

НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Огенко В.М., Лысюк Л.С.*, Волков С.В., Шпак А.П.⁽¹⁾

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34, Киев 142, 03680 Украина

Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36, Киев 142, 03680 Украина

* Факс: 38 (044) 424 3070

E-mail: secretary@ionc.kar.net

Введение

Эффективность многих синтетических методов зачастую базируется на создании реакционной зоны в неравновесных условиях синергизма физических и химических воздействий. Использование стимулированных внешним электрическим полем процессов разделения и переноса зарядов в электрохимической ячейке позволило нам получить из органического вещества новую наноструктурную форму углерода.

Результаты и обсуждение

По разработанному нами методу углеродные наноструктуры синтезируются при комнатной температуре на поверхности оксидированного анода из металла вентильного типа (Al, Ta, Ti) путем воздействия электрического тока на ароматические соединения в присутствии электролита и катализатора [1]. Общая схема реакции включает окисление бензола по одноэлектронному механизму, образование катион-радикала, присоединение следующих молекул с отщеплением протонов и т.д. Особенностью метода является возможность разветвления реакционной цепи не только в *пара*-, но и в *орто*-положения молекулы бензола, что значительно разнообразит вид получаемых веществ [3].

Углеродсодержащие продукты реакции можно разделить на четыре основные группы:

1) углеродные образования в поверхностном слое анода, имеющие довольно высокую адгезию к материалу электрода;

2) углеродные волокна, разрастающиеся по ходу синтеза от поверхности электрода в реакционный объем, легко отделяющиеся после завершения процесса при промывании водой или другим растворителем;

3) растворяющиеся в бензоле вещества, в основном, это неполярные полициклические углеводороды;

4) полярные соединения, накапливающиеся в электролите.

Углеродное покрытие на электроде представляет собой полупрозрачную электропроводную пленку, в которой сформированы множественные объемные темные фрактальные структуры, их топология зависит от природы металла и типа ароматического соединения. Геометрическое строение фрактальных образований исследовано методом электронной микроскопии. Отмечено наличие субчастиц размером 50-100 нм, которые включают элементы в виде переплетенных волокон, сфер, усеченных сфер, торов, конусов и др. (рис.1, подробнее в [2]).

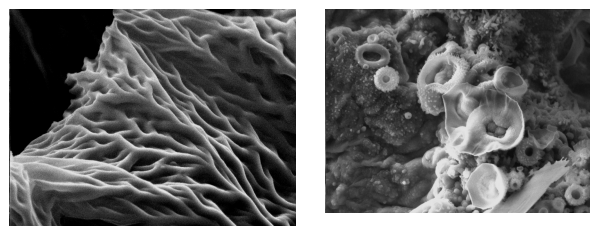


Рис.1. Микрофотографии некоторых углеродных структур, полученных на поверхности оксида алюминия в различных электрохимических режимах. Увеличение 1500.

Электронное строение найденных структур проанализировано методом рентгенофотозлектронной спектроскопии. Спектр содержит пики, характерные для связей C-C (284,5 эВ) и C-H (285,45 эВ).

Для анализа химического состава продуктов реакции (групп 2 и 3) использован метод масс-спектрометрии полевой десорбции.

В составе углеродных волокон обнаружены молекулярные ионы с массами 720 и 1157 а.е.м. что согласуется с брутто-формулам фуллеренов C₆₀ и C₉₆. Был найден также ряд молекулярных ионов, которые соответствовали эмпирической формуле C_nH_{2n+2}, где величина *n* изменялась последовательно от 32 до 38, а также имела значения 40, 42, 44, 45, 61, 63 [4]. По-видимому, в углеродных волокнах в процессе синтеза формируются устойчивые в нормальных условиях

молекулярные комплексы фуллеренов с длинноцепочечными алифатическими углеводородами. Под воздействием полевой ионизации при повышенных температурах эти комплексы разрушаются.

В масс-спектрах бензольного раствора продуктов реакции найдены молекулярные ионы в интервале m/z 75÷1176 а.е.м. (рис.2).

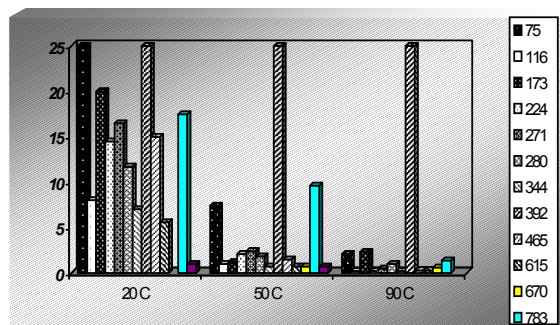


Рис.2. Состав углеводородной фракции углеродных образований (по данным масс-спектрометрии при температурах 20, 50, 90°C.) На оси y и в таблице – интенсивность пиков, В. На оси x – массовые числа пиков (m/z), а.е.м.

Состав и соотношение компонентов смеси существенно меняются в зависимости от температуры полевой десорбции. На основании величин масс можно предположить наличие в смеси индена, дифенилнафталина, трифенилена, бензфлуорантена, тетра(*пери*-нафтилен)-антрацена, др. полициклических углеводородов с пяти- и шестичленными кольцами в молекуле. Среди найденных веществ преобладает соединение с молекулярной массой 392 а.е.м. Предложенная нами модель такой молекулы с брутто-формулой $C_{32}H_8$ представляет собой довольно напряженную структуру (рис.3), в которой шестичленные кольца образуют трехмерную квазицилиндрическую трубку.

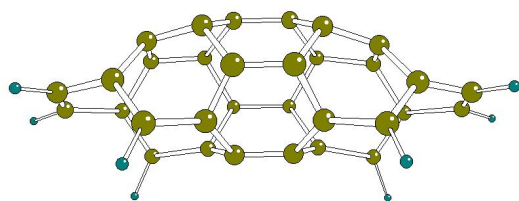


Рис. 3. Модель молекулы углеводорода $C_{32}H_8$ с массой 392 а.е.м.

Стабильность такой молекулы может обеспечиваться системой делокализованных π -электронов, замкнутой в тороид из 10 ароматических колец. Реакционноспособными центрами являются четыре СН-группы, находящиеся на торцах этой молекулярной трубки. Очевидно, подобные вещества принадлежат к новому классу органических соединений, который занимает промежуточное положение между планарными полициклическими ароматическими углеводородами и объемными фуллеренами, нанотрубками. Квантово-химические расчеты электронного и пространственного строения $C_{32}H_8$ и некоторых других молекул свидетельствуют об их повышенной реакционной способности и наличии полупроводниковых свойств.

Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии".

Литература

1. Пат. 67269 Україна. Спосіб отримання вуглецевого наноструктурного матеріалу / В.М.Огенко, Л.С.Лисюк, С.В.Волков, А.П.Шпак. - Опубл. 15.06.04. Бюл. № 6.
2. Огенко В.М., Лисюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. Новые углеродные наноструктуры, полученные электрохимическим методом. I. Геометрическое строение субчастиц // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. Київ: Академперіодика, 2004;1(1):157-164.
3. Огенко В.М., Лисюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. Новые углеродные наноструктуры, полученные электрохимическим методом. II. Анализ продуктов, растворяющихся в бензоле // Там же, 2004;2(2):553-562.
4. Огенко В.М., Лисюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. Нові уявлення про будову нанорозмірних вуглецевих структур // Там же, 2005;4(1).