

На правах рукописи

Лопатин Владислав Александрович

**СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

**Специальность 01.04.01 – приборы и методы
экспериментальной физики**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2005

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН и в Красноярском государственном техническом университете (г.Красноярск)

Научный руководитель:
доктор технических наук Чурилов Г.Н.

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор Тропин Ю.Д.
кандидат физико-математических наук, профессор Корец А.Я.

Ведущая организация:
Воронежский государственный технический университет (г. Воронеж)

Защита состоится « » _____ 2005 г. в _____ часов в конференц-зале главного корпуса ИФ СО РАН на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 по защите диссертаций в Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок, Институт физики СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН

Автореферат разослан « » _____ 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Углерод постоянно находится в центре внимания ученых самых различных специальностей. Долгие годы считалось, что углерод может образовывать две кристаллические структуры – алмаз и графит. Во второй половине 80-х годов были открыты еще две новые формы – фуллерены и нанотрубки. Оказалось, что углерод без посторонней помощи образует сферические молекулы или молекулы в форме трубки. Для создания таких объектов необходимо получить ионизированный пар из атомов углерода и дать ему сконденсироваться в атмосфере гелия [1].

Большое разнообразие физико-химических, механических, оптических и электрических свойств фуллеренов и их производных делают фуллереновую тематику наиболее быстро развивающимся направлением современной науки. Молекулы фуллерена способны присоединять к себе до шести свободных электронов, поэтому, они являются сильными окислителями, которые образуют множество новых интересных химических соединений. Кристаллы фуллерена – это полупроводники с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ, обладающие фотопроводимостью при облучении видимым светом. При интеркалировании атомов щелочных металлов, кристаллы фуллеренов имеют металлическую проводимость, а при охлаждении до 19-33 К они становятся сверхпроводниками. В литературе приводятся данные, что фуллерены могут использоваться как основа для производства аккумуляторных батарей, производства красителей для копировальных аппаратов, фотоприемников и оптоэлектронных устройств, алмазных пленок. Широкое будущее прочат фуллеренам в медицине и фармакологии.

Массовое применение фуллеренов и их производных сдерживается несовершенством методов синтеза. Хорошо известны методы синтеза фуллерена, такие как, лазерное испарение, электронно-лучевое испарение, пламенный метод и др. Эти методы малоэффективны, поскольку в них наблюдается либо ничтожный выход фуллеренов, либо очень малые количества фуллерен-содержащей сажи. В наши дни почти все существующие фуллерены синтезируются методом термического испарения графита. Наиболее широкое распространение приобрела технология получения C_{60} , предложенная В.Кретчмером в 1990 году [2, 3]. Она позволяет синтезировать C_{60} в количестве порядка 1 грамм в час. По этой технологии осуществляется распыление графита в атмосфере гелия при 13,3 кПа (100 тор) при пропускании через графитовые электроды переменного тока с частотой 60 Гц силой 100 - 200 А при напряжении 10 - 20 В. При этом значительная часть графита переводится не в фуллерен-содержащую сажу, а перекристаллизуется на электродах. Для синтеза при низком давлении необходима откачка установки до высокого вакуума и последующего заполнения гелием, что требует применения дорогостоящего вакуумного оборудования. Эти особенности метода Кретчмера являются существенными препятствиями на пути развития промышленного производства фуллеренов.

Существует множество модификаций метода Кретчмера. Наиболее перспективным можно назвать метод синтеза фуллеренов в потоке углеродно-гелиевой плазмы при атмосферном давлении, разработанный Г.Н.Чуриловым в Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН [4, 5]. Данный метод по эффективности конкурирует с методом Кретчмера, более того, он превосходит его по экономическим соображениям поскольку не требует применения вакуумного оборудования. Этот метод эффективен при синтезе фуллереновых производных и высших фуллеренов, но для массового производства фуллеренов он не применим из-за низкого коэффициента преобразования графита в фуллерен-содержащую сажу.

Для разработки эффективной технологии синтеза фуллеренов необходимо понимание процессов, происходящих во время сборки сферической молекулы. Существует множество моделей образования фуллеренов (сборка фуллерена из фрагментов графита, модель «улитки», сборка из кластеров, «путь фуллерена», отжиг углеродных кластеров, процесс кристаллизации жидкого кластера в фуллерен), однако они не учитывают тот факт, что фуллерены наиболее эффективно синтезируются плазменными методами.

Известно, что кластеры, находящиеся в плазме заряжены, и величина этого заряда зависит от размера кластера, от электронной концентрации и температуры. Более того, заряженные частицы влияют на образование фуллеренов. Это подтверждено в экспериментальной работе [6]. Роль зарядов кластеров в процессе их коагуляции была учтена Чуриловым Г.Н., Новиковым П.В., и Федоровым А.С. в их теоретических работах [7, 8]. Учет зарядов углеродных кластеров кардинально изменяет скорость образования C_{60} из-за изменения сечения столкновения при слиянии кластеров различной величины и, соответственно, заряженных в различной степени. Существует область параметров плазмы (температура и электронная концентрация), оптимальная по скорости образования фуллеренов.

Известно, что в плазме инертных газов при низких давлениях может наблюдаться ионизационная неустойчивость – так называемые страты. Параметры синтеза в установке В.Кретчмера соответствуют условиям возникновения самопроизвольных колебаний ионизации, что может объяснить высокую производительность данного метода. В установке для производства фуллеренов в потоке углеродно-гелиевой плазмы кГц диапазона частот синтез осуществляется при атмосферном давлении. В ней должны возникать вынужденные колебания концентрации электронов. Этот вопрос, равно как и другие связанные с разрядами данного частотного диапазона, до настоящего времени оставался неизученным по причине отсутствия широкого доступа к соответствующим источникам питания.

Таким образом, актуальным является совершенствование методики плазменного синтеза фуллеренов путем исследования процессов синтеза и разработки установки для синтеза фуллеренов при атмосферном давлении с высоким коэффициентом преобразования графита в фуллерен-содержащую сажу.

Цель работы.

Целью диссертационной работы является нахождение наиболее производительной методики синтеза фуллеренов при атмосферном давлении и разработка на ее основе установки для их получения.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Разработать методику и изготовить установку для исследования разрядов килогерцевого диапазона частот с низкой интенсивностью излучения.
2. Исследовать структуру и динамику разрядов килогерцевого диапазона частот.
3. Разработать установку для синтеза фуллеренов в углеродно-гелиевой плазме атмосферного давления.
4. Исследовать условия синтеза при питании установки:
 - постоянным током
 - переменным током частотой 50 Гц
 - переменным током частотой 44 кГц.
 - при комбинированном питании.

Научная новизна.

В работе предложена уникальная методика скоростной фоторегистрации периодических процессов с низкой интенсивностью излучения. Впервые показано, что в разрядах килогерцевого диапазона частот возникают волны ионизации как с медными, так и с графитовыми электродами в открытом пространстве при атмосферном давлении. Показано, что при возникновении волн ионизации в углеродно-гелиевой плазме процесс синтеза фуллеренов идет более эффективно.

Показано, что наиболее эффективно синтез фуллеренов при атмосферном давлении осуществляется при переменном токе 44 кГц. Определены температура и концентрация электронов фуллереновой плазмы при синтезе фуллеренов с максимальным содержанием в саже 10 %. Значение температуры составляет 7250 К, концентрации электронов – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Практическое значение работы.

Разработана установка для синтеза фуллеренов, отличительной особенностью которой является применение атмосферного давления, что существенно снижает себестоимость синтезируемых ею фуллеренов за счет отказа от применения вакуумного оборудования. Данная установка позволяет синтезировать фуллерены не только с высоким выходом фуллеренов (до 10%), но и с высокой скоростью (до 6 г/ч) при ничтожно малых потерях на перекристаллизованный графит (вплоть до 0 %), что немаловажно для развития промышленного производства фуллеренов.

Разработано и защищено патентом устройство подачи порошковых проб в плазму.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методика исследования периодических процессов разрядов

килогерцевого диапазона частот с низкой интенсивностью излучения.

2. Результаты исследования динамики разрядов килогерцевого диапазона частот.

3. Конструкция установки для синтеза фуллеренов при атмосферном давлении.

4. Результаты исследования условий синтеза фуллеренов при питании постоянным током, переменным током частотой 50 Гц и переменным током частотой 44 кГц.

5. Схемные решения комбинированного питания установки постоянным током и переменным током 44 кГц, а также результаты исследования условий синтеза.

6. Результаты спектральных исследований фуллереновой плазмы в разработанной установке.

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликовано 19 работ, из них 6 статей в рецензируемых журналах: Приборы и техника эксперимента, ФТТ, Carbon, Наука-производству, Украинский физический журнал. Получен 1 патент на изобретение.

Личный вклад автора заключается в разработке и изготовлении установки для исследования динамики и структуры разрядов, установки для синтеза фуллеренов, проведении исследований на этих установках, получении и обработке фуллерен-содержащих саж, а также в проведении анализа полученных результатов, частично в проведении теоретических оценок влияния колебаний концентрации электронов на скорость образования фуллеренов.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: III международная конференция «Физика плазмы и плазменных технологий» (Минск, 2000), I международный конгресс «Радиационная физика, сильноточная электроника и модификация материалов» (Томск, 2000), 6-ая Всероссийская научно-технической конференция «Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика» (Красноярск, 2000), Всероссийская научная конференция по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2001 (Петрозаводск, 2001), Международная конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (Судак, Украина, 2003), VI Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике (2003, Москва), Всероссийская научно-техническая конференция «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (Красноярск, 2003), Международная конференция "Физика низкотемпературной плазмы" (Киев, Украина, 2003), Международная конференция «Применение пылевой плазмы» (Одесса, Украина, 2004).

Работа выполнена при поддержке фондов INTAS (01-2399) и РФФИ (03-03-32326).

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации – 96 страниц, диссертация содержит 47 рисунков, 3 таблицы, 96 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности проблемы, цель и задачи исследования, основные результаты, составляющие новизну и практическую значимость работы, и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена фуллеренам, описанию их структуры, свойств, перечисляются области их практического применения. Особое внимание уделено методам получения фуллеренов. На основании обзора методов установлено, что одним из наиболее эффективных методов синтеза является метод плазменного распыления графита в атмосфере гелия при 100 тор, предложенном В.Кретчмером [2, 3]. Данная технология получения позволяет синтезировать C_{60} в количестве порядка 1 грамм в час. Ее основой является дуговой разряд переменного тока частотой 60 Гц силой 100 - 200 А при напряжении 10 - 20 В. Значительная часть графита переводится не в фуллерен-содержащую сажу, а перекристаллизуется на электродах, снижая производительность установки. Так же известен метод синтеза фуллеренов в потоке углеродно-гелиевой плазмы при атмосферном давлении, предложенный Г.Н.Чуриловым [4, 5], эффективность этого метода не хуже метода Кретчмера. В этом методе распыление графита осуществляется высокочастотным дуговым разрядом. Частота тока равняется 44 кГц. Данный метод более эффективен при синтезе фуллереновых производных и высших фуллеренов, но в нем также значительное количество углеродного пара конденсируется на внешнем электроде.

В первой главе также рассмотрены модели образования фуллеренов. Выяснены основные параметры, влияющие на эффективность синтеза фуллеренов. Из них особенно выделяется концентрация электронов. Приводится описание модели сборки молекулы фуллерена с учетом зарядов кластеров-предшественников фуллеренов [6, 7]. Здесь следует сделать необходимые пояснения.

Известно, что кластеры, находящиеся в плазме заряжены, и величина этого заряда зависит от размера кластера, от электронной концентрации и температуры. Расчеты скорости образования фуллерена C_{60} проводились на основе классической теории столкновений, с учетом влияния зарядов углеродных кластеров на сечение их столкновения в процессе образования фуллеренов. Для вычисления потенциалов ионизации и сродства к электрону углеродных кластеров использовались квантово-химические расчеты.

Авторы считали, что плазма находится в состоянии частичного локального термодинамического равновесия, поэтому для определения концентраций заряженных компонент различных углеродных кластеров в частично

ионизованном углеродном паре использовались уравнения Саха.

В расчетах был рассмотрен заключительный процесс сборки молекулы C_{60} в одну или две стадии. В одностадийном процессе авторы рассмотрели сборку молекулы C_{60} как результат слияния всех возможных пар углеродных кластеров. В двухстадийном процессе аналогичным образом учитывался предыдущий этап образования кластеров. В расчетах рассматривались только реакции между кластерами с четным числом атомов от C_2 до C_{60} и зарядом $q_i = -2, -1, 0, 1$.

Полная скорость образования кластера C_{k+m} из кластеров C_k и C_m определялась как сумма скоростей реакций между данными кластерами со всеми возможными зарядами:

$$R_{km} = \sum_{q_m=-2}^{+1} \sum_{q_k=-2}^{+1} R_{km}(q_m, q_k). \quad (1)$$

Скорость R_{km} столкновения двух кластеров C_k и C_m с учетом их зарядов q_k и q_m

$$R_{km}(q_k, q_m) = n_m(q_m) \cdot n_k(q_k) \cdot v_{km} \sigma_{km}(q_k, q_m), \quad (2)$$

где $n_m(q_m), n_k(q_k)$ – концентрации компонент кластеров C_k и C_m , $v_{km} = \sqrt{8k_B T / \pi m_{km}}$ – средняя скорость их относительного движения, $m_{km} = m_k m_m / (m_k + m_m)$ – приведенная масса кластеров, $\sigma_{km}(q_k, q_m)$ – сечение столкновения заряженных частиц.

Из классической теории столкновений эффективное сечение столкновения заряженных частиц:

$$\sigma_{km}(q_k, q_m) = \sigma_0 \left(1 - \frac{q_k q_m e^2}{r_{km} \varepsilon} \right) \quad (3)$$

где $\sigma_0 = \pi r_{km}^2$ – сечение столкновения нейтральных кластеров C_k и C_m , $r_{km} = r_k + r_m$ – минимальное расстояние между двумя кластерами, $\varepsilon = 3k_B T / 2$.

Для каждого кластера C_k определялись вероятности $p_k(q)$ того, что кластер обладает зарядом q из уравнений Саха:

$$\frac{p_k(q_k+1) \cdot n_e}{p_k(q_k)} = \frac{Z_k^{q_k+1}}{Z_k^{q_k}} \cdot \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i^q}{k_B T} \right), \quad (4)$$

где n_e – концентрация электронов в плазме, $Z_k^q(T)$ – статсумма для кластера C_k с зарядом q_k при температуре T , E_i^q – потенциал ионизации кластера C_k^q .

Из рис.1 область оптимальных параметров для скорости сборки C_{60} находится вблизи температуры $T \sim 2500$ К и концентрации электронов $n_e \sim 10^{14} \text{ м}^{-3}$.

Как видно, учет зарядов углеродных кластеров кардинально изменяет скорость образования C_{60} из-за изменения сечения столкновения при слиянии кластеров различной величины и, соответственно, заряженных в различной степени. Таким образом, существует оптимальная область параметров плазмы

(температура и электронная концентрация), где скорость образования фуллеренов максимальна.

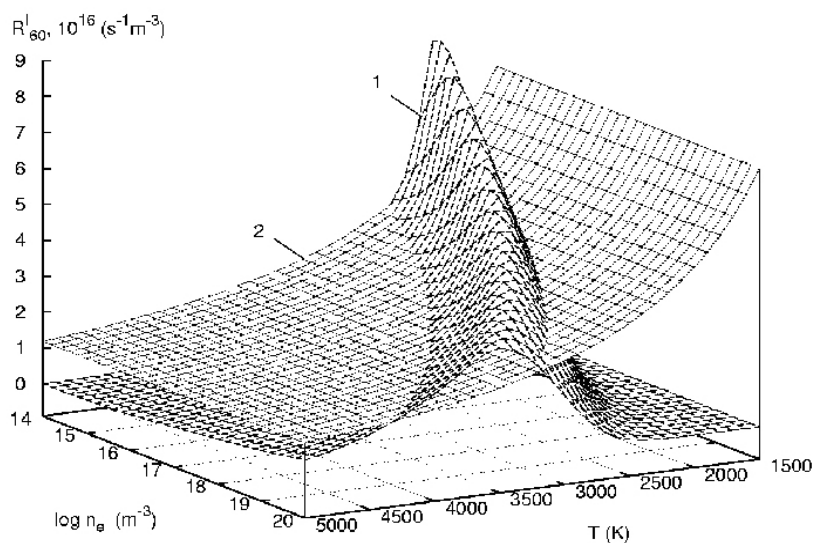


Рис.1. Скорость образования фуллерена C_{60} из заряженных кластеров (1) и из нейтральных кластеров (2).

В первой главе приводится также краткое описание ионизационных волн – явления, происходящего в плазме инертных газов при низком давлении до 200 тор. Высказано предположение о том, что в установке Кретчмера возможно возникновение самопроизвольных волн ионизации, а в установке Чурилова – вынужденных. Наличием этих волн можно объяснить высокую эффективность данных методов синтеза фуллеренов.

В конце главы формулируются задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приводится описание разработанной методики исследования быстропротекающих периодических процессов с низкой интенсивностью излучения. Для получения изображения разряда на фотопленке использовалась сверхскоростная фоторегистрирующая установка (СФР) (рис.2), которая позволяет зафиксировать динамику разряда в течение периода переменного тока. Использование каких-либо затворов неприменимо. Так как чувствительность фотоматериалов недостаточна для регистрации процесса в течение одного периода вращения зеркала, то было предложено частоту и фазу вращения зеркала камеры СФР взять в качестве параметров опорного сигнала. Блок фазовой автоматической подстройки частоты (ФАПЧ) вырабатывает сигнал с фазой соответствующей фазе опорного сигнала и с частотой в 40 раз большей. Этот сигнал подается на усилитель, питающий разряд. Электрическая принципиальная схема разработанного блока ФАПЧ приводится во второй главе диссертации.

Основные характеристики синхронизатора (блок ФАПЧ):

- | | |
|---------------------------------|-------------------|
| 1. Входное напряжение | 250 В |
| 2. Частота входного напряжения | 1,1 кГц \pm 5 % |
| 3. Выходное напряжение | 5 В |
| 4. Частота выходного напряжения | 44 кГц \pm 5 % |
| 5. Напряжение питания | 10 В |

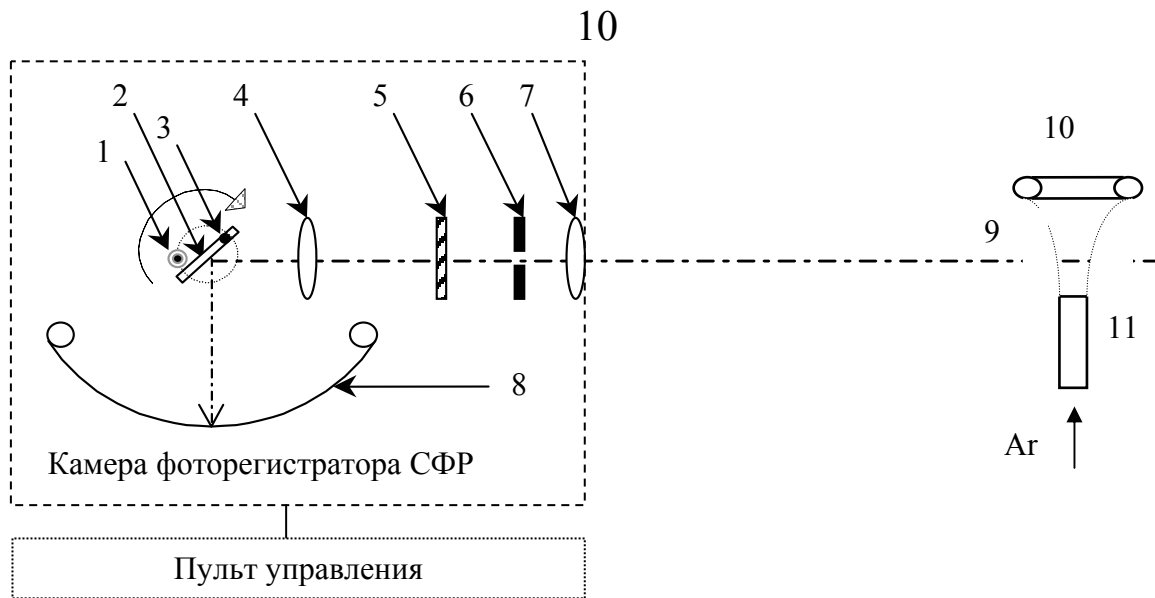


Рис. 2. Схема скоростной фоторегистрации излучения разряда

1 – электромагнитный датчик; 2 – зеркало; 3 – железная пластина; 4 – объектив; 5 – затвор; 6 – вертикальная щель; 7 – объектив; 8 – фотопленка; 9 – разрядный промежуток; 10 – электрод-индуктор; 11 – центральный электрод

Для проведения исследований разряда переменного тока частотой 44 кГц при атмосферном давлении методом скоростной фоторегистрации была разработана электрическая схема питания разряда от устройства синхронизации частоты тока с частотой вращения зеркала скоростной камеры СФР (рис. 3). Приводится описание разряда, возбуждаемого по указанной схеме.

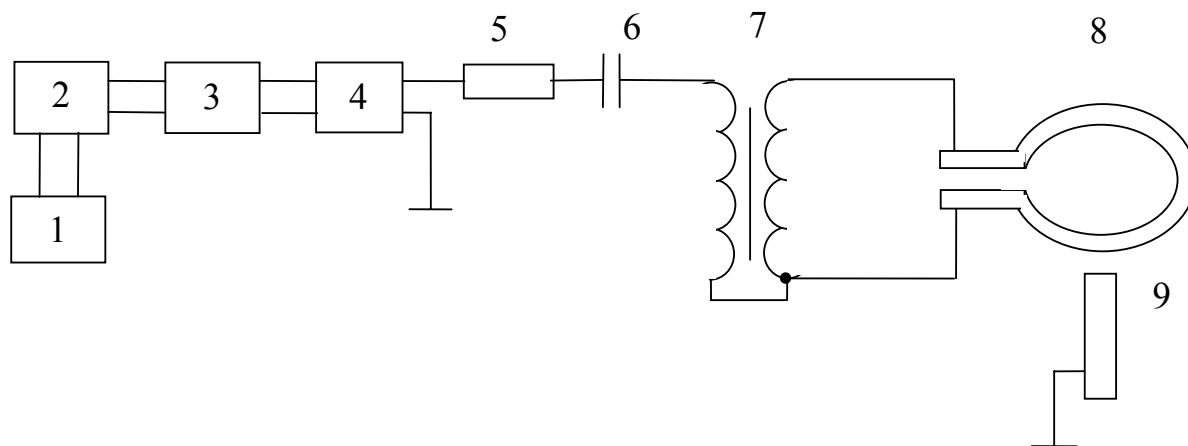


Рис.3. Схема питания разряда при синхронизации частоты тока разряда с частотой вращения зеркала скоростной камеры

1 – датчик частоты вращения зеркала скоростной камеры; 2 – электронный блок пульта управления скоростной камеры; 3 – синхронизатор; 4 – усилитель мощности; 5 – балластное сопротивление; 6 – конденсатор; 7 – согласующий трансформатор; 8 – электрод-индуктор; 9 – центральный электрод

При использовании разработанной методики с применением блока ФАПЧ и электрической схемы питания разряда (см рис.3) была исследована динамика разряда кГц диапазона частот и показано, что страты могут возникать и при атмосферном давлении. Они возникают как в разряде с двумя медными электродами (рис.4), так и с медным и графитовым электродами (рис.5). Длины

волн движущихся страт (рис.5) составляли величину 1.7 – 2.7 мм, а скорости их распространения – 30 – 130 м/с в зависимости от силы тока и расхода аргона.

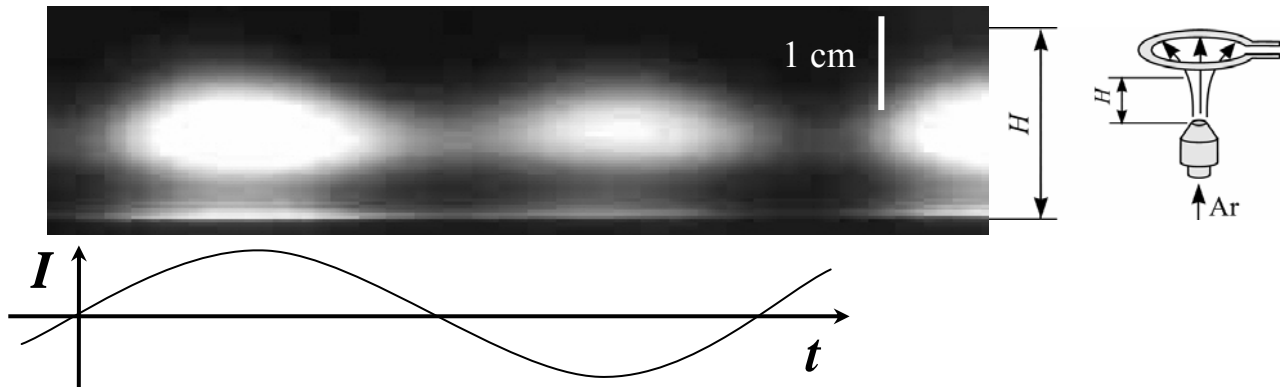


Рис.4. Фотография развертки интенсивности излучения плазмы разряда с медными электродами за период питающего тока

Также были обнаружены страты и при возбуждении разряда между двумя графитовыми электродами током высокой частоты 44 кГц. Частота страт равнялась удвоенной частоте тока, т.е. 88 кГц. При питании дуги постоянным током и током промышленной частоты при атмосферном давлении колебаний ионизации нами зарегистрировано не было. Учитывая эти факты, видно, что страты являются вынужденными.

Эксперимент с двумя графитовыми электродами проводился в герметичной камере, на стенках которой осело небольшое количество сажи. Сажа была растворена в бензоле. Электронный спектр поглощения полученного раствора показал наличие фуллеренов. Содержание фуллеренов в саже, полученной в макете установки, составило около 2%. Таким образом, было установлено, что при наличии вынужденных ионизационных волн в разряде кГц-диапазона частот в потоке смеси гелия и аргона при атмосферном давлении образуются фуллерены.

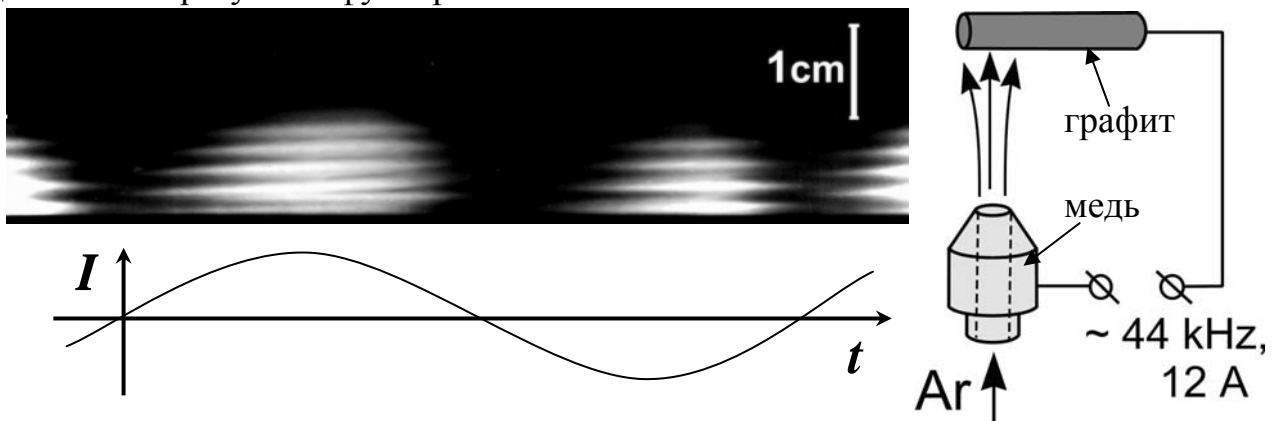


Рис.5. Фотография развертки интенсивности излучения плазмы разряда с медным и графитовым электродами за период питающего тока

Учитывая вышеизложенное, можно утверждать, что общим свойством плазмы для синтеза фуллеренов при давлении 100 тор на постоянном токе и при атмосферном давлении на токе килогерцового диапазона частот является наличие колебаний электронной концентрации в плазме, и что эти колебания благоприятно воздействуют на синтез фуллеренов. По длине страты должно

происходить перераспределение зарядов углеродных кластеров, что приводит к увеличению эффективных сечений реакций их коагуляции друг с другом.

Во второй главе также приводятся результаты кинетических расчетов скорости образования фуллеренов с учетом влияния волн ионизации. Вынужденные ионизационные волны возникали при питании дуги переменным током высокой частоты ($\nu \sim 10^5$ 1/sec). Из оценки среднего времени между столкновениями кластеров при 2500К ($t \sim 10^{-6}$ sec) и из периода ионизационных колебаний в нашей установке ($\tau \sim 10^{-5}$ sec) следует, что колебания электронной концентрации в течении одного периода волны должны влиять на средние заряды углеродных кластеров и следовательно на сечения столкновения этих кластеров. Так как скорость слияния пары кластеров есть сложная функция электронной концентрации, общая скорость сборки молекулы C_{60} будет функцией изменения электронной плотности.

Для нахождения средней скорости образования фуллерена C_{60} в качестве промежутка интегрирования был выбран один период тока $\tau = 1/\nu$. Считалось, что колебания концентрации электронов происходят по закону $n_e(t) = n_{e0}(1 + \alpha \sin(2\pi t/\tau))$. Коэффициент α выбирался так, чтобы $\max n_e / \min n_e = 10$.

На рис 6 показано отношение скорости образования C_{60} $\overline{R_{60}^{wave}} / \overline{R_{60}^{II}}$ с наличием волн электронной концентрации $\overline{R_{60}^{wave}}$ и без волн $\overline{R_{60}^{II}}$. Обе скорости определялись по формуле $R_{km} = \sum_{q_m=-2}^{+1} \sum_{q_k=-2}^{+1} R_{km}(q_m, q_k)$, но при наличии волн электронная концентрация $n_e = n_e(t)$, а без волн $n_e = n_{e0}$. Таким образом, значения по оси «log n_e » на рис.6 соответствуют среднему значению концентрации электронов $\langle n_e(t) \rangle$ в случае наличия волн.

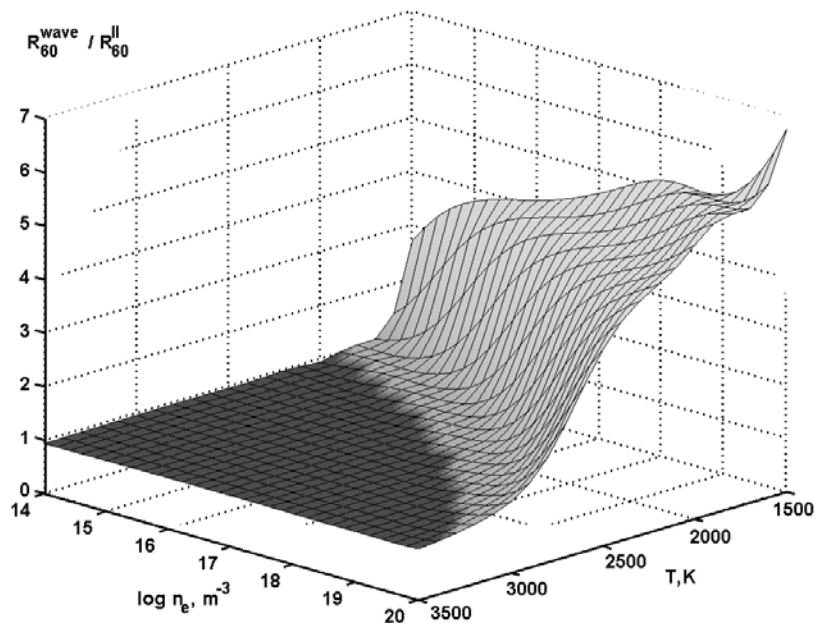


Рис.6. Отношение скорости образования C_{60} при наличии волн электронной концентрации $\overline{R_{60}^{wave}}$ к скорости образования C_{60} при постоянной концентрации электронов $\overline{R_{60}^{II}}$.

Из рис.6 видно, что волны электронной концентрации могут существенно изменять скорость образования C_{60} (примерно в 7 раз в максимуме по графику на рис.6). Под действием волны в течение ее периода накапливаются дополнительные изменения в концентрации различных кластеров, и скорость образования молекул C_{60} увеличивается.

В третьей главе дано описание конструкции разработанной установки для синтеза фуллеренов при атмосферном давлении (рис.7). Она состоит из основной 1 и дополнительной 2 камер, внутрь которых через фторопластово-резиновое уплотнение вводятся держатели электродов 3. В этих держателях закрепляются графитовые спектральные электроды 4 диаметром 6 мм. Между электродами осуществляется электрический дуговой разряд 5. Для создания атмосферы гелия в камере имеются штуцеры для подвода и отвода газа. Дополнительная камера 2 является конструктивным продолжением основной камеры 1 и используется в качестве коллектора синтезированной фуллерен-содержащей сажи. Обе камеры изготовлены из меди. При работе установки в дуговом разряде выделяется большое количество теплоты, для

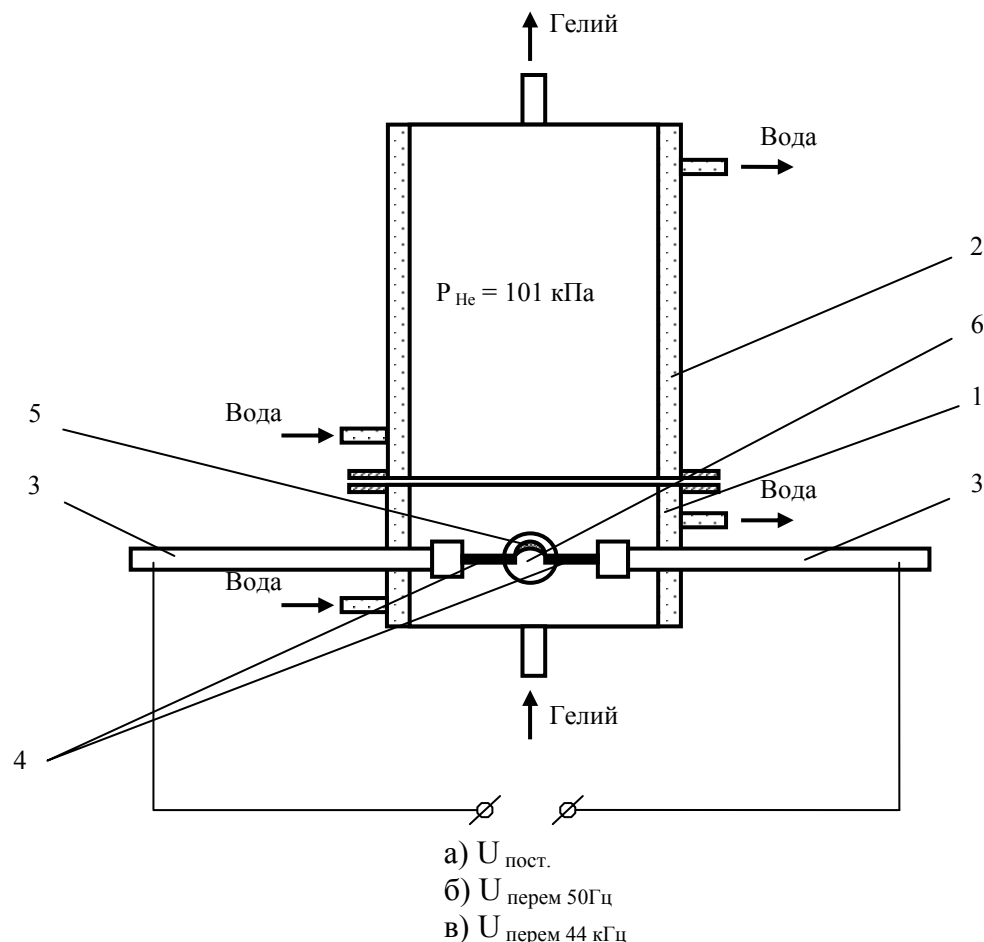


Рис. 7. Установка для синтеза фуллеренов.

1 – основная камера; 2 – дополнительная камера; 3 – водоохлаждаемый штوك-держатель электрода; 4 – графитовый электрод; 5 – электрическая дуга; 6 – кварцевое окно.

отвода которой применяется водяное охлаждение стенок камер и держателей электродов. Для получения спектральных характеристик угольной дуги в

процессе синтеза фуллеренов в стенке основной камеры сделано окно б. В нем может устанавливаться либо линза, либо плоское стекло. В качестве материала окон использовался плавленый кварц, так как он прозрачен в самой информативной ультрафиолетовой области.

Отличительной особенностью данной установки является применение атмосферного давления, что существенно снижает себестоимость синтезируемых ею фуллеренов за счет отказа от применения вакуумного оборудования.

В третьей главе описываются схемы источников питания и подключения к установке для синтеза фуллеренов при питании различными токами: постоянным, переменным промышленной частоты 50 Гц и высокой частоты 44 кГц (рис.8).

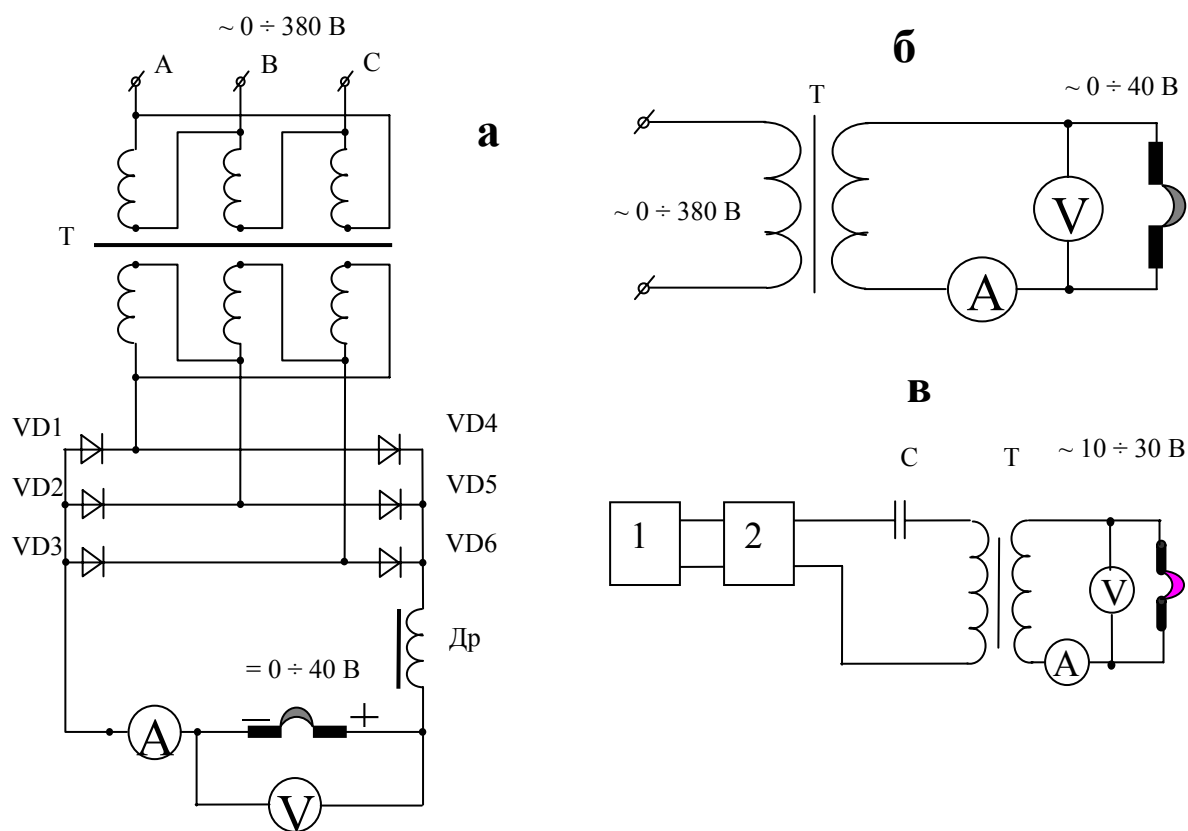


Рис. 8. Электрическая принципиальная схема питания установки:

а – постоянным током; б – переменным током 50 Гц; в – переменным током высокой частоты (1 – генератор; 2 – усилитель мощности)

Проведены сравнительные исследования условий синтеза фуллеренов при питании установки постоянным током, переменным током 50 Гц и переменным током 44 кГц. Установлено, что в процессе синтеза фуллеренов в остывающей углеродно-гелиевой плазме при атмосферном давлении образуются две фракции углеродного конденсата – сажа и перекристаллизованный графит (ПГ) (см. табл.1). ПГ является побочным продуктом синтеза фуллеренов, снижающим производительность и эффективность установки. Построены зависимости скорости эрозии электродов, выхода сажи и ПГ, выхода и скорости

получения фуллеренов от величины тока для всех трех типов источников тока (рис.9).

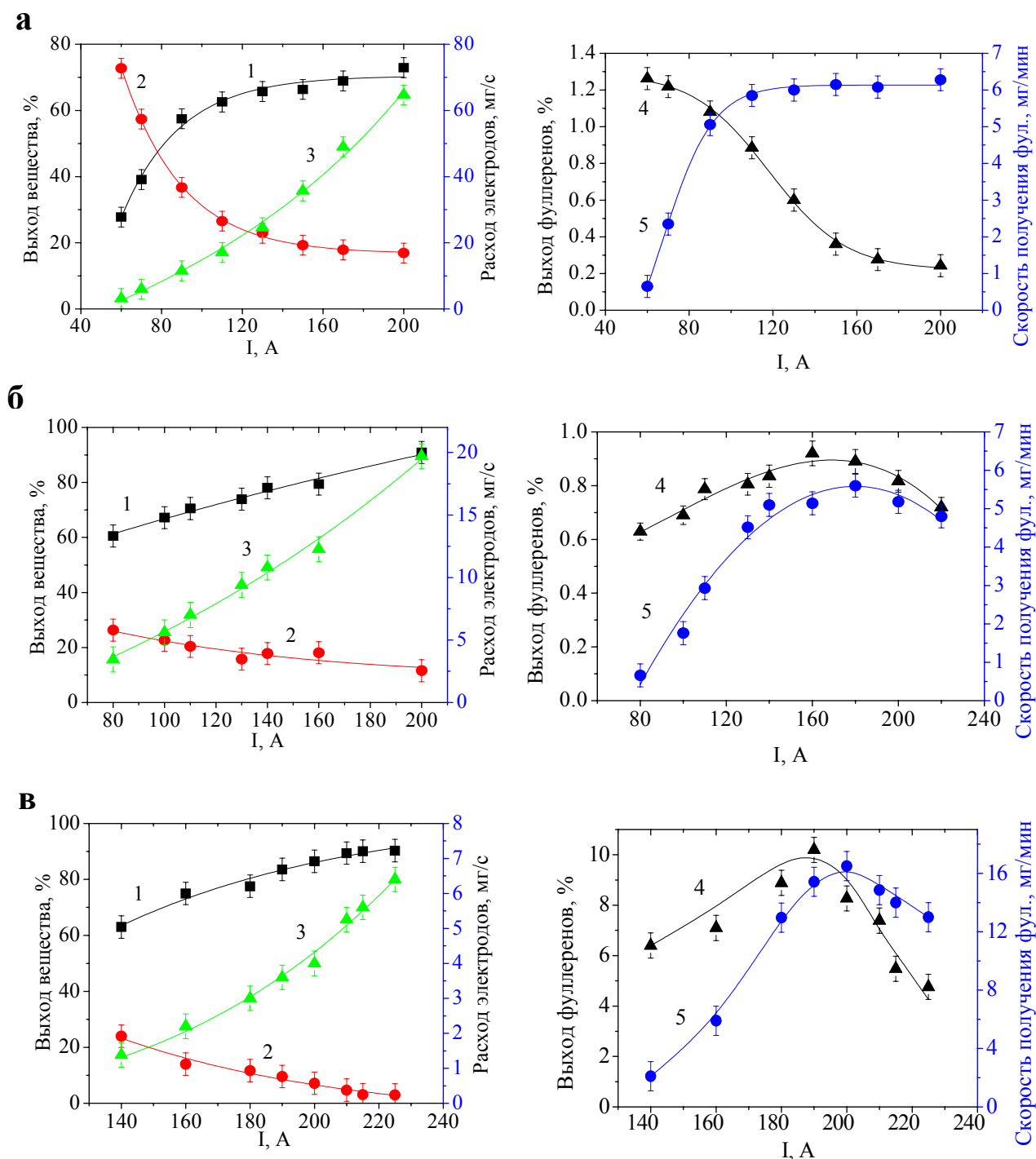


Рис. 9. Зависимости основных параметров установки от величины тока угольной дуги:

а – постоянный ток; б – переменный ток частотой 50 Гц; в – переменный ток частотой 44 кГц
 1 – выход сажи; 2 – выход перекристаллизованного графита; 3 – расход электродов; 4 – содержание фуллеренов в саже; 5 – скорость получения фуллеренов

Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции показали, что род тока не влияет на структуру формирующегося перекристаллизованного графита. Основную массу ПГ составляет графит с расстоянием между графитовыми плоскостями 3.42 Å. Такой графит наблюдался ранее и называется турбостратным.

Табл. 1. Процентное содержание углеродных веществ, образующихся при конденсации из плазмы при различных режимах питания дуги

Род тока	Ток, А	Аморфный углерод (сажа), %	ПГ, %	Выход фуллеренов, %
Постоянный	60-200	27-73	73-20	1,3-0,2
Переменный 50 Гц	100-200	61-86	27-13	0,6-0,9
Переменный 44 кГц	140-225	63-90	24-3	4,6-10,1

Из таблицы 1 видно, что оптимальным для синтеза фуллеренов является использование тока частотой 44 кГц, что позволяет наиболее эффективно получать фуллерен-содержащую сажу с наименьшими потерями на перекристаллизованный графит. В соответствии с графиком 4 на рис.9в величина тока для максимального выхода фуллеренов (10%) составляет 190 А.

На рис. 10 представлена типичная рентгенограмма порошка фуллереновой смеси, полученной при экстракции фуллеренов из сажи. Экстракция во всех опытах производилась бензолом. Проведено исследование состава смеси фуллеренов, образующихся при разных режимах питания дуги (табл.2). Соотношение фуллеренов C_{60} , C_{70} определялось по электронным спектрам поглощения (рис.11) на длинах волн $\lambda=407$ нм и $\lambda=472,8$ нм, а также по хроматограммам.

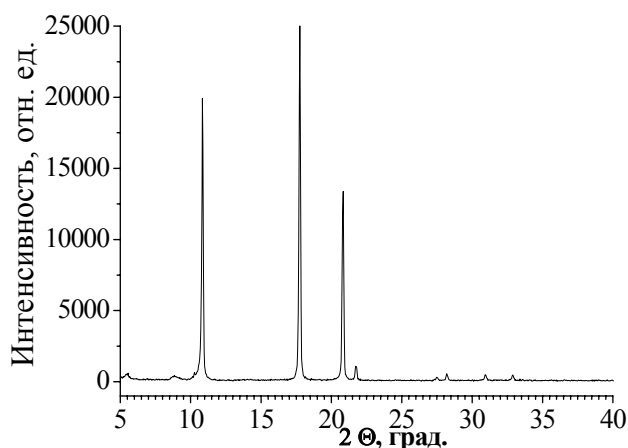


Рис.10. Рентгенограмма фуллереновой смеси

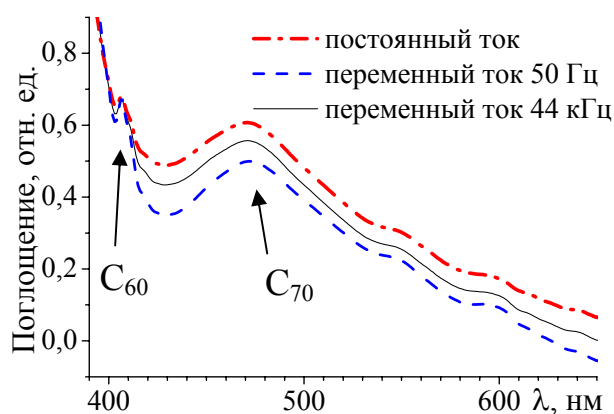


Рис.11. Электронные спектры поглощения фуллеренов в бензоле

Установлено, что, несмотря на значительное отличие выхода фуллеренов, полученных при различной частоте тока, соотношение фуллеренов в смеси меняется незначительно (табл. 2).

Табл. 2. Соотношение фуллеренов, образующихся в углеродно-гелиевой плазме при разной частоте тока.

Род тока	C_{60} , %	C_{70} , %	Оксиды C_{60} и C_{70} , %	Высшие фуллерены, %
Постоянный	77	17	~1	~4
Переменный 50 Гц	84	13	<1	~3
Переменный 44 кГц	80	15	~1	~4

В четвертой главе описан способ повышения производительности установки (см рис.7) путем применения комбинированного питания постоянным током и переменным током килогерцевого диапазона частот. Дано описание схемы подключения двух источников питания к разработанной установке (рис.12).

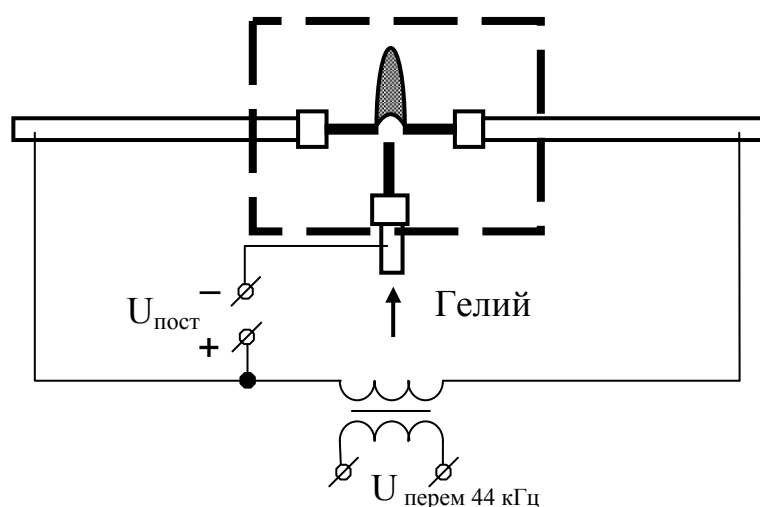


Рис. 12. Схема подключения источников питания к установке.

Так же как и в предыдущей главе построены зависимости скорости эрозии электродов, выхода сажи и ПГ, выхода и скорости получения фуллеренов от величины постоянного тока (рис.13). Величина переменного тока частотой 44 кГц была неизменна во всех экспериментах – 190 А. Данное значение тока было выбрано исходя из максимального выхода фуллеренов при питании установки только током 44 кГц (см. кривую 4 на рис. 9б). Полярность подключения источника постоянного тока соответствовала максимальной эрозии горизонтальных электродов. Через нижний отрицательный электрод в установку подавался гелий. При таких условиях эффективность синтеза фуллеренов такая же как и при питании только током 44 кГц, а скорость получения фуллеренов может достигать 100 мг/мин (6 г/ч). Данная схема питания позволяет снизить потери на перекристаллизованный графит вплоть до 0 %

Также в четвертой главе приведены результаты спектральных исследований фуллереновой плазмы в разработанной установке для синтеза фуллеренов при атмосферном давлении с комбинированным питанием. Дано описание оптической трехлинзовой системы и методики определения температуры и электронной концентрации. Так температура плазмы (T) может

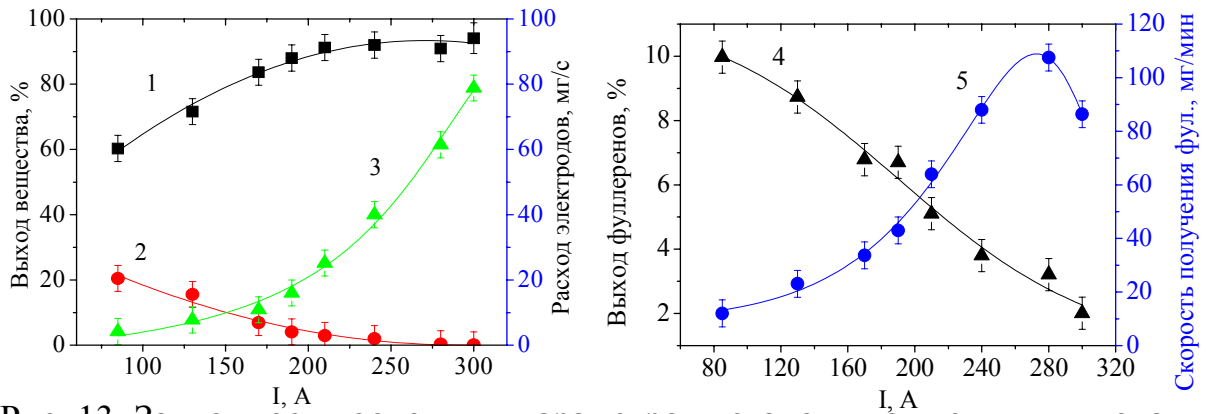


Рис. 13. Зависимости основных параметров установки от величины тока угольной дуги:

1 – выход сажи; 2 – выход перекристаллизованного графита; 3 – расход электродов; 4 – содержание фуллеренов в саже; 5 – скорость получения фуллеренов

быть вычислена по относительной интенсивности I_1 и I_2 для двух линий с длинами волн λ_1 и λ_2 , с известными энергиями возбуждения ε_1 и ε_2 , статистическими весами и вероятностями излучательных переходов $(gA)_1$ и $(gA)_2$ по следующей формуле [9]:

$$T = \frac{5040(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\lg \frac{(gA)_1}{(gA)_2} - \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \lg \frac{I_1}{I_2}} \quad (5)$$

Если I_1 и I_2 представляют собой интенсивность излучения в какой-то определенной точке дуги, то значение T характеризует некую среднюю температуру в этой точке. При обычном интегральном способе регистрации излучения линии, значение T характеризует некую среднюю температуру в той зоне разряда, где излучаются обе линии.

Значения электронной концентрации могут быть найдены на основании измерения относительной интенсивности ионной (1) и атомной линий (2), принадлежащих одному элементу:

$$\lg n_e = -\lg \frac{I_1}{I_2} + \lg \frac{(gA)_1}{(gA)_2} - \frac{5040}{T} (V_i + \varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \frac{3}{2} \lg T + 15,684 \quad (6)$$

где V_i – потенциал ионизации химического элемента.

Вычисление температуры и концентрации электронов производилось по линиям магния. Для этого в фуллереновую плазму вводился порошок MgO в смеси с измельченным перекристаллизованным графитом. Для введения в плазму различных веществ в виде порошков в работе применялось разработанное и изготовленное нами устройство (рис.14). Оно предназначено для непрерывной подачи допирующего вещества непосредственно в разрядный промежуток путем вдувания с потоком гелия. Устройство состоит из диска, на поверхность которого в спиралевидное углубление насыпается подаваемое вещество. Этот диск помещен в герметичную камеру. В камере создается

повышенное давление, благодаря чему вещество равномерно поступает с вращающегося диска в разрядный промежуток.

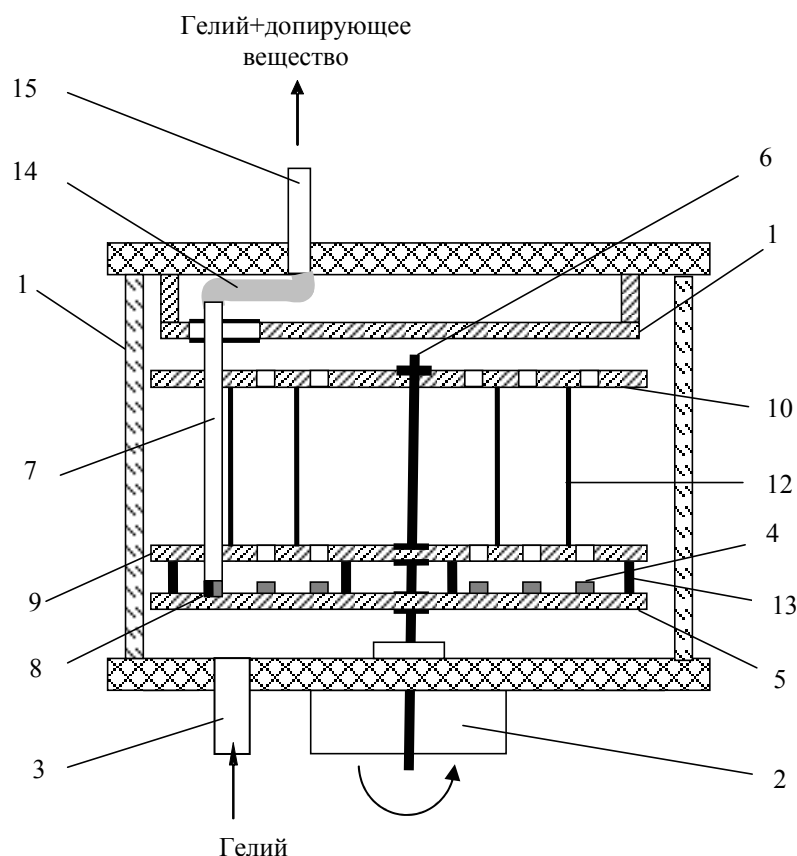


Рис.14. Конструкция устройства подачи порошкообразных веществ в разрядный промежуток:

1 – разборная кварцевая камера; 2 – электродвигатель; 3 – трубка для подачи транспортного газа; 4 – допирующее вещество; 5 – диск со спиральной канавкой шириной 3 мм и глубиной 2 мм; 6 – ось; 7 – трубка для подачи порошков; 8 – колесико; 9,10,11 – диски для ограничения хода транспортной трубки 7; 12 – штыри для соединения дисков 9 и 10; 13 – штыри для жесткого крепления диска 9 к диску 5; 14 – гибкое соединение; 15 – выходная трубка

Рассчитанное значение температуры составило 7250 К, а электронной концентрации - $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Эти значения получены для такой концентрации Mg в плазме (0,2%), при которой вводимое вещество не оказывает существенного влияния на содержание фуллеренов в саже. Условия синтеза соответствовали максимальному выходу фуллеренов (10 %). В полученных спектрах зафиксированы молекулярные полосы циана и C_2 .

Диссертацию завершает **заключение**, в котором приведены основные результаты проделанной работы.

Основные результаты

1. Разработана методика исследования периодических процессов разрядов килгерцевого диапазона частот с низкой интенсивностью излучения.

2. Изготовлено устройство синхронизации частоты питающего разряд тока с частотой вращения зеркала скоростной камеры.

3. В работе впервые показано, что в разрядах киллогерцевого диапазона частот возникают колебания интенсивности излучения как с медными, так и с графитовыми электродами. Данные колебания аналогичны ионизационным волнам. Показано, что в процессе синтеза фуллеренов в углеродно-гелиевой плазме разряда киллогерцевого диапазона частот возникают вынужденные ионизационные колебания.

4. Разработана установка для синтеза фуллеренов при атмосферном давлении.

5. Определены оптимальные условия синтеза фуллеренов при атмосферном давлении по величине и роду тока (постоянный, переменный 50 Гц и 44 кГц). Показано, что наиболее эффективно синтез осуществляется при переменном токе 44 кГц. При этом содержание фуллерена в саже достигает 10 % и минимальны потери на перекристаллизованный графит.

6. Разработана методика синтеза фуллеренов при атмосферном давлении при комбинированном питании установки постоянным и переменным током частотой 44 кГц. Впервые показано, что применение комбинированного питания позволяет увеличить производительность установки на порядок и выйти на уровень 6 г/час при ничтожно малых потерях на перекристаллизованный графит (до 0%).

7. Разработано устройство подачи порошковых проб в плазму. Данное устройство защищено патентом.

8. Определены температура и концентрация электронов фуллереновой плазмы при синтезе фуллеренов с максимальным содержанием в саже. Значение температуры составляет 7250 К, концентрации электронов – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Цитированная литература

1. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены // УФН. -1998. -Т.168.- №3.-С.324-329.
2. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. The success in synthesis of macroscopic quantities of C₆₀ // Chem.Phys. Let.-1990. -V.170. -P.167.
3. Kratschmer W., et al. Solid C₆₀: a new form of carbon. // Nature.- 1990.- V. 347. -P. 354.
4. Churilov G.N., Soloviev L.A. et. al. // Carbon. 1999. Vol. 37. P. 427-431;
5. Чурилов Г.Н. Плазменный синтез фуллеренов// ПТЭ.- 2000.- №1.-С.1-10.
6. Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов. // ПЖТФ.- 1999.- Т.25, в.5.- С.35-40.
7. Чурилов Г.Н., Федоров А.С., Новиков П.В. Образование фуллерена C₆₀ в частично ионизованном углеродном паре // Письма в ЖЭТФ.- 2002.- Т.76, вып.8.- С. 604-608.
8. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V.. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma. // Carbon.- 2003.- V.41, N.1.- P. 173-178.
9. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. // Л.:Химия. - 1971.- 451 с.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Чурилов Г.Н., Лопатин В.А., Новиков П.В., Внукова Н.Г. Методика и устройство для исследования динамики разрядов переменного тока. Стратификация разряда в потоке аргона при атмосферном давлении // Приборы и техника эксперимента.- 2001.- №4.- С.105-109.
2. Чурилов Г.Н., Новиков П.В., Лопатин В.А., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Бачило С.М, Цибульский Д., Weisman R.V. Электронная плотность как главный параметр, влияющий на формирование фуллеренов в углеродной плазме. // ФТТ.- 2002.- Т. 44, В.4.- С.406-409.
3. Churilov G.N., Novikov P.V., Tarabanko V.E., Lopatin V.A., Vnukova N.G., Bulina N.V. On the Mechanism of Fullerene Formation in a Carbon Plasma. // Carbon.- 2002.- V.40, No.6.- P.891-896.
4. Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Марачевский А.В., Селютин Г.Е., Лопатин В.А., Глущенко Г.А. Синтез порошковых ультрадисперстных материалов в плазме дуги килогерцового диапазона. // Наука – производству.- 2003.- № 5.- С.52-54.
5. Сыченко Д.П., Внукова Н.Г., Лопатин В.А., Глущенко Г.А., Марачевский А.В., Чурилов Г.Н. Установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа и методика обработки спектров // Приборы и техника эксперимента.- 2004.- №3.- С.1-4.
6. Bulina N.V., Lopatin V.A., Vnukova N.G., Zharkov S.M., Gedanken A., Churilov G.N. Application of dusty plasma for synthesis of carbon nanostructures // Ukr. J. Phys.- 2005.- V.50, N2.- P.122-125.
7. Churilov G.N., Lopatin V.A., Novikov P.V., Vnukova N.G.. The arc discharge of kilohertz frequency range (DKFR) in sinphase cross magnetic field // The contributed papers of the III International Conference “Plasma physics and plasma technology”.- Minsk, Belarus.- 2000.- V1.- P.106-109.
8. Churilov G.N., Lopatin V.A., Novikov P.V., Vnukova N.G.. The arc discharge of kilohertz range with hollow water-cool copper electrode // The proceedings of the 1th International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows.- Tomsk.- 2000.- V.2.- P. 223-225.
9. Чурилов Г.Н., Лопатин В.А., Новиков П.В., Внукова Н.Г. Динамика и спектральные характеристики разряда переменного тока в потоке аргона при атмосферном давлении с полым водоохлаждаемым металлическим электродом // Труды 6-ой Всероссийской научно-технической конференции "Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика".- Красноярск.- 2000.- С. 497-499.
10. Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Новиков П.В., Лопатин В.А.. Ионизационные волны и плазменный синтез фуллеренов. // Материалы конференции по физике низкотемпературной плазмы.- Т2.- Петрозаводск.- 2001.- С.149.
11. Булина Н.В., Глущенко Г.А., Новиков П.В., Соколенко В.А., Внукова Н.Г., Лопатин В.А., Федоров А.С., Петраковская Э.А., Цибульский Д.А., Krätschmer W., Gedanken A., Чурилов Г.Н. Исследование борозамещенного

- фуллерена // Труды Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов».- Судак, Украина.- 2003.- С.540-541.
12. Чурилов Г.Н., Новиков П.В., Лопатин В.А., Внукова Н.Г., Федоров А.С., Булина Н.В., Глущенко Г.А., Марачевский А.В. Управляющая роль электронной концентрации в плазмохимическом синтезе // Сборник научных трудов VI международного симпозиума по радиационной плазмодинамике.- Москва.- 2003.- С. 24-29.
 13. Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Лопатин В.А., Глущенко Г.А. Применение разряда кгц диапазона частот для целей атомно-эмиссионного анализа // Сборник научных трудов VI международного симпозиума по радиационной плазмодинамике.- Москва.- 2003.- С. 194-195.
 14. Булина Н.В., Марачевский А.В., Лопатин В.А., Гавричков С.А., Чурилов Г.Н. Влияние плазмообразующего газа на эрозию электрода в разряде килогерцового диапазона частот // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы».- Красноярск.- 2003.- С. 83.
 15. Марачевский А.В., Лопатин В.А., Новиков П.В., Грязнова С.А., Бондаренко Г.В., Чурилов Г.Н. Влияние искрового разряда на синтез железосодержащих фуллереновых производных // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы».- Красноярск.- 2003.- С. 85-86.
 16. Glushchenko G.A., Bulina N.V., Novikov P.V., Bondarenko G.N., Pusyr A.P., Lopatin V.A., Churilov G.N. Investigation of properties and application possibilities of graphite condensate synthesized in the carbon-helium plasma // Proceedigs of International Conference "Physics of low temperature plasma".- Украина, Киев.- 2003.- С.2-1-118.
 17. Lopatin V.A., Bulina N.V., Glushchenko G.A., Churilov G.N., Alikhanyan A.S., Nikitin M.I., Fedorov A.S., Novikov P.V., Vnukova N.G., Emelina A.L. Synthesis and investigation of the boron-containing fullerenes. // Proceedigs of International Conference "Physics of low temperature plasma".- Украина, Киев.- 2003.- С. 12-11-85.
 18. Bulina N.V., Lopatin V.A., Vnukova N.G., Jarkov S.M., Churilov G.N.. Application of dusty plasma for synthesis of carbon nanostructures. // Contributions of International Conference "Dusty plasmas in application".- Odessa, Ukraine.- 2004.- PP. 127-130.
 19. Пат. 2229700 РФ, МКИ G01N21/67. Устройство для подачи порошковых проб в спектральном анализе / Г.Н.Чурилов, Н.Г.Внукова, В.А.Лопатин. №2002108299; Заявлено 1.04.02; Опубликовано 27.05.2004, Бюл.: №15. 3 с.

Подписано в печать « » _____ 2005 г.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж ____ экз. Заказ № ____.

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН