

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ МОЛЕКУЛЫ УГЛЕРОДА

Харламов А.И*., Кириллова Н.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев 03142 Украина

* Факс: 38 (044) 4242131 E-mail: dep73@ipms.kiev.ua

Принято считать, что необходимой элементарной стадией при образовании углеродных наноструктур является генерирование атомарного углерода либо за счет испарения графита, либо в результате разложения молекулы углеводорода на металлсодержащей частичке. В последующем атомы углерода являются единственным элементом построения как пространственных молекул углерода (фуллеренов и одностенных нанотрубок), так и многоцилиндровых нанотрубок. Из-за высокой скорости роста углеродных макромолекул и присутствия на вершинах нанотрубок металлических частичек предполагается, что, в частности, углеродные нанотрубки образуются по механизму паржидкость-твердое тело (ПЖТ). Однако оба этих экспериментальных факта являются недостаточно убедительными аргументами реализации ПЖТ механизма, поскольку, в частности, металлические частицы не всегда обнаруживаются на вершинах, в особенности, однослойных нанотрубок. Трудно также представить, что при температурах роста углеродных нанотрубок при пиролизе углеводородов (иногда близких к 500 °С) железосодержащая частица может находиться в расплавленном состоянии (понижение температуры плавления железа должно быть более чем на 1000 градусов). В термодинамическом отношении эндотермический маршрут превращения молекул, например, ацетилена или метана в углеродную нанотрубку является также маловероятным при температурах ниже 1000 °С, поскольку образованию двойных связей C=C с энергией 143 ккал/моль в структуре графеновой сетки должна предшествовать деструкция существенно более прочных соответственно тройных C≡C (200 ккал/моль) или четырех C-H (96 ккал/моль) связей. В рамках ПЖТ механизма не могут быть также описаны экспериментальные факты как промотирующего влияния серы на скорость роста углеродных нанотрубок, так и образования в качестве бипродуктов полиядерных ароматических углеводородов. Предполагается, что сера способствует большему удлинению углерод-

ных нанотрубок за счет образования Me-S эвтектики, которая как бы еще в большей степени понижает температуру плавления FeS эвтектики как каталитически-активного наноцентра. Однако промотирующее свойство серы проявляется не только при низкотемпературном (500-1050 °С) каталитическом росте углеродных наноструктур, но также и при высоко-температурном (>2000 °С) электродуговым методе. Важно также уточнить, что понижение температуры плавления металла может происходить не просто от присутствия серы, а только в случае образования эвтектического состава, который, например, для никеля отвечает 33% содержанию серы. В условиях использования в обоих процессах примесных количеств серы подобный состав эвтектики, вероятно, в принципе является малодостижимым. С другой стороны, если стадия удлинения нанотрубки прекращается, в соответствии с данным механизмом, из-за блокирования активного наноцентра избыточным углеродом, тогда почему такие источники углерода как этилен, ацетилен и бензол, характеризующиеся, несравненно, более высоким содержанием углерода, чем, например, метан, более благоприятны для формирования более длинных нанотрубок. Кроме того, полиядерные ароматические углеводороды, обнаруживаемые на поверхности углеродных наноструктур при пиролитическом методе, несомненно, указывают на существование параллельного маршрута превращения молекул углеводородов. Поскольку дифенил (C₆H₅-C₆H₅) как наипростейший из полиариллов получают в промышленных количествах в результате дегидрирования молекул бензола при пропускании его паров через пемзу при 650-800 °С, можно предположить, что графеновая сетка, также как и более сложные полиядерные молекулы (пирен, хризен), формируется за счет реакции поликонденсации бензола. Можно предположить, что углеводородным прекурсором углеродных наноструктур независимо от природы используемого исходного реагента является молекула бензола, поскольку бензол является продуктом

тримеризации ацетилена при температурах выше 600 °С, а последний образуется при пиролизе метана.

При осуществлении данной реакции такие стадии как разложение углеводорода до углерода и образования низкотемпературной Ме-С эвтектики в принципе не могут рассматриваться в качестве промежуточных. В отличие от деструкции молекулы бензола реакция его поликонденсации является высоко экзотермической, за счет тепла которой может происходить разогрев (до плавления металла) локального металлического центра роста углеродной нанотрубки. Железо как катализатор поликонденсации бензола в дифенил является, в то же время, самым активным катализатором роста углеродных наноструктур. Поскольку реакция полимеризации протекает лишь только после деструкции $(C_6H_5)-H$ - связи, то металлы такие как Fe, Co и Ni, наиболее склонные к активированию молекулы бензола за счет образования донорно-акцепторных комплексов, и в наибольшей степени катализируют рост углеродных нанотрубок.

В активированной металлом молекуле

бензола первоначальная равнопрочность связей нарушается за счет образования молекула со структурой Дьюара. В такой структуре длина связи между атомами углерода в параположении, 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 параположении 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 молекуле дифенила. Поликонденсация диарила на поверхности частички металла с новыми активированными молекулами бензола может продолжаться до образования замкнутого графенового монослоя. Предлагаемая модель позволяет впервые органично описать не только механизм превращения электронодонорной молекулы бензола в необычайно электроннодефицитные углеродные молекулы, но и природу их высокой электронной дефицитности.

Резонансные структуры

