

УДК 504.058

Маляренко В.А., Яковлев О.І.

ФУЛЕРЕНИ – НОВА СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОЇ ПОБУДОВИ РЕЧОВИНИ ДЛЯ АКУМУЛЮВАННЯ ВОДНЮ

Речовина, побудована на основі фулеренивих структур та інших часток, які використовуються в нанотехнологіях, була вперше синтезована в 1985 р. [1]. Це третя після графіту й алмазу форма чистого вуглецю. Її молекулу можна представити як сферичний многогранник, складений з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників, з атомами вуглецю в кожній з його 60 вершин (рис. 1).

Теоретична можливість існування фулерену була передбачена японцем Осавой. Однак гідними Нобелівської премії по хімії за 1996 р. були визнані вчені зі США і Великобританії – Роберт Керл, сер Харольд Крото і Ричард Смолл, які вперше знайшли таку форму вуглецю під час лазерного випару графіту в атмосфері гелію. Відкриття цієї молекули завбільшки 1 нм, тобто в одну мільярдну частку метра, було визнано одним з найважливіших подій у науці ХХ сторіччя [1, 2].

Фулерен має дивну молекулу, створену природою у вигляді дволикого Януса, в якій гармонійно об'єдналися вакуум і матерія – дві основи світобудови. Якщо заглянути усередину цієї незвичайної кульки, то можна знайти порожнечу, пронизану електромагнітними полями (рис. 1, а). Фулерен є свого роду сполучною ланкою між органічною і неорганічною матерією. Зокрема, його геометрична форма має дивну подібність з найважливішими біологічними структурами живих організмів. Виявлено фрагментацію молекули ДНК. Якщо до цього додати здатність фулерена, на відміну від графіту й алмазу, розчинятися в органічних розчинниках і утворювати безліч нових з'єднань з різними елементами, то стає зрозуміло, чому від нього стали очікувати чудес.

Як тільки були розроблені прості способи одержання вуглецевих молекул, у науковому світі почався "фулереновий бум". Фахівці пророкували, що фулеренові "м'ячики", а також відкриті пізніше вуглецеві нанотрубки і нанолуковиці відкриють можливості нових механічних, оптичних, магнітних, біохімічних і інших ефектів, які можна використовувати в самих різних областях науки, техніки і медицини. У розвинутих країнах було налагоджено виробництво фулеренів і вуглецевих наноматеріалів на їх основі, створені спеціалізовані дослідницькі фірми, що вивчають фулерени. Сьогодні грам цього матеріалу коштує 100 \$ США. Але це ще не межа вартості нових матеріалів, які володіють зверхрозвинутою поверхнею (500 м²/г), міцністю і зверхелектропровідністю, один грам нанотрубок коштує кілька сотень доларів США.

Саме за їх допомогою сьогодні намагаються створити фантастичний космічний ліфт, на якому згодом можна буде відправитися на навколосемну орбіту. У такому ліфті головним компонентом конструкції буде надміцний кабель з нанотрубок довжиною в 100 тис. км. Наочне представлення про те, наскільки інженери наблизилися до реалізації цієї мрії, дають змагання "Космічний ліфт 2007", що відбулися недавно в штаті Юта (США) за підтримкою НАСА. Вони проводяться з 2005 р. і закінчаться в 2010 році. Їх ціль – стимулювати розробку космічного ліфта, що представляє собою трос, один кінець якого закріплений на супутнику, що знаходиться на геостаціонарній орбіті, а іншої на екваторі [2, 3].

У 2007 року було оголошено, що британські вчені в Манчестерському університеті разом з німецькими вченими з інституту Макса Планка створили нову стабільну

наноструктуру – вуглецеву плівку товщиною в один атом. У ній атоми розташовані в конфігурації, що нагадує бджолині стільники. Новий матеріал, який отримав назву "грейфін", найближчим часом зможе замінити кремнієві мікросхеми, що відкриє еру глобальних змін у комп'ютерній техніці, електроніці, медицині і багатьох інших галузях виробництва.

Технологія одержання такого матеріалу не проста. У процесі спалювання водню утворюються крапельки рідини. Гей-Люссаком і Гумбольдтом у 1805 р. була запропонована проста формула води H_2O . Однак уявлення про таку просту побудову було розвіяно, коли почалися дослідження за допомогою мас-спектрометрії. Була відкрита важка вода (D_2O), виявлений третій ізотоп водню тритій H_3 або T , отримана надважка вода (T_2O), напівважка вода HOD . В наш час щодня створюються нові речовини і матеріали, які докорінно змінюють уявлення про техніку, що нас оточує. Це, наприклад, гнучкі органічні екрани, у яких транзистори виконані з використанням нанопровідників і провідникових окислів, що пропускають світло. Можливо використання подібних структур при виготовленні електронного паперу, окулярів, автомобільного скла і прозорих мікросхем [1].

Досліджуючи фулерени, фахівці припустили, що вони можуть утворюватись й у природних умовах – усюди, де є вуглець і високі енергії. Наприклад, поблизу вуглецевих зірок, у міжзоряному просторі і навіть на Землі – у місцях улучення блискавок чи поблизу кратерів вулканів. Можуть вони попадати на нашу планету і з космосу з метеоритною речовиною. У 1992 р. природні аналоги фулеренів були виявлені російськими вченими в Карелії, поблизу Онезького озера, де залягають унікальні мінеральні породи – шунгіти, вік яких складає близько 2 млрд. років. Вони містять до 90 % чистого вуглецю, у тому числі, приблизно одну соту частку відсотка у вигляді фулерену. Походження цього мінералу, можливо, пов'язано саме з падінням великого вуглецевого метеориту. У 1999 р. харківські вчені досліджували зразки шунгіту, передані фахівцями Карельського наукового центра, і підтвердили наявність у цих породах фулеренів.

Водяний розчин фулеренів – це жива вода: система, що складається з вільних і упорядкованих молекул. Частина упорядкованих молекул води являє собою так звані мерехтливі кластери – сферичні утворення, подібні тим структурам води, що належать живому організму. Кластери визначають біологічну активність води і її цілющість. Однак живуть вони дуже нетривалий час – мільярдні частки секунди: то розпадаються, то з'являються знову, за що й одержали назва мерехтливих.

Якщо фулерен розчинити в органічній сполуці, а потім додати отриманий розчин у воду, впливаючи на цю суміш ультразвуком, то окремі молекули фулерену миттєво "змінюють шкіру". Вони скидають оболонку з органічного розчинника й огортаються міцною водяною оболонкою, перетворюючись в гідратований фулерен. При цьому кожний формує й утримує навколо себе упорядкований водяний кластер, попередні розміри якого в десятки разів більше, ніж у нього самого. Такі кластери перестають бути мерехтливими і перетворюються в стабільні утворення, які можуть існувати необмежено довго. Саме молекула фулерена вуглецю C_{60} є утворенням, у центрі якого знаходиться молекула розміром у 1 нм, а навколо її структурована упорядкована вода, що простирається в усі сторони на відстань у 20–80 нм.

Американські вчені опублікували повідомлення про винятково високу токсичність фулеренів. За їхніми спостереженнях, у риб, що плавали у воді з добавками фулеренів, відбувалися негативні зміни в мозку, а клітки людської шкіри людини при контакті з розчином і зовсім гинули. Слід зазначити, що сама молекула фулерена в гідратованій формі не токсична. Більш того, вона взагалі не розпізнається живим організмом

як чужорідна речовина. Необхідно підкреслити, що сама молекула гідратованого фулерена не має скільки-небудь виражену біологічну активність. Вона тільки структурує воду, робить її подібною з тією живою водою, з якої на 80 % складається наш організм, і утримує її необмежено довго в такому стані.

Прогрес у масовому використанні водню як екологічно чистого джерела енергії багато в чому залежить від рішення проблеми ефективного способу його збереження і транспортування. Однак, жоден із застосовуваних у даний час засобів збереження водню - під високим тиском, у рідкому стані, у гідридах металів і інтерметалевих з'єднань, в адсорбованому стані при знижених температурах (табл. 1) - не задовольняє заданим вимогам.

Таблиця 1 – Традиційні засоби збереження водню [1]

Засоби збереження водню	Зміст водню в сорбенті, мас. %	Об'ємний зміст водню, кг/м ³
Газоподібний H ₂ (300 К, 10 МПа)	100	7,7
Рідкий H ₂ (-253 °С или 20 К)	100	71
Металогідридні технології		
TiH ₂	4,0	150
MgH ₂	7,6	120
LaNi ₅ H _{6,7}	1,4	85
TiFeH ₂	1,9	96
Mg ₂ NiH ₄	4,0	81
Кріоадсорбційна технологія		
Активоване вугілля (155 К, 6,9 МПа)	0,05–2	~ 1–2

Вважається, що для використання в якості матриці, яка акумулює водень, найбільш перспективними є вуглецеві наноструктури – фулерени, вуглецеві нанотрубки, графітові нановолокна, воднесорбційні можливості яких набагато перевищують відомі для інших відомих засобів збереження водню і близькі до необхідних вимог. Головна особливість структури їх макромолекул полягає в тому, що вони утворюють замкнутий каркас визначеної форми, у якому є, як правило, пустотілі "оболонки". Найпоширеніший з вуглецевих наноструктур – це фулерен C₆₀. Приклади структур фулеренів і нанотрубок наведені на рис. 1.

Результати досліджень властивостей фулеренів по сорбції молекул водню представлені у роботі [1]. Вони свідчать про те, що водень при низьких температурах (40–100 К) формує навколо фулерена оболонку на відстані 2,29 А від його стінки. Товщина оболонки залежить від температури: чим вище температура, тим товще вона стає, при цьому зміст молекул водню в оболонці падає.

Металогідридні та інші технологічні установки дозволяють акумулювати водень у газоподібному стані, безпечно його зберігати і подавати споживачам із заданими показниками тиску і витрат [3]. Новий спосіб акумулювання водню базується на використанні алотропних модифікацій вуглецю класу фулеренів. Алотропні форми вуглецю - це алмаз, графіт, карбін. Останній має палочкообразну молекулу вуглецю і дозволяє створювати нанотрубки, нановолокна й атомні кластери – матеріальні частки з розмірами порядку 1 10⁻⁹ м. Ці матеріали дозволяють використовувати чистий водень як паливо та енергоносії. Порівняльні характеристики нанотрубок наведені в табл. 2.

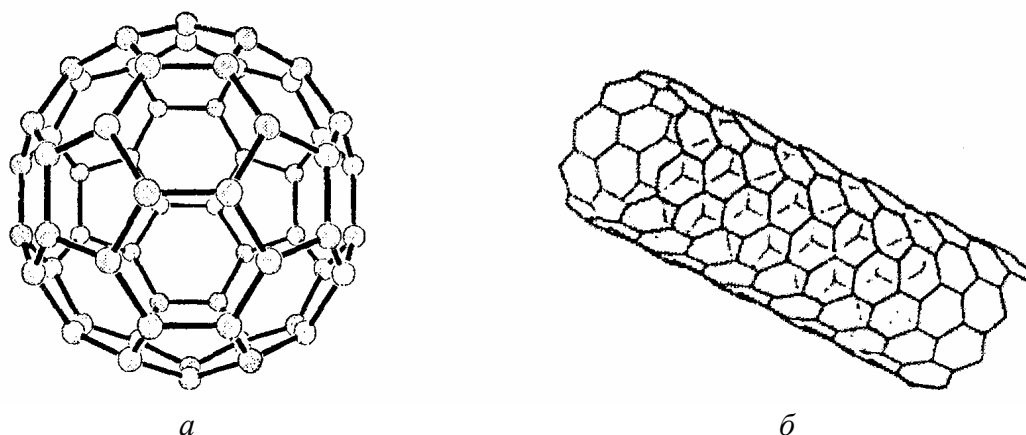


Рисунок 1 – Структура молекули фулерену и нанотрубки:
а) фулерен C₆₀; б) відкрита одношарова нанотрубка

Таблиця 2 – Характеристики засобів зберігання водню в порівнянні с другими енергоносіями та системами зберігання

Акумулююча система	Об'ємна ємність, Г _{м2} /л	Питома масова ємність		Об'ємна енергоємність, кВт/л	Масова питома енергоємність, кВт/кг
		Г _{м2} /кг	%		
Балон зі стиснутим газом 25 МПа	17,5	64	6	0,6	2,15
Рідкий водень (-253 °С або 20 К)	35	105	10	1,2	3,5
Метанол	95	120	12	4	3
Пористе залізо	65	35	3,5	1,4	0,7
Графітова нанотрубка	450	530	43	15	14

Кількість молекул у водневій оболонці фулеренів значно залежить від термодинамічних параметрів. Як показали обчислення [1, 2], зниження температури і підвищення тиску викликають істотне збільшення кількості водню в оболонці фулерена, а збільшення температури і зниження тиску погіршують процес сорбції.

Таким чином, фулерени після гідрування всіх подвійних зв'язків могли б містити до 7,7 мас. % водню (0,92 м³ Н₂ на 1 кг С₆₀Н₆₀). Однак одержати таке з'єднання поки нікому не вдалося. Одержані гідриди фулеренів С₆₀Н_х (максимальний склад – С₆₀Н₃₆) містять до 6 мас. % водню. Для використання фулеренів як сорбентів водню необхідно підвищити сорбційну ємність, збільшити швидкість гідрування, знизити температуру дегідрування та усунути побічні реакції.

Характеристики сорбції водню вуглецевими нанотрубками і графітовими нановолокнами ще більш високі, чим фулеренами, що свідчить про можливість їх ефективного застосування для зазначеної мети (табл. 3). Стримуючим фактором застосування вуглецевих наноструктур є їх одержання в промислових масштабах. На сьогоднішній день немає промислових методів одержання фулеренів і нанотрубок в достатній кількості.

сті.

Таблиця 3 – Характеристики сорбції водню вуглецевими наноматеріалами

Матеріал	Максимальна ємність, мас. %	Температура, К	Тиск водню, МПа
Одноштинні нанотрубки	8,25	80	7,18
	5–10	133	0,04
	4,2	300	10–12
	3,5	77–300	5–10
	6,5–7	300	0,1
Графітове нановолокно	11–66	300	11
	10–12	373	11
Графітове нановолокно + К	14	473–673	0,1
Графітове нановолокно + Li	20	473–673	0,1

Вихідною сировиною для одержання фулеренів і нанотрубок (НТ) є графіт, насичені і ненасичені вуглеводні, ароматичні вуглеводні та інші речовини. Ці види сировини є дорогими. Крім того, відомі методи одержання фулеренів і НТ не дозволяють виготовляти їх у достатньо великих кількостях. Тому варто шукати шляхи рішення даної проблеми на основі використання дешевої вуглецевої сировини, зокрема, коксу, кам'яновугільної смоли, пеку й ін. [1, 2]. Дані про наявність фулеренових структур у коксі і колошниковому пилу, враховуючи багатомільйонний тоннаж виробництва коксу в Україні, дають підставу сподіватися на перспективу розвитку методів одержання наноструктур з коксохімічних продуктів, навіть при їх невеликому змісті. Таким чином, впровадження водневої енергетичної системи дозволить вирішити проблему децентралізованого виробництва тепла й електрики на підприємствах України.

Дослідження в області нановуглецевих матеріалів, у свою чергу, вимагають відповідних програм розвитку та фінансування. Прикладом позитивного рішення цієї проблеми є науково-дослідні роботи по збереженню водню у фулеренах, виконані в Росії (в інституті ІПФХ РАН). Співробітниками цього інституту були докладно вивчені хімічні перетворення в системах фулерен-метал-водень у широкому інтервалі тисків і температур. Гідрування при тисках 1,0–5,0 МПа і температурах 573–673 К приводить до утворення суміші гідридів металів і гідрідофулеренів $C_{60}H_x$ (максимальний склад $C_{60}H_{36}$). При нагріванні отриманої суміші до 800 К відбувається дегідрування з утворенням фулерен-металевих композицій. При нагріванні вище 950 К в ряді випадків утворюються карбіди металів.

Більш перспективними для збереження водню здаються інші вуглецеві наноструктури – графітові нановолокна, вуглецеві нанотрубки та їх допировані металами модифікації, оскільки воднесорбційні можливості яких набагато перевищують можливості відомих інших способів збереження водню (табл. 3).

Для збереження паливних газів, наприклад, створення судин для водню, необхідні нові матеріали. Це, зокрема, може бути пряжа з надтонких мономолекулярних вуглецевих волокон, діаметром менше 0,1 мкм кожне (звідси приставка "нано", що вказує на типовий діаметр у трохи десятків нанометрів). Цей матеріал має незвичайно високий модуль пружності і межу міцності на розрив. При товщині з людський волос (50 мкм) він витримує вантаж масою 2 кг (у той час як сталевий дріт тієї ж товщини – тільки 200 г). Інші найважливіші властивості вуглецевих нановолокон – це висока електро-

провідність, найвища корозійна стійкість, сталість механічних властивостей при самих різних температурах (від криогенних до 1000 °С та вище) і прекрасна сумісність з живими тканинами. Вуглецеві нановолокна – це найближчі родичі звичайних мікронних вуглецевих волокон, які з'явилися відносно недавно і по всіх параметрах обганяють звичайні вуглецеві матеріали [2].

Порівняємо вуглецеві волокна з нановолокнами. Усі вуглецеві волокна можна розділити на кілька типів у залежності від того, як і з чого вони зроблені. Найпоширеніший спосіб виробництва – обвуглювання натурального чи синтетичного текстильного волокна без доступу повітря. Так можна обробити льон, бавовну і нейлон, однак у практику увійшли вуглецеві волокна на основі віскози і поліакрилонітрила (ПАН). ПАН-волокна – абсолютні лідери, їх частка у світовому виробництві складає 80 %. Їх товщина приблизно дорівнює товщині вихідного текстильного волокна (близько 35 мкм), а властивості залежать, у першу чергу від, параметрів обвуглювання, яке відбувається у декілька етапів і завершується відпалом у вакуумі або атмосфері інертного газу при 2000–3000 °С.

Основні характеристики волокна – це міцність (або міцність на розрив), твердість волокна при розтяганні (модуль подовжньої пружності) і максимальне подовження, при якому нитка не рветься (гранична деформація). Властивості вуглецевих волокон, з яких роблять ємності для збереження водню, залежать від параметрів вирощування шляхом розкладання вуглеводневих газів (метану, етилену, ацетилену, монооксиду вуглецю) на залізному каталізаторі при температурі 500–1500 °С. Потім ці волокна відпалюють у вакуумі або атмосфері інертного газу при 2000–3000 °С. За такою технологією можна зробити вуглецеві трубки товщиною 0,7 нм (діаметр однієї молекули), з яких виготовляють штапельні полотна для склейки судин. Порівняння різних матеріалів (рис. 2), запозичене з роботи [2], показує, що кращі характеристики у нановолокон, методи одержання яких загалом такі ж, як у звичайних газових і пекових волокон.

Виростити волокно з газу можна двома способами: на підкладці або в потоці газу. При першому способі графітову чи керамічну підкладку фарбують "залізною фарбою", тобто суспензією тонкого порошку заліза в органічному розчиннику, а в другому випадку до газу просто додають летуче з'єднання заліза (наприклад, карбоніл заліза, чи ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Різниця в тім, що на підкладці вдається отримати більш довгі волокна (до декількох десятків сантиметрів), тоді як у потоці газу, де вони утворюються безупинно, усього кілька міліметрів.

Вирощування нановолокон на практиці залежить від багатьох параметрів. Як показано в роботах [1, 2], крок убік – і замість нановолокна виходить звичайне мікронне. Спочатку, при більш низьких температурах, волокно росте в довжину і тільки потім товщає. Якщо небагато підвищити температуру або каталізатор виявиться ледве менш активним - волокно починає рости в товщину і перетворюється в звичайне мікронне.

Нановолокна мають таку ж трубчасту будову, як і мікронні газові, – різниця в масштабі та у тім, що їх складові трубки – це окремі молекули, а не „пап'ємаше з графітових лусочок”. Саме це дає принципово нові властивості.

Ідеальна модель нанотрубки з рекордними параметрами за даними [1,2] виглядає так: графітовий лист звертають, сполучаючи верхній і нижній краї з утворенням циліндра, при цьому в його стінці виходить стрічка з вуглецевих шестикутників, що по спіралі оперізує трубку. Модуль пружності такої структури досягає 1800 ГПа і міцності на розрив 20–30 ГПа. Якщо робити нитки з ацетилену і додавати мало-мало порцеляни, то виходять спіралевидні нановолокна, що забезпечують високу міцність і гумоподібність виробів.

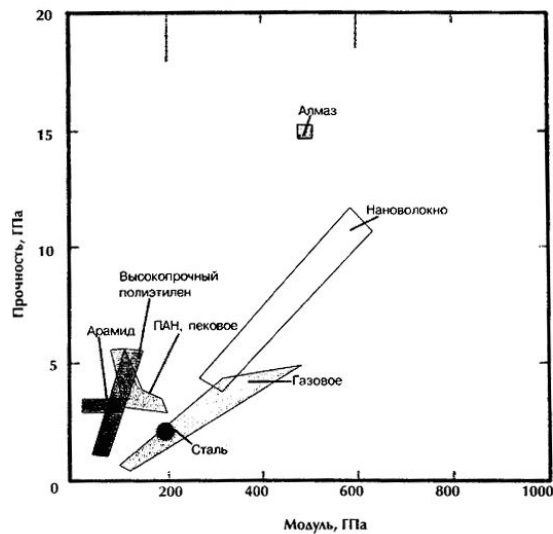


Рисунок 2 – Порівняння механічних властивостей різних волокон

За допомогою таких матеріалів прогнозується виготовлення судин, мостів, агрегатів авіакосмічної техніки, надміцних вишок, естакад, ліфтів, градирень і будівель в сейсмоопасних районах і т.п. відповідних споруджень.

Література

1. Трефилов Б.А. Фуллерены – основа материалов будущего / Б.А. Трефилов, Д.В. Щур, Б.П. Тарасов и др. // К.: Адеф-Украина, 2001. – 147 с.
2. Мордкович В.З. Материал для орбитального лифта / В.З. Мордкович // Х. – "Наука и техника" № 2, – 2010. – 7 с.
3. Металлогидридные технологии: дайджест / Под ред. В.В. Соловья и Ю.М. Мацевитого. – Х.: ИПМаш им. А.Н. Подгорного. – 2009. – 37 с.
4. Константинов А.В. Нанотехнологии в медицине: перспективы развития / "Наука и техника" № 3, 2010 – с. 75–79.

УДК 504.058

Маляренко В.А., Яковлев А.И.

ФУЛЛЕРЕНЫ – НОВАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВА ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Проведена оценка способности веществ, построенных с использованием фуллеренов, аккумулировать водород. Рассмотрена технология производства и свойства изделий из углеродных волокон и фуллеренов.

Зроблено оцінку здатності речовин, побудованих за використанням фуллеренів акумулювати водень у порівнянні з іншими структурами; коротко описана технологія виробництва та властивості виробів з вуглецевих волокон і фуллеренів.