

## СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ, ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Субоч А.С.

Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»  
филиал «Минский радиотехнический колледж»,  
г. Минск, Республика Беларусь

Научный руководитель: Бутрим Л.С. – преподаватель высшей категории дисциплин  
естественно-математического цикла.

**Аннотация.** Фуллерены отличаются высокой химической инертностью по отношению к процессу мономолекулярного распада. Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. Перспективы применения фуллеренов обусловлены спецификой их физико-химических характеристик. Добавка небольшого их количества способна существенно изменить свойства модифицированного материала.

**Ключевые слова:** фуллерен, углерод, молекула.

**Введение.** В 1985 году была открыта молекула, состоящая из 60 атомов углерода, устроенная наподобие футбольного мяча, – [фуллерен](#), названный так в честь инженера [Ричарда Фуллера](#), прославившегося конструкциями именно такой формы. Помимо своей удивительно симметричной формы, эта молекула, являющаяся третьей (после алмаза и графита) аллотропной формой углерода, оказалась чем-то вроде философского камня алхимиков. До последнего времени она не перестает удивлять ученых своей крайне низкой токсичностью, и другими удивительными свойствами [1].

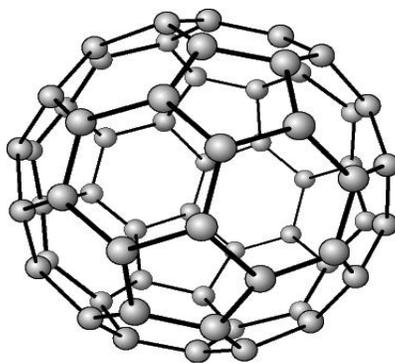


Рисунок 1 – Фуллерен C<sub>60</sub>.

**История открытия.** В 1985 году группа исследователей – Роберт Керл, Харолд Крото, Ричард Смолли, Хис и О’Брайен – исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам состоящими из 60 и 70 атомов углерода. Они предположили, что данные пики отвечают молекулам C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> и выдвинули гипотезу, что молекула C<sub>60</sub> имеет форму усечённого икосаэдра. Для молекулы C<sub>70</sub> была предложена структура с более вытянутой эллипсоидальной формой симметрии. Полиэдрические кластеры углерода получили название фуллеренов, а наиболее распространённая молекула C<sub>60</sub> – бакминстерфуллерена, по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники, являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов [1].

Следует отметить, что открытие фуллеренов имеет свою предысторию: возможность их существования была предсказана ещё в 1971 году в Японии и теоретически обоснована в 1973 году в СССР. За открытие фуллеренов Крото, Смолли и Керлу в 1996 году была присуждена Нобелевская премия по химии. Единственным способом получения фуллеренов в настоящий момент является их искусственный синтез. В течение ряда лет эти соединения интенсивно изучали в лабораториях разных стран, пытаясь установить условия их образования, структуру, свойства и возможные сферы применения. Установлено, в частности, что фуллерены в значительном количестве содержатся в саже, образующейся в дуговом разряде на графитовых электродах – их раньше просто не замечали [1].

**Фуллерены в природе.** Фуллерены в Природе существуют повсюду, и особенно там, где есть углерод и высокие энергии. Они существуют вблизи углеродных звезд, в межзвездном пространстве, в местах попадания молний, вблизи кратеров вулканов, образуются при горении газа в домашней газовой плите или в пламени обычной зажигалки.

В местах скопления древних углеродных пород также обнаруживаются фуллерены. Особое место принадлежит карельским минералам - шунгитам. Этим породам, содержащим до 80 % чистого углерода, около 2-х миллиардов лет. Природа их происхождения до сих пор не ясна. Одно из предположений – падение большого углеродного метеорита.

**Химические свойства.** Среди реакций получения неорганических производных фуллерена наиболее важными являются процессы галогенирования и получения простейших галогенпроизводных, а также реакции гидрирования. Так, эти реакции были одними из первых, проведенных с фуллереном  $C_{60}$  в 1991 г. Рассмотрим основные типы реакций, ведущие к образованию данных соединений [3].

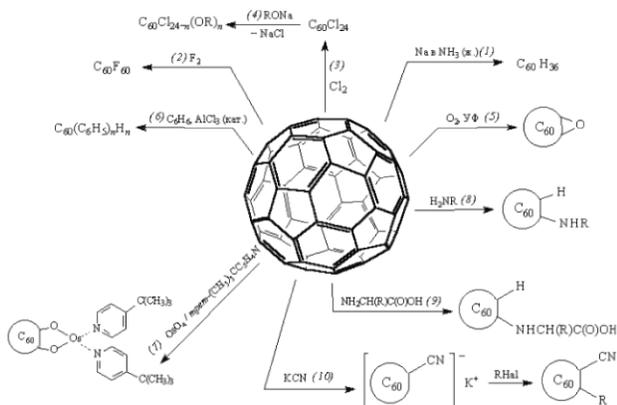


Рисунок 2 – Химические свойства фуллерена  $C_{60}$ .

**Физические свойства** Твердый  $C_{60}$  при комнатной температуре имеет гранцентрированную кубическую решетку, плотность которой составляет  $1,68 \text{ г/см}^3$ . При температуре ниже  $0^\circ \text{C}$  происходит трансформация в кубическую решетку.

Фуллерены отличаются высокой химической инертностью по отношению к процессу мономолекулярного распада. Так, молекула  $C_{60}$  сохраняет свою термическую стабильность вплоть до 1700 К, а константа скорости мономолекулярного распада в температурном диапазоне 1720–1970 К измеряется в пределах  $10\text{--}300 \text{ сек}^{-1}$ , что соответствует значению энергии активации распада  $4,0 \pm 0,3 \text{ эВ}$ . Однако в присутствии кислорода, окисление этой формы углерода до CO и  $CO_2$  наблюдается уже при существенно более низких температурах – порядка 500 К. Процесс, продолжающийся несколько часов, приводит к образованию аморфной структуры, в которой на одну молекулу  $C_{60}$  приходится двенадцать атомов кислорода, при этом молекула фуллерена практически полностью теряет свою форму. Дальнейшее повышение температуры до 700 К

приводит к интенсивному образованию СО и СО<sub>2</sub> и приводит к окончательному разрушению упорядоченной структуры фуллеренов. Как следует из экспериментальных данных, энергия присоединения атома кислорода к молекуле С<sub>60</sub> составляет примерно 90 ккал/моль, что примерно вдвое превышает соответствующее значение для графита. При комнатной температуре окисление С<sub>60</sub> происходит только при условии облучения фотонами с энергией в диапазоне 0,5–1200 эВ, что объясняется необходимостью образования ионов О<sub>2</sub><sup>-</sup>, обладающих повышенной реакционной способностью.

**Получение фуллеренов.** Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. При умеренном нагревании графита разрывается связь между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого материала на отдельные атомы. При этом испаряемый слой состоит из отдельных фрагментов, представляющих собой комбинацию шестиугольников. Из этих фрагментов и происходит построение молекулы С<sub>60</sub> и других фуллеренов. Для разложения графита при получении фуллеренов используются резистивный и высокочастотный нагрев графитового электрода, сжигание углеводородов, лазерное облучение поверхности графита, испарение графита сфокусированным солнечным лучом. Эти процессы проводятся в буферном газе, в качестве которого обычно используется гелий. Чаще всего для получения фуллеренов применяется дуговой разряд с графитовыми электродами в гелиевой атмосфере. Основная роль гелия связана с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Оптимальное давление гелия находится в диапазоне 50–100 Торр.

Основа метода проста: между двумя графитовыми электродами зажигается электрическая дуга, в которой испаряется анод. На стенках реактора осаждается сажа, содержащая от 1 до 40 % (в зависимости от геометрических и технологических параметров) фуллеренов. Для экстракции фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи, сепарации и очистки используются жидкостная экстракция и колоночная хроматография. На первой стадии сажа обрабатывается неполярным растворителем (толуол, ксилол, сероуглерод). Эффективность экстракции обеспечивается применением аппарата Сокслета или обработкой ультразвуком. Полученный раствор фуллеренов отделяется от осадка фильтрованием и центрифугированием, растворитель отгоняют или испаряют. Твердый осадок содержит смесь фуллеренов, в различной степени сольватированных растворителем. Разделение фуллеренов на отдельные соединения проводят методами колоночной жидкостной хроматографии или жидкостной хроматографии высокого давления. Полное удаление остатка растворителя из твердого образца фуллерена осуществляется путем выдерживания при температуре 150–250 °С в условиях динамического вакуума в течение нескольких часов. Дальнейшее повышение степени чистоты достигается при сублимации очищенных образцов 2) сжигания углеводородов в пламени.

Необходимо отметить, что особую сложность представляет не только само по себе получение фуллеренов (их выход в виде углеродной сажи крайне низкий), но и последующее выделение, очистка и разделение фуллеренов по классам из углеродной сажи.

**Применение.** Перспективы применения фуллеренов обусловлены спецификой их физико-химических характеристик. Добавка небольшого их количества способна существенно изменить свойства модифицированного материала.

Для фуллеренов характерно:

- 1) легирование твёрдого С<sub>60</sub> небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала, который при низких температурах становится сверхпроводником;
- 2) высокая сорбционная способность (к поглощению газов, паров или веществ), как сорбенты фуллерены намного превосходят активированный уголь [2];
- 3) фотопроводимость [2];
- 4) высокая механическая прочность [2];
- 5) нелинейные оптические свойства [2];

- 6) высокая упругость [2];
- 7) низкая поверхностная энергия [2];
- 8) высокая химическая стабильность [2];
- 9) слабые межмолекулярные взаимодействия [2];
- 10) биосовместимость, что делает возможным их использование в медицине [2].

Таким образом, фуллерены являются уникальным функциональным материалом электроники и оптики, энергетики, биохимии и молекулярной медицины. Особенно выражены преимущества фуллерена в следующих практических приложениях:

- 1) модифицирование фуллеренами стали приводит к значительному повышению ее прочности, износ- и термостойкости;
- 2) добавка фуллеренов в чугун придает ему пластичность;
- 3) Модифицирование керамик фуллеренами приводит к увеличению износостойкости и снижению коэффициента трения. Кроме того, происходит коренное изменение характера изнашивания: увеличивается несущая способность более чем в четыре раза, износ покрытий уменьшается многократно;
- 4) использование фуллеренов в полимерных композитах, способно увеличить его прочностные характеристики, термоустойчивость и радиационную стойкость, значительно уменьшить коэффициент трения;
- 5) микродобавка фуллереновой сажи в бетонные смеси и пломбирующие составы повышает марку материала;
- 6) фуллерены в качестве основы для производства аккумуляторных батарей (принцип действия основан на реакции присоединения водорода) обладают способностью запасать примерно в пять раз большее количество водорода, характеризуются более высокой эффективностью, малым весом, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с аккумуляторами на основе лития;
- 7) фуллерен в качестве материала для полупроводниковой техники (традиционные приложения в электронике: диод, транзистор, фотоэлемент и т.п.) – преимуществом по сравнению с традиционным кремнием в фотоэлементах является малое время фотоотклика (единицы нс) [4];
- 8) молекулу фуллерена можно размещать на поверхности подложки заданным образом, используя сканирующий туннельный (СТМ) или атомный силовой (АСМ) микроскоп, и использовать это как способ записи информации. Для считывания информации используется сканирование поверхности тем же зондом. При этом 1 бит информации — это наличие или отсутствие молекулы диаметром 0.7 нм, что позволяет достичь рекордной плотности записи информации. Такие эксперименты проводятся на фирме «Bell». Интересны для перспективных устройств памяти и эндоэдральные комплексы редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний, диспрозий, обладающих большими магнитными моментами. Фуллерен, внутри которого находится такой атом, должен обладать свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем. Эти комплексы (в виде субмонослойной пленки) могут служить основой магнитной запоминающей среды с плотностью записи до  $10^{12}$  бит/см<sup>2</sup> (для сравнения оптические диски позволяют достичь поверхностной плотности записи  $10^8$  бит/см<sup>2</sup>);
- 9) преимущества использования фуллеренов в качестве катализаторов лежат в их способности принимать и передавать атомы водорода; они также высокоэффективны в ускорении реакции преобразования метана в высшие углеводороды и способны замедлять реакции коксования;
- 10) при использовании фуллеренов в качестве добавок для получения искусственных алмазов методом высокого давления выход алмазов увеличивается на  $\approx 30$  %;
- 11) фуллерены являются мощными антиоксидантами, быстро вступающими в реакцию со свободными радикалами, которые часто являются причиной повреждения и смерти клеток.

### Список литературы

- 1 Фуллерен // ru.wikipedia.org [Электронный ресурс]. – 2020. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%83%D0%BB%D0%BB%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%BD> – Дата доступа 30.03.2023.
- 2 Фуллерены и их основные применения // startbase.ru [Электронный ресурс]. – 2012. Режим доступа: <https://www.startbase.ru/knowledge/articles/81/> – Дата доступа 30.03.2023
- 3 Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Структура и стабильность высших фуллеренов / В.И. Коваленко, А.Р. Хаматгалимов; Ин-т органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». — М.: 2019. — 212 с.
- 4 Материалы электронной техники. учеб. пособие / А. И. Воробьева, Е. А. Уткина – Минск : БГУИР, 2007: - 226с.

UDC 54-171

## PROPERTIES, APPLICATIONS, PRODUCTION OF FULLERENES

*Suboch A.S.*

*Educational institution "Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics"  
Branch "Minsk Radiotechnical College",  
Minsk, Republic of Belarus*

*Scientific adviser: Butrim L.S. – teacher of the highest category of disciplines  
naturally of the mathematical cycle.*

**Annotatsiya.** Fullerenes are characterized by high chemical inertness in relation to the process of monomolecular decay. The most effective method of obtaining fullerenes is based on the thermal decomposition of graphite. The prospects for the use of fullerenes are due to the specifics of their physical and chemical characteristics. The addition of a small amount of them can significantly change the properties of the modified material.

**Key words:** fullerene, carbon, molecule.