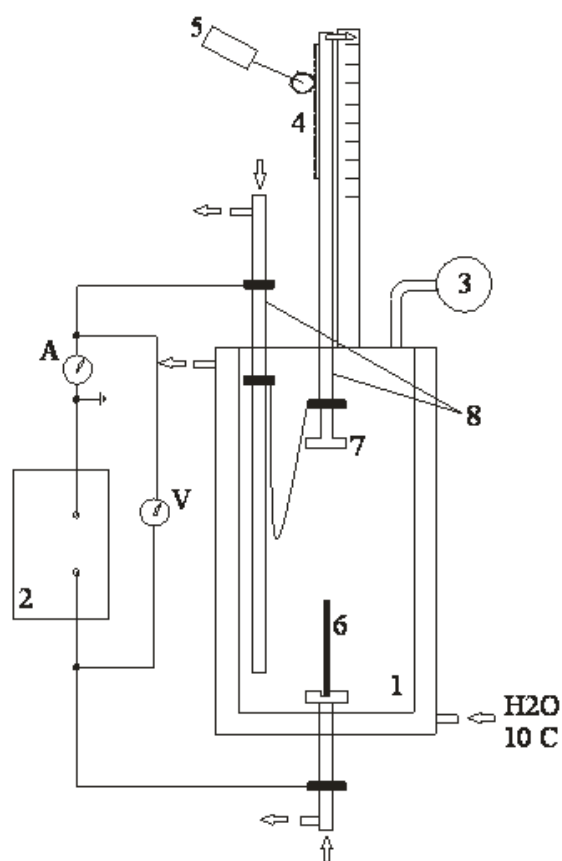
Введение

Фуллерен является одной из четырех известных аллотропных модификаций углерода. Уникальность структуры фуллере-на позволяет рассматривать его в качестве кандидата для хранения водорода. В последние годы огромные исследова-тельские усилия направлены на изучение водорода в качестве потенциального составляющего эффективных, чистых и воз-обновляемых энергоресурсов. Однако все еще существуют трудности в практическом применении водородного топлива. Одна из них заключается в том, чтобы найти оптимальную среду для хранения водорода, в которой большая емкость во-дорода может накапливаться обратимым образом. Различные классы материалов уже были исследованы в качестве потен-циальных кандидатов для хранения (накопления) водорода. Имеющиеся среди них металлизированные нанокуглеродные материалы на основе фуллеренов являются одними из наи-более перспективных материалов для хранения водорода, по-этому интенсивно исследуются [1-4]. Различные виды фулле-ренов и их комплексов с металлами исследованы в [5-6] для увеличения химической активности углеродных поверхностей таким образом, что они могут более эффективно притягивать молекулы водорода. Щелочные металлы способны притяги-вать значительное количество водородных молекул, когда они выступают в роли покрытий на нанокуглеродных материалах, в частности, поверхности углеродных фуллеренов, посколь-ку их связующая способность не достаточна для обеспечения обратимого накопления водорода в условиях ближнего окру-жения. С другой стороны, переходные металлы в соединении с нанокуглеродными структурами могут создавать химически очень активные области для водорода, где возможно обрати-мое накопление водорода. Однако сложность здесь состоит в том, чтобы получить однородное металлическое покрытие на поверхности нанокуглерода [7].

Экспериментальная установка

Структура экспериментальной установки для синтеза фуллеренов и их производных (углеродная нанотрубка, графитовые плоскости и т.д.) представлена на рисунке 1.

Установка включается в себя следующие элементы: рабочая камера (1) с водяной рубашкой для охлаждения, система откачки воздуха и заправки инертного газа, источник постоянного тока (2) для инициирования плазмы дугового разряда, датчик давления (3) и устройства контроля параметров плазмы (амперметр, вольтметр), реечная передача (4) для подвижного электрода-катода, генератор постоянного тока (5) и серводвигатель, преобразующие вращательное движение шестерни редуктора в поступательное движение рейки подвижного электрода-катода, 6 – анод (расходуемый электрод), 7 – катод (нерасходуемый электрод), 8 – система водяного охлаждения.



- 1 – рабочая камера, 2 – источник постоянного тока,
3 – манометр, 4 – реечная передача, 5 – генератор
постоянного тока, 6 – расходуемый электрод,
7 – нерасходуемый электрод, 8 – система охлаждения

Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для синтеза фуллеренов

Эксперимент

В этой работе рассматривается метод синтеза и получение фуллеренов и их производных в плазме дугового разряда в среде инертного газа гелия. Для того, чтобы понять механизм образования углеродных наноструктур (фуллеренов и их производных) в межэлектродном пространстве дугового разряда, рассмотрим физику процессов, протекающих в межэлектродном пространстве, влияющих на формирование и состав дугового разряда.

Необходимо отметить, что действия электрического и магнитного полей являются ключевым фактором при образовании фуллеренов, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и графитовых плоскостей. Плазменный шнур, образованный в результате поджига плазмы дугового разряда, можно представить как гибкий проводник электрического тока с собственным магнитным полем. Силовые линии образованного магнитного поля замыкаются вокруг центра плазменного шнура в форме концентрических окружностей. Взаимное влияние электрического и магнитного полей приводит к тому, что заряженная частица будет двигаться по сжимающейся спирали от анода к катоду (рисунок 2).

В плазме между двумя графитовыми электродами существует два встречных потока заряженных частиц – поток электронов и катионов. Катионы представляют положительно заряженные ионы молекул и атомов углерода, кластеров углерода и графитовых плоскостей. Скорость движения положительно заряженных частиц будет зависеть от электромагнитного поля между электродами.

Встречное движение положительно и отрицательно заряженных частиц приводит к столкновению и в результате к деструкции существующих конструкций и их атомизации.

Плотность заряженных частиц в поперечном сечении плазменного шнура неодинакова и в основном электроны движутся вдоль оси, тогда как большая часть положительных ионов в зависимости от значения заряда и массы распределены от оси к периферии. Нейтральные частицы, вследствие градиентов температуры и давления, двигаются от оси на периферию, попадая в объем, заполненный атомами гелия.

Действие магнитного поля на положительные ионы уменьшает скорость их диффузии от оси на периферию и стягивает к оси столба плазменного шнура, формируя ионизированный горячий газ и, таким образом, приводит к их

конденсации на катоде, образуя различные наноструктуры. Агломерация и конденсация кластеров атомов углерода, покинувших центральную область плазмы, приводит к образованию фуллерита на стенках реактора.

Экспериментальное исследование продуктов реакции показало, что действительно на катоде образуется депозитный материал, состоящий из МУНТ и графитовых плоскостей, а также сажи из фуллерита на стенках реактора.

Внешний вид полученного депозита и израсходованного анодного графитового материала показаны на рисунке 3.

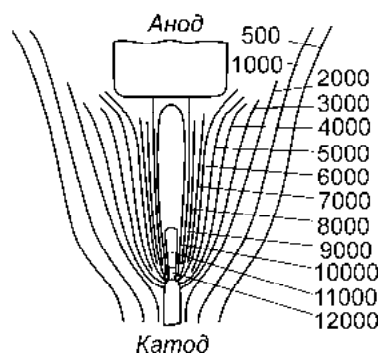


Рисунок 2 – Распределение температурных зон (К) вдоль оси электрической дуги между графитовыми электродами при силе тока 200 А [8]



Рисунок 3 – Депозитный материал, образованный на катоде (слева) и израсходованный графитовый материал на аноде (справа)

Исследования структуры депозитного материала на просвечивающем электронном микроскопе TITAN G2 (TEM, FEI company, USA) показаны на рисунках 4 – 5. Как видно, сердцевина депозита содержит многостенные углеродные нанотрубки, а по краям наблюдаются графитовые плоскости.

Исследование сажи осажденной на стенках реактора на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200i (SEM, FEI company, USA) позволило изучить структуру и состав фуллерита.

Как известно, чистые фуллерены могут существовать в виде газа (при температурах выше 723 К) или твердого тела (при нормальных ус-

ловиях), которое принято называть фуллеритом (рисунок 6). Фуллерит бывает аморфным или кристаллическим. Переход из аморфного состояния в кристаллическое (и наоборот) в циклах нагрев–охлаждение при нормальном давлении не наблюдается, что объясняется низкой температурой сублимации. Фуллерит относится к молекулярным кристаллам.

Помимо нанотрубок и графитовых плоскостей в депозите были обнаружены графеновые кольца (нанокристаллы). На рисунке 7 представлен снимок депозита, сделанный на просвечивающем микроскопе. На картинке слева показано кольцо из нескольких слоев, а на картинке справа кольца внутри нанотрубки.

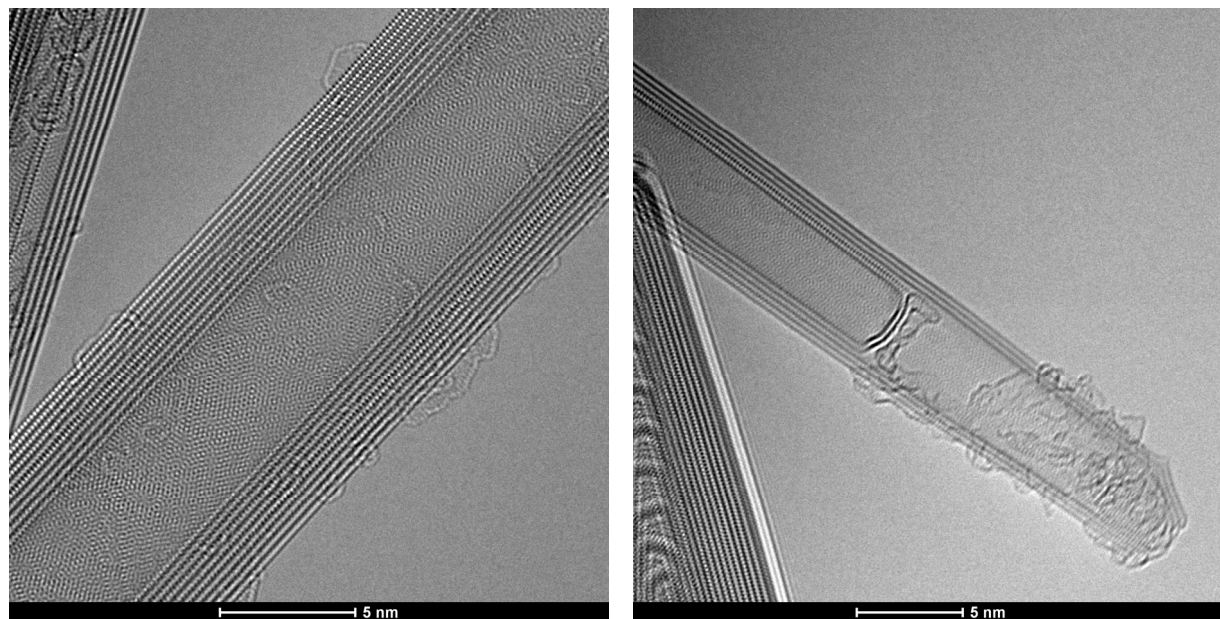


Рисунок 4 – Многостенные углеродные нанотрубки на сердцевине депозита

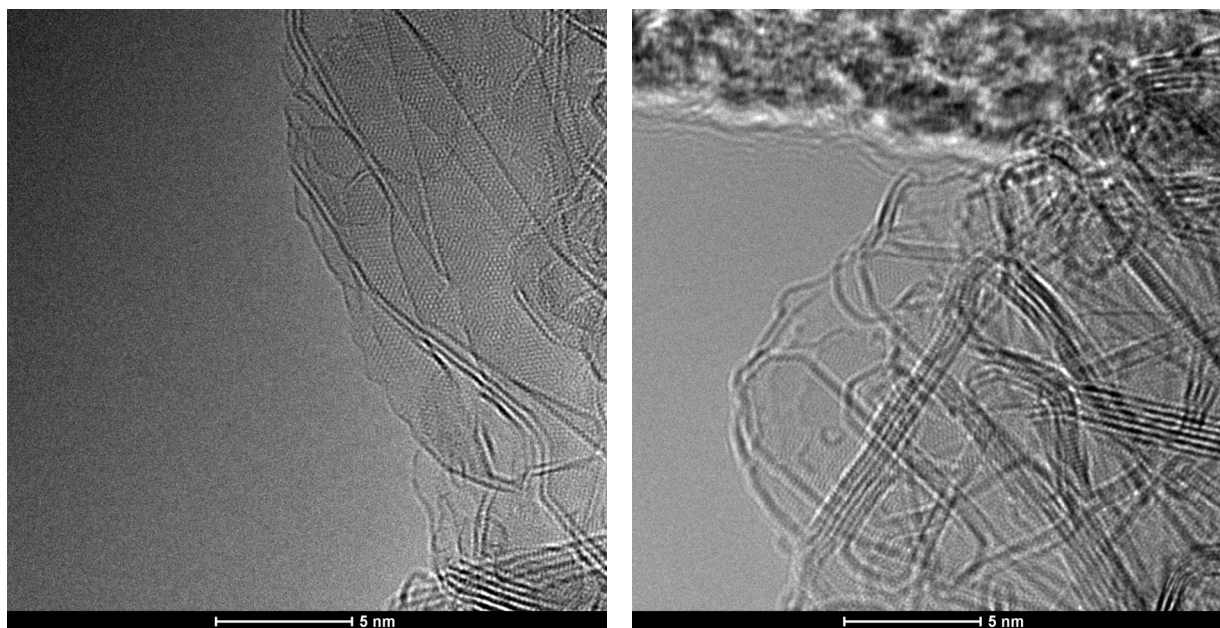


Рисунок 5 – Графеновые плоскости на краях депозита

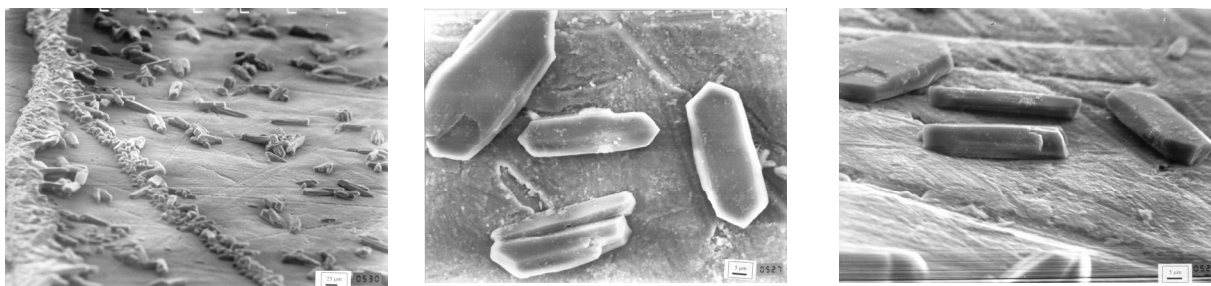


Рисунок 6 – Фуллерит осажденный на стенках реактора

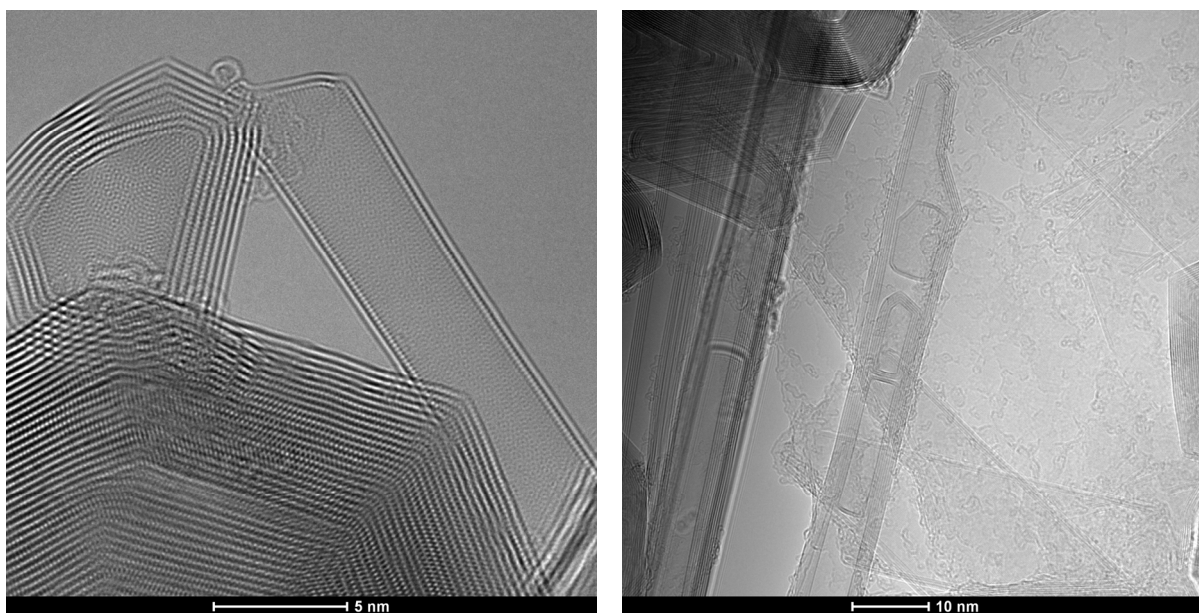


Рисунок 7 – Графеновые кольца в составе депозита

Вывод

В данной работе был рассмотрен метод синтеза фуллеренов и их производных в дуговом разряде в инертной среде гелия. В ходе экспериментальных работ был предложен механизм образования наноструктур и его физика, объясняющая образование депозита на катоде и фуллереновой сажи на стенках реактора. Полученный депозитный материал был исследован на сканирующем и просвечивающем электронном микроскопах (FEI, USA). Обнаружено, что в со-

ставе депозита присутствуют только многостенные углеродные нанотрубки в центре, а по краям графитовые плоскости. Также были обнаружены отдельные графеновые кольца и такие же кольца внутри углеродных нанотрубок. Такие дефекты в структуре углеродных нанотрубок могут повлиять на их физико-химические свойства. На основе анализа сажевого продукта были оценены морфология и структура фуллерета.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках гранта 2501/ГФ3.

References

- 1 Alexey A. Popov, Shangfeng Yang, Lothar Dunsch, Endohedral Fullerenes // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113. – P. 5989–6113.
- 2 Andreas Rüegg, Sinisa Coh, Joel E. Moore, Corner states of topological fullerenes // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. 88. – P. 155127.
- 3 Baoxing Xu, Xi Chen. Electrical-Driven Transport of Endohedral Fullerene Encapsulating a Single Water Molecule // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 110. – P. 156103.
- 4 Douglas A Knight, Joseph A Teprovich Jr, Andrew Summers, Brent Peters, Patrick A Ward, Robert N Compton and Ragaiy Zidan. Synthesis, characterization, and reversible hydrogen sorption study of sodium-doped fullerene // *Nanotechnology.* – 2013. – Vol. 24. – P. 455601.
- 5 Luzan S.M., Tsybin Y.O., Talyzin A.V. Reaction of C60 with Hydrogen Gas: In Situ Monitoring and Pathways // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – P. 11484-11492.
- 6 Mauron P, Arndt Remhof, Andreas Bliersbach, Andreas Borgschulte, Andreas Zuttel, Denis Sheptyakov, Mattia Gaboard, Mohammad Choucair, Daniele Pontiroli, Matteo Aramini, Alessandra Gorreri, Mauro Ricco, Reversible hydrogen absorption in sodium intercalated fullerenes // *International Journal of Hydrogen Energy.* –2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.045>.
- 7 Yoon M., Yang S. and Zhang Zh., Interaction between hydrogen molecules and metallofullerenes // *The journal of chemical physics.* – 2009. - № 131. – P. 064707.
- 8 Ishlinskiy A.YU., *Novyy politekhnicheskiy slovar'* // М.: Bol'shaya Rossiyskaya Entsiklopediya. – 2000. – S. 655.