

В.М. Огенко, Л.В. Дубровина, Л.С. Лысюк, М.М. Касумов\*

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР МЕТОДАМИ ФИЗИКО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кратко охарактеризованы особенности получения наноструктур углерода в различных агрегатных состояниях с использованием таких методов физико-неорганической химии, как плазмохимический и электрохимический синтез, карбонизация адсорбированного вещества в порах неорганической композитной матрицы.

В процессе освоения мира наноструктур физические методы визуализации состояния и проявления отдельных свойств вещества успешно преобразуются в физико-химические нанотехнологии синтеза и обработки объектов соответствующего размера [1].

Основными объектами в развиваемом нами направлении физико-неорганической химии являются некоторые аллотропные формы углерода и пористые композиты на основе соединений кремния, алюминия и др., которые, в частности, применяются также в качестве матриц для получения углеродных пленок. Использовались три основных способа формирования углеродных наноструктур — в газовой фазе (испарение графита электрической дугой в инертной атмосфере), в жидкой фазе (электрохимическая дегидроциклизация ароматических соединений), на поверхности твердого тела (карбонизация адсорбированного полимера в порах неорганической матрицы). Характерной особенностью и ноу-хау в наших вариантах применяемых методов является целенаправленная организация реакционного пространства в ограниченном объеме (газа, жидкости, твердого тела), что позволяет посредством локальных физических воздействий управлять химическими превращениями вещества — диссипацией и последующей самоорганизацией атомов, ионов, радикалов, кластеров и т.п. в новые соединения.

Так, в развитие плазмохимического метода синтеза наноструктурного углерода, в созданной нами установке дугового разряда геометрическое устройство газоразрядной камеры [2] было модифицировано с целью оптимального использования катализатора (ультрадисперсного порошка Ni/Co) и внешнего электрического поля. В продуктах каталитического синтеза, экстрагированных толуолом из аморфной сажи, присутствуют углеродные нанотрубки, характеризующиеся величинами внешнего диаметра 10—90 нм,

длиной  $\geq 1$  мкм (рис. 1, а). Изначально эти образования представляют собой сплетения нанотрубок, которые под воздействием ультразвука в легколетучем растворителе распадаются на отдельные нанотрубки микронной длины. При более целенаправленной обработке — термодесорбции в условиях полевой ионизации, лазерном воздействии — регистрируются фуллерены  $C_{20}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$  и структуры с массами 817—1490 а.е.м., которые можно рассматривать как фуллереноподобные фрагменты и кластеры.

Под воздействием внешнего электрического поля кластерные продукты дугового разряда поляризуются, траектории их движения упорядочиваются в соответствии с силовыми линиями поля, что благоприятствует процессам самоорганизации в термодинамически устойчивые углеродные структуры — электропроводящую углеродную "паутину" (рис. 1, б). Отдельные волокна в этих образованиях имеют ровную гладкую поверхность с диаметром сечения 10—40 нм, длина прямолинейных участков превышает 1 см [3].

При определенных параметрах разряда и концентрациях катализатора в продуктах синтеза обнаружены алмазоподобные образования (рис. 1, в), что указывает на возможность формирования кристаллитов алмаза из наноразмерных зародышей в аморфном углеродном слое.

В условиях жидкой фазы наблюдаются иные закономерности. Разработанный и запатентованный нами электрохимический метод позволяет проводить синтез углеродных наноструктур при комнатной температуре из ароматических соединений в присутствии электролита и катализатора [4].

Общую схему реакции можно представить в виде окисления бензола по одноэлектронному механизму, образования катион-радикала, присоединения следующих молекул бензола с отщеплением протонов и т.д. В работе [5] этот процесс осуществлялся на платиновом электроде (или In—

\* В.М. Огенко — член-корр. НАН Украины (1997), Л.В. Дубровина — канд. хим. наук (1986), Л.С. Лысюк — канд. хим. наук (1979), М.М. Касумов — ведущий инженер-технолог, работают с С.В. Волковым с 2002 года.

Sn на стекле). Для получения полимерных электропроводных пленок полипарафенилена использовались полярные апротонные растворители и термостатирование электролитической ячейки при низких температурах ( $-20$ — $-75$  °C).

В найденных нами условиях реакция протекает при поверхности оксидированного анода из металла вентиляльной группы (Al, Ti, Ta) в диэлектрической среде ароматического углеводорода, являющегося одновременно исходным веществом и растворителем отдельных продуктов реакции. Инициирование и развитие процесса происходит в условиях локальных электрических разрядов различной интенсивности. При этом реализуется возможность разветвления реакционной цепи не только в *para*-, но и в *ortho*-положения молекулы арена с образованием разнообразных копланарных структур. Полимеризаты углерода формируются в поверхностном слое анода и в реакционном объеме в виде углеродных волокон и растворенных в бензоле полициклических соединений.

Углеродные образования на поверхности оксидированного электрода имеют фрактальное строение и состоят из субчастиц размером 50—100 нм различной геометрической формы (рис. 2) [6].

Для анализа химического состава продуктов реакции применялся метод полевой десорбционной масс-спектрометрии. В составе углеродных волокон обнаружены молекулярные ионы с массами 720 и 1157 а.е.м., что отвечает брутто-формулам фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{96}$ . Был найден также ряд молекулярных ионов, соответствующий 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 [7]. В масс-спектрах бензольного раствора продуктов реакции найдены молекулярные ионы в интервале  $m/z$  75—1176 а.е.м. (рис. 3).

По величинам масс можно предположить наличие в смеси индена, дифенилнафталинов, трифенилена, бензфлуорантена, тетра(*пери*-нафтилен)антрацена, других полициклических углеводородов с пяти- и шестичленными кольцами в молекуле [8]. При повышении температуры полевой десорбции соотношение интенсивностей пиков в масс-спектрограммах существенно изменяется. Среди найденных веществ явно преобладает соединение (или смесь изомеров) с молекулярной массой 392 а.е.м. Предложенная нами модель такой молекулы с брутто-формулой  $C_{32}H_8$  представляет собой довольно напряженную структуру

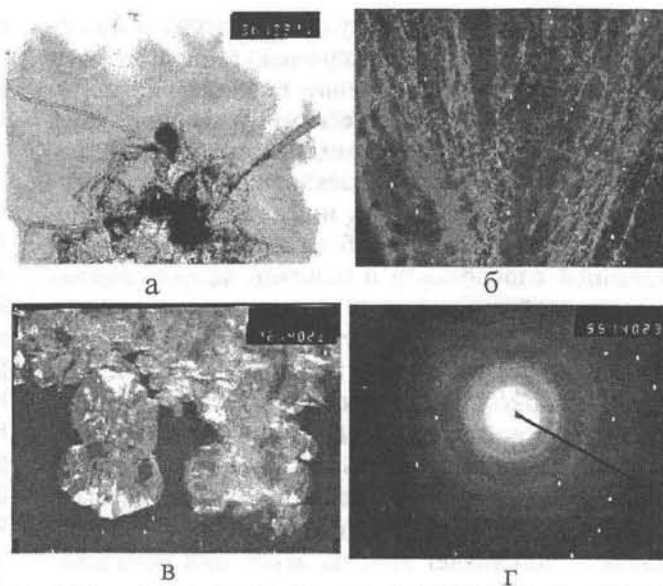


Рис. 1. а — Углеродные нанотрубки (темные участки — Ni/Co катализатор); б — фотография углеродной паутины, полученная с помощью оптического микроскопа ( $\times 70$ ); в — изображение микрокристаллов алмаза и соответствующая дифрактограмма, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа ( $\times 72000$ ).

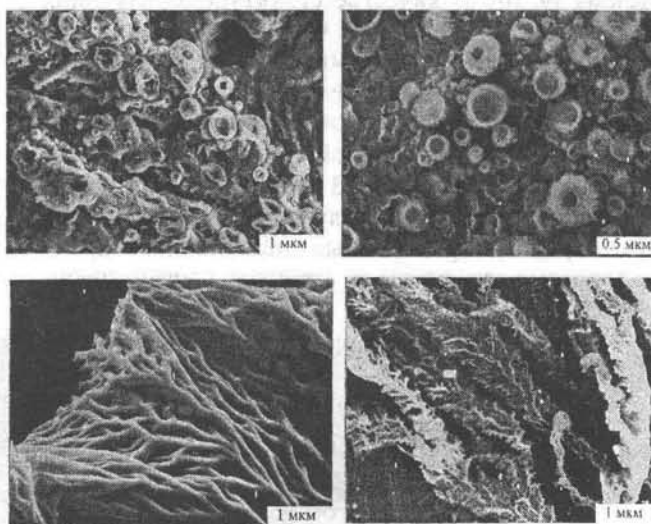


Рис. 2. Микрофотографии углеродных образований на поверхности анода.

(рис. 3, б), в которой шестичленные кольца образуют трехмерную квазицилиндрическую трубку. Стабильность такой молекулы может обеспечиваться системой делокализованных  $\pi$ -электронов, замкнутой в тороид из 10 ароматических колец. Реакционноспособными центрами являются четыре СН-группы, находящиеся на торцах этой молекулярной трубки. Очевидно, такие вещества при-

надлежат к новому классу органических соединений, который занимает промежуточное положение между преимущественно 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.

Особый интерес представляет способ карбонизации адсорбированных в пористой инертной матрице высокомолекулярных органических или элементарных соединений. При этом поры можно рассматривать как микро-, нанореакторы, где химические процессы сосредоточены в тонком слое адсорбата. Химически инертная матрица ограничивает степень агрегации образовавшихся наночастиц и защищает их от внешних воздействий.

Для получения композитов-матриц использован метод "нанотектоники", заключающийся в получении упорядоченной структуры из дисперсий сферических микро- и наночастиц кремнезема [9, 10]. В качестве структурообразующих компонентов выбраны частицы непористого аморфного диоксида кремния размером 5–80 нм [11]. В дисперсионной среде происходит самоорганизация частиц  $SiO_2$ , обусловленная их взаимодействием между собой, дисперсионной средой и модификаторами. В зависимости от характера взаимодействия получают двумерные и трехмерные упорядоченные ансамбли частиц, мезопористые структуры и агрегаты частиц специ-

фической формы. После удаления дисперсионной среды композит-матрица представляет собой пористый материал с открытыми порами, который можно рассматривать как надмолекулярную структуру из частиц  $SiO_2$ .

Карбонизацию адсорбированного на стенах пор полимера полистирола (ПС) проводили в атмосфере аргона при 750 °С. На рис. 4, а приведена микрофотография углеродных частиц, полученных при карбонизации ПС, введенного в композит-матрицу методом ее пропитки растворами полистирола в этилацетате. Полученные наноструктуры представляют собой трубы толщиной от 200 до 400 нм. По-видимому, это отражает различие пор в композите по размерам. При возрастании времени контакта композита-матрицы с пропитывающим раствором и увеличении количества пропитывающего раствора макромолекулы проникают в пространство между структурными элементами композита, что приводит к частичной пептизации композита. В зависимости от соотношения влияющих на этот процесс факторов получаемые наноструктуры углерода имеют вид отдельных сферических частиц или агрегатов из них.

При использовании растворов ПС в качестве дисперсионной среды самоорганизация частиц  $SiO_2$  происходит в присутствии макромолекул полимера. На поверхности дисперсионной фазы адсорбируются одновременно изолированные макромолекулы и их агрегаты. Процесс формирования матрицы в этом случае можно рассматривать как самоорганизацию органо-неорганических частиц и агрегатов. Полученные структуры отлича-

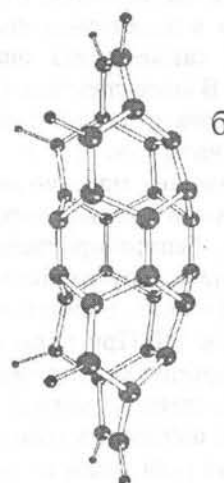
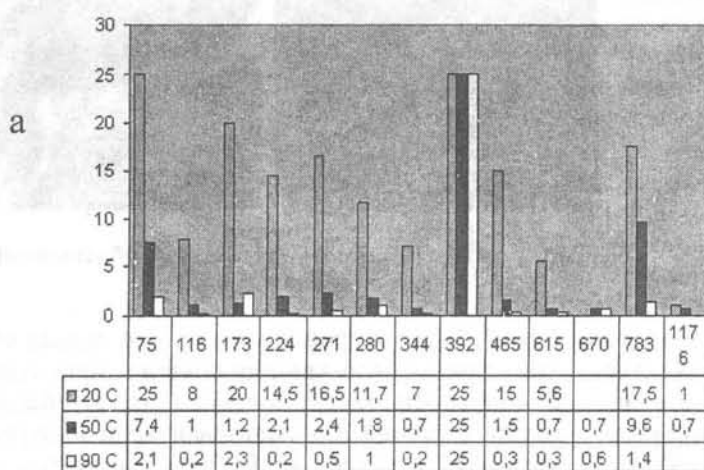


Рис. 3. а — Состав углеводородной фракции углеродных образований (по данным масс-спектрометрии при температурах 20, 50, 90 °С), на оси у и в строках таблицы приведены значения интенсивности пиков, В, на оси х — массовые числа пиков ( $m/z$ ), а.е.м.; б — модель молекулы углеводорода  $C_{32}H_8$  с массой 392 а.е.м.

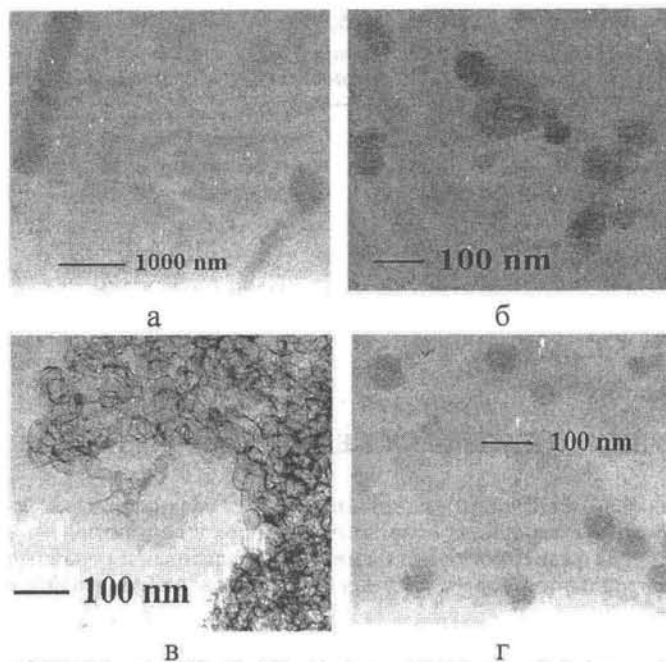


Рис. 4. Углеродные структуры, полученные при карбонизации полистирола: введенного в поры кремнеземного композита методом пропитки раствором полимера (а) и вместе с дисперсионной средой (б); введенного в поры композита кремнезем—стеклосфера вместе с дисперсионной средой (в, г). Концентрация раствора полистирола в этилацетате составляла: 5 г/100 мл (а, б, г); 1.5 г/100 мл (в).

ются от образованных в отсутствие полимера.

На рис. 4, б представлена микрофотография структур углерода, полученных при карбонизации ПС, введенного вместе с дисперсионной средой. Они представляют собой сегментированные сферы размером до 60 нм. По-видимому, при указанной концентрации ПС происходит локализация полимера на поверхности как отдельных частиц  $\text{SiO}_2$ , так и их агрегатов (крупные структуры разрушились при приготовлении образцов для изучения их методом ПЭМ). Адсорбция макромолекул между агрегатами и частицами  $\text{SiO}_2$  приводит к образованию дополнительного количества оvoidных и конусообразных частиц углерода.

Введение в композит-матрицу стеклянных микросфер изменяет ее структуру: вблизи поверхности стеклосфер образуются поры большего размера, чем в композитах, состоящих только из диоксида кремния. Кроме того, ПС адсорбируется преимущественно на поверхности диоксида кремния по сравнению со стеклом. Эти факторы дополнительно влияют на форму и размер наноструктур, получаемых при карбонизации ПС. При использовании растворов ПС с максимальным размером

агрегатов макромолекул [12] образуются чешуйчатые структуры углерода (рис. 4, в). Это может быть обусловлено локализацией макромолекул в порах около поверхности стеклосфер. Уменьшение размеров агрегатов ПС в растворе позволяет макромолекулам проникнуть в поры между частицами  $\text{SiO}_2$  и адсорбироваться на них, поэтому получают сегментированные сферические структуры углерода (рис. 4, г).

Изложенные результаты относятся к исследованиям последнего времени, лишь частично отражая перспективы развивающихся в ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины методов физико-неорганической химии. Приведенные примеры свидетельствуют о широких возможностях получения углеродных наноматериалов, основанных на управлении гетерогенными, гетерофазными процессами.

**РЕЗЮМЕ.** Стикло охарактеризовано особливості одержання наноструктур вуглецю в різних агрегатних станах з використанням таких методів фізико-неорганічної хімії, як плазмохімічний і електрохімічний синтез, карбонізація адсорбованої речовини в порах неорганічної композитної матриці.

**SUMMARY.** The peculiarities of the preparation of carbon nanostructures in different states of aggregation have been briefly characterized using such methods of physico-inorganic chemistry as plasmochemical and electrochemical synthesis, carbonization of adsorbed substances in pores of an inorganic composite matrix.

1. Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 3. -С. 3—13.
2. Волков С.В., Дименко В.В., Касумов М.М. та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2005. -3, вип. 1. -С. 265—270.
3. Касумов М.М., Волков С.В., Огенко В.М. // Там же. -2005. -3, вип. 1. -С. 251—256.
4. Пат. № 67269, Україна, МКВ<sup>7</sup> C01B31.00 / В.М. Огенко, Л.С. Лисюк, С.В. Волков, А.П. Шпак. -Опубл. 15.06.04; Бюл. № 6.
5. Yamamoto K., Kimihisa A., Asada T. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1988. -61, № 5. -P. 1731—1734.
6. Огенко В.М., Лисюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2004. -1, вип. 1. -С. 157—164.
7. Огенко В.М., Лисюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. // Там же. -2005. -4, вип. 1. -С. 1—9.
8. Огенко В.М., Лисюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. // Там же. -2004. -2, вип. 2. -С. 553—562.
9. Volkov S.V., Ogenko V.M., Dubrovina L.V. // Abstr. of the 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Nanostructured Materials, NANO

- 2004, Wiesbaden, Germany, 20–24 June 2004. -P. 316.  
10. Ролдугин В.И. // Успехи химии. -2004. -73, № 2. -С. 123—156.  
11. Огенко В.М., Дубровина Л.В., Волков С.В. // Журн.

- прикл. химии. -2005. -78, № 2. -С. 204—206.  
12. Липатов Ю.С., Чорная В.Н., Годосийчук Т.Т., Храмова Т.С. // Высокомолекуляр. соединения. -1990. -А32, № 5. -С. 985—992.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 25.05.2005

УДК 541.49 + 546.07.09

Е.А. Мазуренко, А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова \*

## ХИМИЯ ЛЕТУЧИХ КООРДИНАЦИОННЫХ $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены вопросы становления химии летучих термостабильных координационных соединений металлов в газовой (паровой) фазе на примере  $\beta$ -дикетонатов металлов. С использованием квантово-химических расчетов, ЭСП, ИК, ЭПР, масс-спектрометрии и других физико-химических методов исследованы основные закономерности взаимного влияния природы центрального атома металла и лигандов на образование термически стабильных легколетучих соединений.

В середине 60-х годов прошлого века интерес исследователей привлекли координационные соединения металлов, способные устойчиво существовать в газовой фазе при достаточно низких температурах, и были начаты первые опыты по использованию их в газовой хроматографии [1]. Ранее в качестве легколетучих соединений металлов были изучены и использованы металлоорганические соединения и простые легколетучие соединения, такие, как карбонилы металлов. Так, цикл работ Г.А. Разуваева с сотрудниками [2], начатый в середине 20-х годов и посвященный изучению химических свойств карбонилы металлов, воплотился в ряд промышленных процессов получения неорганических материалов: порошков и покрытий. Однако ограниченное число металлов, образующих эти соединения, а также ряд их неблагоприятных специфических химических свойств — легкая окисляемость воздухом, большая склонность к гидролизу, взрыво- и пожароопасность — не позволяли их широко использовать в промышленности.

Необходимость получения новых материалов с регулируемым составом и структурой, включающих многие металлы таблицы Менделеева, требовала поиска новых типов летучих координационных соединений металлов, изучения их строения и свойств. Такими соединениями яв-

ляются, например, внутрикислечные соединения металлов, в частности,  $\beta$ -дикетонаты, их фторированные производные и N-, S-аналоги, а также некоторые аддукты на их основе.

Успешное выявление и обоснование основных закономерностей взаимного влияния природы центрального атома металла и лиганда на образование термически стабильных легколетучих соединений, исследование процессов их перехода в газовую фазу и их строения в ней, изучение химизма реакций в гетерогенных процессах при их термической диссоциации являются одним из важных научных направлений химии координационных соединений в газовой фазе.

В ИОНХ АН УССР исследования по химии координационных соединений металлов в газовой фазе были начаты в отделе высокотемпературной неорганической химии под руководством академика НАН Украины С.В. Волкова в 1974 году. Это были одни из первых работ по изучению летучих координационных соединений металлов в паровой (газовой) фазе.

Потребности исследования и практического применения  $\beta$ -дикетонатов металлов предполагают необходимость синтеза и сопоставления свойств значительного количества комплексов, отличающихся набором как различных по своей природе металлов в качестве центральных атомов

\* Е.А. Мазуренко — докт. хим. наук (1987), работает с С.В. Волковым с 1974 г., А.И. Герасимчук — канд. хим. наук (1984), Л.И. Железнова — канд. хим. наук (1985), работали с С.В. Волковым с 1975 по 1988 г.