

## Резюме проекта, выполняемого в рамках ФЦП

### «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

по этапу № 5

Номер Соглашения о предоставлении субсидии: 14.613.21.0010

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

Приоритетное направление: Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика; Транспортные и космические системы; Науки о жизни; Индустрия наносистем; Рациональное природопользование; Информационно-телекоммуникационные системы

Критическая технология: Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов

Период выполнения: 27.08.2014 - 31.12.2016

Плановое финансирование проекта: 52.40 млн. руб.:

Бюджетные средства 26.20 млн. руб.,

Внебюджетные средства 26.20 млн. руб.

Получатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Иностраный партнер: Graduate School of Science, Division of Material Science, Department of Chemistry, Nagoya University

Ключевые слова: углеродные кластеры, фуллерены, эндоэдральные металлофуллерены, плазмо-химический синтез, сборка наноструктур

#### 1. Цель проекта

Разработка эффективного дугового плазменно-химического метода синтеза эндоэдральных металлофуллеренов на основе теоретических и экспериментальных исследований, их получение и исследование оптических, электронных и магнитных свойств для целей электроники, оптики и спинтроники

#### 2. Основные результаты проекта

В ходе работ по проекту была разработана методика высокоэффективного производства и выделения различных эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ), а также исследованы теоретическими и экспериментальными методами их основные физические свойства. Для экспериментального получения углеродных конденсатов, содержащих ЭМФ, использовалась уникальная научная установка, предназначенная для синтеза и исследования процессов образования наноструктурированных веществ на основе плазменно-химического синтеза в условиях низкотемпературной плазмы. В данной установке, использующей две независимые электрические дуги, создаваемыми двумя парами графитовых электродов и расположенных в двух перпендикулярных плоскостях, процесс синтеза можно проводить в широком диапазоне питающих токов в диапазоне частот килогерцового диапазона, при этом давление

инертного газа (гелия) в камере можно изменять в пределах от 10 до 400 кПа. На основе анализа литературных данных, включая проведенный патентный поиск, в мире не выявлено использования синтеза ЭМФ в аналогичных условиях.

Было показано, что использование дуги переменного тока килогерцового диапазона частот даже при высоких давлениях гелия в камере приводит к делокализации электродных пятен на электродах и, соответственно, к равномерной атомизации материала электрода с гораздо большей поверхности, чем при постоянном токе. При этих условиях материал графитовых электродов переходит в углеродный конденсат (УК) с высокой конверсией, близкой к 100%. Наши эксперименты показали, что частота 66 кГц и величина тока 190 А являются оптимальными для синтеза ЭМФ. Было установлено, что для получения УК с максимальным содержанием ЭМФ с одним атомом металла внутри давление гелия в камере должно соответствовать 98 кПа. Для оптимального синтеза ЭМФ с двумя и более атомами внутри молекулы давление гелия в камере должно соответствовать 64,8 кПа.

При проведении экстракции ЭМФ была предложена новая методика выделения индивидуальных ЭМФ (одноатомных:  $M@C_{82}$  ( $M=Sc, Y, La, Gd$ ); двухатомных:  $Sc_2@C_{80}$ ,  $Er_2@C_{80}$ ,  $Sc_2@C_{84}$ ), карбидных  $Ti_2C_2@C_{78}$ ,  $Y_2C_2@C_{82}$  и нитридных:  $Sc_3N@C_n$ ) включающая в себя сочетание двух этапов. Первый этап заключался в предварительном обогащении смеси с помощью специально разработанного нами сорбента на основе графитизированного оксида алюминия. Далее, смесь обогащалась с помощью реакции комплексообразования с кислотой Льюиса  $TiCl_4$ . Было показано, что применение этого метода позволяет повысить концентрацию ЭМФ в фуллереновой смеси в 3 раза.

Разработанная технология для высокоэффективного синтеза ЭМФ позволяет получать из углеродного конденсата фуллереновую смесь, содержащую  $Y@C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$  в количестве 17 и 2.9 вес.%, соответственно.

Иностранном Партнером были проведены теоретические молекулярно-динамические расчеты (QM/MD) в рамках DFTB подхода стабильности и вероятности сборки молекул различных ЭМФ в плазме. В ходе данных QM/MD исследований были выявлены основные этапы образования ЭМФ на примере ЭМФ со скандием в присутствии буферного газа. При этом, механизм формирования схож с описанным ранее процессом роста пустых фуллеренов в системах только с углеродными атомами, тем не менее, в данном случае атом металла (Sc) активно участвовал в процессе объединения углеродных цепей. Было обнаружено, что атом скандия становился двух-, а иногда и трёх-валентным, тем самым выступая заменой  $sp^2$ -гибридизованному атому углерода. Также было установлено, что чем больше атомов He участвовало в моделировании, тем меньшими размерами обладали углеродные и ЭМФ структуры. 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. При этом чрезмерно большое давление гелия уменьшает диффузию углеродных кластеров в плазме, что приводит к эффективному уменьшению их размера и, соответственно, к уменьшению выхода ЭМФ.

Методом HPLC из полученных экстрактов выделены и методами ФЭС, ЭПР и рентгенофлуоресцентного анализа исследованы основные свойства индивидуальных ЭМФ  $Y@C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$ . В ходе изучения ИК спектров ЭМФ были определены характерные линии поглощения для  $Sc_2@C_{82}$  (на длине волны 380 нм),  $Y_2C_2@C_{82}$   $C_{3v}$  (720 нм),  $Y@C_{82}$ -I  $C_{2v}$  (990 и 1405 нм). Полученные для одно- и двухатомных ЭМФ результаты хорошо согласуются как с проведенными нами расчетами, так и с данными, описанными в литературе.

Был проведен комплекс теоретических исследований методом DFT электронных, магнитных и оптических свойств твердой фазы одноатомных, двухатомных, карбидных и нитридных ЭМФ  $Sc_3N@C_{80}$   $I_h$ ,  $Sc_2@C_{82}$   $C_{3v}$ ,  $Y_2C_2@C_{82}$   $C_{3v}$ , а также сегнетоэлектрических свойств молекул  $Y@C_{82}$ , конденсированных в ГЦК структуре. Было показано, что все исследованные ЭМФ в твердой фазе являются полупроводниками с шириной щели 0.25-0.7 эВ. В соответствии с ТЗ были определены зависимость тензора диэлектрической проницаемости и оптические спектры поглощения, в том числе

экспериментально подтверждено наличие характерной линии (720 нм) для  $Y_2C_2@C_{82}C_{3v}$ . Также, показана возможность проявления сегнетоэлектрических свойств у ГЦК соединения  $Y@C_{82}$ . На данный момент, в мировой литературе отсутствуют сведения об аналогичных экспериментальных работах.

На основе величин, полученных из проведенных DFT расчетов была разработана модель образования ЭМФ в плазме дугового разряда, создан алгоритм и написана программа для расчёта выхода фуллеренов в процессе синтеза в зависимости от параметров плазмы. Была подана заявка на регистрацию данной программы в ФИПС.

Была разработана и освоена технология функционализации ЭМФ путем последовательного окисления азотной кислотой и перекисью водорода. Было установлено, что при функционализации сохраняются все типы ЭМФ, как  $Y@C_{82}(OH)_x$  и  $Gd@C_{82}(OH)_x$ , а также карбидные ЭМФ, что подтверждено методом ФЭС.

При исследовании электрических свойств тонкой пленки, полученной из ЭМФ  $Gd@C_{82}$  методом прокапывания, было установлено, что данная пленка на частотах 0,1 Гц до 1 кГц имеет диэлектрическую проницаемость  $\sim 17$ , тангенс угла потерь  $\sim 20$

### **3. Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках прикладного научного исследования и экспериментальной разработки**

1. Патент на изобретение №2582697 от 06.04.2016 "Способ синтеза эндоэдральных фуллеренов", РФ.
2. Полезная модель №163456 от 20.07.2016 "Устройство для синтеза фуллеренов и эндоэдральных фуллеренов во вращающейся углеродно-гелиевой плазме", РФ.
3. Ноу-хау №1/2015 от 30.11.2015 "Технология получения сорбента для жидкостной колоночной хроматографии на основе  $Al_2O_3$  с нанесенным тонким слоем углерода", РФ.
4. Ноу-хау №2/2015 от 30.11.2015 "Способ увеличения содержания фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов в углеродном конденсате, образующемся в струе углеродно-гелиевой плазмы, в 1,5-2 раза без изменения параметров синтеза", РФ.
5. Программа для ЭВМ, заявка от 21.12.2016, "Программа расчета вероятности образования фуллеренов/эндоэдральных фуллеренов в плазме".

### **4. Назначение и область применения результатов проекта**

Достигнутые результаты могут быть использованы в лабораториях и организациях, занимающихся производством, исследованием свойств и практическими применениями ЭМФ. Способность ЭМФ включать атомы металлов с интересными оптическими, магнитными и радиоактивными свойствами делает их потенциальными кандидатами для применений в различных областях, таких как фотогальванические устройства, элементы нанoeлектроники и оптоэлектроники, в биомедицинской инженерии и т.д. ЭМФ являются перспективными материалами с рядом потенциальных интересных приложений, связанных с магнетизмом, сверхпроводимостью и нелинейными оптическими свойствами. Поскольку для ЭМФ разница в энергии между НОМО и LUMO зависит от состава внутреннего кластера, размера и симметрии углеродной клетки, а также от наличия внешних функциональных групп, ширина запрещенной зоны может быть точно настроена путем изменения металлического кластера для различных потенциальных приложений в оптике и нанoeлектронике. Явления фотоиндуцированного переноса заряда при использовании эндоэдральных фуллеренов в качестве акцептора электронов в электронных донорно-акцепторных диадах (совместно с молекулами-донорами порфиринов, фталоцианинов, их производных и др.) даёт возможность создания перспективных фотоэлектрических

материалов, которые будут использоваться в фотовольтаических системах преобразования солнечной энергии.

Некоторые эндоэдральные фуллерены с большим временем жизни спиновых состояний могут в будущем использоваться в квантовых вычислениях или устройствах спинтроники. Относительная инертность углеродной структуры ЭМФ делает эти соединения идеально подходящими для медицинских применений. ЭМФ могут применяться, например, в качестве носителя атомов радиоактивных изотопов для использования в ядерной медицине, в качестве радиоактивной метки или как эффективного контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии.

## **5. Эффекты от внедрения результатов проекта**

В результате выполнения проекта разработана технология высокоэффективного синтеза ЭМФ. Данная технология позволит производить ЭМФ в количествах, достаточных для их массового применения в медицине, в связи с их уникальными антиоксидантными и антираковыми свойствами, а также высокой эффективностью использования в качестве контрастного вещества для ЯМР томографии, и в лекарственных препаратах с противовирусной и противораковой направленностью. Также, массовое производство ЭМФ может расширить сферу их применения, например, позволит разработать фотовольтаические приборы для более эффективной эксплуатации систем преобразования солнечной энергии в различных условиях.

## **6. Формы и объемы коммерциализации результатов проекта**

Формы и объемы коммерциализации результатов проекта на данном этапе отсутствуют

## **7. Наличие соисполнителей**

Данный проект выполнялся без привлечения соисполнителей.

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