

16,17

Эндоэдральные металлофуллерены с иттрием: синтез и выделение

© Г.Н. Чурилов^{1,2}, Н.Г. Внукова^{1,2}, Е.В. Томашевич³, А.И. Дудник¹, Г.А. Глущенко¹,
И.А. Дубинина^{1,2}, У.Е. Гуляева^{1,2}, Е.И. Мельникова²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

³ Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 октября 2016 г.
В окончательной редакции 20 января 2017 г.)

Представлены результаты синтеза эндоэдральных металлофуллеренов с иттрием в дуговом высокочастотном разряде в потоке гелия при введении Y_2O_3 . Показано, что образование металлофуллеренов зависит от давления гелия в камере, однако эта зависимость не может быть объяснена в рамках модели образования обычных фуллеренов, не содержащих внутри молекулы атома-гостя. Приведены результаты получения $Y@C_{82}$, выделение которого осуществлялось как пиридином, так и дисульфидом углерода. Показано, что давление, соответствующее максимальному содержанию эндоэдральных металлофуллеренов с иттрием, составляет 60 кПа, при этом экстракция дисульфидом углерода позволяет выделить эндоэдральный металлофуллерен в количестве 27.1 wt.%, а экстракция пиридином — в количестве 17.3 wt.%.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (русско-японский совместный проект, соглашение № 14.613.21.0010, ID RFMEFI61314X0010).

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44770.394

1. Введение

В настоящее время как экспериментально, так и теоретически показано, что давление гелия, при котором проводится синтез фуллеренов, является основным параметром, влияющим как на количество образующихся фуллеренов, так и на качественный состав фуллереновой смеси [1,2]. Таким образом, в рамках модели образования обычных фуллеренов, учитывающей влияние электронной концентрации и отжига углеродных кластеров, влияние давления на количественный выход фуллеренов и качественный состав фуллереновой смеси хорошо объясняется [3]. Для синтеза эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) давление гелия в камере также остается наиболее существенным параметром. Однако объяснить это влияние пока не представляется возможным. В настоящее время накопленных экспериментальных результатов еще недостаточно для выработки концепций образования ЭМФ. Это связано с тем, что свойства различных ЭМФ сильно различаются [4]. Например, экстракция ЭМФ различными растворителями приводит к разным количественным результатам. Кластерная природа растворимости также затрудняет процесс разделения на индивидуальные фракции. В соответствии с отмеченным выше, неизбежны потери, связанные с переводом вещества из раствора в одном растворителе в раствор в другом растворителе и частичной необратимой сорбцией его на сорбенте. Обычно фуллерены растворяют в толуоле и растворы подвергаются хрома-

тографическому разделению с последующим анализом выделенных фракций. Этот метод приводит к затруднению получения адекватной оценки влияния параметров синтеза на образование ЭМФ. Мы сумели избежать этих трудностей и провели исследования влияния давления на синтез ЭМФ с Y в плазме высокочастотной (ВЧ) дуги.

В работе нами использовались методы масс-спектрального анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-эмиссионной спектроскопии, комплексное применение которых позволило однозначно установить количественное содержание ЭМФ в углеродных конденсатах (УК), полученных при разных давлениях. Также мы приводим результаты, свидетельствующие об эффективности выделения фуллереновых экстрактов из УК, полученных при введении Y_2O_3 , по технологии Сокслета пиридином и дисульфидом углерода.

2. Эксперимент

Синтез УК, содержащего фуллерены и ЭМФ, осуществлялся в дуговом разряде переменного тока частотой 60 kHz на установке, описанной нами ранее [5]. Применение переменного тока не приводит к образованию катодного депозита, соответственно конверсия материала электродов в содержащий фуллерены УК происходит наиболее полно и составляет величину,

близкую к 100%. Для дуги ВЧ-тока характерно отсутствие быстрого „сбегания“ катодных электродных пятен в одно большое пятно. Поэтому материал электродов равномерно испаряется даже при высоких значениях тока дуги и высоких давлениях, а не крошится под действием больших градиентов температуры [5].

УК был получен в результате распыления стержней для атомно-эмиссионного спектрального анализа (ТУ 3497-001-51046676-2008) с осевыми отверстиями, диаметром 3 mm и длиной 85 mm. Осевые отверстия были заполнены смесью графитового порошка и Y_2O_3 (ОСТ 48-208-81) в массовом соотношении 1:1. Стержни отжигались в вакууме при температуре 1800°C и закреплялись в охлаждаемых водой держателях, находящихся в герметичной камере, также охлаждаемой водой. Синтез проводился в диапазоне давлений гелия 33–360 kPa. Стержни подавались непрерывно в процессе их выгорания таким образом, чтобы ток дуги оставался постоянным. Скорость подачи гелия поддерживалась в пределах 4 l/min, а изменение давления в камере не превышало 2–3% от заданного. Образовавшийся УК делили на две равные части. Извлечение ЭМФ из УК проводилось методом экстракции в аппарате Сокслета. Одна часть экстрагировалась пиридином, а другая — дисульфидом углерода. На основе полученных результатов по разработанной нами методике [6] производился расчет количества образовавшихся ЭМФ.

3. Результаты и обсуждение

Как следует из анализа литературных данных, для выделения каждого вида ЭМФ необходимо использовать определенный растворитель [7]. Наиболее универсальным растворителем можно считать дисульфид углерода, однако он может привести в фуллереновый экстракт нежелательные для дальнейших исследований примеси

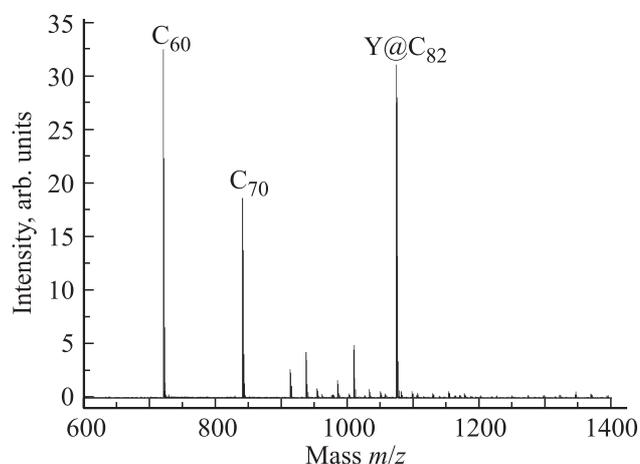


Рис. 1. Масс-спектр (MALDI-TOF Bruker BIFLEX TM III) экстрагированных пиридином фуллеренов, полученных с введением Y_2O_3 при давлении 360 kPa (положительная мода).

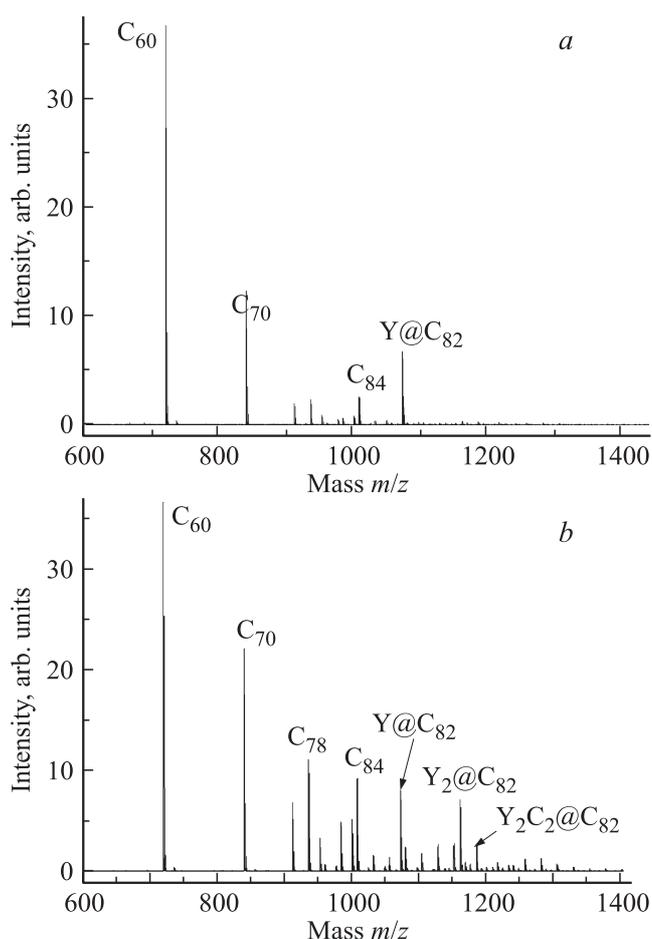


Рис. 2. Масс-спектры фуллеренового экстракта, выделенного из УК, полученного при введении Y_2O_3 при давлении 60 kPa, пиридином (положительная мода) (a) и дисульфидом углерода (положительная мода) (b).

серы. Тем не менее металлофуллерены, содержащие более одного атома-гостя в углеродном каркасе, наиболее эффективно экстрагируются именно этим растворителем. ЭМФ, выделенные пиридином, плохо перерастворяются в толуоле, так как остается нерастворимый осадок, обогащенный ЭМФ [8]. Нами при синтезе фуллеренов с добавлением Gd_2O_3 (давление 98 kPa, ток 190 A) было показано, что содержание $Gd@C_{82}$ в пиридиновом экстракте составило 2.9 wt.%, а при перерастворении в толуоле было обнаружено всего лишь 1.0 wt.% и в нерастворимом в толуоле осадке 7.1 wt.% [9].

Было установлено, что ЭМФ, в молекуле которых содержится один атом-гость, лучше выделять пиридином (рис. 1), а содержащие более одного атома-гостя — дисульфидом углерода. Так, экстракция пиридином из одной части УК позволила хорошо экстрагировать лишь ЭМФ с одним атомом металла — $Y@C_{82}$ (рис. 2, a). Из другой части этого же УК дисульфидом углерода был выделен целый ряд ЭМФ: $Y@C_{82}$, $Y_2@C_{82}$ и $Y_2C_2@C_{82}$ (рис. 2, b).

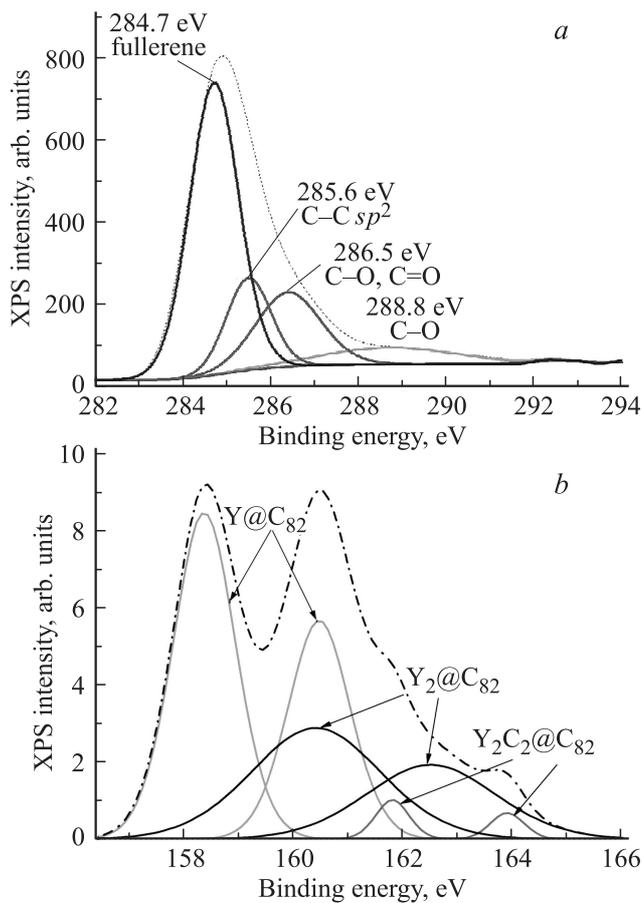


Рис. 3. РФЭС-спектр фуллеренового экстракта, полученного с введением Y_2O_3 при давлении 60 кПа и выделенного дисульфидом углерода. *a* — линия C 1s, *b* — линия Y 3d.

В соответствии с тем что высушивание с последующим повторным растворением приводит к потере ЭМФ, для количественной оценки влияния параметров синтеза на эффективность образования фуллеренов мы исследовали фуллереновые экстракты без повторного растворения. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии [7] мы проанализировали фуллереновый экстракт, масс-спектр которого приведен на рис. 2, *b*, и получили, что содержание Y в нем составило 4.5 wt.%. Анализ образца методом РФЭС (спектрометр UNI-SPECS (SPECS)) показал, что содержание Y в образце составляет 4.1 wt.%.

В фотоэлектронном спектре фуллеренового экстракта, полученного с введением Y_2O_3 при давлении 60 кПа и выделенного дисульфидом углерода, Gaussian/Lorentzian-разложение линии C 1s (рис. 3, *a*) позволяет выделить компоненты, отвечающие энергии связи $E_b = 284.7$ eV — фуллерен, $E_b = 285.6$ eV — sp^2 -гибридизация C (56.4 и 16.1% от площади линии C 1s соответственно), $E_b = 286.5$ eV — C—O— и C=O (19% от площади линии C 1s), $E_b = 288.8$ eV — C—O (8.5% от площади линии C 1s). Первоначально было обнаружено, что Y, связанный с фуллереном,

находится в трех состояниях, характеризующихся тремя дублетами, полученными при Gaussian/Lorentzian-разложением линии Y 3d (рис. 3, *b*). После травления ионами Ag в течение 3 min (1 kV, ток 10 μ A) наблюдался уже только один дублет, соответствующий Y@C₈₂. Таким образом, соединение Y@C₈₂ наиболее устойчиво по отношению к внешним воздействиям. Выделенные компоненты линии Y 3d_{5/2} соответствуют [10] $E_b = 158.3$ eV — Y@C₈₂ (56% от площади линии Y 3d_{5/2}), $E_b = 160.4$ eV — Y₂@C₈₂ (40% от площади линии Y 3d_{5/2}), $E_b = 161.8$ eV — Y₂C₂@C₈₂ (4% от площади линии Y 3d_{5/2}) и подтверждают масс-спектральные исследования (рис. 3, *b*). Из [11] следует, что нахождение димера Y₂ внутри молекулы может приводить к существенной деформации каркаса атомов C₈₂.

Если из масс-спектральных исследований известно, что металл находится только в структуре ЭМФ, то методом РФЭС на основе энергий связи мы однозначно определяем количество образовавшихся ЭМФ при данных параметрах синтеза. Также на основе масс-спектральных исследований и количественного содержания металла в фуллереновом экстракте мы качественно можем оценить эффективность синтеза. Так, на основании проведенных исследований было рассчитано, что при давлении гелия в камере, равном 360 кПа, содержание иттрия в фуллереновом экстракте составляло 4.4 wt.%, при 230 кПа — 5.5 wt.%, при 120 кПа — 6.9 wt.%, при 60 кПа — 11.4 wt.%, при 30 кПа — 11.3 wt.%.

4. Заключение

Таким образом, количество ЭМФ с иттрием, содержащихся в УК, полученных в дуговом ВЧ-разряде, существенно снижается с увеличением давления гелия в камере. Тот факт, что количество образующихся высших фуллеренов с ростом давления увеличивается, а ЭМФ уменьшается, указывает на разные механизмы их образования. Оптимальным давлением, обеспечивающим максимальный выход ЭМФ с иттрием, является 60 кПа.

Показано, что применение пиридина целесообразно при экстракции ЭМФ с одним атомом внутри молекулы. Использование дисульфида углерода позволяет максимально эффективно выделять ЭМФ, содержащие более одного атома-гостя в углеродном каркасе. В случае ЭМФ с иттрием, как показали наши исследования, дисульфид углерода позволил выделить Y@C₈₂, Y₂@C₈₂ и Y₂C₂@C₈₂. Как показали РФЭС-исследования, наиболее устойчивым к внешним воздействиям оказался Y@C₈₂.

Список литературы

- [1] Д.В. Афанасьев, А.А. Богданов, Г.А. Дюжев, А.А. Кругликов. ЖТФ **67**, 2, 125 (1997).
- [2] Y. Saito, M. Inagaki, H. Shinohara, H. Nagashima, M. Ohkohchi, Y. Ando. Chem. Phys. Lett. **200**, 643 (1992).

- [3] G.N. Churilov, A.S. Fedorov, P.V. Novikov. *Carbon* **41**, 173 (2003).
- [4] A.A. Popov, S.F. Yang, L. Dunsch. *Chem. Rev.* **113**, 5989 (2013).
- [5] G.N. Churilov, W. Kratschmer, I.V. Osipova, G.A. Glushenko, N.G. Vnukova, A.L. Kolonenko, A.I. Dudnik. *Carbon* **62**, 389 (2013).
- [6] G.N. Churilov, A.A. Popov, U.E. Guliaeva, N.A. Samoylova, N.G. Vnukova, A.L. Kolonenko, V.G. Isakova, A.I. Dudnik, V.S. Koravanets. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* **7**, 140 (2016).
- [7] В.С. Козлов, М.В. Суясова, В.Т. Лебедев. *ЖПХ* **87**, 137 (2014).
- [8] М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин. *ЖФХ* **84**, 1405 (2010).
- [9] Г.Н. Чурилов, А.А. Попов, Н.Г. Внукова, А.И. Дудник, Г.А. Глуценко, Н.А. Самойлова, И.А. Дубинина, У.Е. Гуляева. *Письма в ЖТФ* **42**, 9, 64 (2016).
- [10] C. Ton-That, A.G. Shard, V.R. Dhanak, H. Shinohara, J.S. Bendall, M.E. Welland. *Phys. Rev. B* **73**, 205406 (2006).
- [11] Z. Wang, R. Kitaura, Y. Shinohara. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13953 (2014).