

02;05;12

Кластерная структура частиц фуллереносодержащей сажи и порошка фуллеренов C₆₀

© О.П. Горелик,¹ Г.А. Дюжев,² Д.В. Новиков, В.М. Ойченко, Г.Н. Фурсей¹ Фирма "ФОМА", Хьюстон США² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dgan@hm.csa.ru

(Поступило в Редакцию 8 июля 1999 г.)

Методами электронной микроскопии и электронной дифракции изучена структура фуллереносодержащей сажи, полученной в дуговом разряде, и порошка фуллерена C₆₀. Анализ полученных результатов проводился с использованием понятий фрактальной геометрии. Показано, что структура исследованных объектов характеризуется несколькими уровнями масштаба. Рассчитанный на основе скейлинговых соотношений эффективный радиус "элементарных" частиц структуры составляет 6 Å для сажи и 4.5 Å для фуллерена C₆₀. "Элементарные" частицы объединяются и ассоциируются. Количество частиц в ассоциате как в случае сажи, так и в случае порошка C₆₀ невелико (около 10). Ассоциаты образуют фрактальный нанокластер размером 30–80 nm с фрактальной размерностью 1.60 ± 0.05 для сажи и 1.8 ± 0.05 для фуллерена C₆₀. Структура нанокластера сажи неравновесна и существенно меняется при внешних воздействиях (например, при обработке толуолом). Нанокластеры объединяются в агрегаты в виде ветвистых нитей, сшитых между собой. В свою очередь агрегаты являются составной частью макрочастиц сажи.

"Экспоненциальный" рост научного интереса к фуллеренам, который наблюдался в последние годы и вершиной которого явилось присуждение в 1996 г. Нобелевской премии, постепенно начинает уменьшаться, потому, что безудержный оптимизм по поводу широкого внедрения фуллеренов в качестве нового материала в различные области техники пока не оправдывается. На наш взгляд, одной из основных причин этого является малая доступность фуллеренов, связанная с их высокой стоимостью на мировом рынке.

Пока единственным способом получения фуллереносодержащей сажи в промышленных количествах является метод Хафмана–Кречмера [1], в котором сажу получают в электрической дуге с графитовыми электродами в атмосфере гелия. Смесь фуллеренов выделяют из сажи экстракцией с помощью органических растворителей, а чистые фуллерены получают с использованием жидкостной хроматографии. Наибольшую долю в себестоимость фуллереновых продуктов вносит фуллереносодержащая сажа. Однако экспериментальных исследований, которые помогли бы усовершенствованию метода получения сажи и соответственно снижению себестоимости фуллеренов, пока явно недостаточно [1–6].

Целью настоящей работы является исследование структуры фуллереносодержащей сажи и порошка фуллерена C₆₀ методами электронной микроскопии и электронной дифракции.

Экспериментальная часть

Фуллереносодержащую сажу получали на полупромышленных установках в цилиндрических плазменных реакторах. Дуговой разряд горел между подвижным цилиндрическим катодом диаметром 8 mm и неподвижным

анодом квадратного сечения $9 \times 9 \text{ mm}^2$ при следующих параметрах: ток дуги 180 Å, межэлектродное расстояние 6 mm, давление гелия 70 Torr. Процентное содержание фуллеренов в саже обычно было $\alpha \sim 10\text{--}12\%$. Собранный в реакторе сажа измельчалась и тщательно перемешивалась с помощью механических мешалок. Фуллерены из сажи экстрагировались 0-ксилолом с последующей фильтрацией и выпариванием остатков растворителя. Разделение фуллеренов на фракции проводилось на хроматографических колонках с использованием в качестве элюента толуола. После хроматографии порошок фуллерена C₆₀ получался из раствора выпариванием растворителя в вакууме при температуре 200°C.

Морфологию частиц сажи порошка фуллерена C₆₀ изучали в электронном микроскопе ЭМВ-100Л при ускоряющем напряжении 75 kV и увеличении 10^5 . Препарирование образцов для электронной микроскопии производилось путем их ультразвукового диспергирования в среде коллодия. Полученную на воде тонкую пленку дисперсии помещали на опорную сеточку и просматривали в электронном микроскопе.

Электроннограммы образцов получали в режиме микродифракции при ускоряющем напряжении 75 kV. Компьютерную обработку микрофотографий проводили при увеличении $3 \cdot 10^6$ с использованием кластерной решеточной модели [7] по способу [8], предложенному для анализа сетчатой топологии поверхности полимеров. Площадь сканирования изображения составляла около $5 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$.

Полученные результаты и их обработка

Анализ многочисленных микрофотографий показал, что вид и структура фуллереносодержащей сажи и порошка C₆₀ существенным образом зависят от выбран-

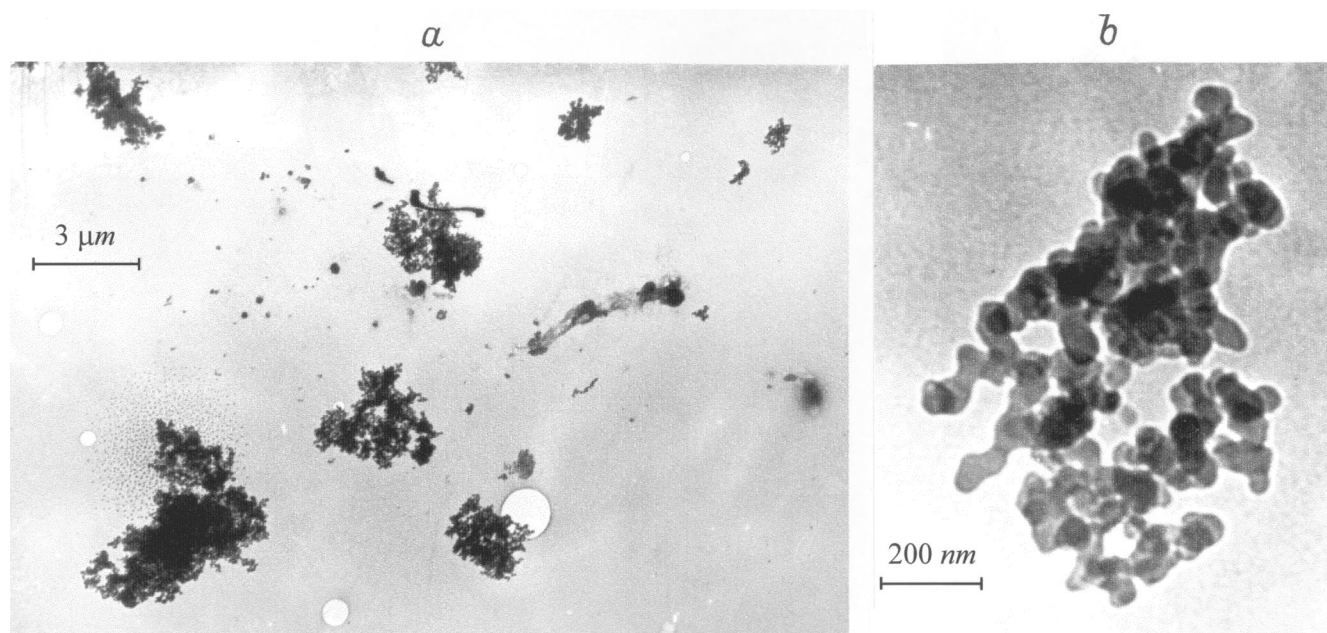


Рис. 1. Фуллереносодержащая сажа.

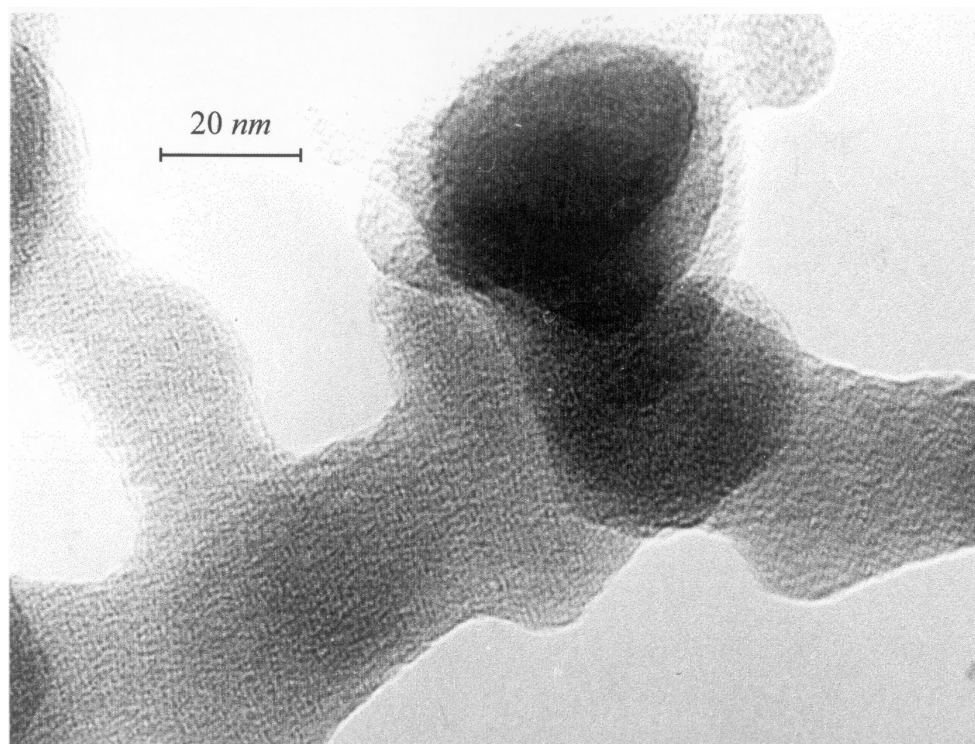


Рис. 2. Нанокластеры фуллереносодержащей сажи.

ного масштаба увеличения. При малых увеличениях (рис. 1, *a*) фуллереносодержащая сажа качественно похожа на обычную сажу, полученную при термическом испарении графита [9]. После ультразвукового диспергирования частицы сажи распадаются на агрегаты в виде ветвистых нитей, сшитых между собой (рис. 1, *b*). Структурообразующими элементами этих агрегатов являются

нанокластеры со средним диаметром 30–80 nm и формой, близкой к сферической. Для образцов фуллереносодержащей сажи не удалось получить фотографии изолированного нанокластера (рис. 2) в отличие от диспергированного порошка C_{60} (рис. 3). Целью настоящей работы являлось изучение структуры нанокластеров как в саже, так и в порошке C_{60} .

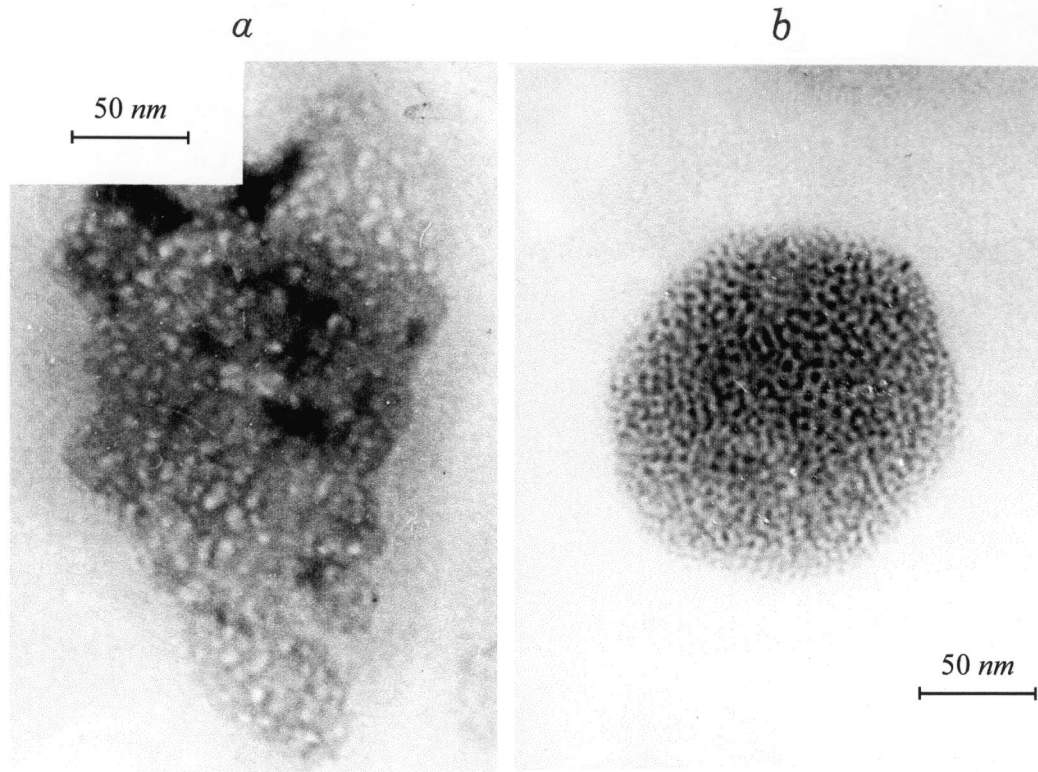


Рис. 3. Нанокластеры порошка C_{60} .

Конечно, нанокластеры являются объемной структурой, которую необходимо восстанавливать по изображениям их проекций на плоскость. Такая процедура в принципе возможна на основе методов стереографии [10], хотя и является довольно сложной.

Как видно из рис. 2 и 3, нанокластеры в фуллереносодержащей саже и в порошке C_{60} неоднородны по плотности. Области с повышенной плотностью образуют пространственную сетку и представляют собой ассоциаты "элементарных" структурных единиц, в качестве которых, в частности, выступают и молекулы фуллерена.

Для анализа пространственного распределения элементов, составляющих нанокластер, использовали следующую процедуру. На изображение нанокластера накладывали плоскую квадратную решетку с расстоянием между узлами $r = 0.8-1$ nm и помечали узлы решетки, топологически соответствующие участкам изображения с повышенной плотностью. Пространственное распределение плотности характеризовали радиальной функцией распределения $g(R)$ помеченных узлов решетки

$$g(R) = \rho(R, \delta) / \rho, \quad (1)$$

где $\rho(R, \delta)$ — плотность распределения помеченных узлов решетки в слое шириной δ на расстоянии R от произвольно выбранного узла решетки, ρ — средняя плотность помеченных узлов по всему полю изображения.

Для устранения влияния на вид функции $g(R)$ собственной периодической структуры решетки величину δ

выбирают равной $2r$ [11]. Функцию $g(R)$ получали в результате усреднения не менее чем по 2000 центрам отсчета. Стандартная ошибка значений функции не превышает 0.5%.

На рис. 4 приведен вид корреляционной функции $g(R)$ распределения плотности в нанокластерах фуллереносодержащей сажи и порошка C_{60} . Расстояние между максимумами функций определяет период L пространственного чередования ассоциатов в нанокластере. Позиция первого минимума функции соответствует корреляционному радиусу ξ ассоциатов [12]. Значения L и ξ приведены в таблице.

Решеточную плотность ρ_{Π} нанокластеров, соответствующую доле участков с повышенной плотностью, определяли по соотношению

$$\rho_{\Pi} = \rho / \rho', \quad (2)$$

где ρ' — заданная плотность узлов решетки, равная $1/r^2$.

Параметры структуры нанокластеров

Образец	$\rho_{\Pi}(\xi)$ $\pm 10\%$	ξ , nm $\pm 10\%$	L , nm $\pm 10\%$	D $\pm 10\%$	R_0 , nm	s
Фуллерен C_{60}	0.8	2.5	3.5	1.80	0.45	14
Фуллереновая сажа	0.55	3.0	4.5	1.60	0.6	8
Сажа, кратковременно обработанная толуолом	0.8	1.5	2.5	1.80	—	—

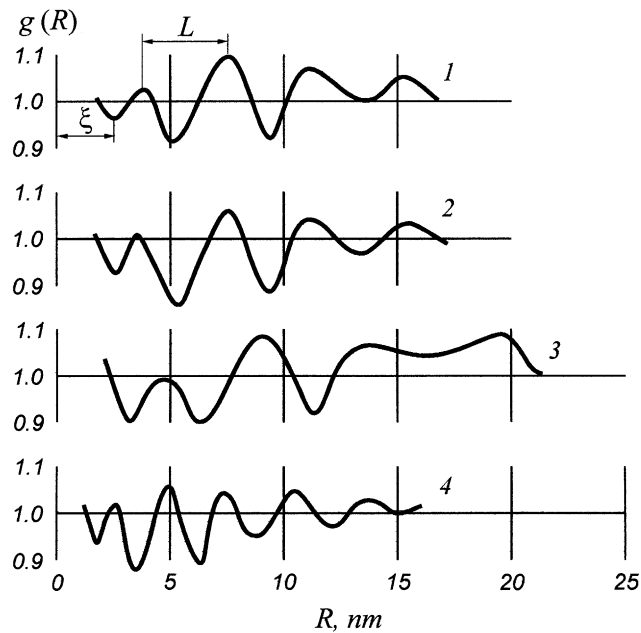


Рис. 4. Корреляционные функции различных образцов: 1 — нанокластеры C₆₀ с пористой структурой; 2 — нанокластеры C₆₀ с обычной структурой; 3 — фуллереносодержащая сажа; 4 — фуллереносодержащая сажа, кратковременно обработанная толуолом.

Для характеристики пространственной структуры нанокластера использовали среднюю решеточную плотность $\rho_{\Pi}(R)$ распределения помеченных узлов решетки на масштабе радиуса R [7]

$$\rho_{\Pi}(R) = \rho(R) / \rho', \quad (3)$$

где $\rho(R) = (1 + 2\pi\rho \int_0^R g(R)RdR) / \pi R^2$.

На рис. 5 приведены зависимости средней решеточной плотности $\rho_{\Pi}(R)$ исследованных образцов нанокластеров от радиуса R в логарифмических координатах. Видно, что при $R < R^*$ эти зависимости представляют из себя прямую линию, т.е. плотность убывает по закону

$$\rho_{\Pi}(R) \sim R^{D-2}, \quad (4)$$

где D — фрактальная размерность нанокластера (величины D приведены в таблице).

В предположении самоподобия структуры нанокластера при $R < R^*$ и внутренней структуры его элементов при $R < \xi$ с использованием скейлинговых соотношений можно попытаться сделать некоторые заключения о природе элементов нанокластера. Очевидно, что для порошка C₆₀ эти элементы должны представлять собой ассоциаты из молекул C₆₀. Для числа частиц s в ассоциате справедливы соотношения [7]

$$s = \omega(\xi/R_0)^D, \quad (5)$$

где R_0 — радиус ”элементарных” частиц, составляющих ассоциат; ω — степень заполнения ассоциата ”элементарными” частицами;

$$s = \Omega \langle S \rangle, \quad (6)$$

где $\langle S \rangle$ — средняя площадь проекции ассоциата; Ω — его средняя плотность; величины ω и Ω связаны соотношением $\omega/\Omega = \pi R_0^2$, для случайной упаковки твердых сфер $\omega = 0.637$ [13].

Площадь проекции $\langle S \rangle$ определяется соотношением [14]

$$\langle S \rangle = 2\rho_{\Pi}\xi L. \quad (7)$$

Из (5)–(7) следует

$$R_0 = (2/\pi\rho_{\Pi}L\xi^{1-D})^{1/(2-D)}. \quad (8)$$

Соотношение (8) получено для плоской поверхности ($E = 2$). Для перехода к значению R_0 в объеме ($E = 3$) следует использовать соотношение [10] $R_0(E = 3) = 4/\pi R_0(E = 2)$. Число ”элементарных” частиц в ассоциате s и их радиус R_0 приведены в таблице.

На рис. 6 приведены электронограммы образцов исходной фуллереносодержащей сажи, а также сажи, обработанной толуолом в течение 5 min и 24 h. Обработка толуолом сводилась к тому, что препарат сажи на опорной сетке помещали в стакан с толуолом на заданное время, затем высушивали на воздухе и анализировали.

Обсуждение результатов

Обсуждение полученных результатов начнем с образцов порошка фуллерена C₆₀ как существенно более простого и понятного объекта. Известно [15], что при кристаллизации чистых фуллеренов и, в частности, фуллерена C₆₀ достаточно редко формируется правильная кристаллическая решетка. Наблюдаемые различного вида искажения на рентгенограммах обычно объясняются дефектами при кристаллизации.

В исследованных нами порошках фуллерена C₆₀ обнаружено два структурных типа нанокластеров. Для нанокластеров, которые можно отнести к аморфному типу, характерна пористая структура (рис. 3, а). Поры имеют четко выраженный период пространственного чередования ~ 3.5 nm (рис. 4, кривая 1). Средний размер пор, определяемый полушириной минимума функции $g(R)$, составляет ~ 2 nm. Следует отметить, что этот тип нанокластеров является очень нестабильным. Под электронным пучком микроскопа поры ”зарастают” за времена порядка нескольких секунд.

Структура нанокластеров второго типа образована пространственно организованными ассоциатами с повышенной плотностью. Форма таких нанокластеров часто характеризуется гексагональной огранкой (рис. 3, б). Анализ функции $g(R)$ (рис. 4, кривая 2) показывает, что ассоциаты с корреляционным радиусом $\xi = 2.5 \pm 0.5$ nm характеризуются периодом чередования $L = 3.5$ nm.

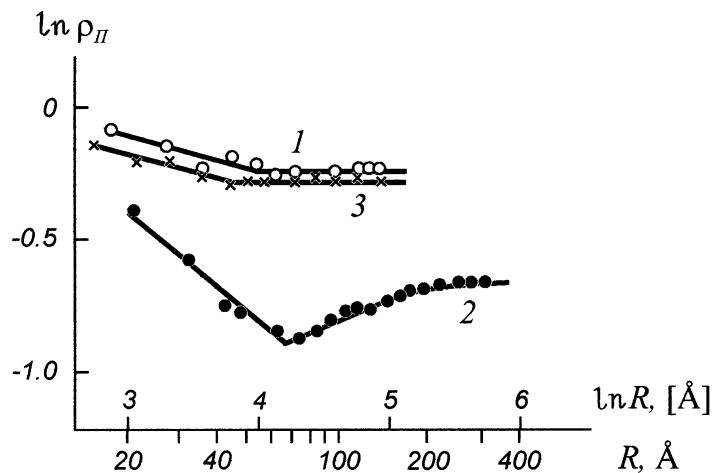


Рис. 5. Зависимость средней решеточной плотности ρ_{Π} от радиуса R : 1 — нанокластеры C_{60} , 2 — фуллереносодержащая сажа; 3 — фуллереносодержащая сажа после кратковременной обработки толуолом.

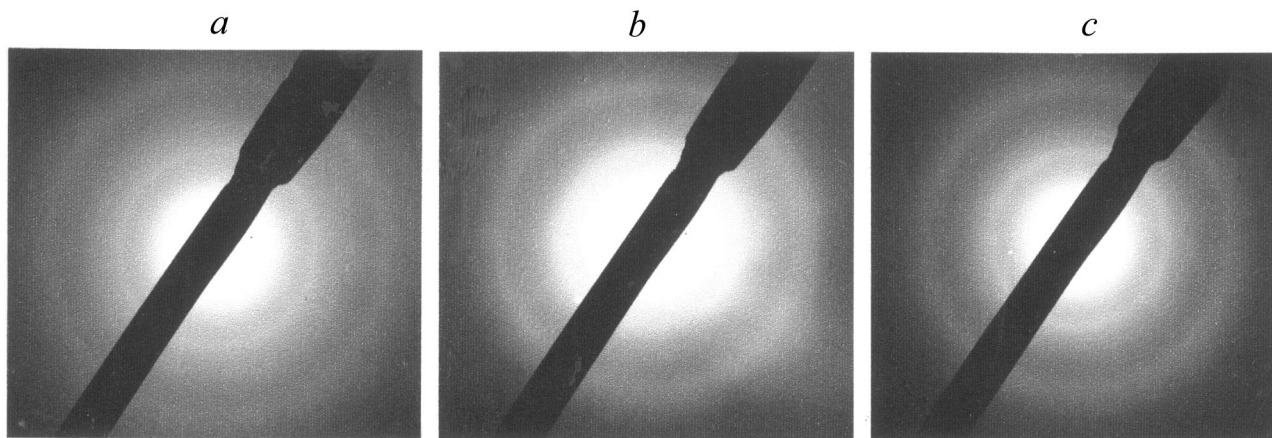


Рис. 6. Дифрактограммы образцов фуллереносодержащей сажи: *a* — исходный образец сажи, *b* — кратковременная обработка толуолом, *c* — длительная обработка толуолом.

Необходимо отметить совпадение значений периодов чередования ассоциатов молекул C_{60} в нанокластерах второго типа и пор в кластерах первого типа.

Нанокластеры второго типа имеют сетчатую фрактальную структуру [7], поскольку в результате увеличения масштаба R их средняя плотность убывает по закону $\rho_{\Pi}(R) \sim R^{D-2}$ и в логарифмических координатах зависимость $\rho_{\Pi}(R)$ является прямой (рис. 5, кривая 1). Фрактальная размерность $D = 1.80 \pm 0.05$.

Расчитанный по уравнению (8) радиус R_0 "элементарных" частиц, образующих ассоциаты в нанокластерах порошка C_{60} , составляет около 0.45 нм, а степень их агрегации $s = 14$. Полученные значения вполне разумны, поскольку радиус молекулы фуллерена C_{60} равен 0.35 нм, а порошок фуллерена получался из перенасыщенного толуольного раствора, для которого обнаружены ассоциаты молекулы фуллерена с $s \sim 8$ [16].

При $R > R^* = 5$ нм происходят изменения фрактальной размерности нанокластеров с $D = 1.8$ на $D = 2$ и переход к непрерывной сетке с корреляционным радиу-

сом R^* и периодом L_s около 10 нм. Отметим, что при $R = 8$ нм наблюдается наиболее интенсивный максимум функции $g(R)$ (рис. 4, кривая 2). Пространственные структуры с соотношением $L_s = 2R^*$ типичны для случая шестиугольной сетки типа "соты" [8].

Проанализируем теперь экспериментальные данные, относящиеся к фуллереносодержащей саже. Функция $g(R)$ нанокластеров сажи (рис. 4, кривая 3) соответствует корреляционному радиусу ассоциатов $\xi = 3$ нм. Период чередования ассоциатов L составляет около 4 нм. На масштабах $R < R^* = 7 \pm 0.5$ нм решеточная плотность убывает по закону, описываемому формулой (4) (рис. 5, кривая 2), и фрактальная размерность $D = 1.60 \pm 0.05$. Такая величина D более характерна для кластер-кластерной агрегации, чем для агрегации кластер-частица [17].

Если и для нанокластеров сажи использовать скейлинговые соотношения, то радиус "элементарных" частиц, входящих в ассоциат, вычисленный по формуле (8), $R_0 \sim 0.6$ нм, а степень агрегации $s \sim 8$. В случае сажи

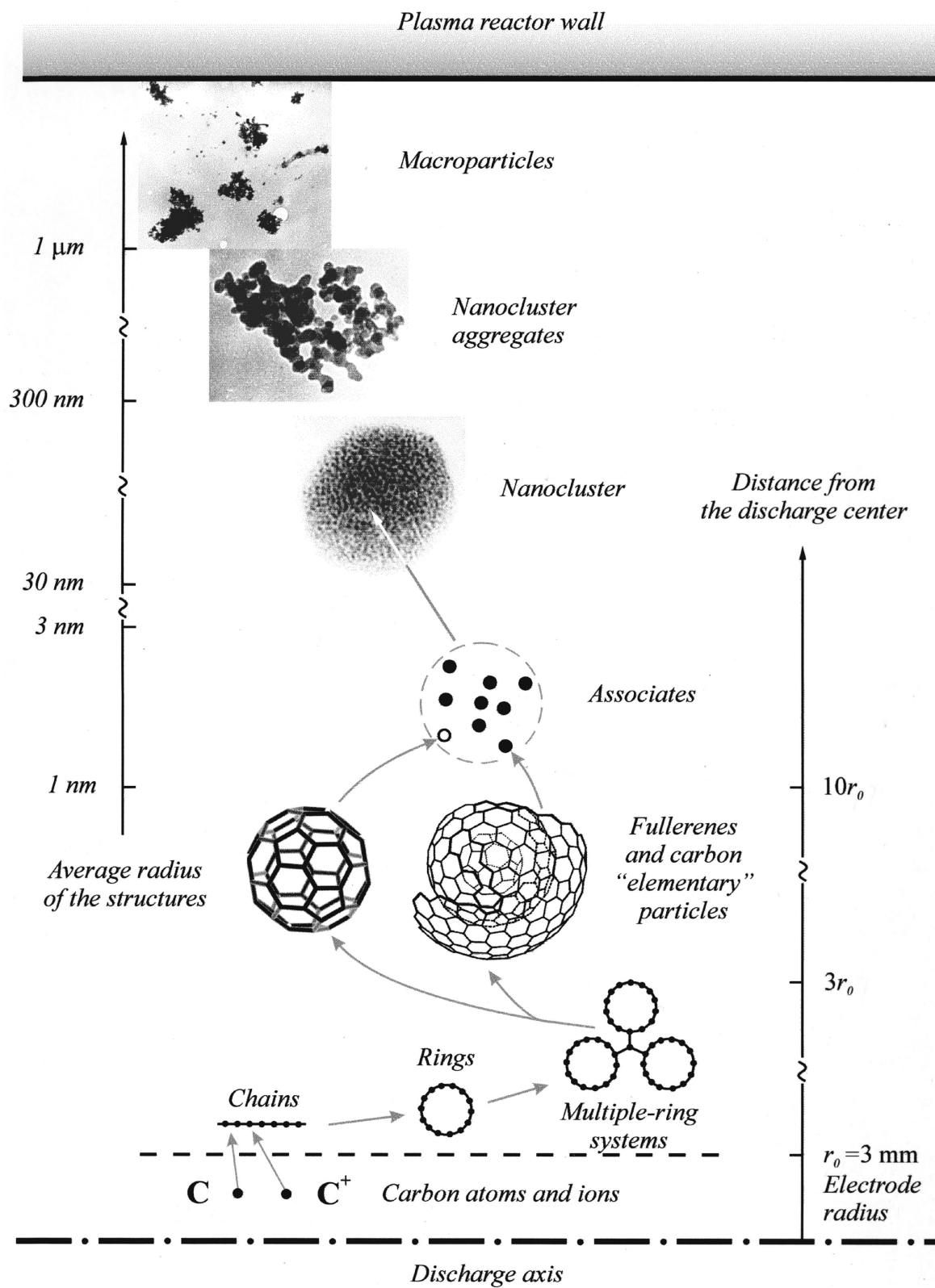


Рис. 7. Схема образования фуллереносодержащей сажи.

в ассоциаты кроме фуллеренов входят, естественно, и углеродные частицы, которые в процессе своего роста из-за "архитектурной ошибки" не смогли замкнуться в фуллерен. При этом размеры таких углеродных частиц близки к размерам фуллерена.

Малое количество "элементарных" частиц в ассоциате ($s \sim 8$) позволяет объяснить "эффект старения" фуллереносодержащей сажи, обнаруженный в [18]. Эффект состоит в том, что в саже с высоким процентным содержанием фуллеренов ($\alpha > 12\%$) величина α в течение нескольких суток уменьшается до значений $\alpha \sim 8\%$ и далее длительное время сохраняется постоянной. Объяснение этого эффекта может состоять в следующем: если при большом α в некоторую часть ассоциатов входят хотя бы две молекулы фуллерена, то возможно образование димера, нерастворимого в органических растворителях. В то же время в ассоциатах, в которых содержится всего одна молекула фуллерена, образование димера маловероятно.

При $R > R^*$ в нанокластерах фуллереносодержащей сажи наблюдается необычное явление — решеточная плотность $\rho_{\Pi}(R)$ начинает возрастать. Лишь при $R > 25$ nm, т.е. при радиусах, сравнимых с размером отдельного нанокластера, происходит переход к непрерывной сетке перколяционного кластера с $\rho_{\Pi}(R) = \text{const} = 0.6$. Причины роста $\rho_{\Pi}(R)$ пока не совсем понятны, однако можно предположить, что пространственная структура нанокластера сажи имеет неравновесный характер и способна к трансформации при определенных внешних воздействиях.

На рис. 6 приведены электронные дифрактограммы трех образцов сажи. Видно, что даже при кратковременной обработке толуолом, когда молекулы фуллерена еще не успевают перейти в раствор, происходит увеличение ширины дифракционных максимумов при неизменной величине межплоскостных расстояний $d_1 = 1.26$ Å и $d_2 = 2.2$ Å. Кратковременная обработка толуолом существенно меняет корреляционную функцию $g(R)$ и решеточную плотность ρ_{Π} нанокластеров (рис. 4, кривая 4 и таблица): уменьшаются корреляционный радиус ξ , период чередования ассоциатов Z и увеличивается фрактальная размерность D . При длительной обработке толуолом, когда все молекулы фуллерена экстрагированы, структура "фуллереносодержащей сажи" становится похожей на структуру нанокластеров порошка C_{60} (рис. 5, кривая 3).

Несмотря на то что пока не все экспериментальные факты имеют свое объяснение, не вызывает сомнений, что структура нанокластеров фуллереносодержащей сажи сугубо неравновесна и ее можно изменять не только в органических растворителях, но, по-видимому, и в газовой фазе.

Заключение

Полученные экспериментальные данные позволяют нарисовать качественную картину процесса фуллереновой сажи в дуговом разряде. Конечно, такая картина

будет во многом дискуссионной, однако, по нашему мнению, она имеет право на жизнь.

Процесс образования сажи является многоступенчатым процессом как в пространстве, так и по размерам частиц (рис. 7).

В активной зоне разряда, по которой протекает электрический ток, температура плазмы настолько высока, что в этой зоне присутствуют только атомы и ионы углерода [19]. При движении от оси разряда к стенке камеры температура плазмы уменьшается и начинается образование вначале молекул C_2 , а затем цепочек, колец и многокольцевых систем.

Процесс трансформации многокольцевых систем в фуллерены и сажевые частицы в настоящее время активно изучается теоретически, однако до полной ясности в этом вопросе еще далеко. Из экспериментальных результатов, относящихся к этой области, отметим работу [20], где определено пространственное расположение зоны образования фуллеренов, и работу [21], в которой отмечается большое влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов. На следующей ступени происходит объединение фуллеренов и углеродных частиц малых размеров ("неудавшиеся" фуллерены) и ассоциаты. Как было показано выше, количество частиц в ассоциате невелико (менее 10). Ограничение размеров ассоциата, вероятно, связано с тем, что в зоне образования частиц концентрация плазмы еще значительна и электрический заряд, сосредоточенный на ассоциате, препятствует их агрегации. Возможно, что здесь реализуется ситуация типа "плазменного кристалла" в пылевой плазме [22].

Следует отметить, что перечисленные выше ступени на "лестнице образования сажи" фиксированы в пространстве, поскольку находятся в зоне действия веерной плазменной струи, вытекающей из межэлектродного зазора. Последующие ступени находятся в зоне газовой конвекции и их пространственное положение, по-видимому, размыто.

Взаимодействие ассоциатов между собой приводит к возникновению фрактальной структуры нанокластеров, которая и была исследована в данной работе. Нанокластеры объединяются в агрегаты, которые тоже имеют фрактальную структуру [9]. И наконец, агрегаты слипаются в макрочастицы с размерами от микрометра и больше. Возможно, что образование макрочастиц происходит не в объеме газа, а на стенке плазменного реактора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-18340).

Список литературы

- [1] Krättschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature (London). 1990. Vol. 347. P. 354–358.
- [2] Parker D.H., Wurz P., Chatterjee K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 7499–7503.
- [3] Афанасьев Д.В., Блинов И.О., Богданов А.А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–90.

- [4] *Huczko A., Lange H., Byszewski P.* et al. // J. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. P. 1267–1269.
- [5] *Belz T., Find J., Herein D.* et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. N 4. P. 712–725.
- [6] *Huffman D.R.* // Mol. Mat. 1996. Vol. 7. P. 11–16.
- [7] *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991.
- [8] *Новиков Д.В., Красовский А.Н., Андреева А.И., Басов С.В.* // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 240–246.
- [9] *Михайлов Е.Ф., Власенко С.С.* // УФН. 1995. Т. 165. № 3. С. 263–283.
- [10] *Weibel E.R.* Stereological Methods. New York: Academic Press, 1979.
- [11] *Новиков Д.В., Варламов А.В.* // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 355–360.
- [12] *Новиков Д.В., Суханова Т.Е., Лаврентьев В.К., Вылегжанина М.Э.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1266–1274.
- [13] *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
- [14] *Новиков Д.В., Варламов А.В., Веселова С.В.* // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 7. С. 1180.
- [15] *Архангельский И.В., Скокан Е.В., Великодний Ю.А.* и др. // ДАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 494–496.
- [16] *Безмельничин В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // УФН. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195–1220.
- [17] *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
- [18] *Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжнев Г.А.* и др. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 125–128.
- [19] *Ebbesen T.W., Tabuchi J., Tanigaki K.* // Chem. Phys. Let. 1992. Vol. 191. N 34. P. 336–338.
- [20] *Дюжнев Г.А., Каратаев В.И.* // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 9. С. 2795–2798.
- [21] *Афанасьев Д.В., Дюжнев Г.А., Каратаев В.И.* // Письма ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 5. С. 35–40.
- [22] *Цитович В.Н.* // УФН. 1997. Т. 167. № 2. С. 57–99.