

УДК 541.128.1

© 2004

А. И. Харламов, С. В. Лойченко, Н. В. Кириллова,
С. Н. Каверина, В. В. Фоменко

Тороидальные наноструктуры углерода. Одностенные 4-, 5- и 6-гранники и нанокольца

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

Carbon nanostructures of toroidal shape are first obtained. It is shown that carbon nanopolyhedrons and nanorings are thermostable as carbon nanotubes. An original model of nucleation and growth of carbon molecules is proposed, in which the stages of hydrocarbon decomposition up to carbon and dissolution of carbon in metal particles as intermediate are not considered. Carbon nanostructures are formed due to the benzene polymerization reaction on the surface, in particular, of a metal particle as electron acceptor.

Специфика нового аллотропного sp^2 -состояния (3-х координированных) атомов углерода состоит в возможности построения из монослойных углеродных сеток самых разнообразных каркасных структур с замкнутыми поверхностями, симметрия которых может изменяться за счет простых геометрических принципов. Основное различие между фуллеренами и углеродными одностенными нанотрубками как наиболее устойчивыми молекулами из 3-связанных атомов углерода состоит в том, что в структуру любого фуллерена непременно инкорпорировано 12 пятиугольников, обеспечивающих положительную кривизну монослойной сетки, которая дополнительно включает 20 (C_{60}) и более шестиугольников, тогда как в структуре нанотрубок вообще могут не содержаться пятиугольники. Так углеродная нанотрубка, открытая с двух концов, свернута только из графенового листа, т. е. из шестиугольников. Согласно [1], наипростейшей сфероидальной молекулой из пятиугольников может быть додекаэдрен C_{20} , который, однако, пока еще не известен. Тороидальные наноструктуры, в отличие от фуллеренов и нанотрубок, характеризуются как положительной, так и отрицательной кривизной каркасной поверхности, что и должно обуславливать их, согласно [1, 2], сравнительно низкую структурную стабильность. Отрицательная кривизна поверхности тороида достигается за счет комбинации в монослойной углеродной сетке 5-, 6- и 7-угольников. Описанные в [3-5] 5-, 6- и 7-тороиды представляют собой многогранники с малым отверстием, число граней в которых возрастает с увеличением их молекулярной массы. Наипростейшим тороидом, согласно [4, 5], может быть 8-гранник C_{192} , тогда как в [1] в качестве простейшего и наименее стабильного приводится 6-гранник C_{54} . Стабильность тороида должна возрастать с увеличением его молекулярной массы и, следовательно, числа в нем граней. Тороид, состоящий из шестиугольников, может быть образован, согласно [2], простым соединением в жидкости концов открытой нанотрубки за счет взаимодействия между функциональными группами ($-COOH$, $-OH$), якобы всегда присутствующими на открытых концах нанотрубки. Синтез углеродных тороидов при температурах формирования нанотрубок считается маловероятным [2].

Таким образом, предполагается, что из тороидальных наноструктур, наименее устойчивых среди полых молекулярных форм углерода, тороиды в виде многоугольников и особенно наипростейший из них 6-гранник (C_{54}) является наиболее нестабильным.



Рис. 1. Изображения трансмиссионной электронной микроскопии углеродных нанотрубок (а) и их молекулярных агрегатов (б) (стрелка — нанотороиды и большой шестиугольник)

В настоящей работе мы впервые представляем экспериментальные результаты, свидетельствующие, что углерод действительно, способен образовывать тороидальные формы, однако как 6-, так и 4- и 5- гранники, а также нанокольца, которые достаточно стабильны при повышенных температурах и формируются в реакционных условиях, подобных синтезу углеродных нанотрубок. Для получения тороидальных углеродных структур нами был использован метод (в настоящее время широко применяемый уже для получения в коммерческих масштабах углеродных одностенных и многостенных нанотрубок) каталитического пиролиза углеводородов, несколько модифицированный как по составу и структуре каталитической системы, так и относительно реакционных условий проведения всего процесса. В качестве катализатора использована Me-SiO₂ система. Наблюдения получаемого продукта посредством трансмиссионной электронной микроскопии показали, что он, наряду теперь уже с обычными цилиндрическими полыми структурами (рис. 1), содержит, и это удивительно, замкнутые тороидальной формы наноструктуры (рис. 2). Примечательно, что углеродные молекулы тороидальной структуры непредсказательно чрезвычайно разнообразны не только по форме, но и по размеру. Наряду с шестигранниками в продукте отчетливо видны разной величины четырех- и пятигранники, а также тороиды в виде кольца (рис. 2, а). Трудно представить, что огромные, можно сказать, микротороиды (диаметром 70 и особенно 170 нм) в виде шестиугольника образованы посредством замыкания

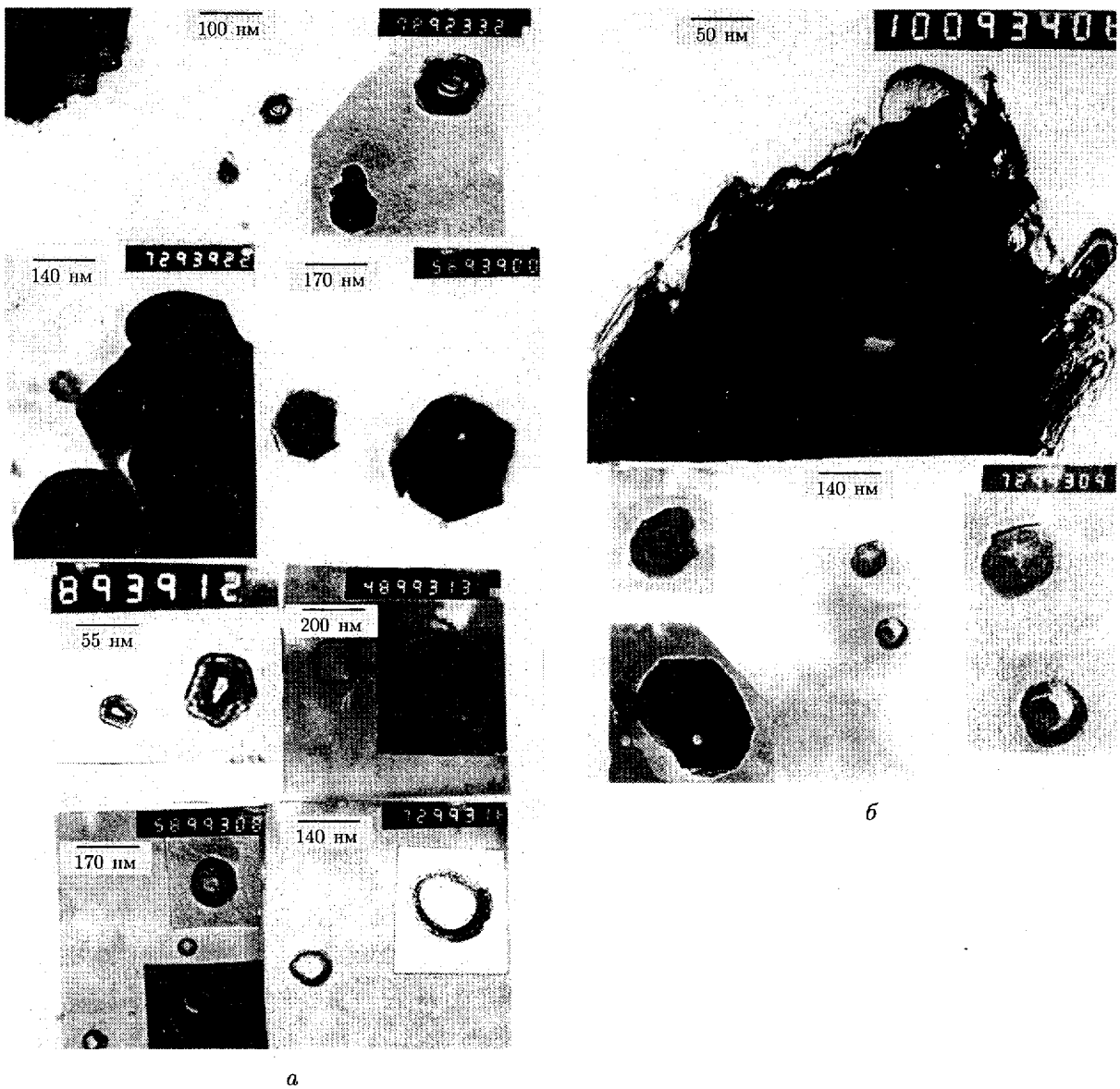


Рис. 2. Изображения электронной микроскопии на просвет многогранников и наноколец (а) и фрагментов незавершенных тороидальных наноструктур (б) (1 — вставки, увеличенные по сравнению с оригиналом в два раза)

концов нанотрубки. Тороид как бы сплетен из множества нанонитей (нанотрубок). Кроме цельных законченных пространственных форм углерода видны также фрагменты тороидальной наноструктуры, которые находятся как бы в различной степени завершенности (рис. 2, б). Отчетливо можно наблюдать, что некоторые незавершенные структуры располагаются на поверхности частицы носителя. В этом плане интересен наиболее крупный тороид, в котором внутреннее кольцо только начинает просматриваться. На вершине одной из граней данного тороида видна наноструктура диаметром менее 20 нм. Подобные и несколько меньшего диаметра наночастицы сферической формы содержатся в продукте в большом количестве (см. рис. 1, стрелка), среди которых, возможно, присутствуют

и фуллерены. Однако определенно можно сказать, что тороидальные наноструктуры углерода, во-первых, по размеру, точнее по диаметру, являются наиболее крупными из углеродных молекул, а во-вторых, по термостабильности не уступают, по крайней мере, нанотрубкам, и в-третьих, формируются в тех же температурно-реакционных условиях, что и цилиндрические (на рис. 1, *a* рядом с нанотрубками видна крупная частица, похожая на шестигранник), а возможно, и сферические молекулярные формы углерода. Необходимо также отметить, что на вершинах нанотрубок (диаметром менее 20 нм), так же, как и на их молекулярных агрегатах, металлические частицы отсутствуют, что согласуется с наблюдениями авторов [6].

Поскольку реакционные условия, обеспечившие получение тороидальных наноструктур углерода, были созданы нами впервые, представляется целесообразным обсудить особенности проведенного модифицирования метода каталитического пиролиза углеводородов. Однако прежде чем описывать технологические приемы модифицирования, рассмотрим в настоящей работе более детально химические аспекты высокотемпературного превращения углеводорода в присутствии Me-оксидной системы.

В настоящее время принято считать [6–8], что сущность данного метода синтеза углеродных нанотрубок состоит в генерировании из паров углеводорода при температурах выше 700 °С углерода, вначале растворимого в частице металлического катализатора с образованием эвтектического раствора (или карбида), а затем осаждаемого из-за возникающего градиента температур на поверхности вновь созданной металлсодержащей частицы в форме скрученной монослойной гексагональной сетки, нанотрубки. Главными аргументами такого механизма являются высокая скорость роста нанотрубок и присутствие на их вершинах металлической наночастицы. Однако трудно представить, что при температурах, близких к 700 °С, преимущественно в эндотермическом процессе, которым является разложение углеводорода, в частности до углерода сажи, формируется жидкий Fe (Co, Ni)-содержащий реакционный центр.

Металлические частицы также не всегда обнаруживаются на вершинах, в частности, однослойных нанотрубок [5]. Высокая же скорость роста наноструктур может быть обеспечена протеканием гетерогенно-гетерофазной каталитической реакции (в частности, высокотемпературной полимеризации) превращения молекул ароматического углеводорода. Бензол, вероятно, является наипростейшим реагентом (мономером) формирования (построения) углеродных наноструктур, поскольку он всегда присутствует в реакционных условиях их роста независимо от химической природы используемых в качестве исходных углеводородов. Действительно, бензол является продуктом тримеризации ацетилена при температурах выше 600 °С, а последний образуется в качестве промежуточного при высокотемпературном пиролизе метана в углерод (сажу).

В предлагаемом механизме стадия разложения углеводорода до углерода и возможно также реализуемая стадия образования на его основе карбида (или раствора Me–C) не рассматриваются в качестве промежуточных при формировании углеродных наноструктур. Все углеродные молекулы и сажа (как нанокристаллики графита, а, возможно, и как агломераты недостроенных наноструктур), образуются через стадию активации молекулы углеводорода и последующей ее либо полимеризации, либо деструкции. Превращение молекулы бензола с более высоким порядком C–C связи (1,5) в углеродные молекулы с порядком C–C связи, близким к 1,33, возможно благодаря, с одной стороны, способности бензола как донора электронов образовывать с *d*-металлами активированные донорно-акцепторные комплексы, а с другой, — формированию углеродной замкнутой, в отличие от

графенового листа, резонансной структуры, обладающей, вследствие этого, повышенной относительно гипотетического графенового листа стабильностью.

В активированной металлом молекуле бензола первоначальная равнопрочность связей нарушается, что способствует образованию, вероятно, структуры Дьюара, в которой длина связи между атомами углерода в пара-положении, равная 0,28 нм, значительно больше длины С–С-связи (0,14 нм) в исходной молекуле структуры Кекуле. Разрыв этой менее прочной С–С-связи и появление у атомов углерода в пара-положении свободной валентности стимулируется последующим их связыванием с подобными же атомами углерода другой активированной молекулы бензола с образованием существенно менее длинной (0,133 нм) высокопрочной двойной С–С-связи, но уже в димере (дифениле). Полимеризация диарила с новыми активированными молекулами бензола может продолжаться до образования замкнутого активированного комплекса, как минимум, из пяти молекул и с 20 атомами углерода по периметру, что соответствует, в принципе, нанотрубке с минимальным диаметром.

Ввиду четкой сопряженности образовавшихся двойных и одинарных С–С-связей эта замкнутая резонансная структура приобретает повышенную устойчивость, что, с одной стороны, существенно ослабляет сохранившиеся С–Н-связи, а с другой, — повышает, по сравнению с молекулой бензола, ее сродство к электрону. Переход от молекулы бензола, обладающей некоторой основностью, к углеродной наномолекуле с явно выраженным повышенным сродством к электрону вызывает ослабление донорно-акцепторного взаимодействия и, как бы, отталкивание углеродного каркаса от поверхности частицы металла. Процесс дегидрогенизации в подобной высокосопряженной структуре обычно считается слабоэкзотермическим и может протекать спонтанно, что способствует генерированию реакционноспособных углеродных центров, на которых вновь поступающие молекулы бензола активируются опять же до структуры Дьюара и затем присоединяются с образованием одинарных С–С-связей, непрерывно обеспечивая тем самым сохранение высокой сопряженности в замкнутом углеродном каркасе.

Наращивание бензольных молекул к первоначально созданной замкнутой структуре может осуществляться в двух альтернативных направлениях, одно из которых (в сторону от поверхности носителя) обеспечивает ее удлинение. Свободные валентности ближайших к поверхности носителя атомов углерода могут участвовать из-за стерических соображений только в создании второго графенового монослоя, что приводит к образованию двуслойной замкнутой с обеих концов нанотрубки.

В зависимости от стерических факторов (центр активации молекулы расположен на внешней поверхности носителя или в каналах и порах разной конфигурации) растущая в длину углеродная наноструктура может быть разной морфологии, в том числе и в виде тороида (см. рис. 2). Образующаяся двуслойная нанотрубка является высокосопряженной замкнутой системой и может сама акцептировать электроны молекулы бензола, переводя ее опять же в нестабильную структуру Дьюара, что способствует росту очередных замкнутых графеновых слоев и, следовательно, сохранению высокой сопряженности связей в укрупняющейся в диаметре многослойной нанотрубке. Примером проявления повышенной электронно-акцепторной способности замкнутой высокосопряженной углеродной системы является также образование многослойных фуллеренов в виде «матрешек» (луковиц) [10], а также достаточно устойчивых экзосоединений фуллерена с щелочными и щелочно-земельными металлами (фуллеридов) [11, 12]. Можно предположить, что полимеризация молекул бензола с образованием фуллеренов как наименее термоустойчивых молекул углерода будет осуществляться и при более низких температурах, и в отсутствие катализатора, как это и

происходит при электродуговом методе их синтеза. Основным аргументом в пользу обсуждаемого механизма является факт присутствия в продуктах каталитического превращения углеводородов полиядерных ароматических углеводородов, которые можно рассматривать в качестве промежуточных. Действительно, такие полиарены с конденсированными бензольными ядрами как, например, бензопирен ($C_{20}H_{12}$) или дибензантрацен ($C_{22}H_{14}$), по сути, являются гидрированными нанофрагментами гипотетической графеновой сетки.

Таким образом, предлагаемая модель формирования углеродных пространственных молекул позволяет впервые описать органичность, взаимосвязь их уникальных структурно-энергетических особенностей с молекулой прекурсора. Циклизация полимерных молекул может осуществляться благодаря образованию более стабильной углеродной нанотрубки как молекулы с резонансными структурами. Как известно, бензол вследствие резонанса стабильней гипотетического нерезонансного циклогексатриена примерно на 36 ккал/моль. С другой стороны, стабильность углеродной молекулы как замкнутой сопряженной системы без концевых свободных валентностей обусловлена коллективизацией электронов π -связей и образованием за счет этого более инертных связей между всеми атомами углерода, что, вероятно, и приводит к повышению прочности всех $C-C$ -связей (по сравнению, например, с планарными $C-C$ -связями в гипотетическом графеновом листе). Повышение локализации электронов на более коротких $C-C$ -связях в резонирующих структурах углеродной молекулы обуславливает повышенное сродство к электрону последней. Отметим, что уменьшение длины связи в резонирующей молекуле бензола до 1,40 (по сравнению с 1,44 в олефине) обеспечивает повышенную локализацию электронов и, как следствие, пониженную реакционную способность бензола по сравнению с нерезонирующими молекулами олефиновых углеводородов.

1. Корнілов М. Ю., Любчук Т. В. Нові карбонові молекули (карбомолі) // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 1998. – № 3. – С. 77–80.
2. Kornilov M. Yu., Lyubchuk T. V., Mikailenko A. V., Plakhotnik V. V. Carbon nanorings // Proceedings of VII Intern. Conf. «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides», 16–22 Sept. 2001. – Great Yalta – Crimea – Ukraine. – P. 556–558.
3. Sano M., Karmino A., Okamura J., Shinkai S. Ring Closure of Carbon Nanotubes // Science. – 2001. – 293. – P. 1299–1301.
4. Itoh S., Ihara S., Kitakami J. Toroidal forms of graphitic carbon // Phys. Rev. B. – 1993. – 47, No 19. – P. 12908–12911.
5. Itoh S., Ihara S. Toroidal forms of graphitic carbon. 11. Elongated tori // Ibid. – 48, – No 11. – P. 8323–8328.
6. Endo M., Takeuchi K., Kobori K. et al. Pyrolytic carbon nanotubes from vapour-growth carbon fibers // Carbon. – 1995. – 33. – P. 873–881.
7. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition // J. Crystal Growth. – 1976. – 32. – P. 335–349.
8. Tibbetts G. G. Length of carbon fibers grown from catalyst particles in natural gas // Ibid. – 1985. – 73. – P. 431–438.
9. Biro P., Bernardo C. A., Tibbetts G. G., Lambin Ph. Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins Differing Applications? NATO Science Series, Series E: Applied Sciences. – 2000. – 372. – 366 p.
10. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П. и др. Фуллерены – основа материалов будущего. – Киев: АДФ – Украина, 2001. – 147 с.
11. Konarev D. V., Lyubovskaya R. N., Drichko N. V. et al. Donor-acceptor complexes of fullerene C_{60} with organic and organometallic donors // J. Materials Chemistry. – 2000. – 10, No 4. – P. 803–818.
12. Конарев Д. В., Любовская Р. Н. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли // Усп. химии. – 1999. – 69, № 1. – С. 23–44.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича Поступило в редакцию 21.04.2003
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко