

ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЭКЗОФУЛЛЕРЕНОВ В РАСТВОРЕ

Чупров С.С., Кузьменко Л.Н., Коваль А.Ю., Адеев В.М., Каверина С.Н., Войчук Г.А.

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

Введение

Разработка технологичного и надежного материала с высокой ёмкостью для хранения водорода в связанном виде по-прежнему остается актуальной задачей. В последнее время широко проводятся исследования по использованию для этих целей фуллеренов и углеродных нанотрубок. Для возможности применения мягких режимов сорбции-десорбции водорода в процессе эксплуатации материала целесообразно введение в его состав катализатора. В работе рассматривалась возможность получения химическим методом фуллеренов с присоединенными к молекуле углерода атомами металла (экзофуллеренов). Данный метод заключается в получении раствора соответствующих солей и проведении реакции восстановления ионов металла до атомарного состояния с помощью специфических восстановителей.

Результаты и их обсуждение

В качестве осаждаемого металла был выбран никель, так как, во-первых, он является катализатором реакции диссоциации молекулярного водорода, что требовалось для дальнейших целей использования получаемых экзофуллеренов, а во-вторых, реакция его восстановления имеет гетерогенный характер. Данное обстоятельство является предпосылкой получения предпочтительно экзофуллеренов никеля, в то время как, например, при химическом восстановлении ионов меди возможно получение металлической меди в объеме раствора, т.к. реакция ее восстановления протекает по гомогенному механизму. Центрами кристаллизации никеля (подложкой) могут являться как взвешенные в растворе различные частицы, так и группировки молекул или отдельные крупные молекулы. Таким образом с теоретической точки зрения применение химического метода восстановления металлов из растворов для получения никелевых экзофуллеренов является вполне оправданным.

На практике получение никелевых экзофуллеренов связано с ограничениями по растворимости наиболее часто используемых солей никеля – сульфатов и хлоридов, а также различных необходимых добавок и восста-

новителей в толуоле, т.к. в молекулярной форме фуллерены существуют только в данном растворителе. Поэтому было приготовлено два раствора: в этаноле были растворены необходимые для проведения реакции восстановления компоненты, а в толуоле – фуллериты. Вследствие высаливания из толуола фуллеренов этанолом следовало ожидать образование некоторого количества их кристаллической формы (фуллеритов) в общем растворе. Однако при достаточно интенсивном механическом воздействии (перемешивании раствора) возможен распад кристаллов т.к. молекулы фуллерена связаны в нем слабыми Ван-дер-ваальсовыми силами.

№ 1

Толуол – 100 мл
Фуллериты – 0.3 г

№ 2

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 3 г
 NaCH_3COO – 2.5 г
 NaH_2PO_2 – 4 г
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 0.5 л

При смешивании растворов № 1 и № 2 наблюдалось образование взвеси, которая не удалялась при фильтровании, т.е. произошло частичное высаливание фуллеренов. Реакция восстановления ионов никеля происходит при повышенной температуре, поэтому раствор нагревался до 75 °С при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Протекание реакции контролировали по выделению водорода и изменению окраски раствора. Скорость реакции была невысокой, поэтому полное время проведения осаждения никеля составило 3 часа. Полученный рыхлый осадок после высушивания имел светло-серый оттенок (рис.1), в то время как исходный порошок фуллеритов был черным.

Исследование состава полученного материала на рентгеновском микроанализаторе SUPERPROBE-733 было возможно только на скомпактированном образце (рис.2), т.к. дисперсный образец под электронным лучом моментально оплавлялся. При исследовании в характеристическом излучении на поверхности образца было отмечено плотное и равномерное распределение никеля по всей площади (рис.3), а распределение углерода характеризовалось

несколькими крупными скоплениями (рис.4). Данный факт можно объяснить экранированием никелем подложки (фуллеренов) на отдельных участках. Это подтверждается исследованиями, проведенными с помощью просвечивающей электронной микроскопии, когда вокруг отдельных скоплений частиц наблюдалось образование толстой оболочки, предположительно из никеля. Толщина оболочки колебалась в значительных пределах, но, как правило, она наблюдалась вокруг скоплений

(конгломератов) частиц. Более детальную информацию для индивидуальных экзофуллеренов на имеющемся оборудовании получить не представлялось возможным.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности получения экзофуллеренов в неводных электролитах химическим методом, а при использовании металлоорганических соединений возможно осуществление присоединения атомов никеля к молекуле фуллерена непосредственно в толуоле.

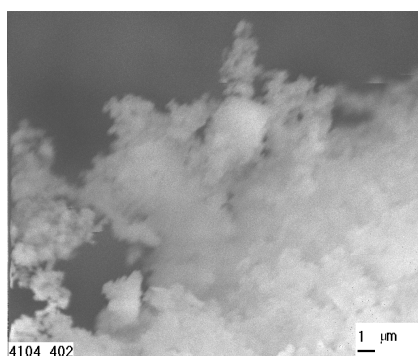


Рис.1 Наночастицы с никелевым покрытием

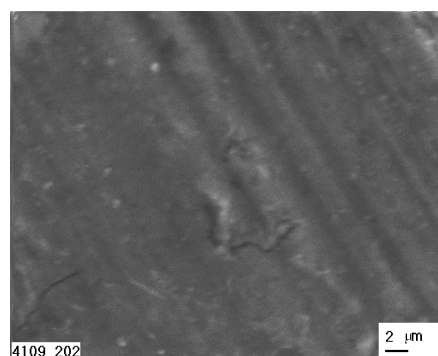


Рис.2. Спрессованный образец

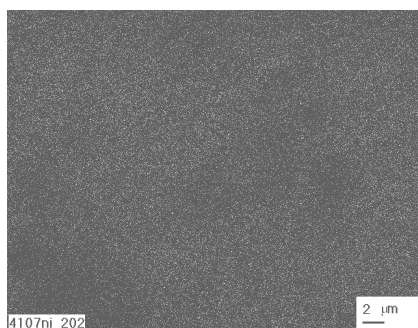


Рис.3. Поверхность спрессованного образца в характеристическом излучении NiKα

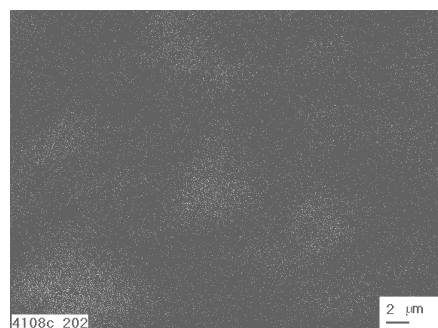


Рис.4. Поверхность спрессованного образца в характеристическом излучении SKα