

А. И. Харламов, Н. В. Кириллова

Фуллерены и гидридофуллерены как продукты трансформации (поликонденсации) молекул ароматических углеводородов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)

Вперше здійснено синтез фулеренів і гидридофулеренів з молекул ароматичних сполук. У мас-спектрах, екстрагованих з продуктів термічної трансформації вуглеводів, присутні лінії, що належать кластерам C_{60} , C_{58} , C_{56} , C_{54} і C_{52} , а також, можливо, гидридофулеренам: $C_{60}H_8$, $C_{60}H_{16}$, $C_{60}H_{20}$; $C_{70}H_7$, $C_{70}H_{21}$, $C_{70}H_{28}$; $C_{82}H_{17}$, $C_{82}H_{31}$, $C_{82}H_{45}$, $C_{82}H_{59}$. Періодичність масових чисел дорівнює 14. Можливо, фулерени C_{70} і C_{82} містять різну кількість CH_2 -груп або атомів азоту. Наведено оригінальні морфології вуглецевих структур, які демонструють, що їх ріст не може бути здійсненим ПЖТ механізмом. Обговорено альтернативний, поліконденсаційний механізм синтезу вуглецевих молекул і наноструктур з молекул вуглеводнів.

Недавнее открытие нового типа материи — сфероидальных молекул с полой сердцевиной — стало эпохальным началом в познании ранее неизвестного мира — наномира. В настоящее время можно говорить об обнаружении и создании принципиально новых носителей свойств, свойства которых могут кардинально отличаться от ныне известных. Такими носителями, в первую очередь, являются каркасные с замкнутой структурой молекулы, наноструктуры и наночастицы, нанокластеры и наноансамбли из молекул, атомов или ионов (более подробная классификация нанообъектов описана нами ранее [1]).

Названные новые носители свойств и есть объекты изучения новой зарождающейся области химии — нанохимии. Главная и уникальная особенность нанохимии как составной части совершенно новой области науки о наномире — нанологии (для нанологов этот термин более предпочтителен, по сравнению с используемым термином — нанонаука) состоит в том, что поведение и свойства объектов нанохимии преимущественно зависят от их наноразмера и морфологии. Следовательно, предметом нанохимии являются преимущественно “нанохимические” (наноструктуры, нанофазы и каркасные молекулы), а не все наноразмерные объекты. Важно отметить, что переход от макрофазы к нанофазе (или наоборот) — это новый и уникальный пример перехода количества в качество.

Обнаружение и изучение еще вчерашних активированных комплексов нанофаз позволяет более аргументировано высказать суждение о механизмах протекания многих реакций, в частности, реакций зарождения и роста сфероидальных молекул углерода. С момента открытия фуллеренов для обнаружения углеродных нанотрубок (УН) в углеродном конденсате электродугового разряда и их направленного синтеза в условиях пиролитического разложения углеводородов в присутствии металлических катализаторов предпринимались многочисленные попытки выяснить механизм построения этого нового типа молекул. В целом доминировала гипотеза, что главным элементом построения как фулле-

ренов, так и УН являются атомы углерода, генерируемые либо при сверхвысоких температурах (> 4000 °C) испарения графита, либо при каталитической деструкции молекул углеводородов. Считается, что при испарении графита часть генерируемых атомов (или жидких кластеров) углерода осаждается на поверхности частичек металла с последующим участием их в построении УН. Из образующихся линейных углеродных кластеров могут расти более устойчивые кольцевые кластеры C_{10} как прекурсоры образования жидких (или аморфных) кластеров низшего фуллерена C_{36} [2], а затем и более устойчивых C_{60} и C_{70} . В процессе пиролиза, как принято считать, генерируемые при деструкции молекул углеводорода атомы углерода локализованы на поверхности каталитически активной наночастицы расплава, которая и является составной частью образующейся УН. В соответствии с данным ПЖТ механизмом формирование молекул фуллеренов в подобном гетерогенном процессе в принципе не может быть реализовано, поскольку элементы построения локализованы на поверхности наночастички катализатора и находятся в хемосорбированном состоянии. Главные недостатки такого подхода нами подробно были описаны ранее [3, 4]. Отметим, что механизм создания кривизны графенового (и не только) слоя с позиций физической модели (по периметру капли катализатора) не является убедительным, а для построения шарообразных структур вообще неприменимым.

В отличие от общепринятого ПЖТ механизма нами был предложен альтернативный, принципиально иной, поликонденсационный маршрут роста УН при пиролизе углеводородов, предусматривающий также и возможность образования как анионов, так и молекул фуллеренов [3, 4]. Согласно этому механизму, основным элементом построения углеродных молекул и наноструктур является молекула бензола или его гомологи: этилен, ацетилен, а также метан в качестве наиболее используемых прекурсоров легко превращаются в бензол. Частичка металла лишь активирует молекулы бензола, способные к образованию дифенила с последующим наращиванием новых $C-C$ -связей с другими молекулами углеводорода. Плавление наночастички металла обеспечивается теплотой высокоэкзотермичного процесса образования связей $C-C$ в графеновой сетке. Кривизна графеновой сетки создается за счет sp^3 -гибридизации углерода в активированной молекуле бензола.

Первым и убедительным подтверждением описанному подходу был впервые установленный авторами данного сообщения экспериментальный факт образования, наряду с УН, углеродных тороидов и анионов (диаметром > 150 нм) [3, 4] в реакционных условиях превращения термически активируемой молекулы бензола. В дальнейшем многими авторами было показано [5–7], что в условиях пиролиза различных углеводородов могут формироваться и наноразмерные (< 20 нм) анионы. Центром зарождения шарообразных наноструктур, несомненно, является молекула фуллерена и потому можно предположить, что молекула фуллерена в процессе роста анионов из молекул ароматических углеводородов является не столько переходным, активированным комплексом, сколько промежуточным соединением.

Нами впервые также установлено [8], что при определенных реакционных условиях термическое превращение ароматических углеводородов, в частности бензола и толуола, может осуществляться с образованием длинных (иногда > 50 мм) прозрачных, окрашенных в самые разнообразные цвета нитевидных кристаллов (диаметром до 70 мкм). Эти окрашенные нити были обнаружены и выделены из твердого пиролитического продукта посредством использования оптического микроскопа. Отметим, что ранее [9] подобные прозрачные макронити, преимущественно содержащие углерод, были обнаруже-

ны нами среди нанонитевидных кристаллов карбида кремния, синтезированного из простых веществ. Согласно данным кристаллооптического и рентгеноспектрального анализов, эти нити являются анизотропными кристаллами и содержат преимущественно также углерод.

В соответствии с данными экспериментальными результатами мы полагаем, что синтез фуллеренов из ароматических углеводородов также вполне возможен при изменении не только реакционных условий процесса пиролиза, но и состава исходных реагирующих веществ. Хотя при этом следует учитывать, что в восстановительной, водородсодержащей атмосфере образование гидридофуллеренов может быть наиболее предпочтительным. Следовательно, если формирование молекул углерода осуществляется, действительно, за счет дегидрогенизационной полимиризации (поликонденсации) молекул ароматических углеводородов [1, 3], то необходимо создавать реакционные условия, облегчающие этот процесс.

В данном сообщении представлены оригинальные экспериментальные результаты, показывающие, что термическое превращение ароматических углеводородов может действительно сопровождаться образованием не только углеродных нанотрубок и анионов, но и фуллеренов, и гидридофуллеренов. Для получения столь необычных результатов процесс превращения ароматических углеводородов, обычно используемый для получения УН и анионов, был несколько модифицирован. Реакционная парообразная смесь преимущественно из ароматического углеводорода подвергалась термическому превращению при температурах выше 400 °С. Варьировалась также скорость подачи реагентов, их содержание в потоке газа носителя.

Твердофазный продукт, полученный при разных режимах термического превращения углеводородов, аттестовали посредством рентгенофазового (Дрон УМ-1 с K_{α} -излучением и никелевым фильтром) и кристаллооптического (МИН 8 в поляризованном желтом (Na) свете) методов анализа. За изменением морфологии частиц продукта наблюдали посредством сканирующей (Superprobe-733) и высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (HR TEM) (прибор "Philips CM200" с рабочим напряжением 200 кВ), а также оптической микроскопии. Качественный химический анализ цветных прозрачных макронитей, обнаруженных в продукте, осуществляли с использованием электронно-микроскопического рентгеноспектрального анализатора (Camebax-5X-50). Растворы экстрагированных в различных растворителях веществ анализировали на лазерном (азотный, с длиной волны 337 нм) ионном масс-спектрометре (Bruker Daltonics flexAnalysis) с рабочим напряжением 20 кВ. Анализировали отрицательно и положительно заряженные частицы.

Изучение морфологии изотропных и анизотропных частиц, содержащихся в пиролитическом продукте, полученном при разных режимах процесса, показало, что углеродные структуры могут приобретать чрезвычайно разнообразные и необычные морфологии. Здесь представлены не только наиболее оригинальные, редко встречающиеся морфологии углеродных нанотрубок, анионов, тороидов и волокон (рис. 1, 2). Эти морфологии демонстрируют, что их построение в соответствии с ПЖТ механизмом практически не возможно. Прежде всего, как можно видеть (см. рис. 1), длинные многослойные трубчатые структуры диаметром до 6 мкм растут в виде петли, замыкаясь обоими концами на стенке керамического реактора. При разломе такой многослойной структуры отчетливо просматривается сердцевина, которая, вероятно, и является нанотрубкой. На конце длинного волокна с ярко выраженной по всей ее длине полый сердцевинной отсутствует какая-либо металлсодержа-

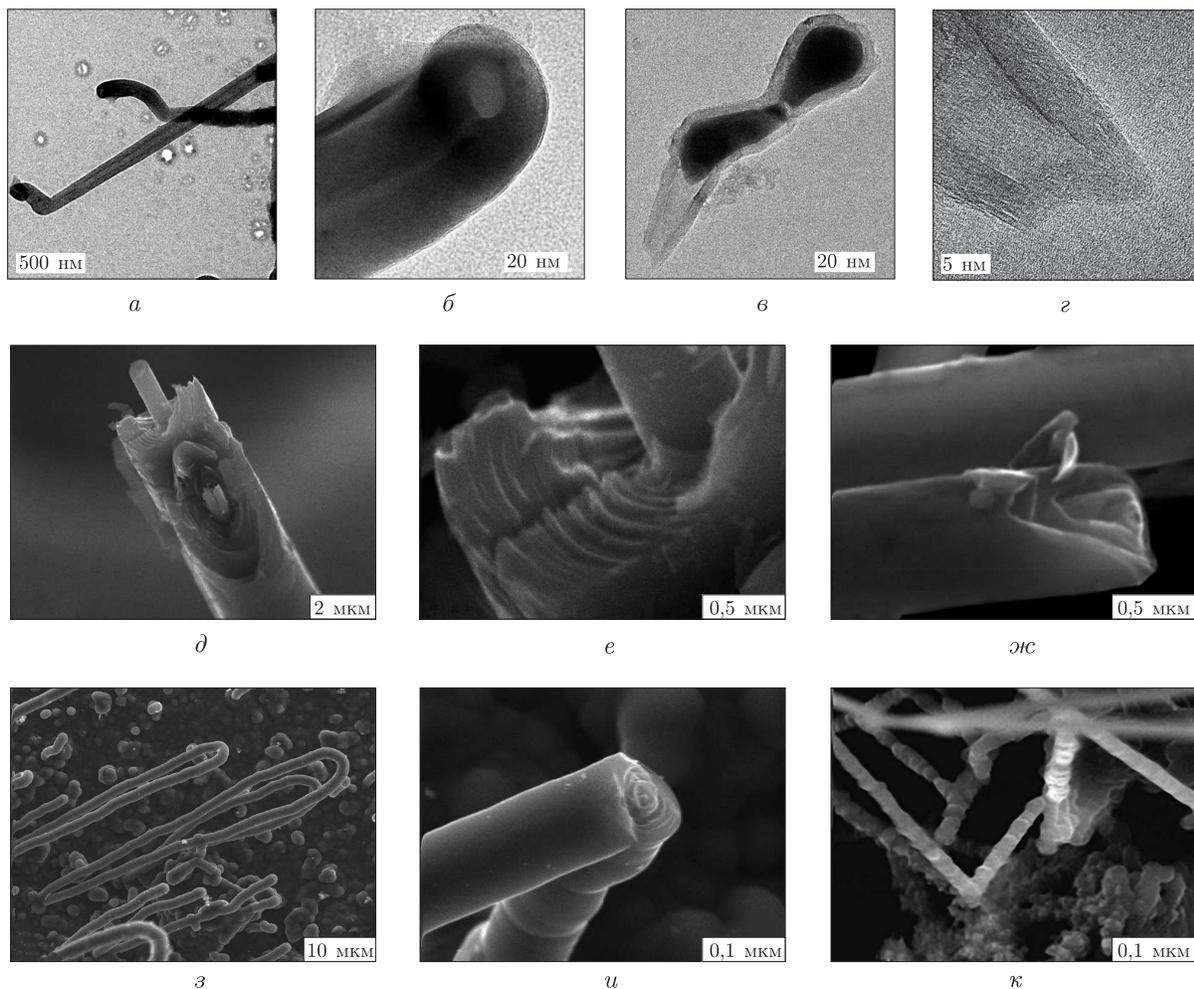


Рис. 1. SEM, TEM и HR TEM изображения необычных трубчатых структур углерода

щая частица, тогда как многослойная нанотрубка в виде кресло — не только уникальная структура, но и содержит в своем объеме две расплавленные металлические наночастицы. Однако рост и скручивание графеновых слоев, как видно, происходит на свободном от металла ее конце и, что удивительно, с вогнутостью во внутрь нанотрубки.

Тороиды в отличие от анионов более разнообразны (см. рис. 2, б). Ранее [4] нами были представлены TEM и HR TEM изображения анионов и нанотороидов в виде 4-, 5- и 6-гранников с полостью (без металлической частицы) сердцевинной. Из данных SEM изображений следует (см. рис. 1), что размер многослойных сферических структур может достигать > 2 мкм. Однако тороиды формируются в основном наноразмерные. Иногда в полости тороидов инкапсулирована металлическая наночастица, но, в любом случае, трудно представить, что построение множества графеновых слоев и их искривление с различной степенью кривизны осуществляется в соответствии с ПЖТ механизмом.

Практически в каждом пиролизическом продукте содержатся также прозрачные, окрашенные в различные цвета нити. Из изображений этих нитей в темном поле следует (см. рис. 1), что это анизотропные кристаллы, которые, в соответствии с данными рентгено-спектрального анализа, содержат только углерод.

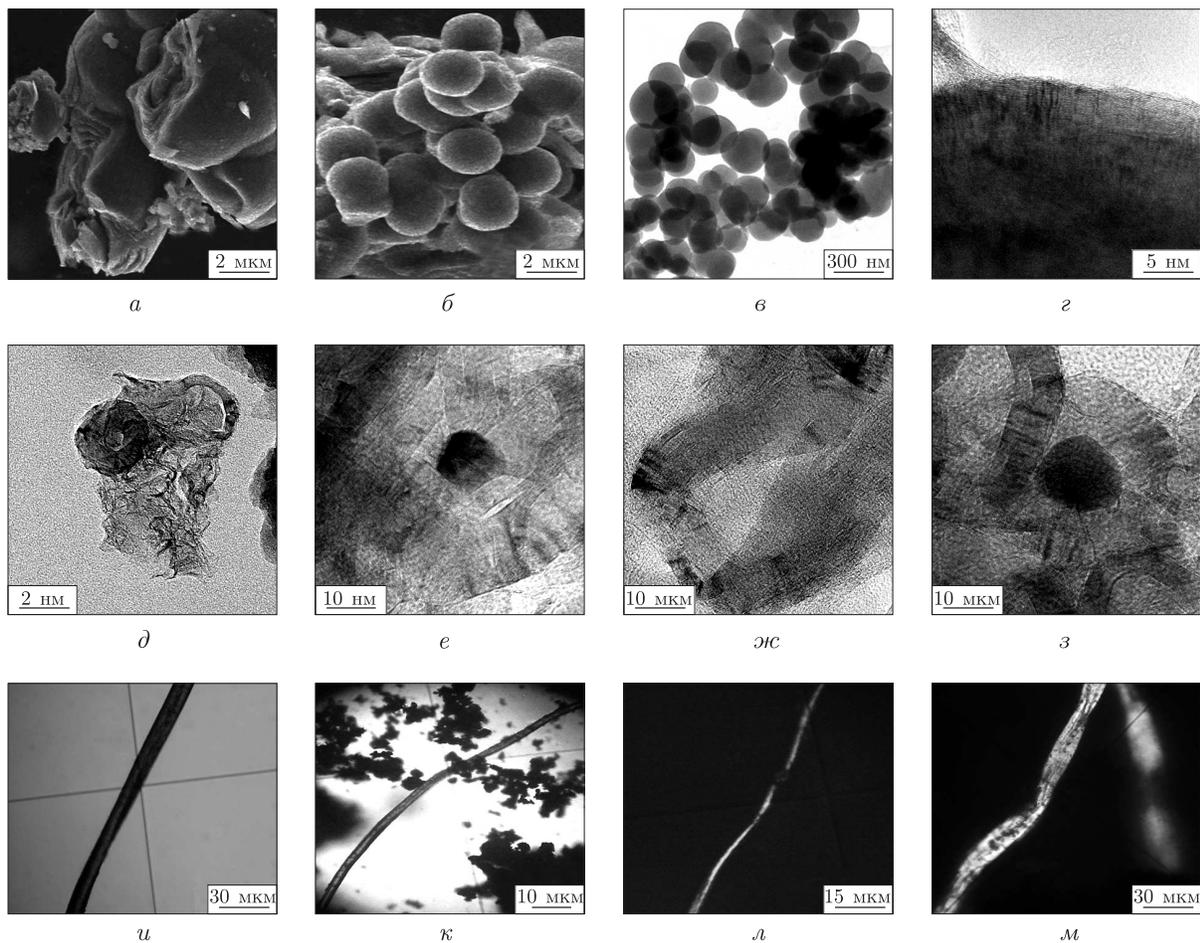


Рис. 2. SEM, TEM и HR TEM изображения углеродных анионов, тороидов, а также оптическая микроскопия прозрачных нитей углерода

Наряду с вышеперечисленными углеродными структурами были синтезированы продукты, растворимые в воде и различных органических растворителях. Здесь представлены масс-спектры бензольного и толуольного фильтратов двух разных веществ. Видно, что в масс-спектрах толуольного фильтрата (рис. 3) преимущественно содержится фуллерен C_{60} . В спектрах отчетливо присутствуют также линии, принадлежащие отрицательно и положительно заряженным кластерам C_{56} и C_{58} , образование которых, возможно, и связано с деструкцией фуллерена C_{60} . (Именно C_{56} и C_{58} , а также C_{50} обычно фиксируют в масс-спектрах фуллерита при его мощной лазерной абляции). Однако только в отрицательных масс-спектрах мы наблюдаем кластеры C_{52} и C_{54} , которые ранее вообще не были обнаружены. Более того, в отрицательном спектре присутствуют линии, принадлежащие низшим кластерам C_6 и C_8 , а в положительном — кластерам C_6 и C_7 . В масс-спектрах присутствуют также линии, которые могут быть отнесены к гидридофуллеренам состава $C_{60}H_8$, $C_{60}H_{16}$ и $C_{60}H_{20}$. Примечательно, что отрицательные кластеры как фуллеренов, так и гидридофуллеренов проявляются с большей интенсивностью.

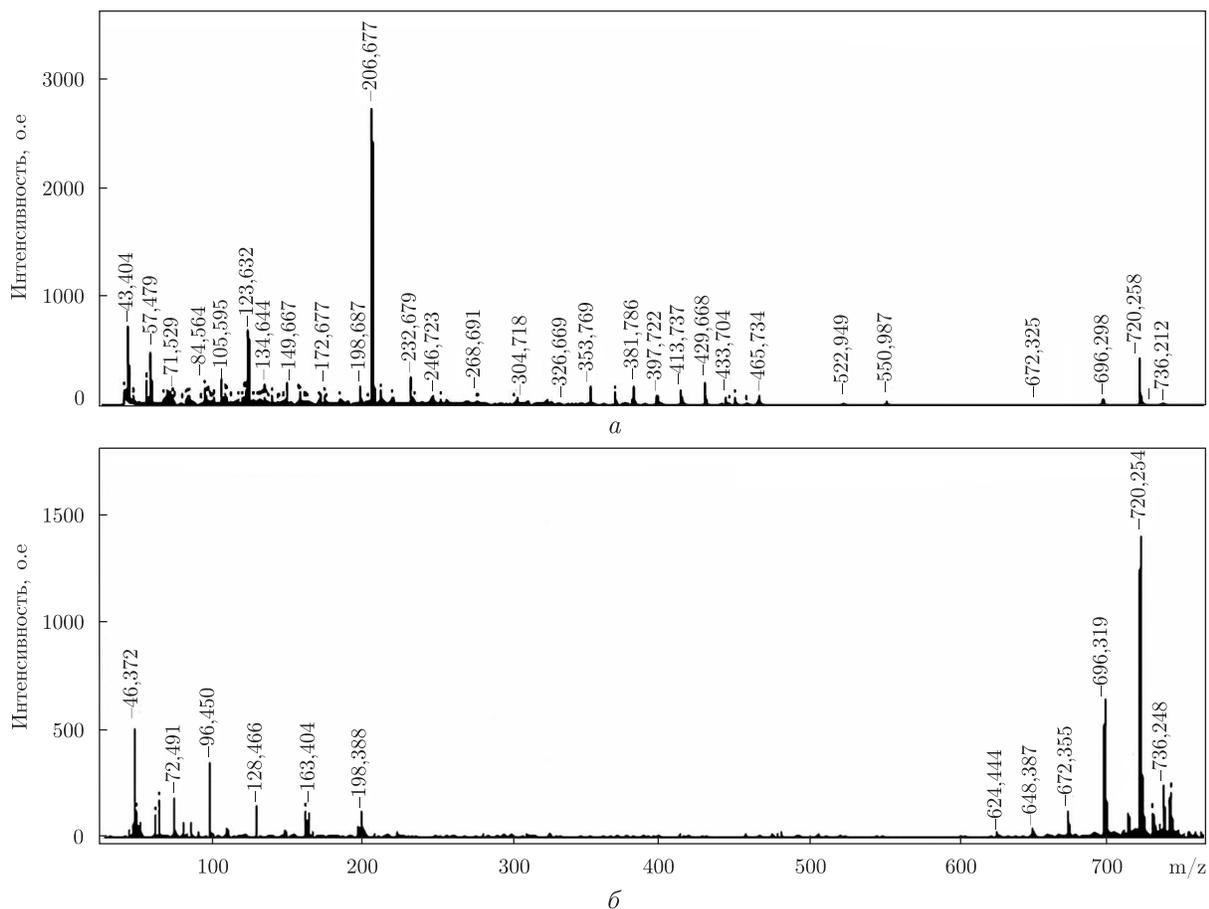
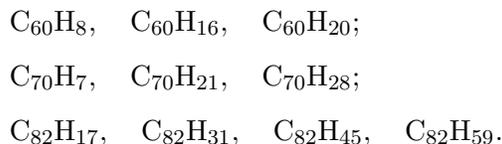


Рис. 3. Масс-спектры толуольных фильтратов, полученных при растворении продуктов термического превращения ароматических углеводородов (положительно (а) и отрицательно (б) заряженные кластеры)

В масс-спектре бензольных фильтратов (рис. 4) наиболее интересны три группы линий, которые могут быть отнесены к гидридофуллеренам, фуллеренов C_{60} , C_{70} и C_{82} :



Как можно видеть, разница между гидридофуллеренами в каждой из групп составляет 14 единиц. Возможно, что к гидридофуллеренам $C_{60}H_4$, $C_{70}H_7$ и $C_{82}H_3$ присоединено разное количество CH_2 -групп или атомов азота.

Таким образом, нами впервые показано, что фуллерен C_{60} может быть синтезирован в реакционных условиях, исключающих сублимацию углерода. Возможно, что положительно и отрицательно заряженные кластеры C_{56} , C_{58} , C_{50} , C_{52} , C_{54} , C_{52} , C_{54} , C_6 , C_8 , C_7 и C_6 являются продуктами не только деструкции C_{60} . Впервые показан новый маршрут получения гидридофуллеренов, исключающий использование чистых фуллеренов как прекурсоров.

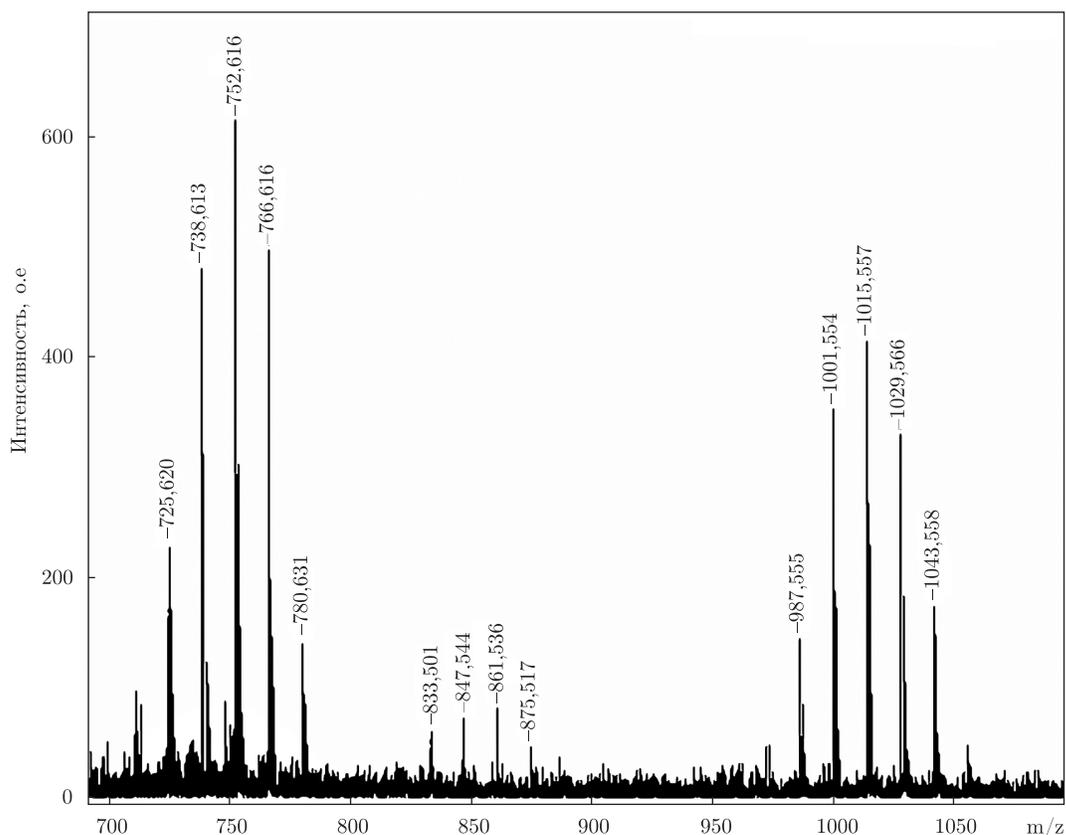


Рис. 4. Масс-спектр бензольных экстрактов (отрицательно заряженные кластеры)

1. Kharlamov A., Kharlamova G., Kirillova N., Fomenko V. Persistent organic pollutants at nanotechnology and their impact on people health // The fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment. – Notherland etc.: Springer, 2008. – P. 425–441.
2. Piskoti C., Yargen J., Settl A. C36, a new carbon solid // Nature. – 1998. – **395**, No 6687. – P. 730–731; P. 771–774.
3. Харламов А. И., Кириллова Н. В., Лойченко С. В. и др. Тороидальные наноструктуры углерода. Одностенные 4-, 5- и 6-гранники и нанокольца // Доп. НАН України. – 2004. – № 1. – С. 95–100.
4. Харламов А. И., Ушкалов Л. Н., Кириллова Н. В. и др. Синтез луковичных наноструктур углерода при пиролизе ароматических углеводородов // Там само. – 2006. – № 3. – С. 97–103.
5. Armanda X., Herlina N., Voicub I., Cauchetiera M. Synthesis of onions at hydrocarbons pyrolysis // J. Phys. and Chem. Solids. – 1997. – **58**, No 11. – P. 1853–1859.
6. Galveza A., Herlin-Boime N., Reynaudb C. et al. Carbon nanoparticles from laser pyrolysis // Carbon. – 2002. – **40**, No 15. – P. 2775–2789.
7. Chen X. H., Deng F. M., Wang J. X. et al. Carbon nanoparticles from laser pyrolysis // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **336**. – P. 201–204.
8. Kharlamova G., Kirillova N., Kharlamov A., Skripnichenko A. Novel transparent molecular crystals of carbon // Functionalized Nanoscale Materials, Devices, and Systems / Ed by A. Vaseashta, I. Mihailescu. – Notherland: Springer, 2008. – P. 373–379.
9. Харламов А. И., Кириллова Н. В., Зайцева З. А., Головкова М. Е. Новое состояние углерода: прозрачные нитевидные анизотропные кристаллы // Доп. НАН України. – 2007. – № 5. – С. 101–106.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступило в редакцию 09.12.2008

Fullerenes and hydrides of fullerenes as products of the transformation (polycondensation) of molecules of aromatic hydrocarbones

Synthesis of fullerenes and hydrides of fullerenes from molecules of aromatic hydrocarbons is realized. Peaks belonged to clusters of C_{60} , C_{58} , C_{56} , C_{54} , and C_{52} as well as, perhaps, hydrides of fullerenes $C_{60}H_8$, $C_{60}H_{16}$, $C_{60}H_{20}$, $C_{70}H_7$, $C_{70}H_{21}$, $C_{70}H_{28}$, $C_{82}H_{17}$, $C_{82}H_{31}$, $C_{82}H_{45}$, $C_{82}H_{59}$ in the mass-spectra of products of a thermal transformation of hydrocarbons are presented. Periodicity of peaks that can be related to hydrides of fullerenes composes 14. Probably, fullerenes C_{70} and C_{82} contain various numbers of CH_2 groups or nitrogen atoms. Original morphologies of carbon nanostructures are presented. These structures demonstrate that their growth by the mechanism of VLS (vapor-liquid-solid) cannot be fulfilled. The alternative polycondensational mechanism of construction of carbon molecules is discussed.