

FULLERITE – A NEW  
FORM OF CARBON

I. V. ZOLOTUKHIN

*This paper presents a short review of the structure, methods of production and the properties of a new allotropic modification of carbon – fullerites. The problems of using fullerites in electronics, power and medicine are discussed.*

**Представлен краткий обзор по структуре, методам получения и свойствам новой аллотропной модификации углерода – фуллеритам. Рассмотрены вопросы использования фуллеритов в электронике, энергетике, медицине.**

ФУЛЛЕРИТ – НОВАЯ ФОРМА  
УГЛЕРОДА

И. В. ЗОЛОТУХИН

Воронежский технический университет

## ВВЕДЕНИЕ

В 1990 году среди физиков и химиков возник бум исследовательских работ, вызванный сообщением о получении нового вещества – фуллерита, состоящего из молекул углерода – фуллеренов. Структура фуллерита, его свойства, методы получения – все эти вопросы оказались в фокусе внимания исследователей. Открылись богатейшие возможности для создания на основе нового вещества различного рода соединений и структур с необычными физико-химическими свойствами.

Фуллерит является аллотропной<sup>1</sup> модификацией углерода. Поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению его структуры, свойств и возможных областей применения, вспомним ближайших “родственников” нового вещества – графит и алмаз.

Одной из кристаллических модификаций углерода является графит. Этот чудесный материал находит широчайшее применение в самых разнообразных сферах человеческой деятельности – от изготовления карандашных грифелей до блоков замедления нейтронов в ядерных реакторах.

Расположение атомов углерода в кристаллической структуре графита весьма необычно. Отдельные атомы, соединяясь между собой, формируют шестиугольные кольца, образующие сетку, похожую на пчелиные соты [1]. Множество таких сеток располагаются друг над другом слоями, как показано на рис. 1. Расстояние между атомами, расположенными в вершинах правильных шестиугольников, равно 0,142 нм. Соседние атомы внутри каждого слоя связаны весьма прочными ковалентными связями, поэтому слой атомов, образующих гексагональную сетку<sup>2</sup>, достаточно прочен и стабилен. А вот слои в графите находятся на довольно почтительном расстоянии друг от друга: оно равно 0,335 нм, что более чем в два раза превышает расстояние между углеродными атомами в гексагональной сетке. Большое расстояние между слоями определяет слабость сил, связывающих слои. Такая структура – прочные слои, слабо связанные между собой – определяет специфические свойства

<sup>1</sup> Аллотропия (от греч. allos – иной и tropos – поворот, свойство) – существование одного и того же химического элемента в виде различных по свойствам и строению структур.

<sup>2</sup> Гексагональная сетка – сетка, состоящая из правильных шестиугольников.

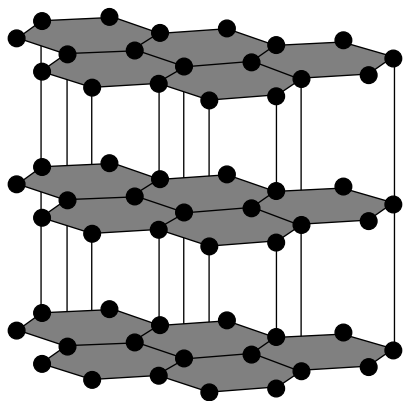


Рис. 1. Структура графита.

графита: низкую твердость и способность легко расслаиваться на мельчайшие чешуйки.

Другой кристаллической модификацией углерода является алмаз — вещество совершенно уникальное. Каждый атом углерода в структуре алмаза расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома (рис. 2). Соседние атомы связаны между собой ковалентными связями. Такая структура определяет свойства алмаза — самого твердого вещества, известного на Земле.

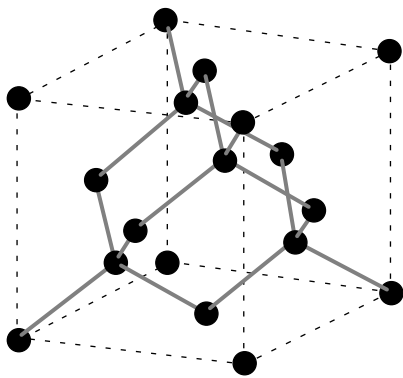


Рис. 2. Структура алмаза.

Изучение этих двух форм чистого углерода имеет давнюю историю. В разное время выдающиеся химики и материаловеды открыли и другие формы углерода, такие, как аморфный углерод, карбин, белый углерод и т. д. Однако все эти формы являются композитами, то есть смесью малых фрагментов графита и алмаза. До последнего времени считалось, что существуют только два способа расположения атомов углерода в пространстве, позволяющих получить кристаллическую форму углерода. Такое положение следует считать весьма удивительным. В самом деле, в настоящее время известно

свыше миллиона соединений углерода с другими элементами. Их изучение составляет предмет огромного раздела науки — органической химии. В то же время исследования в области химии чистого углерода начались сравнительно недавно. В последние 10 лет фундаментальные исследования ознаменовались выдающимися успехами в получении принципиально новой третьей формы чистого углерода, о которой пойдет речь ниже.

### ФУЛЛЕРЕНЫ – МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОРМА УГЛЕРОДА

Новая форма углерода является новой по существу [2]. В противоположность первым двум, графиту и алмазу, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, третья форма чистого углерода является молекулярной. Это означает, что минимальным элементом ее структуры является не атом, а молекула углерода. Да какая молекула! Оказывается, молекулы чистого углерода представляют собой замкнутую поверхность, имеющую форму сферы или сфероида, как показано на рис. 3. Такие молекулы назвали фуллеренами в честь американского изобретателя и архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, получившего в 1954 году патент на строительные конструкции в виде шестиугольников и пятиугольников, составляющих полусферу или полусфероид, которые можно использовать в качестве крыш больших зданий (цирки, выставочные павильоны и др.).

Большой интерес к молекулярному углероду возник в 1985 году, когда была открыта 60-атомная молекула  $C_{60}$ . Кроме того, были обнаружены молекулы  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  и т. д. Все они имеют форму замкнутой поверхности, на которой располагаются атомы углерода. На рис. 3 представлена структура наиболее устойчивых молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Основным элементом структуры фуллеренов является шестиугольник, в вершинах которого расположены атомы углерода. Как мы видели ранее, подобные шестиугольники также характерны для структуры графита. Исходя из этого, логично предположить, что графит должен использоваться как исходное сырье для синтеза фуллеренов. Так и происходит на самом деле. В настоящее время твердо установлено, что наиболее эффективным способом получения фуллеренов является термическое разложение слоистой структуры графита на малые фрагменты, из которых затем происходит формирование  $C_{60}$  и других замкнутых молекул углерода.

Если считать, что молекула  $C_{60}$  составлена только из шестиугольных фрагментов графита, то ее радиус должен быть равен 0,37 нм. На самом же деле точное значение радиуса  $C_{60}$ , установленное рентгеноструктурным анализом, составляет 0,357 нм. Эта величина всего на 2% отличается от рассчитанной. Различие в радиусах связано с тем, что атомы углерода располагаются на сферической поверхности в

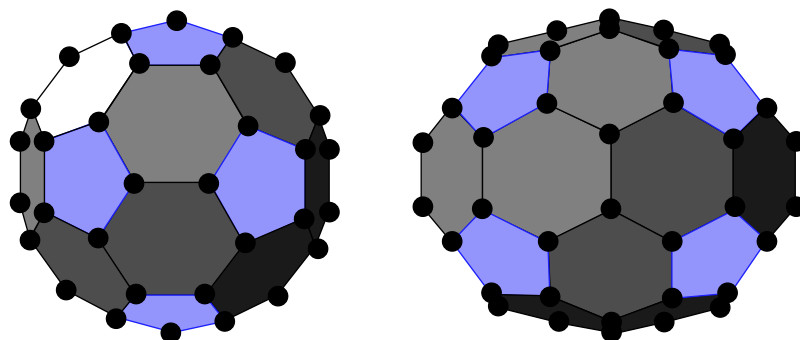


Рис. 3. Структура молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

вершинах 20 правильных шестиугольников, унаследованных от графита, и 12 правильных пятиугольников, возникших в процессе формирования  $C_{60}$ . Можно показать, что из правильных шестиугольников легко выкладывается плоская поверхность, однако ими не может быть выложена поверхность замкнутая: часть шестиугольных колец необходимо разрезать, чтобы из разрезанных частей сформировались пятиугольники. Точно таким же образом шьется футбольный мяч. Его крышка также состоит (и в этом легко убедиться) из пяти- и шестиугольных лоскутков кожи, образующих сферическую поверхность.

Таким образом, структурные элементы фуллеренов подобны структурным элементам графита. Плоская сетка шестиугольников (в случае графита) свернута и сшита в замкнутую сферу или сфероид. При этом часть шестиугольников преобразуется в пятиугольники.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРИТА

На рис. 4 представлена схема установки для получения фуллеренов путем термического испарения графита. Этот способ был разработан в 1990 году [3]. В качестве сырья используют цилиндрические стержни спектрально чистого графита<sup>1</sup>, имеющие диаметр от 1 до 6 мм. Заточенные концы стержней соединяют, и через них пропускают ток 150 – 200 А. Можно использовать как постоянный, так и переменный ток. При пропускании тока в месте контакта возникает электрическая дуга и начинается испарение графита. Нагрев должен быть умеренным, чтобы от стержней отделялись не отдельные атомы углерода, а целые фрагменты слоев графита, состоящие из углеродных шестиугольников. Испаренный графит осаждается на стенках камеры в виде сажи.

Описанный процесс осуществляется в камере, в которой предварительно создается вакуум порядка  $10^{-6}$  Торр. Затем камеру заполняют газом гелием.

<sup>1</sup> В таком графите содержание примесей не превышает  $10^{-6}$  –  $10^{-5}\%$ .

Считается, что атомы гелия способны эффективно отнимать избыточную энергию у фрагментов графита, покинувших зону электрической дуги. Кроме того, гелий уносит энергию, выделяющуюся при объединении фрагментов в молекулы фуллеренов. Оптимальное давление гелия в камере при испарении графита находится в пределах 50 – 100 Торр. Шестиугольные фрагменты графита, охлажденные в газообразном гелии, служат “кирпичиками” для построения молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Чтобы выделить чистые фуллерены, осевшую на стенках испарительной камеры сажу растворяют в метилбензоле (толуоле). При этом фуллерены переходят в раствор, а непрореагировавшие фрагменты графита выпадают в осадок. Отделение осадка может быть произведено одним из трех путей: фильтрацией, вращением раствора в центрифуге, экстракцией при помощи прибора Сокслета. В результате получают жидкость цвета красного вина, которая затем помещается в испаритель. Толуол

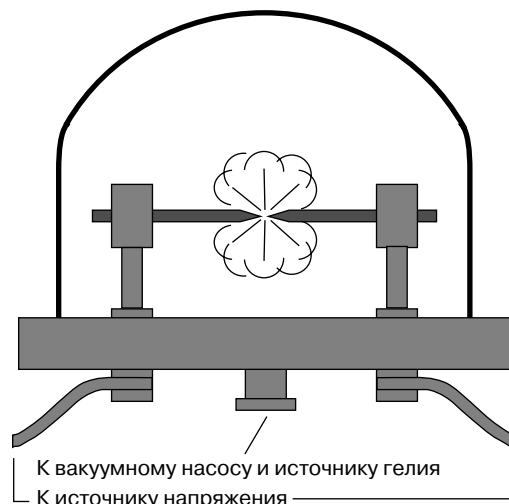


Рис. 4. Схема установки для получения фуллеренов.

испаряется, а фуллерены выпадают на дно и стенки сосуда в виде черной пудры, масса которой составляет около 10% от массы исходной графитовой сажи. В состав пудры входят молекулы  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в соотношении 85 : 15. Для разделения этих фуллеренов используется жидкостная колоночная хроматография, требующая большого количества растворителей. Цвет чистого  $C_{60}$  в растворе — красный анилиновый, тогда как цвет раствора  $C_{70}$  — оранжевый.

При выпаривании раствора чистого  $C_{60}$  образуется новое кристаллическое вещество, которое получило название “фуллерит”. Впервые твердый фуллерит наблюдали Кречмер и Хуффман в мае 1990 года в одной из лабораторий Института ядерной физики в г. Гейдельберге (Германия). Фуллерит является третьей формой чистого углерода, принципиально отличающейся как от алмаза, так и от графита.

### СТРУКТУРА ФУЛЛЕРИТА

Установлено, что фуллерит имеет высокую степень кристаллического порядка [4]. Молекулы  $C_{60}$  при комнатной температуре конденсируются в структуру с плотной упаковкой, где каждая молекула имеет 12 ближайших соседей. Можно доказать, что существуют две плотноупакованные структуры. В кристаллографии (науке о строении кристаллов) они получили названия гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной решеток. В кристаллическом фуллерите молекулы фуллеренов образуют ГЦК-решетку. Поскольку 60-атомная молекула имеет диаметр 0,71 нм, размеры элементарной ячейки ГЦК-решетки весьма внушительны: каждая сторона куба равна 1,42 нм, а расстояние между ближайшими соседями составляет около 1 нм. В кристаллах, состоящих из атомов и имеющих ГЦК-решетку, сторона куба обычно не превышает 0,4 нм, а расстояние между ближайшими соседями — 0,3 нм.

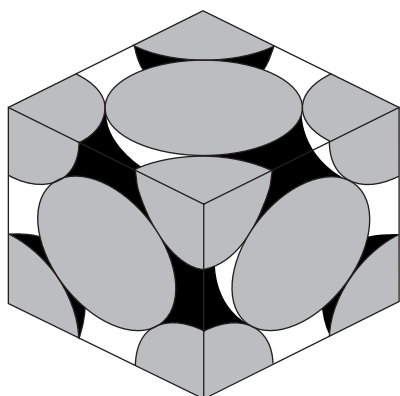


Рис. 5. Элементарная ячейка ГЦК-решетки фуллерита.

На рис. 5 показана схема элементарной ячейки кристалла фуллерита.

Методом ядерного магнитного резонанса доказано, что молекулы  $C_{60}$ , занимая определенные места в гранецентрированной решетке, при комнатной температуре постоянно вращаются вокруг положения равновесия с частотой  $10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Такое вращение является значительной помехой, когда требуется определить положение атомов углерода в самой молекуле  $C_{60}$ . К счастью, по мере понижения температуры вращение молекул замедляется и при очень низкой температуре полностью прекращается.

Интересно отметить, что при понижении температуры до 249 К фуллерит испытывает фазовое превращение первого рода, при котором ГЦК-решетка перестраивается в простую кубическую. При этом объем фуллерита увеличивается на 1%.

### СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРИТА

Логично предположить, что вещество, состоящее из столь удивительных молекул, будет обладать необычными свойствами. Кристалл фуллерита имеет плотность  $1,7 \text{ г/см}^3$ , что значительно меньше плотности графита ( $2,3 \text{ г/см}^3$ ) и тем более алмаза ( $3,5 \text{ г/см}^3$ ). Да это и понятно — ведь молекулы фуллеренов полые.

Фуллерит не отличается высокой химической активностью [5]. Молекула  $C_{60}$  сохраняет стабильность в инертной атмосфере аргона вплоть до температур порядка 1200 К. Однако в присутствии кислорода уже при 500 К наблюдается значительное окисление с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Процесс, продолжающийся несколько часов, приводит к разрушению ГЦК-решетки фуллерита и образованию неупорядоченной структуры, в которой на исходную молекулу  $C_{60}$  приходится 12 атомов кислорода. При этом фуллерены полностью теряют свою форму. При комнатной температуре окисление происходит только при облучении фотонами с энергией 0,5 – 5 эВ. Вспомнив, что энергия фотонов видимого света находится в диапазоне 1,5 – 4 эВ, приходим к выводу: чистый фуллерит необходимо хранить в темноте.

Фуллериты достаточно легко растворяются в неполярных растворителях. Наиболее известные растворители образуют следующий ряд в порядке уменьшения растворимости фуллеритов: сероуглерод ( $\text{CS}_2$ ), толуол ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ), бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), тетрахлорметан ( $\text{CCl}_4$ ), декан ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ), гексан ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), пентан ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) [6].

### Проводимость и сверхпроводимость фуллеренов

Твердый фуллерит является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ. Это означает, что при облучении обычным видимым светом электрическое сопротивление кристалла фуллерита

уменьшается. Оказывается, фотопроводимостью обладают не только чистый фуллерит, но и его различные смеси с другими веществами. Одна из первых успешных попыток в этом направлении состоит в следующем: полимер поливинилкарбазол в количестве 1,5 и 0,04 г фуллерита растворяли в 12 мл толуола. Приготовленным раствором покрывалась алюминиевая пластина. Толщина слоев изменялась от 1 до 30 мкм. Как оказалось, спектр фотопоглощения полученной смеси полностью охватывает видимый диапазон (длины волн от 280 до 680 нм). При этом квантовый выход по отношению к образованию электронно-дырочных пар составляет 0,9. Иначе говоря, каждый падающий фотон (квант света) рождает в полученном материале в среднем 0,9 электрона. С этой точки зрения рассматриваемый материал является лучшим в ряду органических фотопроводящих материалов.

Очень интересные результаты были получены при добавлении калия или натрия в кристаллические пленки  $C_{60}$ . Оказалось, что добавка щелочного металла приводит к повышению электрической проводимости таких пленок на несколько порядков. При этом состоянию с металлической проводимостью отвечает структура  $M_3C_{60}$ , где М – атом щелочного металла.

В начале 1991 года было установлено, что добавление атомов калия в пленки  $C_{60}$  приводит к тому, что они становятся сверхпроводящими при 19 К, т.е. электрическое сопротивление таких пленок становится равным нулю. Структура  $RbCs_2C_{60}$  становится сверхпроводящей уже при 33 К, а сплав  $RbTlC_{60}$  – при 42,5 К. Вероятно, в ближайшем будущем могут быть достигнуты температуры порядка 100 К.

#### Соединения фуллеренов с другими элементами

В настоящее время установлено, что фуллерены могут являться основой для создания с другими элементами очень многих соединений. Одна из наиболее интересных и заманчивых проблем в этом направлении – внедрение внутрь молекулы  $C_{60}$  атомов различных элементов [6]. В настоящее время известно, что более трети элементов периодической таблицы могут быть помещены внутрь молекулы  $C_{60}$ . Уже имеются сообщения о внедрении атомов лантана, никеля, натрия, калия, рубидия, цезия. С этой точки зрения очень привлекательны атомы редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний и диспрозий, обладающих ярко выраженными магнитными свойствами. Фуллерен, внутри которого расположен такой атом, должен обладать свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем.

Возникает перспектива использования фуллеренов в качестве основы для создания запоминающей среды со сверхвысокой плотностью информации. Как известно, в настоящее время в качестве накопителей информации широко используются маг-

нитные диски. При этом информационная среда представляет собой тонкую пленку ферромагнитного металла, что дает возможность получить поверхностную плотность записи порядка  $10^7$  бит/см<sup>2</sup>. Оптические диски, действие которых опирается на лазерную технологию, позволяют достичь несколько большей информационной плотности, порядка  $10^8$  бит/см<sup>2</sup>. Если же в качестве носителей информации использовать фуллереновые магнитные диполи, расположенные на поверхности жесткого диска на расстоянии 5 нм друг от друга, то плотность записи достигнет фантастического значения  $4 \cdot 10^{12}$  бит/см<sup>2</sup>. Реализация подобных устройств даст человечеству невиданное информационное могущество. Например, станет возможным записать содержание всех книг, изданных в мире с момента появления книгопечатания, всего на одну дискету современного формата.

Очень интересные результаты достигнуты в направлении синтеза полимеров на основе фуллеренов [5]. При этом фуллерен  $C_{60}$  служил основой полимерной цепи, а связь между молекулами осуществлялась с помощью бензольных колец. Такая структура получила образное название “нить жемчуга”. Так были синтезированы металлоорганические полимеры типа  $(C_{60}Pd)_n$ ,  $(C_{60}Pd_2)_n$ .

#### Фуллерит как исходный материал для получения алмаза

Совсем недавно было показано, что поликристаллический фуллерит можно превратить в алмаз при давлении всего лишь  $2 \cdot 10^5$  атм и при комнатной температуре. Пока же, как известно, для превращения поликристаллического графита в алмаз необходимо давление  $(3 - 5) \cdot 10^6$  атм и температура 1200°C. Таким образом, фуллериты являются наиболее перспективным сырьем для синтеза самого твердого и дорогого материала – алмаза.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

В мае 1994 года на Всемирной конференции в Сан-Франциско широко обсуждались вопросы практического использования фуллеренов в электронике. Крупнейшая международная промышленная корпорация “Мицубиси” решила использовать фуллерены в качестве основы для производства аккумуляторных батарей, принцип действия которых основан на реакции присоединения водорода, подобно тому как это происходит в широко распространенных металлгидридных никелевых аккумуляторах. Отличие заключается в том, что аккумуляторы на основе фуллеренов способны запасать примерно в пять раз большее количество водорода и, следовательно, емкость их в пять раз больше. Кроме того, батареи на фуллеренах характеризуются малым весом, а также высокой экологической и санитарной безопасностью. Планируется широкое

использование таких аккумуляторов для питания персональных компьютеров и слуховых аппаратов.

Обсуждаются вопросы использования фуллеренов для создания фотоприемников и оптоэлектронных устройств, алмазных и алмазоподобных пленок, лекарственных препаратов, сверхпроводящих материалов, а также в качестве красителей для копировальных машин.

Много внимания уделяется проблеме использования фуллеренов в медицине и фармакологии. Одна из трудностей – создание водорастворимых нетоксичных соединений фуллеренов, которые могли бы вводиться в организм человека и доставляться кровью в орган, подлежащий терапевтическому воздействию. В решении этой проблемы уже имеются успехи. Одно из первых соединений такого рода синтезировано на основе дифенэтиламино-сакцинита и активно используется в медико-биологических экспериментах с фуллеренами. Широко обсуждается идея создания противораковых медицинских препаратов на основе водорастворимых эндоэдральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами (эндоэдральные соединения – это молекулы фуллеренов, внутри которых помещен один или более атомов какого-либо элемента).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В начале 1995 года 1 грамм фуллерита стоил около 100 долларов США. Столь высокая стоимость обусловлена тем, что имеющиеся способы получения и очистки фуллеренов весьма несовершенны и малопродуктивны (около 1 грамма в час). Поэтому актуальнейшей задачей является разработка новых эффективных методов их получения. Впрочем, не исключено, что дешевле всего получать фуллерены в готовом виде из земных недр. Не так давно стало известно, что природный углеродсодержащий минерал шунгит, запасы которого в Карелии составляют сотни миллионов тонн, содержит 0,1% фуллеренов. Таким образом, из каждой тонны минерала можно получить до килограмма фуллерита, поэтому на очереди – разработка промышленного метода извлечения фуллеренов из шунгита.

Необходимо дальнейшее развитие работ, связанных с получением эндоэдральных молекул  $C_{60}$ .

В результате могут быть получены фуллериты с особыми, практически ценными, физико-химическими свойствами. Приоритетными являются исследования биологически активных соединений фуллеренов. Одна из важнейших задач – выяснение закономерностей накопления фуллереновых соединений в органах и тканях. Решение этой проблемы может привести к синтезу новых высокоэффективных лекарственных препаратов.

Таким образом, фуллерены, открытые в результате чисто физических исследований, в настоящее время привлекают внимание не только физиков, но и химиков, энергетиков, материаловедов, медиков и биологов. Не исключено, что исследования в этой области приведут к качественно новым результатам глобального масштаба, так же как это было в начале пятидесятых годов, когда началось широкое использование полупроводников, ставших основой развития информационных технологий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жариков О.В. // Природа. 1992. № 3. С. 68.
2. Smalley R.E. // *Nat. Res. Rev.* 1991. V. 43. P. 3.
3. Huffman D.R. // *Physics Today.* 1991. № 11. P. 26.
4. Козырев С.В., Роткин В.В. // Физика и техника полупроводников. 1993. Т. 27. Вып. 9. С. 1409.
5. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физических наук. 1993. Т. 163, № 2. С. 33.
6. Соколов В.И. Изв. Академии наук, сер. хим. 1993. № 1. С. 10.

\* \* \*

Иван Васильевич Золотухин – доктор технических наук, профессор Воронежского технического университета. Область научных интересов – физика неупорядоченных конденсированных сред. Основные исследования связаны с решением физико-химических проблем создания новых аморфных металлических материалов с необычными физическими свойствами. И.В. Золотухин – автор двух монографий и более 230 статей. В последние годы научные усилия направлены на разработку методов получения и изучения физических свойств нанокристаллических сплавов, фрактальных структур и фуллеренов.