

## «Развитие теории образования и разработка эффективного метода синтеза эндоэдральных металлофуллеренов, исследование их свойств и возможностей применения»

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 27 августа 2014 года №14.613.21.0010 с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» на этапе № 2 в период с 01.01.2015 по 30.06.2015 выполнялись следующие работы:

2.1. Исследование влияния давления буферного газа в камере, частоты и тока разряда и химического состава электродов на параметры плазмы: температуру, электронную концентрацию и их градиенты (скорости изменения этих параметров вдоль перпендикуляра к оси разряда).

2.2 Исследование параметров плазмы дуги постоянного и переменного тока в диапазоне 33-360 кГц, соответствующие наиболее высокому содержанию эндоэдральных металлофуллеренов определенного вида в получаемом углеродном конденсате экспериментально и теоретически.

2.3. Разработка методики и синтез углеродных конденсатов, содержащего максимальное количество металлофуллеренов, при введении всех заявленных элементов в качестве атомов и молекул “гостей” при разных параметрах плазмы.

2.4. Определение оптимальной технологии вы-деления эндоэдральных металлофуллеренов (одноатомные:  $M@C_{82}$  ( $M=Sc, Y, La, Gd$ );  $Ca@C_n$  ( $n=72,74,82,84,94$ ); двухатомные:  $Ce_2@C_{80}$ ,  $Er_2@C_{80}$ ,  $Sc_2@C_{84}$ ; карбидные  $Ti_2C_2@C_{78}$ ,  $Y_2C_2@C_{82}$ , нитриды:  $Sc_3N@C_{2n}$  ( $n=42-49$ )).

2.5. Разработка методики высокоэффективного производства вышеупомянутых классов эндоэдральных металлофуллеренов методом управляемого плазмохимического синтеза.

2.6. Проведение теоретических молекулярно-динамических расчетов в рамках DFTB подхода стабильности и вероятности сборки молекул двухатомных эндоэдральных металлофуллере-нов ( $Ce_2@C_{80}$ ,  $Er_2@C_{80}$ ,  $Sc_2@C_{84}$ ) в плазме при различных параметрах.

2.7 Участие в работе научных конференций по теме гранта.

2.8 Визит в г. Красноярск, ИФ СО РАН для обсуждения и выполнения текущей работы

При этом были получены следующие результаты:

Было установлено, что самая популярная методика В. Кретчмера для получения УК, содержащего фуллерены и ЭМФ не является эффективной для производства ЭМФ. В этой методике при давлении гелия 100-200 тор осуществляется дуговой разряд постоянного тока между графитовыми электродами. При этом питание дугового разряда постоянным током приводит к негативным эффектам. Часть испаренного в дуге графита оседает на отрицательном электроде и образует катодный депозит, по массе составляющий более 50%, означаящее то, что часть материала электродов теряется и не образует УК, содержащий фуллерены или ЭМФ. Также высокая плотность энергии, выделяемой на поверхности электрода за счет стабильного положения электродного пятна приводит к механическому разрушению электрода и увеличению графитовой (не атомизированной изначально) компоненты в плазме разряда, и, соответственно, в углеродном конденсате.

Используемый же нами метод, в котором применяется переменный ток килогерцового диапазона, с одной стороны не приводит к образованию катодного депозита, а с другой, даже при высоких давлениях гелия в камере, приводит к делокализации электродных пятен на электроде и, соответственно, к равномерной атомизации материала электрода с гораздо большей поверхности, чем при постоянном токе. При этих условиях графитовые электроды переходят в углеродный конденсат с высокой конверсией, близкой к 100%. Наши эксперименты показали, что частота 66 кГц и величина тока – 190 А лучше всего подходят для синтеза ЭМФ. Токи большей величины приводят к механическому разрушению электродов, а меньший ток, не только приводит к увеличению времени получения УК, но и к снижению содержания в нем фуллеренов и ЭМФ, что объясняется недостаточной мощностью, выделяющейся в дуговом канале для оптимального формирования ЭМФ. С повышением частоты уменьшается содержание фуллеренов и ЭМФ в синтезируемом УК. Начиная с 137 кГц, уже образуются лишь следовые количества ЭМФ. Частоты 44 и 66 кГц дают близкие результаты, как по содержанию ЭМФ в УК, так и по параметрам горения разряда. Тем не менее, для ЭМФ содержащих один атом металла, также как и для пустых фуллеренов, частота 66кГц оказалась немного предпочтительнее. При этом для получения УК с максимальным содержанием ЭМФ с одним атомом металла внутри давление гелия в камере должно соответствовать 98 кПа. Для ЭМФ с двумя и более атомов внутри молекулы для оптимального синтеза, давление гелия в камере должно соответствовать 64,8 кПа. При этом было установлено, что электроды не должны иметь органических примесей или содержать воду, в каком либо состоянии для эффективного формирования молекул фуллеренов и ЭМФ. Аналогично было установлено, что присутствие в гелии незначительных примесей водорода, кислорода и паров воды практически полностью подавляет процесс образования как фуллеренов, так и ЭМФ.

Наши экспериментальные исследования спектра излучения плазмы в области формирования ЭМФ показали, что чем больше интенсивность полос

C<sub>2</sub>, тем больше содержится фуллеренов и ЭМФ в образующемся при этих условиях углеродном конденсате (УК). Это приводит к выводу о том, что для эффективного образования ЭМФ необходимо добиваться максимально полной атомизации углерода в плазме, который затем очень быстро образует молекулы димеров. Эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с нашими теоретическими результатами, которые были получены методами молекулярной динамики (QM/MD) (время моделирования – 400 псек.) на основе метода функционала плотности в приближении сильной связи (DFTB). При моделировании систем, включающих атомы углерода, гелия и металла – скандия было обнаружено, что в начале молекулы C<sub>2</sub> интенсивно объединялись, создавая длинные углеродные цепочки. При этом было замечено, что часто минимум один из концов такой углеродной цепочки оканчивался атомом скандия, присоединённым посредством сигма-связи Sc-C. Такие цепочки оставались стабильными до примерно 10 пикосекунд, когда цепочки начали объединяться в так называемые Y-соединения, содержащие один sp<sup>2</sup>-гибридизованный атом углерода, что в последствии приводило к образованию пяти-, шести- и семиугольных колец, и достаточно быстрому росту сети из sp<sup>2</sup>-гибридизованных атомов. Хотя этот механизм схож с описанным ранее в системах только с углеродными атомами, в данном случае Sc активно участвовал в процессе объединения углеродных цепей: мы наблюдали, что атом скандия становился двух-, а иногда и трёх-валентным, тем самым выступая заменой sp<sup>2</sup>-гибридизованному атому. Небольшие зародыши, содержащие атомы Sc на обоих концах углеродных цепочек и на поверхности сетки из sp<sup>2</sup>-углеродных атомов, быстро росли в более крупные структуры, за времена порядка 100 пикосекунд. При этом атомы Sc иногда располагались внутри чашеподобной углеродной структуры, что приводило к образованию совершенно закрытого углеродного каркаса, содержащего атомы Sc. Также было установлено, что чем больше атомов He участвовало в моделировании, тем меньшими размерами обладали углеродные и ЭМФ структуры. Этот факт согласуется с экспериментом, и в литературе объясняется эффектом «закрытия каркаса» в атмосфере благородных газов, который снижает диффузию углерода и тем самым увеличивает время жизни более мелких углеродных кластеров. В итоге, было установлено, что наличие буферного газа (гелия) необходимо для эффективного охлаждения углеродных кластеров, сильно разогревающихся в процессе образования новых ковалентных связей в кластере. Но чрезмерно большое давление гелия уменьшает диффузию углеродных кластеров в плазме, что приводит к эффективному уменьшению их размера и, соответственно, к уменьшению выхода ЭМФ.

При разработке методики высокоэффективного производства УК и выделения из него ЭМФ было установлено, что для процесса хроматографического накопления фракций содержащих ЭМФ, являющегося самым долгим во всей цепочке исследований, из растворителей лучше всего использовать сероуглерод. Это совпадает и с большей частью современных литературных данных. Пиридин можно использовать, но лишь для

количественных оценок, так как возникают трудности при дальнейшем исследовании выделенного вещества, так как его трудно очистить от пиридина. Пиридин экстрагирует немного большее количество ЭМФ, в то время как сероуглерод производит более полную экстракцию фуллереновой смеси. Экспериментально нами было установлено, что ЭМФ содержащие больше чем один атом гость также лучше всего выделять сероуглеродом. Например, экстракция из одного и того же УК поделенного на две части позволила хорошо экстрагировать пиридином лишь ЭМФ с одним атомом металла -  $Y@C_{82}$ , в то время как сероуглеродом ряд ЭМФ:  $Y@C_{82}$ ,  $Y_2@C_{82}$  и  $Y_2C_2@C_{82}$ .

Комиссия Минобрнауки России признала обязательства по Соглашению на отчетном этапе исполненными надлежащим образом.